



HAL
open science

Effets des couplages dipolaires sur la précession RMN des liquides hyperpolarisés - Observations expérimentales dans le xénon et études numériques de modèles.

François Marion

► **To cite this version:**

François Marion. Effets des couplages dipolaires sur la précession RMN des liquides hyperpolarisés - Observations expérimentales dans le xénon et études numériques de modèles.. Matière Condensée [cond-mat]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2002. Français. NNT: . tel-00107453

HAL Id: tel-00107453

<https://theses.hal.science/tel-00107453>

Submitted on 18 Oct 2006

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

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

DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE
DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE



LABORATOIRE KASTLER BROSSSEL

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PARIS VI
spécialité : Physique

présentée par
François MARION

pour obtenir le grade de
Docteur en Sciences de l'Université Paris VI

Sujet de la thèse :

EFFETS DES COUPLAGES DIPOLAIRES SUR LA
PRÉCESSION RMN DES LIQUIDES HYPERPOLARISÉS
OBSERVATIONS EXPÉRIMENTALES DANS LE XÉNON ET
ÉTUDES NUMÉRIQUES DE MODÈLES

Soutenue le 16 juillet 2002 devant le jury composé de :

M. R. BOWLEY	Examineur
M. J. DUPONT-ROC	Examineur invité
M. J. JEENER	Rapporteur
M. P.-J. NACHER	Directeur de thèse
M. J.-M. RAIMOND	Examineur
M. G. VERMEULEN	Rapporteur

Résumé

Dans les milieux où la densité et la polarisation nucléaire sont importantes (par exemple l'eau dans un fort champ magnétique en RMN haute résolution, ou le xénon 129 et l'hélium 3 liquides polarisés au-delà de la polarisation d'équilibre par pompage optique), la densité d'aimantation est suffisante pour que la dynamique de cette aimantation soit influencée par les couplages non-linéaires induits par les champs magnétiques dipolaires. Ce travail de thèse comprend d'abord une étude expérimentale des effets de ces couplages dipolaires dans un échantillon en forme de tube en U de xénon 129 liquide hyperpolarisé (jusqu'à 6% de polarisation obtenu par pompage optique); la dynamique de l'aimantation y est étudiée par résonance magnétique nucléaire (RMN) dans un champ magnétique peu intense (~ 1.5 mT). Puis nous détaillons quelques modèles numériques destinés à reproduire les comportements observés récemment dans les systèmes hyperpolarisés expérimentaux et plus généralement utilisables dans tous les cas où les couplages dipolaires jouent un rôle.

Etude expérimentale et modélisations démontrent que les caractéristiques de l'évolution de l'aimantation dépendent crucialement de paramètres tels que la forme de l'échantillon, l'angle de basculement et l'importance relative des champs dipolaires et des variations spatiales des champs appliqués. Dans les échantillons anisotropes et à faibles angles de basculement, le spectre RMN présente une structure en plusieurs raies fines et résolues (*spectral clustering*); ceci correspond à une organisation spatiale de l'aimantation en modes indépendants. Dans tous les systèmes, à grands angles de basculement, les temps de vie peuvent être raccourcis de manière spectaculaire (de deux ordres de grandeur); ceci s'interprète comme une instabilité de précession aboutissant à des distributions désordonnées d'aimantation.

Abstract

In highly polarized dense liquids (such as water at equilibrium in high field for high resolution NMR, or optically hyperpolarized ^{129}Xe or ^3He), the high magnetization density induces strong magnetic dipolar fields and the resulting non-linear couplings can deeply influence the spin dynamics. This thesis first presents an experimental study of dipolar couplings effects in a U-shaped sample of hyperpolarized liquid xenon (up to 6% polarization is obtained by optical pumping); the magnetization dynamics are studied by NMR in low magnetic field (~ 1.5 mT). We then develop numerical models aiming at reproducing magnetization behaviors that have recently been observed in the experimental hyperpolarized systems; these general models can be applied to all cases when dipolar couplings play a role.

Both the experimental study and the numerical models show that the magnetization dy-

namics can strongly depend on parameters such as the shape of the sample, the tipping angle and the relative intensity between the dipolar fields and the spatial variations of applied fields. In anisotropic samples, at small tipping angle, the NMR spectra consist of sets of sharp lines (*spectral clustering*); in this case, the magnetization is described by independent magnetization modes. In all systems, at large tipping angle, the lifetimes can be extraordinarily shortened (by two orders of magnitude); this can be interpreted as a precession instability that results in disordered magnetization distribution.

Table des matières

I	Montage expérimental	13
I.1	Préparation des cellules	13
I.1.1	Caractéristiques géométriques	14
I.1.2	Traitement du verre de la cellule	14
I.1.3	Remplissage	16
I.2	Polarisation du xénon gazeux : pompage optique par échange de spins	17
I.2.1	Laser	17
I.2.2	Pompage optique du Rb	19
I.2.3	Discussion des conditions expérimentales choisies	20
I.2.4	Cinétique de pompage	22
I.3	Obtention de xénon liquide polarisé	23
I.3.1	Système de refroidissement	24
I.3.2	Condensation du xénon polarisé	25
I.4	Détection radioléctrique de l'aimantation	26
I.4.1	Principe	26
I.4.2	Le champ magnétique statique B_0	27
I.4.3	Dispositif RMN	31
I.4.4	Amélioration du rapport signal sur bruit	34
I.4.5	Stabilité du champ	38
II	Résultats expérimentaux pour des tubes en U de xénon hyperpolarisé	41
II.1	Présentation liminaire des résultats	43
II.1.1	Signal de précession dans le xénon gazeux hyperpolarisé	44
II.1.2	Aspects marquants de l'évolution temporelle du signal de précession dans le xénon liquide hyperpolarisé	45

II.1.3	Quelques spectres du signal de précession pour l'orientation verticale (V) du champ magnétique	49
II.1.4	Spectres du signal de précession dans les deux autres directions de champ magnétique	53
II.2	Etude systématique des positions des raies	56
II.2.1	Discussion de la stabilité du champ	56
II.2.2	Positions relatives dans un champ vertical	57
II.2.3	Positions absolues dans un champ horizontal HT	59
II.2.4	Brève étude dans le champ horizontal HN	65
II.3	Etude systématique des temps de vie pour des petits angles de basculement . . .	69
II.3.1	Mise en évidence de deux régimes de décroissance du mode 0	69
II.3.2	Etude du temps de vie du mode 0 en fonction de F_{dip} et α dans un champ vertical	72
II.3.3	Comparaison des temps de vie pour les directions V et HT	75
II.3.4	Remarque qualitative pour l'orientation HN du champ magnétique	77
II.3.5	Bilan	77
II.4	Etude systématique des temps de vie pour $\alpha = 90^\circ$	78
II.4.1	Signal de précession de l'aimantation transverse	79
II.4.2	Taux de demi-vie du signal de précession	81
II.4.3	Taux de croissance des inhomogénéités	82
II.5	Compléments	87
II.5.1	Etude du temps de relaxation longitudinale	88
II.5.2	Couplage avec le système de détection	89
II.5.3	Influence des gradients sur les positions et les temps de vie	90
III	Différentes approches pour modéliser les couplages dipolaires	95
III.1	Introduction	95
III.2	Ecriture des équations d'évolution	96
III.3	Modélisation par un système discret	100
III.3.1	Maillage Simple	100
III.3.2	Maillage et échantillonnage de l'aimantation	102
III.3.3	Résumé et écriture formelle de l'équation d'évolution du modèle discret	103
III.3.4	Comparaison et limites des deux approches	104
III.4	Résolution dynamique du modèle discret	104
III.4.1	Approximation des petits angles : recherche de modes propres de précession	105

III.4.2	Dynamique complète du modèle discret	107
III.5	Utilisation des différents modèles	115
IV	Modélisation de quelques systèmes tridimensionnels de liquide hyperpolarisé.	119
IV.1	Modèle à répliques - <i>infini</i>	120
IV.1.1	Résultats généraux sur l'évolution temporelle du modèle <i>infini</i>	122
IV.1.2	Etude locale de l'aimantation pour le modèle à répliques - <i>infini</i>	125
IV.1.3	Etude de la croissance d'un germe initial en fonction de l'angle de basculement	130
IV.1.4	Prédiction analytique des taux de croissance d'une inhomogénéité initiale	134
IV.1.5	Comparaison avec les résultats expérimentaux	140
IV.2	Système à répliques - Echantillons cubiques à bords	143
IV.2.1	Evolution d'une aimantation initiale purement transverse et faiblement inhomogène ($\alpha = 90^\circ$)	143
IV.2.2	Evolution d'une aimantation initiale après un basculement partiel dans le plan transverse ($\alpha \neq 90^\circ$)	154
IV.3	Echantillons cubiques à bords pour $\alpha = 90^\circ$ en présence de gradients	162
IV.4	Echantillons quasi-phériques à angles de basculement quelconques	170
V	Films verticaux de liquide hyperpolarisé dans un champ magnétique vertical	175
V.1	Modes propres dans un modèle <i>linéarisé</i> de films cylindriques pour de petits angles de basculement	177
V.1.1	Description du modèle	177
V.1.2	Modes en présence d'un champ uniforme	182
V.1.3	Modes en présence d'un gradient vertical de champ magnétique	193
V.1.4	Modes en présence d'un gradient horizontal.	199
V.1.5	Comparaison avec les données expérimentales obtenues en présence de gradients appliqués.	200
V.1.6	Modes dans un anneau de spins : cas $N_H = 1$	204
V.1.7	Limites et extensions des modèles <i>linéarisés</i> de films polarisés	206
V.1.8	Bilan	207
V.2	Etude des temps de vie pour des modèles dynamiques de films plats verticaux	208
V.2.1	Comparaison avec le modèle <i>linéarisé</i> , influence des répliques et validité du système	210

V.2.2 Etude qualitative des temps de vie de l'aimantation en fonction de l'angle
de basculement 213

Introduction

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est un outil puissant pour l'étude de l'aimantation de systèmes physiques, chimiques ou biologiques. En RMN conventionnelle, où les échantillons sont polarisés par application d'un champ magnétique intense, la densité d'aimantation obtenue est suffisamment faible pour pouvoir traiter avec une approche phénoménologique les effets des interactions dipolaires, tels que relaxation et déplacements chimiques. Or, dans le but d'augmenter la sensibilité des spectromètres RMN, les champs magnétiques utilisés sont toujours plus intenses, augmentant ainsi la densité d'aimantation. Divers effets dipolaires non prévus par l'approche phénoménologique ont pu être observés, comme par exemple l'apparition inattendue d'échos multiples [1, 2, 3, 4] ou la refocalisation imparfaite du premier écho [5, 6]. Dans toutes ces expériences, les champs dipolaires sont bien inférieurs aux inhomogénéités de champ magnétique appliqué et des théories traitant les interactions dipolaires au premier ordre ont pu être développées [1, 2, 3].

Les liquides hyperpolarisés, où des taux de polarisation bien au-dessus du taux de polarisation d'équilibre sont obtenus par diverses méthodes de sur-polarisation, sont des systèmes propices à l'étude des effets dipolaires. En effet les fortes densités d'aimantation engendrent des couplages dipolaires importants, et ces couplages peuvent devenir un élément prépondérant pour l'évolution de l'aimantation. On note que les effets dipolaires ont aussi des conséquences importantes (instabilités, échos multiples...) dans les solides fortement polarisés [7, 8]. La prise en compte de ces forts couplages a une lourde conséquence sur les équations d'évolution du système : les interactions dipolaires ajoutent un terme non linéaire qu'il est impossible de négliger.

Le travail présenté ici s'inscrit dans la continuité des travaux sur les liquides hyperpolarisés effectués au sein du groupe *Fluides Quantiques* du Laboratoire Kastler-Brossel. En 1994, des propriétés remarquables de la dynamique de l'aimantation nucléaire ont été observées pour l'hélium 3 polarisé dans des mélanges liquides hélium 3-hélium 4 dans un tube en U [9, 10, 11]. L'étude par spectroscopie RMN de l'aimantation dans ces systèmes a révélé que les spectres RMN présentent plusieurs raies fines bien résolues là où l'on aurait naïvement attendu une

unique raie large ; l'existence de ces raies fines s'accompagne de longs temps de vie pour les signaux RMN. Un modèle prenant en compte uniquement les couplages dipolaires dans le système étudié avait été développé [11, 12] et avait donné des résultats en bon accord avec l'expérience pour les positions des raies des spectres. Ceci a conduit à interpréter la dynamique de l'aimantation en termes de modes stables de précession évoluant indépendamment, chaque mode représentant une distribution d'aimantation évoluant sans presque se déformer. A la suite de cette étude, cet effet de sélection de modes stables a été étudié analytiquement par Jean Jeener, qui en a démontré le caractère générique et l'a baptisé *spectral clustering* [13].

Plusieurs questions restaient néanmoins en suspens. Certaines avaient trait au système expérimentalement étudié : l'hélium 3 hyperpolarisé dans des mélanges hélium 3-hélium 4 à $T = 0.5$ K. En effet, à cette température proche de la température de Fermi, d'autres effets non linéaires d'origine quantique peuvent apparaître [14], ainsi l'origine purement dipolaire des effets observés restait à démontrer. De plus, dans les mélanges hélium 3-hélium 4 considérés (contenant 4 à 12 % d'atomes d'hélium-3), la diffusion est un phénomène important, susceptible de limiter le temps de vie des modes. Enfin la valeur observée des temps de vie des modes, ainsi que les variations de ces temps de vie avec l'angle de basculement et la densité d'aimantation, restaient inexpliqués.

Dans ce contexte, le but du travail présenté ici était dans un premier temps de démontrer l'origine purement dipolaire de ces effets, en les mettant en évidence dans un système où les effets quantiques d'indiscernabilité sont parfaitement négligeables : le xénon 129 hyperpolarisé liquide ; en outre dans ce système, les effets de la diffusion sont bien plus faibles et les résultats obtenus ont permis d'exclure complètement que ce phénomène est l'unique responsable des temps de vie finis observés. L'objectif fixé incluait également l'étude systématique des temps de vie de l'aimantation en fonction de la densité d'aimantation, de l'angle de basculement initial et de l'orientation relative du champ magnétique et des axes de l'échantillon. Ce dernier point a été possible car le travail avec le xénon 129 liquide, qui met en oeuvre un système cryogénique bien plus léger que dans le cas de l'hélium, permet de modifier assez simplement la configuration.

Nous présentons, dans les deux premiers chapitres, le dispositif expérimental pour l'étude de l'aimantation dans le xénon liquide hyperpolarisé et les résultats qui ont pu être obtenus. Nous montrons que les objectifs de ces expériences ont été atteints. Pour cela, nous dégageons de grandes similitudes de comportements entre l'hélium et le xénon dans des tubes en U ; au-delà de ces similitudes, l'étude systématique des temps de vie nous a permis de mettre en évidence des aspects remarquables de la dynamique de l'aimantation, comme des temps de vie variant sur un ou deux ordres de grandeur pour de petites variations de la densité d'aimantation ou de

l'angle de basculement ou le changement d'orientation du champ.

Dans le même temps, des comportements analogues ont pu être observés dans le groupe sur d'autres géométries de systèmes hyperpolarisés : par B. Villard dans des films plats d'hélium 3 pur [15, 16], et par N. Piegay dans des sphères de mélange He 3-He 4 [6, 17]. Le second objectif de ce travail de thèse a été de développer différentes approches pour modéliser les effets dipolaires dans toutes ces géométries différentes où ils ont pu être observés. Dans la deuxième partie du présent travail, aux chapitres III, IV et V, nous présentons les différentes approches que nous avons adoptées et les résultats obtenus. Les modélisations développées sont fondées sur deux techniques éprouvées que nous avons appliquées et affinées pour analyser la dynamique de l'aimantation dans les géométries étudiées ; ces deux techniques sont la recherche de modes propres de précession dans une approximation aux petits angles de basculement, développée par Nacher et al. [12, 18] et la résolution de la dynamique complète d'échantillons discrétisés, développée dans le groupe de W. Warren [19]. Nous comparons certains des principaux résultats dégagés avec un calcul analytique effectué par J. Jeener [13], qui prédit pour un milieu infini dans certaines conditions la croissance violente de toute inhomogénéité initiale, mettant en évidence le caractère instable du système envisagé. Nous montrons le rôle fondamental joué par les bords de l'échantillon pour la dynamique de l'aimantation.

Chapitre I

Montage expérimental

Nous présentons ici les différentes étapes qui permettent l'obtention de xénon liquide hyperpolarisé, et l'étude par RMN de l'évolution de l'aimantation ainsi créée.

Le xénon que nous avons étudié, enrichi en xénon 129 à hauteur de 99%, est purifié puis scellé à l'intérieur de cellules (en compagnie de rubidium et d'azote), ces cellules ayant été préalablement traitées pour limiter la relaxation de l'aimantation. Une fois une cellule fabriquée, (une même cellule pouvant bien sûr servir à de nombreuses mesures sur le xénon qu'elle contient), l'étude de l'évolution de l'aimantation du xénon liquide hyperpolarisé s'effectue en trois étapes :

1. Obtention de xénon gazeux hyperpolarisé par pompage optique par échange de spins : le rubidium est polarisé électroniquement par une source laser, et cette polarisation est transférée aux noyaux de xénon.
2. Liquéfaction du gaz polarisé pour obtenir du liquide hyperpolarisé et maintien du liquide à température constante grâce à un système de refroidissement.
3. Etude par RMN de l'évolution de l'aimantation dans le liquide grâce à un spectromètre bas-champ que nous avons construit.

La préparation de cellules scellées de xénon, ainsi que les dispositifs expérimentaux permettant de réaliser chacune des étapes nécessaires à l'étude RMN du xénon polarisé, sont présentées successivement dans ce chapitre.

I.1 Préparation des cellules

L'étude du xénon liquide hyperpolarisé a été réalisée dans des cellules scellées, en verre, purifiées, remplies de xénon, azote et rubidium (pour des raisons que nous détaillons

ultérieurement). Nous présentons ici les caractéristiques géométriques des cellules employées, les différents traitements permettant d'améliorer la qualité de ces cellules en vue de l'étude du xénon polarisé ainsi que leur remplissage.

I.1.1 Caractéristiques géométriques

Tous les résultats présentés ici ont été obtenu avec une seule cellule, mais une vingtaine de cellules scellées ont été préparés pour tester différentes conditions. Le schéma de la cellule finalement étudiée (cellule n° 17) est donné sur la figure I.1. Cette cellule en pyrex est constituée de deux parties : la partie supérieure, en forme de sphère, est dédiée à la polarisation du xénon sous forme gazeuse et la partie inférieure, en forme de U, recueille le liquide polarisé après liquéfaction du gaz polarisé.

La partie où est effectuée le pompage optique, nommée *VPO* (pour *Volume de Pompage Optique*) est une sphère de diamètre intérieur 12 mm et d'épaisseur de verre 0.5 ± 0.2 mm. Cette sphère est connectée à un tube en U de diamètre intérieur 0.6 mm. Les deux bras du U sont longs de 100 mm et distants de 11 mm. Le volume total de la cellule est estimé à 1.6 cm^3 .

Les caractéristiques géométriques du tube en U correspondent approximativement à celles choisies par *Nacher et al.* [10, 18] dans leur expérience sur l'hélium hyperpolarisé. De plus la forme spécifique du tube en U avait été choisie pour permettre le même procédé d'accumulation continu de polarisation en phase liquide [9] qui n'a pas pu être appliqué dans le cadre de notre expérience, comme cela sera indiqué ultérieurement.

I.1.2 Traitement du verre de la cellule

Différents effets peuvent limiter le temps de vie de l'aimantation dans le xénon liquide hyperpolarisé. La relaxation dipôle-dipôle avec les protons des molécules adsorbées sur la paroi [20] et la relaxation avec l'oxygène paramagnétique présent dans la cellule [21, 22] sont les phénomènes prépondérants, que nous cherchons ici à limiter au maximum par les traitements adéquats. Nous présentons ici les différents traitements que nous avons essayés pour obtenir la meilleure polarisation et le meilleur temps de vie du liquide polarisé.

Revêtement

Nous avons obtenu des temps de vie faibles pour le liquide polarisé dans des cellules en verre pyrex nu (des temps de relaxation longitudinale T_1 typiques de 2 à 3 minutes). Le revêtement de la paroi interne de la cellule par un composé adéquat, le Diméthyl Dichloro Silane (DMDCS) a

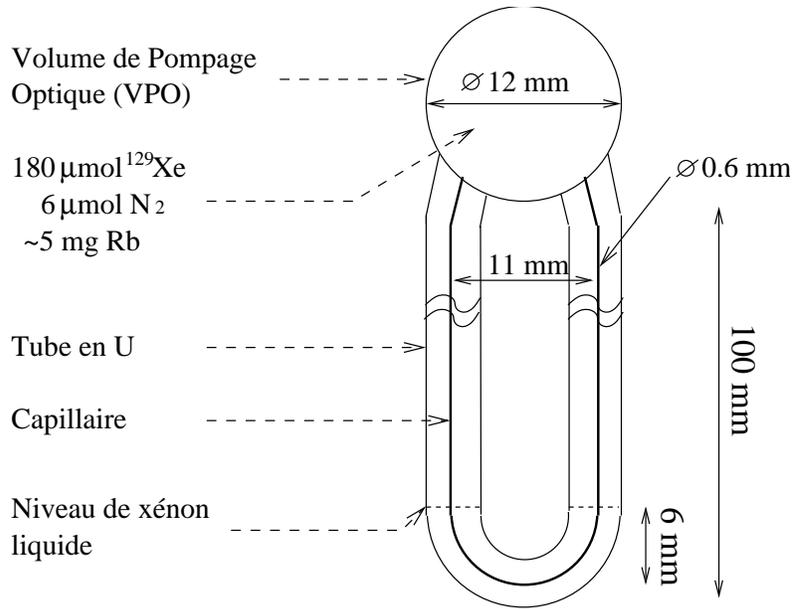


FIG. I.1 – Schéma de la cellule scellée n°17 utilisée pour l'étude du xénon liquide hyperpolarisé. Le volume total de la cellule est estimé à 1.6 cm^3 .

permis de réduire la relaxation paroi. La littérature abonde en études des différents traitements de surface permettant d'augmenter le temps de vie de l'aimantation longitudinale, comme le dépôt d'un revêtement sur les parois internes du verre. Différents revêtements peuvent être utilisés comme la paraffine [23], le *Surfasil* [24] ou le polyéthylène [25, 26]. Une comparaison des différents revêtements susceptibles d'améliorer les temps de vie est également présentée dans [27]. Le *Surfasil*, qui est un dérivé siliconé, est probablement le plus communément utilisé, et une étude systématique de son action peut être trouvée par exemple dans [28]. Le *Surfasil* est obtenu par polymérisation de DiméthylDichloroSilane (DMDCS) et Karen Sauer a montré [27] que le DMDCS pouvait être utilisé avec succès pour augmenter le temps de vie. Nous avons ainsi utilisé pour certaines cellules, dont la cellule de référence n°17, un revêtement de DMDCS qui a permis d'augmenter les temps de vie jusqu'à 23 minutes.

Des conditions de sécurité précises, impliquant de travailler sous une hotte aspirante et de porter des gants en latex, doivent être appliquées lors du maniement du DMDCS. Des précautions doivent être prises en particulier lors du raccord des cellules au banc de pompage, la soudure du verre nécessitant de souffler dans la cellule. Pour éviter toute inhalation de DMDCS, le tuyau de soufflage est plongé dans l'azote liquide. De plus il est nécessaire de prendre garde à ne pas dénaturer le DMDCS, sensible à la température, en passant la flamme sur des parties recouvertes.

Pompage et chauffage

L'oxygène paramagnétique, la plus commune des impuretés paramagnétiques, est un poison pour l'aimantation des gaz et des liquides hyperpolarisés [21, 22]. Limiter au maximum la présence de ces impuretés implique de remplir les cellules avec du gaz purifié (*cf. infra*) et de soigneusement dégazer par pompage et chauffage les impuretés présentes sur la paroi de la cellule.

Pour cela, une fois les cellules recouvertes de DMDCS, on les place sur un banc de pompage et on les soumet à un vide poussé (10^{-7} à 10^{-8} mbar) assuré par une pompe à diffusion et on les chauffe à une température comprise entre 120 °C et 150 °C pendant 3 à 6 jours. Cette température est obtenue grâce à des fils résistifs entourant les cellules. La convection de la chaleur vers l'atmosphère ambiante est limitée en entourant cellule et chauffage avec une couche de papier aluminium. La température de 120-150 °C est choisie pour permettre une bonne désorption des impuretés à la surface de verre sans dénaturer le DMDCS qui est détruit au-dessus de 150 °C. En revanche les cellules de pyrex nu ont été chauffées à 450 °C pendant 4 jours.

I.1.3 Remplissage

Pour réaliser le pompage optique par échange de spins sur du ^{129}Xe , les cellules doivent contenir au minimum du ^{129}Xe , de l'azote N_2 et du rubidium Rb (*cf. infra*) qui sont introduits dans la cellule après pompage et chauffage.

Le rubidium est un alcalin qui ne doit pas être mise en contact avec l'oxygène, sous peine d'oxydation risquant de lui faire perdre ses propriétés électroniques. Celui que nous avons employé est conditionné dans des ampoules sous vide connectées au banc de préparation des cellules, lui aussi sous vide. Il est distillé à la flamme dans les cellules, et on en place quelques milligrammes (*une gouttelette*) dans chaque cellule.

Certaines cellules ont été remplies avec du xénon naturel commercial, dont la teneur en xénon ^{129}Xe est de 26.4 %. Pour augmenter la densité d'aimantation dans les échantillons de xénon polarisé, du xénon fortement enrichi en ^{129}Xe (99.7 % de ^{129}Xe) a parfois été utilisé, en particulier dans la cellule n°17. Dans le cas du xénon naturel commercial, les impuretés paramagnétiques sont de l'ordre de 10 ppm (parties par millions), dans le cas du xénon enrichi dont nous disposons, elles sont de l'ordre de 200 ppm. Les taux d'impuretés désirés de 10ppb (partie par milliards) ont pu être obtenus à l'aide d'un purificateur de la marque *NuPure*, modèle "NuPure Minipurifier Standard", qui garantit des taux de H_2O , O_2 , CO , CO_2 et THC inférieurs à 1ppb. Il est à noter que le fait de choisir des gaz initiaux avec la meilleure pureté

possible permet d'allonger le temps de vie du purificateur.

Une fois purifiée, une quantité connue de xénon sous forme gazeuse est libérée dans le système de remplissage des cellules. La quantité de xénon introduite est évaluée en mesurant la pression de xénon dans un volume étalonné. Plonger la cellule à remplir dans l'azote liquide permet ensuite de solidifier la quasi totalité du xénon présent dans le système au fond de cette cellule pendant la suite des opérations. Une quantité de 180 μmol de xénon a été placée dans la cellule 17.

L'azote est ensuite ajouté. L'azote utilisé est de l'azote commercial de pureté N50 (moins de 10 ppm d'impuretés), pouvant contenir initialement jusqu'à 3 ppm d'impuretés paramagnétiques. Il est lui aussi purifié à hauteur de 10ppb d'impuretés paramagnétiques, par passage dans le même purificateur. 6 μmol d'azote ont été placées dans la cellule 17.

La pression interne de la cellule ainsi remplie à température ambiante est de 2.8 bar. A température de pompage, elle peut atteindre 3.7 bar, ce qui est inférieur à la résistance du verre choisi. Dans ces conditions de pression, aucune précaution supplémentaire n'est nécessaire dans le maniement de ces cellules, relativement peu fragiles.

I.2 Polarisation du xénon gazeux : pompage optique par échange de spins

Le xénon ainsi scellé à l'intérieur de cellules optimisées est polarisé sous forme gazeuse par pompage optique par échange de spins en présence d'un champ magnétique statique, ce qui signifie que le rubidium est polarisé électroniquement par pompage optique, et que la polarisation est transférée aux noyaux de xénon en présence d'azote agissant comme gaz tampon [31, 32, 57]. Le dispositif expérimental de polarisation par laser du xénon est indiqué sur la figure I.2

I.2.1 Laser

La raie D_1 du rubidium, correspondant à une longueur d'onde dans l'infra rouge proche de 794.7 nm, est pompée par un laser polarisé circulairement par rapport à un champ magnétique statique parallèle à la direction de propagation du faisceau. Le champ statique est décrit ultérieurement. La source laser utilisée est une barre de diodes laser AlGaAs fournie par *Coherent*, de puissance totale nominale 40 watts et de largeur spectrale nominale 1.3 nm (définie comme la largeur à mi-hauteur). Le laser est alimenté par une alimentation stabilisée de la marque *Convergie* et contrôlé en température par un dispositif de type Pelletier commandé par

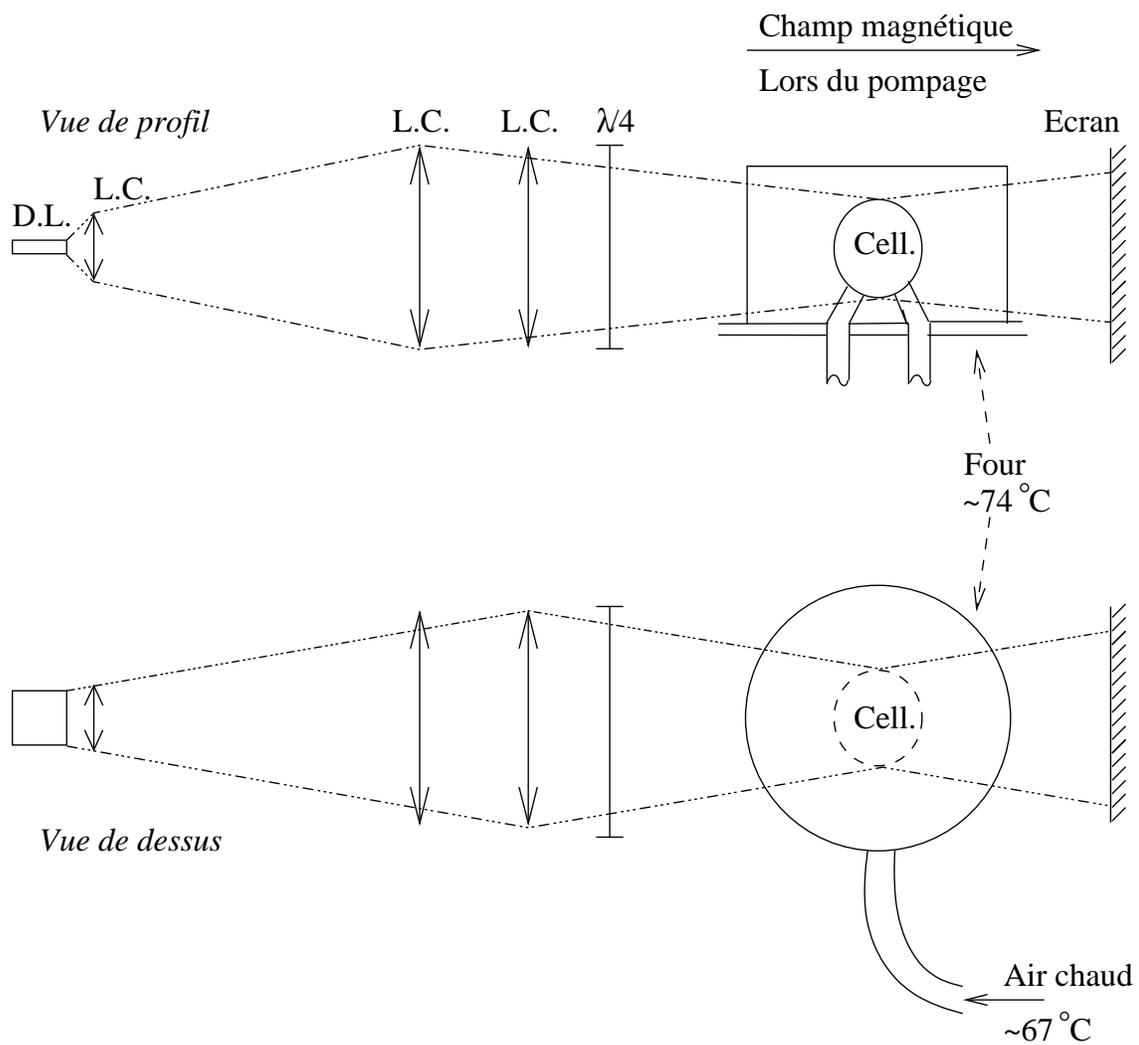


FIG. I.2 – Dispositif expérimental de polarisation du xénon à l'état gazeux par échange de spins avec du rubidium. Le schéma n'est pas à l'échelle. **Légende** : D.L. - diode laser, L. C. - lentille cylindrique, $\lambda/4$ - lame quart-d'onde, Cell. - cellule.

un régulateur de type PID commercialisé par *AMS electronics*. La chaleur dégagée est dissipée par un refroidissement à l'eau. Les conditions d'opération de cette diode laser ont été un courant stabilisé de 38.3 ± 0.1 A induisant aux bornes du circuit une tension de 2.4 ± 0.1 V. La température de la diode est 23.0 ± 0.1 °C. Dans ces conditions, la bande d'émission de la source laser a pour caractéristiques une largeur à mi-hauteur mesurée de 1.5 ± 0.1 nm et une longueur d'onde centrale de 794.8 ± 0.05 nm. Cette largeur spectrale est bien supérieure à la largeur d'absorption de la raie du rubidium (de l'ordre de 0.15 nm dans les conditions de température et pression du pompage, qui sont 3.4 ± 0.1 bars et 74 ± 2 °C). Des systèmes de cavité externe peuvent être mis en place pour réduire cette largeur spectrale et augmenter la puissance utile du laser [29, 30], cependant ces systèmes nécessitent l'emploi de diodes laser spéciales et restent à l'état d'étude. Et donc ils n'ont pas été adoptés ici. Dans l'expérience décrite ici, la puissance laser "utile" vaut donc 10% de la puissance laser pénétrant effectivement la cellule.

Le faisceau laser fortement divergent à la sortie de la barrette de diodes est collimaté en un faisceau parallèle carré d'environ 1 cm de côté grâce à trois lentilles cylindriques, comme illustré sur la figure I.2. Tous les éléments d'optique employés ici sont traités anti-reflet pour les longueurs d'onde employées. Il a été mesuré qu'une puissance de 34 W pénètre effectivement la cellule, la perte de puissance étant due à la difficulté de collimater la totalité du faisceau sur les différents éléments d'optique (lentilles, lame quart d'onde).

La lumière, émise avec une polarisation linéaire, est polarisée circulairement par une lame quart d'onde, en quartz, d'ordre faible, pour la longueur d'onde de 795 nm, traitée anti-reflet. Le taux de polarisation opposé à la polarisation circulaire voulue est estimé à 1.2 % si l'on tient compte du dichroïsme dû aux optiques (mais pas au verre de la cellule). Ce taux est largement suffisant pour les conditions de l'expérience : l'échantillon étant optiquement épais, la polarisation électronique du Rb est peu sensible à la présence de polarisation lumineuse contraire. En tournant la lame quart d'onde de 180°, il est possible d'obtenir une polarisation inverse pour les noyaux de xénon.

I.2.2 Pompage optique du Rb

Comme nous allons le voir par la suite, la vapeur de rubidium est pompée optiquement par dépopulation sur la raie D_1 par le laser polarisé circulairement qui frappe la partie supérieure de la cellule. La température de la zone de pompage de la cellule est le paramètre principal à contrôler. Elle doit être adaptée à la puissance laser pour assurer à la fois que la densité de Rb gazeux est suffisante pour absorber efficacement la lumière disponible mais pas trop forte pour éviter que la totalité de la puissance lumineuse utile ne soit absorbée sur les premiers

millimètres de la cellule. La densité en Rb gazeux est directement liée à la pression de vapeur saturante de l'équilibre solide-gaz à une température donnée; cette pression varie fortement avec la température.

L'absorption de la lumière incidente par les atomes de Rb peut être contrôlée visuellement par fluorescence sur une raie secondaire : le Rb irradié sur la raie D_1 rayonne également sur la raie D_2 , dont le niveau d'énergie correspondant est peuplé par collisions. On observe visuellement cette fluorescence grâce à une lunette infrarouge sur laquelle est placée un filtre; celui-ci bloque les longueurs d'onde lumineuses correspondant à la source laser centrée sur la raie D_1 , et sélectionne les longueurs d'onde correspondant à la raie D_2 . Pour s'assurer que les conditions de pompage sont optimales, on vérifie que la fluorescence est maximale, tout en étant homogène sur la cellule.

Pour obtenir la température désirée, la zone de pompage optique de la cellule est placée dans un four en Téflon (voir fig. I.2), ventilé par un flux constant d'air chaud à 67 ± 2 °C. Lorsque le laser fonctionne, la température dans le four est de 74 ± 2 °C, telle qu'elle est mesurée par une sonde en platine (amagnétique) proche de la zone de pompage. Il a été observé que l'énergie laser absorbée par le VPO de la cellule est une source de chaleur pour le système plus importante que le flux d'air chaud. La circulation de l'air permet de dissiper l'énergie lumineuse absorbée lorsque le laser fonctionne. Sans quoi la température de la cellule augmenterait dangereusement. Ainsi si la température réelle de la zone de pompage est difficile à connaître, des mesures reproductibles de cinétique de pompage optique laissent penser qu'elle a été stable au cours du mois qu'a duré la prise de mesures.

Lors de collisions Rb-Xe, l'échange de spins, par couplage hyperfin entre l'électron de valence de l'alcalin et le noyau du gaz rare permet un transfert de polarisation vers les noyaux de ^{129}Xe [31, 32].

Durant le pompage, on s'assure que la température sur toute la cellule est supérieure à 190K (voir section I.3.2), afin que la totalité du xénon soit sous forme gazeuse; ainsi la majorité du xénon (> 80%) se trouve à tout instant dans la zone de pompage optique.

I.2.3 Discussion des conditions expérimentales choisies

D'après par exemple [33], on a :

$$P_{Rb} = \frac{\gamma_{OP}}{\gamma_{OP} + \gamma_{SD}} \quad (\text{I.1})$$

où P_{Rb} est le taux de polarisation du rubidium, comprise entre 0 et 1, γ_{OP} le taux de création de polarisation de Rb par pompage optique et γ_{SD} le taux de destruction de polarisation du Rb. γ_{OP} est essentiellement proportionnel à la puissance laser absorbée, qui doit être maximale.

γ_{SD} dépend entre autres de la densité de xénon (tous isotopes confondus), la principale source de dépolarisation du Rb étant l'interaction avec les autres atomes présents dans le gaz : Rb, gaz rares et azote. Lorsqu'on cherche à augmenter la pression dans le VPO pour absorber plus de lumière grâce à l'élargissement collisionnel (*cf. supra*), on augmente dans le même temps la relaxation du Rb. Il convient donc de rechercher l'optimum de pression pour bénéficier de l'élargissement collisionnel tout en limitant la destruction de la polarisation de Rb par une forte densité de xénon ou d'autres gaz.

Pour ce faire, il est possible d'ajouter de l'hélium pour augmenter la pression dans la cellule, car son interaction avec le Rubidium est moins dépolarisante que celle du xénon. Cette méthode n'a pas été choisie pour deux raisons. La première est qu'il est plus délicat de manier des cellules de verre de pression supérieure à 3 bars. Une autre raison plus profonde est que l'hélium supplémentaire aurait probablement gêné la condensation du xénon polarisé lors de phase de refroidissement, ce qui est pénalisant pour l'aimantation du liquide obtenu. En effet, lorsque la température du fond du tube en U est abaissée en dessous du point d'évaporation du xénon, le xénon polarisé se condense dans cette zone froide. Or cela nécessite un passage de la zone de pompage vers la zone froide à travers les bras du tube en U qui a lieu par diffusion dans les gaz présents. Du fait du grand rapport surface sur volume des bras du U, le xénon a tendance à perdre de son aimantation lors de son passage. Il est ainsi nécessaire de minimiser le temps de condensation du xénon pour minimiser les pertes d'aimantation : rajouter de l'hélium dans les cellules scellées aurait vraisemblablement été pénalisant dans les conditions de l'expérience.

Certains auteurs [33, 34] choisissent d'utiliser à la place de cellules scellées un flux continu de xénon qui est polarisé, accumulé en phase solide puis fondu. Ce dispositif permet certes de créer de grandes quantités de xénon polarisé car il est plus favorable à l'augmentation de la pression dans la zone de pompage par ajout d'hélium et permet de réaliser une accumulation. Néanmoins, il est nettement plus lourd à mettre en œuvre, et les quantités de xénon nécessaires à l'étude des effets dipolaires ne nécessitent pas de telles quantités de liquide polarisé.

Par ailleurs :

$$P_{Xe}^{(eq)} = \frac{\gamma_{SE}}{\gamma_{SE} + \gamma_{wall}} \times P_{Rb} \quad (\text{I.2})$$

où γ_{SE} est le taux de transfert de polarisation de Rb vers ^{129}Xe et γ_{wall} le taux de relaxation, essentiellement dû à l'interaction des atomes de xénon avec la paroi (en l'absence d'impuretés paramagnétiques, ce qui est garanti par la purification des cellules et des gaz de remplissage). La mise en place du revêtement sur les parois internes de la cellule a permis non seulement d'augmenter le temps de vie dans le liquide, mais également d'augmenter la polarisation du xénon gazeux en diminuant le γ_{wall} pour le gaz. D'autre part, on a $\gamma_{SE} = \kappa_{SE} \cdot [\text{Rb}]$ où κ_{SE}

est la section efficace d'échange de spins [35] et $[Rb]$ la densité atomique de rubidium. Comme P_{Rb} dépend également de $[Rb]$, on cherche, à puissance laser donnée, la densité de rubidium permettant d'optimiser simultanément γ_{SE} et P_{Rb} . On rappelle que c'est la température de pompage qui permet d'ajuster la densité de rubidium gazeux.

Ainsi nous avons vu qu'optimiser la polarisation du xénon gazeux, revient à optimiser chacun des termes des équations I.1 et I.2. Cela revient expérimentalement à optimiser la densité de Rb gazeux et à limiter les interactions du xénon avec la paroi grâce au revêtement.

D'autre part, les effets dipolaires que nous étudions ici dépendent de la densité d'aimantation, proportionnelle à la polarisation et à la densité de xénon 129. Le remplissage de la cellule par du xénon naturel ou du xénon enrichi ne change pas la polarisation du ^{129}Xe , pour des conditions de pompage et une relaxation paroi données. En revanche la densité de xénon 129 est multipliée par 4. Ainsi pour du xénon 129 pur, la densité d'aimantation, et donc les effets dipolaires, sont près de quatre fois supérieurs à ceux du xénon naturel, pour des conditions de pompage données. Ceci explique l'emploi de xénon enrichi pour la cellule d'étude 17.

I.2.4 Cinétique de pompage

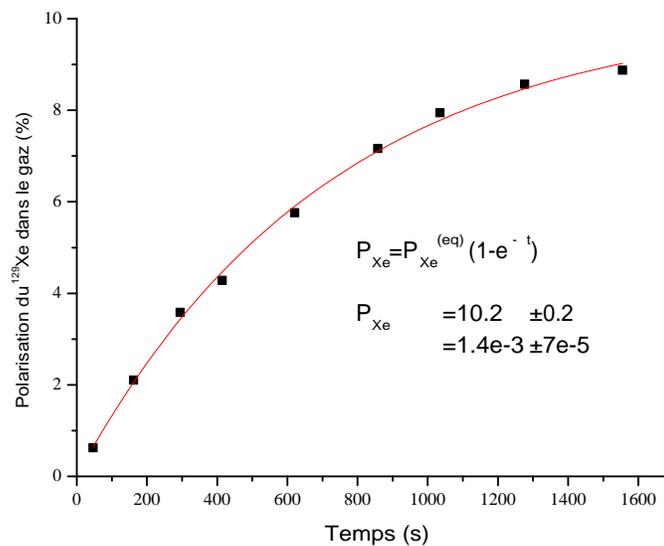


FIG. I.3 – Exemple de cinétique de croissance de la polarisation du xénon dans la zone de pompage optique. Les paramètres de la cinétique sont obtenus par la méthode des moindres carrés.

D'après [33] :

$$P_{Xe(t)} = P_{Xe}^{(eq)} \times (1 - e^{-(\gamma_{SE} + \gamma_{wall})t})$$

Une cinétique typique d'un pompage optique est illustrée sur la figure I.3 pour la cellule 17 dans les conditions de pompage décrites précédemment. La polarisation nucléaire du xénon est mesurée par RMN (*cf. infra*). On peut ainsi estimer le paramètre $\gamma_{SE} + \gamma_w$ à $0.0014 \pm 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, soit un temps caractéristique d'environ 12 minutes. D'autre part, un T1 de 24 minutes est obtenu pour le gaz après refroidissement de la cellule à température ambiante, qui donne une mesure de γ_{wall}^{-1} . On peut en déduire que dans les conditions de pompage que nous avons appliquées, γ_{SE} et γ_{wall} sont presque égaux et valent environ $7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($1/24 \text{ min}^{-1}$). La polarisation maximale que nous avons obtenue, dans les conditions décrites, pour le xénon gazeux est $10.3 \pm 1 \%$.

I.3 Obtention de xénon liquide polarisé

Une fois le xénon polarisé sous forme gazeuse, il est condensé dans la partie inférieure du tube en U qui est maintenue à une température constante de $165 \pm 1.5 \text{ K}$.

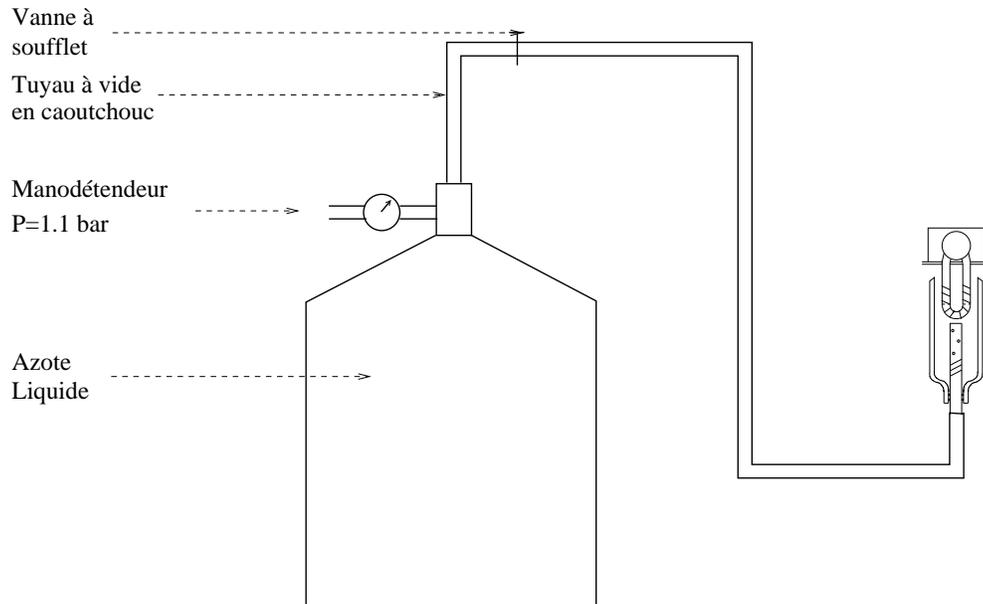


FIG. I.4 – Refroidissement du fond du tube en U grâce à un flux constant contrôlé d'azote gazeux.

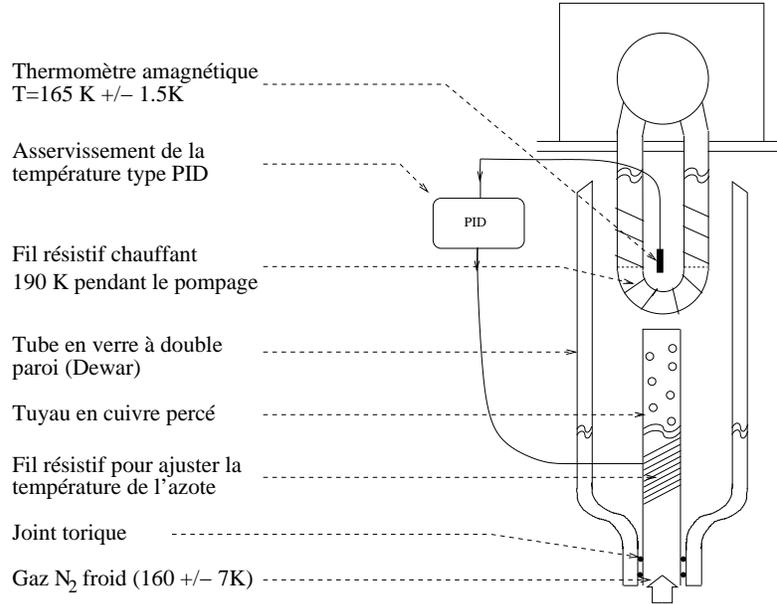


FIG. I.5 – Stabilisation de la température près de la cellule grâce à un système d’asservissement.

I.3.1 Système de refroidissement

Pour maintenir cette température, un dispositif à base de flux contrôlé d’azote froid a été employé. Ce dispositif est schématisé sur la figure I.4. Un flux d’azote vaporisé à 77 K s’échappe d’un bidon d’azote liquide maintenu par un manodétendeur à la pression absolue de 1.2 ± 0.5 bars. Le débit est contrôlé par une simple vanne à vide métallique à soufflet, choisie pour résister aux basses températures. L’azote se réchauffe par échange thermique dans des tuyaux à vide en caoutchouc jusqu’à un tube à double paroi de verre type Dewar ; la température obtenue à l’entrée du Dewar, qui dépend étroitement du débit d’azote, est de l’ordre de 160 K à une dizaine de degrés près. Le débit d’azote gazeux s’échappant par évaporation du bidon d’azote liquide a été estimé à 100 ± 5 litres de gaz par minutes. Un bidon de liquide permet environ trois jours d’utilisation intensive.

Un réglage fin de la température autour de la température voulue est effectué à l’intérieur du Dewar par un système de chauffage et d’asservissement type P.I.D. (Proportionnel Intégrateur Différentiel). La température autour de la cellule est mesurée par une sonde thermique totalement amagnétique en platine. Le système d’asservissement contrôle l’allumage du chauffage de l’azote gazeux assuré par des fils résistifs parcourus par un courant de 1 A. La température obtenue dans l’environnement du fond du tube en U est ainsi stabilisée autour de 165 K à 1.5 K près (*cf.* fig I.5).

Il est également possible de recourir à un bain thermique pour maintenir une température de

165 K dans la cellule. Une bonne description des méthodes de maintien de la température par bain thermique est décrite dans [36]. Le principe consiste à maintenir un corps à la température de transition de phase en assurant la coexistence des phases liquide et solide. Un bain refroidi à l'azote liquide d'alcool isobutyle, dont la température de fusion est 165 K, a été essayé. La méthode a été abandonnée car il était difficile, dans le cadre de l'expérience, de maintenir l'équilibre entre les phases liquides et solides, en partie à cause de la grande viscosité du mélange obtenu, en partie à cause de la difficulté d'accès au bain thermique pour des raisons d'encombrement dans l'environnement RMN construit.

I.3.2 Condensation du xénon polarisé

En plus de ce dispositif de maintien de la température, une paire torsadée de fils résistifs entoure la cellule sur le tiers inférieur du tube en U (*cf.* fig. I.1). Lorsque les fils sont parcourus par un courant de 1 A, la partie inférieure du tube en U est chauffée : la température dans la totalité de la cellule (tube en U compris) est ainsi supérieure à 190 K. Dans ces conditions, la totalité du xénon présent dans la cellule scellée est sous forme gazeuse. La présence de cette source de chaleur au sein même de l'environnement refroidi a pour avantage de pouvoir être ajoutée et coupée très vite et sans perturber la stabilité du système de refroidissement par azote gazeux.

A l'issue du pompage, le chauffage du tube en U est coupé et le xénon polarisé se condense dans le tube en U jusqu'à une hauteur de 6 mm alors que la température de la partie inférieure de la cellule se rééquilibre autour de 165 K. Il a été mesuré que le xénon perd 40 à 50 % de sa polarisation en passant de l'état gazeux à l'état solide. Cette perte est principalement attribuée au passage dans les bras du tube en U : dans cette zone où le rapport surface sur volume est important, et où le xénon est en phase gazeuse, les atomes de xénon ont le temps de diffuser jusqu'à la paroi et de s'y dépolariser. La présence d'azote gazeux ralentit le passage du xénon dans le tube en U. La polarisation initiale maximale du xénon liquide obtenu dans les conditions de l'expérience est de 6 ± 0.6 %.

La température de 165 K a été choisie pour être le plus près possible du point triple du xénon, sans pour autant risquer un passage par la phase solide. En effet la pression de vapeur saturante du xénon est élevée, même au point triple où elle vaut 0.82 bar [37] (pour une température de 161.4 K). Elle augmente avec la température au-dessus du point triple, et vaut par exemple 1.01 bar à 165 K. Pour un volume de cellule donné, il est donc avantageux de travailler près du point triple pour maximiser la quantité de xénon présente dans le liquide. En revanche, un passage de la température en dessous du point triple est néfaste car la relaxation de la polarisation du

xénon en phase solide à bas champ est très rapide (une centaine de secondes d'après [38]). Il est également nécessaire de minimiser le volume de la cellule, en particulier les volumes non utiles au pompage optique. Dans les conditions de l'expérience, on estime que 65 à 73 % du xénon présent dans la cellule l'est sous forme liquide, soit un volume de 5 mm³.

La forme de tube en U pour la cellule de xénon liquide a été choisie initialement pour permettre une recirculation du xénon polarisé : le xénon peut y subir un cycle évaporation-polarisation en phase gazeuse-condensation assuré par une différence de température entre les deux bras du tube en U. Ce procédé était mis en place pour l'hélium dans [9]. Cette méthode a été tentée mais n'a pas abouti, vraisemblablement à cause de la présence d'azote. En effet la méthode de recirculation repose sur une différence de température entraînant une pression de vapeur à l'interface liquide-gaz différente pour les deux bras du U. Cette différence de pression en présence du seul gaz à liquéfier entraîne un flux constant de gaz à travers toute la cellule. Dans le cas du xénon, de l'azote est présent et est susceptible d'équilibrer immédiatement ce gradient de pression.

Pour tenter d'accélérer le passage du xénon dans les bras du tube, nous avons essayé de plonger le tube en U (fond et bras) dans l'azote liquide, solidifiant le xénon polarisé. Cela nécessite la mise en place de champs intenses ; en effet le taux de relaxation de la polarisation dans le xénon solide est très sensible à l'intensité du champ magnétique, passant de 3 heures environ à 0.1 T, à quelques secondes autour de 1.65 mT [37]. Le xénon est donc solidifié dans l'entrefer d'un aimant permanent puissant d'environ 0.12 T (l'homogénéité du champ n'importe guère, ni pour le solide polarisé, ni pour le gaz polarisé dans les conditions de pression étudiées). Puis la cellule est placée dans l'environnement à 165 K pour permettre une liquéfaction en présence de l'aimant. L'aimant est retiré lorsque tout le solide est fondu pour la détection RMN bas champ. Cette méthode a été abandonnée car elle n'a pas permis d'améliorer sensiblement la polarisation du liquide, et qu'il est extrêmement difficile dans l'environnement de l'expérience de pouvoir réaliser successivement une immersion de la cellule dans l'azote liquide, et une thermalisation dans l'environnement à 165 K.

I.4 Détection radioléctrique de l'aimantation

I.4.1 Principe

L'évolution dynamique de l'aimantation du xénon polarisé est étudiée par la technique de la résonance magnétique nucléaire (RMN) impulsionnelle. Cette technique est très brièvement décrite ici et de nombreux compléments peuvent être trouvés dans des ouvrages de référence,

tant sur le plan théorique [39, 40] que sur le plan pratique [42].

L'état initial de l'aimantation nucléaire du ^{129}Xe est parallèle au champ magnétique statique B_0 . Son sens dépend du pompage optique effectué. L'aimantation est ensuite basculée d'un angle α par une impulsion de champ radiofréquence résonnant B_1 . Ce champ est un champ magnétique dans une direction perpendiculaire à B_0 oscillant à la fréquence de Larmor $f_0 = 2\pi \cdot \gamma_{Xe} B_0$ et appliqué pendant un temps τ , de sorte que :

$$\alpha = \tau \cdot \gamma_{Xe} \cdot B_1/2$$

où γ_{Xe} est le rapport gyromagnétique du xénon, qui vaut $7.3995 \times 10^7 \text{ rad.s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$.

Selon un raisonnement classique [39], à base d'une décomposition en deux composantes contra-rotatives du champ B_1 , un passage dans le référentiel tournant et une approximation séculaire, on peut voir que ce champ oscillant est capable de créer un basculement d'aimantation.

On observe ensuite la précession libre de l'aimantation transverse ainsi créée grâce à une paire de bobines détectrices placées au voisinage de la cellule. Ce signal appelé FID (pour *Free Induction Decay*) fournit de précieux renseignements sur l'évolution dynamique de l'aimantation dans le milieu étudié.

L'étude de l'évolution de l'aimantation par RMN a été réalisée à l'aide d'un spectromètre bas-champ fabriqué pour les besoins de l'expérience. Ce spectromètre est constitué d'un ensemble de bobines parcourues par un courant pour créer le champ magnétique statique, de bobines inductrices pour basculer l'aimantation et de bobines détectrices pour observer la dynamique de l'aimantation. Un dispositif électronique permet la commande de l'induction et la détection du signal observé. Les caractéristiques de chacun de ces éléments sont décrites ci-après.

I.4.2 Le champ magnétique statique B_0

Production du champ magnétique statique horizontal

L'obtention de xénon hyperpolarisé, et une partie de l'étude de l'évolution temporelle de l'aimantation du xénon, ont été réalisées dans un champ magnétique statique B_0 horizontal d'environ 1.65 mT, correspondant à une fréquence de Larmor pour le xénon de 19500 Hz. Ce champ est créé par deux bobines carrées de 52 cm de côté (extérieur), et de section carrée de côté 2 cm. Ces bobines sont constituées d'un enroulement de 195 tours de fils de cuivre émaillé de diamètre 1 mm. Ces bobines sont parcourues par un courant de $2.628 \pm 0.0005 \text{ A}$, ce qui ne nécessite aucun refroidissement. La disposition des bobines est illustrée sur la figure I.6. Dans les conditions de courant appliqué, leur champ est tel qu'il est opposé à la composante

horizontale du champ terrestre. La distance entre les deux bobines a été optimisée pour permettre la meilleure homogénéité possible du champ magnétique produit. Cette optimisation a été réalisée d’abord numériquement, puis expérimentalement en ajustant la distance pour obtenir le meilleur temps de relaxation transverse apparent T_2^* au centre des bobines. On pourra se reporter à [39] pour comprendre pourquoi le temps de vie du signal RMN, ou temps de relaxation transverse apparent T_2^* , est relié à l’inhomogénéité du champ magnétique ; d’autre part quelques éléments de compréhension sont développés au chapitre suivant. La distance optimale pour la meilleure homogénéité ainsi mesurée est de 26.9 cm entre les centres des bobines.

La cellule est placée verticalement dans le plan médian entre les deux bobines, comme illustré sur la figure I.6. Une distance de 10 cm sépare la zone de pompage optique, de la zone d’étude de l’aimantation dans le fond du tube en U. Deux appareils RMN de détection ont été disposés dans ces deux zones pour étudier l’évolution de l’aimantation pendant le pompage dans le gaz, et dans le liquide, objet de la présente étude. Certains réglages diffèrent d’une zone à l’autre et les paramètres sont choisis selon la zone considérée. Pour obtenir les meilleures conditions d’étude de l’aimantation dans le liquide, la partie inférieure du tube en U est placée sur l’axe des bobines de champ statique, là où l’homogénéité est la meilleure ; la zone de pompage est donc située 10 cm au-dessus de l’axe. La différence de fréquence de précession entre les deux zones est de l’ordre de 150 Hz, soit un champ de 0.013 mT supérieur dans la partie supérieure de la cellule.

Cette configuration a pu être choisie car les inhomogénéités du champ magnétique statique ne sont pas une source importante de dépolarisation, contrairement au cas du pompage par échange de métastabilité à faible pression sur l’hélium 3, où la diffusion rapide dans le gradient est une source importante de relaxation [41]. En effet, le pompage optique est réalisé à des pressions de l’ordre de 3.7 bars, et à cette pression le temps diffusion dans le gaz est trop long pour rendre les atomes sensibles aux variations modérées de champ magnétique. Il a même été observé que le fait d’approcher des aimants permanents de 0.1 T à fort champ de fuite près de la cellule ne détruisait pas la polarisation. Cependant pour augmenter l’homogénéité pendant les détection RMN dans le VPO et dans le liquide, des bobines de gradient ont été ajoutées afin de tenter de compenser les inhomogénéités de l’environnement magnétique de la cellule. Ces bobines sont disposées comme indiqué sur le schéma I.6. Le courant dans ces bobines de gradient est optimisé soit pour la zone de pompage, soit pour la zone de détection du liquide en maximisant le T_2^* dans la zone étudiée. Ainsi optimisée, l’inhomogénéité dans la zone de détection a été estimée inférieure à 5×10^{-5} mT.cm⁻¹. Celle dans la zone de pompage est de l’ordre de 10^{-4} mT.cm⁻¹ (la méthode employée pour obtenir ces valeurs est explicitée dans le chapitre suivant, section II.1.1).

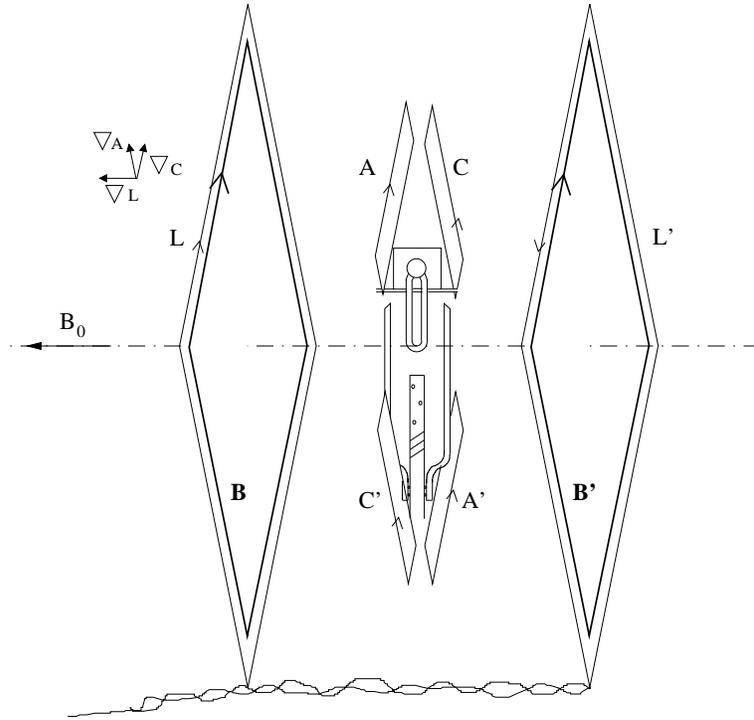


FIG. I.6 – Schéma du champ magnétique statique B_0 horizontal et des gradients correspondants. Le champ B_0 est créé par les bobines B et B' sur le schéma. La paire de bobine (A,A') crée essentiellement un gradient de champ longitudinal dans la direction transverse ∇_A ; la paire de bobine (C,C') crée essentiellement un gradient de champ longitudinal dans la direction transverse ∇_C ; la paire de bobine (L,L') crée un gradient de champ longitudinal dans la direction longitudinale ∇_L .

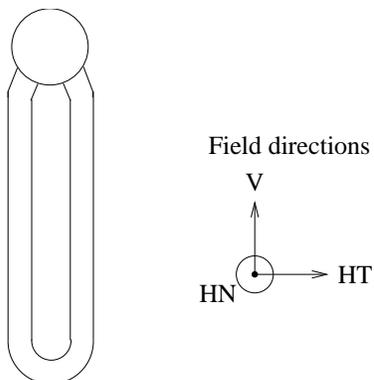


FIG. I.7 – L'évolution de l'aimantation a été étudiée pour trois directions relatives de la cellule et du champ magnétique

Autres orientations relatives du champ statique et de la cellule

Le champ magnétique statique horizontal permet d'étudier l'évolution de l'aimantation pour deux configurations différentes de la cellule, selon que le plan du tube en U est parallèle ou normal au champ B_0 . Ces directions sont nommées respectivement HN (*horizontale normale*) et HT (*horizontale transverse*), comme illustré sur la figure I.7. Pour les besoins de l'expérience, il a été nécessaire d'étudier aussi la troisième direction, notée V (*verticale*). Ceci a nécessité la mise en place de deux bobines supplémentaires pour créer un champ statique vertical. Ces bobines sont également de forme carrée de côté extérieur 52 cm, à section carrée de côté 2 cm. Pour des raisons d'encombrement, la distance entre les deux bobines a dû être agrandie à 30 cm. Leurs enroulements comportent 200 tours chacune. Le courant qui les traverse a été fixé à 2.546 A, créant ainsi un champ qui s'ajoute au champ terrestre de sorte que le champ magnétique résultant au voisinage du fond du tube en U est encore de 1.65 mT (ce qui permet d'effectuer toujours la détection à une fréquence de 19500 Hz). 6 bobines de gradient associées ont été placées pour optimiser l'homogénéité du champ vertical. Ainsi optimisée, l'homogénéité du champ est estimée à $1.5 \times 10^{-4} \text{ mT.cm}^{-1}$.

La détection dans un champ magnétique vertical nécessite une courte manipulation supplémentaire. En effet, lors du pompage, la direction du faisceau laser et le champ magnétique doivent être parallèles. Selon la méthode que nous avons choisie, le xénon est d'abord polarisé dans le champ horizontal en phase gazeuse, puis liquéfié. Le champ est alors basculé en deux temps dans la position verticale : on commence par allumer l'aimantation du champ vertical, puis on coupe celle du champ horizontal. Pendant le basculement, les spins suivent adiabatiquement l'évolution du champ magnétique et aucune perte de polarisation du xénon liquide n'a

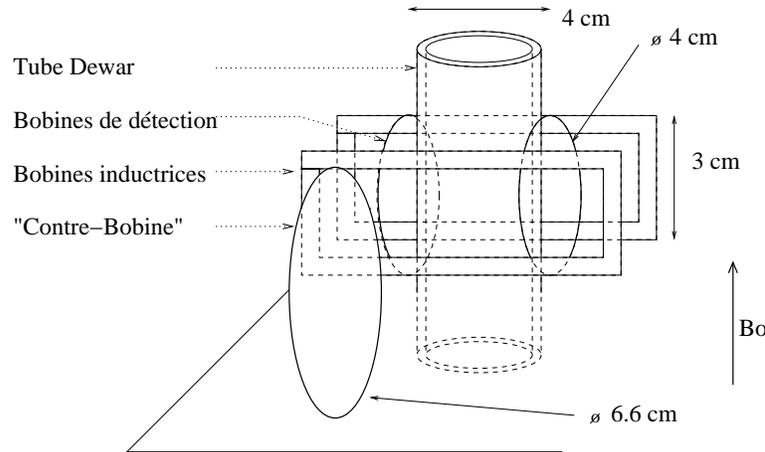


FIG. I.8 – Schéma du dispositif RMN pour la position verticale en excluant la création du champ statique. Pour un champ horizontal, les bobines de détection sont les mêmes, mais le basculement de l'aimantation est réalisée par deux bobines inductrices circulaires d'axe vertical, autour du tube Dewar. Elles ne sont pas représentées ici par souci de clarté.

été détectée pendant le passage de la direction horizontale à la direction verticale.

I.4.3 Dispositif RMN

Le schéma du dispositif d'induction et de détection dans la zone d'étude pour la direction verticale est présenté sur le schéma I.8.

Bobines inductrices

Les bobines inductrices produisent le champ résonnant B_1 , perpendiculaire au champ statique B_0 lorsqu'elles sont parcourues par un courant radiofréquence (RF) de fréquence 19500 Hz pendant une impulsion de durée donnée. Trois paires de bobines inductrices ont dû être placées pour pouvoir détecter l'évolution de l'aimantation dans différentes conditions :

- une paire autour de la zone de pompage, d'axe horizontal orthogonal au champ B_0 horizontal ;
- une paire autour de la zone d'étude du liquide, d'axe vertical pour basculer l'aimantation lorsque B_0 est horizontal ;
- une paire autour de la zone d'étude du liquide, d'axe horizontal, pour observer l'aimantation lorsque B_0 est vertical.

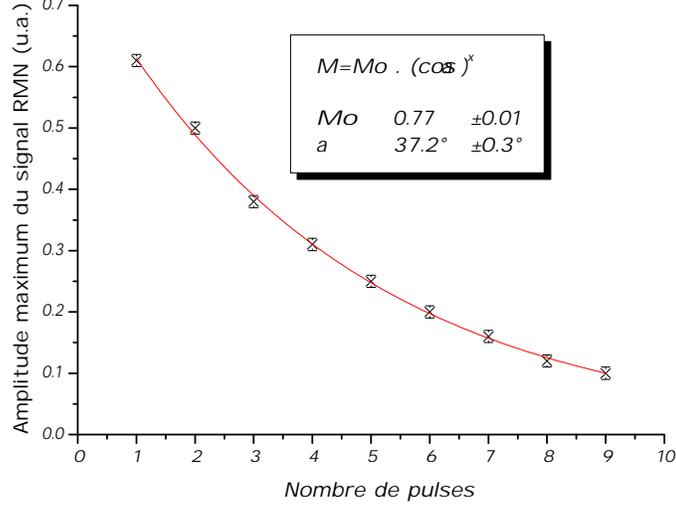


FIG. I.9 – Mesure de l’amplitude du signal de précession RMN après une série de pulses radiofréquences induits dans les bobines inductrices de durée $(1.000 \pm 0.001 \text{ ms})$ et d’amplitude $(2.067 \pm 0.001 \text{ V})$ constantes. Une approximation par la méthode des moindres carrés permet de déduire que l’aimantation est basculée d’un angle de $37.2 \pm 0.3^\circ$ après chaque pulse. Soit $18.0 \pm 0.2 \text{ }^\circ \cdot (\text{ms})^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$.

La calibration de l’angle de basculement α a été réalisée à la fois numériquement à partir des caractéristiques géométriques des bobines, et expérimentalement en mesurant la perte d’aimantation longitudinale après une impulsion de durée donnée. Un exemple de calibration expérimentale de l’angle de basculement est présenté sur la figure I.9. On estime ainsi que l’on connaît l’angle de basculement appliqué à mieux que 1% près.

Bobines de détection

L’aimantation transverse précessant à la fréquence de Larmor crée une différence de potentiel (ddp) électrique aux bornes d’un circuit de détection ; l’étude de ce signal électrique renseigne sur cette évolution. Deux dispositifs de détection ont été mis en place, l’un pour le suivi de l’aimantation pendant le pompage, l’autre pour l’étude de l’aimantation dans le liquide, qui sert pour les trois directions de B_0 . Le circuit de détection dans le liquide est décrit plus en détail ici.

Les caractéristiques géométriques sont présentées sur la figure I.8. Il est constitué de deux enroulements de fil de cuivre émaillé de 530 tours chacun, de diamètre moyen 34 mm et distants

de 45mm. Leur orthogonalité avec les bobines inductrices est ajustée de façon à minimiser le flux capté par les bobines détectrices lors de l'impulsion RF. La résistance totale est 56Ω . Ces bobines sont placées à hauteur du fond du tube en U, de part et d'autre du tube Dewar, à l'extérieur de celui-ci mais au plus près de la cellule. Elles sont donc à température ambiante.

Un moyen classique pour disposer d'un signal électrique assez grand et pour réaliser un filtrage des fréquences captées par le circuit de détection consiste à utiliser un circuit de détection résonnant autour de la fréquence émise. Pour cela, un condensateur de capacité $C = 1.1 \text{ nF}$ est ajouté en parallèle au circuit constitué des bobines de détection, circuit ayant une impédance capacitive apparente de 1.3 nF à la fréquence de détection. Le circuit de détection ainsi obtenu résonne à 19580 Hz avec un facteur de qualité $Q = 14.4$ (soit une bande passante à 3 dB de 360 Hz). Ce facteur de surtension permet d'améliorer le couplage entre le circuit de détection et l'aimantation nucléaire. Néanmoins, un couplage trop important entraîne un phénomène connu, nommé *radiation damping*, qui perturbe la dynamique de l'aimantation [44]. On vérifiera par la suite que, dans le cadre de notre expérience, les effets du radiation damping restent négligeables devant les autres termes qui régissent l'évolution de l'aimantation (*cf. infra*, section II.5.2).

N.B. : Ces chiffres sont donnés en tenant compte de l'ajout de la troisième bobine (*cf. infra*).

Dispositif électronique

La ddp créée aux bornes des bobines par la précession de l'aimantation transverse, est typiquement de 2 à $50 \mu\text{V}$, et oscille à une fréquence proche de $\omega_0 = 19500 \text{ Hz}$. Elle décroît en un temps T_2^* allant de 0.1 à 60 s . Cette ddp est analysée par un amplificateur à détection synchrone (ADS) numérique fabriqué par *EG&G*, dont la fréquence de référence ω_{ref} est choisie proche de ω_0 . Cet ADS réalise un filtrage fréquentiel avec une constante de temps de $640 \mu\text{s}$, ce qui correspond à une bande passante plus large que celle du circuit de détection. L'ADS délivre un signal de sortie sur deux voies en quadrature. Le signal de sortie de l'ADS est digitalisé par des convertisseurs analogiques numériques de 16 bits et enregistré sur un PC. Différents traitements informatiques sont ensuite appliqués selon les cas.

- Elimination des premiers points : le circuit de détection est saturé pendant les 6 premières millisecondes par le "cross-talk" entre les bobines de détection et les bobines inductrices.
- Transformée de Fourier discrète (FFT *Fast Fourier Transform* [42]) complexe : permet d'obtenir le spectre en fréquence du signal.
- Filtrage fréquentiel. On effectue une FFT pour obtenir le spectre, on repère une zone de fréquences où le signal a été identifié, puis on effectue une FFT inverse uniquement sur

cette plage de fréquences. On obtient ainsi un comportement temporel où les bruits de fréquences éloignées ont été éliminés.

- Elimination des pulses de bruit parasites du signal temporel.
- Autocorrélation : permet de compenser les effets de dérive du champ magnétique pendant les 30 s que durent l'enregistrement d'une FID (*cf.* section I.4.5).

I.4.4 Amélioration du rapport signal sur bruit

Elimination du bruit capté en provenance de sources lointaines

La source principale de bruit étant les parasites radioélectriques captés par l'appareil de détection, on place une troisième bobine, de surface effective égale à la somme de celles des deux autres, mais en opposition. Ce procédé est décrit par exemple dans [45]. Le signal capté par les bobines de détection principales est :

$$V_{tot} = V_{Xe} + V_{capté}$$

où V_{tot} est la ddp aux bornes du circuit de détection, $V_{capté}$ est la ddp créée par les parasites radioélectriques seuls aux bornes du circuit de détection principale, et V_{Xe} la ddp créée par la précession de l'aimantation nucléaire. La présence d'une bobine complémentaire permet de détecter :

$$V'_{tot} = V_{Xe} + V_{capté} + V'_{capté}$$

où $V'_{capté}$ est la ddp créée par les parasites aux bornes de la troisième bobine. Les caractéristiques de cette troisième bobine (enroulement, dimension et orientation) sont choisies pour que $V'_{capté}$ soit le plus près possible $-V_{capté}$ dans le cas du flux capté d'un champ uniforme. La bobine construite a pour diamètre moyen 66 mm et un enroulement de 284 tours de fil de cuivre émaillé ; elle est placée parallèlement aux autres bobines, à 75 mm de la cellule (fig. I.8).

A partir d'une source connue de signal radiofréquence (une bobine parcourue par un courant de fréquence 20 kHz) et situé à une distance suffisante, on constate que le signal capté par les bobines de détection peut être réduit d'un facteur 15 par la mise en place de cette "contre-bobine". Ainsi on montre que la "contre-bobine" est particulièrement efficace pour éliminer le flux capté par les bobines principales de détection, émis par les sources lointaines de rayonnement. Cette efficacité repose sur le fait que le champ magnétique émis par des sources lointaines possède de faibles variations spatiales à l'échelle des bobines de détection. Cependant, la mise en place d'une contre-bobine n'a pas immédiatement permis de réduire le bruit capté, car une bonne partie des parasites est :

- soit émise par les appareils électriques de l'expérience, qui sont une source proche de rayonnement radiofréquence ;
- soit émise à distance importante et captée non pas par les bobines de détection elles-mêmes, mais par des boucles de masse dans le circuit de détection.

Lutte contre le bruit émis par les sources de radiofréquence proches, et le bruit capté par les boucles de masse.

Nous pensons que les boucles de masse présentes dans le dispositif de détection ont été une source de bruit importante. Ces boucles de masse proviennent de multiples connexions entre les masses des différents appareils de détection, elles sont autant de circuits fermés, capables de capter le rayonnement électro-magnétique : elles sont ainsi parcourues par des courants parasites, qui créent des différences de potentiel néfastes à la détection. Pour une description détaillée de ces boucles de masse et des moyens de les éviter, on se reportera par exemple à [43]. Pour notre expérience, de nombreux essais d'interconnexion entre les différents éléments qui constituent l'expérience (appareils électriques, spectroscope RMN, terre...) ont été effectués. La configuration optimale obtenue par tâtonnements a permis d'améliorer d'un facteur 2 le rapport signal sur bruit.

Parmi les différents appareils électriques, l'alimentation du laser s'est révélée être la principale source de bruit et a dû être coupé pendant les mesures RMN sur le liquide, de même pour l'écran de l'ordinateur qui pilotait le système. La commutation du système de refroidissement (arrêt ou déclenchement du courant de 1A dans les fils résistifs utilisés pour ajuster la température de l'azote gazeux (fig. I.5) provoquent des surtensions très brèves (< 1 ms), qui ont été éliminées pendant le dépouillement des résultats.

Malgré tous ces efforts, le bruit capté par les bobines n'a pu être réduit au niveau du bruit Johnson correspondant à l'impédance du circuit de détection. L'amplitude du bruit Johnson en tension est donnée par la formule :

$$\frac{V_J^2}{\Delta f} = 4kTQ^2R \quad (\text{I.3})$$

où V_J est l'amplitude en tension du bruit Johnson, Δf la bande passante du circuit de détection, R sa résistance, Q sa surtension, k la constante de Boltzmann et T la température en Kelvin. Pour l'expérience présentée ici, on a $\Delta f = 1300$ Hz, $Q = 15$, $R = 100 \Omega$, $T = 300$ K (bobines à l'extérieur du systèmes de refroidissement), ce qui donne une amplitude de bruit Johnson $V_J = 703$ nV. Or une moyenne RMS sur un échantillon typique de bruit donne 910 nV, soit environ 30 % de plus.

Une plage fréquentielle d'un spectre de bruit typique est présenté sur la figure I.10 en unités

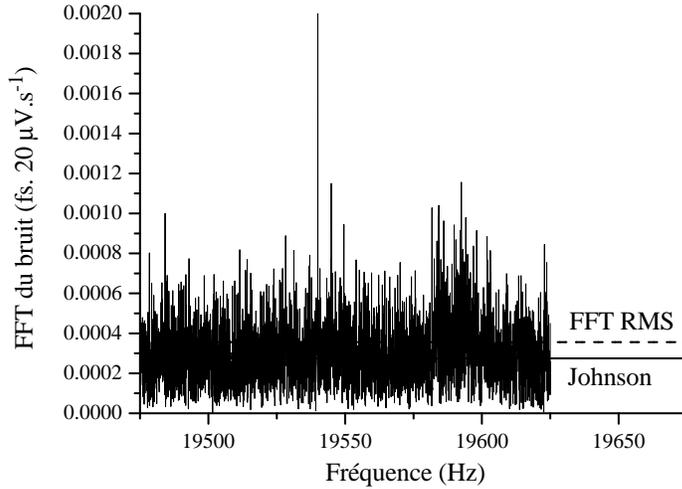


FIG. I.10 – Exemple de spectre de bruit obtenu par transformée de Fourier discrète (FFT) avec le circuit de détection. Le bruit Johnson calculé pour le circuit de détection est indiqué en trait pointillé. La valeur RMS du signal mesuré est en trait plein. Les deux valeurs sont très proches.

arbitraires. La moyenne RMS de la FFT est tracée en trait plein, ainsi que la valeur RMS attendue pour le bruit Johnson, 30% plus faible, en trait pointillé. On voit sur la figure que le bruit n'est pas un bruit blanc, certaines plages de fréquence ayant un poids plus grand que d'autres. De plus des pics apparaissent dépassant largement la ligne de base. Les positions de ces plages de bruit spécifiques ne sont pas reproductibles pour la plupart, mais sont à peu près stable pendant une série de mesure. Ainsi il a été possible de les éviter pour effectuer les mesures RMN.

Augmentation du signal capté

Plusieurs tentatives ont été faites pour augmenter le signal capté. Passer à du xénon enrichi en ^{129}Xe a permis de multiplier par 4 le signal capté par les bobines pour une polarisation donnée. Cependant, cette augmentation de signal est réalisée grâce à une multiplication par 4 de la densité d'aimantation. Ainsi cela n'améliore pas le signal à densité d'aimantation donnée. Habituellement, rapprocher les bobines détectrices au maximum de l'échantillon à étudier permet d'augmenter le signal pour un niveau de bruit fixe. Ainsi, comme dans [11], un enroulement en forme de U a été placé contre la cellule. Dans cette configuration, le plan médian de la bobine se trouve à une distance de 3 mm de celui du U du xénon liquide. Cet enroulement est

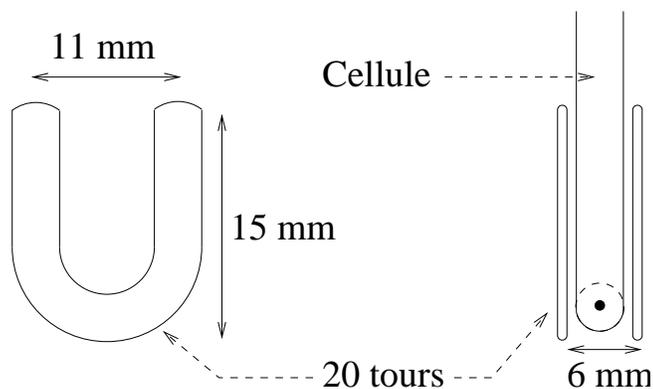


FIG. I.11 – Schéma des bobines de proximité, ajoutées au plus près de l'échantillon de xénon liquide, à l'intérieur du tube Dewar

présenté sur la figure I.11. Chaque U comporte 20 tours, pour une résistance de l'ordre de 1Ω à température ambiante. Les deux U sont placés à l'intérieur du tube Dewar, et sont donc à 165 K.

Contrairement aux attentes, la mise en place de ces bobines a plutôt dégradé le rapport signal sur bruit. Nous avons alors tenté de réaliser un filtrage électrique et d'augmenter le signal perçu en augmentant la surtension (très basse) pour les bobines de la figure I.11. Pour cela on a rajouté une bobine de haute impédance (4 mH) [11]; la nouvelle surtension obtenue est de $Q = 12.2$. Cette solution a dû être abandonnée car le bruit capté par la bobine supplémentaire, pourtant conçue pour être minimum, dégradait le rapport encore signal sur bruit.

Ces comportements du rapport signal sur bruit sont très différents de ceux observés par Stolz et al. [10] dans l'hélium liquide hyperpolarisé. En effet dans ce dernier cas, le bruit capté par les solénoïdes détecteurs est bien plus faible, probablement car ceux-ci sont placés à l'intérieur du cryostat à paroi métallique qui agit comme une cage de Faraday. De plus l'aimantation étudiée est bien supérieure, du fait de la plus grande polarisation obtenue ($M \sim 50\%$) et du rapport gyromagnétique 3 fois plus élevé dans l'hélium 3.

En conclusion, il semble qu'utiliser les bobines de proximité a effectivement réduit le bruit radiofréquence capté directement par les bobines, mais du fait de la petite taille des bobines, le signal était trop réduit par rapport au bruit résultant du bruit Johnson et des boucles de masse. Rajouter une inductance en série a permis d'augmenter le signal, mais a augmenté le bruit capté. Ainsi les bobines de proximité, d'emploi plus délicat que les solénoïdes de détection à l'extérieur du tube Dewar, ont été abandonnées. Malheureusement, faute de temps, aucune optimisation du bruit résultant des boucles de masses n'a été réalisée avec ces bobines, et améliorer le bruit de cette manière reste éventuellement une option. Construire une cage de

Faraday autour du circuit de détection est également envisageable.

I.4.5 Stabilité du champ

L'observation de signaux aux longs temps de vie (de l'ordre de 30 secondes) dans le liquide met en relief tout défaut de stabilité de champ magnétique. En effet toute dérive du champ magnétique provoque un décalage instantané de la fréquence de précession, qui affecte la forme de la FFT du signal. Or il est apparu que si le champ horizontal a une stabilité satisfaisante, il n'en va pas de même du champ vertical créé (ce fait sera mis en relief au chapitre suivant). La figure I.12(a) montre par exemple une des deux quadratures d'une FID obtenue pour un échantillon de gaz, dans le champ vertical : la variation de la fréquence est visible à l'oeil nu. D'après le graphe de la figure I.12(b), pendant les deux secondes que dure l'enregistrement, la fréquence de précession des spins a varié de 2 Hz, soit une variation du champ de $0.17 \mu\text{T}$ (100 ppm).

On a pu vérifier que cette dérive ne vient pas de l'alimentation du champ statique, dont la stabilité est meilleure que 0.1 mA (50 ppm). Il semble que ces variations soient le fait de variations de l'environnement magnétique du laboratoire. Pour limiter au maximum ces dérives, les mesures systématiques de l'évolution de l'aimantation dans le liquide ont été faites après 1h00 du matin. Cela a permis de réduire à environ 1 Hz sur 30 s les effets de dérive du B_0 sur la fréquence de précession du xénon.

Cependant, le résultat n'était pas complètement satisfaisant. Un traitement informatique du signal a permis d'améliorer artificiellement la stabilité apparente du champ, selon la méthode suivante. On repère le pic fréquentiel le plus intense correspondant au signal du xénon, et on réalise un filtrage fréquentiel autour de ce pic. La fenêtre temporelle d'étude est alors divisée en un nombre donné d'intervalles (typiquement 16) et des corrélations sont calculées pour le signal filtré entre ces intervalles dans le but de tenter de suivre la dérive de la fréquence principale. On obtient alors une loi d'évolution de la fréquence principale en fonction du temps, loi d'évolution qui est retranchée à tout le signal pour annuler au premier ordre l'effet de la dérive de champ. On trace alors le nouveau spectre obtenu.

Le résultat d'un tel traitement est illustré sur la figure I.12(b) qui compare les spectres pour le signal brut et traité ("autocorrélé"). L'autocorrélation a permis de réduire d'un facteur 2 environ la largeur à mi-hauteur du pic. De plus la diminution de largeur s'accompagne d'une augmentation de l'amplitude maximum, permettant une meilleure émergence du signal face au bruit. Ces deux effets permettent un meilleur pointé pour le relevé des fréquences. Il est à noter que si l'autocorrélation perturbe la fréquence absolue d'un pic (de toute façon inaccessible à

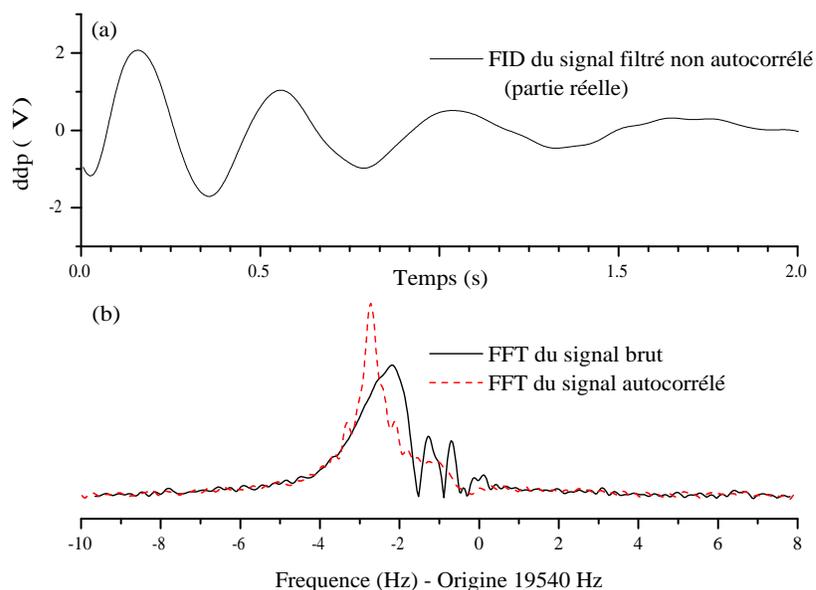


FIG. I.12 – (a) : Variation temporelle filtrée d’une des quadratures de la FID dans le gaz polarisé pour un champ vertical. La fluctuation de fréquence est visible à l’oeil nu. (b) spectre en fréquence correspondant au même signal (trait plein) et spectre résultant de l’autocorrélation. L’autocorrélation a permis de réduire d’un facteur 2 la largeur à mi-hauteur, et d’augmenter l’amplitude maximum, permettant au signal de mieux émerger du bruit.

cause de la dérive du champ), elle conserve les différences de fréquence entre pics.

Conclusion

Nous avons donc décrit dans ce chapitre l’ensemble des dispositifs expérimentaux qui ont permis l’étude par RMN de certains aspects de l’évolution de l’aimantation dans le xénon liquide hyperpolarisé. Les points faibles de ce dispositif ont été indiqués, et voici quelques améliorations possibles. Il est tout d’abord envisageable d’améliorer la polarisation obtenue en tirant un meilleur parti du laser pompe, soit en l’asservissant par une cavité externe (à condition que ce soit possible), soit en élargissant par pression la raie d’absorption du Rb. On a montré que ce dernier procédé était difficilement adaptable à un tube en U scellé. Cela pourrait en revanche accompagner la mise en place d’un système de polarisation à circuit ouvert. Sur le plan de la détection RMN, nous pensons que l’utilisation d’une bobine locale doit permettre

d'améliorer le rapport signal sur bruit à condition de trouver les bons paramètres pour cette bobine, les paramètres que nous avons choisis s'étant révélés inadaptés. Si le couplage entre le système de détection et l'aimantation du liquide est trop fortement augmentée, un dispositif de réduction du radiation damping devra vraisemblablement être implémenté [46, 47]. On peut également envisager la fabrication d'une cage de Faraday autour de l'expérience pour limiter le bruit capté. Les fluctuations du champ magnétique se sont avérées un handicap pour l'étude des fréquences de précession (*cf.* chapitre 2, section II.2) ; leur élimination serait donc une des principales améliorations à apporter. On peut envisager pour cela un dispositif d'asservissement du champ magnétique à base d'une mesure locale par sonde à effet Hall sensible et d'une boucle de rétroaction sur l'alimentation de bobines de compensation de champ.

Malgré quelques points faibles, le dispositif présenté ici a rempli sa fonction en permettant de mesurer le comportement de l'aimantation du xénon liquide polarisé. Voyons comment se déroule une prise de mesures expérimentale typique. On commence par préparer un échantillon de xénon liquide hyperpolarisé, obtenu par polarisation du xénon gazeux et liquéfaction rapide. Puis on effectue sur ce liquide polarisé, pendant un temps donné, une série de basculements successifs de l'aimantation, en enregistrant après chaque impulsion de basculement le signal RMN créé par la précession libre de l'aimantation transverse. L'enregistrement d'un point peut durer de 0.1 s à 30 s selon la durée de vie attendue pour le signal. On prend garde d'espacer suffisamment les basculements successifs, afin de pouvoir supposer que l'aimantation transverse résultant d'un basculement ne perturbe pas l'évolution de l'aimantation des basculements suivants (de quelques secondes à 1 minute entre les impulsions, selon la durée de vie du signal). On verra que la densité d'aimantation décroît avec le temps et les basculements successifs, ainsi le nombre de points qu'il est possible d'enregistrer pendant une mesure dépend de la valeur des angles de basculement et du temps écoulé. On dispose donc d'un certain nombre d'enregistrements de signaux RMN, dont les caractéristiques sont étudiées au chapitre suivant.

Chapitre II

Résultats expérimentaux pour des tubes en U de xénon hyperpolarisé

Introduction

Le chapitre précédent était dédié à la description détaillée du dispositif expérimental permettant l'étude par RMN de certains aspects de l'évolution de l'aimantation dans le xénon liquide hyperpolarisé. On dispose donc d'un certain nombre d'enregistrements de signaux RMN, qui traduisent l'évolution de l'aimantation transverse après une impulsion de basculement. Ce chapitre est consacré à l'étude de ces signaux RMN, le but étant d'extraire de ces signaux des informations sur la dynamique de l'aimantation transverse : des propriétés temporelles (comme le temps de vie de l'aimantation transverse) ou spectrales (comme des fréquences de précession). Cette dynamique a été étudiée essentiellement en fonction de trois paramètres, qui sont la densité d'aimantation, mesurée par la fréquence dipolaire F_{dip} (*cf.* infra), l'angle de basculement α , et l'orientation du champ (V, HT ou N, *cf.* chapitre 1, figure IV.12).

Nous exposons dans ce chapitre les résultats relatifs à la dynamique de l'aimantation. Après un bref rappel sur l'intensité des couplages dipolaires dans les systèmes polarisés, nous présentons dans une première section en quoi l'évolution de l'aimantation dans le xénon liquide hyperpolarisé est différente de celle des systèmes où la densité d'aimantation est moins importante (du gaz hyperpolarisé par exemple) ; nous décrivons qualitativement des traits marquants de la dynamique du liquide hyperpolarisé, qui se traduisent essentiellement par un comportement particulier des fréquences de précession et du temps de vie de l'aimantation transverse. Dans une deuxième section, nous détaillons une étude systématique des fréquences de précession en fonction de différents paramètres dans le cas de petits angles de basculement. Les deux sec-

tions suivantes sont consacrées à l'étude des temps de vie, pour de petits angles de basculement puis pour des angles de 90°. Enfin, nous présentons quelques compléments à cette étude avant de conclure. La présentation des résultats obtenus est enrichie tout au long de ce chapitre de comparaisons avec des modèles numériques ainsi qu'avec d'autres systèmes hyperpolarisés.

Intensité des couplages dipolaires

On a vu au chapitre d'introduction que le bon paramètre pour caractériser l'intensité des effets dipolaires était la *fréquence dipolaire*, notée F_{dip} et dont on rappelle ici l'expression :

$$F_{dip} = (\gamma/2\pi)\mu_0\mu_nNM,$$

où $\mu_n = \gamma\hbar/2$ est le moment magnétique des noyaux de xénon, γ est le rapport gyromagnétique exprimé en $\text{rad.s}^{-1}.\text{T}^{-1}$, N la densité atomique de ^{129}Xe , M la polarisation et μ_0 la perméabilité magnétique du vide. On rappelle également que ce paramètre peut être considéré comme la fréquence à laquelle précéderait un moment magnétique nucléaire sous la seule influence du champ dipolaire créé par ses voisins dans une flaque infinie de liquide aimanté orientée perpendiculairement à la direction de l'aimantation [16], c'est à dire la géométrie où ce champ dipolaire est maximal. On a vu que lors de l'étude de l'évolution de l'aimantation par RMN, on commence par basculer l'aimantation purement longitudinale d'un angle α dans le plan transverse. Ceci peut alors poser un problème de définition de F_{dip} . Nous avons par la suite fixé la définition de F_{dip} comme la fréquence dipolaire d'avant le basculement de l'aimantation. La fréquence dipolaire ainsi définie est parfois appelée fréquence dipolaire initiale. Nous n'avons pas choisi d'attribuer un signe à F_{dip} , qui est toujours considérée comme positive, quelque soit l'orientation de la polarisation.

Rappelons ici quelques valeurs des constantes physiques. Pour le xénon 129 :

$$\gamma = 0.73995 \times 10^8 \text{ rad.s}^{-1}.\text{T}^{-1} = 11.777 \text{ MHz}.\text{T}^{-1} \quad (\text{II.1})$$

$$\mu_n = 3.90 \times 10^{-27} \text{ J}.\text{T}^{-1} \quad (\text{II.2})$$

Ces valeurs peuvent être comparées à celles pour l'hélium 3 :

$$\gamma_{He} = 2.67 \times 10^8 \text{ rad.s}^{-1}.\text{T}^{-1} = 32.4 \text{ MHz}.\text{T}^{-1} \quad (\text{II.3})$$

$$\mu_{nHe} = 10.8 \times 10^{-27} \text{ J}.\text{T}^{-1} \quad (\text{II.4})$$

Quelques ordres de grandeur de cette fréquence dipolaire qu'il est utile de connaître pour la suite :

- Dans le **xénon gazeux enrichi** à 165 K, polarisé à 6 % et sous une pression de 600 mbar (donc en dessous de la pression de vapeur saturante pour cette température), $N = 26 \times 10^{24}$ atomes.m⁻³ et donc $F_{dip} = 0.092$ Hz.
- Dans le **xénon liquide enrichi** à 99 % en ¹²⁹Xe, à 165 K, $N = 1.37 \times 10^{28}$ atomes.m⁻³. Pour une polarisation M de 0.01 (soit 1 %), $F_{dip} = 7.90$ Hz. Dans le cadre de notre expérience sur le xénon liquide enrichi F_{dip} est compris entre 1 Hz et 45 Hz. On retient : $F_{dip} = 790 \times M$ Hz.
- Dans un mélange **liquide d'hélium 3 et d'hélium 4** tel que celui utilisé dans [10] où $T \sim 1.1$ K, on a : $F_{dip} = 9.4 \times xM$ kHz, où x est la concentration en hélium 3, qui est comprise entre 3.2 % et 14 %. La polarisation M maximale étudiée est 30 %, ainsi F_{dip} a une valeur typique comprise entre 80 et 400 Hz. Ces grandeurs plus élevées s'expliquent à la fois par la meilleure polarisation obtenue sur l'hélium 3 par la méthode utilisée, et le rapport 3.6 entre les rapports gyromagnétiques, qui donnent un rapport 13 pour F_{dip} à polarisation et densité atomique données.
- Dans des films verticaux d'**hélium 3 liquide pur** à $T = 0.5$ K, $F_{dip} = 7.2 \times M$ kHz des F_{dip} de 50 Hz à 2000 Hz ont pu être étudiées [17].

II.1 Présentation liminaire des résultats

L'objectif de cette section est de présenter des résultats qualitatifs marquants de la dynamique de l'aimantation du xénon liquide hyperpolarisé dans un tube en U. Pour mettre en valeur l'aspect spectaculaire des effets dipolaires sur cette dynamique, nous commençons par présenter des résultats dans un milieu où ces effets sont considérés comme complètement négligeables, le xénon gazeux hyperpolarisé. Puis nous présentons les aspects marquants de la dynamique du xénon liquide hyperpolarisé, qui sont mis en évidence tout d'abord pour l'orientation verticale (V) du champ magnétique statique. Ces effets marquants se manifestent à la fois dans la représentation temporelle ("FID") du signal RMN, et dans sa représentation spectrale ("FFT"), que nous présentons successivement. Enfin nous montrons comment la dynamique est qualitativement modifiée lorsque l'on change l'orientation du champ magnétique pour les directions HT et HN. Les études systématiques et quantitatives de ces effets marquants seront présentées dans la section suivante.

II.1.1 Signal de précession dans le xénon gazeux hyperpolarisé

Dans le xénon gazeux, même fortement polarisé, la densité d'aimantation reste assez faible pour que la fréquence dipolaire soit très inférieure aux différences de fréquences de précession induites par les inhomogénéités du champ magnétique appliqué sur l'étendue de la cellule. En effet dans une cellule de xénon gazeux enrichi polarisé à hauteur de 6 % et à $T = 165$ K, on a vu que F_{dip} vaut environ 0.01 Hz. Ce nombre est faible devant les différences de fréquences minimales induites par l'inhomogénéité de notre champ magnétique, qui sont de 2.2 ± 1 Hz pour une inhomogénéité de champ de $(1.4 \pm 0.4) \times 10^{-4}$ mT cm⁻¹ sur une cellule de 1 cm.

Nous verrons par la suite, au chapitre 4 section IV.3, que dans ce cas la décroissance du signal RMN est entièrement dominée par les effets de ces inhomogénéités ; ainsi, pendant cette décroissance, la distribution d'aimantation peut être considérée comme une distribution de moments magnétiques indépendants soumis au seul champ magnétique inhomogène appliqué. On note que l'inhomogénéité du champ magnétique est estimée en ordre de grandeur par des calculs théoriques sur la géométrie des bobines utilisées à 1.5 ± 0.5 Hz / cm. D'autre part, l'évolution temporelle de l'aimantation transverse dans ce cas est indépendante de l'angle de basculement et de la densité d'aimantation.

La figure II.1 montre des exemples d'évolution temporelle du signal électrique créé dans le circuit de détection par l'aimantation transverse dans le gaz polarisé. Ces signaux RMN ont été obtenus l'un en présence des seules inhomogénéités résiduelles du champ magnétique (1.5 ± 0.5 Hz/cm) l'autre en présence d'un gradient de champ appliqué de valeur 4.3 ± 0.2 Hz/cm, valeur calculée à partir de la géométrie des bobines de gradient. La cellule utilisée est une cellule sphérique de diamètre interne 12 mm, tapissée de revêtement DMDCS, remplie de xénon gazeux enrichi, à la température de 165 K,

On cherche à comparer ces signaux RMN avec des calculs théoriques permettant de simuler la décroissance de ce signal dans le cas d'une distribution de moments indépendants. Le détail de ces calculs peut être trouvé par exemple dans [39] ou [40]. On peut y voir en particulier que le temps de décroissance du signal RMN est une mesure du temps nécessaire à ces moments magnétiques pour se déphaser de manière significative, temps qui dans le cas de moments indépendants est relié directement à l'inhomogénéité du champ.

Pour une sphère de gaz suffisamment dense pour négliger la diffusion (c'est le cas), uniformément aimantée, de rayon R exprimé en cm, dans un gradient de champ magnétique selon un axe quelconque g exprimé en Hz/cm, pour une fréquence de Larmor f_L (en Hz), l'amplitude

$S(t)$ du signal créé dans les bobines est telle que :

$$S(t) \propto \left| \int_{-1}^1 dx R^2(1-x^2)e^{2i\pi(f_L+g.Rx)t} \right| \quad (\text{II.5})$$

$$\propto \frac{3}{(2\pi.g.R.t)^2} \left| \frac{\sin(2\pi.g.R.t)}{2\pi.g.R.t} - \cos(2\pi.g.R.t) \right|. \quad (\text{II.6})$$

Les formes des FID calculées selon la formule II.5 pour une sphère de la taille de la cellule, pour des gradients de 1.7 Hz/cm et 4.1 Hz/cm, sont présentées en trait pointillé sur la figure II.1. L'accord entre formes calculées et mesurées des signaux est bon dans l'ensemble : le début de la décroissance est bien approché par les FID théoriques. L'accord est meilleur dans le cas du gradient de 4.1 Hz que dans le cas du gradient de 1.7 Hz, où les formes calculées et mesurées sont en accord sur une partie plus réduite de la décroissance. Les désaccords peuvent provenir de la forme imparfaitement sphérique des cellules de gaz, de l'influence du mouvement des atomes, ou plus vraisemblablement de la variation non linéaire des inhomogénéités résiduelles du champ magnétique. La valeur d'amplitude du gradient 4.1 ± 0.1 Hz a été obtenue par ajustement de ce paramètre libre sur la FID mesurée, ajustement réalisé par la méthode des moindres carrés sur la plage de temps [0 s, 0.2 s]. Cette valeur est en bon accord avec la valeur attendue du gradient appliqué (4.3 ± 0.2 Hz/cm).

La FFT correspondant à l'évolution de l'aimantation dans le gaz en l'absence de gradient appliqué est tracée sur la figure II.2. Ce spectre est constitué d'une seule raie, centrée sur la fréquence de Larmor. La largeur à mi-hauteur est d'environ 0.9 Hz. Enfin ce fait n'est pas illustré dans le présent travail, mais nous avons vérifié que conformément aux attentes, la dynamique dans le xénon gazeux est indépendante de l'angle de basculement α de l'aimantation initiale et de la fréquence dipolaire F_{dip} .

D'autre part, un autre temps caractéristique de l'évolution de l'aimantation est le temps de relaxation de l'aimantation longitudinale ou T_1 , que l'on envisagera dans la dernière section de ce chapitre (II.5). Le T_1 typique observé dans des cellules de gaz est $T_1 \simeq 20$ min à température ambiante.

II.1.2 Aspects marquants de l'évolution temporelle du signal de précession dans le xénon liquide hyperpolarisé

Les propriétés du signal de précession observées dans le xénon liquide hyperpolarisé sont très différentes de celles observées dans le gaz. Le travail réalisé ici est le premier à mettre en évidence dans le xénon liquide les propriétés d'instabilités et de spectral clustering, deux conséquences des effets dipolaires que nous développons ici. Les résultats expérimentaux ont

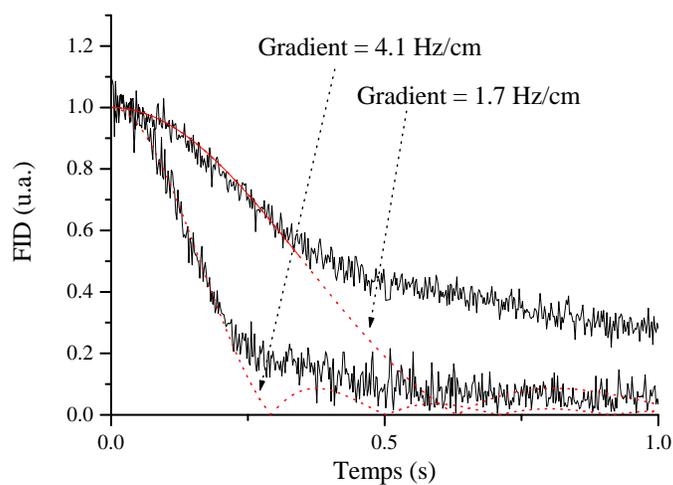


FIG. II.1 – Comparaison entre signal mesuré (trait plein) et signal calculé (trait pointillé) de la précession libre de l'aimantation dans le gaz polarisé. Le signal mesuré correspond dans un cas aux inhomogénéités résiduelles estimées à 1.5 ± 0.5 Hz/cm, dans l'autre cas à un gradient appliqué estimé à 4.3 ± 0.2 Hz/cm (voir texte). Le signal calculé correspond à des gradients appliqués de 1.7 et 4.1 Hz/cm. La valeur 4.1 ± 0.2 Hz/cm résulte d'un ajustement par la méthode des moindres carrés. Elle est compatible avec la valeur attendue du gradient appliqué, qui vaut 4.3 ± 0.2 Hz/cm et les courbes correspondantes sont en bon accord. L'accord moins bon pour les inhomogénéités résiduelles souligne vraisemblablement le fait que ces inhomogénéités ne se traduisent pas par un gradient de champ.

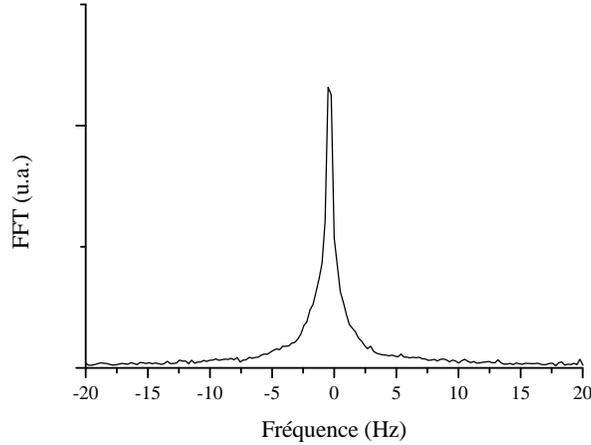


FIG. II.2 – FFT correspondant à l'évolution de l'aimantation dans une sphère de gaz en l'absence de gradient appliqué.

été publiés [48] et l'article correspondant est joint en annexe. Depuis, d'autres études ont été réalisées dans d'autres groupes [5].

Nous présentons qualitativement à partir de deux exemples certains effets du spectral clustering et des instabilités de précession, deux conséquences des champs dipolaires que nous avons mises en évidence dans le xénon liquide et que nous étudions en détail dans ce travail. Nous commençons par décrire certains effets sur le signal RMN dans sa représentation temporelle. Les conséquences sur le signal en représentation spectrale seront décrites ultérieurement.

Le premier exemple choisi est le xénon enrichi contenu dans le tube en U de la cellule 17 (décrit au chapitre précédent) pour une fréquence dipolaire initiale $F_{dip} = 34.1$ Hz. L'aimantation évolue librement dans un champ vertical (direction V), sans gradient appliqué, après un angle de basculement de 6.5° . La figure II.3 présente l'évolution temporelle du signal RMN obtenu dans ce cas. Les données présentées ont fait l'objet d'un filtrage fréquentiel, ce qui élimine le bruit de fréquence éloignée de la plage de fréquences de précessions de l'aimantation (*cf.* chapitre précédent, section I.4.3).

Le trait le plus marquant est la longue durée de vie du signal : 12.5 % de l'amplitude initiale est encore présente 10 s après le basculement. Ce temps de vie est bien supérieur à celui que l'on pourrait attendre en tenant compte uniquement des inhomogénéités du champ comme c'est le cas dans le gaz (*cf.* infra). De plus on observe le battement de plusieurs fréquences de précession, battement qui se traduit par des oscillations de l'amplitude du signal nettement supérieures à l'amplitude du bruit (pour les temps allant de 1 s à 8 s). Ces deux effets, longue durée de vie

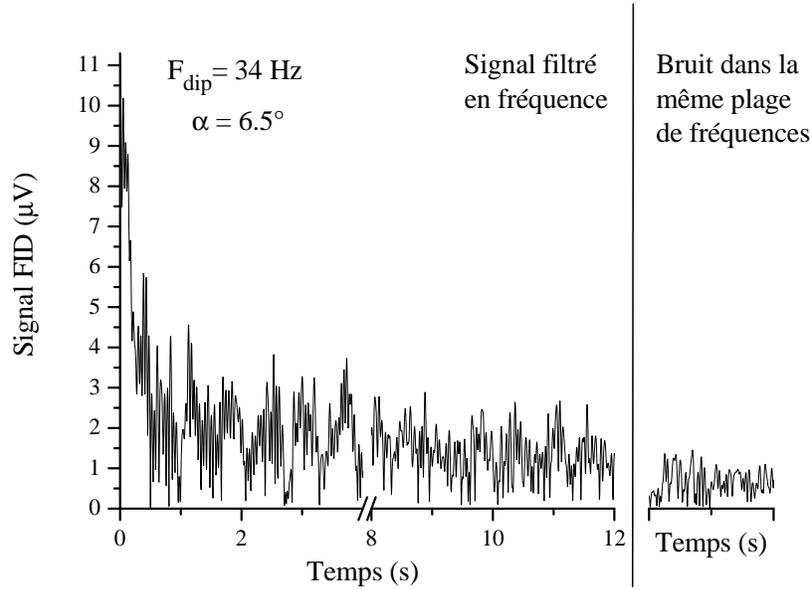


FIG. II.3 – Amplitude du signal de précession dans le liquide pour $F_{dip} = 34.1 \text{ Hz}$, un angle de basculement de 6.5° , et un champ magnétique de direction verticale V .

et présence de plusieurs fréquences, sont des conséquences du spectral clustering, qui seront mieux comprises par la suite. On remarque également sur la figure II.3 que la moitié du signal initial est perdue après environ 0.2 s. Cela met en évidence un comportement complexe de la dynamique de l'aimantation, capable d'engendrer un signal dont la moitié meurt en 0.2 s alors qu'une partie survie pendant un temps supérieur à 10 s.

On peut de plus observer des formes de signal variant fortement avec l'angle de basculement et la densité d'aimantation initiale. Par exemple sur la figure II.4, les conditions de densité d'aimantation initiale et de champ magnétique sont identiques à celles de la figure II.3, mais l'angle de basculement α vaut 90° . Le comportement de l'amplitude du signal est très différent : la forme de la décroissance est différente, une seule fréquence de précession est présente (absence de battement), et le temps de vie est nettement plus faible (95 % du signal a disparu au bout de 0.3 s). On verra par la suite que le temps de vie très court du signal dans ces conditions peut être interprété comme une conséquence de la croissance exponentielle d'inhomogénéités d'aimantation, mettant en évidence l'instabilité de la condition initiale.

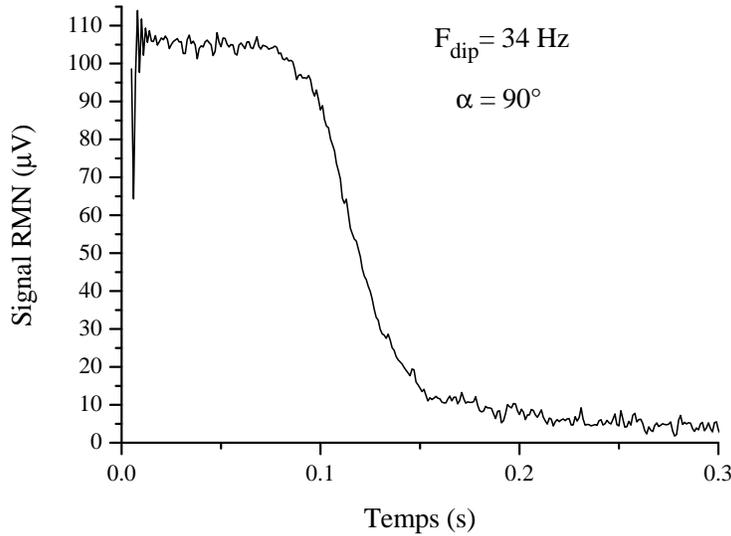


FIG. II.4 – Amplitude du signal de précession dans le liquide pour $F_{dip} = 35$ Hz, un angle de basculement de 90° , et un champ magnétique de direction verticale V.

II.1.3 Quelques spectres du signal de précession pour l'orientation verticale (V) du champ magnétique

Certains aspects des effets dipolaires sont plus faciles à appréhender dans la représentation fréquentielle du signal. Nous les présentons ici, et posons quelques définitions utiles pour la discussion qui suivra.

La figure II.5 présente des exemples de spectres en fréquence de signaux de précession du xénon liquide obtenus pour différents F_{dip} après un angle de basculement $\alpha = 7.9^\circ$ dans un champ de direction V (se référer au chapitre précédent, section I.4.2, pour les définitions des directions du champ vertical). Les spectres présentés sur cette figure diffèrent de ceux obtenus pour la cellule de gaz : au lieu d'une raie unique dont la largeur ne dépend que de l'inhomogénéité, on peut distinguer sur chacun des spectres de précession deux groupes de raies bien séparées, de part et d'autre de la fréquence de Larmor, et dont la position et la largeur dépendent de la densité d'aimantation. On verra plus tard comment ces paramètres varient également avec l'angle de basculement et l'orientation du champ. L'apparition de ces raies fines et résolues a également été interprétée comme un effet du spectral clustering. Les propriétés de ces spectres sont très similaires à celles observées sur des spectres de précession de mélanges ^3He ^4He [9, 10].

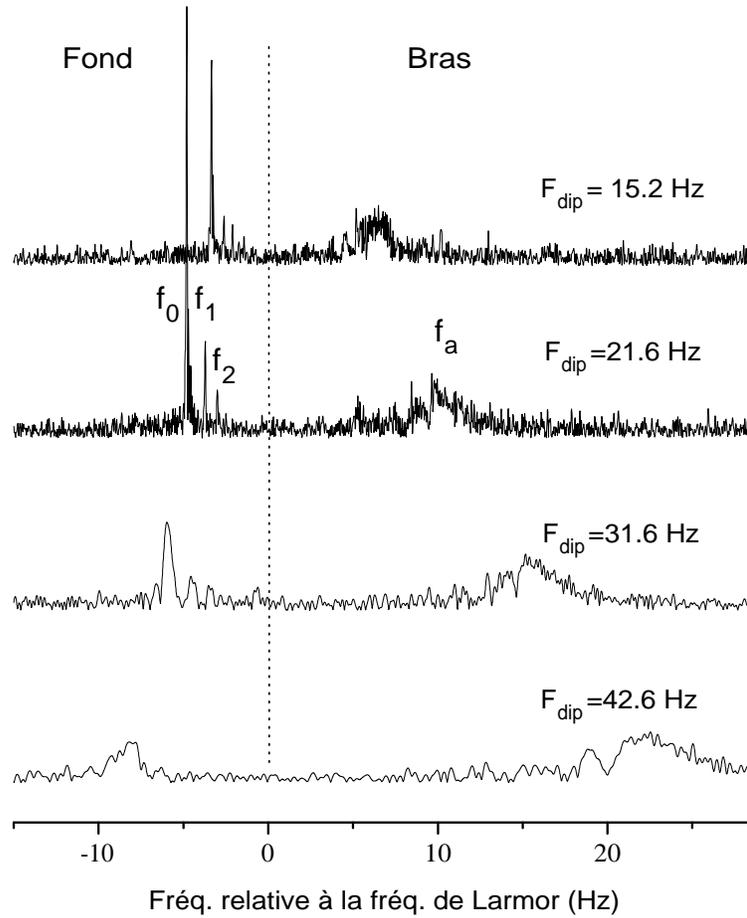


FIG. II.5 – Exemples de spectres en fréquence de signaux de précession du xénon liquide, pour un angle de basculement est 7.9° , dans le champ d'orientation V. L'origine de l'échelle des fréquences (ligne pointillée) est choisie à une fréquence de référence proche (à mieux que 0.5 Hz) de la fréquence de Larmor f_L pour chaque spectre. Cette fréquence de référence est obtenue par ajustement sur la variation de f_0 et f_a avec F_{dip} (cf. infra).

Position des raies

Tous les spectres de la figure II.5 comportent deux groupes de raies, de part et d'autre de la fréquence de Larmor. Grâce à l'application d'un gradient de champ magnétique (*cf. infra*), il a été possible de confirmer que chaque groupe de raies correspond à la précession de l'aimantation dans des zones différentes de la cellule. Dans ces conditions d'orientation de l'aimantation et de direction du champ magnétique, les raies de la partie gauche des spectres de la figure II.5, de fréquences inférieures à la fréquence de Larmor, correspondent à la zone située dans le fond du tube en U, et les raies de la partie droite de la précession, de fréquences supérieures à la fréquence de Larmor, à la zone des bras du tube en U.

Le groupe de raies correspondant aux bras de la cellule est plus éloigné de la fréquence de Larmor que celui du fond. Sur les spectres présentés, en particulier pour le F_{dip} le plus grand, on peut observer au moins une raie secondaire, qui n'est pas étudiée par la suite. On observe parfois dans ce groupe de raies la présence de deux raies principales de même intensité, une pour chacun des deux bras de la cellule. Ceci apparaît lorsque l'homogénéité du champ magnétique est mal maîtrisée, et que les moments magnétiques des deux bras précessent à deux fréquences légèrement différentes. On note pour la suite f_a la fréquence médiane entre les fréquences des raies les plus intenses de chaque bras. Pour chaque bras, la raie la plus intense est la plus éloignée de la fréquence de Larmor. Pour le groupe de raies situé sur la gauche du spectre (le fond du tube en U), on observe également que la plus intense des raies est aussi la plus éloignée de la fréquence de Larmor ; on note f_0 la fréquence correspondante. Les autres fréquences sont notées $f_1, f_2, f_3 \dots$ en allant de la raie la plus déplacée à la moins déplacée.

Pour les raies des bras et du fond, on peut voir que le décalage de leurs fréquences par rapport à la fréquence de Larmor augmente avec F_{dip} , on verra par la suite que cette dépendance est linéaire. On vérifie sur ces quelques spectres que $f_0 \simeq -F_{dip}/4$ et $f_a \simeq F_{dip}/2$: la précession dans les bras s'effectue à une fréquence f_a environ deux fois plus éloignée de la fréquence de Larmor que f_0 .

Chaque fréquence a pu être attribuée à la précession à la fréquence f_i d'une distribution de moments magnétiques verrouillés en phase, correspondant à un mode solution de l'équation de Bloch en incluant les effets dipolaires [9, 12]. Le principe de ce modèle est décrit au chapitre 3. L'étude systématique des positions des raies, ainsi que la comparaison systématique de ces positions avec celles prédites par le modèle sont décrites dans ce chapitre à la section II.2.

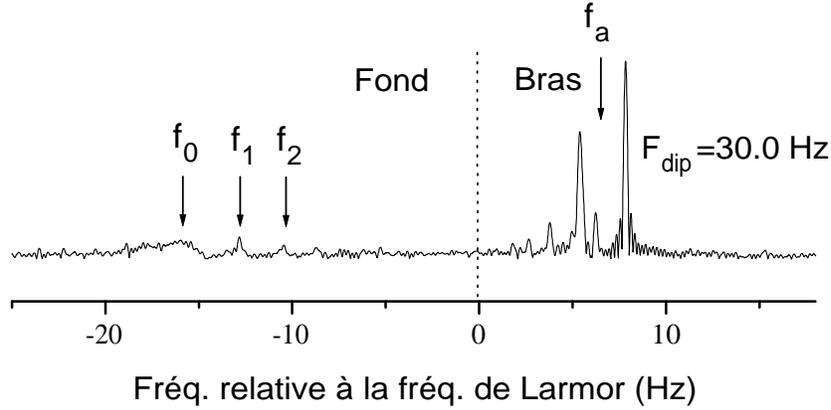


FIG. II.6 – Exemple de spectre du signal de précession pour $F_{dip} = 30.0$ Hz et $\alpha = 7.9^\circ$ dans un champ de direction HT

Largeur des raies

L'autre trait marquant de la figure II.5 sont les largeurs des raies, très différentes selon que l'on considère les bras ou le fond du tube en U, et pouvant varier beaucoup avec F_{dip} . Les raies des bras sont systématiquement les plus larges, correspondant donc aux des temps de vie les plus courts pour le signal. Leur largeur semble dépendre moins de l'aimantation que pour les raies du fond. Les raies du fond du tube sont plus fines, mais leur largeur varie beaucoup en fonction de F_{dip} , de très fines pour $F_{dip} = 15.2$ Hz (50 mHz de largeur à mi-hauteur) à très larges pour $F_{dip} = 42.6$ Hz (9 Hz de largeur à mi-hauteur).

La question se pose de savoir si la différence de temps de vie entre les bras et le fond est due à la différence d'orientation du tube par rapport au champ, ou est une propriété intrinsèque d'un tube semi-U. Une réponse sera donnée par les études dans la direction HT. Une étude systématique des temps de vie en fonction de l'angle et de F_{dip} est également présentée par la suite (*cf.* section II.3).

II.1.4 Spectres du signal de précession dans les deux autres directions de champ magnétique

Champ horizontal HT

La figure II.6 présente un exemple de spectre du signal de précession pour $F_{dip} = 30.0$ Hz et $\alpha = 7.9^\circ$ dans un champ de direction HT (horizontal transverse au U). Pour des raisons de lisibilité et de meilleure compréhension, l'aimantation a été retournée par rapport à celle de la figure II.5 (on présente ici la position en opposition avec le champ magnétique); ainsi sur cette figure, les fréquences du fond se situent à droite et celles des bras toujours à gauche. Un léger gradient horizontal, de 3 ± 0.5 Hz a été appliqué pour montrer la méthode d'attribution des raies : sous l'effet du gradient, la dégénérescence entre les deux bras de la cellule est levée, donnant naissance à deux raies de même intensité (mais de largeurs et amplitudes légèrement différentes); dans le cas où un gradient est appliqué, on note f_a la fréquence médiane de précession des raies les plus intenses des bras.

On voit que le pic à f_0 (à gauche) est deux fois plus loin de f_L que la fréquence médiane des bras (à droite). Cette inversion des rôles du fond et des bras par rapport à la direction V est bien comprise et sera présentée en section II.2. D'autre part, sur la figure II.6, les largeurs des raies se sont clairement inversées entre les bras et le fond par rapport à la figure II.5 : les raies des bras sont les plus fines dans la direction HT, et celles du fond les plus larges. Ceci permet d'affirmer que c'est la direction locale du tube en U par rapport à celle du champ magnétique qui rend la précession plus ou moins stable, et non la différence de forme du tube entre les bras et le fond. Nous verrons par la suite (*cf.* section II.3) que ce trait est confirmé par une étude systématique, mais que nous n'en possédons pas l'explication.

Champ horizontal HN

La figure II.7 présente des exemples de spectre de précession pour un angle $\alpha = 9^\circ$ et trois F_{dip} différents (15, 27 et 40.5 Hz), dans un champ de direction HN, c'est-à-dire horizontale et normale au plan du U. L'orientation de la polarisation est la même sur ces spectres que sur ceux de la figure II.6; la fréquence de Larmor est ici encore ramenée à 0 Hz.

On observe un seul groupe de raies plus ou moins bien résolues, centré autour d'une fréquence proche de $F_{dip}/4$ (et rien à gauche de la fréquence de Larmor). Dans un modèle naïf, toutes les zones de la cellule sont supposées avoir à peu près la même fréquence de précession et il n'est pas possible d'associer des raies à des zones. On constate en outre le même phénomène de fort élargissement des raies avec une augmentation de F_{dip} (*cf.* figure II.7) ou de l'angle de

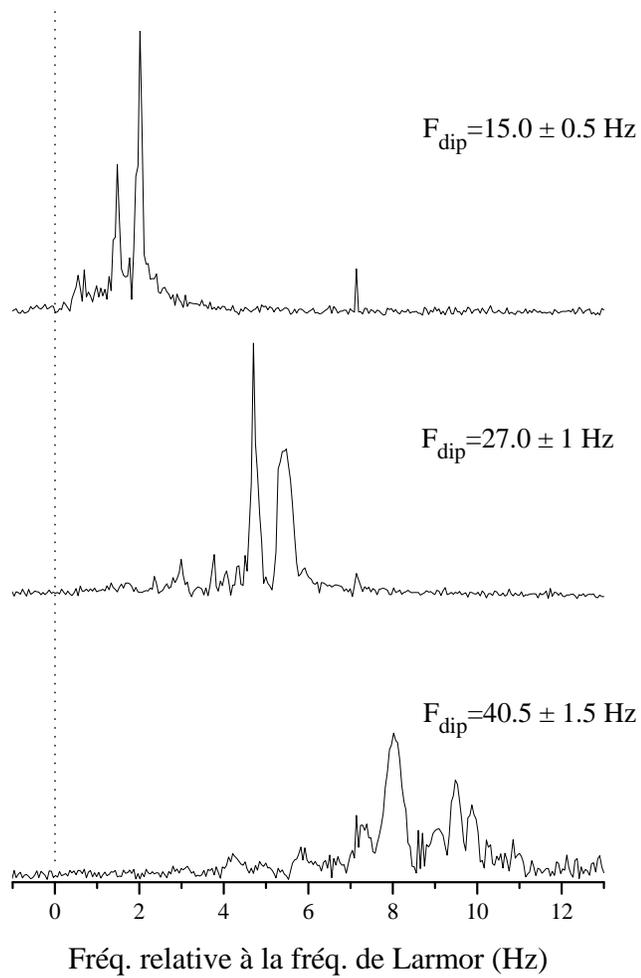


FIG. II.7 – Exemples de spectre de précession pour un angle $\alpha = 9^\circ$ et trois F_{dip} différents, dans un champ de direction HN

basculement (données non présentées). Les ordres de grandeur des largeurs de raies montrent que les raies dans cette direction HN sont à rapprocher des groupes de raies à longue durée de vie des autres directions (raies des bras pour la direction HT et raies du fond pour la direction V).

Il est délicat d'extraire des données quantitatives sur ces spectres. En effet ces données ont été prises à une période de la journée où la stabilité du champ magnétique n'est pas maîtrisée ; de plus l'absence d'un pic bien résolu empêche de réaliser efficacement un recalage en fréquence (*cf.* discussion sur la stabilité du champ, section II.2.1). Nous présenterons néanmoins par la suite en section II.2.4 une méthode basée sur la transformée de Fourier du module qui permet d'extraire des positions relatives de raies et de renseigner sur les largeurs.

Ainsi les premiers exemples de précession de l'aimantation dans le xénon liquide hyperpolarisé ont permis de mettre en évidence les originalités de la dynamique de ces systèmes. L'étude temporelle du signal de précession a permis de mettre en évidence une grande variation des temps de vie : des temps de vie très longs (plusieurs dizaines de secondes) peuvent être obtenus à F_{dip} donné pour un angle de basculement petit, et des temps de vie très courts pour le même F_{dip} après un basculement de 90° . Les temps de vie courts seront interprétés comme un effet d'instabilités qui se développent sous l'effet des champs dipolaires dans les milieux hyperpolarisés.

L'étude spectrale du signal de précession a révélé des structures spectrales complexes pour ce signal. Pour de petits angles de basculement, deux groupes de raies fines et résolues sont visibles, de part et d'autre de la fréquence ce Larmor. Un groupe de raies correspond à la précession dans les bras, l'autre à celle du fond du tube en U. Les positions et les largeurs de ces différentes raies varient en fonction de F_{dip} , de α et de la direction du champ magnétique. Nous présentons dans la section suivante une étude systématique de la position des raies en fonction de ces trois paramètres, et nous montrons que ces positions sont une conséquence d'un effet dipolaire appelé spectral clustering et qu'elles sont quantitativement reproduites par un modèle adéquat. Puis dans la section II.3 nous envisageons les variations des durées de vie des différentes composantes des signaux RMN en fonction de l'orientation de B_0 , de F_{dip} et de α pour α petit (temps de vie que l'on peut relier aux largeurs de raies dans le spectre). Ces variations sont spectaculaires, mais assez mal comprises. Enfin la section II.4 est consacrée à l'étude des temps de vie dans le cas où $\alpha = 90^\circ$, temps de vie très courts interprétés comme une conséquence de la croissance exponentielle d'un germe d'aimantation et révélant l'instabilité de la distribution d'aimantation initiale.

II.2 Etude systématique des positions des raies

Nous présentons dans cette section la dépendance quantitative des positions des raies vis-à-vis de l'orientation de B_0 , de F_{dip} et de α , pour de petits angles de basculement. Ces positions sont comparées à celles prédites par le modèle développé dans [12] et interprétées en terme de spectral clustering : la précession à une fréquence donnée, sans déformation, même en présence d'inhomogénéités de champ, d'une distribution spatiale d'aimantation.

Avant de discuter en détail la position des raies des spectres, nous commençons par étudier préalablement la stabilité temporelle du champ magnétique appliqué, toute variation de ce champ entraînant des variations des fréquences de précession qu'il est important d'évaluer. Puis nous présentons une étude systématique pour les positions dans chacune des orientations du champ magnétique.

II.2.1 Discussion de la stabilité du champ

La fluctuation du champ pendant la durée des mesures est un facteur particulièrement gênant de mesure de la position des raies. Ces variations temporelles apparaissent à deux niveaux. Le champ fluctue pendant l'acquisition d'un point (enregistrement d'une durée de l'ordre de 30s) et aussi pendant la durée de prises de mesures de plusieurs points (série de mesures d'une durée totale de l'ordre de 40 minutes). Les origines possibles de ces fluctuations ont été discutées au chapitre précédent, section I.4.5 ; la méthode de post-traitement des données enregistrées, dite d'autocorrélation, qui a été utilisée pour compenser ces fluctuations du champ, a également été présentée dans cette partie. On y a de plus fait part de différences de stabilité du champ entre les expériences effectuées de jour et de nuit.

Dérive pendant la précession

Dans le champ vertical, la fluctuation du champ magnétique pendant les 30 secondes que dure l'enregistrement d'un signal est de l'ordre de 1 Hz même dans les meilleures conditions d'environnement magnétique, obtenues la nuit après une heure du matin. On a présenté au chapitre précédent une méthode de traitement du signal qui permet de compenser la dérive du champ pendant la durée d'enregistrement d'un point. Cette méthode permet de recalibrer tout le spectre suivant la précession du mode le plus long et le plus intense. Mais cette méthode ne permet de mesurer précisément que des différences de fréquence, puisqu'elle attribue une fréquence arbitraire (à 1 Hz près, dérive moyenne du champ pendant la mesure) au mode de référence. Dans un champ horizontal, nous avons pu constater que cette dérive est bien inférieure

(moins de 0.1 Hz sur 30 s, la nuit également), et aucun recalage en fréquence n'a été nécessaire. L'origine de cette différence de fluctuation n'est pas connue.

Dérive sur l'intervalle de temps que dure une série de mesures

Nous cherchons à étudier les fluctuations du champ à l'échelle temporelle d'une série de mesures (40 minutes). Pour cela, nous avons tracé sur la figure II.8 une variation temporelle de la fréquence de Larmor, telle qu'elle a pu être estimée au cours de deux séries de mesure successives de 40 minutes. L'estimation choisie de la fréquence de Larmor est la valeur $f'_L = 0.672f_0 + 0.328f_a$, qui est la fréquence de Larmor attendue si la précession de l'aimantation suit le modèle pour le tube en U, hypothèse validée plus loin. On note cependant que cette fréquence f'_L est connue à ± 0.5 Hz, à cause des fluctuations du champ sur un point qui limite la précision de pointé absolu d'une fréquence (*cf. supra*). L'origine des fréquences a été fixée de manière arbitraire à 19500 Hz, fréquence de référence de l'ADS.

On constate sur la figure II.8 que la variation du champ prend la forme d'une dérive assez systématique sur 4 à 5 Hz. De plus la présence de l'évolution des deux polarisations opposées ($M-$ et $M+$) permet de confirmer que la dérive observée provient bien de la dérive du champ, et non de coefficients erronés dans l'estimation de la fréquence de Larmor. En effet, si le champ était stable, et les coefficients de f'_L faux, les deux mesures convergeraient vers la même fréquence f_L lorsque la densité d'aimantation tend vers 0 (ce qui est le cas lorsque le temps augmente par relaxation et basculements successifs). D'autre part les sens de convergence (par dessus ou par dessous) seraient opposés pour les polarisations opposées. Nous n'avons pas trouvé d'origine physique à cette dérive. En effet l'explication la plus plausible, une dérive du courant d'alimentation, a été éliminée par mesure de ce courant : sa stabilité est meilleure que 0.1mA, alors qu'une dérive de 4 Hz nécessite une dérive du courant de 0.2 mA.

II.2.2 Positions relatives dans un champ vertical

Nous établissons de manière systématique la variation de la position des modes du fond du tube en U avec la densité d'aimantation mesurée par F_{dip} pour l'orientation verticale du champ magnétique statique. Ceci a pu se faire grâce aux techniques de recalage des spectres, qui permettent de repérer avec une précision satisfaisante les différences de fréquences pour des couples de raies dans les spectres. En revanche, du fait de l'instabilité du champ observée, il est impossible de pointer avec une précision suffisante la valeur absolue des fréquences. Pour comprendre la structure des positions des raies des modes du fond, qui nous intéresse ici, on s'intéresse à des relations entre les fréquences de ces modes (fréquences notées $f_0, f_1, f_2...cf.$

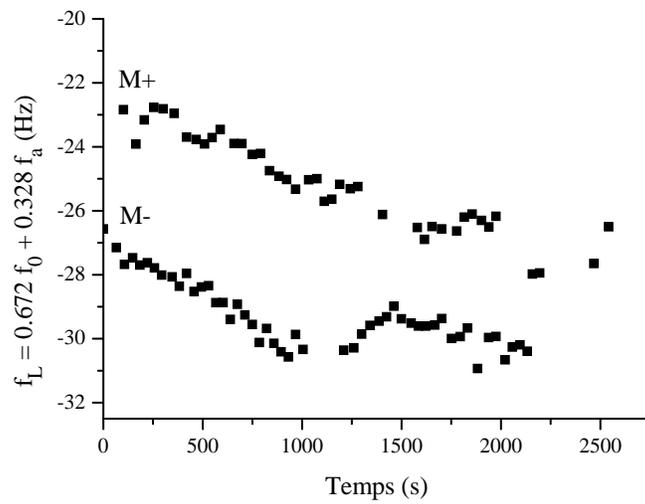


FIG. II.8 – Variation temporelle de la fréquence de Larmor estimée d’après le modèle de positions des raies. $M+$ et $M-$ représentent les deux polarisations opposées de l’aimantation par rapport au champ, respectivement stable et instable. Les barres d’erreurs ont été omises pour la clarté, mais elles sont pour chaque point de ± 0.5 Hz, ce qui est important. Cette incertitude provient des fluctuations du champ à l’échelle de temps d’enregistrement d’un point.

supra). On part de l'hypothèse que chacune de ces différences ($f_0 - f_1$, $f_0 - f_2$...) augmente en valeur absolue avec l'augmentation de F_{dip} , hypothèse que l'on vérifie pour partie ici, en montrant que ces différences sont proportionnelles entre elles, pour partie dans la section II.2.3 où l'on montre (dans le cadre du champ horizontal) qu'une des différences est proportionnelle à une estimation indépendante de F_{dip} . Cette propriété de proportionnalité est également prédite par le modèle du tube en U.

Un exemple de graphe montrant une relation entre certaines différences est présenté sur la figure II.9; il s'agit de $f_0 - f_2$ fonction de $f_0 - f_1$. Deux polarisations sont présentes sur ce graphe. La position stable de l'aimantation (qui correspond en fait à une polarisation négative car γ_{Xe} est négatif) correspond à des différences en fréquence négatives. Les mesures montrent directement une relation linéaire entre les différences; une régression linéaire en forçant un passage par l'origine, pondérée par l'incertitude en chaque point, donne pour la figure II.9 :

$$\frac{f_0 - f_2}{f_0 - f_1} \simeq 1.59 \pm 0.2,$$

où l'incertitude écrite correspond à l'incertitude statistique dérivée de la régression linéaire.

Ce nombre est à comparer à celui prédit par le modèle sur les positions des raies dans un tube en U (*cf.* appendice [REF]). En effet, ce modèle prédit en fonction de F_{dip} toutes les positions relatives à la fréquence de Larmor des raies pour le fond du tube en fonction d'un seul paramètre géométrique, le rapport entre le diamètre intérieur du tube en U et la distance entre les bras, noté a/R . Pour notre expérience, ce paramètre est évalué à 0.054 ± 0.002 (*cf.* chapitre précédent, section I.1.1).

Ce modèle prévoit :

$$f_0 - f_2 = -(0.099 \pm 0.004 \times) F_{dip} \quad (\text{II.7})$$

$$f_0 - f_1 = -(0.060 \times \pm 0.003) F_{dip} \quad (\text{II.8})$$

$$(\text{II.9})$$

$$\text{Soit : } \frac{f_0 - f_2}{f_0 - f_1} = 1.65 \pm 0.05 \quad (\text{II.10})$$

L'incertitude est dûe à l'incertitude sur le paramètre a/R .

On voit ainsi que les valeurs des rapports issus de la mesure et du modèle sont parfaitement compatibles.

II.2.3 Positions absolues dans un champ horizontal HT

Le champ horizontal s'est avéré beaucoup plus stable que le champ vertical, et permet ainsi une étude plus détaillée des positions des raies. Aucun recalage n'a été effectué. Néanmoins, le

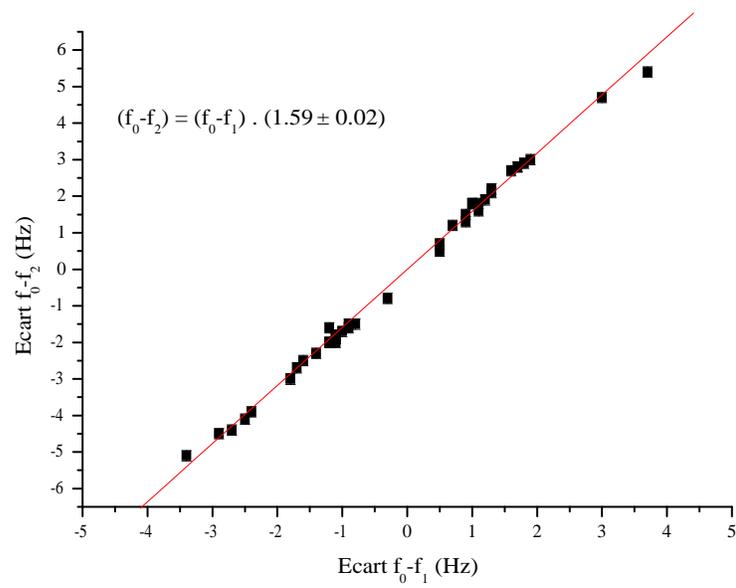


FIG. II.9 – Valeurs mesurées des différences de fréquence $f_0 - f_2$ et $f_0 - f_1$. Leur régression linéaire est tracée en trait continu, et indique un rapport de $1.59 \pm .02$ entre les deux différences. Ce nombre est compatible avec le modèle du tube en U qui prévoit 1.65 ± 0.05 .

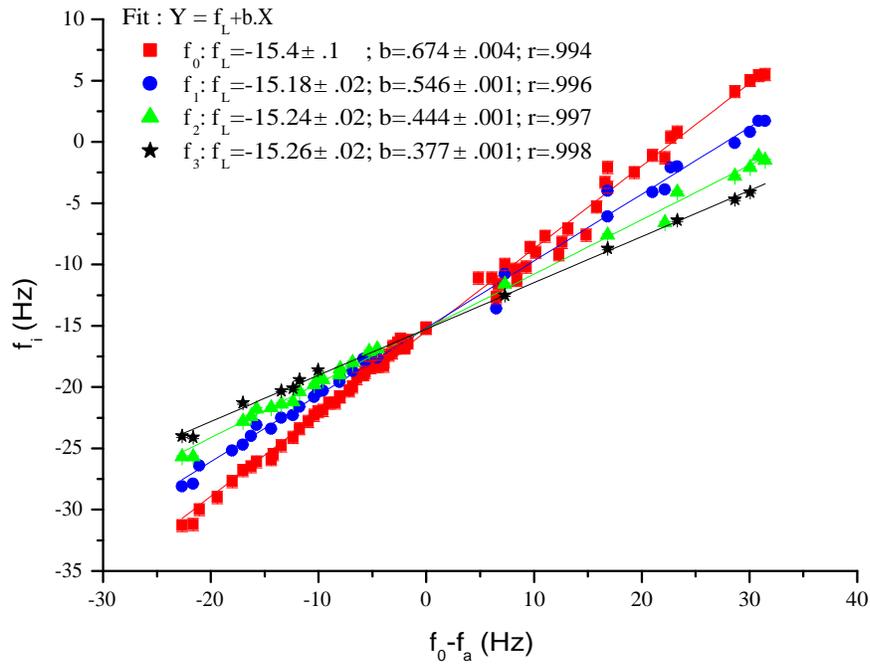


FIG. II.10 – Positions mesurées sans recalage de la position absolue des raies du fond d’un tube en U dans un champ horizontal (symboles). Les barres d’erreur sont de l’ordre de la taille des symboles. Les lignes continues correspondent aux meilleures approximations par régression linéaire. L’origine des fréquences est la fréquence de référence de l’ADS : 19530 Hz.

pointage des positions des raies du fond, qui nous intéressent ici, est rendue plus difficile par le fait que ces raies sont larges. Globalement, l'attribution d'une fréquence absolue à chacune des raies est bien meilleure qu'en champ vertical. Sur la figure II.10 sont repérées les positions des fréquences de trois à quatre raies du groupe de raies du fond du tube en U en fonction de l'écart $f_0 - f_a$ entre les bras et le fond. Dans ce graphe, l'aimantation stable correspond à $f_0 - f_a < 0$.

On constate sur cette figure que lorsque F_{dip} tend vers 0, c'est-à-dire $f_0 - f_a$ tend vers 0, toutes les positions des fréquences convergent linéairement vers une fréquence unique, repérée à 0.3 Hz près comme étant -15.2 Hz. C'est un indice que la fréquence de Larmor est stable au cours de cette expérience et vaut cette valeur. Cela a pu être vérifié par la méthode présentée en figure II.8 appliquée à ces données : la fréquence de Larmor est stable à -15.2 ± 0.5 Hz sur toute la durée de la mesure.

Lors de l'étude en champ vertical, on avait accès uniquement aux différences entre positions des raies. Ici, la stabilité de la fréquence de Larmor permet de comparer la position de chacune des raies relativement à la fréquence de Larmor. On note $\delta_L f_i$ chacun de ces écarts à Larmor. On peut comparer en particulier ces écarts à Larmor avec ceux prédits par le modèle pour le tube en U.

Le modèle utilisé est sensé décrire avec précision, pour un paramètre géométrique a/R donné, les écarts à Larmor pour le fond du tube en U, et c'est la raison pour laquelle ces fréquences nous intéressent plus que celles mesurées dans les bras. Néanmoins il est intéressant dans le cadre de cette étude d'obtenir une évaluation *a priori* de la fréquence des bras. Pour cela, nous avons utilisé pour f_a dans un champ horizontal la valeur de f_0 dans le champ vertical et vice-versa. Il est possible d'utiliser une autre approximation correspondant à un demi-tube en U terminé par un tube droit infini [11] les deux approximations s'accordent à mieux que 10 % sur la valeur de $\delta_L f_a$. Comme $|f_0 - f_a| \sim 3|\delta_L f_a|$, on en déduit que l'incertitude dans l'estimation par le modèle de $|f_0 - f_a|$ en fonction de F_{dip} est de 3 %. Cette incertitude est à ajouter à l'incertitude sur a/R , ce qui donne une incertitude totale de 5 %. Les valeurs obtenues par le modèle pour $\delta_L f_i / (f_0 - f_a)$ sont indiquées sur la table II.1, ainsi que la comparaison avec les valeurs mesurées tirées de la figure II.10.

Positions en fonction de la fréquence dipolaire

Nous avons montré que les différences de fréquences de positions des raies du spectre sont proportionnelles entre elles pour deux orientations du champ et différents F_{dip} (chaque point des figures présentées jusqu'ici correspondant à un F_{dip} différent) Nous allons montrer maintenant dans le cadre du champ horizontal que l'une de ces différences de fréquences, $f_0 - f_a$, est pro-

	Mesure	Modèle
$f_0/(f_0 - f_a)$	0.674 ± 0.004	0.672 ± 0.04
$f_1/(f_0 - f_a)$	0.546 ± 0.001	0.538 ± 0.03
$f_2/(f_0 - f_a)$	0.444 ± 0.001	0.444 ± 0.02
$f_3/(f_0 - f_a)$	0.337 ± 0.001	0.371 ± 0.02

TAB. II.1 – Positions des raies du fond d’un tube en U dans un champ horizontal – comparaison entre expérience et modèle. Mesures et modèles sont remarquablement compatibles pour f_0 , f_1 et f_2 , en bon accord pour f_3 . Il est possible que le faible nombre de points pour f_3 ainsi que la difficulté de pointage de cette raie peu intense induisent une erreur sur la pente mesurée plus importante que l’erreur statistique avancée.

proportionnelle à F_{dip} . Pour cela, il est nécessaire de connaître une estimation de F_{dip} . L’amplitude du signal de précession à l’instant initial, que l’on note A_0 , est proportionnelle à l’aimantation transverse totale, et donc à $F_{dip} \sin \alpha$. Ainsi tracer une différence de fréquences en fonction de l’aimantation initiale résoudrait à la question posée. Pour de petits angles de basculement, différents problèmes discutés en section II.3 rendent difficile l’accès à cette valeur initiale du signal; en revanche pour des angles de 90° , le signal sur bruit et la forme du signal rendent meilleurs l’accès à A_0 .

Voici donc comment nous avons procédé : nous avons enregistré plusieurs angles de 9° , chacun étant immédiatement suivi d’un angle de 90° . Connaissant le temps de relaxation longitudinale $T_1 = 1200 \pm 100$ s (*cf.* section II.5) et le temps δt entre les deux angles de basculements, on peut déduire un coefficient à appliquer sur le S_0 de l’angle $\alpha = 90^\circ$ pour obtenir l’amplitude initiale attendue pour l’angle de 9° qui le précède :

$$S_0(9^\circ) = \frac{S_0(90^\circ)}{\cos(9^\circ) \cdot e^{-\delta t/T_1}} \cdot \sin(9^\circ).$$

On appelle amplitude corrigée S_{90} la valeur pour $S_0(9^\circ)/\sin(9^\circ)$. La figure II.11 présente $f_0 - f_a$ en fonction de cette amplitude corrigée, on obtient bien une relation linéaire, prouvant ainsi que les différences de fréquences sont toutes proportionnelles à F_{dip} , comme le prédisait le modèle.

Il est possible d’évaluer le coefficient de proportionnalité entre F_{dip} et l’une de ces différences. En effet on peut mesurer de manière absolue la densité d’aimantation d’un échantillon de liquide hyperpolarisé, en calibrant la sensibilité du système de détection. Pour cela, on mesure le signal capté par l’appareil de détection RMN lorsque la cellule est remplacée par un petit enroulement de 5 tours de fil de cuivre, parcouru par un courant connu oscillant à la fréquence de 19500 Hz.

On connaît le moment magnétique de cet enroulement :

$$\mu_{coil} = (6.58 \pm 0.7) \times 10^{-8} \text{ A.m}^{-2},$$

l'incertitude provenant de l'incertitude géométrique sur l'enroulement. D'autre part on mesure le signal créé par cet enroulement (692 μV). On peut également calculer le moment magnétique total de l'échantillon de xénon liquide polarisé, connaissant la quantité de xénon présente sous forme de liquide ($n_{X_{liq}} = 0.116 \pm 0.013$ mmol) et la polarisation, notée M (l'incertitude provient de la difficulté de connaître précisément la fraction du xénon présente sous forme de liquide). On trouve :

$$\mu_{liq} = M \times 27.4 \times 10^{-8} \text{ A.m}^{-2}.$$

Ainsi lorsqu'une polarisation initiale M est basculée d'un angle α , on peut relier l'amplitude initiale S_0 du signal de précession à M selon la formule :

$$M = \frac{S_0}{692 \mu\text{V}} \frac{6.58}{27.4} \frac{1}{\sin \alpha},$$

avec S_0 en μV . Finalement, comme $F_{dip} = 790 M$ (*cf.* introduction de ce chapitre), on obtient pour $F_{dip}|_{exp}$, la mesure de F_{dip} déduite expérimentalement après un basculement de 9° :

$$F_{dip}|_{exp} = \frac{S_{90}}{692 \mu\text{V}} \frac{6.58}{27.4} 790.$$

Soit après un calcul d'incertitude :

$$F_{dip}|_{exp} = (0.31 \pm 0.045)S_{90}, \text{ avec } S_{90} \text{ en } \mu\text{V}. \quad (\text{II.11})$$

Finalement, l'expérience nous donne :

$$\left. \frac{f_0 - f_a}{F_{dip}} \right|_{exp} = \frac{0.22 \pm 0.01}{0.31 \pm 0.045} = 0.72 \pm 0.12. \quad (\text{II.12})$$

D'autre part le modèle pour les tubes en U prédit :

$$\left. \frac{f_0 - f_a}{F_{dip}} \right|_{th} = 0.695 \pm 0.04. \quad (\text{II.13})$$

On voit donc que modèle théorique et expérience sont en assez bon accord.

Compte tenu du très bon accord entre mesures et modèles pour les relations entre différences de fréquences (*cf.* table II.1), nous avons choisi de retenir la valeur "théorique" de $(f_0 - f_a)/F_{dip}$, ainsi pour mesurer F_{dip} lorsque les angles de basculement sont petits, on mesure $(f_0 - f_a)$ et on applique cette relation de proportionnalité pour en déduire F_{dip} . Même si ce choix s'avérait

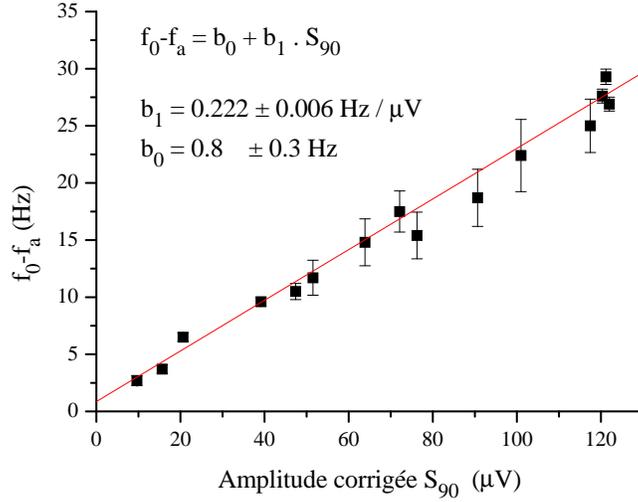


FIG. II.11 – Ecart bras-fond $f_0 - f_a$ dans un champ horizontal HT en fonction de l’aimantation initiale des angles à 90° corrigée (*cf.* texte). La ligne continue est obtenue par régression linéaire, pondérée par l’incertitude, sans forcer le passage à l’origine. L’ordonnée à l’origine reste faible devant les valeurs de $f_0 - f_a$ considérées.

faux (de quelques pourcents au maximum), cela ne changerait pas la cohérence interne des discussions de ce travail, car on aurait juste à appliquer un coefficient de proportionnalité à toutes les valeurs citées de F_{dip} . Ce choix de F_{dip} impose alors, en combinant les équations II.11, II.12 et II.13 :

$$F_{dip} = \frac{0.695}{0.72} \times 0.31 S_{90}, \text{ avec } S_{90} \text{ en } \mu\text{V}. \quad (\text{II.14})$$

II.2.4 Brève étude dans le champ horizontal HN

La figure II.7 que nous avons présentée précédemment (section II.1.4) présente des spectres assez complexes. D’autre part, la stabilité du champ n’est pas maîtrisée sur ces spectres aussi bien que lors de l’étude des positions des raies dans la direction HT, bien que dans les deux cas le champ soit horizontal. Cela s’explique car les mesures dans la direction HN n’ont malheureusement pas été faites la nuit. Enfin, comme les spectres présentés sur cette même figure II.7 ne comportent apparemment pas de pics bien résolus, il n’est pas possible d’effectuer un recalage numérique en fréquence. On a donc utilisé une méthode différente pour traiter ces spectres, fondée sur transformée de Fourier du module.

Supposons que le signal détecté résulte de la somme de fréquences sous la forme :

$$S(t) = \sum_j \alpha_j e^{2i\pi f_j t},$$

où l'on suppose pour la clarté des calculs des temps de vie infinis pour les modes. Les f_j peuvent varier globalement (et lentement) en fonction du temps, c'est à dire :

$$f_j(t) = f_{Larmor}(t) + \delta_L f_i$$

où $\delta_L f_i$ est indépendant du temps.

Ainsi $f_{Larmor}(t)$ induit une phase globale dans S , qui se factorise dans $|S^2|$. De plus pour tout i, j $f_i - f_j$ est indépendant du temps. On suppose que les variations relatives de $f_{Larmor}(t)$ sont faibles sur des temps de l'ordre de f_j^{-1} , pour que la notation d'une fréquence fluctuante ait un sens physique.

On a alors :

$$|S(t)|^2 = \sum_j |\alpha_j|^2 + \sum_{j \neq k} \alpha_j^* \cdot \alpha_k e^{2i\pi(f_k - f_j)t}$$

On peut ainsi prédire les caractéristiques en fréquences de $|S(t)|^2$. En effet, la transformée de Fourier discrète est une fonction paire dans l'espace des fréquences, et dont les maxima ont pour abscisse les $f_k - f_j$.

La figure II.12 présente les graphes obtenus par transformée de Fourier discrète du carré du module du signal pour un champ en position horizontale, un angle de 9.0° et trois valeurs différentes de F_{dip} .

Pour $F_{dip} = 40.5$ Hz, trois pics principaux sont visibles en dehors de celui de fréquence nulle. On peut déduire de ce graphe que le spectre réel possède un pic principal, entouré de deux pics de plus faible amplitude, l'un situé à ± 1.45 Hz, l'autre à ∓ 2.25 Hz. Cette observation semble compatible avec le graphe de la figure II.7.

Pour $F_{dip} = 27.0$ Hz, deux pics seulement sont visibles, distants de 0.7 Hz. De même pour $F_{dip} = 15.0$ Hz, on observe deux pics distants de 0.5 Hz. On peut remarquer que ces distances sont de l'ordre des différences de fréquence de précession qu'induirait sur la cellule un gradient appliqué si on supprimait les effets dipolaires. Nous présentons par la suite une amorce de modélisation des positions des raies en fonction du gradient appliqué pour une configuration proche : une chaîne de moments magnétiques sur un cercle interagissant par couplage dipolaire en présence d'un gradient (chapitre 5, section V.1.6). Nous verrons que ce modèle ne permet pas une comparaison quantitative mais donne un éclairage intéressant aux spectres de la figure II.12.

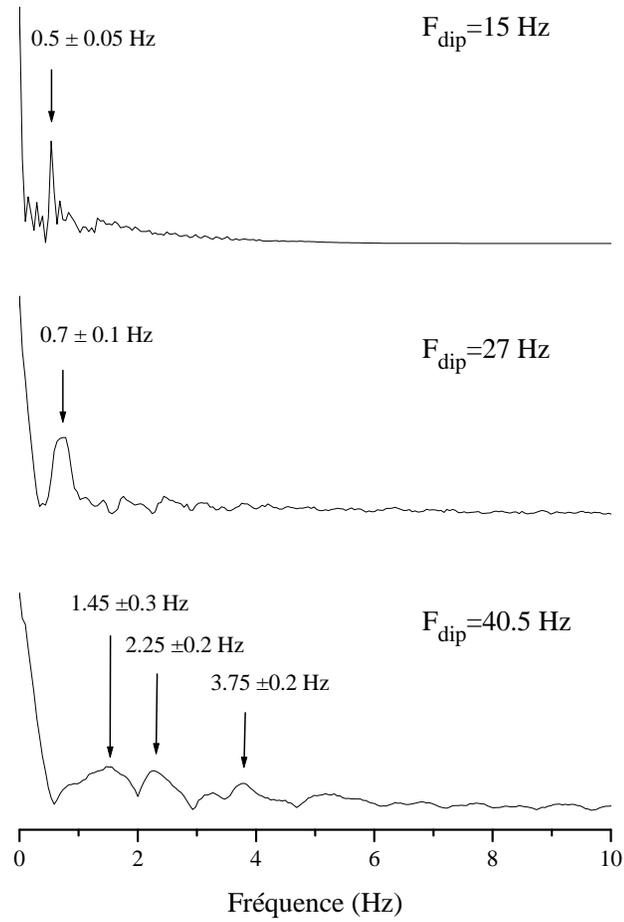


FIG. II.12 – Transformée de Fourier discrète du carré du module du signal, $|S^2(t)|$, pour un champ en position horizontale, un angle de 9.0° et trois valeurs différentes de F_{dip} : 15 Hz, 27 Hz et 40.5 Hz.

Bilan

Ainsi la position des raies du fond du tube en U pour de petits angles de basculement α en fonction de α et F_{dip} est particulièrement bien comprise dans les directions V et HT du champ magnétique. Dans la direction V, la stabilité du champ n'est pas suffisante pour connaître précisément les fréquences absolues de chacune de ces raies. En revanche des techniques de recalage ont permis d'obtenir des relations de proportionnalité entre les différences de fréquence. Pour les mesures effectuées dans la direction HT, le champ est plus stable et l'on peut connaître précisément la fréquence de Larmor à tout instant. On a alors pu vérifier des relations de proportionnalité non seulement entre différences de fréquences de raies, mais aussi entre les écarts à Larmor. De plus une étude a été effectuée mettant en évidence une dépendance linéaire pour chacun de ces écarts vis-à-vis de F_{dip} . Tous les coefficients de proportionnalité dégagés par cette étude des positions des raies sont prédits précisément par le modèle introduit par Stolz et al. [12] et décrit plus loin (*cf.* section 3 et appendice [REF]). Ainsi les résultats obtenus pour les positions des raies dans le cas du tube en U de xénon dans la direction V sont parfaitement compatibles avec ceux déjà obtenus pour les tubes de U d'hélium liquide hyperpolarisé [10]. Nous avons montré également que les résultats obtenus dans la direction HN sont qualitativement différents. Un modèle qualitatif original pour ce système sera présenté au chapitre 5, section V.1.6.

C'est l'accord des données avec les différents modèles qui permet de mieux interpréter la dynamique de l'aimantation. En effet, la dynamique des modèles présentés (étudiée au chapitre 5) montre l'existence de distributions d'aimantation qui sont des modes propres de l'équation d'évolution. Dans le cas des modèles sans diffusion (*cf.* infra), ces modes propres précessent indéfiniment sans se déformer à une fréquence qui leur est propre. Cela se traduit sur le spectre par des raies infiniment fines et séparées, phénomène qui a été appelé par Jean Jeener spectral clustering [13]. Les spectres expérimentaux présentés ici ont donc comme points communs avec les modèles l'existence de ces raies fines et séparées, signature de l'existence de modes propres d'aimantation. On comprend également à la lumière des modèles que l'on ait pu attribuer certaines raies à la précession de l'aimantation des bras, et d'autres à la précession de l'aimantation du fond du tube en U : cela s'explique par le fait que les modes propres d'aimantation correspondent spatialement à une zone de la cellule et l'on peut parler de *modes du fond* et de *modes des bras*. En revanche, toutes les raies expérimentales présentent une largeur non nulle, signe d'une durée de vie finie. Et même, les largeurs de raie ont un comportement complexe en fonction des paramètres de la dynamique, comportement que nous allons étudier maintenant.

II.3 Etude systématique des temps de vie pour des petits angles de basculement

Nous nous intéressons maintenant précisément aux temps de vie des modes de précession de l'aimantation. On s'est concentré sur cette étude sur l'évolution du mode principal du fond, de fréquence f_0 . En effet, c'est parmi les modes du fond celui qui a le meilleur rapport signal sur bruit ; d'autre part en l'absence de gradient, les modes des bras sont dégénérés et leur étude est plus délicate. D'après les propriétés des transformées de Fourier, un temps de vie court dans l'espace temporel correspond à une raie large dans l'espace fréquentiel en supposant constante dans le temps la fréquence de précession du mode considéré. Ainsi les changements drastiques de largeur des raies observées sur les figures II.5 et II.6 ont leur équivalent sur les temps de vie de ces modes dans l'espace réel.

Pour des raisons de commodité des analyses, on a réalisé la mesure des temps de vie des modes dans l'espace temporel. Pour mesurer indépendamment les temps de vie de chacun des modes, on réalise un filtrage fréquentiel très serré autour du mode considéré selon la méthode suivante :

- On effectue le recalage en fréquence si nécessaire pour avoir une meilleure résolution des raies. On peut montrer que le recalage en fréquence n'affecte pas la durée de vie des modes, bien qu'il affecte la largeur apparente des raies dans l'espace des fréquences. Ceci provient du fait que ce recalage n'est qu'un changement de phase sur les composantes temporelles du signal ; on comprend alors que lorsqu'un unique mode est sélectionné, son temps de vie n'est pas affecté.
- On élimine les fréquences en dehors d'une plage de fréquence contenant la raie isolée considérée.
- On calcule la forme temporelle de l'évolution de ce mode par transformée de Fourier discrète inverse.

Dans toute la suite, on choisit comme mesure du temps de vie le *temps de demi-vie* $T_{1/2}$ qui est le temps au bout duquel le signal correspondant à un mode, c'est à dire le signal obtenu par filtrage fréquentiel autour de la fréquence de ce mode, a perdu la moitié de son amplitude. On considère également le taux de demi-vie $\Gamma_{1/2} = 1/T_{1/2}$.

II.3.1 Mise en évidence de deux régimes de décroissance du mode 0

Des formes et des temps caractéristiques très différents de l'évolution temporelle du mode sélectionné ont été observées, selon la fréquence dipolaire F_{dip} , l'angle de basculement α et

l'orientation du champ. La figure II.13 présente deux exemples d'évolution.

La plupart de ces évolutions peuvent être groupées en deux régimes. Le premier régime est illustré sur la partie (a) de la figure II.13. Il est caractéristique des F_{dip} et α faibles. Il se caractérise par une décroissance exponentielle du signal. Le temps de vie observé est long : on a observé des temps de vie allant jusqu'à 40 s. Sur la figure II.13(a) pour $F_{dip} = 26.7 \pm 1$ Hz et $\alpha = 4.3 \pm 0.1^\circ$, on a $T_{1/2} = 9.8 \pm 0.1$ s, soit $\Gamma_{1/2} = 0.102 \pm 0.01$ s⁻¹. Les temps de vie dans ce cas sont obtenus par ajustement sur le carré du signal par une exponentielle décroissante plus une constante (*cf. infra*). La fonction obtenue par cet ajustement est tracée également sur la figure II.13(a).

Le deuxième régime est illustré sur la partie (b) de la figure II.13, qui présente un évolution fortement non exponentielle, obtenue pour $F_{dip} = 40.1 \pm 1$ Hz et $\alpha = 8.6 \pm 0.1^\circ$. Cette forme est caractéristique des F_{dip} et α grands. On repère assez clairement deux temps caractéristiques dans ce signal : environ la moitié du signal meurt en un temps extrêmement court, correspondant à un taux de demi-vie dit *rapide* $\Gamma_{1/2 \text{ rap}} = 18 \pm 2$ s⁻¹. Puis le signal reste assez stable à une valeur intermédiaire avant de disparaître complètement ; on note $\Gamma_{1/2 \text{ lt}}$, le taux de demi-vie de cette deuxième partie du signal, dit *lent* ; on a $\Gamma_{1/2 \text{ lt}} = 18 \pm 2$ s⁻¹.

Dans plusieurs cas rares, il y a une seule constance de temps avec une décroissance non exponentielle. Dans un seul cas observé ($F_{dip} = 8.9 \pm 0.5$ Hz et $\alpha = 8.5^\circ$, il semble qu'il y ait une première décroissance très rapide suivie d'une évolution exponentielle longue.

Une fois obtenue l'évolution isolée du mode, on extrait les paramètres pertinents (temps de demi-vie et amplitude). Pour ce faire :

- Lorsque la décroissance est exponentielle, on utilise une méthode des moindres carrés sur le carré du module du signal calculé. On peut voir qu'utiliser le carré du module plutôt que le module du signal permet de trouver avec une meilleure approximation les paramètres de la décroissance. En effet, supposons que le signal enregistré $S(t)$ est la somme d'une décroissance exponentielle d'amplitude A_0 et de taux γ , et d'un bruit $n(t)$ aléatoire gaussien :

$$S(t) = A_0 e^{-\gamma t} + n(t).$$

Alors :

$$S^2(t) = A_0 e^{-2\gamma t} + n^2(t) + 2A_0 e^{-\gamma t} n(t).$$

Si on note, $\langle n^2(t) \rangle$ la moyenne temporelle de $n^2(t)$, on peut voir que la fonction $A_0 e^{-2\gamma t} + \langle n^2(t) \rangle$ est une approximation sans biais (de résidu nul en moyenne) du carré du signal $S^2(t)$. Nous avons utilisé un algorithme des moindres carrés pour extraire les paramètres intéressants (ici A_0 , γ et $\langle n^2(t) \rangle$) des $S^2(t)$ enregistrés. Cet algorithme

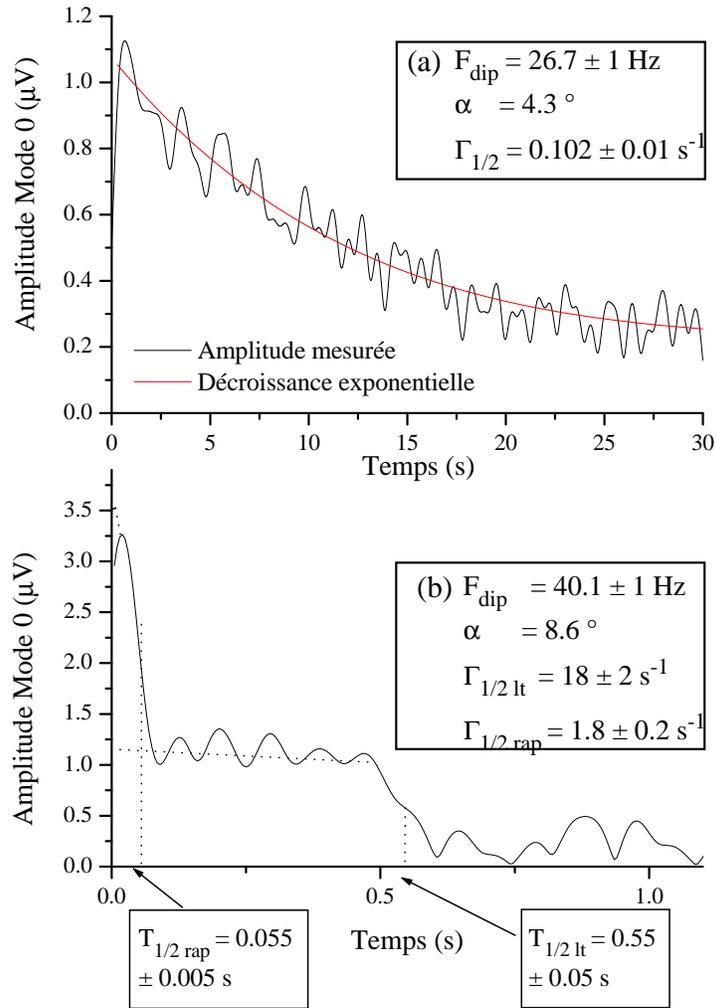


FIG. II.13 – Exemples d'évolutions temporelles du mode 0.

(a) Décroissance exponentielle et longue; les paramètres de la décroissance exponentielle ont été obtenus par ajustement sur le carré du signal (*cf.* texte).

(b) Décroissance en deux temps, d'abord très rapide puis plus lente; les traits pointillés montrent comment sont définis les deux temps de demi-vie correspondant aux deux décroissances successives du signal.

est connu pour induire un faible biais systématique sur les paramètres dans ce cas, mais ce biais reste faible dans les conditions de notre expérience. On déduit alors $\Gamma_{1/2} = \gamma / \ln 2$.

- Lorsque la décroissance a une forme quelconque, on se contente de repérer l’instant où le signal a perdu la moitié de son intensité.
- Lorsque la décroissance a une forme quelconque, mais présente clairement deux constantes de temps, on commence par extrapoler l’évolution lente du signal jusqu’à l’instant initial, et on décompose le signal en cette partie lente et la partie supplémentaire à décroissance rapide. On repère alors deux temps de demi-vie, le temps nécessaire à la chute d’un facteur 2 de la partie du signal à décroissance rapide (donnant le taux $\Gamma_{1/2 \text{ rap}}$), et le temps nécessaire à la deuxième partie du signal pour valoir la moitié de la valeur extrapolée (donnant le taux $\Gamma_{1/2 \text{ lt}}$). Ce procédé est décrit sur la figure II.13.

Dans les deux derniers cas, on a déjà vu qu’il était difficile de repérer avec précision la valeur initiale du signal de précession ; ceci est accentué par le fait qu’un filtrage fréquentiel a tendance à lisser les signaux, et donc à augmenter encore le temps de ”récupération” de la saturation du signal de détection par l’impulsion RF. Ainsi, on est souvent amené à extrapoler cette valeur lorsque les premiers points ne sont pas accessibles. Néanmoins, la forme des signaux compense quelque peu cette difficulté. En effet, la pente maximale est atteinte autour du temps de demi-vie, ainsi repérer précisément $T_{1/2}$ ne nécessite pas nécessairement de bien connaître l’amplitude initiale.

II.3.2 Etude du temps de vie du mode 0 en fonction de F_{dip} et α dans un champ vertical

Sur la même figure II.14 sont tracés en fonction de F_{dip} tous les différents temps de vie mesurés pour 8 angles de basculement différents allant de 4.3° à 9.4° . L’échelle choisie pour plus de clarté est une échelle semi-logarithmique (linéaire en F_{dip} pour les abscisses et logarithmique en taux pour les ordonnées). On a combiné sur la même figure les deux orientations de la polarisation, aucune différence significative n’ayant été mesurée entre les temps de vie de ces deux orientations pour F_{dip} et α donnés (une conséquence de ce fait sera exploitée en section II.5).

Cette figure signale également le type de décroissance observée (et donc la méthode d’analyse employée) : les symboles non barrés (O, Δ ...) correspondent à des décroissances exponentielles, les symboles barrés correspondent à des décroissances non exponentielles et à deux constantes de temps par courbe ; dans ce cas, les symboles barrés d’un \times (\otimes ,...) marquent la décroissance rapide, ceux barrés d’un $+$ (\oplus ,...) marquent la décroissance longue. Plusieurs points marquants

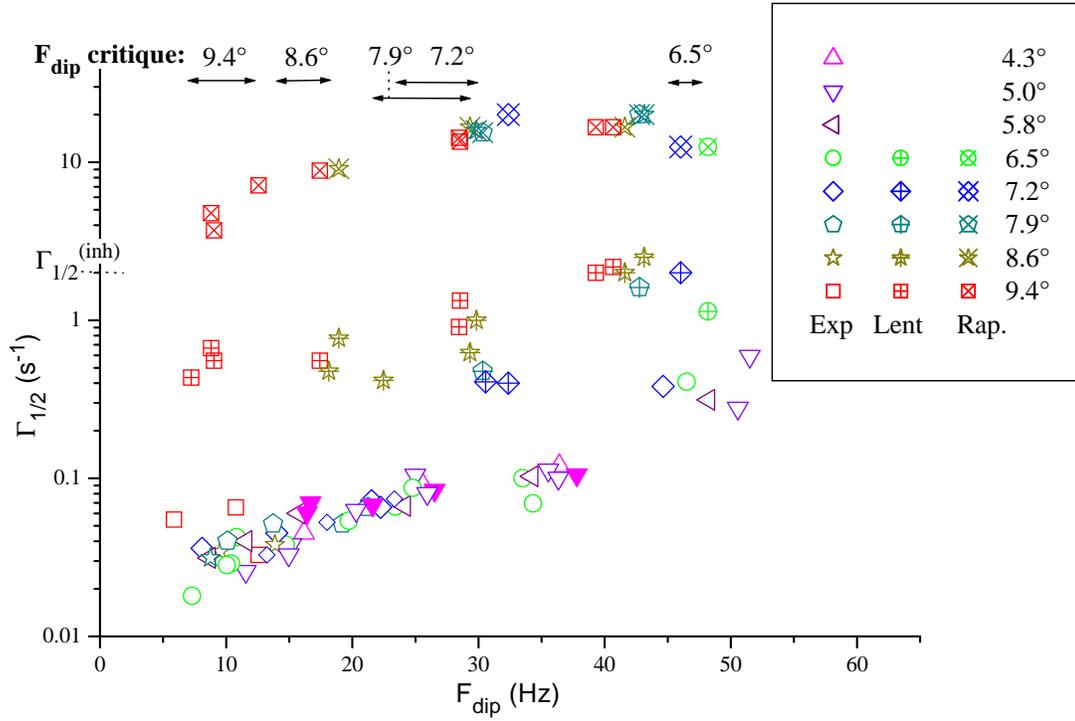


FIG. II.14 – Taux d’amortissements pour le mode du fond (f_0) dans un champ vertical pour différentes valeurs de l’angle de basculement. Les symboles vides correspondent à des décroissances exponentielles, les symboles barrés à des décroissances non exponentielles. Les symboles barrés par \times marquent la constante de temps de la première décroissance, *rapide*, du signal ; ceux barrés par $+$ marquent la constante de temps de la deuxième décroissance, *lente*. On a représenté également par des flèches pour chaque angle la plage de valeurs possible pour F_{dip} critique.

sont à remarquer sur cette figure II.14.

- Nous examinons tout d’abord l’étendue des deux régimes dans l’espace des paramètres. Pour $\alpha \leq 5.8^\circ$ et quel que soit F_{dip} dans la plage observée (entre 5 et 43 Hz), la décroissance est exponentielle. Pour $\alpha \geq 6.5^\circ$, le régime dépend de F_{dip} et de α . Pour chaque angle $\alpha \geq 6.5^\circ$ observé, il existe un F_{dip} dit *critique* (qui dépend de l’angle) au-delà duquel le régime a basculé vers un régime de décroissance très rapide à deux constantes de temps. Le F_{dip} de basculement est d’autant plus grand que l’angle est petit. Une plage de valeurs possibles pour ces F_{dip} critiques est indiquée pour chaque angle de basculement sur la figure II.14. Les taux de demi-vie à l’intérieur de chaque régime s’étendent sur environ un ordre de grandeur : ces taux de demi-vie vont de 0.02 s^{-1} à 0.55 s^{-1} lorsque F_{dip} augmente pour le régime exponentiel, de 0.4 à 2 s^{-1} pour la décroissance non exponentielle *lente*, de 4 à 15 s^{-1} pour la décroissance *rapide*. On voit également qu’il y a un ordre de grandeur entre les minima de chaque régime.
- On observe qu’à l’intérieur d’un régime donné ; la décroissance dépend peu de l’angle de basculement. C’est particulièrement le cas pour le régime exponentiel où aucune tendance systématique d’évolution de $\Gamma_{1/2}$ en fonction de α n’a été observée. C’est également vrai pour la décroissance non exponentielle rapide. C’est moins clair pour la décroissance non exponentielle lente, où on observe une légère tendance à l’augmentation de $\Gamma_{1/2}$ avec l’angle α (à F_{dip} donné). D’autre part il semble se dégager une croissance exponentielle de $\Gamma_{1/2}$ (points alignés en diagramme semi-logarithmique) en fonction de F_{dip} quasi-indépendante de l’angle à l’intérieur d’un régime donné. Pour les plus grands F_{dip} , il semble s’esquisser un mélange des points des régimes exponentiel et non-exponentiel lent. Cela pourrait annoncer un comportement semblable à celui de mélanges hélium 3 - hélium 4 présenté dans [17], où une décroissance exponentielle est précédée d’une brusque chute non exponentielle du signal. Cet article présente d’ailleurs sur le même graphe les données sur le xénon discutées ici, et les données sur l’hélium, graphe que nous reportons ici en figure II.15. On décèle dans les deux systèmes les mêmes caractéristiques générales en ce qui concerne les variations de $\Gamma_{1/2}$ en fonction de α et F_{dip} . ; c’est d’autant plus marquant que les plages étudiées de fréquence dipolaire dans les deux systèmes sont très différentes, de même que les constantes de diffusion, séparées par deux ordres de grandeur.

On peut également comparer les valeurs des taux de demi-vie avec le taux qu’on aurait attendu en l’absence d’effets dipolaires, noté $\Gamma_{1/2}^{(inh)}$. La valeur attendue (environ 2 Hz d’après les inhomogénéités de champ magnétique, *cf.* paragraphe II.1.1) est reportée sur la figure II.14. On voit que cette valeur est nettement supérieure aux taux de demi-vie exponentiels, ce qui illustre de manière très marquante les effets du spectral clustering. $\Gamma_{1/2}^{(inh)}$ est systématiquement supérieur

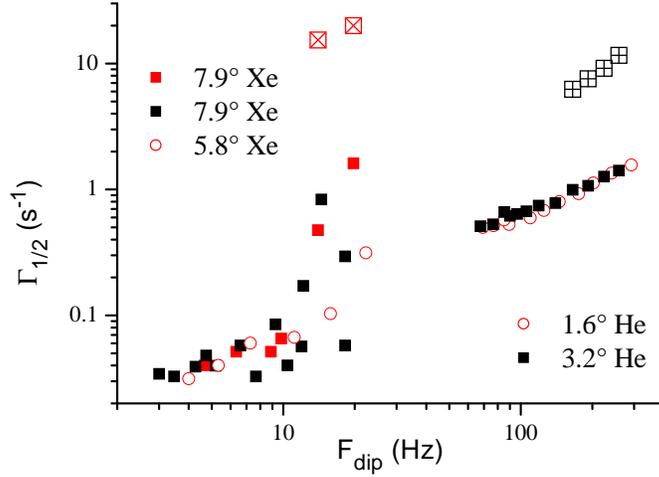


FIG. II.15 – Etude comparée des taux de demi-vie en fonction de F_{dip} pour le xénon ou l’hélium liquide polarisé dans un tube en U. Les deux axes ont une échelle logarithmique afin de représenter les grandes variations des paramètres. On voit que dans ces échelles, les taux de demi-vie pour le xénon et l’hélium ont des variations en F_{dip} compatibles.

(pour les F_{dip} étudiés) au taux de croissance *rapides*. Les taux de demi-vie de la décroissance *lente* sont proches de $\Gamma_{1/2}^{(inh)}$ à forts F_{dip} et inférieurs à faibles F_{dip} .

II.3.3 Comparaison des temps de vie pour les directions V et HT

Sur la figure II.16 sont présentées les variations des taux d’amortissement avec F_{dip} pour deux angles particuliers 7.9° et 5.8° , choisis pour que l’un ait une transition dans la direction V sur la plage de F_{dip} étudiés, et l’autre non. Cette figure permet de comparer ces taux d’amortissement pour les directions HT et V du champ magnétique. Pour le champ horizontal HT, l’amortissement est toujours non exponentiel, et s’effectue en une seule fois. La valeur du taux d’amortissement $\Gamma_{1/2}$ est comprise entre 0.8 s^{-1} et 3 s^{-1} , et augmente avec F_{dip} . Elle a donc une valeur intermédiaire entre les taux lents et rapides de la direction V. Aucune transition n’a été observée vers des régimes où la décroissance serait exponentielle et lente, pour les F_{dip} étudiés ($5 \text{ Hz} < F_{dip} < 40 \text{ Hz}$).

On a vu précédemment, que pour des petits angles de basculement, les décalages en fréquence des modes du fond étaient doubles pour le champ HT que pour le champ en direction V. On peut donc se demander si le fait que le comportement dans le champ HT soit différent de la

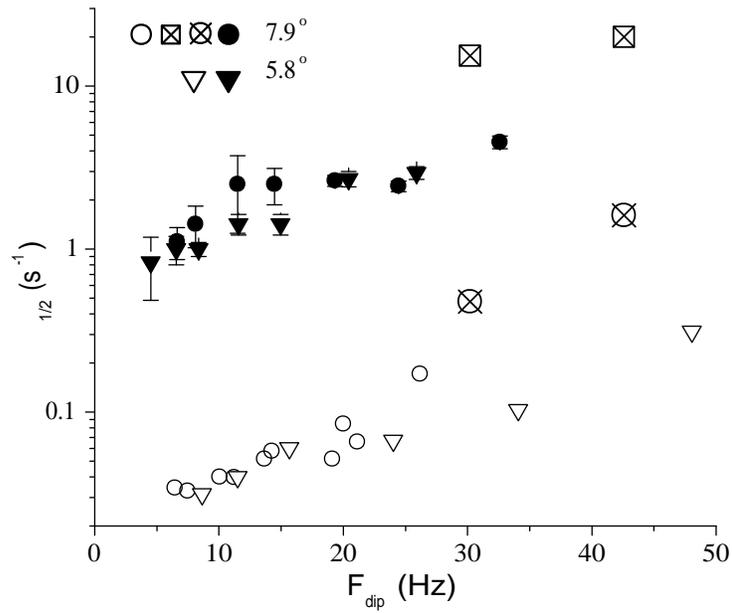


FIG. II.16 – Taux d’amortissements pour le mode du fond (f_0) dans un champ vertical (symboles blancs) et horizontal (symboles noirs), pour deux valeurs de l’angle de basculement. Les symboles blancs barrés ainsi que tous les symboles noirs correspondent à des décroissances non exponentielles. Les 2 taux les plus grands correspondent à une première décroissance rapide du signal.

direction V provient uniquement du fait que "l'environnement dipolaire" est double pour le fond du tube en U dans la direction HT. Pour se convaincre du contraire, il suffit de voir d'après la figure II.16 que pour chaque angle α (5.8° ou 7.9°), il existe au moins une valeur de F_{dip} où :

- dans la direction HT, le taux de demi-vie $\Gamma_{1/2}$ pour ce F_{dip} est supérieur à 1 s^{-1} ,
- dans la direction V, le taux de demi-vie $\Gamma_{1/2}$ pour $F_{dip}/2$, voire $F_{dip}/3$ est inférieur à 0.1 s^{-1} .

II.3.4 Remarque qualitative pour l'orientation HN du champ magnétique

Aucune étude systématique des temps de vie n'a été réalisée dans la direction HN. En effet, les pics n'étant pas résolus en fréquence, il n'est pas possible d'étudier séparément leurs temps de vie. En revanche, on a observé qualitativement :

- Deux régimes d'amortissement de l'aimantation transverse existent. L'un obtenu pour faibles angles et faibles F_{dip} avec décroissance exponentielle et longs temps de vie (jusqu'à 30s). L'autre avec décroissance non exponentielle et temps de vie courts pour angles ou F_{dip} supérieurs.
- La plupart des signaux présentent des décroissances en deux étapes, la première décroissance étant particulièrement courte (de l'ordre de 0.1 s).
- Il semble que les signaux soient globalement plus stables, le temps de vie étant encore supérieur à 20 s pour $\alpha = 9^\circ$ et $F_{dip} = 20\text{Hz}$.

II.3.5 Bilan

Ainsi l'étude systématique des temps de demi-vie du mode principal du fond du tube en U a permis de mettre en évidence des comportements très différents de l'aimantation selon les valeurs de F_{dip} et α . Pour l'orientation verticale du champ magnétique, deux régimes différents ont été observés. Le premier régime apparaît pour F_{dip} ou α faibles, il s'agit d'une décroissance exponentielle simple et relativement lente (avec un taux de demi-vie compris entre 0.02 s^{-1} et 0.55 s^{-1}). Le second apparaît pour F_{dip} et α tous deux suffisamment grands, il correspond à une décroissance de forme complexe, présentant très souvent deux taux de chute caractéristiques, l'un dit lent et l'autre dit rapide, environ dix fois supérieur. Dans ce deuxième régime, la décroissance est nettement plus rapide (taux de demi-vie de 0.4 à 2 s^{-1} pour la décroissance lente, de 4 à 15 s^{-1} pour la décroissance rapide). La transition entre les deux régimes peut s'avérer très brusque, un changement de 0.7° de l'angle de basculement à F_{dip} donné pouvant

faire passer d'un régime à l'autre. On a d'ailleurs pu mettre en évidence pour certaines valeurs de α une valeur de F_{dip} critique permettant de passer d'un régime à l'autre.

Ces comportements de l'aimantation très sensibles à la valeur des paramètres initiaux laissent penser que l'on est en présence d'instabilités : il semble exister des valeurs seuils pour les paramètres délimitant différentes zones dans l'espace des paramètres correspondant à des régimes différents. Néanmoins l'étude systématique de l'approche de la transition n'a pas été réalisée et semble très difficile. En effet, l'angle de basculement est un paramètre facile à contrôler, mais pas F_{dip} , qui évolue avec le temps et s'avère difficilement mesurable.

Pour la direction HT, nous avons pu constater que le comportement est assez différent : un seul régime à décroissance simple non exponentiel a été observé. Les temps de vie dans cette direction sont systématiquement plus longs quels que soient α et F_{dip} . Enfin le comportement dans la troisième direction n'a que qualitativement été rapproché du comportement dans la direction V (existence d'une transition entre deux régimes distincts, l'un correspondant à une décroissance lente, l'autre à une décroissance rapide).

Nous concluons cette étude des temps de vie à petits angles de basculement par une brève remarque sur la capacité des modèle de tube en U à reproduire ces temps de vie (on se base pour l'instant uniquement sur le modèle "petits angles" décrit dans [12], décrit au chapitre 3 et appliqué à notre système dans l'appendice [REF]). Comme on le verra, en l'absence de diffusion, ce modèle ne permet pas d'obtenir un temps de vie fini pour les modes. Or si on tient compte de la diffusion, les temps de vie obtenus n'ont ni le bon ordre de grandeur (on trouve des temps de demi-vie supérieurs à 100 s), ni la bonne dépendance en F_{dip} et α (les temps de vie calculés sont indépendants de F_{dip} et α). Il faut donc chercher d'autres origines physiques pour expliquer les temps de vie très courts du signal RMN. Une des origines pourrait être une instabilité de la précession à l'origine du développement exponentiel de tout germe d'inhomogénéités, comme cela a été décrit dans [13] pour des milieux infinis isotropes, et étudié pour différentes géométries dans la suite de ce travail (chapitres 4 et 5). Néanmoins aucun modèle existant à ce jour ne s'applique parfaitement à la dynamique de l'aimantation dans des tubes pour des petits angles de basculement.

II.4 Etude systématique des temps de vie pour $\alpha = 90^\circ$

Nous présentons maintenant en détail les propriétés de la dynamique dans le cas particulier de l'angle de basculement $\alpha = 90^\circ$, qui, comme nous allons le voir, s'avère plus facile à étudier sous l'angle des instabilités et à comparer avec la dynamique dans d'autres géométries. Les conditions de rapport signal sur bruit sont de plus très favorables pour une étude du départ de

la chute.

A la suite d'un basculement d'un angle de 90° , l'aimantation se retrouve en totalité dans le plan transverse. Dans ce cas l'aimantation longitudinale est nulle et aucun décalage de la fréquence de précession de l'aimantation n'est attendu. Le modèle pour appréhender les positions de raies, utilisé dans la section II.2 de ce chapitre, n'est plus valide car il repose très fortement sur une approximation aux petits angles de basculement. La présente étude confirme que le comportement de l'aimantation après basculement, qui a été observé pour différentes valeurs de F_{dip} et différentes orientations est différent de celui des petits angles. On verra en effet que la précession s'effectue à une fréquence unique, que le temps de vie du signal est extrêmement court, avec une décroissance non exponentielle en une seule étape et que la dynamique est indépendante de l'orientation du champ. Nous montrerons également comment la chute du signal RMN peut être interprétée comme la croissance exponentielle d'un germe d'inhomogénéités.

II.4.1 Signal de précession de l'aimantation transverse

Une étude systématique de l'évolution de la précession de l'aimantation a été réalisée en fonction de F_{dip} pour un basculement complet de l'aimantation ($\alpha = 90^\circ$) dans les trois directions du champ. La précision de l'angle basculement est très bonne : le résidu d'aimantation après un deuxième basculement de 90° est bien inférieur à 1 % de l'aimantation initiale.

Cinq exemples d'évolution temporelle de cette aimantation sont présentés sur la figure II.17. Ces graphes présentent des caractéristiques communes :

- L'absence de battement indique que l'évolution se fait à une seule fréquence. Les spectres de ces signaux présentent tous une seule raie large sans structure. On a vérifié que cette raie est centrée sur la fréquence de Larmor attendue, à ± 0.5 Hz près qui est la précision de la mesure de cette fréquence de Larmor compte tenu de la stabilité du champ.
- On a observé que les temps de vie sont d'autant plus courts que F_{dip} est importante, ainsi pour mieux comparer les évolutions temporelles sur la figure II.17, les évolutions temporelles du signal sont tracées en temps réduit : $t' = t \times F_{dip}$. Dans ce temps réduit, les évolutions temporelles sont très semblables. On observe une décroissance très lente du signal sur les quatre premières périodes de F_{dip} environ. Puis l'amplitude chute brutalement en un temps allant de 1 à 2 périodes de F_{dip} environ. Cette chute est d'autant plus abrupte que F_{dip} est importante.
- On voit également que le comportement temporel, contrairement au cas des petits angles, est indépendant de l'orientation du champ. En effet, des courbes pour un même F_{dip} et

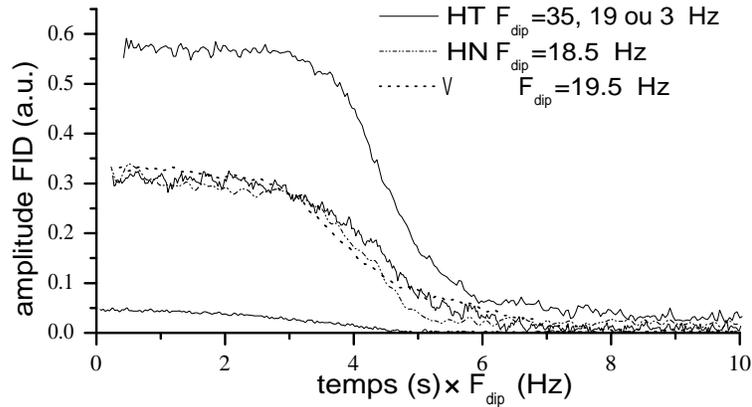


FIG. II.17 – Exemple de signal d'évolution temporelle de l'aimantation transverse après basculement de 90° . Trois directions du champ et cinq valeurs de F_{dip} (dont trois très voisines) sont tracées sur cette figure. L'évolution est tracée en fonction d'une variable temporelle réduite $t' = t \times F_{dip}$ pour une meilleure comparaison.

trois orientations différentes sont très similaires.

- La forme même de ces courbes est très similaire à la forme des courbes obtenues pour la décroissance du signal RMN dans des sphères d'hélium polarisées [6, 17], forme rappelée sur la figure IV.2 au chapitre 4, ainsi que pour les modélisations sur des sphères et des cubes (*cf.* également chapitre 4). On observe en outre dans ces deux cas que la dynamique est unifiée par l'emploi de l'unité réduite $t' = t \times F_{dip}$. La chute est néanmoins plus rapide pour les sphères d'hélium, et intervient autour de $t' = 2$ au lieu de $t' = 4-5$ pour les tubes en U de xénon. Pour les modèles, le temps de chute dépend du germe d'inhomogénéités appliqué (*cf.* chapitre 4, figure IV.2), mais est du bon ordre de grandeur.

La valeur de F_{dip} pour un signal donné, est déduite de l'amplitude initiale. La formule utilisée est celle de l'équation II.14 (*cf.* section II.2.3), rappelée ici :

$$F_{dip} = \frac{0.695}{0.72} \times 0.31 S_{90}, \text{ avec } S_{90} \text{ en } \mu\text{V}.$$

A partir du signal d'évolution temporelle de l'aimantation, on obtient trois paramètres :

- la fréquence dipolaire F_{dip} déduite de l'amplitude initiale ;
- le temps de demi-vie $T_{1/2}$, obtenu en repérant l'instant où le module du signal atteint la moitié de sa valeur initiale, et son inverse le taux de demi-vie $\Gamma_{1/2}$;

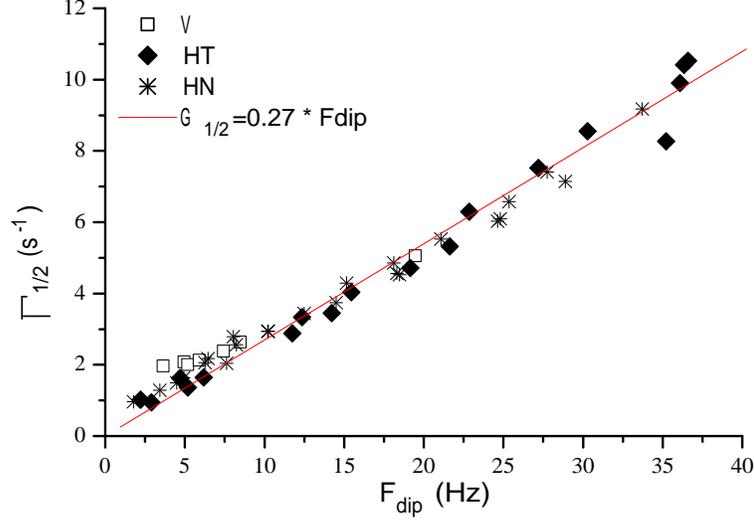


FIG. II.18 – Taux de demi-vie en fonction de F_{dip} après un angle de basculement de 90° pour 3 directions du champ.

- le taux de croissance des inhomogénéités Γ_{inh} (*cf.* infra), caractérisant la décroissance des premiers instants.

Les deux derniers paramètres sont les caractéristiques de la dynamique de l'aimantation que nous étudions systématiquement par la suite en fonction de F_{dip} .

II.4.2 Taux de demi-vie du signal de précession

La figure II.18 présente les taux de demi-vie en fonction de F_{dip} après un angle de basculement de 90° pour 3 orientations du champ. Les taux de demi-vie semblent croître linéairement en fonction de F_{dip} , allant de 0.5 à 1 s^{-1} pour $F_{dip} = 3 \text{ Hz}$, à 10.5 s^{-1} pour $F_{dip} = 37 \text{ Hz}$. Cette variation linéaire justifie *a posteriori* l'usage d'une variable temporelle réduite sur la figure II.17. Ces taux de demi-vie sont systématiquement supérieurs aux $\Gamma_{1/2 \text{ lt}}$ observés pour des petits angles de basculement. En revanche, ils sont inférieurs aux $\Gamma_{1/2 \text{ rap}}$ de la première étape de la décroissance.

On observe de nouveau sur cette figure une forte compatibilité entre les trois directions du champ, surtout pour des valeurs de F_{dip} supérieures à 5 Hz . Pour des valeurs inférieures, les $\Gamma_{1/2}$ dans le champ vertical semblent supérieurs. Ceci pourrait être attribué à l'inhomogénéité du champ magnétique, qui a été mesurée comme deux fois supérieures dans le champ vertical

par rapport au champ horizontal. Cette inhomogénéité, évaluée à 1.5 Hz/cm, est alors du même ordre que F_{dip} : on ne peut plus totalement la négliger devant les effets dipolaires, et on peut penser que $\Gamma_{1/2}$ est affecté. Ceci est d'ailleurs justifié par les simulations (*cf.* chapitre 4, section IV.3).

II.4.3 Taux de croissance des inhomogénéités

Jean Jeener a montré [13] et nous rappelons au chapitre 4, section [REF], que dans le cas d'un milieu infini périodique, sous l'action du champ dipolaire, une inhomogénéité d'aimantation pouvait croître exponentiellement avec un taux de croissance proportionnel à F_{dip} . On peut montrer comment la croissance d'une inhomogénéité entraîne la décroissance du signal d'aimantation transverse.

En reprenant les notations de [13] :

$$\vec{M}(x, t) = \vec{M}_0(t) + \vec{m}(x, t), \quad (\text{II.15})$$

où $\vec{M}(x, t)$ est l'aimantation en un point x de l'échantillon à l'instant t et $\vec{M}_0(t)$ est l'aimantation moyennée sur l'espace au temps t . Ainsi $\vec{m}(x, t)$ est de moyenne spatiale nulle. On suppose que $\|\vec{m}(x, t)\| \ll \|\vec{M}_0(t)\|$ à tout instant (hypothèse requise dans [13]).

On décompose $\vec{m}(x, t)$ en ondes planes :

$$\vec{m}(x, t) = \sum_{k \neq 0} \vec{m}_k(t) e^{ik \cdot x} \quad (\text{II.16})$$

D'après [13], en l'absence de diffusion, les $\vec{m}_k(t)$ ont une croissance exponentielle à un taux γ dépendant de la direction du vecteur d'onde, notée par le vecteur unitaire \hat{k} . On suppose ici que la croissance au taux maximal prévu par [13] (correspondant à \hat{k} dans la direction du champ) domine la dynamique, cela sera vrai aux temps assez longs pourvu que le germe initial ait au moins une composante sur ce vecteur d'onde. On a alors pour un tel k :

$$\vec{m}_k(t) = \vec{m}_{k+}(0) \cdot e^{\gamma t}, \text{ et :} \quad (\text{II.17})$$

$$\vec{m}(x, t) \simeq \vec{m}_{k+}(x, 0) \cdot e^{\gamma t}, \quad (\text{II.18})$$

où $m_{k+}(x)$ représente la part de l'aimantation initiale qui se décompose sur les vecteurs d'onde k correspondant au taux de croissance γ maximum. Ainsi :

$$\vec{M}(x, t) \simeq \vec{M}_0(t) + \vec{m}_{k+}(x, 0) \cdot e^{\gamma t}, \quad (\text{II.19})$$

on observe qu'il y a croissance exponentielle d'une inhomogénéité initiale.

En prenant le carré scalaire de cette dernière équation, et en moyennant sur l'espace, on obtient :

$$\langle \|\vec{M}(x, t)\|^2 \rangle = \|\vec{M}_0(t)\|^2 + \langle \|\vec{m}_{k+}(x, 0)\|^2 \rangle .e^{2\gamma t}, \quad (\text{II.20})$$

où $\langle \dots \rangle$ représente une moyenne spatiale sur l'échantillon. Or en l'absence de relaxation $\|\vec{M}(x, t)\|$ est constante en tout point. On écrit :

$$\vec{M}_0(t) = \vec{M}_{0z}(t) + \vec{M}_{0\perp}(t). \quad (\text{II.21})$$

On peut montrer que $\vec{M}_{0z}(t)$ est constante dans le temps, et donc nulle après un basculement de 90° . Pour s'en convaincre, il suffit de sommer sur l'espace l'équation d'évolution de M_z écrite aux chapitre 3, section III.2. D'où :

$$\|\vec{M}_{0\perp}(t)\|^2 = \langle \|\vec{M}(x, t)\|^2 \rangle - \langle \|\vec{m}_{k+}(x, 0)\|^2 \rangle .e^{2\gamma t}, \quad (\text{II.22})$$

On voit ainsi qu'on peut prédire en l'absence de diffusion et de relaxation, dans un milieu infini périodique plongé dans un champ magnétique statique homogène, pour les temps initiaux de l'évolution de l'aimantation après un basculement de 90° (i.e. tant que $|m| \ll |M_{0\perp}|$), un signal dont l'amplitude est une constante moins une exponentielle croissante. Le taux de croissance de cette exponentielle est d'après les calculs le double du taux de croissance du germe indiqué dans [13] et qui lui donne naissance.

On a donc tenté d'approximer les premiers instants de chaque courbe de précession après un basculement de 90° par des courbes de type "constante - exponentielle", et d'étudier le taux de croissance obtenu en fonction de F_{dip} . En fait, on a pu observer que la forme des signaux s'approche bien par des fonctions faisant intervenir une tangente hyperbolique sur une période temporelle allant de l'instant initial à l'instant où le signal a atteint 60 % à 70 % de sa valeur maximale, fonctions qui permettent de prendre en compte à la fois le départ exponentiel et l'inflexion de la décroissance du signal. La fonction choisie est donc :

$$y = \frac{A_0}{2} \{1 - \tanh[\gamma_e(t - t_i)]\}. \quad (\text{II.23})$$

On se reportera à [6] pour une discussion sur la pertinence de l'utilisation de cette fonction pour l'étude de la décroissance de l'aimantation, ainsi que la dépendance des paramètres d'ajustement en fonction de la zone d'approximation. L'incertitude sur la valeur de chacun de ces paramètres est variable. A partir de l'étude présentée dans [6], et de quelques tests que nous avons réalisés, on estime qu'on peut déterminer à 10 % près le taux de départ des inhomogénéités γ_e en utilisant une approximation par une tangente hyperbolique. Dans des cas très défavorables, l'erreur sur ce taux peut atteindre 20 %. On obtient en revanche une excellente précision sur le temps de demi-vie et l'amplitude initiale.

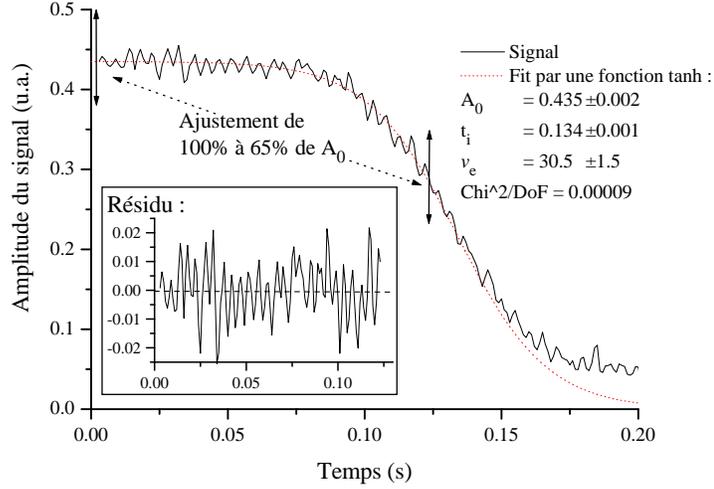


FIG. II.19 – Exemple d’approximation du signal de précession après un angle de basculement de 90° par une courbe tangente hyperbolique (*cf.* équation II.23). La fréquence dipolaire est $F_{dip} = 36.0 \pm 0.1$ Hz, et le champ est horizontal HN. Le résidu (signal moins son approximation) est tracé dans l’encart.

Dans l’hypothèse, qu’on vérifiera ultérieurement, où $e^{\gamma_e t_i} \gg 1$, on peut interpréter A_0 comme proche de l’amplitude initiale du signal et γ_e comme proche du taux de croissance des inhomogénéités ($\gamma_e \simeq \gamma$). De plus t_i , instant de l’inflexion de la tangente hyperbolique, est proche du temps de demi-vie ($t_i \simeq T_{1/2}$). En effet, pour $t \simeq 0$ et $e^{\gamma_e t_i} \gg 1$, on a :

$$\frac{A_0}{2} \{1 - \tanh[\gamma_e(t - t_i)]\} \simeq A_0 - (A_0 e^{-2\gamma_e t_i}) \cdot e^{2\gamma_e t} \quad (\text{II.24})$$

De plus $A_0 \cdot e^{-2\gamma_e t_i}$ est une mesure de l’amplitude initiale de l’inhomogénéité. On remarquera alors que l’hypothèse $e^{\gamma_e t_i} \gg 1$ implique que la taille initiale du désordre est négligeable à l’instant 0 devant l’amplitude initiale.

La figure II.19 présente un exemple d’approximation du départ exponentiel par la fonction de l’équation II.23. L’encart sur la figure montre de plus un graphe du résidu (signal auquel on a retranché l’approximation) : on n’y observe aucun biais systématique, prouvant ainsi que ce type d’approximation est très bonne.

Sur la figure II.20 sont tracés les taux de croissance γ_e obtenus pour différentes valeurs de F_{dip} et deux orientations du champ magnétique (HN et HT). La plupart des taux se distribuent autour d’une droite, de pente 0.94 ± 0.04 , obtenue par régression linéaire en forçant le passage à 0. Un autre groupe de points se détache nettement de cette droite, pour des F_{dip} forts (au-

dessus) de 22 Hz, sans que rien ne permette de les distinguer, ni du point de vue des conditions expérimentales, ni du point de vue de l'ajustement par une tangente hyperbolique. En effet, pour chacun de ces points "singuliers", on peut trouver un point "régulier" effectué le même jour. On pense donc que les conditions d'homogénéité du champ magnétique, de précision du basculement, ou de température du milieu sont bien les mêmes. De plus les courbes auxquelles correspondent ces points ne sont ni plus ni moins bien approximées par une tangente hyperbolique. On ne distingue à ce stade d'aucun indice permettant d'avancer une explication de l'existence ces taux de croissance plus rapides. Une étude plus systématique de ces taux de croissance devrait sans doute être réalisée pour tenter de résoudre cette question.

Nous disposons de plusieurs points de comparaison de ces taux de croissance :

- Le taux de croissance maximal pour $\alpha = 90^\circ$, en milieu infini, déterminé analytiquement par Jean Jeener dans l'article [13], est $\gamma_\infty^{max} = 2.96F_{dip}$ (le raisonnement permettant d'obtenir ce nombre est repris au chapitre 4, section IV.1.4, équation IV.22). Ce nombre est environ trois fois supérieur à celui que nous obtenons majoritairement pour les tubes en U, et deux fois supérieurs à tous les points "singuliers" cités précédemment. Il est à noter que le taux de croissance d'une onde plane en milieu infini dépend du vecteur d'onde \hat{k} de cette onde plane. Ainsi

$$\gamma_\infty(\hat{k}) = \gamma_\infty^{max} |3(\hat{k} \cdot \hat{v})^2 - 1|$$

où \hat{v} est la direction du champ magnétique B_0 . Ainsi on voit qu'en milieu infini le taux de croissance dépend de la variation spatiale du germe appliqué. On a un point de départ pour la compréhension des différents comportements observés pour les taux de croissance, la forme du germe initial n'étant bien sûr pas du tout maîtrisée dans le cadre de nos expériences. Néanmoins il serait surprenant qu'un germe expérimental aléatoire n'ait pas des composantes dans toutes les directions de l'espace.

- Dans des échantillons de type sphères ou cubes, qui s'étendant dans les trois directions de l'espace, un taux γ_{SpCu}^{max} proche de $2.1F_{dip}$, à $0.15F_{dip}$ près, a été observé dans les modèles et les expériences (*cf.* chapitre 4, section IV.1.5). Cette valeur est encore systématiquement supérieure aux taux de croissance des tubes en U. La valeur de ce nombre est robuste, et semble assez peu dépendre de la forme du germe et de celle de l'échantillon (sphère ou cube), comme on le verra dans ce même chapitre.

Avant de conclure cette discussion, on peut examiner la validité de l'approximation

$$e^{\gamma t_i} \gg 1.$$

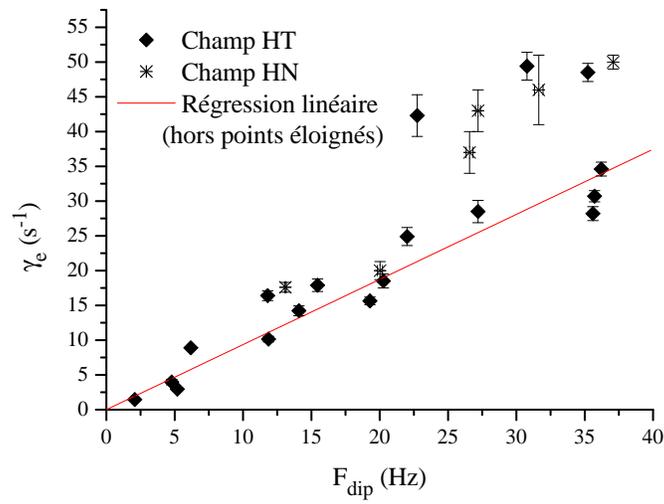


FIG. II.20 – Etude du taux de croissance γ_e des inhomogénéités en fonction de F_{dip} pour deux directions du champ HN et HT. Deux groupes de points se dessinent. Un premier groupe de points répartis autour d'une droite de pente 0.94 (obtenue par régression linéaire, tracée en continu sur le graphe). Un autre groupe de points au-dessus de cette droite, indiquant des taux plus rapides sans qu'on puisse expliquer cette différence par des conditions expérimentales.

En effet, on a :

$$t_i \simeq T_{1/2} \simeq \frac{1}{0.25 F_{dip}} \text{ (cf. fig. II.18).}$$

Et :

$$\gamma_e \simeq F_{dip}$$

D'où :

$$e^{\gamma_e t_i} > 50,$$

l'hypothèse est donc valide : la taille initiale du désordre est négligeable devant l'amplitude initiale.

Ainsi les résultats obtenus sur les tubes en U de xénon polarisé pour des angles de basculement de 90° ont révélé des comportements intéressants de l'aimantation. La décroissance de l'aimantation est non exponentielle, mais contrairement au deuxième régime des petits angles (cf. infra) s'effectue en une seule constante de temps. La forme de la décroissance pour $\alpha = 90^\circ$ semble assez universelle pour les systèmes polarisés, des formes similaires étant observées dans des systèmes sphériques expérimentaux et dans des systèmes cubiques ou sphériques modélisés (cf. discussion du chapitre 4, section IV.1.5). La vitesse de décroissance, caractérisée par $\Gamma_{1/2}$, varie d'un système à l'autre.

Les premiers instants de la décroissance ont pu être interprétés comme la croissance exponentielle d'un germe initial. Le taux de croissance obtenu pour les tubes en U étudiés ici est systématiquement plus faible que celui des modèles ou des autres systèmes expérimentaux cités, mais reste du même ordre de grandeur (moins de trois fois plus faible que le plus rapide des taux observés dans les autres systèmes). Le caractère "d'instabilité" de l'aimantation initiale quasi-uniforme est ainsi illustré.

II.5 Compléments

Nous développons dans cette section trois points qui complètent la présentation de l'étude réalisée sur les tubes en U de xénon liquide polarisé. Le premier concerne la mesure du temps de relaxation longitudinale T_1 du xénon liquide dans la cellule 17 employée pour les mesures. Le deuxième présente une caractérisation de l'amplitude de couplage entre le circuit de détection et l'aimantation transverse, permettant ainsi d'estimer l'effet du radiation damping. Le troisième point présente une étude très brève de la dynamique de l'aimantation en présence de gradients : il s'agit d'une piste à explorer très certainement dans une deuxième génération de mesures sur le xénon liquide hyperpolarisé.

II.5.1 Etude du temps de relaxation longitudinale

Nous complétons cette étude par une caractérisation du temps de relaxation de l'aimantation longitudinale, qui n'est pas l'objet du présent travail, mais est utile pour renseigner sur la qualité des cellules fabriquées. Voici une description de la méthode permettant d'obtenir ce temps de relaxation.

Nous avons vu (*cf.* section II.3) qu'une prise de mesures typiques sur un échantillon de liquide hyperploarisé préalablement obtenu se déroule sur 40 minutes et est constituée d'une série de basculement de l'aimantation dans le plan transverse. On note t_i la suite des instants où sont réalisés les basculements, et α_i les angles correspondants. Ainsi, avant chaque basculement, l'aimantation longitudinale a diminué sous l'action conjointe des basculements successifs dans le plan transverse et de la relaxation longitudinale. Pour mesurer le T_1 , temps de relaxation longitudinale la méthode traditionnelle suivante est adoptée :

- Notons A_i la mesure de l'amplitude du signal dans les premières instants après une impulsion ayant provoqué un basculement de l'aimantation d'un angle α_i . A_i donne à un coefficient de proportionnalité près, noté β , une mesure de l'aimantation transverse après basculement. Ce coefficient de proportionnalité β ne dépend que de la sensibilité du dispositif de détection, qui ne varie pas dans le temps.
- On en déduit une mesure de l'aimantation longitudinale avant basculement (au temps t_{i-}) en divisant l'amplitude mesurée par $\sin \alpha_i$.
- En corrigeant par les pertes dues aux basculements successifs, on en déduit ce qu'aurait été l'aimantation longitudinale $M_{//}^{(th)}(t_i)$ au temps t_i en l'absence des basculements. On obtient finalement :

$$M_{//}^{(th)}(t_i) = \beta \frac{A_i}{\sin(\alpha_i) \prod_{k=1}^{i-1} \cos(\alpha_k)}. \quad (\text{II.25})$$

La figure II.21 présente une mesure de $M_{//}^{(th)}(t_i)/\beta$. La source principale d'incertitude est l'erreur dans la mesure de l'amplitude initiale A_i , qui a déjà été discutée. On note que le dernier point ($t = 2510$ s) de la figure II.21 correspond à un signal pour un basculement de 90° , que la forme de décroissance et l'amplitude largement supérieure au bruit permettent de mesurer avec une bonne certitude (mieux que 2 %). La valeur systématiquement trop faible de l'amplitude des premiers points peut venir du fait que la quantité de liquide polarisé n'a pas encore atteint sa valeur maximale, qui reste ensuite stationnaire : le xénon continue à se condenser à partir de la vapeur pendant les toutes premières minutes. Sur la figure II.21 est également présentée la meilleure approximation de la série de mesure par une décroissance exponentielle. Les paramètres sont obtenus par la méthode des moindres carrés. Cette méthode

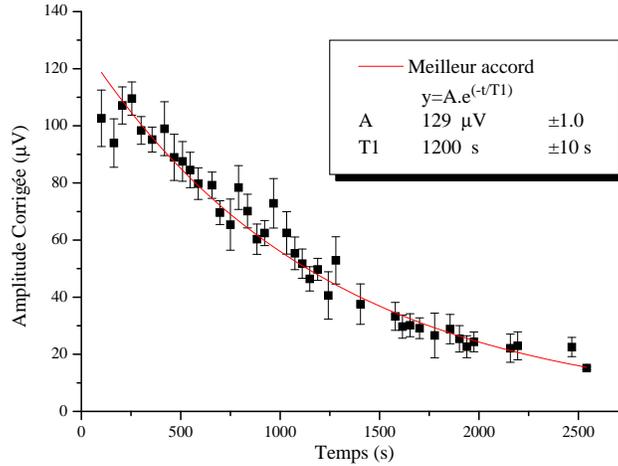


FIG. II.21 – Mesure de l’aimantation longitudinale au temps t en compensant par chacune des pertes d’aimantation par basculement dans le plan transverse. Cette mesure est dérivée de la mesure de l’amplitude initiale du signal de précession de l’aimantation transverse. La ligne continue présente un ajustement par une fonction exponentielle décroissante.

donne $T_1 = 1200 \pm 10$ s. L’incertitude affichée correspond à l’incertitude statistique dérivée la méthode des moindres carrés. En fait, des mesures répétées du T_1 donnent une dispersion de ± 100 s sur sa mesure par cette méthode.

II.5.2 Couplage avec le système de détection

On sait qu’un fort couplage entre le système de détection et l’aimantation transverse, à l’origine d’effets non linéaires tels que l’amortissement radiatif (*“radiation damping”*) et l’oscillation *maser* [49], peut profondément modifier les temps de vie de celle-ci. On présente ici une évaluation de cet effet dans le cadre de notre expérience.

Par couplage entre l’aimantation et le circuit de détection, la précession de l’aimantation crée dans ce circuit un courant électrique (le signal RMN étudié), qui peut être à son tour à l’origine d’un champ magnétique perturbant la dynamique de l’aimantation. L’effet de ce champ magnétique, qui est proportionnel à l’aimantation transverse qui lui donne naissance prend une forme simple dans le cadre d’un petit angle de basculement α et une aimantation initiale dans le sens stable. D’après [44], cet effet s’interprète comme une contribution supplémentaire au

taux de relaxation de l'aimantation transverse :

$$\gamma_{RD} \cdot M \cdot \sin(\alpha)$$

où M est la polarisation (entre 0 et 1) avant basculement, α est l'angle de basculement et γ_{RD} désigne le taux de radiation damping après basculement de 90° pour 100 % de polarisation.

Ainsi on voit que γ_{RD} dépend à la fois du système de détection et du milieu aimanté. Nous avons pu tirer une estimation de γ_{RD} dans le cas de notre expérience, à partir des caractéristiques géométriques et électriques du circuit de détection et des caractéristiques de l'échantillon liquide. Pour cela, la méthode d'estimation de γ_{RD} indiquée dans [44] a été employée. Nous avons obtenu :

$$\gamma_{RD} = 1.2 \pm 0.2 \text{ s}^{-1}.$$

D'autre part, le radiation damping a des effets opposés pour les polarisations initiales [44]. Or nous avons pu vérifier expérimentalement dans toutes les mesures de temps de vie effectuées à petit angle que ces temps de vie étaient indépendants du sens de la polarisation. Ainsi par exemple pour $\alpha = 6.5^\circ$ et $F_{dip} = 23 \pm 1 \text{ Hz}$ (soit $M = 2.9 \pm 0.6 \%$), le taux $\Gamma_{1/2}$ est connu à mieux que 0.01 s^{-1} . De :

$$\gamma_{RD} \cdot M \cdot \sin(\alpha) < 0.01 \text{ s}^{-1},$$

on tire :

$$\gamma_{RD} < 2.9 \pm 0.3 \text{ s}^{-1}.$$

Ainsi on estime que le radiation damping a une contribution très faible dans notre expérience. On note cependant qu'il existe des méthodes [13, 47] pour limiter l'effet du radiation damping, qui pourraient s'avérer indispensables à mettre en place si l'on est amené à augmenter le couplage entre circuit de détection et aimantation (pour augmenter le signal capté par exemple). De plus l'étude conjointe des effets des champs dipolaires et du radiation damping est également intéressante, comme indiqué dans [50] ; elle ne fait simplement pas l'objet de la présente étude.

II.5.3 Influence des gradients sur les positions et les temps de vie

Une brève étude a été menée pour obtenir quelques observations qualitatives du comportement de la précession de l'aimantation en présence de gradients lorsque l'angle de basculement est petit. On a donc analysé les signaux de précession recueillis après un angle de basculement de 5.8° dans un champ magnétique vertical inhomogène. Le gradient appliqué est un gradient horizontal ($\partial B_z / \partial x$), dans le plan du tube en U (gradient de champ le long de la direction que HT).

Sous l'action de ce gradient, la dégénérescence entre les bras est levée, et trois fréquences principales sont visibles sur chaque spectre. La structure à plusieurs modes du fond persiste. Les temps de vie sont modifiés, et on les étudie avec la même méthode que précédemment (*cf.* II.3). Les résultats obtenus sont présentés sur les tableaux II.2 et II.3.

F_{dip} (Hz)	Gradient (Hz/cm)	Freq. Bras (Hz)		Freq. Fond (Hz)
47.5 ± 1.0	0	-47.5 ± 1.0		-14.5 ± 0.1
41.5 ± 1.0	18.0 ± 1.0	-41.6 ± 0.5	-21.3 ± 1.0	-2.1 ± 0.1
40.0 ± 1.0	36.0 ± 2.0	-37.9 ± 0.5	2.5 ± 1.0	16.5 ± 0.1

TAB. II.2 – Positions des raies du fond et des bras du tube en U dans un champ vertical en présence d'un gradient de direction HT. La fréquence de référence est arbitraire (19525 Hz). La dégénérescence entre les bras est levée. Le mode du fond mentionné est le mode principal. Le gradient n'étant pas centré sur le fond du tube, la fréquence de ce mode du fond est fortement déplacée.

F_{dip} (Hz)	Gradient (Hz/cm)	Temps de demie vie (s)		
		Bras		Fond
47.5 ± 1.0	0	0.16 ± 0.02		5.8 ± 0.8
41.5 ± 1.0	18.0 ± 1.0	0.4 ± 0.1	0.1 ± 0.02	3.3 ± 0.5
40.0 ± 1.0	36.0 ± 2.0	0.9 ± 0.1	0.12 ± 0.02	2.0 ± 0.1

TAB. II.3 – Temps de demie vie des signaux correspondant au fond et aux bras du tube en U dans un champ vertical V en présence d'un gradient de direction HT. On voit que dans le bras où le mode est le plus décalé de la fréquence de Larmor moyenne, le mode est stabilisé (son temps de vie augmente). L'autre est déstabilisé. La stabilité du mode du fond résiste bien à l'application d'un gradient, ce qui est un indice supplémentaire de l'importance du spectral clustering dans ce système (*cf.* chapitre 5 section V.1.3).

On peut vérifier que les positions des raies sont le résultat combiné des déplacements dus au champ dipolaire et des déplacements dus au gradient. En effet, compte tenu de la géométrie de la cellule, un gradient de 18 Hz/cm provoque un décalage supplémentaire bras-bras de 20 Hz et bras-fond de 10 Hz ; ces valeurs étant compatibles avec les fréquences apparaissant au tableau II.2. On utilise l'écart en fréquence à gradient nul pour déterminer F_{dip} pour cette première mesure. Puis on déduit F_{dip} pour les deux mesures suivantes effectuées en présence de gradient en compensant par la perte d'aimantation due à la relaxation et au basculement RF.

Pour ce qui est des temps de vie, les données obtenues sont caractéristiques du spectral clustering, qui entraîne une résistance de la stabilité des modes aux gradients appliqués. En effet, pour un gradient de 36 Hz/cm, on attendrait en l'absence de champ dipolaire un temps de vie de l'ordre de 25 ms pour le signal. Or cela ne se produit pas : le temps de vie du mode le plus long, le mode du fond, est réduit respectivement de 43 % et 66 % pour des gradients de 18 et 36 Hz/cm, mais reste supérieur à 2 secondes, temps de vie 100 fois plus long qu'en l'absence de spectral clustering.

Les modes des deux bras ont des comportements opposés. Du point de vue des fréquences de mode, dans un cas le décalage dû au champ dipolaire et celui dû au gradient s'ajoutent, dans l'autre, ils se retranchent. Du point de vue des temps de vie, le mode dont la fréquence est relativement la moins augmentée par le gradient est stabilisé : son temps de vie est multiplié par 2.5 et 5.6 pour respectivement 18 et 36 Hz/cm. C'est le contraire qui se produit pour le mode de l'autre bras, dont le temps de vie est diminué. Pour ce dernier mode, les effets sur la fréquence du champ dipolaire et du gradient se retranchent. Le sens de ces variations est décrit dans le tableau II.3.

Aucune étude systématique des temps de vie en fonction du gradient, de l'angle et de F_{dip} n'a été réalisée, pour cause de temps là encore. C'est très certainement une extension possible de ce jeu de mesures, sachant l'importance des gradients dans la connaissance du spectral clustering.

Conclusion et perspectives

Ce travail a donc pu mettre en évidence diverses conséquences remarquables des champs dipolaires sur la dynamique de l'aimantation du xénon liquide hyperpolarisé. Les spectres des signaux de précession après un faible angle de basculements présentent des raies fines dont les positions dans le spectre varient avec F_{dip} et avec l'orientation du champ magnétique ; un modèle simple permet de prédire précisément ces variations, qui sont donc bien comprises. Grâce à ce modèle, l'origine de ces raies séparées a été attribuée à des modes de précession, correspondant chacun à une distribution spatiale d'aimantation évoluant à une fréquence déterminée. L'évolution temporelle de l'amplitude de l'aimantation présente elle aussi des aspects spectaculaires : les temps de vie des signaux enregistrés varient sur deux ordres de grandeurs en fonction de l'angle de basculement et F_{dip} . Deux régimes pour l'évolution temporelle d'un mode ont pu être mis en évidence pour les petits angles de basculements, l'un correspondant à une décroissance lente et exponentielle du signal pour F_{dip} ou α faibles, l'autre à une décroissance rapide en deux temps pour F_{dip} et α plus importants. Dans le cas où $\alpha = 90^\circ$, la décroissance du signal est globale, très rapide, non exponentielle et s'effectue en un seul temps. La forme de

cette décroissance a un caractère générique, obtenu pour tous les F_{dip} et orientations du champ ; elle est même similaire à la décroissance dans d'autres systèmes numériques ou expérimentaux. La décroissance initiale dans le cas $\alpha = 90^\circ$ a pu être interprétée comme résultant de la croissance exponentielle d'un germe initial d'inhomogénéité, signe de l'instabilité de la distribution initiale de l'aimantation. L'objectif de cette étude qui était de mettre en évidence et d'étudier systématiquement des effets des champs dipolaires sur la précession de l'aimantation dans le xénon hyperpolarisé, a donc été atteint.

On a comparé avec succès les résultats concernant le xénon polarisé liquide dans un tube en U et ceux de l'hélium dans des conditions similaires, qui avaient été obtenues préalablement. On peut donc se demander en quoi l'étude du xénon complète cette étude.

La présente étude dans le xénon liquide hyperpolarisé étend les résultats obtenus à d'autres directions du champ magnétique et présente une étude plus systématique du temps de vie en fonction de l'angle. La variation des temps de vie sur deux ordres de grandeur en fonction de l'angle de basculement est par exemple un fait nouveau, de même que la dynamique des angles de 90° qui met en évidence la croissance exponentielle d'un germe. D'autre part les deux systèmes présentent des différences et la comparaison des résultats peut renseigner sur l'origine physique des phénomènes observés. Ainsi dans le xénon liquide, où le coefficient de diffusion $D_{diff} = 2 \times 10^{-5} \text{m s}^{-2}$, les effets de la diffusion sont deux ordres de grandeurs en dessous de ceux des mélanges hélium 3 - hélium 4, où le coefficient de diffusion est de l'ordre de 10^{-3}m s^{-2} . Cela a permis de montrer que la diffusion seule ne pouvait expliquer les temps de vie dans le xénon liquide (*cf.* appendice [REF]). D'autre part pour les mélanges hélium 3 - hélium 4 à 0.5 K, la température T est proche de la température de Fermi. Dans ce système, d'autres effets non linéaires, de type Leggett-Rice par exemple [14], peuvent influencer sur la dynamique de l'aimantation. Travailler avec du xénon liquide à 165 K permet de s'affranchir avec certitude de ces effets d'origine quantique.

Nous achevons la discussion des résultats expérimentaux en présentant quelques pistes pour étendre ce travail. Des améliorations possibles du dispositif expérimental ont déjà été présentées en conclusion du chapitre précédent, ainsi nous nous concentrons sur l'extension de l'étude de l'évolution de l'aimantation dans le xénon liquide hyperpolarisé. Tout d'abord les angles de basculement de plus de 10° et moins de 90° n'ont pas été systématiquement étudiés ; quelques mesures ponctuelles laissent penser que les comportements pour ces angles intermédiaires sont peu différents de ceux présentés ici, mais cela reste à démontrer. En outre, une étude systématique de la dynamique en présence d'un gradient permettrait d'étendre les résultats préliminaires présentés ici.

Parmi les différents faits marquants présentés, on a vu que les temps de vie très courts pour

$\alpha = 90^\circ$, ainsi que les positions des pics sur les spectres après de petits angles de basculement pouvaient être interprétés. En revanche, la décroissance du signal après de faibles angles α est mal comprise. Peut-être de meilleures conditions expérimentales de détection de l'aimantation permettront-elles une meilleure étude de cette décroissance? Enfin nous verrons dans les chapitres suivants que la forme de tube en U, choisie entre autres pour que les résultats puissent être comparés à des études expérimentales existantes, se prête moins bien que les cubes ou les sphères à une modélisation complète des couplages dipolaires; ainsi l'étude expérimentale du xénon liquide pour d'autres géométries est une extension naturelle de ce travail.

Chapitre III

Différentes approches pour modéliser les couplages dipolaires

III.1 Introduction

La deuxième partie de cette thèse est consacrée à la modélisation des couplages dipolaires au sein d'échantillons fortement aimantés, correspondant à diverses configurations et conditions expérimentales.

Plusieurs approches ont été adoptées pour modéliser les effets dipolaires.

- Dans l'équipe "fluides quantiques" du Laboratoire Kastler Brossel, Stolz *et al.* [12, 18, 11] ont mis en évidence de manière analytique des modes de précession de l'aimantation dans un tube en U aimanté à l'aide d'un modèle à une dimension linéarisé pour les petits angles de basculement. Les auteurs ont calculé numériquement des fréquences de précession pour ces modes en cherchant les valeurs propres du système linéaire décrivant la dynamique des moments magnétiques.
- L'équipe de W. Warren à Princeton s'est intéressée [50] à la dynamique de l'aimantation sous l'effet conjoint de l'effet dipolaire et du couplage au circuit de détection (radiation damping). Pour étudier numériquement des systèmes de moments magnétiques, cette équipe a élaboré une méthode de calcul numérique [19] permettant d'obtenir la dynamique complète d'un système simple discret (allant jusqu'à environ un million de moments en interaction).
- J. Jeener à Bruxelles [13] a développé entre autres une méthode analytique qui met en évidence des effets d'instabilité dans la dynamique des systèmes de moments magnétiques, en montrant qu'une petite perturbation de type onde plane peut croître exponentiellement

sous certaines conditions.

Nous avons employés pour modéliser ces interactions différentes méthodes, inspirées des travaux cités précédemment. Nous avons implémenté des modèles analogues à ceux de Stolz *et al.* et Enss *et al.* et les avons appliqués à la modélisation de divers systèmes expérimentaux. Nous avons de plus comparé les résultats des modélisations à l’approche de J. Jeener de la décomposition en ondes planes.

Il est à noter qu’il existe d’autres approches, notamment celle qui permet de traiter les couplages dipolaires en perturbation en présence de forts gradients. Cette approche est utile pour décrire au premier ordre les effets dipolaires dans des expériences d’écho de spin en particulier. Elle est décrite ou appliquée par exemple dans [1, 5].

Nous présentons en détail dans ce chapitre les différentes méthodes que nous avons utilisées pour modéliser les couplages dipolaires. Nous écrivons en premier lieu une équation d’évolution temporelle de l’aimantation en un point de l’échantillon, résultant d’une équation de Bloch et de plusieurs approximations éventuelles. Nous négligeons la relaxation et nous plaçons toujours dans le cadre de l’approximation séculaire. Dans le cas des petits angles de basculement, nous montrerons qu’il est possible d’obtenir des équations approchées découplées pour les composantes transverses et longitudinales de l’aimantation. Puis, dans l’impossibilité de résoudre de manière purement analytique les équations obtenues, nous envisageons différentes approches pour décrire par un modèle discret les couplages entre les différents points de l’échantillon modélisé. Les modèles envisagés reposent sur un maillage des échantillons par des volumes élémentaires et par une prise en compte plus ou moins fine des couplages entre ces éléments.

Dans un deuxième temps, nous détaillons deux méthodes pour obtenir numériquement l’évolution du système dynamique discret obtenu. Dans le cadre de l’approximation aux petits angles de basculement, l’équation d’évolution de la composante transverse de l’aimantation, linéaire dans ce cas précis, est résolue par diagonalisation. Hors de cette approximation, l’évolution est obtenue par des méthodes approchées de résolution d’équations différentielles.

Nous concluons ce chapitre sur la présentation des différents modèles en expliquant à quels systèmes de moments magnétiques ils peuvent être appliqués. Les chapitres suivants donneront une étude détaillée de la mise en application de ces modèles sur différents systèmes.

III.2 Ecriture des équations d’évolution

L’équation de Bloch (en RMN) décrit l’évolution temporelle de l’aimantation en un point de l’espace sous l’action du champ magnétique présent en ce point [39]. En l’absence de relaxation,

cette équation s'écrit :

$$\frac{\partial \vec{\mathcal{M}}(\vec{r})}{\partial t} = \gamma \vec{\mathcal{M}}(\vec{r}) \times \vec{B}_{tot}(\vec{r}) \quad (\text{III.1})$$

où \mathcal{M} est la densité d'aimantation et γ le rapport gyromagnétique. Le champ total B_{tot} au point \vec{r} résulte du champ magnétique appliqué $\vec{B}_0(\vec{r})$, supposé indépendant du temps, et du champ dipolaire $\vec{B}_{dip}(\vec{r})$ créé par le reste de l'échantillon, qui dépend de la densité d'aimantation en tout point du reste de l'échantillon. On note également $d\vec{B}_{dip}(\vec{r}, \vec{r}')$ le champ dipolaire créé par le volume $d\vec{r}'$ au point \vec{r}' . On a omis de faire apparaître dans l'expression la dépendance en t de l'aimantation. On écrit de plus : $\vec{B}_0(\vec{r}) = \vec{B}_0 + \Delta\vec{B}_0(\vec{r})$, en séparant la moyenne spatiale et les variations spatiales de $\vec{B}_0(\vec{r})$.

On nomme z la direction de \vec{B}_0 et on se place dans le référentiel de Larmor tournant à la pulsation γB_0 autour de l'axe z ; ceci permet d'omettre B_0 dans l'écriture du champ local. Les notations employées dans le référentiel tournant sont indiquées sur la figure III.1.

Le champ dipolaire s'écrit :

$$\vec{B}_{dip}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{3 \left(\vec{\mathcal{M}}(\vec{r}') \cdot \hat{k}_{\vec{r}, \vec{r}'} \right) \hat{k}_{\vec{r}, \vec{r}'}}{|\vec{r}' - \vec{r}|^3} d\vec{r}' \quad (\text{III.2})$$

où l'intégration spatiale porte sur tout l'échantillon. Nous choisissons de prendre la convention de signe indiquée dans [49]. Il semble qu'il n'existe pas une convention de signe universellement appliquée dans la littérature.

Dans cette thèse, où $|B_{dip}| \ll |B_0|$, on peut simplifier l'équation III.1 en faisant une approximation séculaire [40, 44]. On peut alors écrire, toujours dans le référentiel de Larmor :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \vec{\mathcal{M}}(\vec{r})}{\partial t} = \gamma \frac{\mu_0}{4\pi} \vec{\mathcal{M}}(\vec{r}) \times \left(\left(\Delta\vec{B}_0(\vec{r}) \cdot \hat{z} \right) \hat{z} + \right. \\ \left. \int \frac{(3 \cos^2 \theta_{\vec{r}, \vec{r}'} - 1)}{|\vec{r}' - \vec{r}|^3} \left(2\vec{\mathcal{M}}_z(\vec{r}') - \vec{\mathcal{M}}_{\perp}(\vec{r}') \right) d\vec{r}' \right) \quad (\text{III.3}) \end{aligned}$$

où on a décomposé l'aimantation en aimantation transverse $\vec{\mathcal{M}}_{\perp}$ et aimantation longitudinale $\vec{\mathcal{M}}_z$. De plus $\theta_{\vec{r}, \vec{r}'}$ représente l'angle que fait l'axe z avec $(\vec{r} - \vec{r}')$ dans le référentiel de Larmor (vecteur tournant dans le référentiel du laboratoire).

Cette équation est l'équation de départ de tous les modèles que nous avons utilisés. Sans approximation supplémentaire, c'est un système d'équations intégral-différentielle non linéaire, couplant les deux vecteurs $\vec{\mathcal{M}}_{\perp}(\vec{r}, t)$ et $\vec{\mathcal{M}}_z(\vec{r}, t)$. On peut l'écrire également sous la forme :

$$\frac{\partial \vec{\mathcal{M}}_z(\vec{r})}{\partial t} = -\gamma \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{(3 \cos^2 \theta_{\vec{r}, \vec{r}'} - 1)}{|\vec{r}' - \vec{r}|^3} \left(\vec{\mathcal{M}}_{\perp}(\vec{r}) \times \vec{\mathcal{M}}_{\perp}(\vec{r}') \right) d\vec{r}'. \quad (\text{III.4})$$

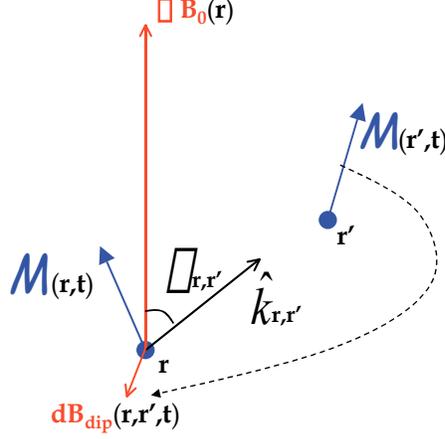


FIG. III.1 – Notation utilisées. $\hat{k}_{\vec{r},\vec{r}'}$ est le vecteur unitaire de direction $\vec{r}' - \vec{r}$. On a représenté $\Delta\vec{B}_0(\vec{r})$ le long de z , seule composante des inhomogénéités de champ magnétique qui persiste après approximation séculaire. La non-linéarité des équations de Bloch dans un système aimanté est évidente : le champ magnétique agissant sur l'aimantation au point \vec{r} dépend de l'aimantation en tous les autres points de l'échantillon.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \vec{\mathcal{M}}_{\perp}(\vec{r})}{\partial t} = & \gamma \frac{\mu_0}{4\pi} \vec{\mathcal{M}}_{\perp}(\vec{r}) \times \left(\Delta \vec{B}_0(\vec{r}) \cdot \hat{z} \right) \hat{z} \\ & + \gamma \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{(3 \cos^2 \theta_{\vec{r},\vec{r}'} - 1)}{|\vec{r}' - \vec{r}|^3} \left(\vec{\mathcal{M}}_{\perp}(\vec{r}) \times 2\vec{\mathcal{M}}_z(\vec{r}') \right. \\ & \left. + \vec{\mathcal{M}}_{\perp}(\vec{r}') \times \vec{\mathcal{M}}_z(\vec{r}) \right) d\vec{r}'. \quad (\text{III.5}) \end{aligned}$$

Approximation des petits angles de basculement

L'approximation dite des petits angles de basculement, qui a été mise en oeuvre dans certains cas que nous exposons par la suite, consiste à supposer qu'à tout instant et en tout point, on a :

$$|\vec{\mathcal{M}}_{\perp}| \ll |\vec{\mathcal{M}}_z|.$$

Ainsi au premier ordre de développement en $\left| \vec{\mathcal{M}}_{\perp} \right| / \left| \vec{\mathcal{M}}_z \right|$, le terme $\vec{\mathcal{M}}_z(\vec{r}, t)$ est constant dans le temps. On le note $\vec{\mathcal{M}}_{z0}(\vec{r})$ et on le substitue au premier ordre à $\vec{\mathcal{M}}_z(\vec{r})$ dans l'équation d'évolution de $\vec{\mathcal{M}}_{\perp}(\vec{r})$ qui devient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \vec{\mathcal{M}}_{\perp}(\vec{r})}{\partial t} = & \gamma \frac{\mu_0}{4\pi} \vec{\mathcal{M}}_{\perp}(\vec{r}) \times \Delta \vec{B}_0(\vec{r}) \\ & + \gamma \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{(3 \cos^2 \theta_{\vec{r}, \vec{r}'} - 1)}{|\vec{r}' - \vec{r}|^3} \left(\vec{\mathcal{M}}_{\perp}(\vec{r}) \times 2\vec{\mathcal{M}}_{z0}(\vec{r}') \right. \\ & \left. + \vec{\mathcal{M}}_{\perp}(\vec{r}') \times \vec{\mathcal{M}}_{z0}(\vec{r}) \right) d\vec{r}'. \quad (\text{III.6}) \end{aligned}$$

Dans la dernière équation, seule l'aimantation transverse $\vec{\mathcal{M}}_{\perp}$, mise en évidence en gras, est à déterminer (la distribution de l'aimantation longitudinale restant constante et se réduisant à la condition initiale). Dans le cadre de cette approximation, on a pu écrire une équation découplée et linéaire pour l'aimantation transverse : le problème initial a été singulièrement simplifié. On verra par la suite comment ce modèle simplifié dans le cadre de l'approximation aux petits angles permet la recherche de modes propres stationnaires de l'aimantation.

Discussion

Avant de poursuivre avec une description par un modèle discret du système aimanté, il convient de se demander si les termes omis pour écrire l'équation III.3 pouvaient être légitimement négligés.

Les termes de relaxation de l'aimantation sont effectivement négligeables pour les systèmes étudiés dans ce travail. En effet, on a vu que le temps de relaxation longitudinale T_1 est de l'ordre de 20 minutes pour les expériences sur le xénon polarisé présenté au chapitre II ; il peut atteindre plusieurs heures pour les expériences sur l'hélium liquide [6, 10]. Le temps réel de relaxation transverse (hors gradient et diffusion) serait du même ordre, donc largement supérieur au temps de vie mesuré du signal RMN après un basculement (quelques dizaines de secondes au maximum). D'autre part, on ne prend pas en compte ici les effets de "radiation damping", qu'on a prouvé négligeable dans le cadre des expériences envisagées (*cf.* chapitre II, paragraphe II.5.2). Pour une étude systématique des effets de ce couplage, qui rajoute une composante dépendant du temps à B_{tot} , on pourra par exemple se reporter à [50] et [51].

Dans la plupart des cas que nous avons analysés, la diffusion est négligée. Cependant, lorsque les effets de diffusion doivent être pris en compte, on introduit dans l'équation III.3 un terme supplémentaire de la forme :

$$-D\Delta\vec{\mathcal{M}},$$

où D est le coefficient de diffusion et Δ l'opérateur laplacien spatial. Dans le cadre de l'approximation aux petits angles, la diffusion peut être traitée en perturbation selon une technique similaire à celle décrite dans [18]. Elle a pour effet principal de donner un temps de vie fini aux solutions de l'équation III.6. En dehors de cette approximation, dans le cadre des modèles numériques dynamiques que nous avons mis en place, nous avons inclus dans certains cas les effets de diffusion. La diffusion a en particulier été prise en compte pour étudier ses effets conjoints avec les champs dipolaires ainsi que les gradients de champ magnétique appliqué dans des études d'échos de spins (*cf.* appendice [REF]).

III.3 Modélisation par un système discret

Les équations obtenues, mêmes simplifiées, ne peuvent être résolues analytiquement. Nous avons donc cherché numériquement une solution approchée. Pour cela, une modélisation du système aimanté considéré par un système discret a été adoptée. Deux approches sont possibles pour obtenir l'approximation discrétisée souhaitée.

- La première, dite de "maillage simple", consiste à découper le système en volumes élémentaires judicieusement choisis, et à ne considérer que les interactions entre les centres de ces volumes.
- Une autre, appelée "maillage et échantillonnage", consiste à rechercher une formule analytique approchée qui, étant donnée une distribution d'aimantation dans le système, permette de calculer le champ dipolaire en tout point. La discrétisation intervient au niveau du choix du nombre de points par lequel on choisit d'échantillonner cette distribution.

III.3.1 Maillage Simple

Le maillage simple est l'approche la plus fréquemment utilisée dans ce travail : elle concerne tous les cas présentés, sauf les modèles de tubes en U. Un exemple de maillage est présenté en figure III.2 ; il est utilisé pour étudier l'évolution de l'aimantation dans un cylindre aimanté. Le maillage simple repose sur une décomposition en volumes élémentaires identiques avec les hypothèses suivantes :

Propriétés géométriques :

- Les volumes pavent de manière uniforme la totalité de l'échantillon.
- Ils sont choisis isotropes ou quasi isotropes, de sorte qu'on puisse négliger l'effet du champ dipolaire créé par le volume en son centre lorsque l'aimantation est uniforme dans ce volume. Ceci est vrai pour un cube homogène (champ dipolaire au centre parallèle à l'aiman-

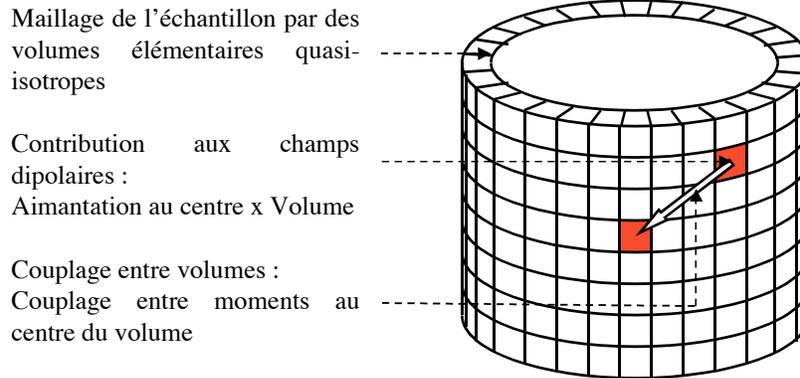


FIG. III.2 – Exemple de pavage réalisé sur un cylindre aimanté, comportant un seul volume aimanté dans l'épaisseur.

tation). Pour une sphère homogène, cette propriété est vraie pour tout point considéré, et donc *a fortiori* pour le centre. En revanche, ce n'est qu'approximativement vrai pour les quasi-cubes de la figure III.2. Nous avons vérifié que la prise en compte de cette légère correction change très peu les résultats obtenus.

Hypothèses du modèle :

- On suppose l'aimantation uniforme à l'intérieur de chaque volume. Cette hypothèse est singulièrement forte. En particulier pour les volumes proches des parois de l'échantillon, elle est vraisemblablement discutable. Cette hypothèse impose une contrainte forte : pour garantir la validité du modèle, on doit vérifier que l'écart d'aimantation relatif entre deux sites voisins reste faible.
- On suppose que du point de vue des couplages dipolaires entre volumes, on peut remplacer tous les volumes par des moments magnétiques placés en leurs centres, et d'amplitudes l'aimantation totale de chaque volume. Ceci serait vrai pour des sphères disjointes homogènes, mais n'est qu'approché pour les autres représentations.

Dans ce modèle, les volumes élémentaires ont une signification physique claire : chacun d’eux représente une partie de l’échantillon aimanté, en prenant une moyenne locale de l’aimantation. Le choix de volumes isotropes permet d’éliminer l’influence de l’aimantation locale sur l’évolution dynamique, et donc de traiter le système comme un ensemble de spins en interaction magnétique.

Une fois le maillage choisi, il est possible d’inclure des conditions de symétrie supplémentaire dans le modèle, pour en réduire la dimensionalité. Ainsi pour le cylindre, par exemple, on peut prendre en compte une invariance de rotation en considérant que tous les cubes d’un même plan ont la même aimantation. Ainsi on obtient un modèle 1D constitué de couronnes interagissant entre elles, mais dont le coefficient de couplage a été calculé simplement à partir de l’interaction entre les cubes qui les constituent (*cf.* paragraphe V.1.1).

III.3.2 Maillage et échantillonnage de l’aimantation

Pour la modélisation des tubes en U dans un champ horizontal II.2, visant à décrire le système expérimental présenté précédemment, nous avons transposé le modèle utilisé par Stolz *et al.* [12] pour un tube en U. Celui-ci repose sur une méthode de discrétisation différente de celle du maillage simple. Le modèle n’est décrit ici que dans ses principales caractéristiques pour faire ressortir les différences avec l’approche précédente ; pour plus de détail on pourra par exemple se reporter à la référence [11].

- Le modèle considéré est à une dimension, l’aimantation ne dépendant que de l’abscisse curviligne le long du tube en U. Cette supposition contient l’hypothèse la plus forte : l’aimantation est homogène sur une section du tube. Cette approximation pourrait être corrigée partiellement en se donnant a priori une distribution pour l’aimantation dans chaque section.
- Le champ dipolaire est calculé de manière approchée à partir du profil 1D de l’aimantation retenu. Par exemple, dans [11, 12], le champ en un point quelconque le long du U est supposé égal à celui qu’induirait un cylindre droit, tangent au point considéré, et de même distribution linéaire d’aimantation (approximation dite du *cylindre tangent*). C’est pourquoi on appelle également cette approche *préintégration* : une formule simple *préintégrée* permet de passer de l’échantillonnage de l’aimantation à la valeur du champ dipolaire.
- Pour déterminer l’évolution temporelle du système, la distribution unidimensionnelle d’aimantation est représentée par une suite discrète de n points, n étant choisi de manière arbi-

traire selon les capacités de calcul. Dans ces conditions, la discrétisation n'est qu'une technique numérique pour résoudre un modèle analytique, et l'effet du pas de discrétisation peut être étudié en faisant varier n .

III.3.3 Résumé et écriture formelle de l'équation d'évolution du modèle discret

Après discrétisation, quelle que soit l'approche choisie, on passe d'une distribution continue de la densité d'aimantation du système à modéliser à un vecteur dont les composantes représentent la densité d'aimantation en des sites donnés. On remplace alors la densité d'aimantation au site p par un nombre sans dimension, la polarisation, notée M_p , en divisant par la densité volumique et le moment magnétique de chaque atome. De plus, on pose dans toute la suite :

$$F_{dip} = (\gamma/2\pi)\mu_0\mu_n N,$$

c'est la même définition que celle posée en introduction au chapitre II en ayant supposé $M = 1$. On écrit les interactions entre sites sous la forme d'une matrice de couplages pour les vecteurs polarisation, matrice qui dépend du système modélisé et de l'approche choisie. On introduit ici les notations génériques ayant trait à l'évolution dynamique du système discret. Soient :

- \vec{M}_p le vecteur polarisation sur le site p ,
- M_{+p} la composante transverse de cette polarisation en représentation complexe ($M_{+p} = M_{xp} + iM_{yp}$),
- M_{zp} la composante longitudinale de la polarisation (nombre réel compris entre -1 et 1),
- $C_{p,q}$ et $D_{p,q}$ les termes de couplages entre les sites p et q concernant respectivement les polarisations transverse et longitudinale. D'après les équations de Bloch, ce sont des fonctions de \vec{M}_p et \vec{M}_q uniquement, à valeurs complexes pour $C_{p,q}$ et réelles pour $D_{p,q}$.

On a ainsi :

$$\frac{dM_{+p}}{dt} = \sum_q C_{p,q}(M_{+q}, M_{zq}, M_{+p}, M_{zp}) \quad (\text{III.7})$$

$$\frac{dM_{zp}}{dt} = \sum_q D_{p,q}(M_{+q}, M_{zq}, M_{+p}, M_{zp}) \quad (\text{III.8})$$

La forme utilisée pour les $C_{p,q}$ et $D_{p,q}$ est détaillée par la suite pour chaque modèle.

III.3.4 Comparaison et limites des deux approches

On peut discuter *a priori* la valeur des deux approches en examinant leurs limites respectives. Dans la première approche, on a représenté un système physique par un réseau de moments magnétiques couplés, sous certaines hypothèses de pavage par des volumes élémentaires. Le pas du réseau et le nombre de moments ne peuvent pas toujours être choisis arbitrairement. Par exemple, dans le cas du cylindre de la figure III.2, pour conserver les proportions du système, le nombre de volumes est fixé dès qu'on a décidé d'en placer un seul dans l'épaisseur. En revanche, dans la deuxième approche, la discrétisation doit être considérée comme un échantillonnage de la distribution d'aimantation. Une préintégration permet de résoudre l'évolution de cette aimantation le plus indépendamment possible de l'échantillonnage. En particulier le pas de cet échantillonnage peut être choisi indépendamment des caractéristiques géométriques du modèle.

Dans les deux approches, la limite de pertinence physique du modèle est atteinte dès que les variations d'aimantation entre deux points consécutifs du modèle discret sont trop importantes. En effet la validité d'un échantillonnage réaliste de la distribution d'aimantation ou la validité de l'hypothèse de volumes isotropes et homogènes s'effondre dès que les variations entre sites voisins sont trop grandes. Ce problème est une difficulté cruciale dans les modélisations que nous présentons ici. Après avoir décrit comment sont pris en compte de manière la plus réaliste possible les couplages dipolaires au sein de l'échantillon selon les conditions expérimentales, et comment on opère la discrétisation du système, nous présentons maintenant deux manières de résoudre numériquement le système d'équations III.7 et III.8.

III.4 Résolution dynamique du modèle discret

Deux méthodes différentes ont été employées dans ce travail pour tenter d'obtenir la dynamique du modèle discret. Dans le cas de la limite des petits angles initiaux de basculement, les équations III.7 et III.8 sont linéaires, ce qui permet l'emploi d'une méthode par diagonalisation et recherche des modes propres afin d'obtenir des solutions stationnaires. Dans les autres cas, on résout par une manière approchée de type algorithme de Runge-Kutta les équations d'évolution du modèle.

III.4.1 Approximation des petits angles : recherche de modes propres de précession

On a vu précédemment que, dans le cadre de l'approximation aux petits angles, M_z est trouvé constant. On peut montrer que, quel que soit le modèle discret que nous avons employé, l'équation III.6 peut être écrite en chaque site sous la forme :

$$\frac{d\mathbf{M}_{+p}}{dt} = 2i\pi \cdot \left[F_p \cdot \mathbf{M}_{+p} + F_{dip} \left(\sum_{q \neq p} C'_{p,q} M_{z0q} \cdot \mathbf{M}_{+p} + \sum_{q \neq p} C''_{p,q} M_{z0p} \cdot \mathbf{M}_{+q} \right) \right] \quad (\text{III.9})$$

où les coefficients F_p , $C'_{p,q}$ et $C''_{p,q}$ sont de simples coefficients réels si on ne tient pas compte de la diffusion. On rappelle que le terme où apparaît le coefficient F_p traduit l'effet d'éventuelles inhomogénéités du champ vertical B_z , comme des gradients appliqués par exemple. Avant de poursuivre, nous remarquons que lorsque $F_{dip} \neq 0$, on peut diviser par F_{dip} les deux membres de l'équation III.9 : la dynamique dans l'unité de temps tF_{dip} dépend alors uniquement des paramètres F_p/F_{dip} ; cette approche revient également à supposer $F_{dip} = 1$ Hz. Lorsque l'on étudie des conditions où $F_{dip} \neq 0$, on emploie le système d'unités réduites. Lorsque nous souhaitons comparer la dynamique en présence et en absence de couplages dipolaires, on se placera respectivement dans les conditions $F_{dip} = 1$ Hz et $F_{dip} = 0$ Hz, et l'unité de temps reste la seconde. Pour résoudre le système d'équations différentielles linéaires obtenu en III.9, on recherche les modes propres de ce système, ce qui revient à effectuer, lorsqu'elle est possible, ce qui a été le cas dans tous les systèmes envisagés, une diagonalisation approchée de la matrice des couplages. On obtient alors un ensemble de valeurs propres $\{f_j\}$ et un ensemble de vecteurs propres correspondants $(\{\rho_{j p}\})$ tels que :

$$2i\pi f_j \cdot \rho_{j p} = 2i\pi \cdot \left[F_p \cdot \rho_{j p} + F_{dip} \cdot \left(\sum_{q \neq p} C'_{p,q} M_{z0q} \cdot \rho_{j p} + \sum_{q \neq p} C''_{p,q} M_{z0p} \cdot \rho_{j q} \right) \right] \quad (\text{III.10})$$

On examinera en détail pour chaque système modélisé les propriétés de sa matrice de couplage (symétrie, invariance de rotation...) et les propriétés qu'on peut en déduire sur les modes propres. En particulier on verra que dans tous les cas étudiés ici, en l'absence de diffusion, les fréquences propres obtenues seront réelles.

L'évolution dynamique du système est alors aisément obtenue en décomposant la polarisation initiale sur les modes propres :

$$\mathbf{M}_{+p}(t=0) = \sum_j \alpha_j \rho_{j p}. \quad (\text{III.11})$$

de sorte que :

$$\mathbf{M}_{+p}(t) = \sum_j \alpha_j \rho_{jp} e^{2i\pi f_j t} \quad (\text{III.12})$$

Dans le cas de fréquences propres réelles, on en déduit le spectre du signal de précession, qui est représenté par l'ensemble de couple de valeurs $\{(f_i, |\beta_i|)\}$, où f_i est toujours la fréquence propre du mode, et β_i son poids. On note que le poids dans le spectre RMN du mode i résulte à la fois du coefficient du mode i dans la décomposition en modes de l'aimantation initiale (α_i), et de la valeur moyenne du mode, à laquelle est sensible l'appareil de détection RMN, de sorte que :

$$\beta_i = \alpha_i \sum_p \rho_{ip}.$$

Dans le cas où les modes sont orthogonaux entre eux et où l'aimantation initiale est uniforme, on a simplement $|\beta_i| = |\alpha_i|^2$.

Pour réaliser une diagonalisation approchée de la matrice des couplages, nous avons employé deux algorithmes décrits en détail dans [52], l'un à base de décomposition TQ pour la réduction de matrices symétriques, l'autre à base de méthode du pivot pour valeur singulière pour les matrices non symétriques. On note que, bien que l'interaction entre moments par couplage dipolaire soit bien sûr symétrique, des matrices non symétriques peuvent apparaître en fonction du choix de modélisation pour ces couplages, ce qui est le cas pour les modèles de tubes en U de [12], par exemple.

Interprétation des résultats obtenus

De manière générale, le nombre de modes propres obtenus correspond à la dimension de l'espace de départ (i.e. nombre de sites). Cependant la distribution des fréquences propres et des poids associés dans le spectre peuvent traduire des effets physiques différents. En effet, lorsque le poids du spectre est réparti de manière homogène sur un ensemble de fréquences proches les unes des autres, on peut interpréter le résultat obtenu comme un quasi-continuum de modes. La précession de la polarisation locale est alors mal décrite en terme de modes.

Au contraire, lorsque le spectre est presque entièrement réparti sur un petit nombre de fréquences bien distinctes, on considère que la précession peut être décrite comme la superposition des précessions d'un petit nombre de modes propres discrets, évoluant chacun à une fréquence donnée. Dans le cas de fréquences propres réelles (la plupart des cas envisagés), chaque mode peut être interprété comme une distribution de moments magnétiques, verrouillés en phase, précessant à une même fréquence donnée et sans amortissement. C'est l'existence de ces modes de précession discrets et stables qui est appelée spectral clustering.

Pour qu'un mode soit dit *valide*, c'est-à-dire qu'il soit une solution convenable du système physique posé, il faut qu'il vérifie les hypothèses énoncées dans le paragraphe précédent. En particulier, les variations d'un site au site voisin doivent être faibles, pour que le mode soit valide, ce qui représente un critère simple d'appréciation de la validité. On considérera de plus que la solution de la dynamique est satisfaisante lorsque le spectre est presque entièrement réparti sur des modes valides.

Une autre limitation de ce modèle réside dans son incapacité à reproduire les temps de vie physiques finis des modes : dans le cas de fréquences propres réelles, chaque mode a un temps de vie infini. Une première approche pour trouver un temps de vie fini à ces modes est de prendre en compte la diffusion, de manière perturbative. Cette approche est présentée en détail dans [11] et rapidement évoquée dans le cadre des tubes en U au chapitre II, paragraphe II.3 et en appendice [REF]. La prise en compte de la diffusion rend la matrice des couplages non hermitienne, et certaines valeurs propres sont complexes non réelles. On y rappelle que cette méthode prédit des temps de vie indépendants de l'angle de basculement et dont la valeur est 1 à 2 ordres de grandeur supérieure à celle mesurée expérimentalement, qui dépend fortement de l'angle de basculement. Nous présenterons de plus au chapitre V et en appendice [REF] une tentative pour tenir compte à l'ordre suivant en $|M_+|/M_z$ de l'évolution de M_z , espérant ainsi obtenir des temps de vie satisfaisants. On verra que cette méthode a apporté une confirmation de la validité de l'approximation aux petits angles, mais n'a pas non plus permis d'obtenir des temps de vie finis pour les modes.

En définitive, l'approximation aux petits angles donne de précieux renseignements sur la structure en modes de la précession dans certains systèmes aimantés, mais ne permet pas de décrire de manière pertinente les temps de vie mesurés expérimentalement. Pour tenter de rendre compte de ces temps de vie, nous avons utilisé une autre approche prenant en compte la dynamique complète dans les deux directions, transverse et longitudinale.

III.4.2 Dynamique complète du modèle discret

En l'absence d'approximation supplémentaire, les équations III.7 et III.8 sont non linéaires. On choisit alors d'obtenir la dynamique du modèle discret par une méthode approchée de résolution des équations différentielles. Nous avons appliqué cette méthode à l'étude de systèmes aimantés décrits par un maillage cubique de moments magnétiques couplés par l'interaction dipolaire entre moments. Devant l'importance du temps de calcul nécessaire pour implémenter directement cette méthode, nous avons mis en place une manière détournée de calculer les interactions entre moments, méthode qui est décrite dans [19], et que nous présentons ici.

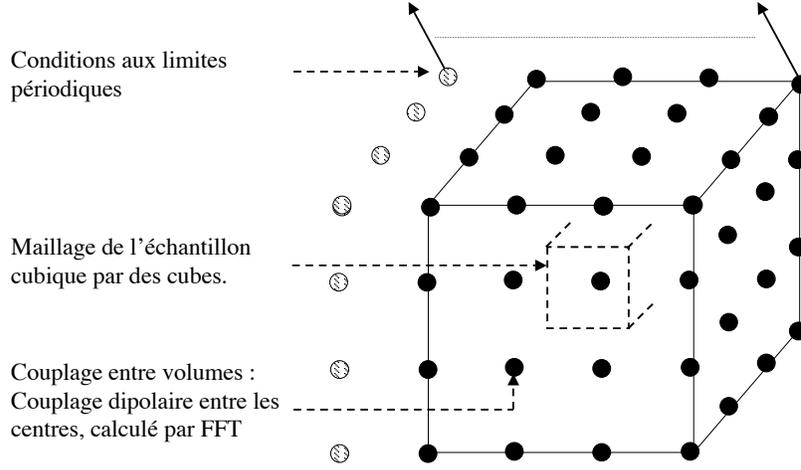


FIG. III.3 – Schéma du modèle employé pour calculer la dynamique complète des effets dipolaires par FFT.

Modélisation d'un réseau cubique périodique

Considérons un modèle discret inscrit dans un parallélépipède dont les trois dimensions sont $(n_x \times n_y \times n_z)$, le plus souvent un cube. Les moments magnétiques sont situés sur les sites d'un réseau cubique, et on applique des conditions aux limites périodiques (pour une raison que nous verrons par la suite). Ceci est schématisé sur la figure III.3. Supposons dans un premier temps le couplage entre sites (fonctions $C_{p,q}$ et $D_{p,q}$ de III.7 et III.8) constitué du couplage dipolaire réel entre les moments situés aux centres des sites.

On note :

- $\{\vec{r}_p\}_{i=1..N}$ l'ensemble des noeuds du réseau,
- $\theta_{p,q}$ l'angle formé par $\vec{r}_q - \vec{r}_p$ et \hat{e}_z , vecteur unitaire long de la direction z .
- F_p la fréquence de rotation au point \vec{r}_p due au champ magnétique extérieur appliqué (fréquence de rotation dans le référentiel de Larmor).

On peut ainsi exprimer les fonctions de couplage $C_{p,q}$ et $D_{p,q}$:

$$C_{p,q} = 2i\pi F_{dip} \frac{3 \cos^2 \theta_{p,q} - 1}{2\pi |\vec{r}_p - \vec{r}_q|} (2M_{zq} \cdot M_{+p} + M_{zp} \cdot M_{+q}) + 2i\pi F_p M_{+p} \quad (\text{III.13})$$

$$D_{p,q} = 2\pi F_{dip} \frac{3 \cos^2 \theta_{p,q} - 1}{2\pi |\vec{r}_p - \vec{r}_q|} \mathcal{I}m (M_{+p}^* \cdot M_{+q}) \quad (\text{III.14})$$

Pour simplifier les notations, on revient à une écriture plus compacte des équations III.7 et III.8. De plus, on souhaite pouvoir traiter un modèle légèrement plus général, en se réservant la possibilité de prendre en compte la diffusion. Le système complet d'équations du modèle discret que l'on cherche à résoudre est alors le suivant :

$$\frac{d\vec{M}(\vec{r}_p, t)}{dt} = 2\pi F_p \vec{e}_z \times \vec{M}(\vec{r}_p, t) + \vec{\Omega}_{dip}(\vec{r}_p, t) \times \vec{M}(\vec{r}_p, t) - D[\Delta_{disc} \vec{M}](\vec{r}_p, t) \quad (\text{III.15})$$

Dans l'équation III.15, le terme en $\vec{\Omega}_{dip}(\vec{r}_p, t)$ décrit l'interaction de la polarisation au point \vec{r}_p avec le reste du système aimanté. $[\Delta_{disc} \vec{M}]$ représente un opérateur Laplacien discret, introduit par le terme de diffusion dans l'échantillon. Ce système d'équations différentielles peut être résolu de manière approchée par un algorithme de type Runge-Kutta [52]. Très brièvement, le principe de l'algorithme de Runge-Kutta consiste, à partir d'une situation initiale donnée à l'instant t_0 , à calculer le vecteur dérivé (membre de droite de l'équation III.15) et à en déduire un nouvel état pour le système à l'instant $t_0 + \delta t$, où δt est calculé de manière adaptative de façon à minimiser l'erreur. On itère ensuite le processus jusqu'au temps désiré ; pour établir la dynamique de notre modèle sur un temps pertinent, on a pu constater qu'en moyenne un millier de ces itérations étaient nécessaires.

Or dans le cas des couplages dipolaires, comme nous allons le voir, ce qui est le plus défavorable en temps de calcul est le calcul du vecteur dérivé.

Complexité de calcul d'un algorithme basé sur un calcul direct des couplages dipolaires

Une tentative de résoudre directement le modèle incluant les couplages dipolaires entre tous les moments est très coûteuse en temps de calcul machine, pour la raison suivante. En considérant le modèle discret de N_{tot} moments magnétiques décrit précédemment, par l'équation III.15, calculer Ω_{dip} en un point nécessite N_{tot} "opérations". Comme il n'y a aucune raison (sauf propriétés de symétrie, dans certains cas précis) pour que ce vecteur soit semblable en chaque point, calculer la distribution des $\{\vec{\Omega}_{dip}(\vec{r}_p)\}$ en chaque point nécessite N_{tot}^2 opérations. Le temps de calcul pour chaque instant t est donc en $O(N^2)$, temps qu'il faut multiplier par le

nombre d'instants nécessaires pour obtenir la dynamique complète, qui est de l'ordre de 1000. Pour $N = 4096$, un cube de $16 \times 16 \times 16$ par exemple, le temps de calcul d'une dynamique complète est déjà de l'ordre d'une demi-journée sur un ordinateur de bureau compatible PC ordinaire (processeur à 800 MHz). Pour réduire le temps de calcul, sur une suggestion de Jean Jeener, nous avons utilisé la méthode décrite dans [19]. Elle consiste à calculer le champ dipolaire dans l'espace de Fourier.

Calcul du champ dipolaire dans l'espace de Fourier

Le passage dans l'espace de Fourier pour calculer le champ dipolaire se justifie à partir de la remarque suivante, avancée par Deville et al. [1]. En reprenant l'équation III.3 de l'évolution de l'aimantation dans un milieu continu, on peut décomposer l'aimantation et le champ dipolaire en ondes planes, par transformée de Fourier spatiale :

$$\vec{\mathcal{M}}_{\vec{k}}(t) = \int d^3\vec{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{\mathcal{M}}(\vec{r}, t) \quad (\text{III.16})$$

$$\vec{B}_{dip, \vec{k}}(t) = \int d^3\vec{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{B}_{dip}(\vec{r}, t) \quad (\text{III.17})$$

En se plaçant toujours dans le cadre de l'approximation séculaire, on peut alors écrire $B_{dip, \vec{k}}$ sous une forme plus simple en fonction de $\mathcal{M}_{\vec{k}}$:

$$B_{dip, \vec{k}} = \frac{\mu_0}{6} \left(3(\hat{k} \cdot \hat{z})^2 - 1 \right) \left(3(\vec{\mathcal{M}}_{\vec{k}} \cdot \hat{z})\hat{z} - \vec{\mathcal{M}}_{\vec{k}} \right) \quad (\text{III.18})$$

où \hat{z} est le vecteur unitaire de la direction du champ, et $\hat{k} = \vec{k}/|\vec{k}|$. Cette formule n'a pas de sens pour $k = 0$, ce qui pose un problème. Pour le résoudre, on calcule indépendamment le champ dipolaire créé dans l'échantillon considéré par une distribution d'aimantation homogène, et on rajoute ce terme au champ dipolaire calculé par Transformée de Fourier. On se reportera à [19] pour plus de détail dans la prise en compte de ce champ à $k = 0$.

La même méthode permet de tenir compte simplement de la diffusion, dont la contribution s'écrit de manière particulièrement simple dans l'espace de Fourier :

$$D |k|^2 \vec{\mathcal{M}}(\vec{k}, t). \quad (\text{III.19})$$

Cela permet de calculer en un temps très rapide l'effet de la diffusion, dès l'instant qu'il a été décidé de passer dans l'espace de Fourier pour calculer le champ dipolaire. La diffusion a été ignorée dans la plupart des cas que nous avons envisagés, cependant nous en avons tenu compte par cette méthode dans certains cas précis.

Méthode utilisée pour résoudre le modèle de moments distribués sur un réseau cubique périodique.

On rappelle ici l'équation III.15 que l'on cherche à résoudre :

$$\frac{d\vec{M}(\vec{r}_p, t)}{dt} = 2\pi F_p \vec{e}_z \times \vec{M}(\vec{r}_p, t) + \vec{\Omega}_{dip}(\vec{r}_p, t) \times \vec{M}(\vec{r}_p, t) - D[\Delta_{disc} \vec{M}](\vec{r}_p, t)$$

Supposons connue la distribution d'aimantation $\{\vec{M}_p(t_0)\}$ du modèle à l'instant t_0 . On cherche alors à calculer le membre de droite de l'équation III.15 à cet instant.

Première étape : on décompose numériquement la distribution d'aimantation en série de Fourier. On note :

$$M_{u \vec{k}} = \sum_p e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_p} M_{up}, \text{ pour } u=x, y \text{ ou } z. \quad (\text{III.20})$$

Par FFT (algorithme décrit dans [52]), on obtient $M_{\vec{k}}$ pour des valeurs discrètes de \vec{k} , en un temps machine proportionnel à $N \log_2(N)$ où N est toujours le nombre de spins du modèle.

Deuxième étape : on calcule l'interaction dipolaire et la diffusion dans l'espace de Fourier. On utilise la formule III.18 pour écrire ce que vaut en transformée de Fourier le vecteur rotation de la polarisation $\vec{\Omega}_{dip \vec{k}}$ résultant de l'interaction dipolaire :

$$\vec{\Omega}_{dip \vec{k}} = -2\pi F_{dip} \frac{3 \cos^2 \theta_{\vec{k}} - 1}{6} \begin{pmatrix} -M_{x \vec{k}} \\ -M_{y \vec{k}} \\ 2M_{z \vec{k}} \end{pmatrix}, \quad |k| \neq 0. \quad (\text{III.21})$$

où :

$$\cos^2 \theta_{\vec{k}} = \frac{k_z^2}{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$$

Du fait du caractère diagonal de cette formule, cette étape prend un temps proportionnel à N . Le champ dipolaire de composante $|k| = 0$ devrait être pris en compte indépendamment. Dans les cas que nous avons considérés, ce champ s'est avéré nul. Une justification de ce fait est explicitée par la suite (*cf.* paragraphe III.4.2).

Eventuellement la contribution de la diffusion est calculée dans l'espace de Fourier par la formule III.19 :

$$V_{diff}(\vec{k}) = D' |k|^2 \vec{M}_{\vec{k}} \quad (\text{III.22})$$

Le terme D' de III.22 représente un coefficient de diffusion pour le modèle discret. Il doit être exprimé en s^{-1} . On peut exprimer D' en fonction du coefficient de diffusion du fluide réel que le système discret est sensé modéliser. En effet, le réseau du maillage étant cubique, on peut relier le côté du volume cubique élémentaire aux dimensions réelles de l'échantillon. Soit a la valeur mesurée en cm du côté du volume élémentaire. On a alors la relation :

$$D' = \frac{4\pi D^2}{a^2}$$

où D est le coefficient de diffusion du fluide exprimé en cm^2s^{-1} .

Troisième étape : on calcule le vecteur rotation dû aux effets dipolaires et la contribution de la diffusion dans l'espace réel par FFT inverse.

$$\vec{\Omega}_{dip}(\vec{r}') = (\text{FFT})^{-1} \left[\vec{\Omega}_{dip} \vec{k} \right] \quad (\text{III.23})$$

$$V_{diff}(\vec{r}') = (\text{FFT})^{-1} \left[D' |k|^2 \vec{M}_{\vec{k}} \right] \quad (\text{III.24})$$

Cette étape est également réalisé en un temps proportionnel à $N \log_2 N$.

Quatrième étape : On peut rajouter éventuellement d'autres contributions à l'évolution de l'aimantation, si on souhaite les incorporer au modèle, comme un temps de relaxation transverse ou longitudinal, des inhomogénéités de champ appliqué qui sont des termes locaux. On peut également incorporer un terme de radiation damping, qui nécessite de calculer une fois la somme des polarisations transverses sur l'échantillon au temps t_0 , cette amplitude totale étant ensuite un facteur multiplicatif pour obtenir le champ magnétique créé en chaque point par le couplage avec le système de détection. Tous ces rajouts sont effectués en un temps de calcul en $O(N)$. Puis, selon l'algorithme de Runge-Kutta à pas adaptatif et avec contrôle d'erreur, on obtient la densité d'aimantation au temps suivant. Cette approche donne un temps de calcul en $O(N \ln N)$ ce qui pour N assez grand est bien plus avantageux que N^2 . On a estimé que pour $N = 4096$, le nombre d'opérations effectuées est plus petit d'un facteur 50 que par la méthode directe de calcul des couplages dipolaires.

Interprétation physique du modèle

Modélisation d'un milieu infini aimanté : Un réseau cubique inscrit dans un parallélépipède avec des conditions aux limites périodiques est une très bonne modélisation du milieu infini. Ceci est renforcé par la méthode de calcul du champ dipolaire et de la diffusion. En effet, on

peut interpréter le passage dans l'espace de Fourier comme une décomposition en ondes planes de la distribution d'aimantation, et le champ dipolaire calculé correspond alors au champ créé exactement par cette distribution d'ondes planes. Il en est de même pour la diffusion. L'effet de la discrétisation est de restreindre les longueurs d'onde des excitations à des valeurs supérieures à a .

Modélisation des bords. Il est néanmoins possible d'utiliser le même modèle pour modéliser un échantillon à bords. En effet, supposons qu'au temps $t = 0$, on initialise à $\vec{0}$ un certain nombre de sites du parallélépipède, qu'on appelle *sites vides* ou *trous*. D'après les équations du modèle sans diffusion et sans relaxation, on a :

$$\frac{d\|M_p\|}{dt} = 0,$$

les équations de Bloch conservent le module de l'aimantation en tout point. Dans ces conditions, les sites vides de l'échantillon restent à $\vec{0}$. La mise en place de sites vides permet de dessiner un échantillon dans le parallélépipède comme illustré sur la figure III.4 pour une pseudo-sphère dans un cube $16 \times 16 \times 16$. On peut alors interpréter le système numérique étudié comme une distribution discrète de moments magnétiques répliquée une infinité de fois dans l'espace (à cause des limites périodiques). On parle alors d'un *échantillon* (la sphère de la figure III.4, qui ne comporte que des sites aimantés) au sein d'une *cellule* (le cube de la même figure qui comporte des sites vides et des sites aimantés). Si on s'assure qu'un certain nombre de couches au bord du parallélépipède sont mises à 0, on obtient que les répliques n'interagissent que faiblement entre elles, et on pourra supposer qu'on a ainsi pu modéliser un échantillon unique, à bord, de forme arbitraire, inscrit dans un parallélépipède. C'est pourquoi nous étudions l'influence des répliques pour chacun des échantillons à bords considérés.

Composante $k = 0$. Nous avons avancé précédemment que dans les cas envisagés, la composante $k = 0$ du champ dipolaire, correspondant au champ dipolaire créé en chaque point par une aimantation uniforme, pouvait être négligée. En effet, nous avons envisagé deux types de système, le milieu infini sans trou et des échantillons à bord. Dans le premier cas il s'agit du milieu infini isotrope uniformément aimanté, le champ créé en chaque point est donc uniforme et nul. Dans le second cas, on rappelle qu'il s'agit d'un échantillon dans une cellule parallélépipédique. Puisqu'on réalise la décomposition en ondes planes sur toute la cellule, il convient de se demander ce que vaudrait le champ créé en chaque point de cette cellule par une aimantation homogène sur toute la cellule. La cellule uniformément aimantée et répliquée représente une aimantation uniforme sur tout l'espace, et donc le champ créé en chaque point

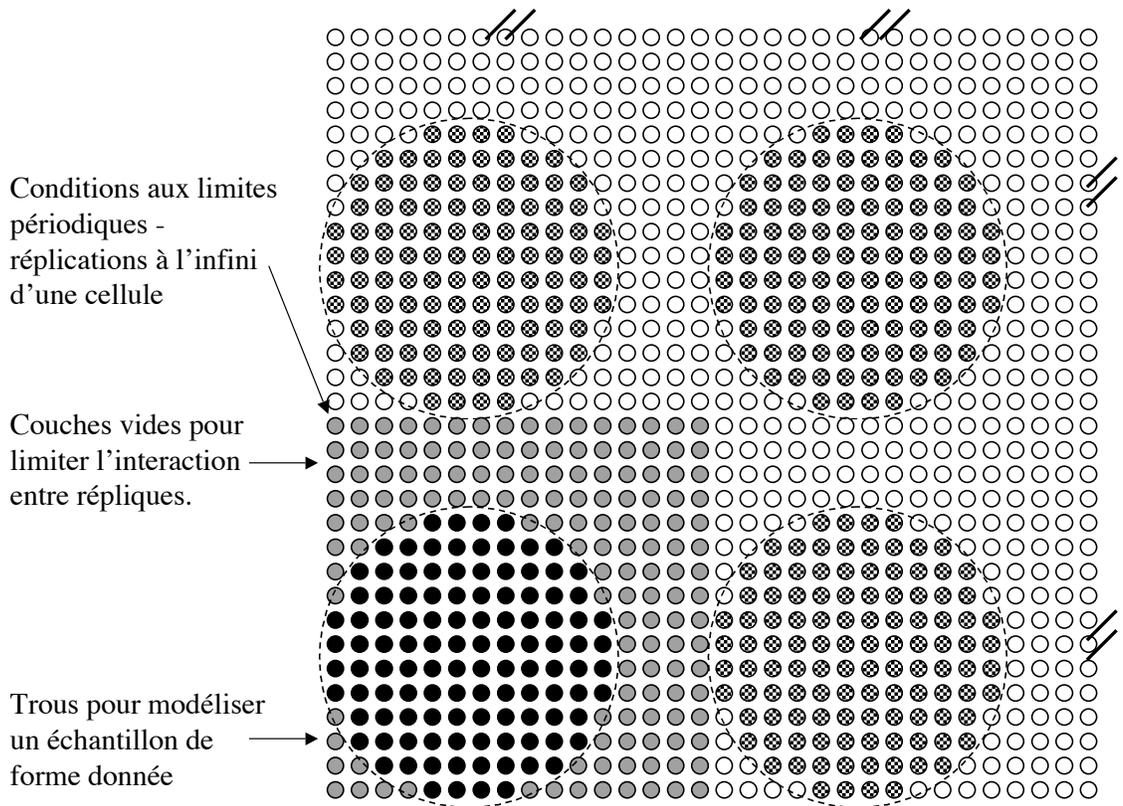


FIG. III.4 – Schéma à 2D du modèle dynamique 3D d'une sphère inscrite dans un cube $16 \times 16 \times 16$. 4 couches vides permettent de limiter l'interaction entre répliques. Des sites vides permettent de simuler l'effet de bords sphériques. La troisième direction, orthogonale au plan de la feuille, est similaire.

est nul.

Il convient de noter que l'approche décrite ici qui consiste à prendre en compte les effets de forme en introduisant des bords est différente de celle exposée dans [51] ; en effet, dans cette dernière approche, la forme générale des échantillons est prise en compte par l'introduction d'une composante $k = 0$ adéquate, ce qui peut être fait de manière simple dans le cas où les échantillons considérés sont des ellipsoïdes. Mais les effets de bord n'y sont pas étudiés.

Limite du modèle : conditions sur les variations spatiales.

Comme pour le modèle de recherche de modes propres, on comprend bien que le système numérique est une bonne modélisation du système physique tant que la différence d'orientation et la différence d'amplitude relatives entre deux sites consécutifs du réseau reste faible. Une exception est cependant à noter pour les sites d'amplitude 0, les sites vides, qui servent à simuler les bords de l'échantillon. On a donc mis en place un critère de validité dans la modélisation, qui indique le moment où deux moments consécutifs non nuls ont des aimantations trop différentes. Arbitrairement, nous avons fixé ce critère à moins de $2\pi/16$ radians de différence d'orientation pour l'argument de M_+ et moins de 10 % du module de M_+ . Dans certains cas où les moments consécutifs fortement différents n'ont que peu de poids dans le système, nous avons décidé de conserver la validité de la dynamique obtenue, mais lorsqu'un tel cas se présente, le fait est toujours souligné. D'autre part, il arrive également (*cf.* chapitre V, paragraphe V.2.1) que le modèle ne puisse pas être validé par ce critère, mais que nous décidions néanmoins (en le justifiant) de conférer une valeur qualitative aux résultats obtenus.

Comme nous le verrons par la suite, du fait de moyens informatiques réduits, nous nous sommes limités à des systèmes ne dépassant pas $32 \times 32 \times 32$. Du fait du relativement petit nombre de moments que cela représente, il n'est pas rare d'atteindre les limites de validité du système. Cependant, malgré ces limitations, ce modèle s'est avéré, comme nous allons le voir, un outil puissant d'étude de la dynamique des moments magnétiques fortement couplés.

III.5 Utilisation des différents modèles

Nous avons présenté dans ce chapitre plusieurs approches permettant de modéliser les effets dipolaires dans des systèmes hyperpolarisés. Ces approches reposent sur une approximation séculaire des équations de Bloch, une description discrète du système, et une résolution numérique des équations après éventuellement une approximation supplémentaire dans le cas de petits angles initiaux de basculement. Trois modèles différents, ainsi que les méthodes de résolution associées, ont été dégagés de ces approches.

- Le premier modèle, appelé modèle *à répliques*, est fondé sur une discrétisation de l’aimantation par des moments magnétiques situés sur les sites d’un réseau cubique. Les couplages entre sites sont modélisés par les couplages dipolaires entre les moments présents sur ces sites. Les conditions aux limites sont périodiques. La méthode de résolution associée à ce modèle repose sur un calcul par FFT des couplages dipolaires et la résolution approchée des équations d’évolution pour l’aimantation selon l’algorithme de Runge-Kutta (*cf.* paragraphe III.4.2).
- Le deuxième modèle, nommé modèle *linéarisé*, est fondé sur une même discrétisation de l’aimantation par des moments magnétiques couplés par l’interaction dipolaire, mais le réseau utilisé n’est pas nécessairement cubique. L’approximation des petits angles de basculement est appliquée, permettant une linéarisation des équations d’évolution, de sorte que la méthode de résolution associée à ce modèle est la recherche de modes propres de précession (*cf.* paragraphe III.4.1).
- Il existe un troisième modèle, appelé modèle *linéarisé - tubes en U*, qui est celui développé par Stolz et al. [12, 18] et qui est antérieur à cette étude. Ce modèle est fondé sur une discrétisation avec préintégration sur des cylindres tangents et une approximation aux petits angles. La méthode de résolution associée est également une recherche de modes propres par diagonalisation de la matrice des couplages.

Le modèle *linéarisé - tubes en U* a déjà été appliqué pour la comparaison avec les résultats obtenus pour des tubes en U de xénon hyperpolarisé (*cf.* chapitre II, paragraphe II.2). Les rappels sur ce modèle, développé dans [12, 11], ainsi que son application aux tubes en U du chapitre II sont présentés dans l’appendice [REF]. Nous présentons par la suite l’utilisation des deux premiers modèles pour étudier différents systèmes expérimentaux.

Le chapitre II présente une étude de systèmes 3D isotropes à partir du modèle *à répliques* appliqué à l’étude des instabilités dans le milieu infini (modèle *à répliques - infini*) ou des échantillons à bords cubiques ou sphériques. Les résultats pour les milieux infinis sont comparés à une approche purement analytique développée par Jean Jeener dans [13]. Les effets de bords sont modélisés pour tenter de décrire plus précisément des échantillons cubiques et sphériques. Les résultats sont comparés à des résultats expérimentaux sur les temps de vie des signaux RMN dans des échantillons sphériques d’hélium 3 polarisé [17].

Le chapitre V est consacré à l’étude de systèmes 2D : des films verticaux dans un champ vertical. Nous appliquons tout d’abord le modèle *linéarisé* (et donc pour de petits angles de basculement) à des films cylindriques verticaux ; nous montrons l’existence de modes propres stables pour la précession. Puis nous étudions la dynamique complète de l’évolution pour des films plats, à tout angle, modélisés dans le cadre du modèle *à répliques* ; cette étude a permis

d'obtenir des résultats intéressants sur les temps de vie des modes, prédisant le développement d'instabilités. Les résultats fournis par ces modèles sont comparés aux résultats expérimentaux obtenus pour des films verticaux cylindriques d'hélium 3 liquide hyperpolarisé [15]. Nous concluons en présentant quelques remarques et extensions des différents modèles employés.

N.B. : Tout au long de ce chapitre III, nous avons pris soin, au niveau de la terminologie, de différencier les termes d'aimantation (dimension d'un moment magnétique) et de polarisation (nombre sans dimension compris entre -1 et 1). Ces deux nombres sont reliés par un facteur qui dépend des propriétés physiques du milieu considéré (*cf.* discussion en introduction du chapitre II). Ayant élaboré un modèle discret pour les systèmes de liquide hyperpolarisé, on voit que l'emploi de la polarisation permet d'écrire des équations dont toute la dimensionalité est réduite à un paramètre : F_{dip} , mesuré en Hz. Ainsi c'est la polarisation qui est employée dans toutes les modélisations présentées dans ce travail. Néanmoins, pour adoter une terminologie plus proche des expériences, nous serons amenés à appeler dans certains cas *aimantation* une grandeur qui est en fait une polarisation.

Chapitre IV

Modélisation de quelques systèmes tridimensionnels de liquide hyperpolarisé.

Ce chapitre présente des exemples d'application du modèle à *répliques* (cf. chapitre III, paragraphe III.5) à l'étude de systèmes hyperpolarisés s'étendant de manière isotrope ou quasi-isotrope dans les trois directions de l'espace, comme par exemple des cubes ou des sphères de liquide hyperpolarisé. On considère tout au long de cette étude l'évolution dans le référentiel tournant d'un système de $N \times N \times N$ sites, appelé *cellule*. Ces sites sont situés aux noeuds d'un réseau cubique et sont soit vides, soit porteurs d'un moment magnétique précessant sous l'action d'un champ magnétique statique ; ces moments interagissent par couplages dipolaires. Pour les raisons développées précédemment (chapitre III), essentiellement en raison du calcul par FFT des interactions dipolaires et des termes de diffusion, on applique des conditions aux limites périodiques pour le système. On considère que ce modèle décrit convenablement l'évolution d'une distribution continue de moments magnétiques de même géométrie dans la limite où les différences d'aimantation entre deux sites consécutifs sont suffisamment faibles. Le modèle permet de prédire l'évolution temporelle du signal RMN (FID de l'aimantation transverse) créé par un tel système, qui est proportionnel à la moyenne de l'aimantation transverse sur l'échantillon. Mais il donne également accès aux variations spatiales de l'aimantation, permettant de mieux comprendre comment se développent les inhomogénéités d'aimantation résultant d'effets dipolaires.

Comme on l'a vu précédemment (paragraphe III.4.2), lorsque les vecteurs moments magnétiques en chaque site ont le même module, en particulier en l'absence de sites vides,

le modèle à *répliques* décrit bien un milieu infini dont la densité d'aimantation initiale est quasi-uniforme. Nous étudions dans un premier temps l'évolution de l'aimantation dans un tel système. Nous montrons en particulier que dans certains cas une inhomogénéité initiale peut croître exponentiellement et entraîner une décroissance brutale du signal RMN. Les premiers instants de la dynamique du système périodique sont bien compris dans le cadre du modèle analytique pour les temps courts développé par Jean Jeener [13].

Dans un deuxième temps, nous montrons comment la dynamique est modifiée pour des échantillons de taille finie en examinant l'effet des bords, qui sont modélisés par des sites vides sur certaines lignes de la cellule élémentaire (*cf.* figure III.4 au chapitre III). Nous commençons par étudier la croissance d'une inhomogénéité initiale dans des cubes à bords après un basculement de l'aimantation de 90° et nous montrons le caractère exponentiel de cette croissance. Puis nous mettons en évidence que pour les cubes à bords, pour un angle de basculement différent de 90° , le signal RMN peut décroître brutalement même en l'absence d'inhomogénéités initiales ; de plus le caractère exponentiel de la croissance des inhomogénéités tend à disparaître. Nous présentons ensuite les similitudes d'un tel comportement avec celui de cubes dans un gradient de champ appliqué après un basculement de 90° . Enfin nous étudions des échantillons dont la forme s'approche le plus possible de sphères et nous les comparons avec des cubes.

Dans ce chapitre, nous comparons les résultats obtenus pour le modèle avec des expériences réalisées par Nathalie Piegay au cours de sa thèse [6]. Le système expérimental mis au point est vraisemblablement celui qui s'approche le plus des modèles présentés : il s'agit d'une sphère remplie d'hélium 4 superfluide dans lequel est dissout de l'hélium 3 polarisé. Le choix du taux de polarisation nucléaire produit par pompage optique et de la concentration permet d'obtenir différentes valeurs de F_{dip} , comprises entre 1 Hz et 20 Hz. L'évolution de l'aimantation est étudiée par RMN dans un champ statique de 2.2 mT, ce qui correspond à une fréquence de Larmor de 72 kHz environ. L'homogénéité de ce champ est telle que le gradient résiduel sur la cellule donne une différence de fréquence entre les extrémités de la cellule de $\delta_G f = 1.5$ Hz. Le montage expérimental ainsi qu'un résumé des conditions expérimentales sont présentés sur la figure IV.1.

IV.1 Modèle à *répliques* - *infini*

Nous étudions dans un premier temps des systèmes périodiques, sans sites vides, qui sont le mieux à même de représenter un milieu infini hyperpolarisé. Pour toute l'étude présentée dans cette section IV.1, les termes de diffusion, de relaxation et de radiation damping sont nuls et le champ appliqué est uniforme selon z . On se place dans le référentiel tournant. Aucun

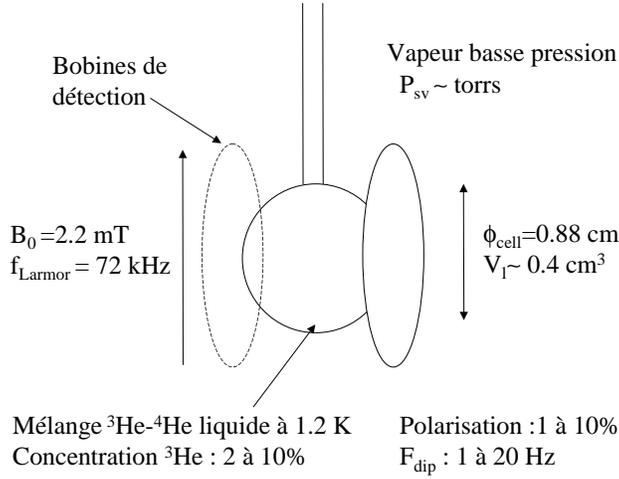


FIG. IV.1 – Schéma de la cellule sphérique expérimentale à laquelle sont comparés les principaux résultats des modèles.

champ radiofréquence n'est appliqué : aucune modification n'est effectuée sur le système pour les temps $t > 0$, qui évolue donc librement à partir de la distribution d'aimantation initiale. Dans ces conditions, on peut renormaliser l'unité du temps du système (*cf.* chapitre III, paragraphe III.4.1) en choisissant l'unité réduite pertinente $t' = t \times F_{dip}$. Les différents paramètres envisagés ici sont la taille du système (qui sera $16 \times 16 \times 16$ ou $32 \times 32 \times 32$) et surtout la distribution initiale du vecteur polarisation, que l'on appelle également aimantation initiale par extension.

On fixe l'aimantation initiale au site \vec{r}_p , $\vec{M}(\vec{r}_p, t = 0)$. Pour cela on suppose que cette aimantation résulte du basculement autour de y d'une distribution purement longitudinale de l'aimantation d'un angle α vers la direction x , ainsi que d'une légère perturbation. On fixe donc l'aimantation initiale à :

$$\vec{M}(\vec{r}_p, t = 0) = \begin{pmatrix} \sin \alpha \\ 0 \\ \cos \alpha \end{pmatrix} M_0 + \overrightarrow{\delta M_0}(\vec{r}_p). \quad (\text{IV.1})$$

On choisit toujours $M_0=1$; on rappelle que toute la dépendance en intensité et densité d'aimantation est incluse dans F_{dip} , et donc dans l'unité temporelle réduite t' . Le vecteur $\overrightarrow{\delta M_0}(\vec{r}_p)$ représente la faible variation du vecteur polarisation par rapport à une distribution uniforme, appelée *germe* ou *inhomogénéité initiale*. Pour respecter la validité du modèle, ce germe ne doit

pas prendre une forme quelconque. En effet, il doit être une fonction périodique dans les trois directions de l'espace et de période multiple de $2\pi/N$; afin que l'écart entre les sites des bords opposés de la cellule initiale (qui sont en fait consécutifs par réplication) ne soit pas trop grand. Certes, aux temps initiaux, même en l'absence de cette condition, ces écarts restent faibles si le germe est lui-même petit, mais on verra que ce germe croît exponentiellement et cette condition est par conséquent utile pour prolonger la validité du modèle à des temps plus longs.

On choisit parfois pour le germe une dépendance spatiale de type onde plane, de vecteur d'onde \vec{q} , et d'amplitude le vecteur $\vec{m}_{\vec{q}}$:

$$\delta M_0(\vec{r}_p) = \sin\left(\frac{2\pi}{N}\vec{q} \cdot \vec{r}_p\right) \vec{m}_{\vec{q}}.$$

Et pour assurer la périodicité, le vecteur d'onde \vec{q} est à coefficients entiers. Le plus souvent, le germe appliqué est une somme de ces ondes planes. Ainsi les paramètres pertinents de l'aimantation initiale sont l'angle de basculement α ainsi que le(s) vecteur(s) d'onde \vec{q} et le(s) vecteur(s) amplitude $\vec{m}_{\vec{q}}$ du germe initial. On ne cherchera pas nécessairement à assurer que l'amplitude totale de la polarisation en chaque point est égale à 1.

Nous présentons par la suite une étude du comportement du modèle à *répliques- infini* en fonction de ces différents paramètres. Nous dégageons tout d'abord quelques résultats généraux de la dynamique des grands angles à partir de l'étude de divers systèmes où $\alpha = 90^\circ$. Puis nous réalisons une étude systématique en fonction de l'angle de basculement α . Enfin nous présentons une étude en fonction de la direction de l'amplitude et du vecteur d'onde du germe. Les principaux résultats du modèle sont confrontés avec les résultats d'expériences sur les sphères de liquide polarisé, et surtout avec le calcul analytique de Jean Jeener [13] qui est rappelé à la fin de la section IV.1.

IV.1.1 Résultats généraux sur l'évolution temporelle du modèle *in-fini*

La figure IV.2 présente quatre exemples de FID obtenus sur des systèmes avec $N = 16$ et $N = 32$, pour des angles de basculement de 90° . Le germe appliqué est de la forme :

$$\delta M_0(\vec{r}_p) = g_i \left(1 \times \sin\left(\frac{2\pi}{N}z_p\right) + 0.1 \times \sin\left(\frac{2\pi}{N}x_p\right) + 0.1 \times \sin\left(\frac{2\pi}{N}y_p\right) \right) \hat{y}, \quad (\text{IV.2})$$

où x_p, y_p et z_p sont les coordonnées du vecteur \vec{r}_p , \hat{y} est un vecteur unitaire dans la direction y , et où g_i représente la taille du germe. La taille du germe g_i est indiquée pour chaque FID sur la figure IV.2.

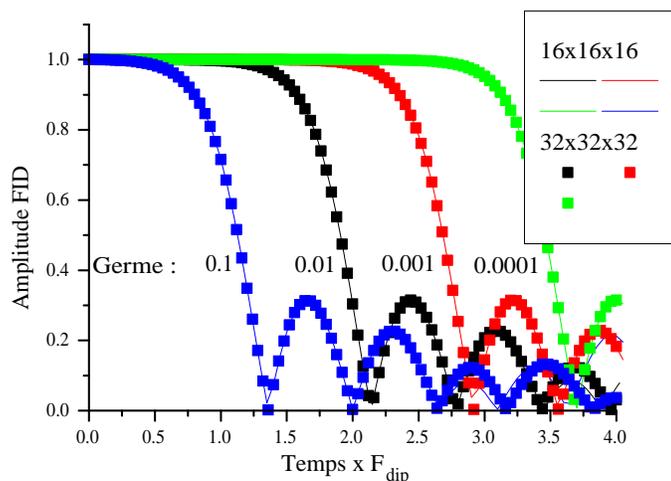


FIG. IV.2 – Amplitudes calculées des FID pour un angle de basculement initial de 90° et le germe de l'équation IV.2. Chaque signal obtenu présente un plateau d'une durée de 0.5 à 3 en unités de F_{dip}^{-1} selon la taille du germe, et une chute brutale en $0.5 F_{dip}^{-1}$.

On rappelle que la *FID*, ou *signal RMN*, est donnée dans ce modèle en unité arbitraire et en notation complexe par :

$$FID(t) = \sum_{\vec{r}_p} (Mx(\vec{r}_p, t) + iMy(\vec{r}_p, t))$$

Souvent on considère $|FID(t)|$ qu'on appelle amplitude de la FID.

On voit que toutes les courbes de la figure IV.2 ont la même allure générale : une décroissance lente suivie d'une chute brutale du signal calculé. Des "rebonds" de ce signal ont lieu après la décroissance : l'amplitude croît et s'annule à nouveau plusieurs fois après que le premier minimum est atteint. Le temps de demi-vie de ces signaux (instant où l'amplitude du signal a été divisée par 2) dépend de la taille du germe appliqué. Les valeurs de ces temps de demi-vie sont indiquées dans le tableau IV.1. On peut remarquer la dépendance quasi-logarithmique du temps de demi-vie en fonction de la taille du germe, qui s'explique par le fait que la chute est due à une croissance exponentielle du germe initial (*cf. infra*). On a pu vérifier que le signal en l'absence de germe initial vit bien plus longtemps (plus de $10 F_{dip}^{-1}$). On pense que la finitude du temps de vie en l'absence de germe initial s'explique par les erreurs numériques, équivalentes à des germes de taille inférieure à 10^{-8} , introduites par l'imprécision de la méthode de résolution des équations.

Un autre fait marquant de la dynamique de ces modèles est l'indépendance du signal par

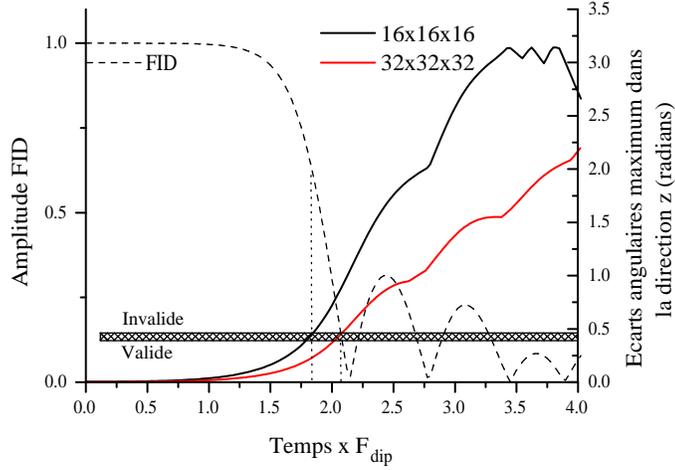


FIG. IV.3 – Etude de la validité des résultats du système discret pour les tailles $N = 16$ et $N = 32$. Les conditions sont les mêmes que pour la figure IV.2. L’axe de gauche indique l’amplitude de la FID pour un germe de 0.01, celui de droite l’écart angulaire maximum en radian pour deux moments adjacents (*cf.* texte).

rapport à la taille du système, tout au moins jusqu’aux premiers rebonds. On peut deviner sur cette figure, et nous l’avons vérifié, que les modèles pour $N = 16$ et $N = 32$ commencent à différer légèrement après le troisième rebond du signal. Ceci invite à croire que les systèmes discrets fournissent dans ces conditions une bonne description du milieu continu pour la partie de la dynamique qui nous intéresse ici : la chute du signal RMN. Pour tenter de confirmer ceci, une mesure des écarts entre sites adjacents est tracée sur la figure IV.3.

La figure IV.3 présente une mesure en fonction du temps réduit de l’écart angulaire maximum entre deux spins voisins situés sur la même droite de direction z . On a pu vérifier que cette mesure de la validité du système est la plus exigeante, c’est-à-dire que :

- les écarts angulaires dans les deux autres directions sont inférieurs à tout instant à celui-ci

Germe	0.0001	0.001	0.01	0.1
$T_{1/2}$	3.46	2.68	1.90	1.12
$\Gamma_{1/2}$	0.290	0.373	0.526	0.893

TAB. IV.1 – Valeur des temps de demi-vie $T_{1/2}$ et taux de demi-vie $\Gamma_{1/2} = 1/T_{1/2}$ en unité de $F_{dip}^{\pm 1}$ pour différentes tailles de germes. On remarque la progression logarithmique des temps de vie avec la taille du germe.

- les variations relatives d’amplitude de l’aimantation transverse ou longitudinale dans les trois directions sont inférieures aux variations angulaires relatives.

Les conditions du modèle sont les mêmes que pour la figure IV.2. On a pris comme critère de validité des écarts angulaires ne dépassant pas $1/16^{\text{ème}}$ de tour. On voit alors que le modèle à $N = 16$ reste valide jusqu’à ce que l’aimantation ait perdu 33% de son intensité; le modèle pour $N = 32$ est lui valide jusqu’à une chute de 85 %. On peut également vérifier que l’écart maximum entre spins consécutifs à un instant donné est environ deux fois plus faible $N = 32$ que pour $N = 16$. Néanmoins jusqu’à la fin de la chute du signal, nous avons pu voir que les deux signaux obtenus sont très semblables pour les deux tailles de système. Nous avons supposé que ce résultat, vrai pour un germe donné et $\alpha = 90^\circ$, l’est aussi pour d’autres germes et angles de basculement. Ainsi des systèmes sans sites vides utilisés par la suite sont en général de taille $N = 16$, ce qui nécessite un temps de calcul 8 fois plus faible.

IV.1.2 Etude locale de l’aimantation pour le modèle à *répliques - infini*

Au-delà de la simple dynamique d’ensemble du système, décrite par l’évolution du signal RMN susceptible d’être détecté, les modèles numériques fournissent des informations sur la distribution de l’aimantation pendant l’évolution. Ainsi nous avons pu vérifier que l’aimantation longitudinale reste de moyenne nulle tout au long de l’évolution. Ceci est clair à la lecture des équations du modèle (*cf.* équation III.4 du chapitre III). D’autre part, M_y est aussi de moyenne nulle au cours de la précession, de sorte que $FID(t)$ reste de phase constante. L’étude de la moyenne quadratique (rms) de chaque composante du vecteur polarisation donne des renseignements précieux sur la façon dont disparaît l’aimantation transverse moyenne. On note :

$$M_x^{rms} = \frac{1}{N^3} \sqrt{\sum_{\vec{r}_p} M_x^2} \quad (\text{IV.3})$$

$$M_y^{rms} = \frac{1}{N^3} \sqrt{\sum_{\vec{r}_p} M_y^2} \quad (\text{IV.4})$$

$$M_z^{rms} = \frac{1}{N^3} \sqrt{\sum_{\vec{r}_p} M_z^2}. \quad (\text{IV.5})$$

On a alors :

$$[M_x^{rms}(\vec{r}_p, t)]^2 + [M_y^{rms}(\vec{r}_p, t)]^2 + [M_z^{rms}(\vec{r}_p, t)]^2 \simeq 1,$$

en raison de la faible amplitude du germe appliqué et du fait que ce terme reste constant au cours de l’évolution du système, (la dynamique conserve l’aimantation totale en tout point).

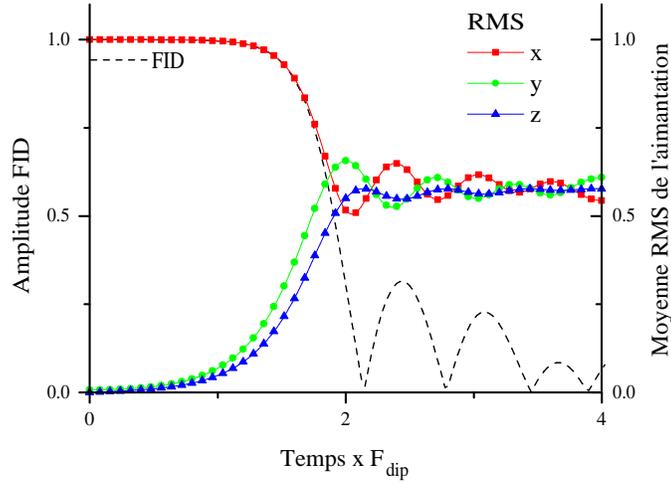


FIG. IV.4 – Evolution temporelle de la moyenne quadratique spatiale de chaque composante du vecteur polarisation. On voit clairement que la chute de la FID résulte à la fois du brouillage dans le plan transverse et du rebasculement partiel vers la direction longitudinale.

L'évolution de ces trois moyennes quadratiques a été tracée sur la figure IV.4 pour un système de taille 32, un angle de basculement de 90° et un germe initial de taille 0.01 (conditions identiques à la figure IV.2).

A $t = 0$, l'aimantation initiale est alignée en tout point avec la direction x , si on néglige les variations dues au germe. Ainsi pendant les premiers temps de l'évolution, tant que M_y^{rms} et M_z^{rms} restent petits, M_x^{rms} reste très proche de l'aimantation transverse moyenne. D'autre part, on peut vérifier que M_y^{rms} et M_z^{rms} croissent exponentiellement ; leur taux de croissance est égal au taux de croissance des inhomogénéités qui sera étudié plus en détail par la suite. Au bout d'un temps qui correspond environ au temps de chute du signal RMN, les trois moyennes quadratiques oscillent faiblement autour d'une même valeur qui est approximativement 0.58, soit environ $1/\sqrt{3}$. On en déduit une propriété importante du système aux temps longs : l'aimantation moyenne est nulle, et l'aimantation locale est répartie équitablement dans les trois directions du référentiel tournant. Le germe initial s'est développé non seulement dans le plan transverse, mais aussi dans la direction longitudinale : alors que toute l'aimantation avait été amenée à l'instant initial dans le plan transverse, une partie de l'aimantation locale a été renvoyée selon z pendant l'évolution, mais de manière très inhomogène.

Le modèle numérique donne potentiellement accès à la dynamique complète, mais il est difficile de représenter de manière parlante l'évolution temporelle complète d'un système de

32³ vecteurs. Pour appréhender la distribution d'aimantation après la chute du signal RMN, nous présentons ici quelques cartes de l'aimantation pour une taille de germe de 0.01, à l'instant $t' = 2.0$, instant où l'aimantation transverse moyenne ne vaut plus que 30% de sa valeur initiale. La taille du système est $N = 32$, choisie ici pour avoir une description valide des valeurs locales, et pas seulement de la FID (*cf.* fig. IV.3). Comme pour les figures précédentes, le germe initial appliqué est donné par la formule IV.2. C'est une variation de la composante y , dont l'amplitude est une combinaison d'ondes planes de vecteurs d'ondes \hat{x} , \hat{y} et principalement \hat{z} . La carte IV.5, tout d'abord présente la distribution de la phase de la polarisation transverse (angle entre M_x et M_y) dans un plan vertical, le plan $X = 6$. On voit clairement que cette phase est presque constante selon y , mais dépend fortement de la position z . On voit de plus que l'allure de cette distribution est très semblable à l'allure du germe, en particulier elle possède la même périodicité. La carte de la phase de la polarisation selon un plan horizontal, le plan médian $Z = 16$, est tracée sur la figure IV.6. Là encore, on peut constater que les variations dans ce plan sont nettement plus faibles que dans le plan vertical. D'autre part, l'allure est conforme à celle du germe appliqué dans ce plan : une somme de sinusoides de vecteur d'onde \hat{x} et \hat{y} . Enfin on peut vérifier que la polarisation longitudinale possède les mêmes caractéristiques spatiales que la polarisation transverse, comme le montre la figure IV.7. Le caractère générique des plans présentés sur ces figures a été vérifié : tous les plans parallèles aux plans exhibés présentent des distributions spatiales de la polarisation similaires.

La figure IV.8 présente les moyennes sur la direction y , pour le plan $x = 6$, en fonction de z de la polarisation longitudinale et de la polarisation transverse. On peut ainsi confirmer que l'allure de ces courbes est très semblable à la dépendance en z de la formule IV.2. Cependant, on remarque aussi que la polarisation longitudinale ne décrit pas une sinusoïde parfaite : des harmoniques d'ordre supérieur sont clairement présentes.

On déduit des informations données par ces cartes que la distribution spatiale de la polarisation transverse à des temps où le signal RMN est fortement diminué reste très similaire à la distribution du germe initial en terme de géométrie, même si les amplitudes de variation sont bien supérieures. D'autre part, alors que le germe ne présentait aucune composante selon z , de l'aimantation longitudinale apparaît localement, mais reste de moyenne nulle sur l'échantillon. Les variations spatiales de l'aimantation longitudinale ainsi créée sont similaires à celles de l'aimantation transverse. Cependant on peut noter une légère déformation de ces variations par rapport à la forme parfaitement sinusoïdale du germe initial.

La constatation que le germe d'inhomogénéités a évolué en conservant une forte marque de sa distribution initiale nous amène à étudier plus finement les premiers temps de la dynamique, où ce germe peut être traité comme une perturbation linéaire de l'aimantation.

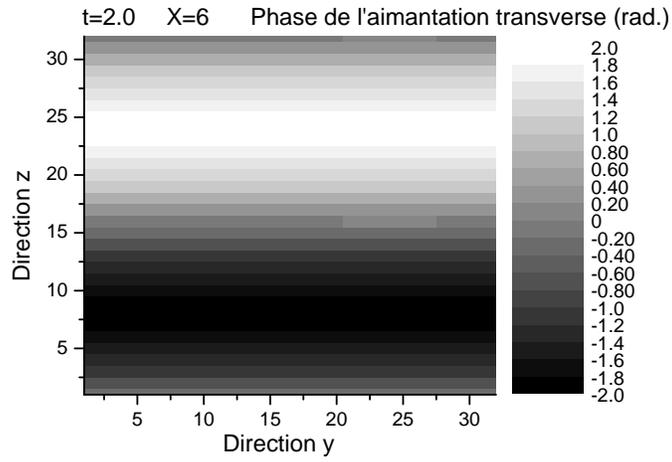


FIG. IV.5 – Carte de la phase de la polarisation transverse dans le plan vertical $X = 6$.

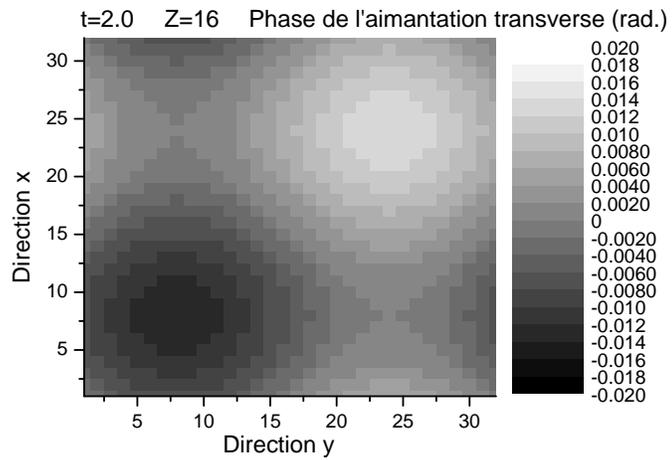


FIG. IV.6 – Carte de la phase de la polarisation transverse dans le plan horizontal $Z = 16$.

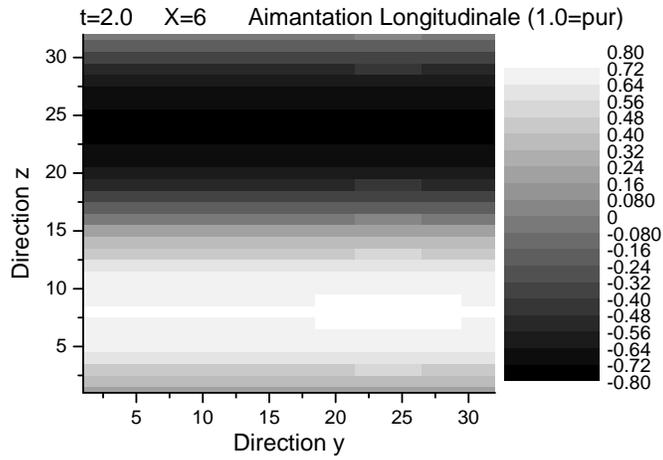


FIG. IV.7 – Carte de la polarisation longitudinale dans le plan vertical $Z = 16$.

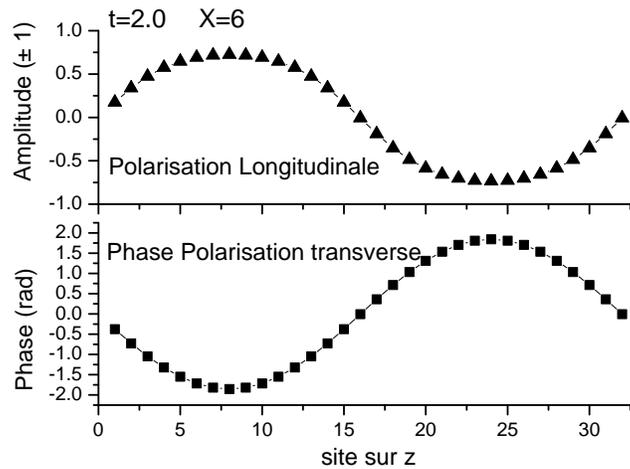


FIG. IV.8 – Moyenne de la phase de l'aimantation et moyenne de la polarisation longitudinale selon la direction y pour x fixé égal à 6. La variation selon z de ces deux grandeurs sont similaires et suivent la variation du germe initial.

IV.1.3 Etude de la croissance d'un germe initial en fonction de l'angle de basculement

Une étude systématique de l'évolution temporelle d'un système périodique sans bord en fonction d'un angle initial de basculement a été réalisée pour un système de taille $N = 16$. Le germe initial choisi est de taille 0.01 et de forme donnée par l'équation IV.2. Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure IV.9. La partie supérieure de la figure IV.9 présente en fonction de l'unité réduite de temps la forme de la FID pour différents angles de basculement α . La valeur initiale de chaque FID reflète la fraction de la polarisation totale que se trouve dans le plan transverse à l'instant initial, égale à $\sin \alpha$. On remarque tout d'abord que le temps de vie est d'autant plus important que l'angle α est faible. Pour les angles supérieurs ou égaux à 40° ; la forme de chaque FID est très semblable à celle déjà observée pour des angles de 90° : le signal RMN meurt assez brutalement en un temps compris entre 1.9 et 4.5 en unités de F_{dip} (pour une taille de germe de 0.01). En revanche, pour les angles de 30° , 20° et 10° , aucune décroissance n'a été observée, même à des temps très longs (de l'ordre de $1000 F_{dip}^{-1}$). On observe uniquement une oscillation de faible amplitude de $|FID(t)|$; par exemple, l'amplitude des oscillations est 310^{-5} et la période $3.0 F_{dip}^{-1}$ pour un angle de 30° . On a donc mis en évidence l'existence d'un angle seuil en deçà duquel les inhomogénéités ne peuvent pas croître exponentiellement : le milieu est stable vis-à-vis de petites perturbations. On dispose d'un modèle analytique [13], rappelé au paragraphe IV.1.4, qui permet de discuter de la stabilité du milieu infini face à une perturbation et prédit l'existence d'un angle seuil.

Pour confirmer que la décroissance de l'aimantation est bien due à la croissance exponentielle du germe pour tout angle supérieur à l'angle seuil, ce qu'on appelle le défaut d'aimantation transverse est présenté sur la figure IV.9 dans la partie inférieure, en échelle logarithmique. Il s'agit de la différence ($|FID(t = 0)| - |FID(t)|$), à laquelle on a rajouté une valeur notée b_0 sensée décrire l'état du système en l'absence de germe. Cette valeur b_0 est de l'ordre de 10^{-5} et est négligeable devant ($|FID(0)| - |FID(t)|$) dès que cette différence atteint une valeur supérieure à 10^{-4} . Pour la figure IV.9, b_0 a été fixé à 2×10^{-5} . Une discussion sur le choix de b_0 est présentée par la suite (au paragraphe IV.1.4) à la lumière de l'étude sur les germes initiaux. Pour les angles supérieurs ou égaux à 40° et passé un temps initial inférieur à 0.2 en unités de F_{dip}^{-1} , la croissance du défaut d'aimantation transverse est bien linéaire dans cette échelle logarithmique, ce qui traduit la croissance exponentielle d'une structure d'aimantation responsable de la perte d'aimantation transverse moyenne. Le caractère exponentiel de cette croissance persiste uniquement tant que le défaut d'aimantation transverse est petit devant la valeur initiale de l'aimantation moyenne (qui vaut $\sin \alpha$). On voit clairement que le taux de

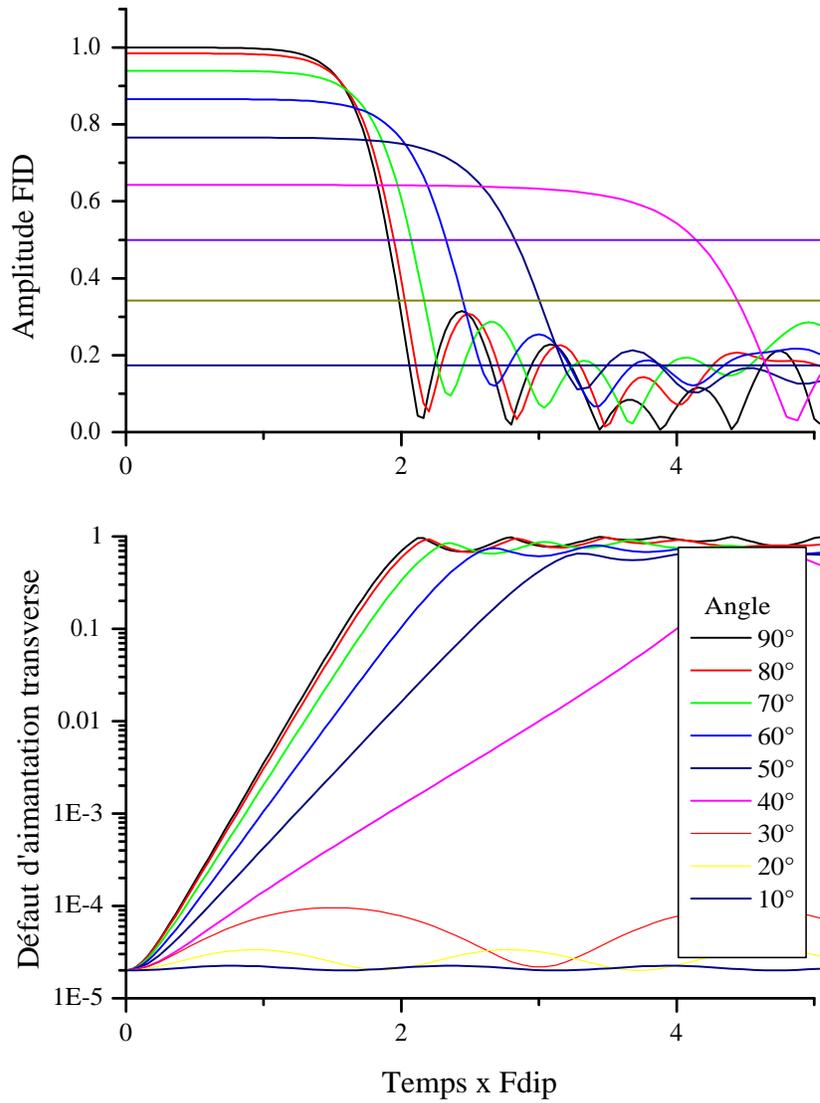


FIG. IV.9 – Partie supérieure : FID pour différents angles de basculements dans un milieu périodique sans bords, pour un germe donné par l'équation IV.2. Partie inférieure : Défaut d'aimantation transverse défini comme la différence $FID(0) - FID(t) + b_0$ (voir texte).

croissance des inhomogénéités décroît à mesure que l'angle de basculement diminue. Une étude systématique de ces taux de croissance est présentée plus loin (figure IV.11).

Le comportement du défaut d'aimantation pour des angles de basculement inférieurs à 30° est très différent. On observe des oscillations d'amplitude de l'ordre de 10^{-5} et de période 3 pour 30° , 1.9 pour 20° . L'origine de ces oscillations en dessous de l'angle seuil sera explicitée dans la suite (paragraphe IV.1.4), lorsque le modèle analytique aura été présenté.

Pour extraire les paramètres de décroissance des FID pour les angles supérieurs à 40° , on approche ces FID par des fonctions type tangentes hyperboliques, comme au chapitre II, paragraphe II.4.3. La fonction d'approximation utilisée est :

$$f(t) = \frac{A_0}{2} [1 - \tanh(\gamma_e \cdot (t - t_i))] \quad (\text{IV.6})$$

On se reportera au paragraphe II.4.3 pour la justification de la signification physique des paramètres A_0 , t_i et γ_e . On rappelle ici que A_0 est proche de l'amplitude initiale du signal, t_i est l'instant où a lieu l'inflexion pour la tangente hyperbolique, qui se trouve être proche du temps de demi-vie $T_{1/2}$ du signal, et γ_e qui nous intéresse plus particulièrement ici est le taux de croissance des inhomogénéités. La figure IV.10 permet de comparer la forme d'une FID (obtenue pour $\alpha = 60^\circ$) avec la meilleure approximation obtenue par méthode des moindres carrés. La partie de la FID prise en compte pour la méthode des moindres carrés correspond à l'intervalle de temps où $|FID(t)|$ est supérieur à 66% de $|FID(0)|$. On voit que sur cet intervalle, la FID correspond particulièrement bien à la décroissance en \tanh ; au-delà de 33% de perte, la décroissance de la FID est plus rapide que \tanh et ne semble pas présenter d'inflexion à mi-hauteur.

On pourra se reporter à [6] pour une étude systématique de l'erreur sur la valeur des différents paramètres obtenus en fonction de l'intervalle d'approximation, de la méthode (tangente hyperbolique ou décroissance exponentielle) ou du bruit. On retiendra que le choix d'une approximation en \tanh sur un intervalle correspondant à environ 33% de chute de signal donne des résultats peu sensibles aux bornes de cet intervalle. On retiendra également que l'erreur statistique sur les taux de croissance est environ 5 à 10%.

La comparaison du défaut d'aimantation transverse est aussi présentée sur la figure IV.10, dans la partie inférieure. Les deux courbes en présence sont le défaut d'aimantation obtenu par le modèle numérique (*cf. supra*) et la fonction :

$$Def(t) = \frac{A_0}{2} \tanh(\gamma_e \cdot (t - t_i)) \quad (\text{IV.7})$$

où les paramètres sont ceux obtenus par la méthode des moindres carrés sur la FID. On voit que la tangente hyperbolique décrit bien la croissance exponentielle du défaut d'aimantation (à

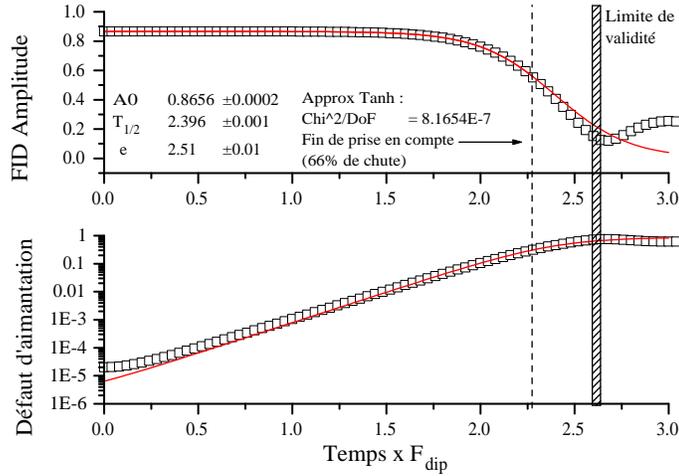


FIG. IV.10 – Exemple d’approximation par une tangente hyperbolique d’une FID, calculée à partir du germe initial donné par l’équation IV.2, pour $\alpha = 60^\circ$ (partie supérieure). La partie inférieure illustre comment le défaut d’approximation transverse se compare au défaut correspondant à la même tangente hyperbolique.

mieux que $5 \cdot 10^{-5}$). Cependant la fonction d’approximation est systématiquement inférieure et ne permet pas de décrire les premiers temps de la croissance du défaut. Ceci s’explique par le fait que la croissance du défaut démarre avec une dérivée nulle, ce qui n’est pas le cas de la courbe d’approximation tracée. On verra que la raison de ce désaccord au départ réside dans le fait que le germe choisi se décompose en une partie dont l’amplitude croît exponentiellement, et une partie dont l’amplitude décroît exponentiellement. La courbe d’approximation au contraire suppose aux temps courts une croissance exponentielle pure. Dans tous les cas, d’après la méthode choisie pour obtenir les paramètres de l’approximation (une méthode des moindres carrés sur la FID), les désaccords de l’ordre de 10^{-5} sur le défaut d’aimantation sont complètement négligeables.

La figure IV.11 présente les taux γ_e obtenus en fonction de l’angle α dans le cadre d’approximations par des tangentes hyperboliques similaires à celles que nous venons de décrire. On observe sur cette figure que les taux de croissance donnés par le modèle dynamique à *répliques* sont très bien reproduits dans le cadre d’une étude analytique des effets dipolaires dans un milieu aimanté (étude présentée ci-après).

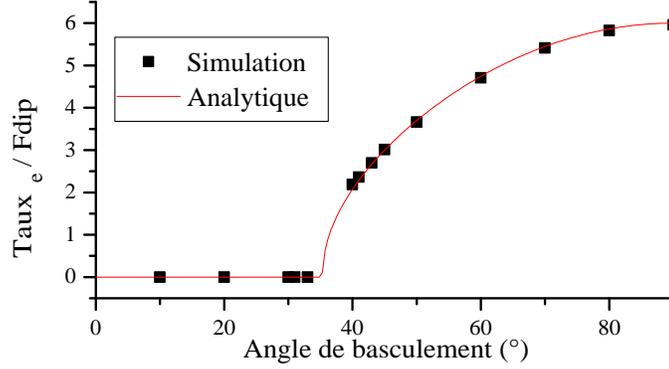


FIG. IV.11 – Taux de croissance des inhomogénéités obtenus par approximation tangente hyperbolique sur les FID du modèle (symboles) et calculés analytiquement (trait continu). Les valeurs des taux de croissance coïncident parfaitement.

IV.1.4 Prédiction analytique des taux de croissance d'une inhomogénéité initiale

Nous présentons rapidement la méthode exposée par Jean Jeener dans [13] pour le calcul du taux de croissance des inhomogénéités en milieu infini, puis nous donnons les résultats des calculs complets en l'absence de diffusion afin de pouvoir comparer avec les résultats du modèle numérique.

On cherche à résoudre analytiquement les équations du modèle à *répliques - infini* lorsque la polarisation est une polarisation uniforme après un angle de basculement de α , perturbée par un germe non uniforme d'amplitude très faible. On se place en l'absence de gradient de champ statique appliqué et de diffusion, même si l'ajout d'un terme de diffusion ne pose aucune difficulté technique. On reprend le raisonnement et les notations du chapitre III. On cherche ainsi à résoudre l'équation III.15, rappelée ici :

$$\frac{d\vec{M}(\vec{r}_p, t)}{dt} = \vec{\Omega}_{dip}(\vec{r}_p, t) \times \vec{M}(\vec{r}_p, t) \quad (IV.8)$$

où :

$$\vec{\Omega}_{dip}(\vec{r}_p, t) = -2\pi F_{dip} \sum_{\vec{r}_q} \frac{3 \cos^2 \theta_{\vec{r}_p, \vec{r}_q} - 1}{|\vec{r}_p - \vec{r}_q|^3} (2\vec{M}_z(\vec{r}_q, t) - \vec{M}_\perp(\vec{r}_q, t)) \quad (IV.9)$$

Pour cela, on a vu qu'il était intéressant de décomposer l'aimantation en ondes planes, ce qui est possible dans ce cas car les conditions aux limites assurent la périodicité du système.

On note :

$$\vec{M}(\vec{r}_p, t) = \vec{M}_{\text{moy}}(t) + \sum_{\vec{k} \neq 0} \vec{m}_{\vec{k}}(t) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (\text{IV.10})$$

Ces notations sont légèrement différentes du chapitre III, paragraphe III.4.2, en ce sens qu'on exprime $\vec{M}(\vec{r}_p, t)$ en fonction des $\vec{m}_{\vec{k}}(t)$ et non le contraire.

On a vu qu'on pouvait alors obtenir une équation simple pour $\vec{\Omega}_{dip}$:

$$\vec{\Omega}_{dip}(\vec{r}_p, t) = 2\pi F_{dip} \sum_{\vec{k} \neq 0} \frac{3(\hat{k} \cdot \hat{z})^2 - 1}{6} \begin{pmatrix} -m_x \vec{k} \\ -m_y \vec{k} \\ 2m_z \vec{k} \end{pmatrix} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (\text{IV.11})$$

N.B. On est toujours dans le cas où aucun champ dipolaire séculaire n'est créé par une distribution uniforme d'aimantation.

On cherche alors à reporter les expressions de \vec{M}_{dip} (IV.10) et $\vec{\Omega}_{dip}$ (IV.11) dans l'équation IV.8. A la limite des faibles amplitudes de germe, on conserve uniquement les termes du premier ordre en $m_{\vec{k}}$. D'autre part on suppose $\vec{M}_{\text{moy}}(t)$ immobile dans le référentiel tournant, ce qui est vrai tant que les $|m_{\vec{k}}(t)|$ sont petits. On obtient alors des équations d'évolution découplées pour les $m_{\vec{k}}$:

$$\vec{M}_{\text{moy}}(t) \simeq \begin{pmatrix} \sin \alpha \\ 0 \\ \cos \alpha \end{pmatrix}, \quad (\text{IV.12})$$

et :

$$\frac{d\vec{m}_{\vec{k}}}{dt} = \omega(\hat{k}) \begin{pmatrix} -m_x \vec{k} \\ -m_y \vec{k} \\ 2m_z \vec{k} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \sin \alpha \\ 0 \\ \cos \alpha \end{pmatrix} \quad (\text{IV.13})$$

où on a posé :

$$\omega(\hat{k}) = 2\pi F_{dip} \frac{3(\hat{k} \cdot \hat{z})^2 - 1}{6}. \quad (\text{IV.14})$$

On peut se vérifier que l'équation IV.13 s'écrit aussi :

$$\frac{d\vec{m}_{\vec{k}}(t)}{dt} = \omega(\hat{k}) \begin{pmatrix} 0 & -\cos \alpha & 0 \\ \cos \alpha & 0 & 2 \sin \alpha \\ 0 & \sin \alpha & 0 \end{pmatrix} \vec{m}_{\vec{k}}(t). \quad (\text{IV.15})$$

Cette équation différentielle se résout de manière classique en diagonalisant la matrice (A)

suivante :

$$\mathcal{A} = \begin{pmatrix} 0 & -\cos \alpha & 0 \\ \cos \alpha & 0 & 2 \sin \alpha \\ 0 & \sin \alpha & 0 \end{pmatrix}.$$

Les valeurs propres de la matrice (\mathcal{A}) sont solutions de l'équation :

$$\lambda(\lambda^2 - (3 \sin^2 \alpha - 1)) = 0.$$

On distingue alors deux cas selon que l'angle de basculement α est supérieur ou inférieur à l'angle critique α_C , où α_C est tel que $3 \sin^2 \alpha_C - 1 = 0$ (soit $\alpha_C \simeq 35.3^\circ$) :

- Pour $\alpha < \alpha_C$, la matrice (\mathcal{A}) a comme valeurs propres 0 et deux nombres imaginaires purs conjugués. Une perturbation initiale de type onde plane oscille, créant de faibles évolutions de l'aimantation totale \vec{M}_{moy} : ce sont ces oscillations qu'on observe pour $\alpha \leq 30^\circ$ sur la figure IV.9.
- Pour $\alpha > \alpha_C$, les valeurs propres de la matrice sont 0, $\sqrt{3 \sin^2 \alpha - 1}$ et $-\sqrt{3 \sin^2 \alpha - 1}$.

On note :

$$\gamma_{\pm} = \pm \omega(\hat{k}) \sqrt{3 \sin^2 \alpha - 1}.$$

Parmi ces deux valeurs propres, l'une est strictement positive, l'autre strictement négative, selon le signe de $\omega(\hat{k})$. L'existence d'une valeur propre strictement positive indique que certains germes pourront croître exponentiellement au taux $\gamma_e = |\gamma_{\pm}|$: la distribution uniforme de polarisation est instable vis-à-vis de certaines perturbations. Tentons de préciser ceci, en nous intéressant aux vecteurs propres. On pose :

$$\vec{V}_0 = \begin{pmatrix} -2 \sin \alpha \\ 0 \\ \cos \alpha \end{pmatrix}, \quad \vec{V}_+ = \begin{pmatrix} -\cos \alpha \\ \sqrt{3 \sin^2 \alpha - 1} \\ \sin \alpha \end{pmatrix}, \quad \vec{V}_- = \begin{pmatrix} -\cos \alpha \\ -\sqrt{3 \sin^2 \alpha - 1} \\ \sin \alpha \end{pmatrix}. \quad (\text{IV.16})$$

V_0 (respectivement V_+ , V_-) est vecteur propre de l'équation d'évolution pour la valeur propre 0 (respectivement γ_+ , γ_-). La direction de V_0 est une direction stable. Selon le signe de $\omega(\hat{k})$, V_+ et V_- seront l'un stable, l'autre instable :

- pour $\omega(\hat{k}) > 0$ (en particulier pour un vecteur d'onde \vec{k} vertical), V_+ est instable et V_- est stable.
- pour $\omega(\hat{k}) < 0$ (en particulier le cas pour un vecteur d'onde horizontal), V_- est instable et V_+ est stable.

Pour obtenir la dynamique de l'aimantation aux temps courts, il est commode de décomposer chacun des $m_{\vec{k}}(0)$ sur la base de vecteurs propres $\{V_0, V_+, V_-\}$. On pose :

$$m_{\vec{k}}(0) = \beta_{\vec{k}}^{(0)} \vec{V}_0 + \beta_{\vec{k}}^{(+)} \vec{V}_+ + \beta_{\vec{k}}^{(-)} \vec{V}_-.$$

On obtient directement :

$$\vec{m}_{\vec{k}}(t) = \beta_{\vec{k}}^{(0)} e^{\gamma_0(\vec{k})t} \vec{V}_0 + \beta_{\vec{k}}^{(+)} e^{\gamma_+(\vec{k})t} \vec{V}_+ + \beta_{\vec{k}}^{(-)} e^{\gamma_-(\vec{k})t} \vec{V}_-. \quad (\text{IV.17})$$

Avant de calculer la dynamique pour un germe du type de celui appliqué précédemment (cf. équation IV.2), nous étudions le comportement du modèle numérique lorsque les germes appliqués sont selon les directions propres V_0 , V_+ ou V_- . La figure IV.12 présente le défaut d'aimantation moyenne pour différents germes selon les directions propres, pour un angle de basculement $\alpha = 60^\circ$. Les germes appliqués sont de la forme :

$$g_i \cdot \delta \vec{M} \sin\left(\frac{2\pi}{N} \vec{q} \cdot \vec{r}_p\right) \quad (\text{IV.18})$$

où $\delta \vec{M}$ vaut V_0 , V_+ ou V_- ; \vec{q} est à coefficients entiers et prend les valeurs \hat{z} , \hat{x} ou $3\hat{x} + 2\hat{z}$; $g_i = 0.01 \sin \alpha$. On voit que les calculs de la dynamique permettent de décrire parfaitement le comportement du système pour les temps courts. En effet, prenons le cas du germe selon V_+ pour $\vec{q} = \hat{z}$ ($\omega(\vec{q}) = 2\pi/3F_{dip}$). Alors :

$$\vec{M}(\vec{r}_p, t) = \vec{M}_{\text{moy}}(t) + g_i \vec{V}_+ e^{\gamma_+ t} \sin(\vec{q} \cdot \vec{r}_p) \quad (\text{IV.19})$$

Comme au chapitre II, paragraphe II.4.3, on prend le carré du module des deux membres de l'équation IV.19, puis la moyenne sur l'espace, que l'on note $\langle .. \rangle$. On obtient alors :

$$\langle |\vec{M}(\vec{r}_p, t)|^2 \rangle = |\vec{M}_{\text{moy}}(t)|^2 + g_i^2/2 |\vec{V}_+|^2 e^{2\gamma_+ t}$$

On sait que l'équation du modèle conserve la norme totale de l'aimantation en tout point. Cette norme vaut 1 en moyenne, ainsi :

$$|\vec{M}_{\text{moy}}(t)|^2 = 1 - g_i^2/2 |\vec{V}_+|^2 e^{2\gamma_+ t}.$$

Comme $\vec{M}_{\text{moy}_z}(t) = \cos \alpha$ pour tout t :

$$|\vec{M}_{\text{moy}_\perp}(t)|^2 = \sin^2 \alpha - g_i^2/2 |\vec{V}_+|^2 e^{2\gamma_+ t}. \quad (\text{IV.20})$$

Soit :

$$|FID(t)| = \sin \alpha \left(1 - \frac{g_i^2}{4 \sin^2 \alpha} |\vec{V}_+|^2 e^{2\gamma_+ t}\right). \quad (\text{IV.21})$$

Le défaut d'aimantation transverse présente donc bien la croissance exponentielle d'un germe au taux $2\gamma_+(\hat{z})$. On comprend également bien l'origine de la constante b_0 que l'on rajoute pour tracer le défaut d'aimantation transverse. Ainsi, dans le cas du germe donné par l'équation IV.18, il convient de poser :

$$b_0 = \frac{g_i^2}{4 \sin^2 \alpha} |\vec{V}_+|^2 = 6.5 \times 10^{-4}.$$

En conclusion, pour un germe selon V_+ de variation spatiale une onde plane de vecteur d'onde \hat{z} , on a :

$$|FID(0)| + b_0 - |FID(t)| = b_0 e^{2\gamma_+ t}$$

Une approximation par une tangente hyperbolique sur la FID dans ce cas donne : $\gamma_e = 2.36 \pm 0.11$, à comparer avec $\gamma_+/F_{dip} = 2\pi/3\sqrt{3\sin^2(60^\circ) - 1} = 2.34$: modèle numérique et calcul analytique coïncident parfaitement.

Envisageons maintenant le comportement pour les autres germes de la figure IV.12. Pour un germe selon V_- , avec $\vec{q} = \hat{z}$ son amplitude doit décroître exponentiellement dans le temps, ainsi on aurait :

$$|FID(0)| + b_0 - |FID(t)| = b_0 e^{-2|\gamma_+ t|}.$$

Ceci correspond bien au comportement du défaut d'aimantation transverse pour les temps très courts ($t' > 1.0$). Pour t' compris entre 2 et 4, on a atteint la limite choisie de la précision du calcul avec la méthode de Runge Kutta et la valeur du défaut d'aimantation apparaît constante. Cependant pour t' au-delà de 4, le défaut d'aimantation croît exponentiellement au taux γ_+ . Ceci s'explique probablement par le fait que les erreurs de calcul successives ont une composante selon V_+ , de taille infime au départ mais qui suffit à exploser en temps fini.

Pour un germe selon V_0 avec $\vec{q} = \hat{z}$, le défaut d'aimantation transverse est constant au départ, mais finit par croître exponentiellement, là encore parce qu'il est impossible numériquement de préparer une condition initiale pure selon V_0 .

On peut vérifier également sur la figure IV.12 que lorsque le vecteur d'onde du germe est \hat{x} , le taux de croissance est divisé par deux et la direction instable est V_- . Enfin, on ne peut pas prendre \vec{q} de sorte que $3(\vec{q}.\hat{z})^2 = 1$, car \vec{q} doit être à coefficients entiers pour assurer la périodicité de la polarisation transverse. Cependant on s'en approche avec $\vec{q} = 3\hat{x} + 2\hat{z}$, pour lequel $3(\vec{q}.\hat{z})^2 - 1 = -0.077$. On vérifie bien que le taux de croissance des inhomogénéités est divisé par 26 par rapport à \vec{q} selon z .

Pour conclure cette comparaison du modèle numérique avec le calcul analytique, nous reprenons l'étude du germe donné par l'équation IV.2, que nous avons utilisé avec le modèle dynamique discret pour les études de taux de croissance de la figure IV.9 par exemple. On voit que ce germe est la somme de 3 ondes planes dont les vecteurs d'onde \vec{q} sont \hat{x} , \hat{y} , et \hat{z} . Ces trois ondes planes ont le même $m_{\vec{q}}$ qui a comme direction \hat{y} . On voit ainsi que $m_{\vec{q}}$ se décompose de manière égale sur V_+ et V_- , et a une composante non nulle sur chacun pour tout angle. Il n'a pas de composante selon V_0 . On prévoit ainsi un départ de type cosinus hyperbolique qui explique la dérivée nulle au départ pour les défauts d'aimantation transverse de la figure IV.9. D'autre part le germe de vecteur d'onde selon \hat{z} est prépondérant à $t' = 0$, et croît à un

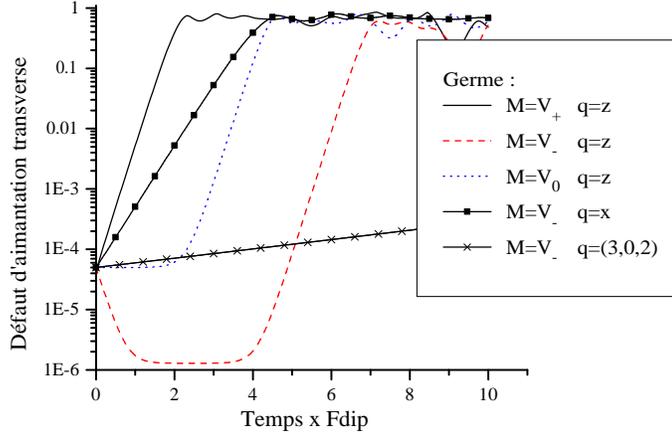


FIG. IV.12 – Etude de l'évolution du défaut d'aimantation transverse en fonction de la direction et du vecteur d'onde du germe initial d'inhomogénéité (se reporter au texte pour la définition des différents germes).

taux supérieur aux deux autres : il est donc prépondérant tout au long de la dynamique. Ceci explique qu'on observe un unique taux de croissance pour le défaut d'aimantation transverse, qui correspond au taux de croissance des germes de vecteurs d'onde \hat{z} . On a pu vérifier cela sur la figure IV.11. La courbe en trait continu est obtenue par le calcul analytique, qui prévoit dans le cas du germe appliqué :

$$\begin{aligned} \gamma_e &= \gamma_+ = F_{dip} \cdot (2\pi/3) \sqrt{3\sin^2\alpha - 1} && \text{pour } \alpha > \alpha_c \\ \gamma_e &= 0 && \text{pour } \alpha < \alpha_c \end{aligned} \quad (\text{IV.22})$$

On retiendra en particulier la valeur suivante : pour $\alpha = 90^\circ$, $\gamma_e = 2.96F_{dip}$.

On vient de montrer qu'un calcul analytique simple permet de mieux appréhender le comportement du modèle numérique aux temps courts. L'évolution de l'aimantation est bien décrite en effet par l'évolution d'une décomposition en ondes planes. On a ainsi pu faire apparaître un angle seuil, en dessous duquel aucune instabilité n'apparaît. Au-dessus de cet angle seuil, quel que soit le vecteur d'onde de l'onde plane, il existe une direction instable dans l'échantillon. Une onde plane dont le vecteur amplitude est dans cette direction instable croît exponentiellement à une vitesse qui dépend du vecteur d'onde et de l'angle de basculement. On a pu vérifier pour un certain nombre de germes que le calcul analytique permet de prédire quantitativement ces taux de croissance. Le parfait accord entre modèle et calcul n'est pas surprenant dans la mesure où tous deux reposent sur le même jeu d'équations d'évolution. Il nous a essentiellement servi

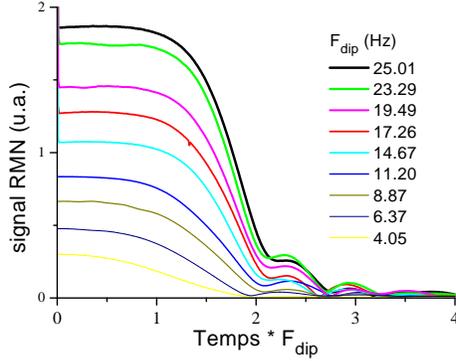


FIG. IV.13 – FID obtenues pour divers F_{dip} pour des sphères d'hélium 3 hyperpolarisé dissout dans l'hélium 4. L'angle de basculement est 90° , l'unité de temps est l'unité réduite $t.F_{dip} = t'$. L'ordonnée au départ de la courbe est proportionnelle à F_{dip} , qui varie entre 4 et 25 Hz

à valider notre instrument de modélisation fondé sur le modèle *a répliques - infini*.

Si le calcul analytique permet de prédire la dynamique pour les temps courts, i.e. tant que le germe développé peut encore être considéré comme une perturbation de la polarisation uniforme, seule la résolution numérique du modèle *à répliques* est valide pour des temps bien plus longs. Elle permet en particulier d'étudier la chute de la FID, et a permis de faire apparaître un comportement en tangente hyperbolique pour le premier tiers de la chute, comportement également observé sur des systèmes expérimentaux.

IV.1.5 Comparaison avec les résultats expérimentaux

Nous pouvons comparer les résultats obtenus pour ce modèle avec ceux observés expérimentalement dans des sphères de liquide hyperpolarisé pour des angles de basculements de 90° dans un champ uniforme. On peut justifier a priori cette tentative de comparaison du milieu périodique avec une sphère aimantée. En effet, les deux systèmes sont isotropes, dans le sens où le champ dipolaire, pour une aimantation uniforme, quel que soit l'angle initial de basculement, est le même en tout point du système. Ainsi, si l'on ne s'intéresse qu'aux effets de coeur et si l'on admet qu'il est légitime de négliger les effets de bord de la sphère, on peut penser que les deux systèmes auront des dynamiques très voisines.

Quelques exemples de FID obtenues expérimentalement pour un angle de basculement de 90° et divers F_{dip} sont tracés en fonction du temps réduit t' sur la figure IV.13. L'allure de ces courbes est très semblable à celle des FID obtenues pour le modèle numérique, présentées sur

la figure IV.2. Les deux systèmes présentent une décroissance brutale de l'aimantation après un temps donné. D'autre part, modèle et résultats expérimentaux donnent un taux de demi-vie $\Gamma_{1/2}$ proportionnel à F_{dip} pour une condition initiale donnée. Ceci est illustré sur la figure IV.13 où l'utilisation d'un temps réduit $t.F_{dip}$ permette d'aligner convenablement les abscisses des courbes.

Sur un plan quantitatif, on peut comparer les constantes de proportionnalité obtenues pour le modèle et l'expérience. On trouve $\Gamma_{1/2}/F_{dip} = 1.8$ pour l'hélium, et $\Gamma_{1/2}/F_{dip}$ compris entre 1.2 et 3.5 selon le germe appliqué pour le modèle numérique : l'ordre de grandeur est très certainement le bon. On peut ainsi s'interroger sur la surprenante reproductibilité du temps de demi-vie expérimental. En effet si on suppose que la dynamique de la sphère aimantée est bien décrite en terme de croissance exponentielle d'un germe, on est tenté de penser que le temps de demi-vie dépendra fortement des conditions initiales de l'homogénéité, et donc que celles-ci seront difficilement reproductibles d'une expérience à l'autre. Or les courbes de la figure IV.13 ont été produites pour différentes cellules, avec différents réglages des angles de basculement... D'autre part, F_{dip} varie d'un facteur 6 pour ces différentes courbes, et le germe initial doit donc être d'autant plus grand que F_{dip} augmente. On doit ainsi chercher des causes d'inhomogénéités initiales systématiques : on peut penser par exemple aux inhomogénéités d'angle de basculement, mais également à celles dues aux inhomogénéités de champ magnétique et au radiation damping. Ces deux derniers phénomènes sont des sources qui "créent" des inhomogénéités pendant l'évolution de l'aimantation, et ces inhomogénéités augmentent avec F_{dip} (linéairement pour les gradients de champ statique, quadratiquement pour le radiation damping). On verra par la suite que les gradients de champ peuvent générer des inhomogénéités aux temps courts, inhomogénéités qui se développent exponentiellement. Il en est de même pour le radiation damping. On pourra se reporter par exemple à [50, 51] pour une étude de l'effet couplé du radiation damping et des champs dipolaires, qui n'est pas étudié ici.

On peut également comparer les taux de croissance des inhomogénéités numériques et expérimentaux. La figure IV.14 présente les taux de croissance obtenus pour les mêmes sphères d'hélium hyperpolarisé après un basculement de l'aimantation de 90° . Ces taux sont obtenus également par approximation par des tangentes hyperboliques jusqu'à une chute de $1/3$. Les expériences mettent en évidence un comportement linéaire du taux de croissance avec F_{dip} . La constante de proportionnalité obtenue par régression linéaire sur les données expérimentale donne $\gamma_e = (2.3 \pm 0.1)F_{dip}$, au lieu des 2.95 prévus par le modèle et les calculs numériques. Ces deux valeurs sont très proches, ce qui laisse penser que les calculs en milieu infini permettent de comprendre les mécanismes en jeu dans les sphères de liquide hyperpolarisé, mais sans en apporter de description exacte.

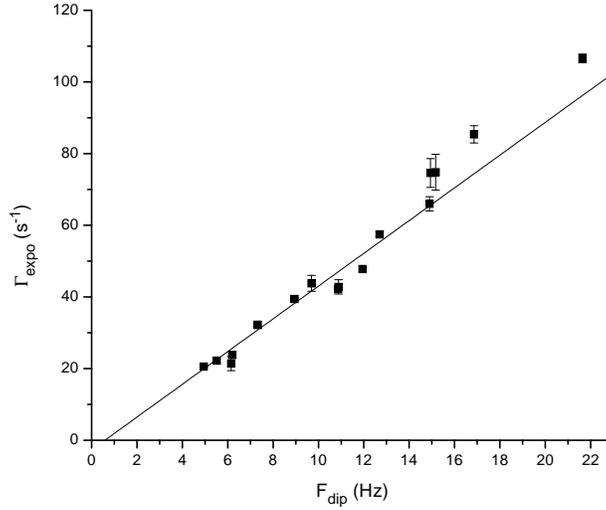


FIG. IV.14 – Taux de croissance exponentiel des inhomogénéités mesurés dans des sphères d’hélium liquide hyperpolarisé (*cf.* texte), pour des angles de basculement de 90° , en fonction de F_{dip} . Une approximation linéaire donne $\Gamma_{expo} = 2.\gamma_e = (4.57 \pm 0.2)F_{dip} - (2.7 \pm 1.7)$, soit $\gamma_e = (2.3 \pm 0.1).F_{dip}$. L’ordonnée à l’origine négative pourrait être attribuée à l’atténuation des inhomogénéités par diffusion [6].

Enfin, bien que les géométries des deux systèmes soient très différentes, les courbes des figures IV.2 et IV.13 rappellent tout-à-fait celles obtenues pour un tube en U de xénon liquide et présentées au chapitre II figure II.17. La forme de ces décroissances du signal RMN, qui dépend peu du système polarisé observé, semble être un caractère très générique pour les FID après un angle de 90° . D’autre part, les constantes de proportionnalité entre $\Gamma_{1/2}$ et F_{dip} , de l’ordre de 4.5 pour le xénon et 1.8 pour l’hélium, restent du même ordre de grandeur que celles prédites par le modèle, qui sont comprises entre 1.1 et 3.5 selon la taille du germe initial. En ce qui concerne les taux de croissance, les expériences sur le xénon après un basculement de 90° mettent en évidence une accélération de la croissance avec F_{dip} , mais deux groupes de points se dégagent (*cf.* fig. II.20). La majorité des points se situent sur une ligne $\gamma_e = 0.94F_{dip}$. Là encore, le bon ordre de grandeur est trouvé, mais pas la valeur exacte. Cela n’est pas surprenant dans la mesure où les géométries sont bien sûr très différentes, un tube en U n’étant certainement pas isotrope !

Pour essayer de comprendre comment la géométrie de l’échantillon influe sur la dynamique de l’aimantation, en particulier pour étudier l’influence des bords, nous présentons par la suite quelques résultats obtenus sur des échantillons à bords, de type cubes et sphères.

IV.2 Système à répliques - Echantillons cubiques à bords

Comme nous l'avons vu au chapitre III, le modèle dynamique à répliques permet d'étudier l'effet des bords dans des conditions spéciales, en introduisant des sites vides dans la densité d'aimantation. En effet, on délimite un échantillon à bords à l'intérieur de la cellule qui est répétée à l'infini par des conditions aux limites périodiques. Ainsi, il s'agit de l'étude d'un échantillon répliqué à l'identique dans les trois directions de l'espace(*cf.* fig. III.4), mais dont on espère que les répliques seront assez éloignées pour ne guère modifier quantitativement, ou tout au moins pas qualitativement, la dynamique. Ainsi l'étude de la validité du modèle consistera dans ce cas non seulement en l'étude des écarts entre moments consécutifs, mais aussi en l'étude de la variation de la dynamique en fonction du nombre de lignes de sites vides, c'est à dire la distance entre les répliques.

L'étude des échantillons à bords a permis de dégager des comportements différents selon les conditions du modèle. Nous présentons dans un premier temps les résultats obtenus dans des cubes à bords pour une condition initiale dont l'angle de basculement α vaut 90° , en présence d'une inhomogénéité de l'aimantation initiale. Puis nous envisageons des conditions initiales pour des angles de basculement inférieurs, et nous montrons comment le comportement aux temps courts est qualitativement différent, et se rapproche formellement du comportement de l'aimantation en présence de gradients statiques, comportement étudié au paragraphe IV.3. Enfin nous envisageons des échantillons de formes non cubiques, dont la forme est la plus proche possible d'une forme sphérique (paragraphe IV.4).

IV.2.1 Evolution d'une aimantation initiale purement transverse et faiblement inhomogène ($\alpha = 90^\circ$)

Rappel : pour le milieu infini, quel que soit l'angle de basculement α , une distribution d'aimantation purement uniforme précesse à la fréquence de Larmor sans se déformer. Nous avons vu qu'en revanche, pour $\alpha > \alpha_c$, une petite perturbation spatiale de l'aimantation uniforme peut croître exponentiellement, perturbant profondément la dynamique.

Nous envisageons ici un système à bord, après un angle de basculement de 90° . Dans ce cas, d'après les équations de Bloch (*cf.* équation III.15), une distribution d'aimantation purement uniforme précesse à la fréquence de Larmor sans se déformer, car le champ dipolaire créé par cette distribution y est parallèle en tout point et à tout instant. Ceci n'est plus nécessairement vrai comme nous le verrons en présence d'une inhomogénéité initiale (ce paragraphe, IV.2.1),

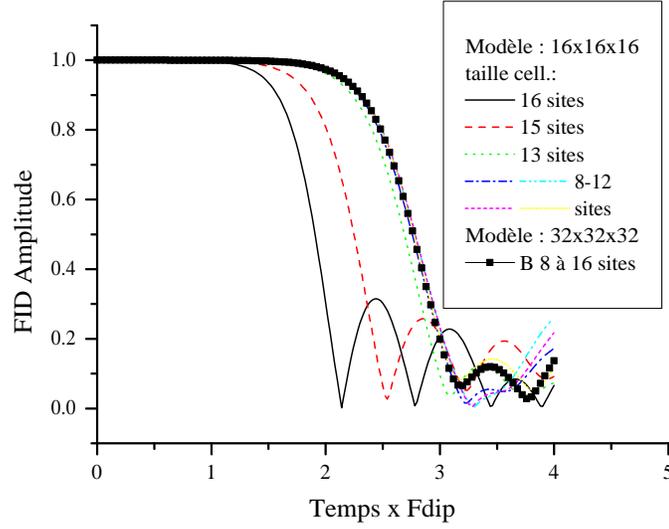


FIG. IV.15 – Evolution de l’aimantation transverse moyenne (”signal RMN” ou ”FID”) en présence d’un germe donné par l’équation IV.23, et de taille 1%. On a fait varier la taille de la cellule de base du modèle, un cube de côté 16 ou 32 sites, ainsi que la taille de l’échantillon dans cette cellule : un cube de 8 à 16 sites de côté.

d’un angle de basculement différent de 90° (paragraphe IV.2.2), ou d’un gradient de champ magnétique (paragraphe IV.3).

FID en fonction de la taille de l’échantillon

Nous étudions dans cette section les effets d’un germe d’inhomogénéité sur une aimantation initiale purement transverse. La figure IV.15 présente quelques courbes obtenues pour différentes tailles de cellules et d’échantillons pour un germe typique similaire à celui de la section précédente, qu’on rappelle ici :

$$\delta M_0(\vec{r}_p) = g_i \left(1 \times \sin\left(\frac{2\pi}{N_e} z_p\right) + 0.1 \times \sin\left(\frac{2\pi}{N_e} x_p\right) + 0.1 \times \sin\left(\frac{2\pi}{N_e} y_p\right) \right) \hat{y}, \quad (\text{IV.23})$$

la seule différence provient ici de l’utilisation de N_e , nombre de sites sur un côté de l’échantillon cubique, et non plus N , nombre de sites sur le côté de la cellule. On peut noter qu’il n’est plus du tout nécessaire d’avoir un germe périodique sur la cellule : la présence de bords supprime la condition nécessaire de la continuité de l’aimantation à la frontière de la cellule. On a choisi pour la figure IV.15 une taille de germe $g_i=0.01$.

Plusieurs faits marquants sont à repérer sur la figure IV.15. Tout d'abord toutes ces courbes présentent une décroissance similaire. La courbe correspondant à un échantillon infini a été reproduite en trait plein (un échantillon de 16 sites dans une cellule de 16 sites) : cela correspond à la chute la plus rapide. Le temps de chute augmente lorsqu'on diminue la taille de l'échantillon à l'intérieur d'une cellule de 16. Les courbes obtenues pour des échantillons de côté 8 à 12 spins présentent un temps de demi-vie de 2.8 en unités de F_{dip} , à comparer à 1.9 dans les mêmes conditions pour une cellule sans site vide. Le fait particulièrement intéressant pour notre étude est la grande similitude de décroissance pour ces mêmes échantillons (mieux que 0.01 à tout instant). Mieux : la décroissance est parfaitement superposable, que ces échantillons soient inclus dans une cellule de 16 ou de 32 sites de côté. Ainsi, on peut penser qu'un quart de couches d'aimantation nulle (4 sur une cellule de 16, ou 8 sur 32) suffit dans cette configuration pour s'affranchir de l'influence des répliques, à la fois qualitativement et quantitativement. Enfin il est à noter qu'une chute de l'aimantation transverse en l'absence de germe appliqué n'a été observée qu'à des temps supérieurs à $15 F_{dip}^{-1}$: on interprète ceci comme résultant d'erreurs numériques qui finissent par être à l'origine d'un germe capable de se développer.

Nous avons étudié les écarts entre moments consécutifs et constatés qu'ils variaient avec la taille absolue de l'échantillon, et pas avec la taille de la cellule. Pour un échantillon de taille 10, les 10 premiers pourcents de chute de l'aimantation sont valides avec le critère choisi relatif à l'écart entre spins voisins. Ce nombre passe à 70% de chute pour des échantillons de taille 20 dans une cellule de 32. Néanmoins, comme les FID sont superposables pour ces deux échantillons avec un germe identique et $\alpha = 90^\circ$, il sera fréquent que nous prenions plutôt des échantillons de taille 10 pour raccourcir le temps de calcul.

Taux croissance du germe d'inhomogénéité.

On a vu que le temps de demi-vie de la chute d'aimantation en présence d'un germe d'inhomogénéité était plus long (environ 50% plus long) pour des échantillons à bords par rapport au milieu périodique continu. Comme pour le milieu périodique continu, on constate que le temps de demi-vie augmente avec la taille du germe : on obtient $\Gamma_{1/2}/F_{dip} = 2.80$ pour un germe de 0.01, et 1.79 pour un germe de 0.1. Ces chiffres sont à comparer avec ceux du milieu périodique continu, respectivement 1.90 et 1.12. Le rapport entre ces temps de vie est différent pour les deux germes mais reste proche de 50 %. Nous cherchons à étudier plus précisément cette décroissance. Une approximation par une fonction de type tangente hyperbolique, comme précédemment, est appliquée à des échantillons de taille 20 dans une cellule de 32. On rappelle

l'expression de la fonction utilisée :

$$f(t) = \frac{A_0}{2} [1 - \tanh(\gamma_e \cdot (t - t_i))] \quad (\text{IV.24})$$

Les résultats de ces approximations par de telles fonctions (ajustement des paramètres par la méthode des moindres carrés) sont présentés sur les figures IV.16 et IV.17. Les courbes de décroissance sont très bien approchées par ce type de fonction, comme en témoignent les très bonnes valeurs du χ^2 . On peut ainsi interpréter le début de cette décroissance comme la croissance exponentielle du germe appliqué. Pour confirmer la forme de départ exponentielle, les défauts d'aimantation transverse pour les deux germes sont tracés sur la figure IV.17. Les départs linéaires en échelle logarithmique sur plusieurs ordres de grandeur montrent bien le caractère exponentiel de la croissance du germe. Le taux de croissance obtenu dans ce cas est alors $\Gamma_e = 2.284.F_{dip}$ pour un germe de $g_i = 0.01$ et $\Gamma_e = 2.183.F_{dip}$ pour un germe de $g_i = 0.1$ (germe donné par l'expression IV.23). Ces taux sont sensiblement égaux pour les deux amplitudes de germe, et sont inférieurs au taux de croissance pour un même germe dans le milieu infini, qui était $\gamma_e^\infty = 2.95.F_{dip}$.

N.B. : : l'ordonnée à l'origine des courbes de la figure IV.16 a volontairement été fixée à $A_0 = 0.244$: ce qui est tracé reste l'aimantation transverse moyenne sur la cellule et pas sur l'échantillon. L'amplitude initiale traduit alors le rapport des volumes entre cellule et échantillon pour $N_e = 20$ et $N=32$: $32^3/20^3 \simeq 0.244$.

La dynamique aux temps courts pour le milieu *infini* est parfaitement connue, comme nous l'avons montré. Rappelons que pour un germe purement en onde plane, de la forme :

$$g_i \cdot \delta \vec{M} \sin\left(\frac{2\pi}{N} \vec{q} \cdot \vec{r}_p\right), \quad (\text{IV.25})$$

lorsque le vecteur $\delta \vec{M}$ possède une composante sur le vecteur propre instable de l'équation d'évolution, le taux de croissance exponentielle de ce germe vaut pour un angle de 90° :

$$\Gamma_e = 2\pi F_{dip} \frac{\sqrt{2}}{6} 3(\hat{q} \cdot \hat{z})^2 - 1 \quad (\text{pour une cellule pleine}). \quad (\text{IV.26})$$

On cherche à étudier comment ce comportement en \hat{q} est modifié pour des cubes à bords. La figure IV.18 présente l'évolution du défaut d'aimantation transverse pour diverses valeurs du vecteur d'onde \vec{q} . Le système choisi est un échantillon de taille $N_e=10$, dans une cellule de taille $N=16$. On a choisi δ_M selon y pour tous les germes appliqués, mais il a été vérifié que le comportement obtenu pour d'autres orientations de δM était qualitativement semblable. On appelle ψ la valeur de l'angle entre \hat{q} et \hat{z} , de sorte que le germe initial choisi pour obtenir les

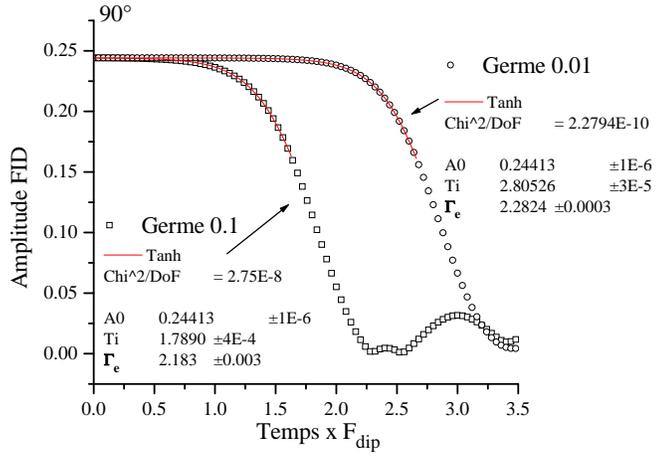


FIG. IV.16 – Approximation par une fonction type tangente hyperbolique (eq. IV.24) des FID pour un angle de basculement de 90° dans un cube échantillon de taille $N_e = 20$, inscrit dans une cellule de taille $N = 16$. Le germe initial est celui indiqué par la formule IV.23.

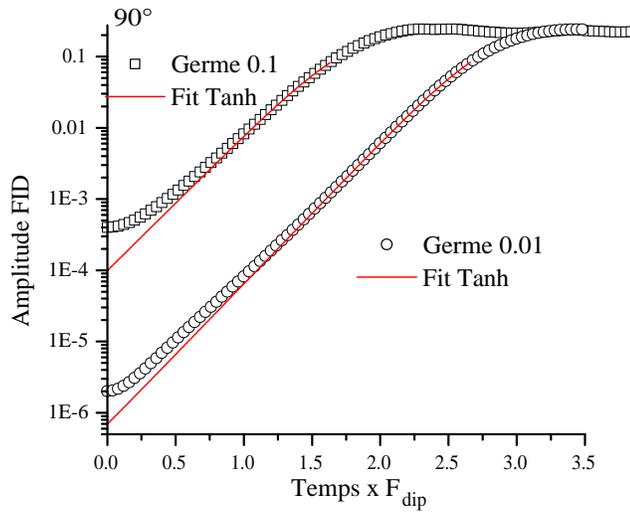


FIG. IV.17 – Défaut d'aimantation transverse correspondant aux FID de la figure IV.16. L'approximation par une tangente hyperbolique est bonne sur plusieurs ordres de grandeur. Cette approximation donne un taux γ_e de $2.284.F_{dip}$ pour un germe de 0.01, et $2.183.F_{dip}$ pour un germe de 0.1 .

résultats de la figure IV.18 est :

$$0.01 \sin\left(\frac{2\pi}{N_e} \vec{q} \cdot \vec{r}_p\right) \hat{y}, \text{ avec } \vec{q} = \begin{pmatrix} \sin \psi \\ 0 \\ \cos \psi \end{pmatrix}. \quad (\text{IV.27})$$

On remarquera qu'ici, contrairement au cas infini, aucune condition de continuité aux extrémités de la cellule n'impose un vecteur \vec{q} à coefficients entiers.

En fonction de ψ , on repère deux types de comportement sur la figure IV.18.

- Pour ψ proche de 0° la croissance du défaut d'aimantation transverse est exponentielle. Elle s'effectue au taux unique $\gamma_e = (2.2 \pm 0.1) \cdot F_{dip}$, qui est plus lent que le taux de croissance du milieu infini.
- Pour ψ différent de 0° , on observe un changement de rythme de croissance dans le temps. Le premier rythme de croissance est le plus lent ; il est exponentiel, de taux plus lent que le taux unique pour $\psi = 0^\circ$, et de taux variable avec ψ . Puis un deuxième rythme de croissance apparaît, plus rapide. Ce deuxième rythme correspond à un taux de croissance exponentielle très proche de $(2.2 \pm 0.1) \cdot F_{dip}$ observée pour $\psi = 0^\circ$. Le temps au bout duquel le deuxième rythme de croissance apparaît augmente avec ψ .

La présence de ces deux comportements est très différente de ce qu'on observe en milieu infini.

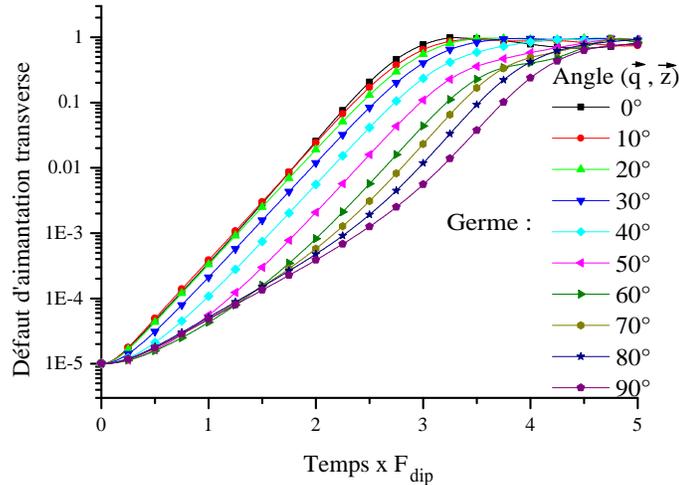


FIG. IV.18 – Etude en fonction du vecteur d'onde de la croissance d'un germe de type onde plane dans un échantillon de $10 \times 10 \times 10$ inclus dans une cellule cubique de taille 16. On remarque que le rythme de croissance

Le taux de croissance de $2.2(\pm 0.1)F_{dip}$ pour des angles de 90° , dans des cubes à bord, trouvé dans le cadre de la croissance exponentielle d'un germe de longueur d'onde parallèle à z semble être un résultat très robuste. En effet :

- On a déjà vu qu'il ne dépendait pas de la taille de l'échantillon ni de la cellule dès que $N_e \leq 3/4 N$ (*cf.* fig. IV.15).
- Ce taux dépend peu ($\pm 10\%$) de la taille d'un germe appliqué prédominant de vecteur d'onde \hat{z} (*cf.* fig. IV.17). Ceci a été vérifié pour d'autres tailles de germe dans des modélisations non présentées ici. On a constaté que ce taux ne dépend pas non plus de la valeur de la période spatiale de l'inhomogénéité initiale.
- Si le germe est une onde plane de vecteur d'onde différent de \hat{z} , le taux de croissance aux temps très courts est différent, mais une croissance au taux de $2.2(\pm 0.1)F_{dip}$ finit par être atteinte après un temps variable. Seules des modélisations où le germe a un vecteur d'onde dans le plan (x, z) , et dont le vecteur amplitude est selon y sont présentées ici. Nous avons néanmoins vérifié que ce même taux de $(2.2 \pm 0.1).F_{dip}$ apparaît également à terme pour des vecteurs d'onde ayant une composante selon y et pour des vecteurs amplitudes ayant des composantes selon x ou z . Seuls des germes de vecteurs amplitudes selon x ne croissent pas exponentiellement.

De plus, ce taux $\gamma_e = (2.2 \pm 0.1).F_{dip}$ est parfaitement compatible avec le taux de croissance expérimental mesuré sur des échantillons sphériques : $(2.3 \pm 0.1) \times F_{dip}$ (*cf.* fin de la section IV.1, fig. IV.14).

Etude de la distribution d'aimantation au cours de l'évolution

Afin de compléter cette étude de la croissance d'un germe initial pour des angles de basculement de 90° dans des échantillons à bords, nous présentons différentes cartes des variations de l'aimantation sur les figures IV.19 à IV.22. L'échantillon choisi est de taille $N_e=10$ dans une cellule de taille $N = 16$. La forme du germe est celle donnée par la formule IV.27 pour $\psi = 0$ ou $\psi = 90$.

Les deux premières cartes correspondent à un germe initial de vecteur d'onde \hat{z} ($\psi = 0$). Elles présentent, à l'instant $t = 2.6F_{dip}^{-1}$, des coupes de l'aimantation longitudinale, initialement nulle (puisque l'angle de basculement est égal à 90°). La première carte présente un exemple de coupe selon un plan vertical, le plan $X = 5$. On remarque tout d'abord la forte amplitude de l'aimantation longitudinale régénérée à partir de l'aimantation initialement transverse ; M_z va de -0.7 à 0.8 sur la cellule (cependant le nombre de spins est suffisant pour que le modèle reste valide). De plus on voit que cette distribution garde la forme générale d'une distribution

périodique selon l'axe z , de période la taille de l'échantillon. La carte IV.20 présente une coupe selon un plan horizontal, le plan $Z = 3$. On voit clairement qu'une structure s'est développée dans les directions x et y également, même si le germe initial était uniforme dans ce plan. Les bords ont introduit une rupture de l'invariance initiale le long des directions x et y .

Les deux cartes suivantes correspondent à un germe initial dans la direction \hat{x} ($\psi = 90$). Elles présentent pour l'instant $t = 3.8F_{dip}^{-1}$ des coupes de l'aimantation longitudinale. A cet instant, le régime de croissance au taux maximum est atteint. La coupe selon un plan horizontal (fig. IV.21) montre le développement d'une structure d'aimantation longitudinale variant plus vite dans la direction \hat{x} que dans la direction \hat{y} . Il ne semble cependant pas que la structure ait conservé l'allure du germe initial, de vecteur d'onde \hat{x} . En effet la coupe selon le plan vertical (fig. IV.19) montre des variations importantes dans la direction z , où la structure de l'aimantation s'est principalement développée.

Tentative d'interprétation

On a vu sur la figure IV.22 que la distribution d'aimantation varie principalement selon z et à moindre degré selon x , alors que le germe initial est de vecteur d'onde \hat{x} ; or il s'agit ici de la distribution établie à $tF_{dip} = 3.8$, c'est-à-dire dans la plage de temps où le taux de croissance est devenu maximum. Sur les figures IV.19 et IV.20 (germe initial de direction \hat{z}), la croissance s'effectue d'emblée au taux maximum, et la distribution obtenue varie principalement selon z et à moindre degré selon x et y . On peut alors supposer que le taux de croissance maximum est associé au développement d'une structure variant principalement selon \hat{z} et en partie selon x , ou y , ou les deux. Ainsi la dynamique pourrait être dominée par ces structures lorsqu'elles atteignent une taille suffisante : dès le début de l'évolution pour un germe initial de vecteur d'onde \hat{z} , de plus en plus tard lorsque le vecteur d'onde du germe initial se rapproche de la direction \hat{x} . Cette supposition permet d'interpréter qualitativement les résultats de la figure IV.18. C'est la présence de bords qui permet le développement de ces structures alors même que l'aimantation initiale a des distributions très différentes : l'invariance par translation du milieu est brisée dans les trois directions grâce à ces bords, et pas seulement grâce au germe initial.

Il est légitime et instructif de se demander ce que devient le calcul analytique aux temps courts présenté précédemment. Comme le système étudié présente toujours des conditions aux limites périodiques, il reste possible de l'étudier par une décomposition en ondes planes. Cependant, il s'agit de décomposer en ondes planes la distribution d'aimantation de la cellule et non celle de l'échantillon qu'elle contient. Ainsi, dès l'instant initial, et même en l'absence de

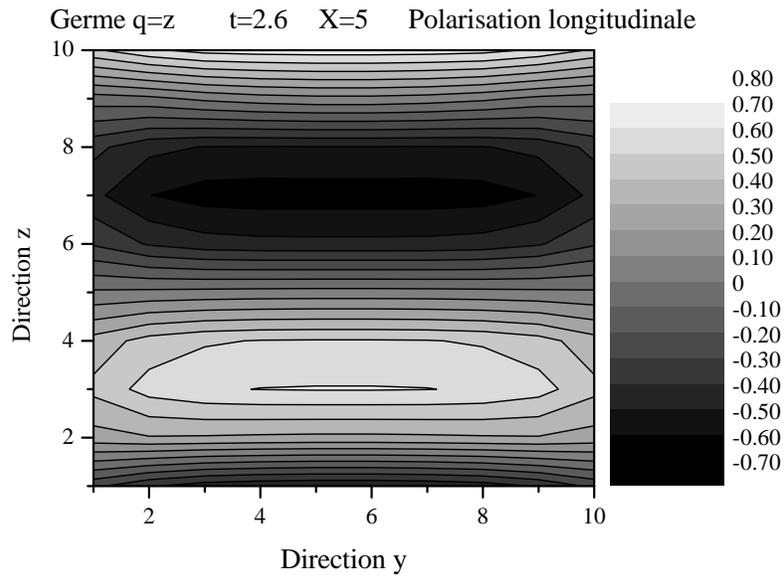


FIG. IV.19 – Aimantation longitudinale le long d’une coupe verticale de l’échantillon, pour un germe de vecteur d’onde \hat{z} , à l’instant $t.F_{dip} = 2.6$ (cf. texte).

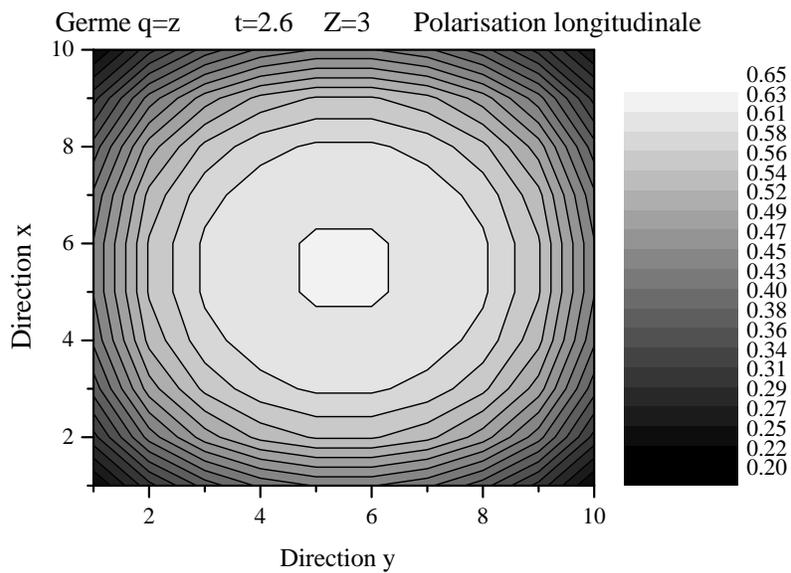


FIG. IV.20 – Aimantation longitudinale le long d’une coupe horizontale de l’échantillon, pour un germe de vecteur d’onde \hat{z} , à l’instant $t = 2.6.F_{dip}$ (cf. texte).

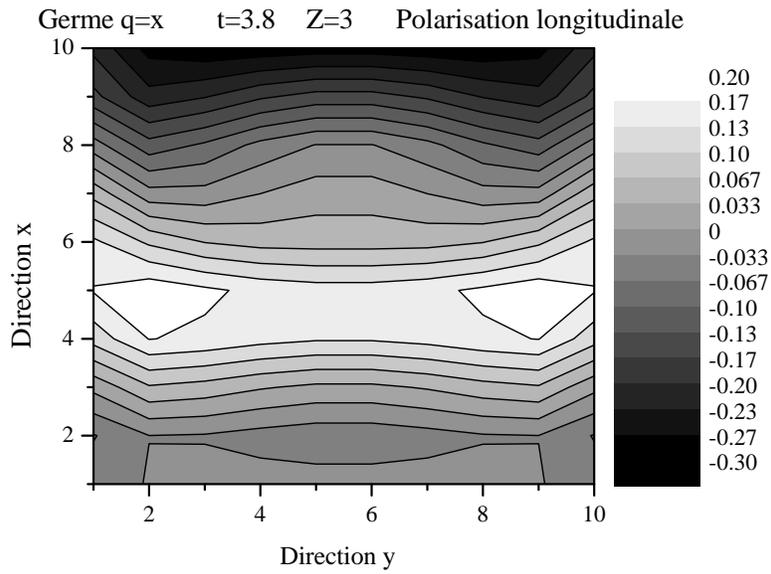


FIG. IV.21 – Aimantation longitudinale le long d’une coupe horizontale de l’échantillon, pour un germe de vecteur d’onde \hat{x} , à l’instant $t = 3.8.F_{dip}$ (*cf.* texte).

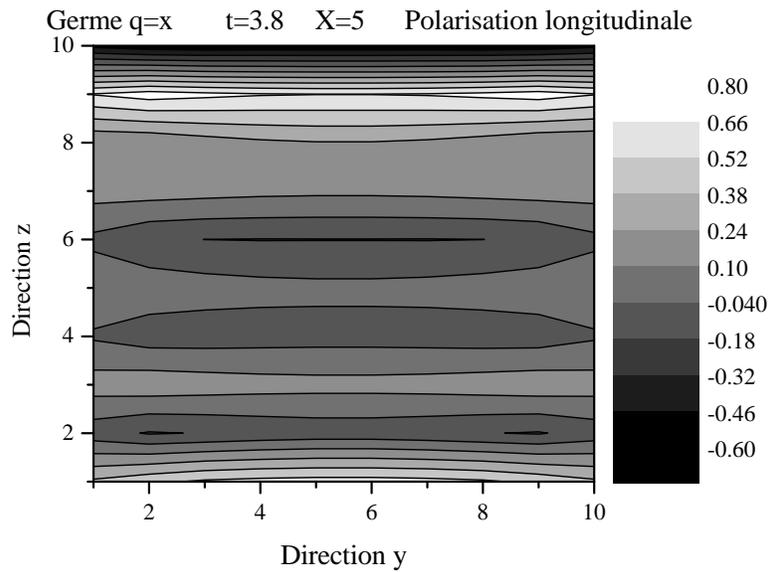


FIG. IV.22 – Aimantation longitudinale le long d’une coupe verticale de l’échantillon, pour un germe de vecteur d’onde \hat{x} , à l’instant $t = 3.8.F_{dip}$ (*cf.* texte).

germe, la transformée de Fourier spatiale de l'aimantation dans la cellule possède des termes de grande amplitude sur une certaine distribution de vecteurs \vec{q} , correspondant à la transformée de Fourier 3D d'un cube fini. Le changement fondamental par rapport au calcul effectué en milieu infini est le fait que l'hypothèse selon laquelle les \vec{m}_k sont petits à l'instant initial s'effondre. Dans le système à bords, dès le premier instant, il n'est plus possible de négliger le couplage entre les ondes planes d'aimantation. Lorsqu'on approfondit l'analyse, on voit que dans le cas particulier du basculement total ($\alpha = 90^\circ$), les termes de la décomposition en ondes planes d'une distribution initiale uniforme ne sont pas couplés entre eux par les équations de Bloch (ce qui n'est pas le cas pour $\alpha \neq 90^\circ$). En revanche la décomposition du germe contient des termes potentiellement couplés avec toutes les composantes de l'aimantation initiale.

La prise en compte des couplages doit être possible pour des formes simples d'échantillons, et doit s'aborder de manière analogue à ce qui est développé pour décrire l'évolution d'une hélice d'aimantation dans [51]. C'est une extension possible du travail présenté ici, qui n'a pas été abordée en détail au cours de cette thèse.

Nous formulons ici l'hypothèse que du couplage entre le germe et toutes les ondes planes présentes au début de la dynamique résulte le taux de croissance plus faible observé dans le cas "avec bords" par rapport au cas "sans bord". Cette réduction du taux de croissance serait analogue à une dissipation d'énergie dans un grand nombre de longueurs longues et pas seulement dans l'unique longueur d'onde du germe. Cette hypothèse, basée sur l'étude des cartes de l'aimantation à divers instants, resterait à confirmer par une étude précise du comportement de chaque terme de la décomposition en ondes planes dans des cas simples.

Ainsi nous avons vu que les modèles numériques employés donnent des résultats satisfaisants pour l'étude des échantillons à bords dans le cas où l'angle de basculement α vaut 90° . Les résultats obtenus dépendent peu des paramètres de modélisation que sont la taille de la cellule et celle de l'échantillon. Le comportement observé est très semblable au comportement d'un milieu sans bord : en l'absence de germe initial, une aimantation uniforme évolue sans se déformer. En présence d'un germe, le signal RMN décroît brutalement au bout d'un certain temps, comme dans un milieu infini, mais cette décroissance apparaît plus tard. Cette brusque chute de l'aimantation moyenne a été interprétée comme la croissance rapide du germe initial mais cette croissance s'accompagne d'une déformation de la distribution d'aimantation. Il a été mis en évidence que quel que soit le germe, le taux de croissance exponentiel maximum finit être atteint. Ce taux correspond au taux de croissance exponentiel dans la direction z et vaut $\gamma_e = (2.2 \pm 0.1 F_{dip})$, valeur très proche de la valeur observée expérimentalement dans une sphère.

IV.2.2 Evolution d'une aimantation initiale après un basculement partiel dans le plan transverse ($\alpha \neq 90^\circ$)

Remarques générales et validité du modèle

Comme nous allons le voir, l'évolution des modèles dynamiques cubiques à bords présente des aspects qualitativement différents dans le cas d'une aimantation initiale ayant une composante transverse et une composante longitudinale toutes deux non nulles (angle de basculement $\alpha \neq 90^\circ$). La différence la plus marquante apparaît sur la figure IV.23 : le signal RMN simulé chute brusquement au bout d'un temps fini même en l'absence de germe initial (aimantation initiale uniforme) dès que l'angle α est différent de 90° (mais suffisamment grand). Les données de la figure IV.23 ont été obtenues pour un échantillon cubique de taille $N_e = 20$ dans une cellule de taille $N = 32$. Le germe appliqué a pour expression la formule IV.23, rappelée ici :

$$\delta M_0(\vec{r}_p) = g_i \left(1 \times \sin\left(\frac{2\pi}{N_e} z_p\right) + 0.1 \times \sin\left(\frac{2\pi}{N_e} x_p\right) + 0.1 \times \sin\left(\frac{2\pi}{N_e} y_p\right) \right) \hat{y}, \quad (\text{IV.28})$$

où g_i prend la valeur 0.1, 0.01 ou 0.

Rappelons ici que pour $\alpha = 90^\circ$ (*cf.* paragraphe IV.2.1), dans le cas du germe nul, le signal simulé vit quasi indéfiniment (en fait il s'effondre aux temps longs à cause des erreurs numériques qui sont sources d'inhomogénéités de fait). De plus les temps de demi-vie diffèrent de 1 (en unités de F_{dip}^{-1}) pour des germes de taille 0.1 et 0.01. Au contraire, on remarque sur la figure IV.23 que pour les angles envisagés (α entre 90° et 40°), l'évolution temporelle est quasi-identique pour des germes de taille nulle ou égale à 0.01. De plus cette évolution présente une forme de "toboggan" différente des formes très régulières de décroissance observées précédemment en milieu infini, pour $\alpha = 90^\circ$, ou même pour le cas $\alpha \neq 90^\circ$ avec une taille de germe de 0.1. Enfin la différence des temps de demi-vie entre les deux tailles de germe diminue avec l'angle de basculement pour les angles présentés ici.

Avant de poursuivre l'étude de ces systèmes, nous étudions la validité du modèle, ce qui requiert la vérification des écarts entre sites adjacents et l'examen de la stabilité face aux différents paramètres de modélisation (essentiellement la taille des cellules et échantillons). Nous avons pu vérifier que les écarts entre sites adjacents correspondent à ce qui a été observé pour un angle de basculement de 90° . Pour des échantillons de taille $N_e = 10$ la dynamique est validée pour des temps correspondant à une chute de l'ordre de 20% à 30%. Pour des échantillons plus grands, la validité augmente et atteint des temps correspondant à une chute de l'ordre de 70% lorsque $N_e = 20$. En revanche, il a été observé que la dynamique des systèmes dépend des paramètres N_e et N choisis de manière plus forte que dans le cas $\alpha = 90^\circ$. Ce fait est illustré sur la figure IV.24 qui présente l'évolution de divers systèmes pour un angle de basculement

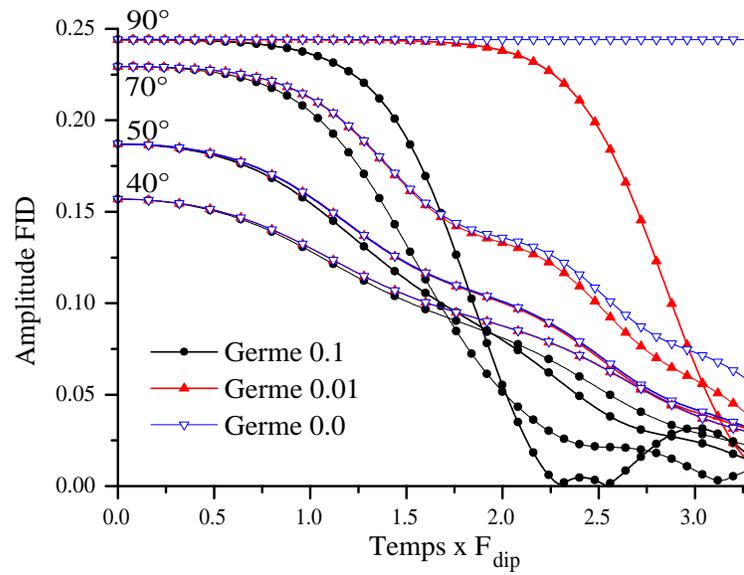


FIG. IV.23 – FID obtenues pour un échantillon de taille $N_e = 20$ dans une cellule $N = 32$ (voir le texte) pour différents angles de basculement. L'aimantation initiale comporte un germe donné par la formule IV.28 et de taille 0, 0.01 ou 0.1. On note principalement la similitude des FID pour les germes de taille 0.01 et 0 (absence de germe) dès que $\alpha \neq 90^\circ$.

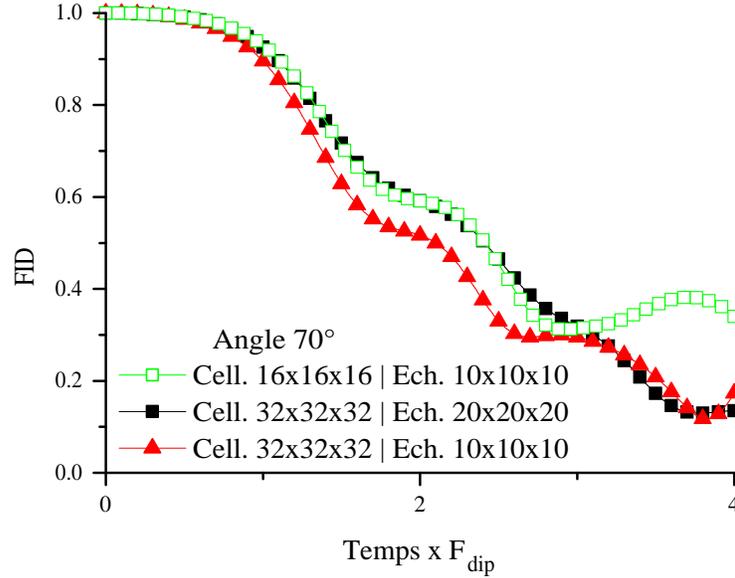


FIG. IV.24 – Etude de l’influence des paramètres de taille du système sur le signal RMN dans un système à bord pour une angle α de 70° en l’absence de germe. L’évolution temporelle semble dépendre de la taille relative de la cellule et de l’échantillon, indiquant que la dynamique d’un échantillon est influencée par la présence de répliques.

$\alpha = 70^\circ$ et un germe nul. On note (N_e, N) le couple de paramètres (taille de l’échantillon, taille de la cellule). On observe que dans la plage de temps où la dynamique est valide pour les deux systèmes ($t \times F_{dip} < 1.8$), les systèmes $(10,16)$ et $(20,32)$ présentent deux évolutions temporelles quasi-identiques. Ceci semble indiquer que la dynamique du système est peu sensible au pas de discrétisation. En revanche, la chute est plus rapide pour le système $(10,32)$, laissant penser que l’influence des répliques sur la dynamique est encore importante pour un rapport $N_e/N \sim 3/4$, contrairement à ce qui a été observé pour $\alpha = 90^\circ$.

Il s’est avéré délicat avec les moyens informatiques dont nous disposons d’étudier des modèles de taille $N > 32$, nous avons donc dû trouver chaque fois un compromis entre temps de calcul, pas de discrétisation et influence des répliques. Pour l’étude de la dynamique aux temps courts nous avons choisi de sacrifier le pas de discrétisation, les écarts entre moments consécutifs restant limités : nous avons ainsi étudié des systèmes de taille $(10,32)$. Pour les études d’échantillons non cubiques que nous présentons par la suite, une discrétisation plus fine est nécessaire pour détailler la forme de l’échantillon, et nous avons opté par exemple pour des sphères de diamètre 25 dans une cellule $N = 32$.

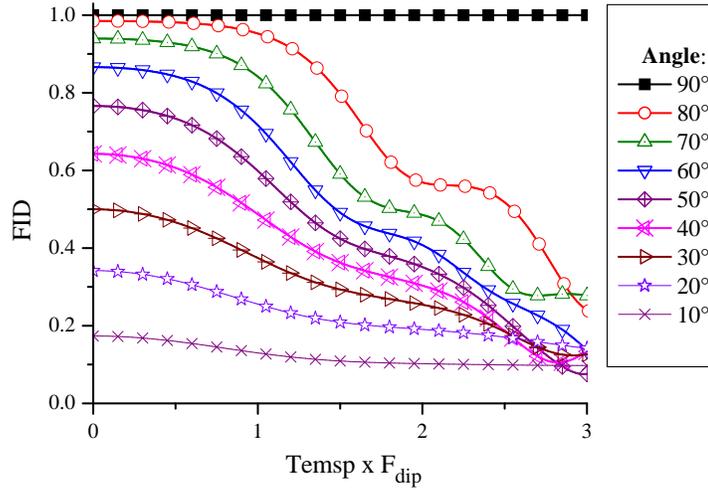


FIG. IV.25 – Etude systématique du signal RMN simulé en fonction de l’angle de basculement.

Etude de la dynamique aux temps courts pour un germe nul

Le système étudié est un échantillon cubique de taille $N_e = 10$ inscrit dans une cellule de taille $N = 32$. L’aimantation initiale fait un angle $\alpha \leq 90^\circ$ avec la direction z , et elle est parfaitement uniforme (pas de germe initial). La figure IV.25 présente une étude systématique du signal RMN simulé en fonction de l’angle de basculement. Nous voyons que dans ces conditions (sauf pour $\alpha = 90^\circ$), l’aimantation initiale uniforme n’est pas une solution stable : la distribution évolue en se déformant.

On retrouve bien le fait que l’évolution est stable pour l’angle $\alpha = 90^\circ$. Pour les angles étudiés compris entre 80° et 30° inclus, on observe qualitativement une chute brusque et importante (jusqu’à 70% de perte) de l’aimantation transverse moyenne. Cette perte d’aimantation est d’autant plus douce que l’angle de basculement est faible. Pour des angles de basculement égaux à 20° et 10° , la perte d’aimantation transverse semble moins importante, et il reste de l’aimantation même aux longs temps. Ces remarques sur les vitesses et intensités de la chute d’aimantation transverses restent qualitatives, car, comme nous allons le voir, il s’est avéré difficile de les quantifier. Il reste cependant qu’il n’apparaît pas de manière évidente un angle seuil de part et d’autre duquel le comportement de l’aimantation serait très différent (comme c’est le cas en milieu infini, paragraphe IV.1.4 et pour des films plats, paragraphe V.2.2 au chapitre V).

Pour tenter de quantifier la chute par le taux de croissance exponentiel d’une inhomogénéité

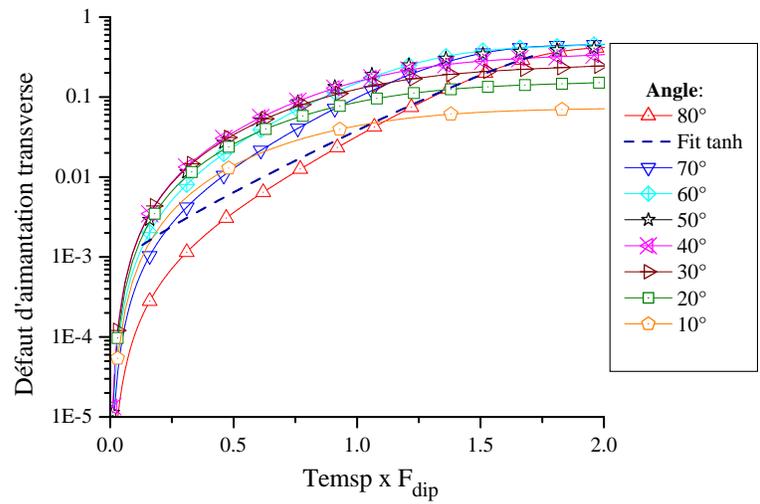


FIG. IV.26 – Etude systématique du signal RMN obtenu par le modèle en fonction de l’angle de basculement : défaut d’aimantation transverse en échelle semi-logarithmique. Seule la dynamique pour $\alpha = 80^\circ$ présente une croissance exponentielle aux temps longs.

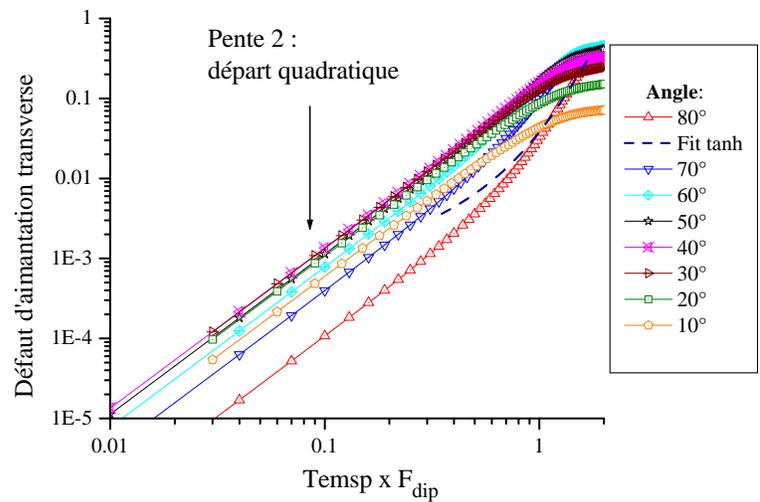


FIG. IV.27 – Mêmes données que pour la figure IV.26, en échelle log-log. Pour tous les angles α , le défaut d’aimantation transverse présente un démarrage quadratique aux temps courts.

spatiale d'aimantation, comme cela a été fait en milieu infini, nous avons étudié l'évolution du défaut d'aimantation transverse correspondant au même système pour divers angles de basculement pour ce système particulier (10,32). Dans tous les cas, le défaut d'aimantation transverse initial (paramètre b_0) est choisi nul, l'aimantation initiale étant uniforme. Les résultats sont tracés sur la figure IV.26 en échelle semi-logarithmique et sur la figure IV.27 où les deux axes ont une échelle logarithmique. Il ressort de l'étude de la figure IV.26 qu'il est impossible de caractériser l'évolution du défaut d'aimantation transverse par un taux de croissance exponentiel, à l'exception de l'angle de basculement 80° aux temps longs, car les courbes tracées pour $\alpha \leq 70^\circ$ ne présentent pas de portion rectiligne dans ce système de coordonnées. Pour le cas $\alpha = 80^\circ$, le défaut d'aimantation transverse semble "accrocher" un comportement exponentiel pour $t.F_{dip} \sim 0.5$, comme le montre l'accord obtenu avec une approximation de type \tanh (cf. équation IV.24). Le taux de croissance des inhomogénéités dans ce cas est évalué à $\gamma_e = (1.77 \pm 0.1)F_{dip}$, ce qui est inférieur au coefficient trouvé pour $\alpha = 90^\circ$. Il est à noter que, d'après la figure IV.26, le défaut d'aimantation transverse est le plus faible pour $\alpha = 80^\circ$ jusqu'à $t.F_{dip} = 1.1$.

Il est intéressant d'étudier la dynamique pour des temps inférieurs aux temps d'accrochage pour comprendre ce qui est à l'origine de la perte d'aimantation transverse aux temps les plus courts. On constate que les défauts d'aimantation transverse démarrent quadratiquement (pente 2 obtenue dans des axes logarithmiques sur la figure IV.27).

Il est possible de tracer l'évolution du défaut d'aimantation transverse en fonction de t^2 et d'effectuer une régression linéaire pour chaque angle de basculement pour mesurer $k(\alpha)$ tel que :

$$Def(t) \simeq k(\alpha)t^2 \quad \text{pour } t < 0.3.$$

Les coefficients $k(\alpha)$ obtenus par cette méthode sont tracés en fonction de α sur la figure IV.28.

Ce départ quadratique peut être interprété au vu des équations d'évolution du système de moments magnétiques couplés. Considérons une aimantation initiale uniforme, résultat d'un basculement de $\alpha \neq 90^\circ$. Alors $M_z(t = 0, \vec{r}_p) \neq 0$ pour tout \vec{r}_p . Schématiquement, on peut voir d'après les équations de Bloch que cette distribution d'aimantation longitudinale crée un champ magnétique différent en chaque point pour un cube à bords, ce qui n'est pas vrai pour un milieu sans bord. C'est ce champ dipolaire initial inhomogène qui est à l'origine de la chute de l'aimantation moyenne, initialement proportionnelle à $F_{dip} \cdot \sin \alpha$. Cette inhomogénéité de champ implique à l'ordre 1 en t l'ouverture d'une hélice d'aimantation transverse, ouverture qui s'effectue à une vitesse proportionnelle à $F_{dip}M_z$, donc à $F_{dip} \cos \alpha$. Cette ouverture d'hélice engendre à son tour une décroissance à l'ordre 2 du module de l'aimantation transverse moyenne,

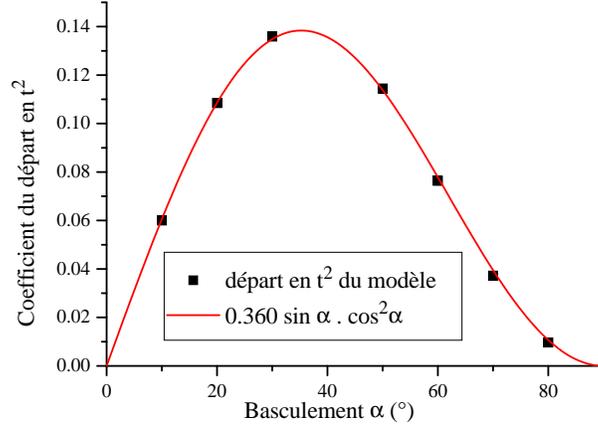


FIG. IV.28 – Coefficient $k(\alpha)$ (cf. texte) du départ en t^2 du défaut d’aimantation transverse de la figure IV.26 (symboles pleins). Le trait continu présente un ajustement par la fonction $\lambda \cdot \sin \alpha (\cos \alpha)^2$ où $\lambda = 0.360$ est obtenue par la méthode des moindres carrés.

impliquant une variation en $(t F_{dip} \cos \alpha)^2$. Ainsi on obtient schématiquement :

$$FID(t) \sim \sin(\alpha)(1 - \lambda(F_{dip} \cos \alpha)^2 t^2) \quad (IV.29)$$

où λ est un coefficient de proportionnalité indépendant de α , qu’on pourrait calculer en résolvant les équations du mouvement dans le cas précis du cube à bords. D’où, pour $F_{dip} = 1$:

$$k(\alpha) = \lambda \cdot \sin \alpha (\cos \alpha)^2. \quad (IV.30)$$

Cette dépendance en α est bien confirmée par la figure IV.28, qui reporte les départs quadratiques de la figure IV.26. On vérifie ceci en comparant les données reportées sur la figure IV.28 (symboles) à un ajustement par une fonction d’expression (IV.30) (ligne continue sur la figure). L’ajustement sur λ est réalisé par la méthode des moindres carrés de ces données. On montre ainsi que :

- La dépendance angulaire du coefficient de départ en t^2 est conforme à l’expression $k(\alpha)$ attendue (équation IV.30).
- Le coefficient λ pour le système ($N_e = 10, N = 32$) est 0.360.

Pour les systèmes ($N_e = 10, N = 16$) et ($N_e = 20, N = 32$), on trouve $\lambda=0.226$. Ce qui souligne l’influence des répliques sur le taux d’ouverture de l’hélice d’aimantation.

Dans le cas d’un angle de basculement de 80° , on peut donc interpréter la dynamique aux temps très courts (qui est caractérisée par un départ en t^2 de l’aimantation transverse) comme

une diminution de l'aimantation résultant de l'ouverture d'une hélice d'aimantation transverse dans l'échantillon. Cette hélice d'aimantation agit à son tour comme un germe d'inhomogénéité pour des instabilités, induisant un régime de croissance exponentielle aux temps plus longs. Il est assez facile de séparer clairement ces deux régimes pour $\alpha = 80^\circ$ dans la mesure où l'ouverture de l'hélice est la plus faible et où on attend *a priori*, par analogie avec le milieu infini, que le taux de croissance des instabilités y soit rapide. Nous avons prouvé que, dans le cas de l'échantillon cubique (10,32), cette séparation des deux régimes est moins nette pour $\alpha \leq 70^\circ$.

Pour conclure, l'étude des modèles cubiques à bords pour des angles de basculement différents de 90° a permis de mettre en évidence des diminutions de l'aimantation transverse moyenne même en l'absence de germe initial. Cette diminution aux temps très courts présente une croissance en t^2 qui a été interprétée comme résultant des inhomogénéités du champ dipolaire initial engendrées par les bords. Dans le cas $\alpha = 80^\circ$, il apparaît qu'une croissance exponentielle prend le relais de la croissance en t^2 , ce qui peut s'interpréter en considérant que l'ouverture de l'hélice d'aimantation induit un germe qui peut se développer exponentiellement sous l'effet d'instabilités à forts taux de croissance. Des progrès restent à faire dans la compréhension détaillée de la dynamique des modèles cubiques à bords pour des angles de basculement différents de 90° . Les limitations techniques ont nécessité l'étude d'échantillons trop petits pour s'affranchir de l'influence des répliques. D'autre part nous n'avons pas pu mettre en évidence de transition entre un régime en t^2 et un régime exponentiel pour des angles de basculements $\alpha \leq 70^\circ$. L'étude des instabilités pour de tels angles dans des échantillons cubiques à bords reste donc à réaliser.

Nous avons exploré deux pistes pour prolonger cette étude d'échantillons à bords cubiques. Les deux pistes ont pour point commun de changer la vitesse du départ en t^2 de la décroissance de l'aimantation moyenne. La première méthode consiste à étudier l'évolution de l'aimantation pour un angle $\alpha = 90^\circ$ dans des cubes à bords en présence d'une inhomogénéité appliquée de champ magnétique statique, par exemple avec un gradient de champ appliqué (*cf.* paragraphe IV.3). On a étudié en particulier le passage d'un régime dominé par les inhomogénéités de champ à un régime dominé par les instabilités. Les résultats de cette étude ont également confrontés à des mesures expérimentales réalisées dans l'hélium liquide hyperpolarisé. La deuxième méthode consiste à changer la forme de l'échantillon pour tenter de diminuer les inhomogénéités initiales du champ dipolaire. Pour cela nous avons choisi des échantillons de forme la plus proche possible de celle d'une sphère pleine, puisqu'une distribution uniforme d'aimantation dans une sphère pleine a la propriété de créer un champ magnétique dipolaire homogène à l'intérieur de celle-ci.

IV.3 Echantillons cubiques à bords pour $\alpha = 90^\circ$ en présence de gradients

Dans le cas de milieux cubiques à bords, il est légitime avec le modèle employé de simuler l'application de gradients de champ magnétique statique. On rappelle que ceci n'est pas légitime pour un milieu sans bord, où l'absence de distance entre les répliques nécessite une continuité des paramètres entre les sites de part et d'autre de la cellule. Pour un échantillon avec bords en revanche, les sites de part et d'autre de l'échantillon ne sont plus adjacents, car ils sont séparés par une rangée de places vides.

Remarques générales sur l'évolution

Avant de poursuivre, discutons le choix de l'unité de temps utilisée pour décrire la dynamique en présence de gradients. Rappelons l'équation régissant la dynamique de l'aimantation dans le système.

$$\frac{d\vec{M}(\vec{r}_p, t)}{dt} = 2\pi(\vec{G} \cdot \vec{r}_p)\vec{e}_z \times \vec{M}(\vec{r}_p, t) + \vec{\Omega}_{dip}(\vec{r}_p, t) \times \vec{M}(\vec{r}_p, t).$$

Dans cette équation \vec{G} modélise le gradient de champ appliqué. Si on appelle a le côté du cube élémentaire constitutif de la cellule (qui contient elle-même N^3 de ces cubes), et γ le rapport gyromagnétique, on a :

$$\vec{G} = \gamma \cdot a \cdot \vec{\nabla} B_z$$

(dans le cadre de l'approximation séculaire, seules les variations de la composante longitudinale B_z du champ magnétique comptent pour l'évolution). De plus :

$$\vec{\Omega}_{dip}(\vec{r}_p, t) = 2\pi F_{dip} \cdot f\{\vec{M}(\vec{r}_q, t)\}. \quad (\text{IV.31})$$

f étant une application linéaire de la polarisation, sans dimension et indépendante de F_{dip} . On appelle *fréquence du gradient sur l'échantillon* la quantité $|G| \cdot N_e$ que l'on note $\delta_G f$, où N_e est toujours le nombre de points dans le côté de l'échantillon cubique. Il s'agit, dans le cas d'un gradient vertical et en l'absence d'effets dipolaires, de la différence de fréquences entre les deux bords horizontaux opposés de l'échantillon. Au vu de l'équation d'évolution, la dynamique du système est déterminée par le rapport $\delta_G f / F_{dip}$. Il peut être commode de choisir une unité de temps réduite, sans dimension, et, les deux unités possibles d'après ce qui précède sont :

$$t' = t F_{dip} \quad (\text{IV.32})$$

$$t'' = t \delta_G f. \quad (\text{IV.33})$$

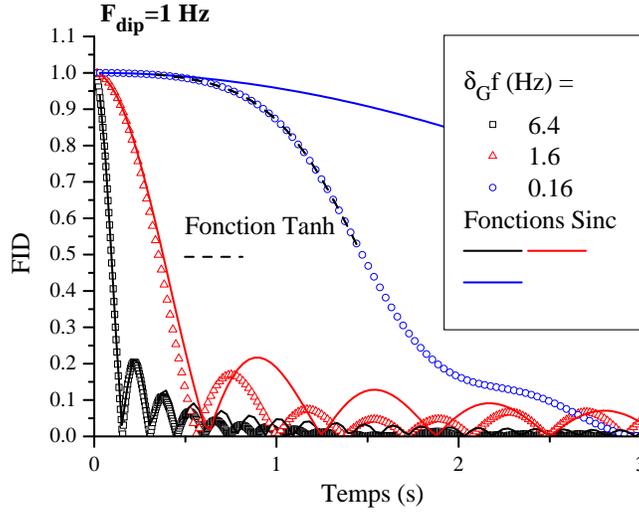


FIG. IV.29 – FID en fonction du temps, exprimé en secondes pour $F_{dip} = 1$ Hz et diverses valeurs du gradient (symboles ouverts). En trait continu sont tracées les courbes correspondant aux gradients seuls (voir texte). Une approximation jusqu'à $t = 1.5$ s par une tangente hyperbolique est tracée en pointillé.

Par la suite, nous souhaitons étudier la dynamique du système sur une plage de paramètres incluant $F_{dip} = 0$ Hz et $\delta_G f = 0$ Hz. Ainsi nous n'avons pas choisi de travailler avec une unité réduite, afin d'éviter les cas singuliers, mais plutôt pour simplifier la discussion, nous avons utilisé la variable temporelle t , et pris la seconde comme unité pour t . Sauf précision complémentaire, en particulier si $F_{dip} = 0$ Hz, on considère que $F_{dip} = 1$ Hz. Il convient de se rappeler que la dynamique ne dépend que du seul paramètre $\delta_G f / F_{dip}$, pouvant prendre des valeurs comprises entre 0 et ∞ inclus.

Etude de la dynamique aux temps courts

La figure IV.29 présente quelques exemples de FID obtenus en présence de différents gradients pour $F_{dip} = 1$ Hz (symboles). Il s'agit d'un système où $N_e = 10$ dans $N = 16$, avec $\alpha = 90^\circ$ et un gradient appliqué toujours dans la direction longitudinale. Les autres directions du gradient n'ont pas été étudiées en détail ; néanmoins quelques tests laissent penser qu'aucune différence réelle n'apparaît pour des gradients inclinés ou le long des autres axes. Sur la figure sont également tracées les évolutions calculées a priori du système pour ces mêmes gradients

en l'absence de champs dipolaires qui s'écrivent :

$$FID(t) = \left| \frac{\sin(\delta_G f \pi t)}{\delta_G f \pi t} \right|. \quad (\text{IV.34})$$

Cette fonction sinus cardinal est la transformée de Fourier de la fonction créneau qui correspond à la distribution des fréquences de Larmor induite par le gradient.

Pour $\delta_G f = 6.4$ et $F_{dip} = 1$, la chute est rapide et très bien décrite à partir de la fonction IV.34, tout au moins pendant les premiers rebonds du sinus cardinal : la dynamique est dominée par les gradients.

Pour $\delta_G f = 0.16$ et $F_{dip} = 1$, la courbe est très mal décrite par la fonction IV.34 qui prédit une décroissance beaucoup trop lente. Au contraire, la décroissance est similaire à ce qui a été observé en l'absence de gradients et en présence de germes initiaux. On interprète ceci en disant que les effets dipolaires dominent la dynamique pendant la plus grande partie de la décroissance, dès que le gradient a créé des inhomogénéités de l'aimantation pouvant croître sous les effets dipolaires.

Pour $\delta_G f = 1.6$ et $F_{dip} = 1$, le comportement est un intermédiaire entre ces deux limites, la décroissance de l'aimantation est assez proche d'une décroissance dominée par les gradients, mais apparaît légèrement accélérée par les effets dipolaires.

Les figures IV.30 et IV.31 permettent d'étudier les premiers instants de l'évolution. Elles représentent le défaut d'aimantation transverse de deux manières, respectivement avec une échelle logarithmique sur les deux axes et en échelle semi-logarithmique usuelle.

La figure IV.30 met en évidence un départ quadratique en temps du défaut d'aimantation transverse dans les trois amplitudes de gradient considérées. Ce départ quadratique est parfaitement décrit à l'origine par les fonctions de type sinus cardinal (*cf.* équation IV.34). On en déduit donc que dans les trois cas, pour $t < 0.1$, la dynamique est effectivement entièrement déterminée par les inhomogénéités de champ magnétique. Ce départ quadratique est très similaire à ce qui est observé en l'absence d'inhomogénéités de champ pour $\alpha \neq 90^\circ$ (paragraphe IV.2.2. Dans le cas présent, ce sont les inhomogénéités de champ appliqué qui induisent l'ouverture d'une hélice d'aimantation transverse et un départ quadratique de la FID ; dans le cas du paragraphe IV.2.2, ce sont les inhomogénéités de champ dipolaire initial qui produisent cet effet.

La figure IV.31 fait en revanche ressortir les différences de comportements aux temps longs selon le rapport $\delta_G f / F_{dip}$. En effet, pour le cas $\delta_G f = 0.16$ et $F_{dip} = 1$, une croissance exponentielle du défaut d'aimantation transverse apparaît pour $t > 0.3$, comme le montre l'excellent accord avec une approximation de type tangente hyperbolique (équation IV.24), tracée en trait pointillé. Le taux de croissance exponentielle obtenue dans ce cas vaut $\gamma_e = 2.05 \pm .05$, ce qui

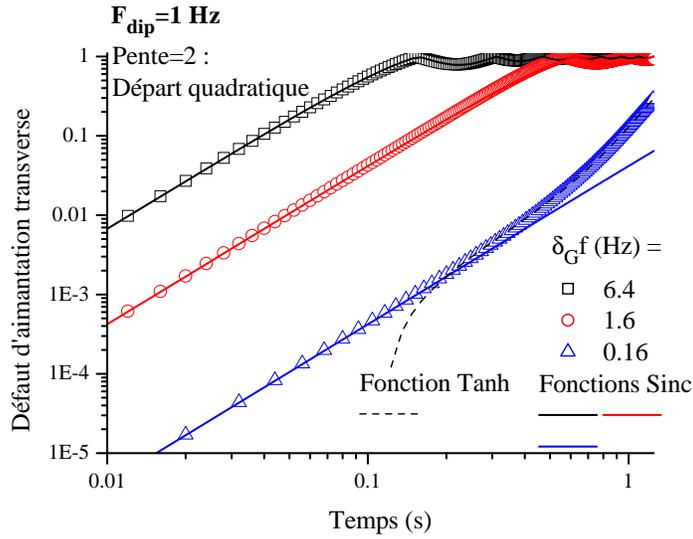


FIG. IV.30 – Défaut d’aimantation transverse pour $F_{dip}=1$ Hz et divers gradients. Les deux axes ont une échelle logarithmique. Les trois courbes présentent un départ quadratique en temps.

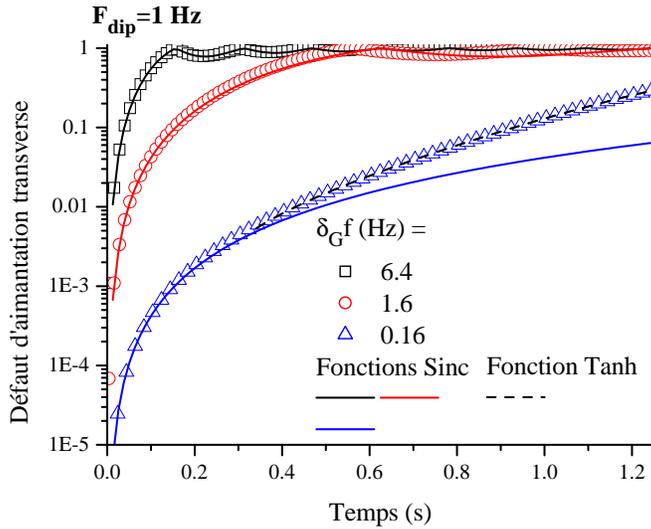


FIG. IV.31 – Défaut d’aimantation transverse pour $F_{dip}=1$ Hz et divers gradients en échelle semi-logarithmique. Pour $\delta_G f=0.16$, la transition entre un régime dominé par les gradients et un régime exponentiel apparaît vers $t=0.3$.

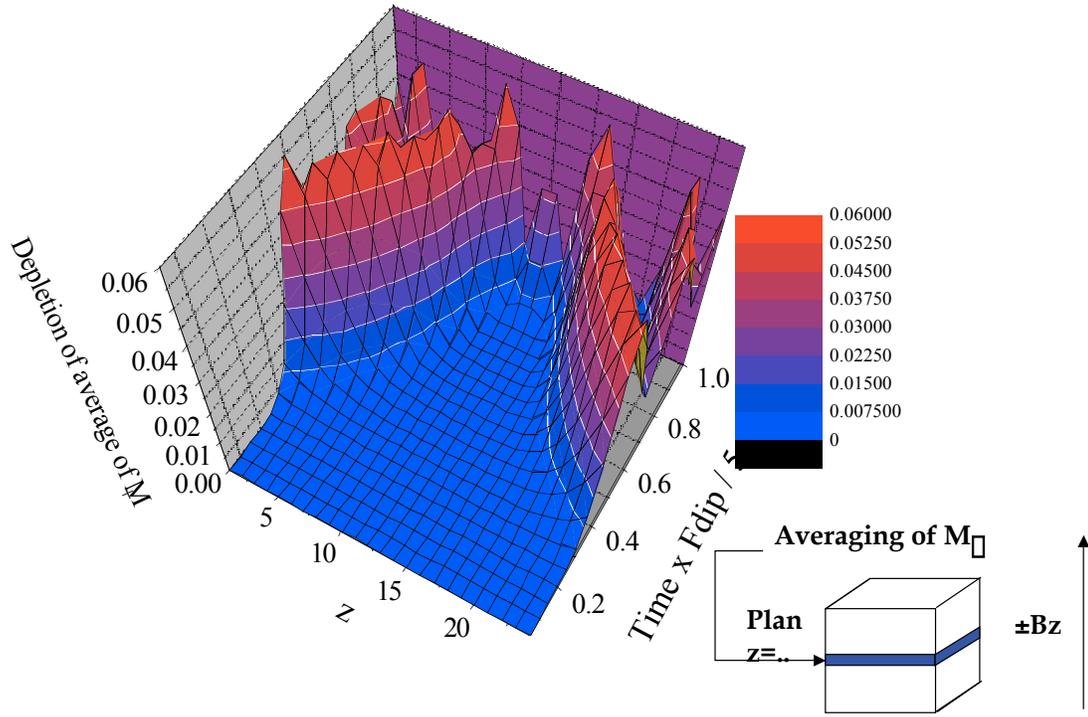


FIG. IV.32 – Variation du défaut d’aimantation transverse en fonction de la côte z et du temps en présence d’un gradient de champ vertical faible ($\delta_G f / F_{dip} \sim 0.01$). Le système choisi est $N_e=24$, $N=32$

est compatible avec le taux de croissance obtenu systématiquement pour la croissance d’un germe en l’absence de gradients dans le cas $\alpha = 90^\circ$ ($2.1 \pm 0.1 \cdot F_{dip}$, cf. paragraphe IV.2.1). Les autres courbes de la figure IV.31 ne présentent aucune zone où la croissance pourrait être exponentielle.

Etude locale de la croissance d’inhomogénéités.

La croissance du défaut d’aimantation transverse peut être étudiée au niveau local dans le but de déterminer les lieux de croissance privilégiés dans l’échantillon. Ainsi nous avons pu remarquer qu’en présence d’un gradient purement vertical les variations d’aimantation restaient faibles dans les plans horizontaux et qu’elle se développant surtout le long de l’axe z .

Pour visualiser la croissance des inhomogénéités de l'aimantation transverse, nous avons tracé la moyenne du défaut d'aimantation prise non plus sur tout l'échantillon, mais sur des plans horizontaux. L'évolution temporelle de cette moyenne varie avec la côte z du plan considéré, comme le montre la figure IV.32. Le système utilisé est un échantillon de taille $N_e=24$ dans une cellule de taille $N=32$. Le gradient appliqué est vertical et induit une différence de fréquence sur la cellule de $\delta_G f = 0.01$.

Il apparaît clairement sur cette figure que dans le cas d'un échantillon à bords en présence d'un gradient, l'inhomogénéité se développe sur les bords, puis diffuse progressivement vers le centre. Ce phénomène renforce l'idée que les bords de l'échantillon jouent un rôle très important dans la dynamique des échantillons polarisés.

Comparaison avec les données expérimentales

Le modèle fournit l'évolution temporelle complète du système, il permet donc en particulier de déterminer les taux de demi-vie de l'aimantation moyenne et de les comparer avec des études expérimentales. Les taux de demi-vie mesurés dans des échantillons sphériques de liquide hyperpolarisé (*cf.* description au début de ce chapitre) sont tracés sur la figure IV.33 en fonction de F_{dip} , pour divers gradients repérés par les $\delta_G f$ correspondants. Ces résultats proviennent de la thèse de N. Piegay [6]. La valeur de $\delta_G f$ indiquée est celle correspondant au gradient nominal appliqué, mais il faut y rajouter des inhomogénéités résiduelles de champ propres au dispositif expérimental, inhomogénéités induisant un $\delta_G f_0$ d'environ 1.5 Hz. La figure IV.34 présente pour comparaison les taux de demi-vie obtenus grâce au modèle dans des conditions analogues à celles des figures précédentes : échantillon cubique de taille 10 dans une cellule de taille 16 en présence de gradients avec $\alpha = 90^\circ$. On rappelle que la dynamique du modèle dépend uniquement du rapport $\delta_G f / F_{dip}$, ainsi pour obtenir la figure IV.34, il suffit de calculer une courbe pour $\delta_G f$ donné et d'appliquer la transformation :

$$\Gamma_{1/2}(\mu F_{dip}, \mu \delta_G f) = \mu \Gamma_{1/2}(F_{dip}, \delta_G f) \quad \forall \mu.$$

La comparaison des deux figures met en évidence la très bonne adéquation des données expérimentales et des données simulées. A gradient fixé, pour F_{dip} tendant vers 0, le taux de demi-vie tend vers une constante : celle obtenue lorsque la dynamique est entièrement dominée par le gradient. Lorsque F_{dip} augmente, le taux de demi-vie augmente, et cette augmentation est d'autant plus rapide que les gradients sont faibles. A grand F_{dip} , la dynamique est totalement déterminée par les effets dipolaires.

La principale différence entre les deux figures provient du fait que les taux de demi-vie expérimentaux semblent tendre vers une droite asymptote de pente fixée indépendante du gra-

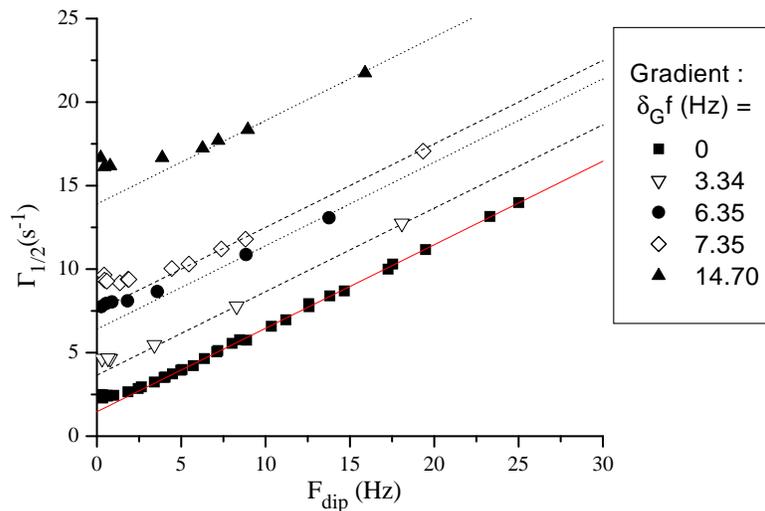


FIG. IV.33 – Temps de demi-vie du signal RMN expérimentalement mesurés, en fonction de F_{dip} , pour plusieurs gradients. Données obtenues sur des échantillons sphériques d'hélium liquide hyperpolarisé dans le cadre de la thèse de N. Piegay [6]. L'angle de basculement initial est 90° .

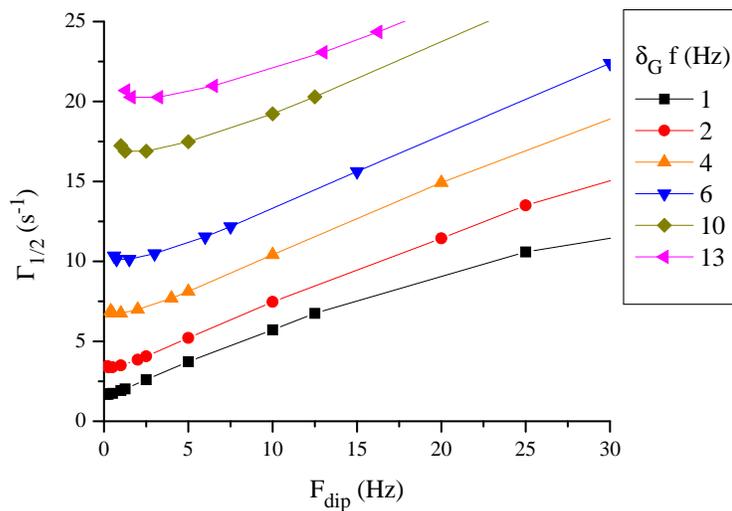


FIG. IV.34 – Temps de demi-vie de l'aimantation moyenne calculée en fonction de F_{dip} pour plusieurs gradients. Données obtenues par le modèle à *répliques* pour un cube à bords ($N_e = 10$, $N = 16$) avec $\alpha = 90^\circ$.

dient, mais dont l'ordonnée à l'origine augmente avec le gradient. Ce comportement est esquissé par les résultats du modèle numérique à l'exception de $\delta_G f = 1$. Cette différence peut être interprétée par l'origine du germe. Ainsi pour le modèle numérique, le gradient est le processus qui crée un germe d'inhomogénéité à partir d'une aimantation initiale uniforme. Lorsque ce gradient devient trop faible, le germe créé faiblit également et la chute de l'aimantation intervient plus tard (*cf. supra*). L'origine du germe expérimental n'a pas pu être déterminée : la figure IV.33 semble indiquer que ce germe est susceptible de croître lorsque F_{dip} augmente. Il pourrait s'agir des inhomogénéités résiduelles du champ qui créent un germe dont l'amplitude croît linéairement avec F_{dip} ; on peut alors penser que le régime non linéaire de la figure IV.34 pour $\delta_G f = 1$ n'a pas été atteint pour la gamme de F_{dip} observé. Le radiation damping est une autre source de création d'inhomogénéités d'aimantation aux temps courts qui est un bon candidat pour expliquer le développement d'un germe dans les expériences. Une source potentielle d'inhomogénéité initiale est la non uniformité de l'angle de basculement de l'aimantation.

Les données expérimentales examinées aux temps courts font apparaître les mêmes régimes dominés par les gradients ou les effets dipolaires. Cette analyse n'est pas présentée ici, mais est détaillée par exemple dans [54] ou [6].

Ainsi l'étude que nous avons réalisée a permis de mieux comprendre la dynamique de l'aimantation sous l'effet des champs dipolaires en présence d'une inhomogénéité de champ magnétique. Pour $\delta_G f / F_{dip}$ grand (supérieur à 2 environ) la dynamique est entièrement dominée à tout temps par les inhomogénéités de champ magnétique et les effets dipolaires sont difficilement perceptibles. Au contraire, pour $\delta_G f / F_{dip}$ petit (inférieur à 0.5 environ), la dynamique est dominée par les inhomogénéités de champ aux temps très courts puis par les effets dipolaires pour des temps plus grands. Ceci s'interprète par le fait que les inhomogénéités de champ magnétique sont à l'origine de la création d'une variation spatiale d'aimantation, germe qui peut croître exponentiellement sous l'effet des interactions dipolaires. Lorsque les inhomogénéités induites par le champ magnétique se développent trop rapidement par rapport à la croissance des instabilités, il est apparu impossible de mettre en évidence une croissance exponentielle. Ce phénomène comporte des similitudes instructives avec le cas $\alpha \neq 90^\circ$ et $\delta_G f = 0$. De plus la comparaison avec les données expérimentales est très bonne : les comportements expérimentaux des taux de demi-vie en fonction de F_{dip} et $\delta_G f$ sont bien reproduits par le modèle. Enfin les deux régimes correspondant à une dynamique gouvernée par les gradients ou par les effets dipolaires ont pu être mis en évidence à la fois par les modèles et les expériences.

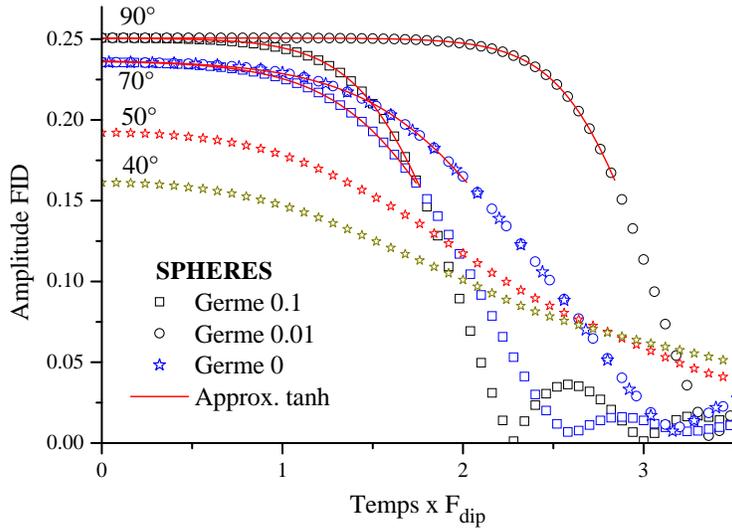


FIG. IV.35 – FID pour des échantillons quasi-sphériques (*cf.* texte).

IV.4 Echantillons quasi-phériques à angles de basculement quelconques

Comme nous l’avons vu au chapitre III, paragraphe III.5, il est possible de donner une forme arbitraire à l’échantillon étudié. Nous envisageons ici des échantillons s’approchant le plus possible d’une sphère, pour tenter de limiter les effets d’inhomogénéités initiales de champ dipolaire, qui jouent un rôle crucial dans l’évolution aux angles modérés (*cf.* paragraphe IV.2.2). Nous montrons que cette tentative est moins efficace qu’on ne saurait le supposer.

Les échantillons envisagés sont tous inscrits dans une cellule de taille $N = 32$. Les ”sites vides”, c’est à dire les sites de cette cellule qui sont dépourvus d’aimantation, sont disposés de la manière suivante. Soit (i, j, k) les coordonnées entières d’un site, ce site est vide si :

$$(i - 13)^2 + (j - 13)^2 + (k - 13)^2 > (12 + 0.5)^2.$$

Ainsi l’échantillon consiste en l’ensemble des sites de la cellule inclus dans la sphère de centre le point $(13, 13, 13)$ et de diamètre 25. On voit donc qu’une bande de sites vides large de 7 sites sépare les répliques dans les trois directions. Pour comparer les résultats obtenus avec sphères et cubes, nous avons choisi d’étudier la dynamique d’échantillons cubiques ayant approximativement le même volume : $N_e=22$ dans une cellule $N = 32$.

La figure IV.35 présente quelques exemples de FID de ces échantillons pour différents angles

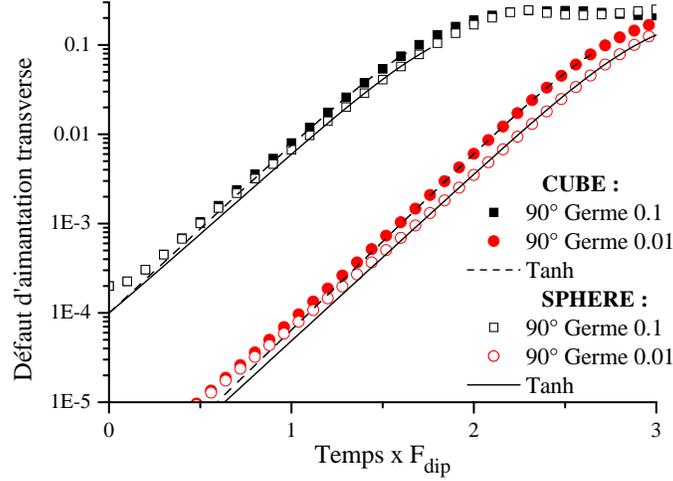


FIG. IV.36 – Défaut d’aimantation transverse pour des échantillons cubiques et quasi-sphériques dans le cas $\alpha = 90^\circ$: la croissance est exponentielle.

de basculement. Le germe appliqué est là encore de la forme :

$$\delta M_0(\vec{r}_p) = g_i \left(1 \times \sin\left(\frac{2\pi}{N_e} z_p\right) + 0.1 \times \sin\left(\frac{2\pi}{N_e} x_p\right) + 0.1 \times \sin\left(\frac{2\pi}{N_e} y_p\right) \right) \hat{y}, \quad (\text{IV.35})$$

là où $M(\vec{r}_p)$ est non nul, avec g_i valant 0.1, 0.01 ou 0.

Le comportement des sphères est similaire à celui des échantillons cubiques. Les formes des FID obtenues sont très semblables aux profils de décroissance tracés jusqu’ici. On remarque à nouveau que le signal reste constant pour $\alpha = 90^\circ$, et que le temps de vie diminue lorsque le germe augmente. Pour $\alpha = 70^\circ$, les courbes en présence d’un germe de taille 0.01 et en l’absence de germe sont superposables (cela a également été vérifié pour les angles inférieurs). Les FID pour $\alpha = 90^\circ$ et $\alpha = 70^\circ$ semblent particulièrement bien approchées par des tangentes hyperboliques, néanmoins compte tenu du nombre de paramètres libres dans cette approximation (3) il convient d’être prudent avant d’en tirer des conséquences sur le type de croissance des inhomogénéités.

Nous étudions maintenant la dynamique aux temps courts en fonction de l’angle de basculement. Pour $\alpha = 90^\circ$, un développement exponentiel du défaut d’aimantation transverse est mis en évidence sur la figure IV.36, où les symboles creux représentent les sphères. La croissance du défaut d’aimantation pour les cubes (22,32) est donnée sur la même figure (symboles pleins). On voit que l’évolution de l’aimantation est sensiblement identique pour les deux systèmes pour $\alpha = 90^\circ$, la croissance dans les sphères étant légèrement moins rapide. L’approximation par une

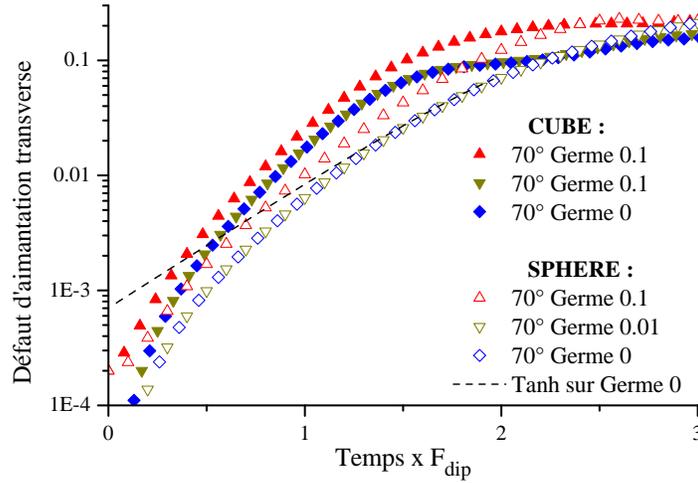


FIG. IV.37 – Défaut d’aimantation transverse pour des échantillons cubiques et quasi-sphériques dans le cas $\alpha = 70^\circ$ pour différents germes : la croissance n’est pas exponentielle.

tangente hyperbolique est très bonne sur plusieurs ordres de grandeur, indiquant un départ exponentiel pour le défaut d’aimantation. Le taux de croissance exponentiel du germe trouvé dans le cas de la sphère est : $\gamma_e = 2.15 \pm 0.5$ pour $g_i = 0.01$ et $\gamma_e = 2.1 \pm 0.5$ pour $g_i = 0.1$. Ces valeurs sont tout à fait compatibles avec celle trouvée dans le cube (estimée à $\gamma_e = 2.2 \pm 0.1$). Ainsi le caractère très robuste de cette valeur dans le cube est étendu à des quasi-sphères.

Pour $\alpha = 70^\circ$, de même que pour les cubes, un tel comportement exponentiel n’apparaît pas, comme l’indique la figure IV.37 : l’approximation par une tangente hyperbolique n’épouse pas la forme de la croissance du défaut d’aimantation transverse. La méthode pour obtenir les paramètres de l’approximation tangente hyperbolique est une méthode des moindres carrés où le poids est uniforme. Il est possible de forcer la courbe d’approximation à mieux approcher la décroissance du modèle pendant les premiers temps de la décroissance en modifiant le poids donné au début ; néanmoins la décroissance du modèle n’est pas rectiligne (dans cette échelle) sur une assez grande plage de la décroissance pour mettre en évidence un départ exponentiel. On remarque d’autre part sur la figure IV.37 que les défauts d’aimantation transverses dans le cas de la sphère sont environ deux fois plus faibles à chaque instant que dans les cubes, ceci s’explique par le fait que les inhomogénéités du champ dipolaire initial ont été effectivement réduites par rapport au cube de même volume ($N_e = 22, N = 32$). Une étude du départ en t^2 donne pour les sphères envisagées $\lambda = 0.126$, contre 0.226 pour les cubes.

Ces études d'échantillons quasi-sphériques n'ont pas été réalisées de manière systématique et une étude plus complète de cette classe d'échantillons est une extension possible du travail présenté ici. Les études préliminaires permettent néanmoins de montrer le caractère similaire entre échantillons sphériques et cubiques en ce qui concerne le développement des instabilités pour les angles $\alpha = 90^\circ$. De plus on a pu vérifier que les inhomogénéités de champ dipolaire initial étaient réduites par rapport au cube pour $\alpha < 70^\circ$. Néanmoins certaines études restent à faire. La première consiste à étudier l'influence des répliques de l'échantillon, très proches pour les sphères considérées. Une seconde consiste à augmenter le pas de discrétisation pour mieux approcher la forme sphérique et tenter de réduire encore les inhomogénéités de champ dipolaire initial. Les deux méthodes nécessitent du temps de calcul plus long.

Bilan

Comme nous l'avons vu au chapitre III, le modèle à *répliques* est un outil permettant d'aborder la dynamique de l'aimantation dans des systèmes de formes diverses : des échantillons discrets au sein d'une cellule parallélépipédique répliquée à l'infini dans les trois directions de l'espace. Nous l'avons appliqué dans ce chapitre IV à différents systèmes tridimensionnels.

Nous avons pu modéliser un milieu infini en considérant des échantillons remplissant complètement la cellule du modèle. Nous y avons mis en évidence la croissance exponentielle d'inhomogénéités d'aimantation aux temps courts, pour un angle de basculement supérieur à un angle seuil, traduisant dans ce cas l'instabilité d'une condition initiale uniforme. Cette croissance est bien comprise dans le cadre d'un calcul analytique, qui valide ainsi notre outil de modélisation. D'autre part cette croissance exponentielle d'instabilités a été mise en évidence expérimentalement dans des sphères d'hélium 3 hyperpolarisés, après des angles de basculement de 90° , mais les taux de croissance diffèrent de 30%. Le modèle à *répliques* donnant accès à la dynamique complète, nous avons pu observer la forme de la décroissance du signal RMN, qui se compare bien aux mesures expérimentales observées pour $\alpha = 90^\circ$.

Afin d'étudier les effets des bords dans la dynamique de systèmes aimantés, nous avons également envisagé des échantillons cubiques à bords, pour lesquels aucun modèle dynamique analytique n'existe. Nous avons particulièrement étudié la croissance des inhomogénéités après un angle de basculement de 90° , et nous avons dégagé un taux de croissance exponentiel, inférieur à celui du milieu infini, qui apparaît dans différentes conditions et qui vaut $(2.2 \pm 0.1) \cdot F_{dip}$: ceci met en évidence l'importance des effets de bords dans la dynamique des échantillons. Ce taux est très proche du taux expérimental mesuré de $(2.3 \pm 0.1) \cdot F_{dip}$ pour les sphères d'hélium 3. Pour ces mêmes échantillons cubiques à bords, mais à la suite d'angles de

basculement inférieurs à 90° , le comportement est sensiblement différent. Même en l'absence d'inhomogénéités initiales, on observe une décroissance de l'aimantation transverse moyenne. Aux temps très courts, cette décroissance est quadratique en temps et s'explique par les inhomogénéités du champ dipolaire initial. Pour les angles importants, on observe une chute violente de cette aimantation transverse, signe d'instabilités, mais on ne peut pas parler de croissance exponentielle d'un germe. D'autre part les systèmes considérés ici sont trop petits pour s'affranchir de l'influence des répliques. Nous avons également étudié brièvement des échantillons à bords non cubiques, les plus proches possibles de sphères, dont le comportement s'est avéré qualitativement très proche de celui des cubes à bords.

Le comportement des cubes à bords pour des angles de basculements différents de 90° a été rapproché de celui des échantillons cubiques à bords en présence de gradients pour $\alpha = 90^\circ$. On peut en particulier y observer pour un gradient suffisamment faible par rapport aux champs dipolaires, en fonction du temps, une transition entre un départ quadratique et une croissance exponentielle du défaut d'aimantation. De plus le comportement des temps de demi-vie en fonction du gradient et de la fréquence dipolaire se compare également avec succès à celui observé expérimentalement.

Chapitre V

Films verticaux de liquide hyperpolarisé dans un champ magnétique vertical

Ce chapitre est consacré à diverses modélisations d'un film vertical de liquide hyperpolarisé dans un champ magnétique vertical. Après avoir brièvement présenté en introduction le système expérimental que nous cherchons à modéliser, nous présentons les résultats d'une recherche de modes propres pour un film cylindrique vertical, dans le cadre de l'approximation aux petits angles, en présence ou non de gradients. Puis nous étudions la dynamique complète d'un système de spins discrets modélisant un film plat vertical. Enfin nous présentons diverses pistes que nous avons explorées pour améliorer les modèles utilisés.

Présentation du brève du système expérimental

Nous présentons brièvement le système expérimental auquel nous comparons les modèles, en insistant sur les paramètres pertinents pour notre étude. Ce système a été élaboré par B. Villard et une description plus précise peut être trouvée dans [15, 16]. Il s'agit d'un film cylindrique d'hélium 3 polarisé liquide, formé sur la surface interne d'un tube d'axe vertical et soumis à un champ magnétique vertical, comme illustré sur la figure V.1.

L'hélium 3 est d'abord polarisé en phase gazeuse par pompage optique de l'état métastable [56], puis liquéfié dans une cellule cylindrique à l'intérieur d'un cryostat à une température de 0.5K. Le taux de polarisation de l'hélium 3 dans le liquide varie de 0.4 % à 30 % selon les conditions d'opération, induisant des fréquences dipolaires F_{dip} de 30 à 2000 Hz d'après l'introduction du chapitre III. Les conditions sont telles que la plus grande partie de l'hélium

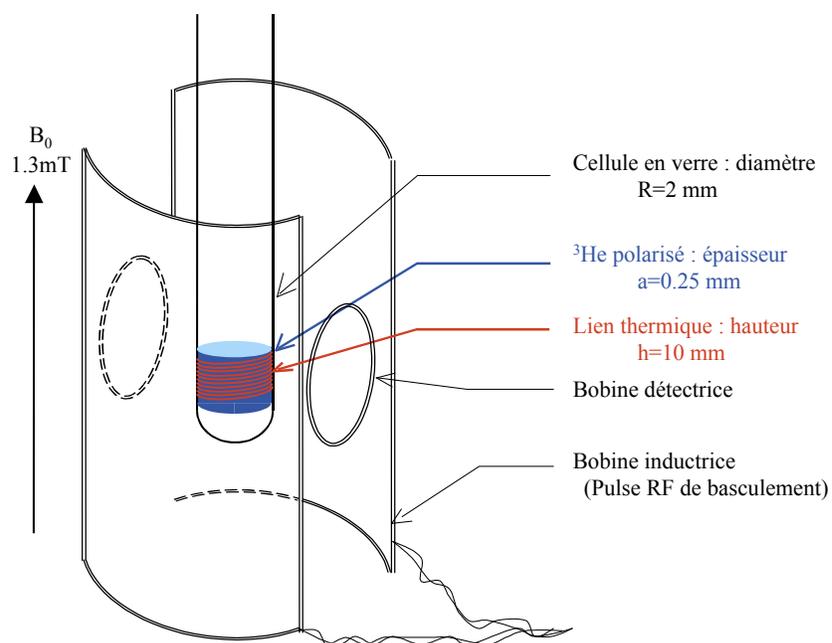


FIG. V.1 – Schéma du dispositif expérimental (B. Villard [16])

liquide présent dans la cellule (plus de 90%) est maintenu étalé sur la partie la plus froide de la paroi par un flux convectif constant (lent écoulement vers le bas du film et reflux de vapeur). Les caractéristiques géométriques du film obtenu ne sont pas connues exactement, mais on peut les estimer à partir des paramètres géométriques du montage expérimental :

- Rayon $R=2$ mm, le rayon interne du tube.
- Hauteur $H=10$ mm, la hauteur de la zone réfrigérée par contact thermique sous vide où se condense l'hélium.
- Epaisseur $a=0.25$ mm, telle qu'elle a été estimée connaissant la quantité d'hélium présent.
- Le rapport épaisseur sur hauteur est donc de $1/40$.

On considère que cette forme d'équilibre est établie environ une minute après le début de la liquéfaction (d'après les observations RMN). Le coefficient de diffusion pour l'hélium 3 liquide à 0.5 K est $D = 5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

Un champ magnétique de 1.3 mT est appliqué le long de l'axe du tube. L'homogénéité du champ est maîtrisée, si bien que l'inhomogénéité résiduelle est de l'ordre de $10^{-7} \text{ T.cm}^{-1}$. La dynamique de l'aimantation est étudiée par RMN. La relaxation longitudinale de l'aimantation dans la cellule a été mesurée et donne un T_1 de l'ordre de 300 s, la relaxation est principalement due à la relaxation volumique dans le liquide. La relaxation transverse a été trouvée bien plus courte, avec des décroissances de FID allant de quelques millisecondes à plusieurs secondes. C'est pour tenter de comprendre les mécanismes de ces très fortes variations que nous avons développé les deux modélisations présentées dans ce chapitre, qui sont fondées sur chacun des deux modèles présentés au chapitre III : le modèle *linéarisé* et le modèle *à répliques*.

V.1 Modes propres dans un modèle *linéarisé* de films cylindriques pour de petits angles de basculement

Cette première partie du chapitre est consacrée à l'étude de films verticaux par le modèle *linéarisé*. Nous commençons par décrire précisément l'application de ce modèle à des échantillons en forme de films. Puis nous présentons les résultats obtenus pour un champ magnétique appliqué uniforme et dans un gradient de champ appliqué.

V.1.1 Description du modèle

On considère un système de moments magnétiques disposés régulièrement sur une seule couche de forme cylindrique comme illustré sur la figure V.2 ; c'est un modèle 2D. Nous décrivons

les détails de ce modèle 2D, puis nous montrons comment il peut être simplifié en un modèle 1D en tenant compte de l'invariance de rotation.

Modèle *linéarisé* 2D

Le procédé de discrétisation pour le modèle *linéarisé* a été présenté au chapitre III : le film considéré est pavé par des volumes élémentaires quasi-isotropes. Le rapport a/R étant faible, on néglige les effets d'anisotropie de ces volumes ; ceci revient à négliger le champ créé en son centre par un seul volume uniformément aimanté (cf chapitre III, paragraphe III.3.1). On s'intéresse à l'évolution de moments magnétiques situés au centre de chacun de ces volumes. On repère chaque moment par un couple d'entiers (k, j) , où k est le numéro du cube dans la direction z en partant du centre, et j le numéro sur la circonférence (cf. fig. V.2).

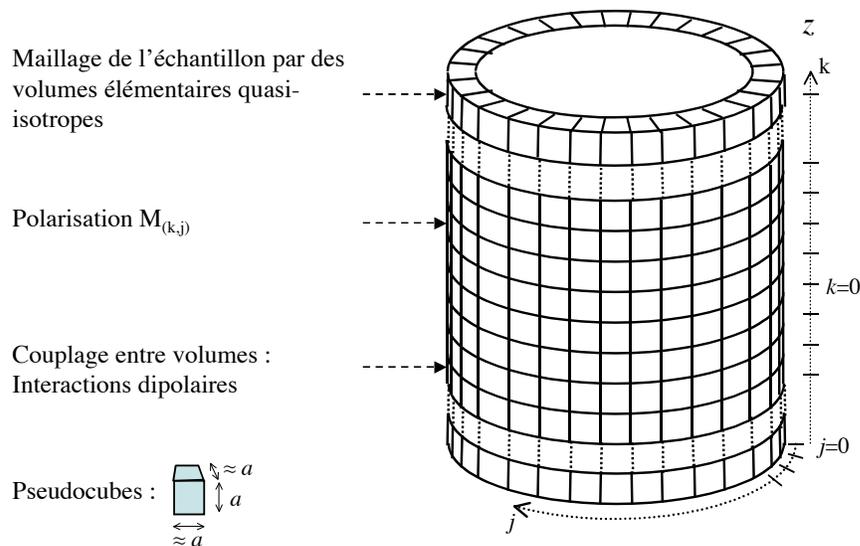


FIG. V.2 – Schéma du maillage d'un film cylindrique par des "pseudo-cubes" de côté a , où a est l'épaisseur du film modélisé.

On note N_H le nombre de points dans la hauteur et N_R le nombre de points sur la circonférence. Pour modéliser le cylindre décrit en introduction, le nombre de points ne peut pas être choisi de manière arbitraire (cf. chapitre III) : on doit prendre $N_R = 50$ et $N_H = 40$ pour

respecter les rapports a/R et a/H . Cependant on pourra souhaiter changer ces nombres pour étudier la dépendance du modèle en fonction de certains paramètres.

Ecriture des couplages

On se place dans le cadre de l'approximation des petits angles de basculement. On rappelle que, dans ces conditions, la polarisation longitudinale M_z est constante. De plus l'évolution de la polarisation transverse en chaque point peut s'écrire sous la forme d'une équation linéaire :

$$\frac{d\mathbf{M}_+(k,j)}{dt} = 2i\pi \cdot \left(F_{(k,j)} \cdot \mathbf{M}_+(k,j) + F_{dip} \cdot \sum_{(k',j') \neq (k,j)} C'_{(k,j),(k',j')} M_{z0}(k',j') \cdot \mathbf{M}_+(k,j) \right. \\ \left. + F_{dip} \cdot \sum_{(k',j') \neq (k,j)} C''_{(k,j),(k',j')} M_{z0}(k,j) \cdot \mathbf{M}_+(k',j') \right) \quad (\text{V.1})$$

Dans cette équation :

$$C'_{(k,j),(k',j')} = \frac{3 \cos^2 \theta_{(k,j),(k',j')} - 1}{(d_{(k,j),(k',j')})^3} \times 2 \quad (\text{V.2})$$

$$C''_{(k,j),(k',j')} = \frac{C'_{(k,j),(k',j')}}{2} \text{ avec :} \quad (\text{V.3})$$

$$(d_{(k,j),(k',j')})^2 = (k - k')^2 + 2N_R^2 \left(1 - \cos\left[\frac{2\pi}{N_R}(j - j')\right] \right) \quad (\text{V.4})$$

$$\cos^2 \theta_{(k,j),(k',j')} = \frac{(k - k')^2}{(d_{(k,j),(k',j')})^2} \quad (\text{V.5})$$

avec $d_{(k,j),(k',j')} \cdot a$ représentant la distance réelle entre les centres des volumes (k, j) et (k', j') et $\theta_{(k,j),(k',j')}$ l'angle formé entre l'axe z et la droite passant par les centres des volumes (k, j) et (k', j') . On notera que d'après l'équation V.1, l'évolution est indépendante de a : il y a invariance d'échelle. Ceci provient du fait qu'à densité d'aimantation donnée, l'aimantation totale d'un volume élémentaire est proportionnelle à ce volume, et donc à a^3 ; de plus le champ dipolaire créé par ce volume élémentaire est proportionnel à l'aimantation totale sur ce volume et inversement proportionnelle au cube de la distance à ce volume. Ainsi l'emploi d'une distance normalisée entre cubes (la distance réelle divisée par a) permet d'éliminer la dépendance en a de ce champ dipolaire, et donc dans V.1. D'autre part toute la dépendance en densité d'aimantation a été condensée dans F_{dip} . On supposera toujours dans la suite que la polarisation longitudinale est uniforme égale à 1 : $M_{z0}(k,j) = 1$. Dans ces conditions, on peut récrire l'équation V.1 sous la forme :

$$\frac{dM_{+(k,j)}}{dt} = 2i\pi F_{dip} \cdot \sum_{(k',j')} \mathcal{A}_{(k,j),(k',j')} \cdot M_{+(k',j')}, \quad (\text{V.6})$$

en posant :

$$\mathcal{A}_{(k,j),(k',j')} = C''_{(k,j),(k',j')}, \text{ pour } (k,j) \neq (k',j') \quad (\text{V.7})$$

$$\mathcal{A}_{(k,j),(k,j)} = \frac{F_{(k,j)}}{F_{dip}} + \sum_{(k',j') \neq (k,j)} C'_{(k,j),(k',j')} \quad (\text{V.8})$$

(\mathcal{A}) est appelée la *matrice de couplage* de l'aimantation transverse.

On introduit également le *champ local initial* $\Delta_{(j,k)}$ qui est la somme partielle de chaque ligne de la matrice (\mathcal{A}).

$$\Delta_{(j,k)} = \sum_{(j',k')} \mathcal{A}_{(k,j),(k',j')} \quad (\text{V.9})$$

$\Delta_{(j,k)}$ correspond, à un facteur de proportionnalité près, à un facteur de proportionnalité près, à la valeur de la partie séculaire du champ magnétique induit en chaque point par le reste de l'échantillon lorsque l'aimantation transverse est uniforme.

Discussion des propriétés du modèle

On peut tout d'abord remarquer que la matrice des couplages est symétrique :

$$\mathcal{A}_{(k,j),(k',j')} = \mathcal{A}_{(k',j'),(k,j)}.$$

Cette propriété est particulièrement intéressante, car elle assure que la matrice (\mathcal{A}) est diagonalisable et que ses vecteurs propres et valeurs propres sont réels. De plus les modes propres sont orthogonaux. On en déduit immédiatement que les modes d'aimantation décrits par ce modèle sont de durée de vie infinie.

La matrice de couplage comporte deux parties :

- La partie notée $F_{(k,j),(k,j)}$ traduit les inhomogénéités du champ magnétique appliqué, un gradient de champ par exemple. Elle est purement diagonale.
- La partie constituée des coefficients C' et C'' , qui contient les couplages dipolaires. Elle possède les propriétés suivantes :
 - Invariance de rotation : les couplages restent inchangés si on remplace j par $j + 1$ et j' par $j' + 1$, pour tout j et j' , par exemple.
 - Symétrie par rapport au plan médian horizontal : les couplages sont inchangés si on remplace k par $-k$. On appelle *parité* cette propriété.

En revanche il n'y a pas d'invariance par translation : seule la sous-matrice hors diagonale de la partie dipolaire est invariante par translation, et ce en dehors des extrémités du cylindre. C'est cette absence d'invariance par translation qui va être à l'origine des propriétés de spectral clustering.

Connaissant les propriétés de la partie dipolaire de la matrice (\mathcal{A}), on peut voir que ces propriétés seront vraies également pour (\mathcal{A}) selon les propriétés géométriques du champ magnétique appliqué. En particulier, elle est invariante par rotation lorsque les inhomogénéités du champ B sont réduites à un gradient vertical $\partial B/\partial z$. Le tableau V.1 résume les propriétés de la matrice en fonction du champ appliqué.

	B uniforme	$\nabla_{\perp} B = 0$	$\partial B/\partial z=0$
Invariance par rotation	✓	✓	
Parité	✓		✓

TAB. V.1 – Propriétés de la matrice de couplage en fonction du champ magnétique appliqué. ∇_{\perp} représente le gradient transverse. On appelle *parité* la symétrie par rapport au plan ($z = 0$).

On peut facilement se convaincre que la structure des modes obtenus par diagonalisation reflète d'une certaine manière les propriétés géométriques du système. En particulier il existe des modes invariants de rotation ou pairs, selon les propriétés de (\mathcal{A}). Par exemple, lorsque la matrice est paire, tous les modes obtenus sont soit pairs soit impairs.

Dans la suite des études effectuées avec ce modèle *linéarisé*, on se placera seulement dans le cas simple d'une aimantation initiale uniforme. On peut alors prouver que si la matrice est invariante de rotation (respectivement paire), seuls les modes invariants de rotations (respectivement pairs) ont un poids non nul dans la décomposition en modes de l'aimantation initiale. On pourra donc s'intéresser uniquement à ces modes là dans l'étude de la dynamique du système aimanté. C'est la base de la simplification du modèle dans le cas de l'invariance de rotation, qui est décrite dans le paragraphe suivant.

Modèle simplifié à 1D

Lorsque le système est invariant de rotation, c'est à dire qu'aucune source d'inhomogénéité transverse n'est présente, on sait que la matrice et les modes de poids non nuls seront invariants de rotation. On peut donc simplifier le modèle 2D en un modèle à une dimension. En effet, si l'aimantation initiale est invariante de rotation, l'aimantation restera invariante de rotation à tout instant. La polarisation est alors uniforme sur chaque couronne horizontale de la figure V.2; on note M_k la polarisation sur la couronne de côte k .

On peut récrire l'équation V.6 sous la forme :

$$\frac{dM_{+k}}{dt} = 2i\pi F_{dip} \cdot \sum_{k'} \mathcal{A}_{k,k'}^{(1D)} \cdot M_{+k'}, \quad (\text{V.10})$$

en introduisant le couplage entre les couronnes de côtes k et k' :

$$\mathcal{A}_{k,k'}^{(1D)} = \sum_{j'} \mathcal{A}_{(k,0),(k',j')}.$$

Cette simplification permet de diminuer considérablement le temps de calcul. En effet, on a vu que pour modéliser le cylindre d'hélium polarisé on prenait $N_R = 50$. Dans le cas du modèle 1D, on a donc divisé par 50 la taille du système considéré, ce qui revient à un facteur théorique d'environ 50^3 sur le temps de calcul, de l'ordre de $(N_R \times N_H)^3$. En fait la diagonalisation dans le cas du modèle 1D est quasi instantanée pour des N_H de quelques dizaines.

C'est dans le cadre de modèles *linéarisé* 1D ou 2D que nous avons étudié les films cylindriques verticaux aimantés dans un champ vertical. Nous présentons dans un premier temps les résultats obtenus avec le modèle 1D en absence de gradient de champ magnétique, et montrons qu'une structure en modes discrets apparaît. Puis nous étudions l'influence d'un gradient de champ vertical sur cette structure de modes. Nous étudions également le comportement du modèle en présence d'un gradient de champ transverse en employant un modèle 2D. Enfin quelques résultats sont montrés dans le cas particulier où $N_H=1$ (couronne de spins) en présence d'un gradient de champ transverse.

V.1.2 Modes en présence d'un champ uniforme

La dynamique de l'aimantation dans un film cylindrique en présence d'un champ magnétique homogène est étudiée par recherche de modes avec le modèle *linéarisé* 1D. Les spectres obtenus mettent en évidence des modes discrets, que l'on étudie en fonction des paramètres géométriques de la cellule. Ces spectres sont comparés aux spectres expérimentaux.

Forme du spectre de précession

La figure V.3 présente le spectre obtenu par diagonalisation d'un modèle 1D comportant $N_H = 40$ spins dans la hauteur, avec un rapport N_R/N_H de 1.2, ce qui correspond aux mêmes caractéristiques géométriques que les films expérimentaux envisagés.

Loin d'avoir le poids réparti de manière homogène sur un quasi-continuum de modes discrets, le spectre est constitué d'un petit nombre de raies bien espacées qui représentent la quasi-totalité du poids (près de 92% du poids sur les trois premiers modes, dont près de 80% pour

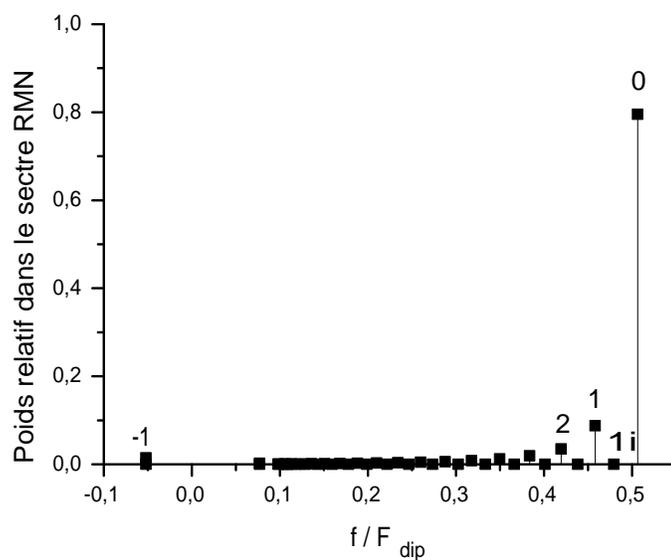


FIG. V.3 – Spectre obtenu pour un modèle 1D avec $N_H=40$ et $N_R=50$. 1 mode sur 2, "modes impairs", a un poids exactement nul. La somme des poids des modes est fixée à 1. On rappelle que le poids d'un mode est le carré de la composante de ce mode dans la décomposition de l'aimantation initiale (*cf.* paragraphe III.4.1).

le mode principal). C'est une signature de ce que J. Jeener a baptisé *spectral clustering* [13]. Ce phénomène, déjà largement évoqué au chapitre II se caractérise par une structure en modes discrets, de longue durée de vie, pour la précession de l'aimantation. Une de ses propriétés caractéristiques est la résistance de la structure de modes ainsi créée à l'application de gradients de champ. On observera également que le spectre de la figure V.3 est très semblable aux spectres observés dans le fond ou dans les bras du tube en U présentés au chapitre II, paragraphe II.2.

Le mode prépondérant sur la figure V.3, noté '0', est aussi le mode le plus éloigné de la fréquence de Larmor. Sa fréquence f_0 est proche de la fréquence de précession de l'aimantation dans un plan infini, qui donnerait exactement une fréquence de $0.5.F_{dip}$. L'origine de l'écart entre f_0 et $0.5.F_{dip}$ est discutée par la suite, elle résulte à la fois du spectral clustering qui tend à diminuer cette fréquence, et de l'erreur commise dans la modélisation impropre à la description parfaite d'une distribution continue de moments en interaction. Les autres modes de poids non nul ont un poids qui va en décroissant à mesure qu'ils s'éloignent du mode principal ; on note (1,2,...) ces modes. Une exception notable est le dernier mode, mode 19, que l'on note plutôt mode -1 : il est situé de l'autre côté de la fréquence de Larmor, et son poids est de l'ordre de celui du mode 4 (1.5%). Une étude systématique de ce mode est présentée par la suite, mettant en cause sa signification physique.

La moitié des modes a un poids exactement nul dans le spectre V.3. Ces modes sont appelés modes impairs, et notés (1i, 2i,...), car ils correspondent à des modes antisymétriques par rapport à la côte k .

Les fréquences propres obtenues sont réelles, de sorte qu'un temps de vie infini est prédit par ce modèle pour chacun des modes. De plus les vecteurs propres correspondants sont réels également, indiquant une phase uniforme dans la distribution des moments de chaque mode.

Comparaison qualitative avec deux spectres expérimentaux

Le spectre obtenu sur la figure V.3 correspond bien aux spectres expérimentaux, dont deux exemples sont présentés figure V.4. Cette dernière figure présente des spectres recalés en fréquence par la même méthode que celle mise en œuvre pour les spectres sur le xénon liquide (*cf.* chapitre I, paragraphe I.4.5). Il est à noter que du fait de leur faible poids, les modes 1 et 2 des spectres expérimentaux ressortent difficilement du bruit si aucun recalage n'est effectué et ils n'avaient pas été remarqués dans les spectres à l'issue des expériences. En fait, c'est la prédiction de l'existence de ces modes par le modèle numérique qui nous a permis de découvrir leur présence dans les spectres expérimentaux. Une comparaison systématique de la position des raies entre théorie et expérience est présentée dans la suite.

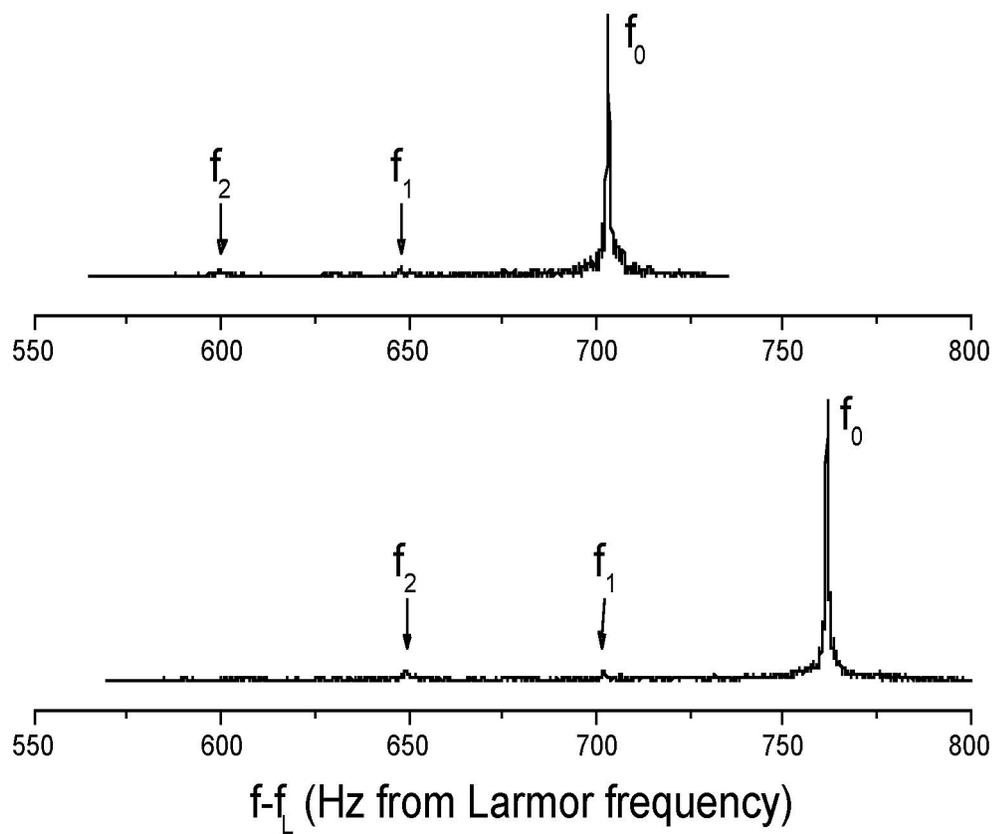


FIG. V.4 – Exemple de spectre expérimental obtenu après recalage en fréquence pour deux valeurs différentes de F_{dip} . Les données sont comparables à celles obtenues par calcul.

Etude du profil spatial des modes

Au-delà de l'étude des fréquences propres et de leurs poids respectifs dans le spectre de précession, la diagonalisation du modèle 1D donne des renseignements sur la forme géométrique des modes obtenus. Là encore, les résultats du modèle *linéarisé - 1D* sont très semblables aux modélisations réalisées dans le tube en U [11, 12]. L'amplitude des modes 0, 1i et 1 en fonction de la côte k est tracée sur la figure V.5. Chacun de ces modes représente une distribution d'aimantation capable de précesser sans se déformer à une fréquence donnée. Le mode fondamental est le plus régulier et ne s'annule pas. Le nombre de zéros de chaque mode augmente avec l'écart en fréquence par rapport au mode fondamental. D'autre part, les modes prépondérants présentent une variation régulière de la distribution d'aimantation, et la différence d'amplitudes entre spins voisins est faible, garantissant la validité de ces modes. On voit également sur la figure V.5 que le mode 1i est antisymétrique, ce qui explique que son poids est nul.

On a aussi tracé sur la figure V.5 le profil du champ local initial $\Delta(k)$. Ceci permet de visualiser, au début de l'évolution, les inhomogénéités du champ local. On observe que $\Delta(k)$ varie brusquement au voisinage des bords, et est relativement uniforme vers le centre de l'échantillon. Comme pour le tube en U, les modes prépondérants ont tendance à se placer dans les zones où l'homogénéité est la plus importante, ce qui correspond à des maxima ou minima de $\Delta(k)$. On voit ainsi l'importance des bords dans l'apparition de plusieurs modes discrets dans le spectre. En effet, si $\Delta(k)$ était constant, la distribution uniforme d'aimantation serait une solution de l'équation de Bloch, et le spectre serait constitué d'une seule raie. Au contraire, les bords de l'échantillon sont à l'origine de fortes variations de $\Delta(k)$ de l'apparition de fréquences de précession supplémentaires.

Il importe de noter que l'allure des modes prépondérants est très différente de $\Delta(k)$: en effet si les inhomogénéités de champ local sont surtout confinées sur les bords (20% de la cellule approximativement), les distributions d'aimantation des modes fondamentaux sont régulières et leurs variations s'étendent sur la totalité de la cellule. Ainsi on voit que les effets dipolaires créés par la présence de bords agissent sur la dynamique de la précession dans la totalité de l'échantillon.

Etude en fonction des paramètres géométriques.

Respecter les caractéristiques géométriques du film cylindrique expérimental impose le nombre de degrés de liberté du système, égal à N_H . Ainsi on ne peut pas étudier indépendamment l'effet de la taille du système, et les paramètres géométriques (*cf.* chapitre III, paragraphe III.3.1).

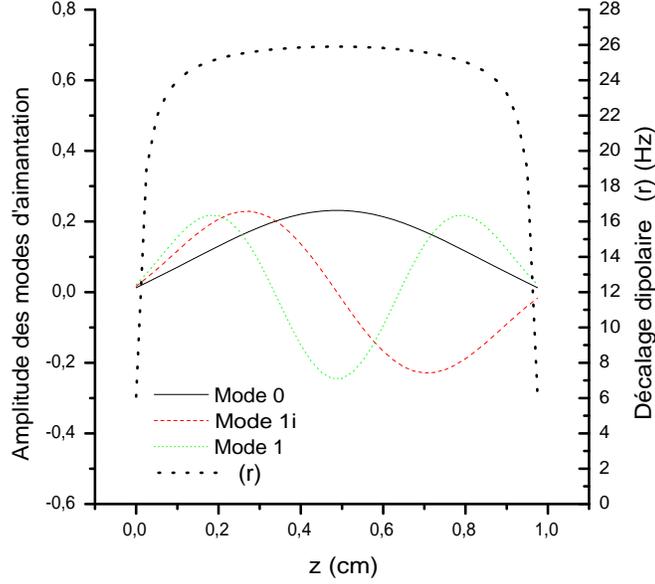


FIG. V.5 – Variations des modes principaux en présence d’un champ uniforme. Les modes sont centrés dans les zones où le champ local initial est le plus important.

On étudie ici les caractéristiques des spectres de précession en fonction de deux paramètres : l’épaisseur a du film et le rayon R du cylindre. On suppose fixée la hauteur du cylindre à $H = 10$ mm. Dans ces conditions, on a $N_H = 10 \text{ mm}/a$: le nombre de degrés de liberté est d’autant plus grand que l’épaisseur est petite. En revanche, modifier R ne change pas le nombre de degrés de liberté du système dans le modèle à 1D. R a pour seul effet de légèrement modifier les coefficients de la matrice de couplage.

La figure V.6 présente l’écart relatif $(f_0 - f_1)/f_0$ entre les fréquences des deux premières raies en fonction de l’épaisseur pour différentes valeurs du rayon. On voit tout d’abord que cet écart relatif dépend peu de R pour a donné. En effet pour $a = 0.5 \text{ mm}$ ($N_H = 20$ moments) par exemple, l’écart relatif passe de 0.20 pour $R \simeq 0.5 \text{ mm}$ ($N_R = 6$) à 0.18 pour $R \simeq 8 \text{ mm}$ ($N_R = 201$). De plus, pour R donné, l’écart relatif dépend linéairement de l’épaisseur a . Lorsque l’épaisseur du système tend vers 0 pour une hauteur donnée (ou lorsque la hauteur du système tend vers l’infini pour une épaisseur donnée), la distribution en fréquences des modes se resserre de plus en plus. En revanche, f_0/F_{dip} tend vers une constante qui vaut approximativement 0.54 et dont la signification sera discutée ultérieurement.

Le comportement des poids des raies en fonction de l’épaisseur et du rayon est sensiblement

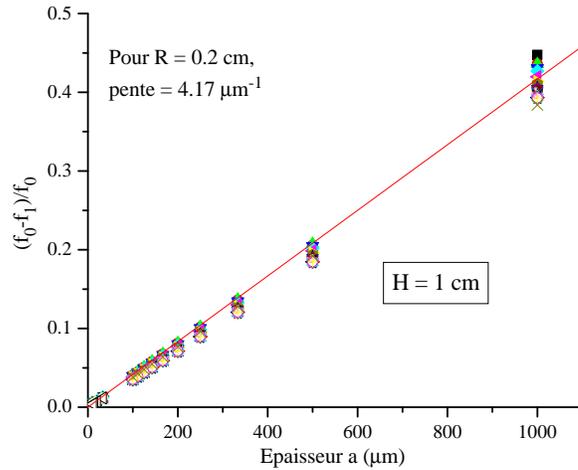


FIG. V.6 – Ecart relatif en fréquence $(f_0 - f_1)/f_0$ en fonction de l'épaisseur pour différents rayons. Pour R donné, cet écart croît linéairement avec l'épaisseur. La ligne continue représente une régression linéaire pour $R = 4$ mm. La hauteur H est fixée à 10 mm.

différent de celui de leur position, comme illustré sur la figure V.7. En effet, pour R donné, le rapport des poids entre le mode 1 et le mode 0 dépend peu de a . Il tend vers une constante non nulle lorsque a tend vers 0. Cette constante est comprise entre 0.108 et 0.128 pour les R envisagés, et est d'autant plus grande que R est petit. Elle vaut approximativement 0.113 pour $R = 2$ mm. Ainsi lorsqu'on fait tendre le rapport H/a vers l'infini, les deux raies principales se rapprochent en fréquence, mais leur poids relatif tend vers une constante. Ainsi, si on avait un temps de vie fini pour chaque mode, c'est-à-dire une raie de largeur non nulle pour chaque mode, on obtiendrait pour H/a assez grand une unique raie par fusion des raies 0 et 1, mais asymétrique à cause du rapport de poids des modes 0 et 1.

Comparaison quantitative des fréquences avec les résultats expérimentaux.

On peut tenter de comparer quantitativement les résultats obtenus par ce modèle avec les résultats expérimentaux. La figure V.8 représente des écarts relatifs en fréquence en fonction de f_0 et du temps écoulé depuis l'apparition du premier signal de liquide polarisé dans l'expérience de B. Villard (symboles). Les valeurs données par le modèle 1D pour les modes 0 et 1 sont également indiquées (ligne en pointillés).

On voit que les écarts relatifs expérimentaux augmentent de 30% pendant la première minute, puis semblent se stabiliser autour d'une valeur proche de celle prédite par le modèle. On

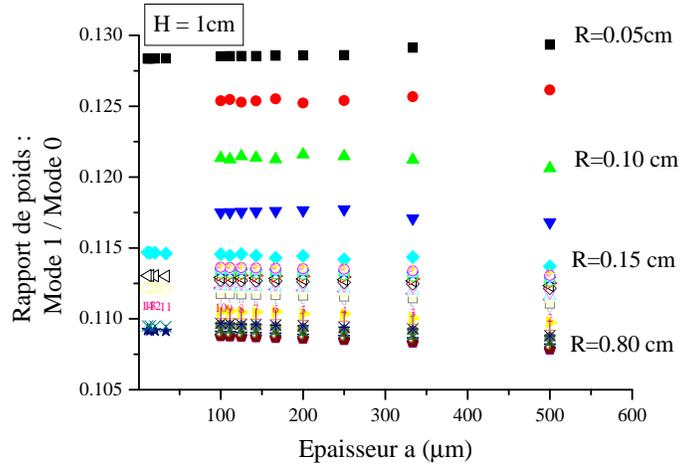


FIG. V.7 – Rapport des poids des modes 0 et 1 en fonction de l'épaisseur pour différents R . A R donné, ce rapport tend vers une constante non nulle.

peut expliquer l'augmentation des écarts pendant la première minute par un épaissement du film de 30% pendant le temps nécessaire à l'hélium liquide pour se condenser entièrement sur la paroi.

Aucune comparaison systématique des poids des modes avec l'expérience n'est présentée ici, en raison de la difficulté d'obtenir avec précision une mesure du poids des modes expérimentaux. Dans les données que nous avons pu examiner, il semble néanmoins que le rapport entre les modes 0 et 1 soit bien de 10% environ, comme prévu par le modèle. En revanche, le rapport entre les modes 0 et 2 semble, lui, plus proche de 10% que des 5 % attendus.

Discussion des limites du modèle dans le cas 1D sans gradient.

On peut tout d'abord s'interroger sur l'aspect quantitatif des résultats obtenus. En effet, on a utilisé un modèle de pavage par des cubes élémentaires couplés par l'interaction dipolaire entre les moments équivalents placés au centre de chaque cube. Pour évaluer l'erreur commise par rapport à un système où on aurait tenu compte plus finement des couplages dipolaires, on a comparé le modèle utilisé avec un film plat infini. Pour cela, on fait tendre N_H et N_R vers l'infini. On trouve dans ces conditions que la structure de modes se resserre, et que la fréquence f_0 du mode fondamental tend vers $0.54 F_{dip}$. On peut comparer ceci à $f = 0.5 F_{dip}$ qui est le décalage en fréquence dans un plan infini uniformément aimanté. Ainsi on peut estimer à 10% environ l'erreur absolue réalisée sur les fréquences des modes. L'erreur sur les

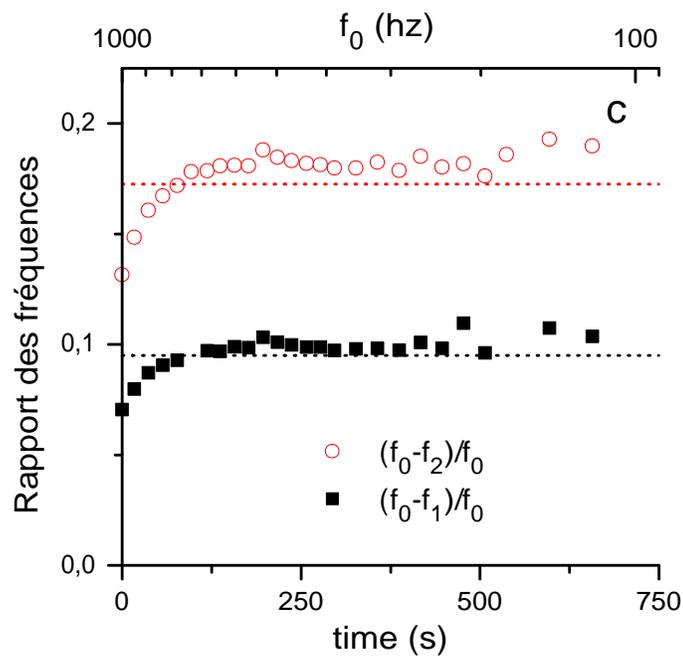


FIG. V.8 – Ecart en fréquence relatifs expérimentaux, en fonction de f_0 et du temps. L'augmentation de l'écart aux premiers instants peut s'expliquer par un épaissement du film de 30 % au cours de la liquéfaction complète.

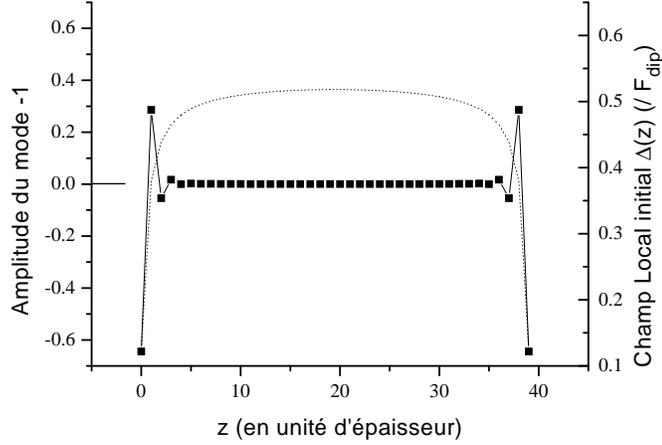


FIG. V.9 – Allure du mode -1 dans le cas $N_H=40$, $N_R=50$. Ce mode est confiné sur les bords dans une zone d’extension verticale de l’ordre de l’épaisseur. Ses variations sont aussi brusques que celles de $\Delta(k)$.

écarts relatifs en fréquence est sans doute encore inférieure. Dans tous les cas, les paramètres géométriques du système expérimental n’étant pas précisément connus (par exemple la hauteur, et donc l’épaisseur moyenne, sont connues à quelques pour cents près, on ne connaît pas le degré d’uniformité de l’épaisseur...), l’erreur systématique attendue ne remet pas en cause la comparaison qualitative avec l’expérience.

On a évoqué au chapitre III qu’il est important de vérifier que les modes principaux obtenus lors de la résolution du modèle ne présentent pas de variation trop forte pour ce qui concerne la distribution spatiale d’aimantation. C’est le cas du présent modèle avec $N_H = 40$ dans un champ uniforme, où les quatre modes principaux présentent des variations spatiales lentes : on compte plus de 5 points de maillage entre deux nœuds consécutifs de la distribution. Cela n’est en revanche pas le cas pour la plupart des autres modes, qui doivent donc être éliminés, car considérés comme non physiques. Le poids combiné de ces différents modes trop excités, prédit par le modèle, est de moins de 6.5%. Deux de ces modes éliminés sont particuliers : il s’agit du mode appelé mode -1, et de la version antisymétrique de ce mode appelé mode -1i (de poids nul). En effet il s’agit d’un mode de précession localisé au bord de l’échantillon, et d’extension spatiale de l’ordre de l’épaisseur, comme illustré sur la figure V.9.

Le poids de ce mode a été étudié en fonction de a et R pour H fixé ($H=1\text{cm}$) ; les résultats sont reportés sur la figure V.10. Le poids de ce mode décroît linéairement avec l’épaisseur a , ce

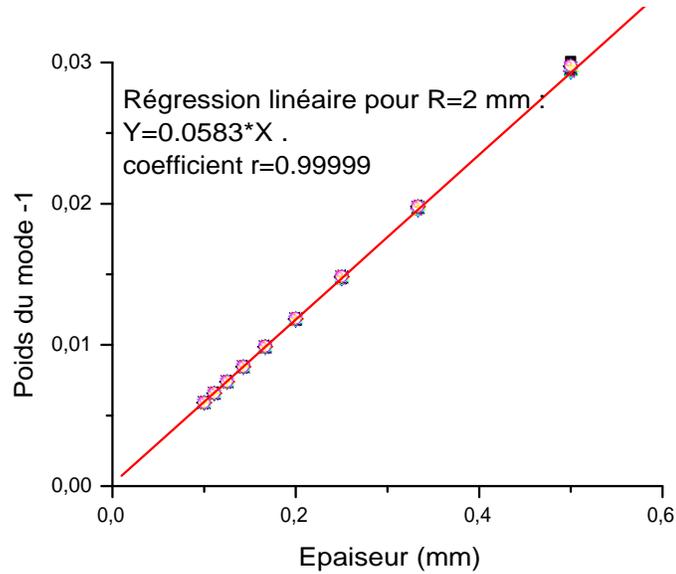


FIG. V.10 – Poids du mode -1 en fonction de l'épaisseur. Les différents points à a donnés représentent divers R entre 0.2 mm et 8 mm : la variation avec R est très faible.

qui s'explique par le fait que l'extension de ce mode est elle-même proportionnelle à l'épaisseur. Il est approximativement égal à 1.5 % pour $a = 0.25$ mm et $R = 0.2$ mm. La fréquence de ce mode tend vers une constante lorsque a tend vers 0. Cette constante se situe entre $-0.0502F_{dip}$ et $-0.0494F_{dip}$ pour R entre 0.5 mm et 8 mm. Il n'a pas été possible de déterminer si ce mode est un artefact du modèle dû à la discrétisation, ou s'il correspond à un mode physique du liquide hyperpolarisé. D'une part, aucune des mesures qui ont été effectuées sur le système expérimental ne s'étendaient sur la plage de fréquence en deçà de la fréquence de Larmor, où est sensé se trouver ce mode. D'autre part, le modèle n'est pas adapté pour répondre à cette question, car il ne permet pas de changer indépendamment l'épaisseur et le pas de discrétisation dans la hauteur. Pour permettre cela, il serait intéressant d'envisager des modèles à plusieurs couches, permettant d'augmenter le pas de discrétisation tout en conservant le rapport géométrique. Nous évoquons dans la partie V.1.7 de ce chapitre une tentative de modèle à plusieurs couches, ainsi que les difficultés rencontrées lors de sa mise en œuvre.

V.1.3 Modes en présence d'un gradient vertical de champ magnétique

En présence d'un gradient vertical de champ appliqué, l'invariance par rotation n'est pas brisée. En revanche, il n'y a plus parité, et on ne peut plus classer les modes entre modes impairs de poids nul et modes pairs. La question qui se pose pour le modèle en présence d'un gradient est la suivante : est-ce que la structure en modes est bien conservée ?

Structure du spectre pour $F_{dip} = 0$

En l'absence d'effet dipolaire, il n'y a aucun couplage entre couronnes pour le modèle 1D : la matrice des couplages est purement diagonale. Dans ce cas, les modes propres donnés par la diagonalisation sont les vecteurs de la base, qui correspondent à un site de poids non nul et les autres de poids nul. Ces modes n'ont pas de sens physique : ils sont totalement localisés (100% de variations entre sites adjacents).

Le spectre obtenu est présenté sur la figure V.11 : il se compose de N_H fréquences discrètes réparties uniformément dans une plage de fréquence que l'on note $\delta_G f$, qui correspond à la variation de la fréquence de Larmor aux différents points du cylindre, le long de l'axe du gradient. On peut relier $\delta_G f$ au gradient G par la formule très simple : $\delta_G f = \gamma G.H$. Le spectre obtenu correspond bien à ce qu'on attend de la FFT du signal RMN d'un cylindre vertical sans effet dipolaire dans un gradient de champ vertical : c'est une *image 1D* du cylindre.

Le signal FID correspondant à ce spectre est alors un sinus cardinal :

$$s(t) \propto \frac{\sin(2\pi\delta_G f t)}{2\pi\delta_G f t},$$

comme illustré sur la figure V.11.

Comportement des modes en fonction de $\delta_G f / F_{dip}$

La structure en modes du spectre est peu perturbée par l'application d'un faible gradient ($\delta_G f / F_{dip} \ll 1$). Les fréquences et les poids dans le spectre sont légèrement modifiés. En particulier les modes "impairs" à champ nul acquièrent un poids non nul.

La déformation de la structure des modes sous l'effet d'un faible gradient est illustrée sur la figure V.12, représentant quelques modes en présence de $\delta_G f / F_{dip} = 0.13$. Toutes les modélisations dans cette section sont conduites sur des modèles 1D de paramètres géométriques : $H/A = N_H = 40$, $R/H = 0.2$. Le phénomène est similaire à celui rencontré dans [18] : en présence du gradient, l'extremum du champ local initial est déplacé, et la structure de mode

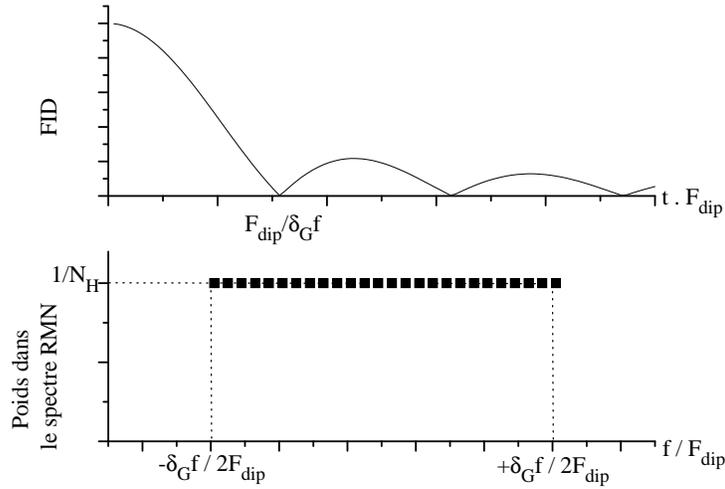


FIG. V.11 – Partie inférieure : spectre en présence d’un gradient $\delta_G f$ pour $F_{dip} = 0$. Partie supérieure : FID correspondante.

”suit” cet extremum. On voit en particulier que le maximum d’amplitude du mode 0 est déplacé vers le maximum d’amplitude du champ local, et n’est plus centré sur l’échantillon, comme c’est le cas à gradient nul. Le mode -1 est entièrement localisé sur un des bords. Le mode -1i est localisé sur le bord opposé.

Cette résistance de la structure des modes à la présence d’un gradient a été interprétée comme une des signatures du spectral clustering : les modes se déforment mais ne sont pas brisés, la dynamique s’apparente fortement à celle du champ uniforme.

Une étude systématique des spectres en présence de gradients de plus en plus importants a été conduite de façon à observer une éventuelle disparition du spectral clustering au profit d’une dynamique plus proche de celle de spins indépendants. La figure V.13 présente des exemples de spectre obtenus pour $\delta_G f / F_{dip}$ allant de 0 à 3. L’échelle de l’axe des ordonnées est logarithmique de façon à mettre en valeur les modes de faible poids. On peut observer différents phénomènes. L’étalement du spectre tout d’abord résulte de la combinaison de l’étalement dû aux effets dipolaires, et de l’étalement dû au gradient. Dans les trois cas tracés où $\delta_G f$ n’est pas nul, l’étalement est principalement dû au gradient. D’autre part le poids de chaque mode situé dans le centre du spectre croît vers $1/N_H$, qui est sa valeur pour $F_{dip}=0$; la structure du spectre ressemble de plus en plus à un continuum de modes. Enfin le poids des modes les plus décalés vers la droite (que l’on appelle toujours modes 0,1i, 1, 2i...) reste une part importante du spectre même pour de forts gradients. Le poids du mode principal a cependant beaucoup diminué (presque un facteur 5) par rapport au champ uniforme. La figure V.14 présente l’évolution

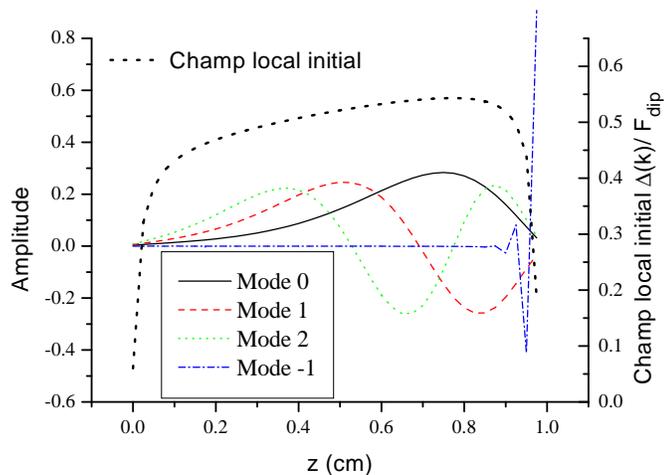


FIG. V.12 – Distribution spatiale des modes en présence d’un gradient normalisé $\delta_G f / F_{dip} = 0.13$; les modes sont ”poussés” vers l’extremum du champ initial local déplacé par le gradient.

du poids des principaux modes en fonction du gradient. Cette figure illustre la décroissance du poids des modes principaux, mais ne met pas en évidence d’effondrement net du spectral clustering. Le phénomène de disparition du spectral clustering est progressif, sans seuil marqué.

Un problème majeur apparaît lorsqu’il s’agit de décrire l’évolution sous l’effet de forts gradients appliqués, car des modes invalides pour notre modèle ont un poids de plus en plus important. Pire, les variations spatiales des modes les plus décalés vers la droite deviennent de plus en plus importantes, à mesure que ces modes sont localisés contre le bord par le gradient. Dans ce cas on sait que les vecteurs propres obtenus par diagonalisation ne peuvent plus être interprétés comme des modes stables de précession pour le système physique; cependant le spectre reste valable en tant qu’échantillonnage de la FFT du signal RMN, et décrit bien la dynamique du système aux temps courts. On utilise alors le spectre obtenu pour reconstruire le signal RMN en utilisant la formule III.12 du chapitre III. On se limite à des temps où l’on peut garantir que les variations spatiales entre spins voisins sont limitées. Pour cela, on se limite à des temps t tels que :

- $t \ll N_H / \delta_G f$ lorsque la dynamique est dominée par les gradients.
- $t < N_H / (f_0 - f_1)$ lorsque la dynamique est dominée par les effets dipolaires.

La figure V.15 présente les FID calculées pour le modèle 1D pour différentes valeurs du gradient avec $F_{dip} = 1$ (en symboles pleins). Les FID correspondant aux gradients seuls sont tracées en symboles clairs (sinus cardinaux en l’absence de couplage dipolaire, *cf.* fig. V.11). On

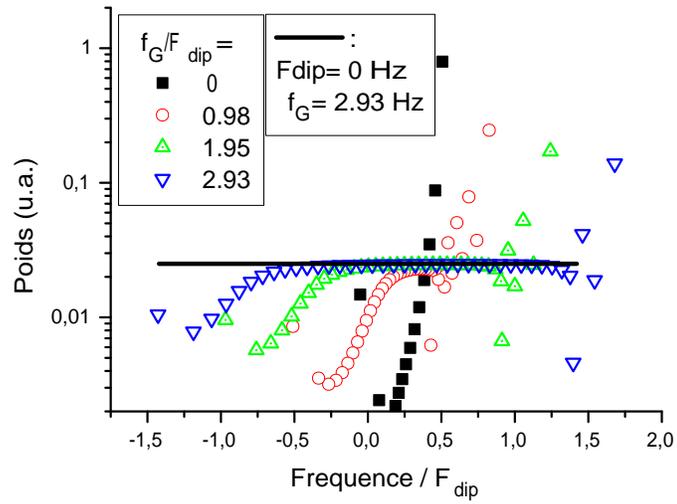


FIG. V.13 – Exemple de spectres RMN modélisés pour différents gradients.

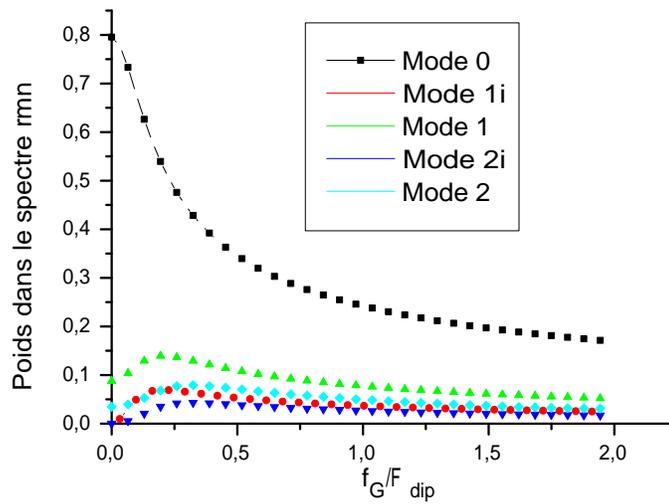


FIG. V.14 – Evolution du poids des modes les plus éloignés de la fréquence de Larmor

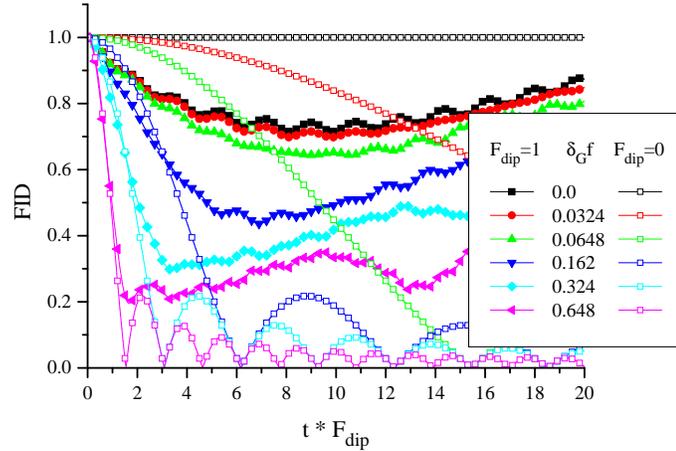


FIG. V.15 – FID pour différentes valeurs du gradient vertical.

peut observer deux régimes différents pour les valeurs extrêmes du gradient. Pour des valeurs faibles du gradient, en présence d'interactions dipolaires, la FID ne dépend que faiblement du gradient et apparaît très différente des courbes correspondant au gradient seul. Ces FID mettent en évidence un double battement : un battement d'amplitude inférieure à 3% et de fréquence proche de 0.5 Hz, et l'autre d'amplitude plus grande (15%) et de fréquence plus lente (0.05 Hz). Ces battements trahissent la présence d'au moins trois modes. On peut interpréter le battement le plus rapide et le moins ample comme le battement entre le mode principal et le mode "-1". L'autre battement s'interprète comme le battement entre le mode principal et l'un ou plusieurs des modes secondaires, qui sont de fréquences proches de f_0 . La chute initiale de l'aimantation correspond au brouillage initial entre tous les modes. Ce régime persiste pour des valeurs de $\delta_G f / F_{dip}$ allant au moins jusqu'à 0.07.

Au contraire, aux premiers instants, en présence de gradients intenses, les FID avec et sans champ dipolaire coïncident. Cette coïncidence s'accompagne d'une forte perte d'amplitude du signal, qui n'est qu'en partie récupérée aux temps plus longs. Il y a une perte "irréversible" du signal RMN dans les modes du continuum. Ainsi les FID présentent un minimum non nul, qui coïncide dans le temps avec le premier zéro du sinus cardinal. La valeur du signal en ce minimum représente une sorte de "plateau" ; le modèle prédit que le signal résiduel persiste aux temps très longs. Ce régime apparaît assez clairement pour des $\delta_G f / F_{dip}$ supérieurs à 0.6 .

Pour tenter de mettre en évidence une transition, nous avons étudié la valeur de la FID au temps $1/\delta_G f$, qui correspond approximativement à la valeur minimum de la FID pour des gradients importants. Les résultats sont présentés sur la figure V.16. Pour les gradients inférieurs

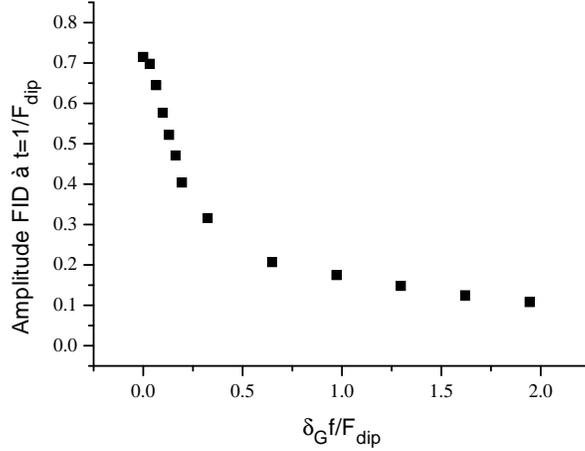


FIG. V.16 – Evolution de l’amplitude de la FID à l’instant $t = 1/\delta_G f$ en fonction de $\delta_G f$. F_{dip} est fixé à 1 Hz.

à 0.07, nous avons choisi des valeurs qui nous semblaient pertinentes pour estimer le minimum de la FID. Cette étude met en évidence l’absence de transition brusque dans le modèle entre les deux régimes. Au-delà de $\delta_G f / F_{dip} = 0.8$, le minimum résiduel décroît plus lentement en fonction du gradient, prédisant ainsi la persistance de quelques modes discrets émergeant du continuum de fréquences.

Bilan

L’étude des caractéristiques du modèle 1D pour un film cylindrique vertical en fonction d’un gradient vertical a permis de mettre en évidence plusieurs faits intéressants. La structure de modes résiste à l’application de gradients faibles, ce qui est un point particulièrement important, car cela souligne une propriété caractéristique du spectral clustering. Ceci se traduit dans les FID par des signaux conservant la majeure partie de leur intensité même aux temps longs.

En présence de gradients plus intenses, un continuum de modes apparaît et la partie centrale du spectre est assez similaire au spectre pour $F_{dip}=0$. Ceci se traduit dans les FID par une perte d’intensité du signal en un temps dépendant du gradient. Cependant une partie de l’intensité du signal persiste aux temps longs et présente des battements : même pour des gradients relativement forts, une partie de l’énergie du spectre persiste dans quelques modes discrets battant entre eux : une part de spectral clustering persiste.

La transition entre ces deux régimes s’effectue de manière progressive, et il difficile de dire

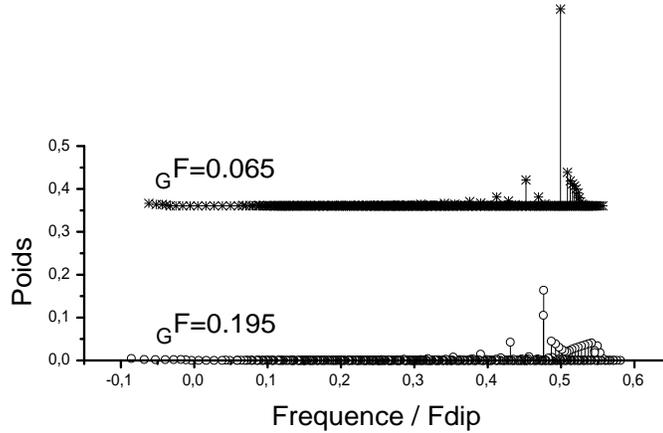


FIG. V.17 – Exemples de spectre en présence de gradients horizontaux.

pour quelles valeurs du gradient le spectral clustering a cédé le pas devant un continuum de modes. On estime grossièrement que cette valeur est de l'ordre de $\delta_G f / F_{dip} \simeq 0.5$.

V.1.4 Modes en présence d'un gradient horizontal.

La présence de variations du champ magnétique selon la direction x brise l'invariance par rotation. On utilise donc un modèle 2D pour décrire la dynamique du film polarisé. Pour limiter le temps de calcul, nous avons exploité les propriétés de symétrie du problème : les symétries par rapport aux plans ($z=0$) et ($y=0$). La figure V.17 présente deux exemples de spectre obtenus pour des gradients mesurés par la valeur $\delta_G f$, où $\delta_G f$ est toujours définie par $\delta_G f = \gamma G.H$. Les spectres présentent bien plus de modes que ceux du modèle 1D. En effet, le nombre de degrés de liberté du système est dans ce cas $(40/2) \times (50/2) = 500$. La plupart de ces modes ont un poids très proche de zéro (414 modes ont un poids inférieur à $9. \times 10^{-5}$ (en ramenant à 1 la somme des poids des modes) ; leur somme représente un poids total dans le spectre inférieur à $5. \times 10^{-4}$: ils sont complètement négligeables dans la dynamique. Pour le gradient le plus faible, on remarque deux parties dans le spectre. La partie à gauche du pic principal semble présenter une structure de modes discrets : des modes de poids non nul sont isolés. En revanche, la partie à droite du pic principal ressemble plus à un continuum de modes non nuls proches en fréquence et poids. Pour des gradients tels que $\delta_G f / F_{dip} = 0.065$, le continuum de modes possède déjà un poids de 33%.

Deux exemples de modes en présence d'un gradient $\delta_G f / F_{dip} = 0.065$, respectivement le mode

le plus intense et le quatrième en intensité, sont présentés sur les figures V.18 et V.19. Alors que le mode le plus intense présente clairement une variation monotone à partir du centre, dans les deux directions géométriques, les variations du quatrième mode sont clairement plus rapides dans la direction le long du périmètre de chaque couronne que dans la direction z . Le fait que le continuum de modes soit peuplé pour des gradients plus faibles, ainsi que les variations brusques des modes le long de chaque couronne horizontale tendent à montrer que le spectral clustering est moins robuste dans une direction horizontale que dans la direction verticale. En utilisant un critère similaire à celui illustré par la figure V.16, on estime que le spectral clustering est dominé par le continuum pour des valeurs du gradient de l'ordre de $\delta_G f / F_{dip} \simeq 0.1$, soit cinq fois plus faibles que dans la direction verticale.

V.1.5 Comparaison avec les données expérimentales obtenues en présence de gradients appliqués.

La dynamique de l'aimantation pour des films d'hélium 3 hyperpolarisé a été étudiée expérimentalement en présence de gradients verticaux et horizontaux [16]. Ces travaux ont été achevés avant le présent travail de modélisation des films plats, de sorte que les mesures effectuées n'ont pas été particulièrement adaptées à l'observation des différents effets analysés et de leur signature détaillée. Une étude systématique et quantitative des résultats disponibles s'est avérée difficile. Le temps de récupération du système de détection après une impulsion RF de basculement (*cf.* paragraphe I.4.3), de l'ordre de 3 ms, est un premier handicap qui rend impossible l'exploitation des premières millisecondes du signal. Or les temps de demi-vie en présence de gradients et en l'absence d'effets dipolaires sont justement de l'ordre de quelques millisecondes. Ceci nous a empêché de vérifier que les signaux RMN ont bien la forme prédite représentée sur la figure V.15.

D'autre part, pour la même raison, il est difficile d'obtenir une mesure absolue de l'amplitude des FID enregistrées. En effet, la fréquence du mode principal évolue avec F_{dip} , qui expérimentalement peut atteindre 2 kHz. Or le circuit de détection est un circuit résonnant dont la bande passante, l'inverse du temps de réponse, est de l'ordre de F_{dip} . Dans ces conditions, certains signaux sont multipliés par un facteur d'atténuation qu'il est difficile de reconstituer. Cela ne permet donc pas de vérifier une variation systématique de l'amplitude du signal après la décroissance due au gradient, variation mise en évidence sur les FID de la figure V.15. On a cependant pu observer de manière qualitative que l'amplitude initiale (après quelques millisecondes) observée du signal RMN en présence de gradients avait tendance à être inférieure à celle attendue. Enfin le signal sur bruit ne permet pas non plus l'étude systématique des

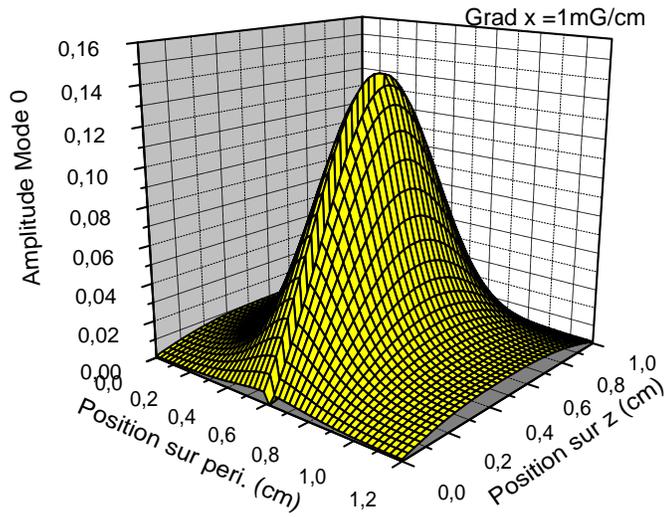


FIG. V.18 – Allure du mode principal (celui de poids maximum) pour un gradient de $\delta_G f / F_{dip} = 0.065$. L'irrégularité autour de 0.6 sur le périmètre est un artefact du graphique : le mode réel est régulier.

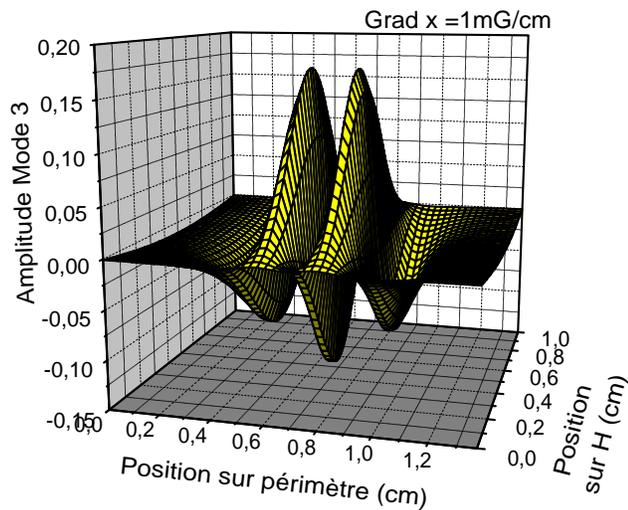


FIG. V.19 – Allure du 4^e mode le plus important pour un gradient de $\delta_G f / F_{dip} = 0.065$. La variation de ce mode le long du périmètre du cylindre est importante.

fréquences et poids des modes secondaires en présence de gradients.

En revanche, les mesures effectuées se prêtent bien à l'étude du temps de vie du mode principal qui donne des renseignements intéressants. L'étude de ces temps de vie en fonction de F_{dip} est présentée sur la figure V.20. Ces temps de vie sont de l'ordre de plusieurs centaines de millisecondes quel que soit le gradient, soit nettement supérieurs aux temps de vie attendus pour ces gradients en l'absence de champ dipolaire (de 0.9 à 5.6 ms selon la valeur du gradient). Ceci est une marque forte que le spectral clustering est encore présent pour toutes les combinaisons observées de F_{dip} et du gradient. Pour les gradients verticaux, des gradients allant jusqu'à $\delta_G f / F_{dip} = 1.63$ ont été appliqués. Pour la direction horizontale, le rapport le plus important est : $\delta_G f / F_{dip} = 0.56$. Ceci semble indiquer que le spectral clustering s'avère plus robuste dans les mesures expérimentales que dans les modèles 1D ou 2D. Il faut néanmoins noter que le critère retenu ici (existence de signaux de longue durée de vie) n'a pas d'équivalent strict dans les modèles.

Même si le mécanisme qui limite ce temps de vie ne peut pas être compris dans le cadre du modèle *linéarisé* (qui prédit des modes de durée de vie infini), ce modèle fait apparaître pour cette géométrie un mécanisme de localisation de modes et permet de comprendre la stabilité remarquable de la précession (pour au moins une part du signal initial) qui avait été observée expérimentalement dans cette géométrie.

On a pu voir ainsi que les modèles de films cylindriques hyperpolarisés présentent les caractéristiques du spectral clustering : une structure de spectres présentant des modes isolés, qui résiste bien aux gradients appliqués. On a pu voir également l'importance des bords dans l'apparition du spectral clustering dans ce modèle : les inhomogénéités du champ local au niveau des bords ont des effets à longue portée, car elles donnent naissance à des modes dont les variations spatiales s'étendent sur toute la cellule.

En présence de gradients, les modes principaux sont poussés vers les bords, et leurs variations spatiales sont plus rapides, jusqu'à échapper à la description par le modèle *linéarisé*. En présence de gradients horizontaux, les modes présentent des variations spatiales rapides pour des gradients plus faibles que dans la direction verticale, le spectral clustering semble également moins robuste dans cette direction. Une hypothèse peut être avancée : dans cette direction, les effets dipolaires d'une aimantation uniforme ne créent pas d'inhomogénéité de champ local, et ce fait pourrait être à l'origine d'un spectral clustering moins robuste.

Se pose alors la question : du spectral clustering peut-il apparaître lorsque les effets dipolaires n'induisent pas d'inhomogénéités de champ local, dans un anneau de spins horizontal par exemple ?

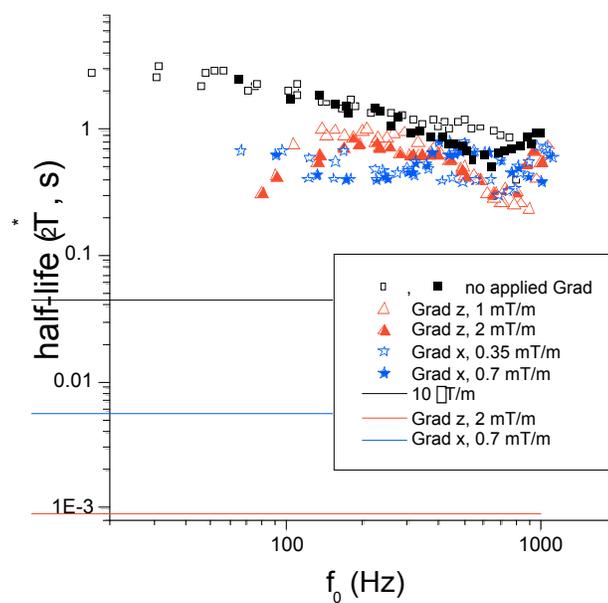


FIG. V.20 – Temps de demi-vie pour des signaux RMN expérimentaux en présence de plusieurs gradients (symboles). Ces temps de demi-vie sont nettement supérieurs à ceux attendus en l'absence d'effets dipolaires, indiqués en trait plein.

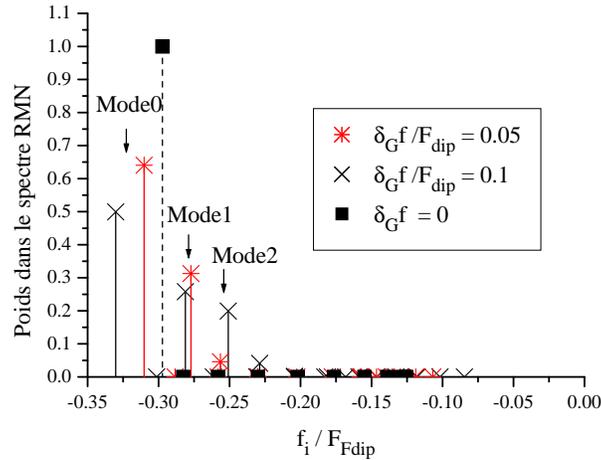


FIG. V.21 – Spectres en présence de différents gradients pour un anneau de moments.

V.1.6 Modes dans un anneau de spins : cas $N_H = 1$

Une étude qualitative dans le cas $N_H = 1$ a été réalisée. Ce cas particulier décrit un anneau horizontal de moments magnétiques interagissant par effets dipolaires. Cela pourrait être rapproché du tube en U dans un champ normal au plan du U (direction HN, *cf.* chapitre II, paragraphes II.1.4 et II.2.4).

En l'absence de gradients, tous les moments du système sont strictement équivalents. Le champ local $\Delta(r)$ est uniforme à l'instant initial, et le reste tout au long de la précession. Ainsi dans ce cas l'aimantation uniforme est un mode stable de précession : le spectre RMN présente une seule raie, décalée de la fréquence de Larmor d'une fréquence d'environ $-F_{dip}/4$. C'est ce qu'on observe sur le spectre en gradient nul de la figure V.21. La fréquence de précession serait d'exactement $-F_{dip}/4$ si l'anneau était une distribution continue de moments couplés par interaction dipolaire.

On applique un gradient G, induisant un étalement théorique des fréquences sur le système de $\delta'_G f = \gamma G(2R)$. Les spectres en présence de gradients tels que $\delta'_G f = 0.05F_{dip}$ et $\delta'_G f = 0.1F_{dip}$ sont présentés sur la figure V.21. On voit clairement que le poids du spectre se répartit principalement sur 2 ou 3 modes isolés. Ces résultats sont d'un point de vue qualitatif tout à fait comparables à ceux obtenus expérimentalement dans un tube en U de xénon liquide hyperpolarisé (*cf.* figure II.7). Des effets de spectral clustering peuvent apparaître pour un modèle de moments en anneau : une structure en modes discrets se développe et résiste aux gradients appliqués.

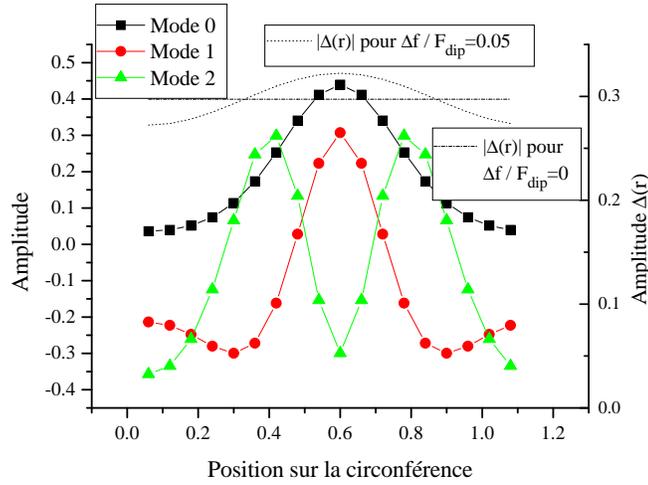


FIG. V.22 – Allures des modes principaux pour un anneau de moments en présence de gradients.

On s'est intéressé également à la forme des modes, et au champ local initial, tracés sur la figure V.22. La coordonnée spatiale utilisée est la position le long de la circonférence. Du fait de la forme du gradient appliqué (un gradient linéaire), la valeur absolue du champ local initial présente un maximum en un endroit précis de la circonférence, et c'est en ce point que les modes se localisent.

Les différents modèles développés fondés sur la recherche de modes propres dans le cadre d'une approximation aux petits angles ont permis de faire apparaître du spectral clustering dans tous les cas envisagés. Ils permettent de prédire que les spectres RMN expérimentaux doivent présenter des structures de modes discrets, et donnent accès aux déplacements en fréquences et aux poids de ces modes. En revanche, ils ne permettent pas de décrire les temps de vie de ces modes tels qu'ils sont observés expérimentalement.

Comme cela a été dit précédemment, nous avons pu inclure dans le modèle la relaxation par diffusion. Les temps de vie obtenus alors pour ces modèles dans le cas des films d'hélium 3 ($D=2\times 10^{-5}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$) sont de l'ordre de 500 s, ce qui est largement supérieur aux temps de vie expérimentaux, inférieurs à quelques secondes (*cf.* fig. V.20). De plus, les temps de vie expérimentaux présentent de grandes variations en fonction de l'angle et de l'aimantation alors que les modèles d'approximation aux petits angles de basculement prédisent une invariance vis-à-vis de ces paramètres. Un bilan des limites de ce modèle *linéarisé* est présenté dans le paragraphe suivant.

V.1.7 Limites et extensions des modèles *linéarisés* de films polarisés

Nous présentons les limites rencontrées lors des modélisations fondées sur le modèle *linéarisé*, et décrivons quelques extensions naturelles, plutôt infructueuses, que nous avons explorées. Les détails techniques de ces explorations ne sont pas donnés ici.

Trois approximations majeures ont été faites dans les modélisations que nous avons présentées :

- Le couplage entre sites consiste en un couplage entre volumes élémentaires supposés uniforme et ne provient pas d’une préintégration (*cf.* paragraphe III.3.2).
- L’évolution de M_z a été négligée à l’ordre 1 dans le cadre d’une approximation aux petits angles de basculement.
- Les modèles de cylindre envisagés ne comportent qu’une seule couche de volumes élémentaires le long de l’épaisseur.

Chacune de ces approximations est à l’origine d’effets indésirables sur les modélisations effectuées.

- Comme nous l’avons vu au paragraphe V.1.2, l’absence de préintégration ne permet pas d’obtenir des résultats quantitatifs sur les fréquences et les modes propres. L’objectif des modélisations comportait essentiellement la description qualitative des films expérimentaux, ainsi cette limitation n’a pas été problématique. Néanmoins une autre conséquence de l’absence de préintégration s’est avérée plus gênante : le pas de discrétisation ne peut pas être choisi de manière indépendante des caractéristiques géométriques du problème. Ceci a pu engendrer en particulier diverses interrogations qui sont apparues, comme par exemple la validité du mode de bord, le mode ”-1” (*cf.* paragraphe V.1.2).
- Nous avons prouvé que le modèle *linéarisé*, dans le cadre de l’approximation aux petits angles, prédit des temps de vie infinis pour les modes d’aimantation. La prise en compte de la diffusion ne fournit pas des temps de vie en adéquation avec les temps de vie expérimentaux mesurés.
- La présence d’une seule couche de volumes élémentaires ne permet pas de tenir compte de variations de l’aimantation dans l’épaisseur. Elle impose également le pas de discrétisation du modèle pour décrire un système à R , H , et a donné.

Plusieurs pistes ont été explorées pour tenter de lever les contraintes sur les temps de vie et le pas de discrétisation. Nous présentons ici succinctement deux approches que nous avons tentées, puis abandonnées car elles n’ont pas fourni de résultats satisfaisants.

La première approche vise à étudier les variations de M_z à l’ordre supérieur (à 0). Pour

ce faire, on effectue un développement limité en $\mu = |M_+|/|M_z|$. On commence par obtenir la dynamique de l'aimantation transverse à l'ordre 1 en μ (fréquences et modes propres). Puis on injecte le résultat obtenu dans l'équation sur M_z (cf. équation III.8 du chapitre III). On obtient alors pour M_z une somme de composantes oscillant chacune à une différence de 2 fréquences propres distinctes. L'aimantation longitudinale à l'ordre 2 en μ a donc un temps de vie infini : l'hypothèse des petits angles de basculement est ainsi autocohérente à l'ordre suivant. Nous avons tenté de tenir compte de la dépendance temporelle de M_z à l'ordre 2 dans l'équation de M_+ , les équations obtenues sont des équations différentielles à coefficients non constants, qui n'ont pu être résolues simplement.

La deuxième approche a consisté à examiner des modélisations à plusieurs couches des films cylindriques (toujours fondées sur le modèle *linéarisé* dans le cadre de l'approximation petits angles). Ces modélisations ne posent aucune difficulté technique, si ce n'est qu'elles sont plus lourdes en temps de calcul. En effet si n_c est le nombre de couches, la taille de la matrice à diagonaliser croît en n_c^2 pour le modèle invariant de rotation et n_c^3 si on libère l'hypothèse d'invariance de rotation. Nous avons pu tester sans difficulté des modèles à 3 ou 5 couches dans le cas invariant de rotation. La plupart des modes propres de fort poids fournis par ce modèle présentent des variations spatiales très rapides, soit le long de l'épaisseur, soit le long de la côte. Sans ingrédient supplémentaire, ces modèles à plusieurs couches ne sont pas adaptés à la description d'un film physique d'hélium 3 polarisé.

V.1.8 Bilan

L'objectif de ces modélisations de films plats verticaux était de reproduire les effets marquants, observés dans les expériences. Ces effets se traduisent à petit angle par des spectres de précession constitués d'une seule raie très fine, décalée par rapport à Larmor, et résistant à l'application de gradients intenses de champs appliqués. Sont observés également des grandes variations des temps de vie de ces modes avec F_{dip} et l'angle de basculement.

Le modèle *linéarisé*, appliqué ici, n'a pas permis de mettre en évidence des temps de vie finis pour les signaux. Ainsi, pour compléter l'étude des films hyperpolarisés à tous angles, et pour tenter de trouver une origine aux durées de vie finies observées pour les modes, nous avons utilisé, pour une géométrie proche, des modèles dynamiques à *répliques* décrits au chapitre III, et déjà appliqués tout au long du chapitre IV à des géométries totalement différentes (les résultats de cette approche pour les modélisations de films sont présentés dans la partie suivante de ce chapitre).

En revanche, le modèle *linéarisé* a mis en évidence que des effets de spectral clustering

pouvaient se développer dans les géométries de films cylindriques verticaux dans un champ magnétique vertical. Ainsi, ce modèle permet de reproduire qualitativement la structure des spectres expérimentaux. Il prédit en effet l'existence de modes de précession, induits par les effets dipolaires, et qui sont des distributions d'aimantation capables d'évoluer sans se déformer. Il a permis de découvrir la présence de raies secondaires dans les expériences, qui étaient passées inaperçues lors d'une première analyse. D'autre part, le modèle confirme que la structure en modes de précession résiste bien à l'application de gradients de champ magnétique dans toutes les directions de l'espace. Une part importante de l'objectif fixé à l'origine de ces modélisations a donc été atteinte.

V.2 Etude des temps de vie pour des modèles dynamiques de films plats verticaux

Nous avons appliqué à des géométries de films plats verticaux le modèle décrivant la dynamique complète d'un système de spins discrets, modèle décrit au chapitre III et déjà appliqué au chapitre IV sur des cubes et des sphères aimantés. Comme nous l'avons vu, les systèmes décrits par ce modèle sont des échantillons inclus dans une cellule, elle même répliquée à l'infini par conditions aux limites périodiques. Les échantillons que nous avons considérés pour modéliser un film plat vertical sont de la forme : $N_x \times 1 \times N_z^{(e)}$ dans la cellule $N_x \times N_y \times N_z$, avec $N_z^{(e)} < N_z$. Alors le système considéré est périodique dans la direction x , monocouche dans la direction y , étendu et à bords dans la direction z . Les répliques de l'échantillon sont d'autant plus éloignées les unes des autres que $N_z - N_z^{(e)}$ et N_y sont grands.

Nous présentons dans cette section les résultats obtenus pour quelques exemples d'études de systèmes, exemples qui se sont concentrés, sans s'y limiter, sur l'étude des petits angles de basculement. Nous commençons par montrer que, comme pour les cubes à bords du chapitre IV, paragraphe IV.2.2, la présence de répliques influence la dynamique d'un échantillon. Puis nous montrons la difficulté de garantir la validité des modèles, les écarts d'aimantation entre spins voisins grandissant très vite avec le temps. Enfin, en passant outre ces deux réserves, nous présentons des résultats marquants pour la dynamique des films plats, qui se comparent qualitativement aux expériences sur les films cylindriques d'hélium polarisés.

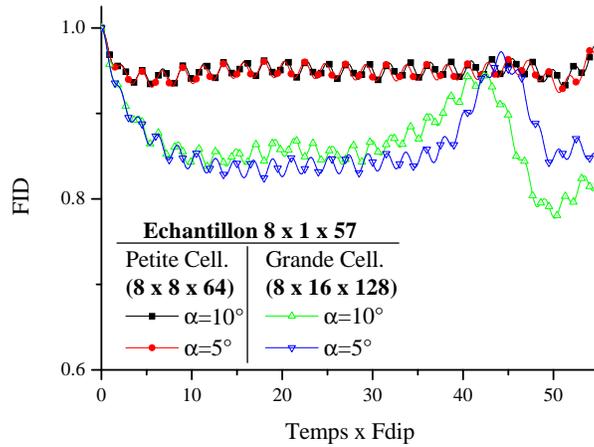


FIG. V.23 – Amplitude de la FID pour deux petits angles de basculements et deux tailles de cellules dans un champ uniforme. L’influence des répliques est démontrée. Les débuts des FID sont très semblables aux FID calculées dans le cadre du modèle *linéarisé* (cf. fig. V.15) et s’interprètent de manière identique (voir texte). Le désordre commence à apparaître après un certain temps, qui dépend de l’angle et de la taille de la cellule.

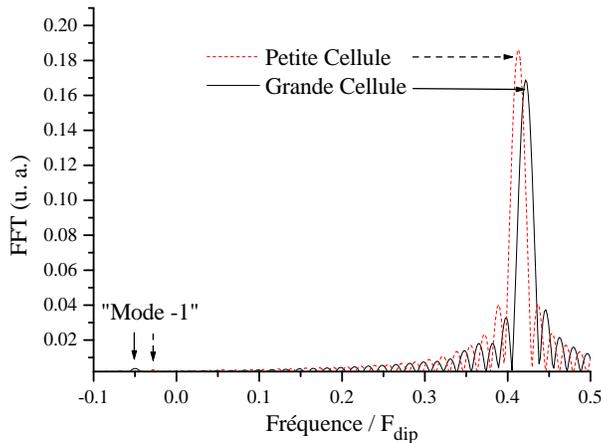


FIG. V.24 – FFT des signaux de la figure V.23 pour $\alpha = 10^\circ$. Un seul pic principal est essentiellement visible. Il est décalé par rapport au pic principal obtenu avec le modèle *linéarisé*, dont la fréquence est $0.5F_{dip}$. La forme en sinus cardinal provient de la troncature du signal temporel. On vérifie qu’un mode ”-1” (cf. paragraphe V.1.2) est présent mais son amplitude est 45 à 60 fois inférieure à celle du mode principal.

V.2.1 Comparaison avec le modèle *linéarisé*, influence des répliques et validité du système

Avant de présenter l'ensemble des résultats fournis par la modélisation dynamique des films, nous étudions la cohérence du modèle choisi, à la fois en examinant la validité intrinsèque de quelques résultats typiques, et en comparant des résultats à petits angles de basculement avec ceux obtenus pour le modèle *linéarisé* de la section précédente V.1. Certes, les modèles qui y ont été développés sont des modèles de films cylindriques, dépendant des paramètres R (rayon), H (hauteur) et N_H (nombre de points de discrétisation dans la hauteur). Mais il est possible d'assimiler des films plats à des films cylindriques de rayon nettement supérieur à leur hauteur. Ceci est justifié par le fait, vu au paragraphe V.1.2, selon lequel les valeurs obtenues pour fréquences propres et poids des modes changent peu (moins de 5%) avec R pour R et N_H choisis suffisamment grands. Comme le modèle dynamique étudié dans cette section permet d'obtenir la dynamique complète de l'aimantation pour tous les angles de basculement, on peut comparer les résultats qu'il fournit avec le modèle *linéarisé* pour les petits angles de basculement et les deux modèles doivent en principe fournir des renseignements compatibles. Nous montrons que les résultats fournis par les deux modèles sont qualitativement identiques, mais quantitativement différents.

La figure V.23 présente des exemples de FID obtenus en champ magnétique uniforme pour deux faibles angles de basculement (10° et 5°) et le même échantillon plongé dans deux cellules différentes. Pour la cellule dite *petite* ($8 \times 8 \times 64$), 7 couches vides séparent les répliques dans les directions de l'espace y et z ; pour la cellule dite *grande* ($8 \times 16 \times 128$), on trouve 71 couches vides dans la direction z et 15 dans la direction y . Les FFT des signaux simulés pour $\alpha = 10^\circ$ sont tracés sur la figure V.24. On observe tout d'abord que les spectres présentent essentiellement un seul pic principal, centré sur une fréquence qui varie avec la taille de la cellule : son écart à la fréquence de Larmor augmente lorsque la taille de la cellule augmente. La forme de ce pic est un sinus cardinal. Ceci provient du fait que pour obtenir la FFT, on a été amené à tronquer le signal temporel à $t.F_{dip} < 40$, afin d'éviter le désordre apparaissant aux temps ultérieurs. Ces spectres obtenus par le modèle à *répliques* semblent de prime abord différents de ceux prédits par le modèle *linéarisé* (fig. V.3), pour deux raisons. La première est l'absence de pics secondaires clairement visibles, la seconde est la valeur de la fréquence du pic principal. En effet le modèle dynamique la prédit à 0.41 pour une petite cellule et à 0.42 pour une grande cellule ; le modèle *linéarisé* la prédit proche de $0.51F_{dip}$ (valeur quasi-indépendante du R choisi pour le modèle *linéarisé* dès que N_H est assez grand, cf. paragraphe V.1.2). Plusieurs indices montrent que les pics secondaires sont présents, mais d'intensités plus faibles qu'attendues et cachés par le sinus

cardinal. Le but de la présente étude n'étant pas réellement d'étudier ces pics, les détails de leur mise en évidence ne sont pas présentés. On peut deviner la présence du mode "-1", qui n'est pas masqué par le sinus cardinal : son amplitude est 45 à 60 fois plus faible que celle du pic principal (respectivement pour la grande et la petite cellule), contre 50 fois pour le modèle *linéarisé*. On déduit de l'observation des spectres que le modèle dynamique est qualitativement compatible avec le modèle *linéarisé* (fréquence principale de précession proche de $0.5F_{dip}$, présence claire d'au moins un mode secondaire, le mode "-1") mais pas quantitativement (la fréquence et les intensités des pics ne sont pas identiques entre les deux modèles). On peut interpréter ceci par l'influence des répliques. En effet les FFT fournies par le modèle dynamique varient en fonction de la taille de la cellule. En outre les résultats obtenus pour une grande cellule, donc pour des répliques plus éloignées, sont plus proches de ceux prédits par le modèle *linéarisé*. On peut s'attendre à ce qu'augmenter encore la taille de la cellule par rapport à celle de l'échantillon rapproche du comportement attendu.

L'observation des amplitudes des FID de la figure V.23 et leur comparaison avec la figure IV.29 conduit aux mêmes conclusions. On remarquera juste que ces FID fournissent la preuve de la présence de modes secondaires : le battement clairement observé à 0.5 Hz confirme la présence du mode "-1" ; la décroissance aux temps très courts ($t.F_{dip} < 5$) indique la présence de modes proches de la fréquence du pic principal, d'intensité plus forte pour une grande cellule. Le décalage en fréquence de ces modes par rapport au mode principal est de l'ordre de l'inverse du temps de décroissance par brouillage. On observe également sur cette figure qu'il n'y a pas de grand changement qualitatif de la dynamique vis-à-vis des angles de basculement dans la plage considérée, laissant penser que l'hypothèse "petits angles de basculements" est valide pour les angles considérés. Enfin la figure V.23 met en évidence une perte de la régularité de la FID : lorsque $t.F_{dip} > 35$ pour une grande cellule, ou $t.F_{dip} > 50$ pour une petite cellule, du désordre apparaît. On interprète ceci comme un départ d'instabilités, phénomène inobservable dans le modèle *linéarisé*. Quelques études de ces instabilités sont présentées plus loin.

Avant de poursuivre, nous étudions la validité intrinsèque du modèle dynamique des films plats, en étudiant les écarts entre moments magnétiques voisins. Pour cela, nous examinons les cartes de l'aimantation à divers temps pour le cas $\alpha = 10^\circ$, petite cellule (*cf. supra*). On remarque d'abord, comme attendu, que l'invariance par translation dans la direction x est conservée à tout instant, et que le modèle dynamique dans ce cas est bien à une dimension, la côte z . D'autre part, l'aimantation longitudinale varie de moins de 5% autour d'une valeur moyenne spatiale constante tout au long de la dynamique. Les variations le long de z de la phase de l'aimantation transverse en divers instants sont tracées sur la figure V.25. On observe clairement sur cette figure que les écarts restent faibles pour les 50 sites au centre de l'échantillon.

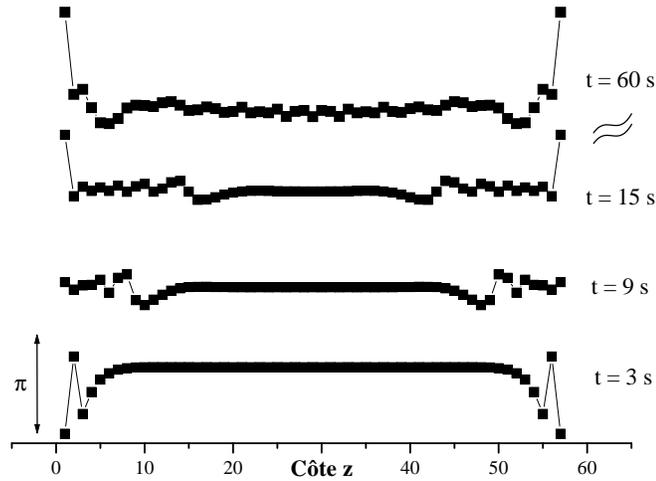


FIG. V.25 – Variations spatiales de la phase de l'aimantation à divers instants. On voit que dès $t.F_{dip}=3$ s, le point du bord peut être très décalé par rapport à son voisin, rendant discutable la validité du modèle.

Néanmoins, ces écarts peuvent être très importants sur les bords, et ce dès $t.F_{dip} = 3$. On voit donc que la validité du modèle est discutable dès les premiers instants de son évolution. Pour améliorer la validité, il faudrait beaucoup augmenter le pas de discrétisation dans les 3 directions de l'espace, tout en conservant le même rapport hauteur sur épaisseur (modèle à plusieurs couches). Or on a déjà fait ressortir l'intérêt de conserver des répliques assez éloignées. Ces deux remarques, nécessaires pour obtenir un comportement quantitatif, conduiraient à beaucoup augmenter la taille des systèmes à envisager, ce qui augmenterait considérablement le temps de calcul.

Nous n'avons pas tenté d'augmenter la taille des systèmes, et nous sommes contents de l'étude des temps de vie dans le système monocouche à petite cellule. Ainsi les résultats fournis ne doivent pas être quantitativement comparés aux résultats expérimentaux. Leur validité sur le plan qualitatif est certes discutable, mais un indice fait pencher en faveur d'une relative confiance : nous avons vu au chapitre IV, figure IV.3, que le modèle était peu sensible aux écarts importants entre sites.

V.2.2 Etude qualitative des temps de vie de l'aimantation en fonction de l'angle de basculement

Nous présentons quelques exemples de dynamique de l'aimantation en fonction de l'angle de basculement, des inhomogénéités initiales d'aimantation et des inhomogénéités de champ magnétique pour le système d'échantillon plat monocouche inclus dans une *petite cellule* (cf. supra).

Champ magnétique uniforme

La figure V.26 présente les FID obtenues pour différents angles de basculements et deux conditions initiales d'aimantation différentes. Dans un des cas l'aimantation initiale est uniforme (absence de germe d'inhomogénéités), dans le second cas un germe est appliqué, de la forme :

$$\delta M_0(\vec{r}_p) = g_i \left(1 \times \sin\left(\frac{2\pi}{N_z^{(e)}} z_p\right) + 0.1 \times \sin\left(\frac{2\pi}{N_x} x_p\right) \right) \hat{y},$$

avec $g_i = 0.01 \cdot \sin(\alpha)$. On s'assure que ce germe d'inhomogénéité de l'aimantation transverse est bien périodique dans la direction x , de période la cellule, afin de conserver la continuité de l'aimantation entre chaque réplique. On constate en premier lieu que la dynamique dépend beaucoup de l'angle de basculement, à la fois par la forme et à la vitesse de décroissance de la FID. Globalement, on observe que le temps de vie est d'autant plus long, que l'angle α est petit.

- Pour $\alpha = 90^\circ$, en l'absence de germe, une aimantation constante à tout instant est observée. Ceci s'explique, comme dans la section IV.2.1 du chapitre 4, par une absence d'inhomogénéités du champ dipolaire initial. Au contraire, la décroissance est la plus rapide parmi les courbes de la figure V.26 dès que le germe d'amplitude 0.01 est ajouté. Dans ce cas, on peut évaluer un taux de croissance exponentielle du germe initial à $\gamma_e = (1.57 \pm 0.01)F_{dip}$, quasi-indépendant de la taille du germe appliqué.
- Pour $\alpha = 70^\circ$ et $\alpha = 50^\circ$, les décroissances avec et sans germe appliqué sont très semblables. Cela semble plus marqué pour $\alpha = 70^\circ$ que pour $\alpha = 50^\circ$. Les inhomogénéités initiales de champ dipolaire créent un germe suffisant qui croît brutalement et fait chuter l'aimantation transverse moyenne (cf. chapitre IV, section IV.2.2). Dans ce cas, comme pour les cubes à bords, on ne peut pas dégager un taux de croissance exponentielle des inhomogénéités.
- Pour $\alpha = 30^\circ$, la dynamique dépend beaucoup de l'ajout d'un germe initial. En l'absence de germe, aucune décroissance n'est observée pour $t.F_{dip} < 1000$. En présence du germe au contraire, le temps de vie de l'aimantation transverse est de l'ordre de ceux observés

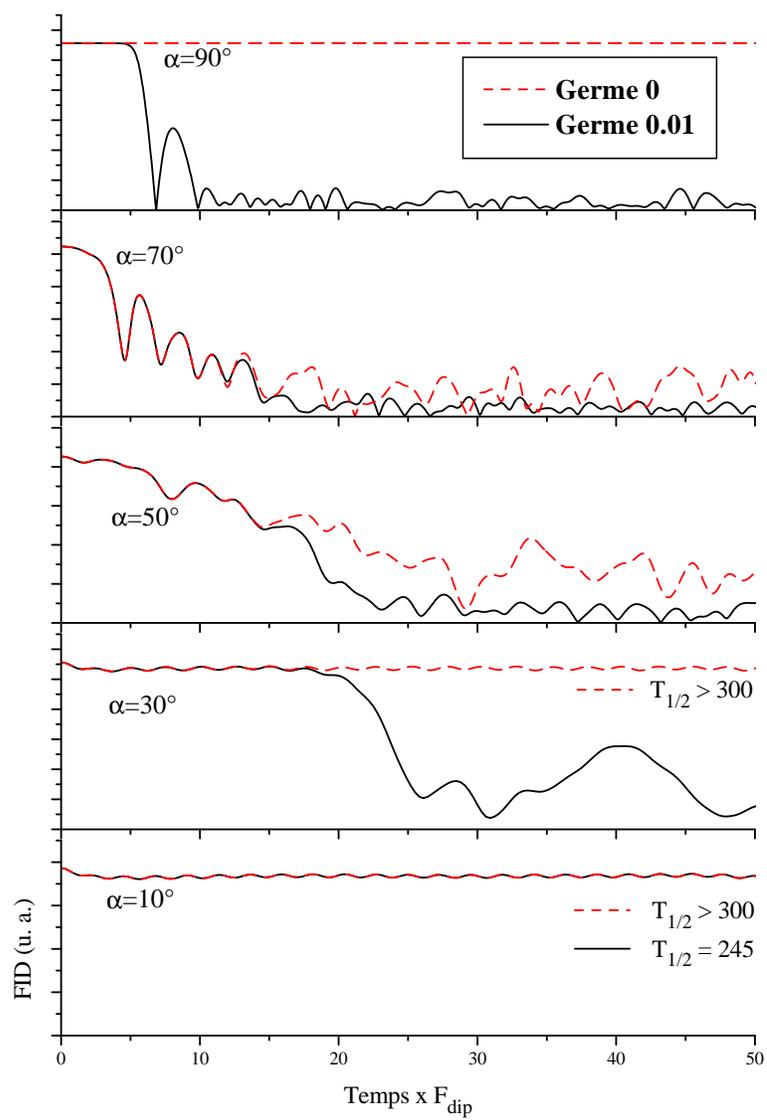


FIG. V.26 – Etude de l'influence d'un germe initial sur la dynamique de l'aimantation en fonction de l'angle de basculement initial α .

précédemment ($T_{1/2} < 25$). La présence du germe a un effet supérieur à un facteur 30 sur les temps de vie.

- Pour $\alpha = 10^\circ$, aucune décroissance n'est observée en l'absence de germe pour $t.F_{dip} < 1000$. En présence de germe, on trouve $T_{1/2} = 245F_{dip}^{-1}$. Ainsi le temps de vie est multiplié par 10 en présence de germe lorsque α passe de 30° à 10° . On observe ainsi des variations brutales du temps de vie avec l'angle de basculement.
- Pour $\alpha = 2^\circ$ ou 5° (non montrés), aucune décroissance n'a été observée, quel que soit le germe.

Un graphe récapitulant les temps de vie en fonction de l'angle α et la taille du germe est présenté sur la figure V.29. De manière générale, on n'observe jamais une décroissance exponentielle du signal RMN, contrairement à la forme des FID observées expérimentalement pour les films cylindriques d'hélium 3 hyperpolarisé [16] dans le cas de petits angles de basculement ou de petits F_{dip} , mais aussi pour les systèmes de forme très différente que sont les tubes en U de xénon hyperpolarisé (*cf.* chapitre 2, figure II.13).

Champ magnétique inhomogène

Il est possible d'étudier l'évolution de l'aimantation en présence d'inhomogénéités de champ magnétique appliqué. La variation de champ magnétique statique choisie est de la forme :

$$\delta B_0(\vec{r}_p) = (2\pi\gamma)^{-1}(\delta_G f)\left(\frac{z_p}{N_z^{(e)}} - 0.5\right) * \left[1 + \sin\left(\frac{2\pi}{N_x}x_p\right)/13\right],$$

c'est-à-dire principalement un gradient vertical, induisant une différence de fréquence $\delta_G f$ entre les deux bords de la cellule, auquel s'ajoute une légère modulation périodique dans la direction x de l'intensité du champ, modulation introduite pour rompre l'invariance par translation selon x (sans perdre la continuité entre les répliques). On appelle par extension *gradient* ce champ inhomogène appliqué.

Les figures V.27 et V.28 montrent des exemples de FID obtenues avec divers angles de basculement pour les gradients de respectivement $\delta_G f = 0.01$ Hz et $\delta_G f = 0.1$ Hz. La figure V.27 est une très bonne illustration des effets de spectral clustering et d'instabilités. Pour $\delta_G f = 0.01$ Hz et $F_{dip} = 0$ Hz, la forme de la FID est un sinus cardinal, de temps de demi-vie $T_{1/2}^{(grad)} = 60$ s. Selon l'angle de basculement, le temps de demi-vie pour $F_{dip} = 1$ Hz pourra être bien plus court ou bien plus long que $T_{1/2}^{(grad)}$.

- Pour $\alpha = 90^\circ$, la décroissance est bien plus rapide qu'en présence de gradient seul. Un taux exponentiel pour la croissance des inhomogénéités a pu être mis en évidence : on trouve $\gamma_e = (1.3 \pm 0.05)F_{dip}$, valeur proche de celle trouvée en l'absence de gradients.

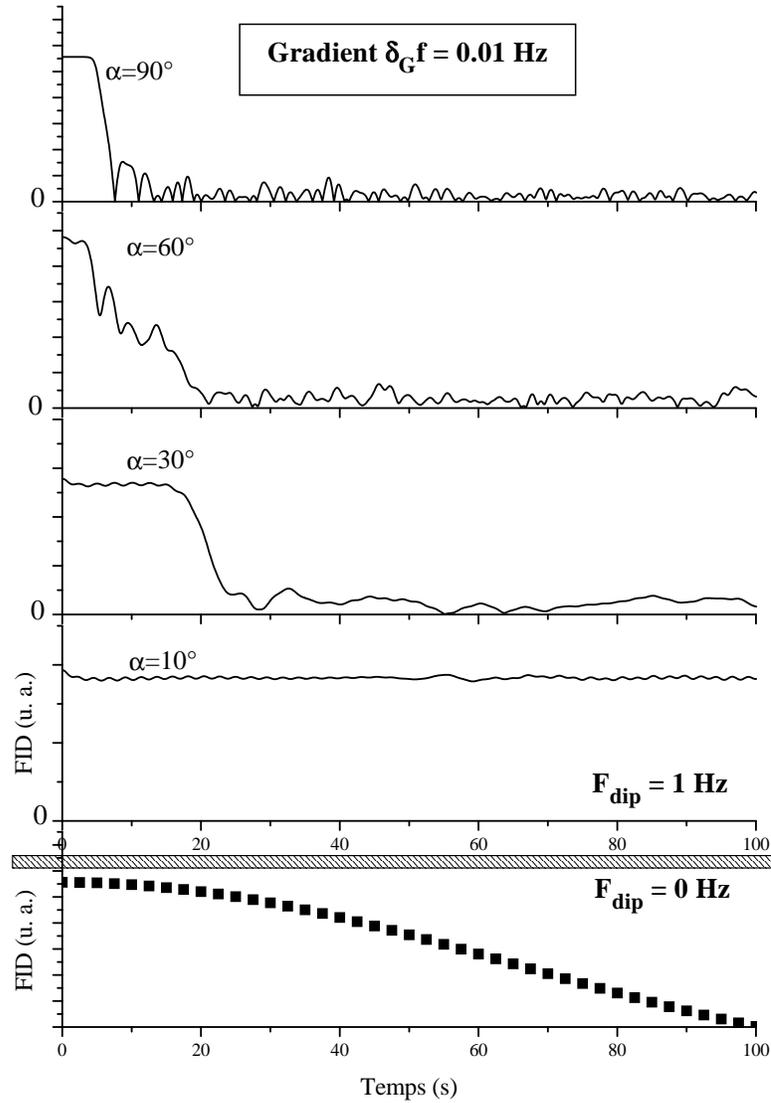


FIG. V.27 – FID en fonction de l’angle de basculement en présence d’un “gradient” vertical (*cf.* texte) induisant une différence de fréquence sur la cellule de $\delta_G f = 0.01\text{Hz}$. Pour $F_{dip} = 0$ Hz, on observe la forme sinus cardinal attendue. Pour $F_{dip} = 1$ Hz la forme de la décroissance est différente et le temps de vie observé est soit plus court (signe d’instabilités), soit plus long (signe de spectral clustering).

Cette croissance exponentielle s'interprète comme le développement d'un germe initial créé par le gradient, montrant le caractère instable de l'aimantation uniforme initiale.

- Pour $\alpha = 60^\circ$ et 30° , les temps de vie sont comparables à celui obtenu avec $\alpha = 90^\circ$, mais aucune croissance exponentielle n'est observée.
- Pour $\alpha = 10^\circ$ et $\alpha = 20^\circ$ (non montré), les temps de demi-vie sont largement supérieurs à $T_{1/2}^{(grad)}$. On trouve $T_{1/2} = 200$ s pour $\alpha = 20^\circ$ et $T_{1/2} > 300$ s (inconnu) pour $\alpha = 10^\circ$. Ces valeurs nettement supérieures aux gradients appliqués sont une conséquence de l'effet de spectral clustering : une distribution d'aimantation est capable de précéder sans se déformer même en présence de gradients.

La figure V.28 permet d'observer comment les temps de vie évoluent lorsque le gradient appliqué augmente. Pour l'angle $\alpha = 90^\circ$, le temps de vie est plus court que celui attendu en présence de telles inhomogénéités en l'absence de couplage dipolaire ($T_{1/2}^{(grad)}=6$ s). Les temps de demi-vie sont légèrement raccourcis par rapport au gradient de 0.01 Hz pour $\alpha = 60^\circ$ ou 30° . Enfin, on remarque que dans ce cas le temps de vie est fini et inférieur à 50 s pour $\alpha = 10^\circ$.

La figure V.29 présente un graphe récapitulant les temps de demi-vie pour les signaux FID simulés en fonction de l'angle de basculement, de l'amplitude du germe et de l'intensité du gradient de champ appliqué. L'échelle choisie pour l'axe des ordonnées de la figure est une échelle logarithmique, en raison des grandes amplitudes de variation des temps de vie. On peut essayer de dégager une notion d'angle seuil α_s , à germe ou gradient donné, pour décrire le comportement des temps de vie :

- Pour germe et gradient nuls (carrés creux), on observe un saut du temps de vie lorsque α passe de 40° à 50° (le temps de vie est divisé d'un facteur 10).
- Pour les germes $g_i=0.01$ ou $g_i=0.1$ en l'absence de gradient (resp. triangles et cercles creux), le temps de vie est divisé d'un facteur 8 lorsque α passe de 10° à 20° .
- Pour un gradient $\delta_G f = 0.01$ en l'absence de germe (carrés pleins), le temps de vie est divisé d'un facteur 7 lorsque α passe de 10° à 15° .
- Pour un gradient $\delta_G f = 0.1$ en l'absence de germe (ronds pleins), le temps de vie est divisé d'un facteur 10 lorsque α passe de 5° à 10° .

On rappelle également que pour germe et gradients nuls, le temps de vie est infini pour $\alpha = 90^\circ$ et fini pour $\alpha = 80^\circ$. Toutes les autres variations relatives sont inférieures à un facteur 2 de variations quand l'angle augmente de 10° .

Ainsi il est possible de dégager pour chaque configuration de germe et de gradient une plage de valeurs possibles pour un angle seuil, de part et d'autre duquel le temps de vie augmente d'un facteur de l'ordre de 10. La plage possible pour chaque condition du système est présentée sur la figure V.29. On retiendra que cet angle seuil est d'autant plus faible que g_i ou $(\delta_G f)/F_{dip}$ sont

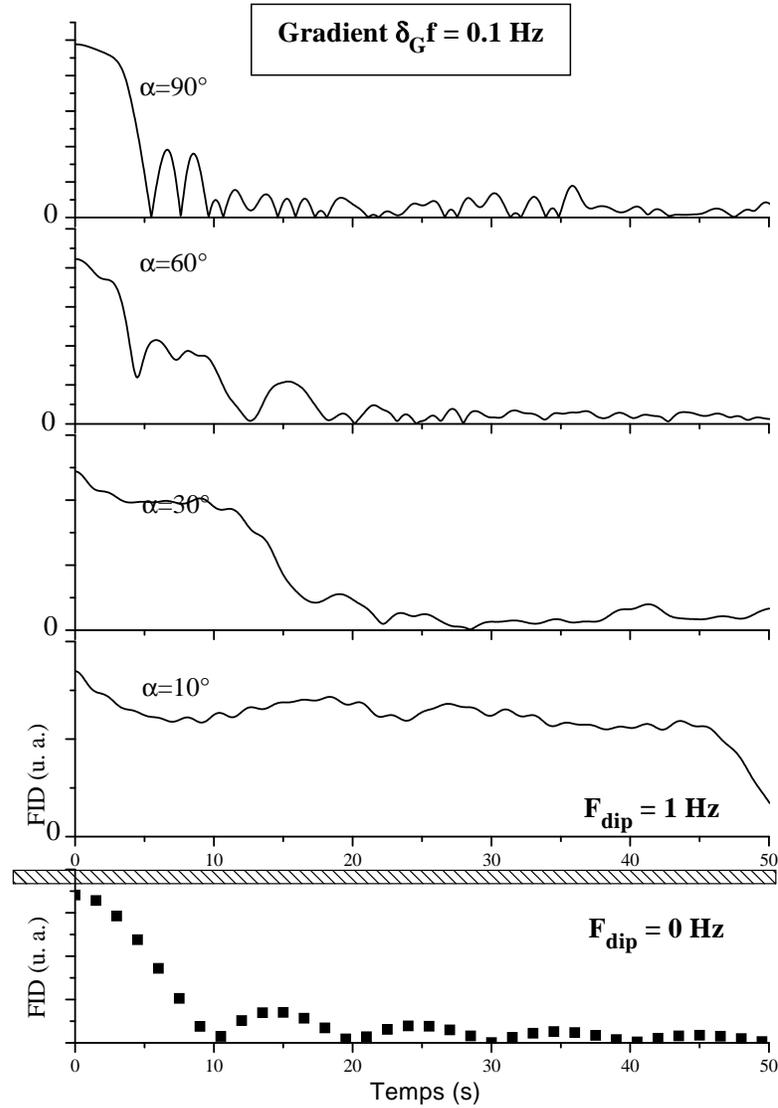


FIG. V.28 – FID en fonction de l’angle de basculement en présence d’un gradient ”quasi-vertical” (*cf.* texte) induisant une différence de fréquence sur la cellule de $\delta_G f = 0.1 \text{ Hz}$. Le temps de demi-vie du signal est plus long en présence d’effets dipolaires quel que soit l’angle de basculement.

importants. Ces données sont à comparer qualitativement aux résultats expérimentaux obtenus pour les films d'hélium 3 liquide. Des exemples de ces données sont reportées sur la figure V.2.2 : les temps de demi-vie en unité réduite sont tracés pour de petits angles de basculement en fonction de F_{dip} . On observe tout d'abord une dépendance en F_{dip} de $T_{1/2} \cdot F_{dip}$, qui n'est pas prédite par le modèle. La valeur des temps extrêmes est la bonne. Enfin de la même manière que pour les résultats du modèle, on peut tenter de repérer l'existence d'un angle seuil α_s sur cette figure, qui dépend de la valeur de F_{dip} . Par exemple, pour $F_{dip} = 500$ Hz, une plage de valeurs possibles serait $2.8 < \alpha_s < 5.6$: lorsque α passe d'une valeur inférieure à 2.8° à une valeur supérieure à 5.6° , le temps de demi-vie est multiplié par 20 !

L'angle seuil expérimental dépend de la valeur de F_{dip} : il diminue lorsque F_{dip} augmente. Ceci n'est pas nécessairement incompatible avec le modèle. En effet, tout dépend de l'origine expérimentale des inhomogénéités, qui est inconnue. Un germe engendré par un gradient est-il envisageable ? Vraisemblablement pas, car cela ne serait pas compatible avec le modèle. En effet, le modèle prédit que la dynamique est déterminée par le rapport $\delta_G f / F_{dip}$, donc si F_{dip} augmente, ce nombre diminue, et d'après la figure V.29 l'angle seuil augmente. On s'attend à ce qu'un germe de type inhomogénéité initiale d'aimantation ait une amplitude qui croît linéairement avec F_{dip} (inhomogénéité due à la relaxation paroi ou à un angle imparfait par exemple) ; dans ce cas le rapport d'amplitude entre l'inhomogénéité et l'aimantation initiale est indépendant de F_{dip} , de même que l'angle seuil. Un germe ayant pour origine le radiation damping (non étudié ici) aurait une vitesse de croissance initiale dépendant quadratiquement de F_{dip} ; dans ce cas on peut penser qu'au bout d'un temps donné, le rapport d'amplitude entre l'inhomogénéité et l'aimantation initiale croît avec F_{dip} , et donc que l'angle seuil diminue avec F_{dip} . Mais ce raisonnement n'est que qualitatif et reste à prouver par des modèles.

Enfin, ce type de comportement à angle seuil est également à rapprocher du comportement obtenu pour les tubes en U de xénon décrits au chapitre 2, section II.3, figure II.14 par exemple. Là encore, on a pu observer que l'angle seuil diminue lorsque F_{dip} augmente.

Bilan

Nous avons ainsi pu étudier des films plats modélisés, dans le cadre du modèle dynamique, par un échantillon à bords monocouches dans une cellule légèrement plus grande que l'échantillon. La validité d'un tel modèle est discutable, car nous avons prouvé que, dans ces conditions, l'influence des répliques reste importante et que les écarts entre sites consécutifs deviennent vite important sur les bords de l'échantillon. Nous en avons conclu qu'un pas de discrétisation plus fin, et un rapport de taille entre cellule et échantillon plus grand sont

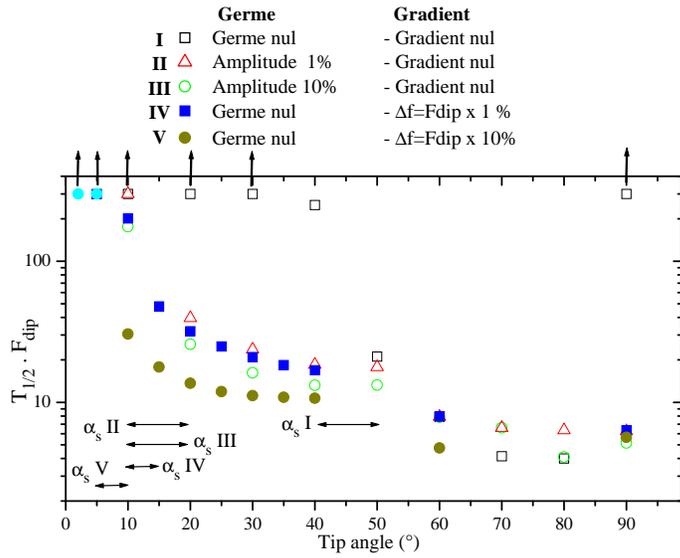


FIG. V.29 – Graphe récapitulant les différents temps de demi-vie observés pour le modèle en fonction de l'angle de basculement pour diverses conditions initiales d'aimantation et d'inhomogénéités du champ statique. Devant les fortes variations des temps de vie pour de faibles variations de l'angle de basculement, on peut considérer que la dynamique est caractérisée par un angle seuil α_s qui dépend des conditions initiales (*cf.* texte). Les flèches verticales indiquent une absence de chute de la FID pour $t \cdot F_{dip} > 300$.

nécessaires pour garantir la valeur quantitative du modèle ; ceci est difficilement accessible avec des moyens informatiques limités. Malgré ces constatations, nous avons étudié la dynamique de tels systèmes et nous avons dégagé des traits marquants qui s'approchent qualitativement de ce qui est observé expérimentalement : le comportement des temps de vie du signal RMN simulé présente de grandes variations en fonction de l'angle initial de basculement, et des conditions de l'aimantation initiale et du champ magnétique statique. Il est possible de caractériser ces variations en fonction de l'angle α (pour une condition donnée d'aimantation et de champ magnétique) par un angle seuil α_s . Lorsque α passe d'une valeur légèrement inférieure à α_s (typiquement 5 degrés en dessous) à une valeur largement supérieure (5° au-dessus), le temps de demi-vie est divisé par 10.

Nous avons donc présenté quelques résultats marquants obtenus grâce à la modélisation de films plats par un modèle à *répliques*. Certes, nous avons vu que ces modèles sont utilisés ici au-delà de leur stricte limite de validité, afin de permettre des calculs raisonnables. Ils fournissent malgré tout une palette de comportements dynamiques correspondant tout à fait à ceux observés expérimentalement (en fonction de l'angle de basculement, de la fréquence dipolaire et du gradient). Ils fournissent en particulier le bon ordre de grandeur pour la disparition des signaux transverses, bien trop rapides pour être attribués à la diffusion. Néanmoins, une caractéristique importante des signaux expérimentaux à petit angle est leur décroissance exponentielle, que les modèles, sans doute abusivement utilisés, échouent pour l'instant à reproduire.

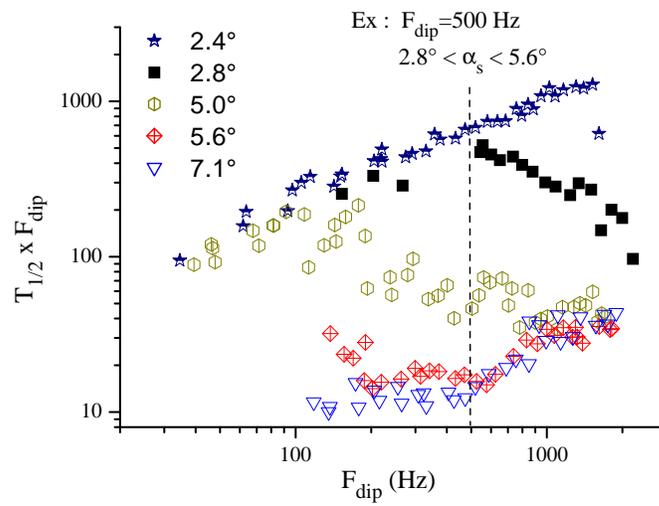


FIG. V.30 – Temps de demi-vie observés dans des expériences sur des films d’hélium 3 polarisé. Là encore les fortes des temps de vie incitent à caractériser la dynamique par un angle seuil, qui augmente lorsque F_{dip} diminue.

Conclusion

Nous avons étudié au cours de cette thèse divers aspects des effets du champ dipolaire sur la dynamique de l'aimantation dans les liquides hyperpolarisés. Ce travail a été effectué dans un double objectif. Le premier objectif consistait en l'observation par RMN d'effets dynamiques dans des tubes en U de xénon liquide hyperpolarisé ; cette étude était motivée par la validation de l'origine purement dipolaire des effets dynamiques observés dans des tubes en U d'hélium liquide hyperpolarisé ainsi que par l'intérêt d'observer ces effets dans un milieu où la diffusion est bien inférieure. Le deuxième objectif visait à réaliser une modélisation de divers systèmes expérimentaux dans lesquels des effets des champs dipolaires ont été observés, afin d'améliorer la compréhension détaillée de ces effets.

Nous avons donc réalisé un système expérimental permettant l'obtention et l'étude par RMN d'échantillons liquides de xénon 129 hyperpolarisé. Cette étude a permis de mettre en évidence des comportements marquants de la dynamique de l'aimantation, comportements proches des résultats obtenus dans des tubes en U d'hélium polarisé. Nous avons ainsi confirmé l'origine purement dipolaire des effets observés dans l'hélium ; de plus nous avons démontré que la diffusion de l'aimantation ne peut être seule responsable des résultats observés. Les effets dynamiques que nous avons observés sont essentiellement de deux natures. Les spectres RMN obtenus présentent des caractéristiques très particulières, déjà observées dans l'hélium, et qui ont été rassemblées sous le terme générique de spectral clustering. A petit angle de basculement, ces spectres sont constitués de plusieurs raies fines et bien résolues. Les positions de ces raies sont bien reproduites par un modèle développé pour des tubes en U. D'autre part nous avons montré une bonne résistance de cette structure de modes aux gradients de champ appliqué.

En plus d'une comparaison avec les tubes en U d'hélium polarisé, nous avons mis en évidence des faits nouveaux dans les temps de vie de différentes composantes du signal RMN, dont certains ont pu également être observés dans d'autres systèmes hyperpolarisés. Nous avons obtenu des évolutions temporelles complexes et de grandes variations des temps de vie avec l'angle de basculement, la densité d'aimantation et l'orientation relative des tubes en U et du champ magnétique appliqué. Nous avons dégagé une notion "d'angle seuil", de part et d'autre

duquel les temps de vie changent brutalement, à orientation de champ et densité d'aimantation donnée. Dans le cas d'angles de basculement de 90° , nous avons pu caractériser la décroissance de l'aimantation transverse comme résultant de la croissance exponentielle d'inhomogénéités, un trait de comportement que nous avons interprété comme résultant de l'existence d'instabilités.

Ainsi cette étude sur le xénon liquide hyperpolarisé a permis d'observer expérimentalement des effets très marquants des champs dipolaires ; grâce à la comparaison avec d'autres systèmes hyperpolarisés, nous avons pu mettre en évidence les effets génériques des comportements observés, spectral clustering et instabilités, effets que nous avons cherché à reproduire par des modélisations. Nous disposons en effet, en plus des résultats sur les tubes en U, de différentes données obtenues au laboratoire sur des échantillons sphériques de mélange ^4He - ^3He polarisé ainsi que des films cylindriques d' ^3He pur polarisé. Nous avons alors mis en oeuvre deux modèles génériques permettant d'améliorer notre compréhension globale des phénomènes liés aux champs dipolaires dans les liquides hyperpolarisés.

Le premier modèle est dit modèle *linéarisé*. Il s'inspire du modèle pour les tubes en U développé auparavant. Il consiste en une approximation aux petits angles de basculement et une discrétisation du système à considérer. Les équations obtenues sont alors linéaires et sont résolues par une recherche de modes propres de précession. Ces modèles ont été particulièrement satisfaisants pour la mise en évidence des effets de spectral clustering pour les films cylindriques hyperpolarisés : spectres constitués de raies fines, résistance aux gradients. Ils permettent de calculer des temps de vie qui s'avèrent cependant incompatibles avec les temps de vie expérimentaux. Quelques extensions de ces modèles ont été tentées pour reproduire des temps de vie adéquats, mais se sont avérées infructueuses.

Un autre type de modèle a été développé et utilisé avec succès. Il est dit modèle *à répliques*. Il consiste en la modélisation de la dynamique complète d'un système discret fini (une cellule élémentaire) soumis aux interactions dipolaires et répliqué dans tout l'espace par des conditions aux limites périodiques. Il est possible de modéliser des effets de bord en utilisant des cellules incomplètement remplies. Pour une cellule sans lacune, le modèle est bien adapté à la description d'un milieu infini polarisé. Dans le cas du milieu infini, les résultats du modèle *à répliques* se comparent précisément avec les résultats d'un modèle analytique pour les premiers temps de l'évolution, et permettent de prédire aussi les temps ultérieurs. Appliqué à des échantillons cubiques ou sphériques à bords, le modèle se compare avec succès aux expériences réalisées sur les échantillons sphériques de mélange ^4He - ^3He polarisé. En effet une croissance exponentielle est obtenue pour modèles et expériences, et les taux de croissance correspondants sont très proches. De plus le comportement du modèle en présence de gradient de champ appliqué illustre bien les comportement expérimentaux observés. En plus de l'évolution temporelle de

l'aimantation moyenne, le modèle donne accès à des cartes de l'aimantation, qui permettent d'élucider le comportement dynamique à l'origine des variations de l'aimantation transverse moyenne. Cette capacité à sonder la dynamique interne des échantillons est un atout majeur des modèles développés. Enfin nous avons appliqué le modèle *à répliques* aux modèles de films plats verticaux, et grâce à des modèles dont la validité est quelque peu discutable, nous avons pu reproduire qualitativement, de manière très satisfaisante, le comportement expérimental des temps de vie avec l'angle de basculement dans un film cylindrique de liquide hyperpolarisé.

Différentes extensions à ces études sont possibles. La question d'une méthode permettant d'obtenir des temps de vie finis satisfaisants dans le cas du modèle *linéarisé* reste entière. Pour le modèle *à répliques*, on a pu voir que pour certains paramètres envisagés, il n'avait pas été possible de s'affranchir de l'influence des répliques, ou de garantir la validité des résultats obtenus. Ceci nécessite la prise en compte d'échantillons de taille plus importante, possible techniquement, mais nécessitant des moyens de calculs plus importants. L'étude d'échantillons discrets de forme sphérique a été amorcée, mais pourrait là-encore être reconduite avec un pas de discrétisation plus fin. Il est à noter de plus que ce modèle *à répliques* est mal adapté à la modélisation d'un tube en U, car cette forme s'inscrit mal dans une cellule parallélépipédique, ainsi une modélisation prenant en compte la dynamique complète d'un tube en U reste à réaliser.

D'autre part, l'étude que nous avons présentée s'est concentrée sur les couplages dipolaires seuls ou en présence d'inhomogénéités de champ magnétique, mais les perspectives d'extension de nos modèles à des systèmes plus riches sont nombreuses. Le modèle *à répliques* est bien adapté à la prise en compte de certaines autres contributions à l'évolution de l'aimantation, comme par exemples le radiation damping, ou la diffusion. Il permet de plus la simulation de toute séquence RMN, c'est-à-dire des modifications extérieures de l'aimantation pendant l'évolution. En plus de toutes ces contributions à l'évolution, dont l'origine est purement classique, on peut s'intéresser à la dynamique sous l'effet combiné des couplages dipolaires et d'autres termes non linéaires, d'origine quantique, comme par exemple celui de l'équation de Leggett-Rice ou de la précession anormale dans l'hélium 3 superfluide. Enfin une confrontation des phénomènes d'instabilités observées avec l'étude d'instabilités dans d'autres systèmes non-linéaires pourrait s'avérer particulièrement enrichissante.

Nous concluons en soulignant que ce travail a permis de mettre en évidence le caractère original et complexe des phénomènes engendrés par les champs dipolaires dans des échantillons de liquide hyperpolarisé. Conformément aux objectifs avancés, des expériences sont venues enrichir le corpus de données expérimentales sur les effets des interactions dipolaires dans les liquides hyperpolarisés ; des modélisations ont été conduites pour améliorer notre compréhension des phénomènes observés de spectral clustering et d'instabilités.

Bibliographie

- [1] G. Deville, M. Bernier, and J. M. Delrieux, *Phys. Rev. B* **19**, 5666 (1979).
- [2] D. Einzel, G. Eska, and Y. Hirayoshi, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2312 (1984).
- [3] R. Bowtell, R. W. Bowley, and P. Glover, *J. Magn. Reson.* **88**, 643 (1990).
- [4] J. R. Owers-Bradley, O. Buu, C. J. Mc Gloin, R. M. Bowley, and R. König *Physica B* **284**, 190 (2000).
- [5] M.V. Romalis and M.P. Ledbetter, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 067601 (2001).
- [6] N. Piegay, Thèse de doctorat de l'Université Paris 6 (2002).
- [7] T. Matsushita, R. Nomura, H.H. Hensley, H. Shiga, and T. Mizusaki, *J. Low Temp. Phys.* **105** 67 (1996).
- [8] T. Matsushita, S. Kuretake, T. Mamiya, *J. Low Temp. Phys.* **126** 33 (2002).
- [9] D. Candela, M.H. Hayden, and P.-J. Nacher, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2587 (1994).
- [10] P.-J. Nacher and E. Stolz, *J. Low. Temp. Phys.* **101**, 311 (1995).
- [11] E. Stolz, Thèse de doctorat de l'Université Paris 6 (1996).
- [12] E. Stolz, J. Tannenhauser, and P.-J. Nacher, *J. Low. Temp. Phys.* **101**, 839 (1995).
- [13] J. Jeener, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1772 (1999).
- [14] A. J. Leggett, M. J. Rice, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 586 (1968).
- [15] B. Villard, P.-J. Nacher, and G. Tastevin, *Physica B* **80**, 284-288 (2000).
- [16] B. Villard, Thèse de doctorat de l'Université Paris 6 (2000).
- [17] P. J. Nacher, G. Tastevin, B. Villard, N. Piegay, F. Marion and K. Sauer, *J. Low Temp. Phys* **121**, 743 (2000).
- [18] P. J. Nacher, E. Stolz, and G. Tastevin, *Czech. J. Phys.* **46**, 3025 (1996).
- [19] T. Enss, S. Ahn, and W. S. Warren *Chem. Phys. Lett.* **305**, 101 (1999).
- [20] K. L. Sauer, R. J. Fitzgerald, and W. Happer, *Phys. Rev. A* **59**, R1746 (1999).

- [21] R. L. Steever and H. Y. Carr, *Phys. Rev.* **121**, 20 (1961).
- [22] E. R. Hunt and H. Y. Carr, *Phys. Rev.* **130**, 2302 (1963).
- [23] M.-A. Bouchiat and J. Brossel, *Phys. Rev.* **147**, 41 (1966).
- [24] X. Zheng, E. Miron, W. A. Van Wijngaarden, D. Schreiber, and W. Happer, *Phys. Lett.* **96A**, 1991 (1983).
- [25] S. R. Breeze, S. Lang, I. Moudrakovski, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, B. Simard, and G. Santyr, *J. Appl. Phys.* **86**, 4040 (1999).
- [26] S. R. Breeze, S. Lang, I. Moudrakovski, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, G. Santyr, B. Simard, and I. Zuger, *J. Appl. Phys.* **87**, 8013 (2000).
- [27] Karen Sauer, Ph.D. thesis, Princeton University (1998).
- [28] B. Driehuys, G. D. Cates, and W. Happer, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4943 (1995).
- [29] J. N. Zerger, M.J. Lim, K. P. Coulter, and T.E. Chupp, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1798 (2000).
- [30] I. A. Nelson, B. Chann, and T. G. Walker, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1356 (2000).
- [31] M.A. Bouchiat, T. R. Carver, and C. M. Varnum, *Phys. Rev. Lett.* **5**, 373 (1960).
- [32] B.C. Grover, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 391 (1978).
- [33] M. S. Rosen, T. E. Chupp, K. P. Coulter, and R. C. Welsh, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 1546 (1999).
- [34] B. Driehuys, G. D. Cates, E. Miron, K. Sauer, D. K. Walter, and W. Happer, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1668 (1996).
- [35] G. D. Cates, R. J. Fitzgerald, A. S. Barton, P. Bogorad, M. Gatzke, N. R. Newbury, and B. Saam, *Phys. Rev. A* **45**, 4631 (1992).
- [36] R.E. Randeau, *J. Chem. Eng. Data* **11**, 124 (1966).
- [37] V. A. Rabinovitch *et al.*, *Thermophysical Properties of Neon, Argon, Krypton and Xenon* (Hemisphere Publishing Corporation, Washington, 1998).
- [38] M. Gatzke, G. D. Cates, B. Driehuys, D. Fox, W. Happer, and B. Saam, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 690 (1993).
- [39] A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism* (Oxford Science Publications, 1961).
- [40] D. Canet, *La RMN. Concepts et méthodes* Interéditions, Paris, 1991)
- [41] V. Lefevre-Seguin, P.-J. Nacher, and F. Laloë, *J. Physique* **43**, 737 (1982).
- [42] E. Fukushima and S. B. W. Roeder, *Experimental Pulse NMR - A Nuts and Bolts Approach* (Perseus Books 1981).

- [43] J. H. Moore, C. C. Davis, and M. A. Coplan, *Building Scientific Apparatus* (Second edition, Addison-Wesley, 1989).
- [44] G. Tastevin, Thèse de doctorat de l'Université Paris 6 (1987).
- [45] E. Courtade, Thèse de doctorat de l'Université Paris 11 (2001).
- [46] P. Broekaert and J. Jeener, *J. Magn. Reson. A* **113**, 60 (1995).
- [47] A. Louis-Joseph, D. Abergel, and J.-Y. Lallemand *J. Biomol. NMR* **5**, 212 (1995).
- [48] K. L. Sauer, F. Marion, P.-J. Nacher, and G. Tastevin, *Phys. Rev. B* **63**, 184427 (2001).
- [49] J. Jeener. Collective Effects in Liquid NMR : Dipolar Field and Radiation Damping, pages -, in Grant and Harris [55] (2001, à paraître).
- [50] Y. Y. Lin, N. Lisitza, S. D. Ahn, and W. S. Warren, *Science* **290**, 5489 (2000).
- [51] J. Jeener, *J. Chem. Phys.* **116**, 8439 (2002).
- [52] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, *Numerical Recipes in C, 2nd ed.*, (Cambridge Press, New York, 1992).
- [53] P. J. Nacher, F. Marion, B. Villard, and G. Tastevin, *J. Low Temp. Phys.* **126**, 85 (2002).
- [54] P. J. Nacher, N. Piegay, F. Marion, and G. Tastevin, *J. Low Temp. Phys.* **126**, 145 (2002).
- [55] D. M. Grant and R. K. Harris, editors, *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance, Supplement*, (Wiley, 2001, à paraître).
- [56] G. Tastevin, P.J. Nacher, L. Wiesenfeld, M. Leduc, and F. Laloë, *J. Physique* **49**, 1 (1988).
- [57] T.G. Walker and W. Happer, *Rev. Mod. Phys.* **69**, 629 (1997).