



**HAL**  
open science

# Etude de l'interface oxyde-solution par relaxométrie RMN Application à la synthèse de nanoparticules catalytiques

Pierre Flauder

► **To cite this version:**

Pierre Flauder. Etude de l'interface oxyde-solution par relaxométrie RMN Application à la synthèse de nanoparticules catalytiques. Physique [physics]. Ecole normale supérieure de lyon - ENS LYON, 2007. Français. NNT: . tel-00167868

**HAL Id: tel-00167868**

**<https://theses.hal.science/tel-00167868>**

Submitted on 23 Aug 2007

**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.

Numéro d'ordre : 405

Numéro attribué par la bibliothèque : 07ENSL0 405

# THÈSE

*en vue d'obtenir le grade de*

**Docteur de l'École Normale Supérieure de Lyon**

spécialité : Chimie

Laboratoire de l'Institut Français du Pétrole

École Doctorale de Chimie

*présentée et soutenue publiquement le 24 mai 2007 par*

**Pierre FLAUDER**

---

## Étude de l'interface oxyde-solution par relaxométrie RMN Application à la synthèse de nanoparticules catalytiques

---

*Directeur de thèse :* Monsieur Henri VAN DAMME

*Après avis de :* Monsieur Jean-François LAMBERT *Membre/Rapporteur*  
Monsieur Pierre LEVITZ *Membre/Rapporteur*

*Devant la commission d'examen formée de :*

Monsieur Bernard CASTAING	<i>Président</i>
Monsieur Jean-François LAMBERT	<i>Membre/Rapporteur</i>
Monsieur Jean-Baptiste LEBLOND	<i>Membre</i>
Monsieur Pierre LEVITZ	<i>Membre/Rapporteur</i>
Monsieur Henri VAN DAMME	<i>Membre</i>



# Remerciements

Initiée par Pierre Beccat, Fanny Tihay et Loïc Barré, et sous la direction de Henri Van Damme, cette thèse de l'École Normale Supérieure de Lyon s'est intégralement déroulée au sein de l'Institut Français du Pétrole. La première année s'est passée sur le site de Rueil-Malmaison (Hauts de Seine) dans la direction Chimie et Physico-chimie appliquées, dirigée par Jacques Jarrin que je remercie de m'avoir accueilli au sein de sa division. Durant cette année, huit mois exactement, la technique et la méthodologie de caractérisation des nanoparticules par relaxométrie a été mise au point sous la direction de Loïc Barré, promoteur IFP de cette thèse. Ensuite cette technique fut transférée sur le site de Solaize (Rhône) dans la direction Physique et Analyse, dirigée par Pierre Beccat et Thierry Becue ensuite que je tiens à remercier aussi pour leur accueil. Les applications à des cinétiques de productions de particules catalytiques mais aussi à des supports de catalyseurs types alumine ont été menées sous la direction de Fanny Tihay (deuxième promoteur IFP), en étroite collaboration avec les équipes de la direction Catalyse et Séparation, notamment Lars Fischer pour les synthèses de catalyseurs au palladium et Renaud Revel pour la production d'alumine, l'une des applications industrielles sortant du cadre de la thèse.

Cette thèse était accompagnée d'un monitorat effectué au centre de préparation à l'agrégation de Physique à l'École Normale Supérieure de Lyon. D'ailleurs, je tiens à remercier Peter Holdsworth de m'avoir sollicité pour ce poste ; ainsi qu'Hervé Gayvallet, responsable de la préparation à l'agrégation de physique, de m'avoir accordé une certaine souplesse dans mon emploi du temps, notamment lors de la première année où j'étais localisé sur le site de Rueil-Malmaison. À ce propos, je tiens à remercier tout particulièrement Pierre Beccat pour le bon déroulement général de la thèse, mais aussi pour avoir permis que mes activités d'enseignement se déroulent dans les meilleures conditions.

Pour l'accomplissement de ce travail, je tiens à remercier toutes les personnes y ayant contribué de près ou de loin. Que celles et ceux oubliés dans ces quelques lignes m'en excusent.

Je tiens à remercier toutes les personnes des laboratoires d'accueil du département de Chimie et Physico-chimie des Fluides Complexes, à commencer par son chef : Thierry Palermo. Pour m'avoir accueilli, bien sûr, mais aussi pour s'être intéressé, même de loin, à mon travail et pour être venu me supporter lors de la soutenance, signes de qualités parfois trop rares à ces fonctions. Je pense aussi à Anne Morisset et Émilie Colombel pour m'avoir passé mes échantillons dans l'appareil lorsque j'en étais trop éloigné.

Concernant mon séjour à Solaize, je remercie toutes les personnes des divisions Physique et Analyses et Catalyse et Séparation que j'ai côtoyées pour leur sympathie et leur accueil. Je pense à Carine Petit-Clair pour m'avoir initié à la préparation des catalyseurs ; ainsi que Frédéric Portejoie et Carine Chollet pour m'avoir laissé graviter sur leurs paillasses. Je remercie Fanny Tihay pour m'avoir supporté lorsque j'étais à Solaize et pour m'avoir laissé une grande autonomie dans mes actions de recherches. Je lui rend hommage pour toutes ses relectures minutieuses de mon manuscrit : des passages les plus lourds grammaticalement aux plus étranges scientifiquement. Enfin une pensée pour Jamila Hamdi, secrétaire exemplaire et bienveillante, qui a toujours su démêler les situations invraisemblables que nous réserve l'administration.

À chaque thèse son directeur, pour ma part je tiens à saluer le soutien d'Henri au mouvement de l'indépendance des thésards dont je suis l'un des plus fervents militants. Quoiqu'il puisse en dire son aide fut très précieuse car sa grande expérience dans les domaines les plus variés m'ont évité des heures de bibliographie (inutile?), et son aval sur mes choix d'axes de recherche a plus de valeur à mes yeux qu'un bon résultat d'expérience.

À chaque soutenance son jury, à commencer par les rapporteurs : Pierre Levitz et Jean-François Lambert, que je tiens à saluer et à remercier pour leur lecture fouillée et critique du manuscrit. Le caractère pluridisciplinaire que présente cette thèse ne leur a pas rendu la tâche facile, pour autant leurs commentaires furent des plus pertinents et leur vision, propre à leur discipline, des plus éclairée. Je tiens à souligner la sagacité de Jean-François Lambert et aussi sa tolérance vis-à-vis des écueils du manuscrit, concernant l'aspect *catalyse*, que l'application industrielle oblige parfois. Il ne m'en a pas tenu rigueur et je l'en remercie. Je tiens aussi à remercier Pierre Levitz, pour ses critiques presque toujours justifiées et parfois caustiques, qui font partie du *jeu scientifique* comme il aime à le dire, je partage totalement son opinion à ce sujet : à vaincre sans péril, on triomphe sans gloire...

Je tiens à remercier Bernard Castaing, président du jury, d'avoir accepté de prendre de son temps pour juger mon travail ; ainsi que Jean-Baptiste Leblond d'avoir lui aussi accepté de juger un travail un peu éloigné de ses domaines de prédilection. Leurs commentaires furent des plus constructifs et leurs avis très précieux.

C'est aussi l'occasion de remercier tous ceux qui n'ont pas du tout participé à cette thèse et notamment Raphaël Mesnier avec qui j'ai partagé mon bureau à Solaize. On pourrait aller jusqu'à dire qu'il nuisait à mes travaux mais que de franches rigolades...

À Didier Frot pour tout ce qu'il a fait pour ma thèse et ses alentours, pour notre collaboration passée et future.

Enfin un grand merci à Loïc Barré, pour m'avoir supporté pendant trois ans. Je garde le meilleur souvenir de nos conversations interminables et de nos réflexions scientifiques. Je salue sa grande expérience et son sens physique mais aussi sa sympathie et sa bonne humeur. Ce fut toujours agréable de venir travailler avec lui au quotidien. Puisse l'avenir nous donner l'occasion de travailler à nouveau ensemble.

À tous mes amis,  
à toute ma famille,  
à Maman,  
à Carole.

# Nomenclature

- $\Delta B_0$  Largeur de distribution du champ magnétique  $\vec{B}_0$ , page 17
- $\eta$  Viscosité cinématique
- $\hbar = h/2\pi$  Constante de Planck réduite :  $h = 6,62.10^{-34}$  J.s, page 7
- $i$   $i$  complexe  $i = e^{i\pi/2}$
- $|\psi\rangle$  Fonction d'onde  $\psi$
- $\rho$  Opérateur densité, page 11
- A** Opérateur d'observable
- B** Opérateur champ magnétique
- H** Opérateur Hamiltonien
- I, S** Opérateur moment cinétique de spin
- $\tau_A, \tau_B$  Temps caractéristique de séjour sur le site  $A$  (respectivement  $B$ )
- $\tau_{CP}$  Interpulse
- $\text{tr}(\mathbf{A})$  Trace de l'opérateur **A**
- $\vec{\nabla}$  Opérateur différentiel Nabra :  $\nabla = \overrightarrow{\text{grad}} \cdot \vec{r}$
- $\vec{\mu}$  Moment magnétique dipolaire, page 7
- $\vec{B}$  Vecteur champ magnétique, page 7
- $\vec{H}$  Vecteur induction magnétique
- $\vec{I}, \vec{S}$  Moment cinétique de spin
- $W_{-\rightarrow+}$  Probabilités par unité de temps de transition entre les états  $-$  et  $+$
- $W_{+\rightarrow-}$  Probabilités par unité de temps de transition entre les états  $+$  et  $-$
- $E_{\pm}$  Niveaux énergétiques de spins, page 10
- $k_A, k_B$  Constante d'équilibre
- $k_B$  Constante de Boltzmann  $k_B = 1,380650310^{-23}$  J.K $^{-1}$
- $m$  Moment magnétique de spin
- $P_A, P_B$  Proportion de l'entité  $A$  (respectivement  $B$ )
- $T$  Température absolue en Kelvin
- $T_1$  Temps de relaxation spin-réseau, page 15
- $T_2$  Temps de relaxation spin-spin, page 15

---

$T_2^*$	Temps caractéristique de la disparition de l'aimantation transverse, page 16
$T_2^\dagger$	Temps caractéristique de la disparition de l'aimantation transverse due aux autres effets que le couplage spin-spin, page 16
$\gamma$	Rapport gyromagnétique, page 7
$(\frac{\pi}{2})_x$	Pulse d'angle $\pi/2$ sur la phase $x$

# Table des matières

## CHAPITRE I

<b>Éléments de Résonance Magnétique Nucléaire</b>	<b>6</b>
I. Introduction . . . . .	7
II. Description de l'interaction matière rayonnement . . . . .	8
1. Description classique . . . . .	8
2. Description quantique . . . . .	11
III. Équation phénoménologiques de Bloch . . . . .	14
1. Introduction . . . . .	14
2. Aspect thermodynamique - Temps de relaxation $T_1$ . . . . .	15
3. Couplage spin-spin - Temps de relaxation $T_2$ . . . . .	16
IV. Temps de relaxation et RMN pulsée . . . . .	18
1. Introduction . . . . .	18
2. Mise au point de la méthode de mesure . . . . .	19
3. Free Induction Decay . . . . .	19
4. Mesure de temps de relaxation - $T_1$ . . . . .	21
5. Mesure du temps de relaxation $T_2$ - Échos de spin . . . . .	21
V. Relaxométrie RMN et systèmes physico-chimiques complexes . . . . .	24
1. Introduction . . . . .	24
2. Échange chimique entre sites équivalents . . . . .	25
3. Expression générale de la dépendance de $T_2$ à $\tau_{CP}$ . . . . .	29
4. Relaxométrie de systèmes multiphasiques . . . . .	32
5. Le temps de relaxation : une grandeur intrinsèque . . . . .	37
6. Conclusion . . . . .	38
VI. Conclusion du chapitre . . . . .	41
Références . . . . .	41

## CHAPITRE II

<b>Inversion de la transformée de Laplace numérique</b>	<b>44</b>
I. Introduction . . . . .	45
1. Généralités . . . . .	45
2. État de l'art . . . . .	45
3. Présentation du problème . . . . .	46
4. Hypothèses et notations . . . . .	46
II. CONTIN . . . . .	48
1. Présentation . . . . .	48
2. Effet de grille . . . . .	49
3. Influence du bruit - Rôle de la qualité de la grille . . . . .	50
4. Influence du régulariseur . . . . .	54
5. Conclusion sur l'utilisation de CONTIN . . . . .	54
III. Algorithme Z-Padé/SVD . . . . .	55
1. Introduction . . . . .	55
2. Approximants de Padé . . . . .	57
3. Algorithme de Prony . . . . .	59
4. <i>Singular Value Decomposition</i> . . . . .	61
IV. Comparaison des algorithmes . . . . .	65
1. Distribution discrète : comparaison entre Prony et Z-Padé/SVD . . . . .	65
2. Simulation d'une distribution continue . . . . .	65
V. Conclusion . . . . .	67
Références . . . . .	69

## CHAPITRE III

<b>Étude de l'interface oxyde solution par relaxométrie RMN</b>	<b>72</b>
I. Introduction . . . . .	73
II. Systèmes modèles : Ludox <sup>®</sup> . . . . .	73
1. Généralités . . . . .	73
2. Surface des oxydes . . . . .	73
3. Influence des paramètres physico-chimiques . . . . .	74



4.	Propriétés physico-chimiques des Ludox®	74
III.	Modélisation du système	75
1.	Couche de solvation	75
2.	Analyse par relaxométrie	76
3.	Analyses préliminaires	78
IV.	Validation expérimentale du modèle	79
1.	Échange rapide	79
2.	Analyse de la surface	80
3.	Des sols aux poudres hydratées	83
4.	Étude en température	85
V.	Étude de la charge de surface	91
1.	Introduction	91
2.	Agrégation compacte	91
3.	Influence de la force ionique - Agrégation et gels	93
4.	Influence du pH	99
VI.	Influence de la pollution	102
VII.	Conclusion	103
	Références	103

## CHAPITRE IV

	<b>Applications : synthèse de nano-particules d'oxydes de Palladium</b>	<b>106</b>
I.	Introduction	107
1.	Généralités	107
2.	Protocole expérimental	107
3.	Paramètres de synthèse	108
II.	Application des techniques d'analyse par relaxométrie	108
1.	Introduction	108
2.	Analyse de la surface	108
3.	Loi de dilution	108
4.	Influence du pH	110
III.	Expériences préliminaires	111
1.	Analyse par SAXS	111
2.	Expérience initiale de relaxométrie RMN	115
IV.	Modèle de croissance	117
1.	Mesures et observables	117
2.	Modèle de germination et loi phénoménologique	117
3.	Modèle de Prout et Tompkins	118
4.	Efficacité du modèle	120
5.	Influence des paramètres	122
V.	Étape de floculation-sédimentation	124
1.	Introduction	124
2.	Floculation-sédimentation	124
3.	Synérèse	124
4.	Synérèse en cours de synthèse	126
5.	Structure des floes	128
VI.	Description de la synthèse	130
1.	Paramètres du système	130
2.	Détermination de $k_d$ et $E_r$ par décorrélation	130
3.	Détermination de $k_{d,0}$ par régression multilinéaire	132
4.	Conclusion	132
VII.	Nombre maximum de germes et quantité de particules créées	132
1.	Étude de $t_i$	132
2.	Quantité de particules formées	133
3.	Relation entre quantité de particule formées et germes initialement présents	133
4.	Conclusion	135
VIII.	Conclusion du chapitre	135
	Références	135

## ANNEXE A

	<b>Éléments de RMN</b>	<b>138</b>
I.	Tableau des caractéristiques des éléments importants en RMN	139
II.	Aspects pratiques de la RMN	139
1.	Création d'un champ magnétique tournant HF	140
2.	Schéma global de l'appareil de RMN	140
3.	Fonctionnement général - RMN pulsée	141
III.	Mesure des temps de relaxation	141
1.	Les différents pulses	141
2.	Calibration	141
3.	Écho solide	143
4.	Mesure de temps de relaxation - $T_1$	144
IV.	Mise au point de la méthode de mesure par CPMG	146
1.	Généralités sur les acquisitions en RMN	146
2.	Influence de la température	146

3.	Influence du paramètre inter-écho . . . . .	147
4.	Conclusion sur la méthode de mesure . . . . .	151
	Références . . . . .	153

## ANNEXE B

<b>Compléments sur la transformée en Z et les approximants de Padé</b>	<b>154</b>
--	------------

I.	Transformée en Z et Transformée de Laplace . . . . .	155
1.	Introduction . . . . .	155
2.	Remarques complémentaires . . . . .	155
II.	Les approximants de Padé . . . . .	156
1.	Introduction et notations . . . . .	156
2.	Les approximants de type-Padé . . . . .	157
3.	Les approximants de Padé . . . . .	157
4.	Généralisation . . . . .	157
III.	Les prédicteurs linéaires . . . . .	158
1.	Introduction et définitions . . . . .	158
2.	Application aux propriétés du signal . . . . .	159
3.	Analogie avec les approximants de Padé . . . . .	160
IV.	Tableaux de résultats des exemples du chapitre 2 . . . . .	161
	Références . . . . .	164

<b>Table des figures</b>	<b>165</b>
--------------------------	------------

# Introduction

## Contexte économique et enjeu industriel

La raréfaction des ressources fossiles et les changements de la demande mondiale obligent les industries pétrolières à optimiser les processus de raffinage afin de convertir les coupes<sup>1</sup> de produits lourds vers des coupes plus légères à plus hautes valeurs ajoutées utilisées essentiellement dans le transport et la pétrochimie.

La demande pétrolière de l'OCDE<sup>2</sup> en produits lourds est passée de 45.9% (% poids) en 1970 à 11% en 2002, essentiellement au profit de produits intermédiaires (Kérosène, carburéacteurs, gasoil et fuel domestique) qui sont passés de 35.5% à 59% dans cette même période. Cette variation de la demande se retrouve aussi à l'échelle mondiale, puisque sur les mêmes indicateurs, la demande en produits lourds était de 40.5% en 1973 et est estimée à 15% pour 2010. Cette tendance est à imputer aux politiques économiques et énergétiques des grandes puissances visant à s'assurer une indépendance vis-à-vis du pétrole en diversifiant les ressources utilisées, réduisant ainsi la consommation de produits lourds destinés aux centrales thermiques.

Face à ces changements du profil de la consommation et à la raréfaction des ressources, l'enjeu industriel de la conversion de produits lourds ou de moins bonne qualité en produits légers et/ou à indice d'octane élevé (forte valeur ajoutée) semble évident. Cette conversion est un des axes de recherche de l'Institut Français du Pétrole dans le domaine du raffinage et plus précisément de la catalyse.

Les différentes transformations que subissent les produits pétroliers lors du processus de raffinage, conduit à des hydrocarbures insaturés tel que les dioléfines<sup>3</sup> ou alkénylaromatiques<sup>4</sup>. Ces produits intermédiaires de la chaîne de raffinage ont plusieurs inconvénients dont celui de polymériser, engendrant la perte de produits de plus grande valeur, transformés en gommages qui encrassent les catalyseurs. Cependant il faut éviter que l'hydrogénation de ces molécules ne soit totale afin de ne pas diminuer l'indice d'octane des produits.

Pour cela, on a recours à l'hydrogénation sélective permettant de réduire considérablement le taux de gommages potentielles (plus de 99%) et d'améliorer sensiblement la stabilité à la polymérisation (diminution de la période d'induction, voir tableau ci-après). Cette réaction d'hydrogénation sélective se fait à l'aide de catalyseurs au nickel ou au palladium. Le palladium est plus réactif mais aussi plus cher et plus sensible aux polluants contenus dans la charge. La réaction de catalyse est hétérogène, aussi la nécessité d'augmenter la surface de contact à masse de palladium donnée est d'autant plus cruciale que ce métal est très coûteux (935 €/kg le 28 mars 2007).

---

<sup>1</sup>Une coupe pétrolière est définie comme une fraction de produit délimitée par deux températures de distillation

<sup>2</sup>L'autoconsommation du raffinage est exclue. Source : Comité Professionnel du Pétrole. (OCDE = Organisation de coopération et de développement économiques).

<sup>3</sup>Diène, dioléfine : hydrocarbure diéthylénique.

<sup>4</sup>Cycle benzénique avec chaîne alkyle

Caractéristiques	Charge	Produits
MAV <sup>a</sup>	150	3
IBr <sup>b</sup>	80	60
Paraffines	11% masse	13 % masse
Aromatiques	60% masse	60% masse
Période d'induction <sup>c</sup> (min)	50	480
Gommes potentielles	9000	15
Gommes actuelles <sup>d</sup>	30	≤ 2
Diminution du RON <sup>e</sup>		≤ 1

<sup>a</sup>Maleïc Anhydride Value : Dosage des dioléfines conjuguées par réaction de condensation de Diels Alder.

<sup>b</sup>Indice de brome : proportionnel à la teneur en oléfines, dioléfines conjuguées alkénylaromatiques, indènes.

<sup>c</sup>Quantifie la stabilité de l'essence à l'oxygène.

<sup>d</sup>Mesure du résidu non soluble dans le nC<sub>7</sub> après évaporation.

<sup>e</sup>RON (Research Octane Number) : mesure des propriétés antidétonantes.

En effet, le palladium est un métal précieux très rare. Dans la nature, on le trouve généralement en tant que platinoïde, lié à d'autres métaux tels que l'or, le nickel et le cuivre. La production de palladium est concentrée en Russie et en Afrique du Sud, créant une certaine instabilité concernant les prix et la fiabilité de l'offre. La volatilité du palladium est certes soumise aux déterminants économiques pour son rôle de métal industriel mais également par la loi du marché pour son aspect métal précieux. Ainsi pendant la période 1998-2002, la volatilité des prix du palladium (qui est un indicateur directe d'instabilité donc de risque) atteint 23%. Alors que, sur la même période les volatilités des prix de l'or et des prix du platine ne sont respectivement que de 3% et de 12%.

Cette volatilité du prix du palladium n'a finalement pas beaucoup d'influence sur les produits catalytiques fournis par l'industrie parapétrolière aux raffineurs, puisque l'usure des produits oblige à les renouveler : le palladium n'est finalement acheté qu'une seule fois par le raffineur et le fournisseur le récupérera en partie pour faire de nouveaux catalyseurs.

## Les nano-particules catalytiques : un objectif industriel

Afin d'accroître le plus possible la surface spécifique, il est nécessaire d'explorer les voies colloïdales de synthèses. Les particules produites étant de l'ordre du nanomètre, la surface spécifique pour le palladium est alors d'environ 300 m<sup>2</sup>/g. La voie colloïdale, dont cette thèse fait l'objet, passe par la production en solution de particules nanométriques d'oxyde de palladium qui seront ensuite réduites pour former du palladium métallique. Il existe des variantes de cette synthèse mais l'objectif de la thèse est d'étudier, en vue d'une optimisation, la synthèse par voie acide.

Un suivi temporel de la cinétique de production de particules est une étape indispensable pour l'optimisation, mais aussi pour la compréhension des processus physico-chimiques mis en jeu. Le système étant hétérogène et du fait qu'il y aura agrégation et séparation de phase, peu de techniques sont appropriées pour suivre ce genre de cinétique. En effet, l'utilisation de pH-mètre, conductimètre et spectromètre UV-Visible est inenvisageable tellement le milieu est « hostile » : pH très faible (inférieur à 1), force ionique élevée, forte hétérogénéité et sédimentation.

La diffusion de rayonnement que nous avons utilisé ne permet de caractériser que l'apparition des particules et leur taille, de détecter la présence d'agrégats et leur structure. Cependant la résolution temporelle est insuffisante pour caractériser la cinétique de production de particules. La relaxométrie RMN est apparue, à la suite de tests préliminaires, comme une technique d'investigation adéquate. Avec une résolution temporelle de l'ordre de la minute, elle permet d'explorer cette cinétique sur une large gamme de paramètres sans être invasive<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>On ne dénature pas le système en le sondant avec un prélèvement.

## L'interface oxyde-solution : une étude préliminaire indispensable

Les caractéristiques du système à étudier mises en jeu par la relaxométrie RMN résident dans le caractère « lié » des molécules d'eau adsorbées en surface des oxydes. Cette propriété utilisée pour la mesure de taille de pore fut à l'initiative de l'application de la relaxométrie RMN à la mesure de quantité de surface ou de taille de particules. Une étude détaillée de cette couche d'eau ainsi que l'influence des paramètres physico-chimiques tel que le pH et la force ionique sur cette dernière, sont des étapes indispensables pour une bonne utilisation de cette technique sur le système de nano-particules d'oxyde de palladium.

Bien entendu, il est nécessaire d'éprouver cette technique sur des systèmes connus et d'en maîtriser les artefacts. Aussi les premiers travaux de cette thèse ont porté sur l'optimisation et la bonne maîtrise de la relaxométrie RMN sur des systèmes simples dans un premier temps, puis sur des systèmes hétérogènes pour se rapprocher de l'objectif industriel. Cette première étape de mise au point de l'utilisation d'un appareil de RMN bas-champ et des artefacts de mesures est l'un des piliers de toutes les recherches présentées ici. Néanmoins une étude exhaustive serait superflue et comme ceci n'est pas indispensable à la compréhension globale de la recherche menée, nous avons choisi de reporter toutes ces études en annexes ainsi le lecteur est invité à s'y reporter s'il désire obtenir des détails plus techniques. Par contre, nous détaillons particulièrement les aspects du magnétisme nucléaire et notamment pour les systèmes hétérogènes afin de prédire autant que possible l'expression des observables que nous mesurerons.

La relaxométrie RMN des systèmes hétérogènes nous amènera à étudier des signaux multiexponentiels, cet aspect de détermination des temps caractéristiques (temps de relaxation) contenus dans ces signaux est aussi un pilier de notre étude. La confiance que l'on pourra accorder aux modèles que nous serons amené à présenter repose sur la qualité du processus de détermination de ces temps de relaxation. Aussi un chapitre entier sera dédié à cette étude qui reste un défi mathématique majeur.

Une fois ces outils à disposition, il est nécessaire d'étudier l'interface oxyde-solution sur des systèmes connus. La silice colloïdale est apparue comme le système modèle approprié puisque elle a fait l'objet de bon nombre d'études, mais aussi parce qu'il est facile de s'en procurer sous forme stable et bien caractérisé. Cette étude de l'interface oxyde-solution par relaxométrie RMN est le développement majeur de cette thèse, son aboutissement a permis l'étude de la synthèse des nano-particules d'oxyde de palladium mais nous verrons que les possibilités de cette technique vont au-delà.

## Remarques préliminaires

Le caractère pluridisciplinaire des notions abordées, imposé par les objectifs de la thèse, nous a amené à présenter les résultats des travaux sous la forme la plus abordable possible. *Toutes les notions présentées ici sont indispensables à la compréhension des travaux effectués et les rappels introduisent toujours des résultats de recherche originaux. Les résultats de la littérature ne sont pas détaillés dès lors que nous les appliquons directement et qu'il n'y a pas eu de développement de notre part.*



<b>I. Introduction</b> . . . . .	<b>7</b>	a. Introduction . . . . .	21
<b>II. Description de l'interaction matière rayonnement</b>	<b>8</b>	b. Méthode de mesure . . . . .	21
1. Description classique . . . . .	8	c. Écho de Hahn . . . . .	22
a. Moment magnétique plongé dans un champ statique : précession de Larmor . . . . .	8	d. Séquence CPMG (Carr-Purcell et Meiboom-Gill) . . . . .	22
b. Quelques valeurs . . . . .	9	e. Effets diffusifs dans les séquences de Hahn et de Carr-Purcell et Meiboom-Gill . . . . .	23
c. Action d'un champ tournant . . . . .	9		
d. Analyse de la condition de résonance . . . . .	10	<b>V. Relaxométrie RMN et systèmes physico-chimiques complexes</b> . . . . .	<b>24</b>
2. Description quantique . . . . .	11	1. Introduction . . . . .	24
a. Introduction . . . . .	11	2. Échange chimique entre sites équivalents . . . . .	25
b. Description semi-classique . . . . .	11	a. Présentation . . . . .	25
c. Théorie de la perturbation . . . . .	12	b. Résultats généraux . . . . .	25
d. Confrontation des deux descriptions . . . . .	13	c. Interprétation . . . . .	27
<b>III. Équation phénoménologiques de Bloch</b> . . . . .	<b>14</b>	d. Analyse des résultats - Simulation . . . . .	27
1. Introduction . . . . .	14	e. Exemple expérimental . . . . .	28
2. Aspect thermodynamique - Temps de relaxation $T_1$ . . . . .	15	3. Expression générale de la dépendance de $T_2$ à $\tau_{CP}$ . . . . .	29
a. Introduction . . . . .	15	a. État de l'art . . . . .	29
b. Mesure . . . . .	15	b. Solutions générales . . . . .	29
3. Couplage spin-spin - Temps de relaxation $T_2$ . . . . .	16	c. Application au bas-champ . . . . .	31
a. Introduction . . . . .	16	d. Conclusion . . . . .	32
b. Free Induction Decay . . . . .	16	4. Relaxométrie de systèmes multiphasiques . . . . .	32
c. Discussion . . . . .	16	a. Présentation . . . . .	32
<b>IV. Temps de relaxation et RMN pulsée</b> . . . . .	<b>18</b>	b. Étude stochastique du problème . . . . .	33
1. Introduction . . . . .	18	c. Méthode de résolution . . . . .	34
a. Notion de pulse . . . . .	18	d. Cas d'un échange très lent . . . . .	34
b. Angles et phases d'impulsions . . . . .	19	e. Cas d'un échange très rapide . . . . .	35
c. Détection . . . . .	19	f. Cas général . . . . .	35
d. Notations des séquences de pulses . . . . .	19	5. Le temps de relaxation : une grandeur intrinsèque . . . . .	37
2. Mise au point de la méthode de mesure . . . . .	19	a. Considérations physiques . . . . .	37
3. Free Induction Decay . . . . .	19	b. Étude sur un exemple expérimental . . . . .	37
a. Mesure d'une simple FID . . . . .	19	6. Conclusion . . . . .	38
b. Quantification de matière par la FID . . . . .	20	<b>VI. Conclusion du chapitre</b> . . . . .	<b>41</b>
4. Mesure de temps de relaxation - $T_1$ . . . . .	21	<b>Références</b> . . . . .	<b>41</b>
5. Mesure du temps de relaxation $T_2$ - Échos de spin . . . . .	21		

---

# Éléments de Résonance Magnétique Nucléaire

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

Toutefois, le formalisme quantique peut se révéler indispensable pour l'explication de certains phénomènes comme la relaxation. Dans l'étude qui nous concerne, nous considérons des moments magnétiques de spins nucléaires et comme le rapport gyromagnétique associé est un rapport gyromagnétique nucléaire, nous assimilerons spins et moments magnétiques de spins nucléaires. Comme il l'a été expliqué, nous décrirons autant que possible<sup>1</sup> les phénomènes physiques de manière classique plutôt que quantique, ainsi on pourra voir des spins se « coucher », se « croiser »... On sous-entend à chaque fois la projection des moments magnétiques de spins ; une description statistique de celle-ci serait bien entendu plus rigoureuse mais aussi plus lourde.

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

## I. Introduction

D'un point de vue général, le magnétisme se caractérise par l'interaction entre la matière et un champ magnétique extérieur. La Résonance Magnétique Nucléaire est un phénomène qui, comme son nom l'indique, porte sur le magnétisme *nucléaire*. Certains noyaux atomiques sont pourvus, dans leur état fondamental, d'un moment cinétique de spin non-nul (entier ou demi-entier en unité de  $\hbar$ ) et d'un moment magnétique dipolaire associé  $\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}$ . Hormis quelques exceptions, l'ordre de grandeur de ces moments magnétiques est compris entre  $10^{-4}$  et  $10^{-3}$  magnéton de Bohr<sup>2</sup>. Le magnétisme peut tirer son origine d'autres entités, comme les électrons, et peut avoir différents aspects. Citons le ferromagnétisme<sup>3</sup>, le diamagnétisme et le paramagnétisme, dont lui seul présente un intérêt en magnétisme nucléaire. On rappelle que :

- le ferromagnétisme se manifeste lorsque  $k_B T$  est comparable à l'énergie du couplage spin-spin, et que ces forts couplages entre spins électroniques n'ont pas d'équivalent nucléaire<sup>4</sup>,
- le diamagnétisme résultant de la précession de Larmor des électrons, il est là aussi difficile de trouver un équivalent nucléaire de ce phénomène,
- quant au paramagnétisme nucléaire, l'origine orbitale est à négliger [Abragam 61],
- il ne reste que le paramagnétisme nucléaire de spin à considérer.

Le paramagnétisme nucléaire est difficilement observable, puisque l'aimantation résultante d'un échantillon soumis à un champ magnétique extérieur a pour expression :  $M = N \gamma^2 \hbar^2 I(I+1) B_0 / 3k_B T$  où  $\chi_0$  est la susceptibilité nucléaire statique,  $N$  le nombre de spin,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la

<sup>1</sup>Tant que le système de spins peut se ramener à une quantité vectorielle.

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

<sup>3</sup>Ce phénomène physique englobe l'antiferromagnétisme, le ferrimagnétisme ainsi que l'antiferromagnétisme.

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



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

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

## II. Description de l'interaction matière rayonnement

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

### 1. Description classique

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

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

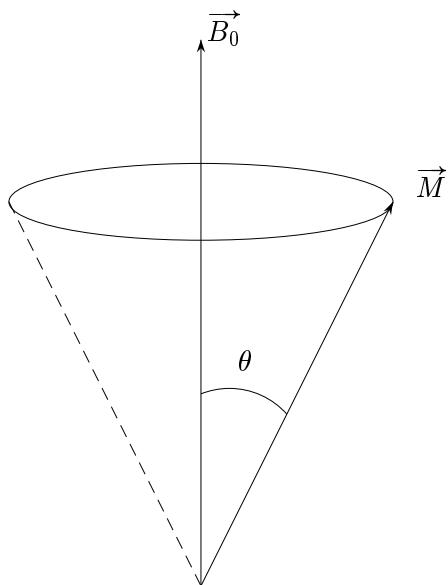


Figure I.1 : Schéma de la précession d'un moment magnétique plongé dans un champ magnétique uniforme.

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

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

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

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

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

## b. Quelques valeurs

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

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

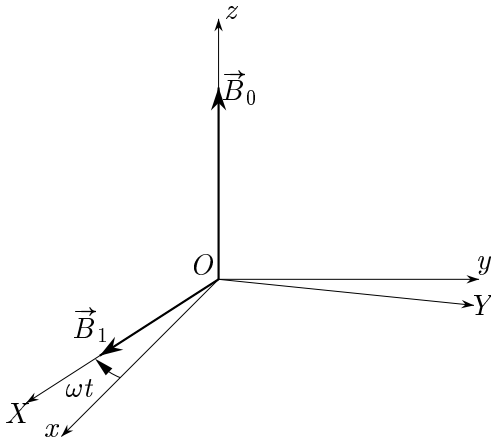
D'un point de vue pratique, concernant les appareils bas-champ, la production du champ magnétique peut se faire la plupart du temps avec un aimant permanent, alors que pour les appareils de plus haute résolution, on a recours à des électroaimants pour atteindre de telles intensités de champ (de l'ordre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

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

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

## c. Action d'un champ tournant

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



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

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

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

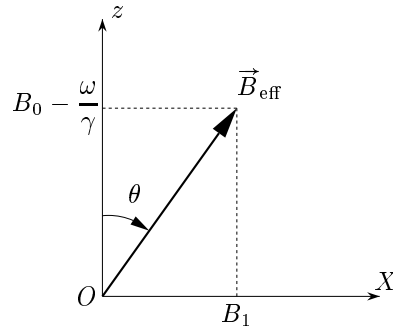


Figure I.3 : Induction effective avec  $\tan \theta = \frac{\omega_1}{\omega_0 - \omega}$ .

**d. Analyse de la condition de résonance**

*i. Analyse quantitative*

On remarque alors que les amplitudes de  $M_x$  et  $M_y$  sont maximales pour  $\omega = \omega_0$  (condition de résonance) dans ce cas :  $\Omega = \omega_1$  et  $\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B}_1$ . Tout se passe alors comme si le champ tournant (rotation de  $\vec{B}_1$ ) compensait le champ statique et l'aimantation précessait autour du seul champ  $\vec{B}_1$ . Des simulations se trouvent sur le site l'École Polytechnique<sup>1</sup> et permettent de visualiser ce phénomène [Basdevant 98].

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

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

qui est minimal pour  $\omega = 0$ .

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

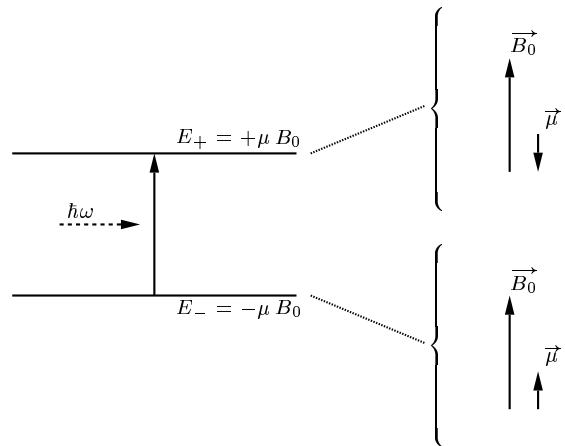


Figure I.4 : Transition induite entre deux états de spins.

*ii. Point de vue quantique*

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

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

## 2. Description quantique

### a. Introduction

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

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

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

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

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

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

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

### b. Description semi-classique

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

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

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

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

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

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

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

### c. Théorie de la perturbation

#### i. Rappels

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

En considérant que les états d'énergie sont en fait un continuum, on applique la règle d'or de Fermi : la probabilité de transition par unité de temps pour des états dont la différence d'énergie est  $\Delta E$  et s'écrit<sup>1</sup> :

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

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

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

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

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

#### d. Confrontation des deux descriptions

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

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

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

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

En supposant que la largeur  $\delta$  de la distribution  $g$  soit beaucoup plus grande que  $\omega_1$  pour des temps  $t$  tels que  $\delta t \gg 1$ ,  $g(\omega + u)$  sera pratiquement constant sur l'intervalle d'intégration. La relation précédente se simplifie alors :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### III. Équation phénoménologiques de Bloch

#### 1. Introduction

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

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

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

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

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

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

## 2. Aspect thermodynamique - Temps de relaxation $T_1$

### a. Introduction

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

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

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

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

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

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

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

### b. Mesure

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

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

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

Composé	$T_1$ (en s)
eau	3.6
méthanol	4.2
glycérol	0.02
acétone	4.3
éthanol ( $\beta$ )	3.1
éthanol ( $\alpha$ )	2.6

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



### 3. Couplage spin-spin - Temps de relaxation $T_2$

#### a. Introduction

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

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

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

#### b. Free Induction Decay

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

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

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

#### c. Discussion

En fait, le temps caractéristique du signal de FID n'est pas<sup>1</sup> le temps caractéristique dû au couplage spin-spin [Abragam 61, Canet 02a]. Ce temps caractéristique  $T_2^*$  est beaucoup plus court que  $T_2$  et son origine est due aux inhomogénéités de champ : cette dernière engendre une dispersion des fréquences de LARMOR (proportionnelle aux disparités de champ) aboutissant à des interférences destructives dans le plan  $xOy$  de l'aimantation (figure I.6).

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

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

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

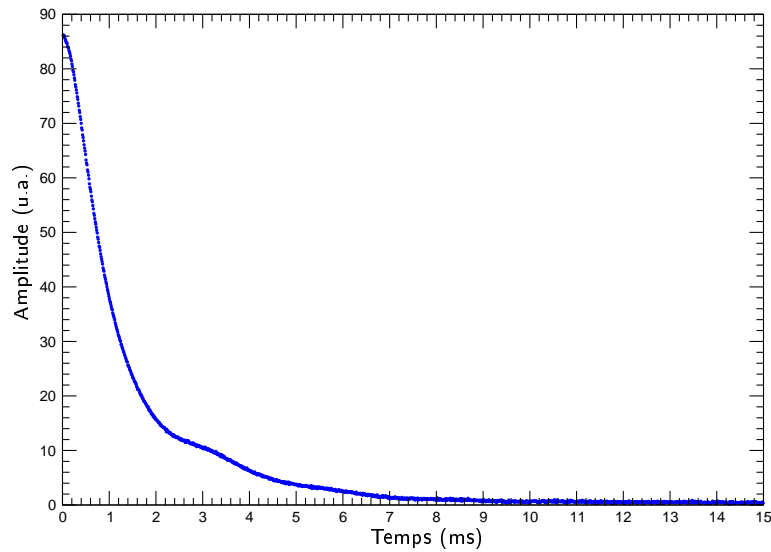


Figure 1.5 : Mesure de FID de l'eau avec le Bruker *Minispec*.

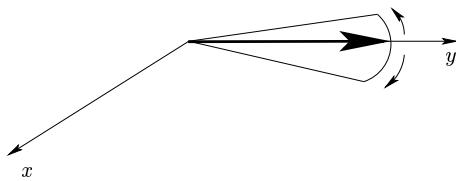


Figure 1.6 : Dispersion des spins en fréquence : décohérence. L'inhomogénéité de champ engendre une dispersion en fréquence donc un retard et une avance de certains spins dans le repère de Larmor. Si bien qu'après un temps suffisamment long, de l'ordre de la milliseconde, la moyenne statistique de l'aimantation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

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

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

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

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

## IV. Temps de relaxation et RMN pulsée

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

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

### 1. Introduction

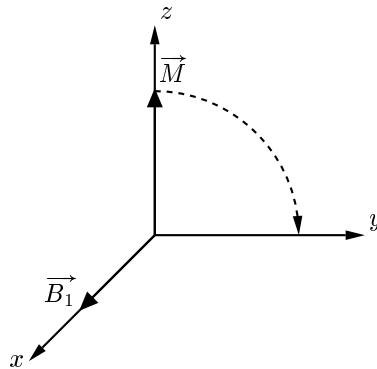
Dans cette section, nous verrons les effets de l'application brève d'un champ RF et les possibilités que l'on peut en tirer, ainsi que les notations utilisées tout au long de ce chapitre [Canet 02a, Keeler 02].

#### a. Notion de pulse

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

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

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



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

### b. Angles et phases d'impulsions

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

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

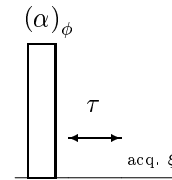
où  $\alpha$  est l'angle de pivotement des spins et  $\phi$  est la phase d'application du champ RF. Ainsi  $(\frac{\pi}{2})_x$  correspond à un pulse envoyé selon l'axe  $x$  d'une durée telle que l'angle de pivotement soit de  $\pi/2$ . On recense en annexe (figure A.2 page 142) les différents pulses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

### c. Détection

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

### d. Notations des séquences de pulses

Les séquences de pulses seront notées sur un axe temporel de la manière suivante : pour un pulse d'angle  $\alpha$  sur la phase  $\phi$  suivi d'un temps d'attente  $\tau$  et d'une acquisition sur la phase  $\xi$ , on utilise la représentation schématique de la figure I.8.



**Figure I.8 :** Séquence de pulses pour un pulse d'angle  $\alpha$  sur la phase  $\phi$  suivi d'un temps d'attente  $\tau$  et d'une acquisition sur la phase  $\xi$ .

## 2. Mise au point de la méthode de mesure

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

## 3. Free Induction Decay

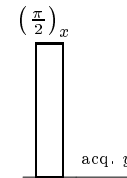
### a. Mesure d'une simple FID

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

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

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

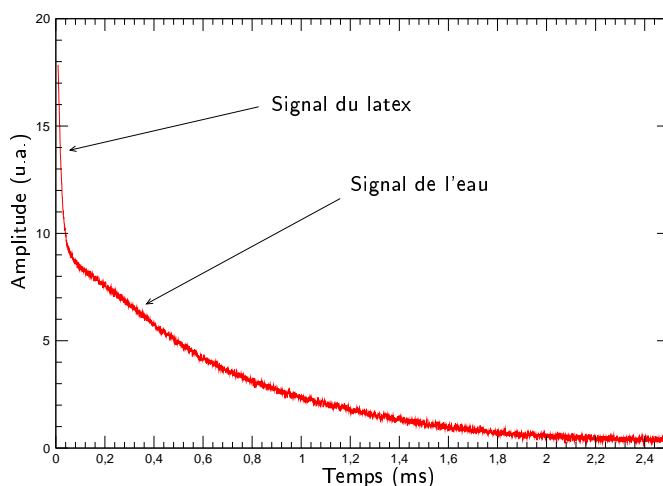
- faire la transformée de Fourier du signal afin d'obtenir les déplacements chimiques des éléments (ceci concerne la spectroscopie haut-champ, nous ne traiterons pas ce sujet ici),
- obtenir l'aimantation à l'origine, donc la quantité de matière protonée. Elle a l'avantage de ne pas omettre les entités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



**Figure I.9 :** Séquence d'inversion récupération.

### b. Quantification de matière par la FID

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



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

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

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

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

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

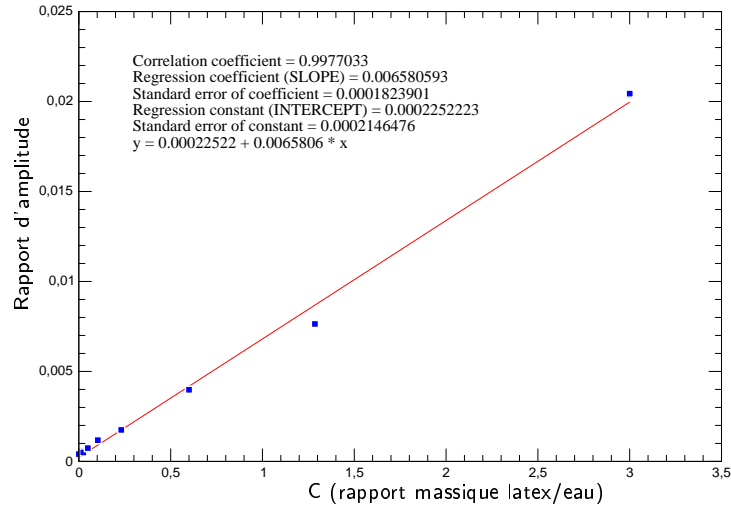


Figure I.11 : Rapport des aimantations du latex et de l'eau en fonction de leur rapport massique

#### 4. Mesure de temps de relaxation - $T_1$

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

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

##### a. Introduction

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

##### b. Méthode de mesure

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

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

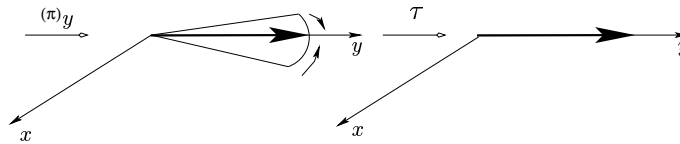


Figure I.12 : Écho de spin.

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

### c. Écho de Hahn

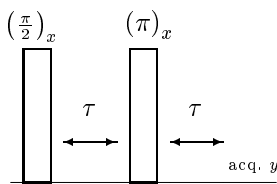


Figure I.13 : Séquence de Hahn.

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

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

Carr et Purcell [Carr 54] ont étudié une autre séquence qui consiste à faire une succession d'échos comme on peut le voir figure I.14. Ainsi on corrige les effets de la diffusion en utilisant des temps inter-échos suffisamment faible pour négliger les phénomènes de diffusion et en les enchaînant afin de corriger continuellement les effets diffusifs. Cette séquence souffre d'un certain nombre de problèmes que nous détaillons en annexe. Nous ne citons ici que le problème de défaut de pulse. En effet les pulses, si bien calibrés et si précis soient ils, ne sont jamais parfaits<sup>1</sup>.

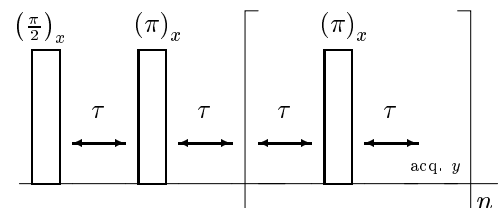
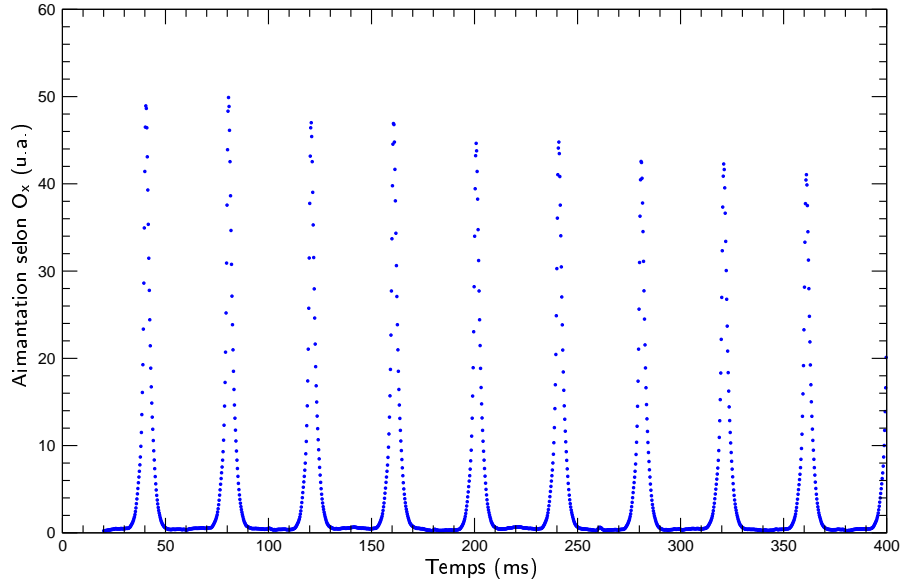


Figure I.14 : Séquence de Carr-Purcell.

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## V. Relaxométrie RMN et systèmes physico-chimiques complexes

### 1. Introduction

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

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

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

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

## 2. Échange chimique entre sites équivalents

### a. Présentation

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

### b. Résultats généraux

#### i. Notations

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



On note par  $P_A$  et  $P_B$  les populations respectives des sites  $A$  et  $B$  et par  $\tau_A$  et  $\tau_B$  les temps de séjour respectif des protons dans les sites  $A$  et  $B$ . On a alors

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

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

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

## ii. Équations de Bloch-MacConnell

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Le temps de relaxation étant défini par la relation suivante :

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

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

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

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

### c. Interprétation

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

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

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

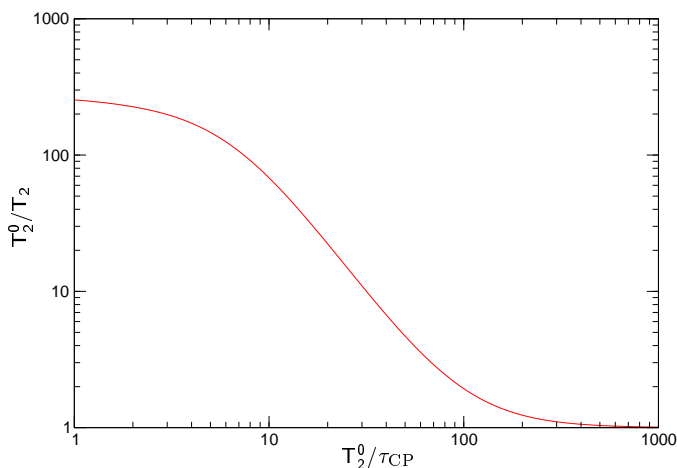
### d. Analyse des résultats - Simulation

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

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

et en adoptant les rapports entre constantes suivant

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



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

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

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

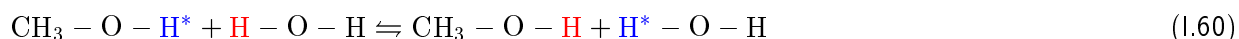
$$\frac{1}{T_2(\tau_{CP})} \simeq \frac{1}{T_2^0} + \tau P_A P_B \delta \omega^2 \quad (1.59)$$

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

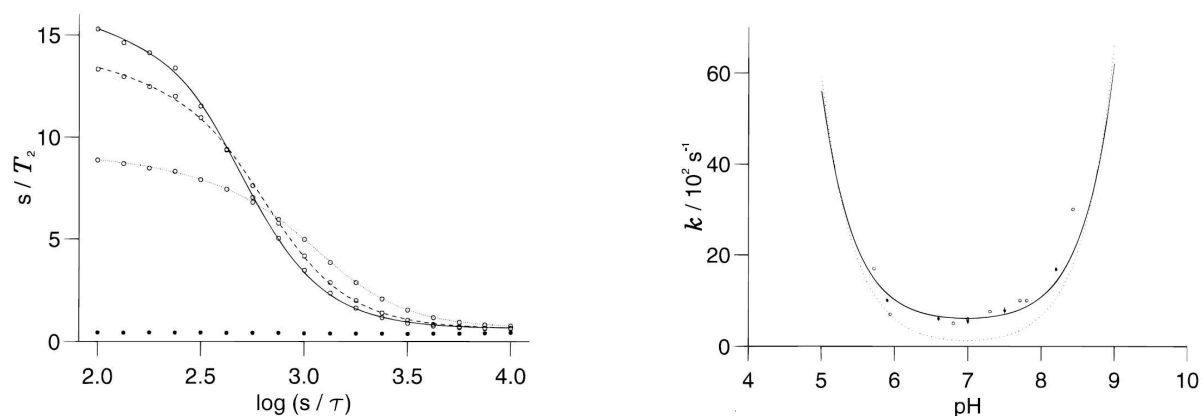
- l'exploration du domaine où  $\tau_{CP} \gg \tau$  n'est pas forcément possible puisque l'on doit s'assurer que  $\tau_{CP} \ll T_2$  pour la séquence CPMG (sinon on a trop peu de points sur la courbe de mesure).

### e. Exemple expérimental

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



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



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

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

### 3. Expression générale de la dépendance de $T_2$ à $\tau_{CP}$

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

#### a. État de l'art

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

#### b. Solutions générales

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

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

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

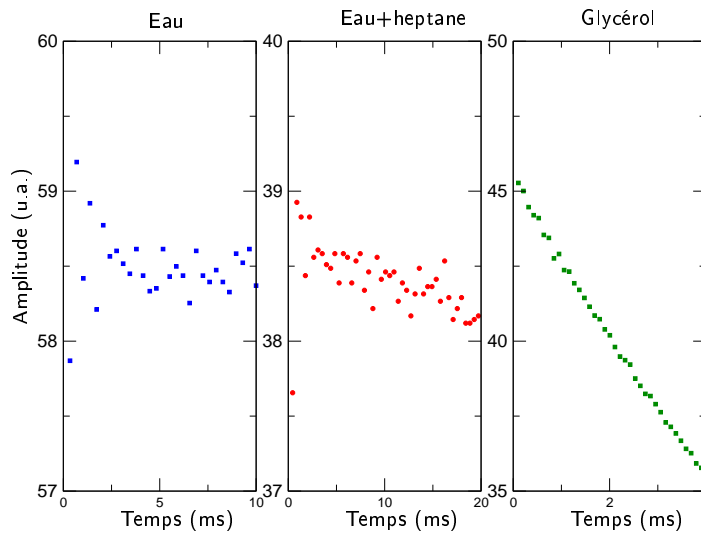
$$u(t) = K_{14} \exp[(t/\tau_{CP}) \ln \lambda_1] + K_{23} \exp[(t/\tau_{CP}) \ln \lambda_2] \quad (1.62)$$

avec

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

## i. Oscillations du signal de RMN

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



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

## ii. Cas limites - solutions simplifiées en haut-champ

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

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

avec

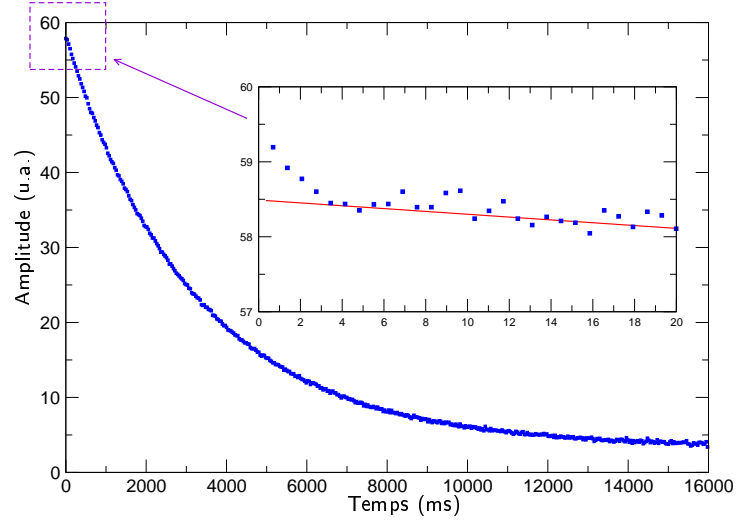
$$\ln \lambda_1 = -\frac{1}{2}\tau_{CP}\alpha_+ + \ln \left[ \sqrt{D_+ \operatorname{ch}^2 \xi - D_- \cos^2 \eta} + \sqrt{D_+ \operatorname{sh}^2 \xi + D_- \sin^2 \eta} \right] \quad (1.65)$$

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

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

avec

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



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

Les constantes avec lesquelles sont exprimés  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont définies avec les constantes du problème par les expressions suivantes

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

### c. Application au bas-champ

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

En effet, dans ce cas on considère que les éléments que l'on étudie ont tous la même fréquence. Dans ce cas, on a<sup>1</sup>  $\Delta\omega \simeq 0$  d'où  $\zeta = 0$  et  $\eta = 0$ . Les paramètres se simplifient alors de la sorte :

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

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



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

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

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

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

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

#### d. Conclusion

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

## 4. Relaxométrie de systèmes multiphasiques

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

#### a. Présentation

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

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

**b. Étude stochastique du problème**

*i. Équation de Chapman-Kolmogorov*

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

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

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

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

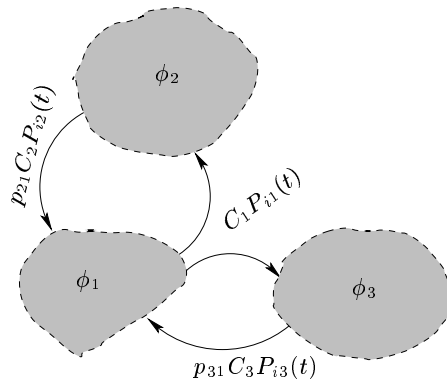
où  $C_k$  est la probabilité par unité de temps qu'un spin dans la phase  $\phi_k$  quitte cette dernière, et  $p_{lk}$  est la probabilité conditionnelle qu'un spin qui quitte la phase  $\phi_l$  aille dans la phase  $\phi_k$  et vérifie donc les relations suivantes

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

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

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

Nous avons représenté le cas de la phase  $\phi_1$  d'un système triphasique sur la figure I.20, avec les différents échanges et leurs notations.



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

### c. Méthode de résolution

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

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

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

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

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

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

avec

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

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

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

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

### d. Cas d'un échange très lent

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

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

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

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

Le développement aboutit directement à

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

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

### e. Cas d'un échange très rapide

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

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

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

### f. Cas général

#### i. Système biphasique

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

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

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

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

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

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

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

#### ii. Système multiphasique

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## 5. Le temps de relaxation : une grandeur intrinsèque

### a. Considérations physiques

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

### b. Étude sur un exemple expérimental

#### i. Remarques préliminaires

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

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

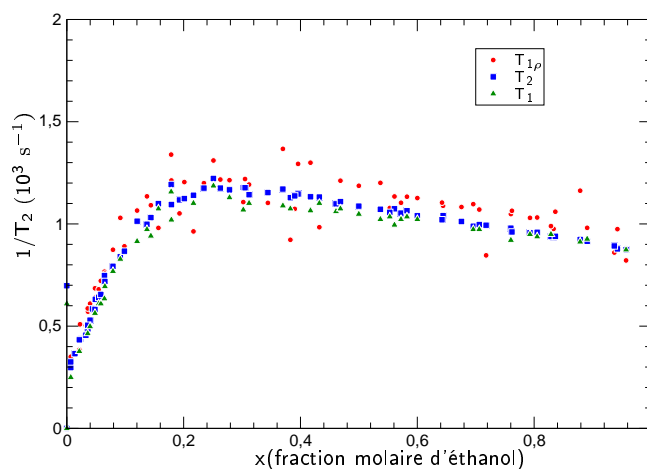


Figure I.21 : Taux de relaxation  $R = 1/T$  pour des mélanges binaires eau-alcool primaire

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

### ii. Limites de la mesure

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

### iii. Temps de relaxation dans les fluides

Nous avons vu que le temps de relaxation spin-spin est lié au temps de corrélation des molécules<sup>1</sup>. Nous avons aussi présenté les relations obtenues qui découlent du modèle de Stokes-Einstein, liant ainsi le temps de relaxation à la viscosité et au rayon hydrodynamique des molécules.

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

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

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

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

## 6. Conclusion

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

---

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

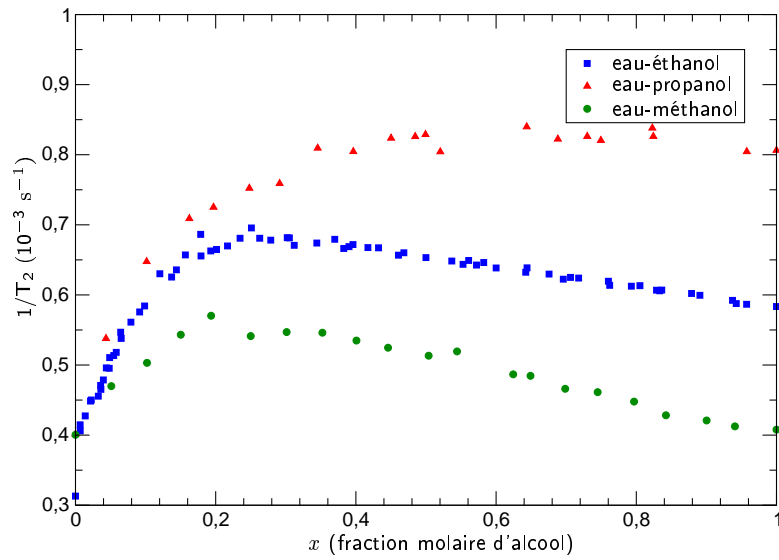


Figure I.22 : Taux de relaxation  $R_2 = 1/T_2$  pour des mélanges binaires eau-alcool primaire

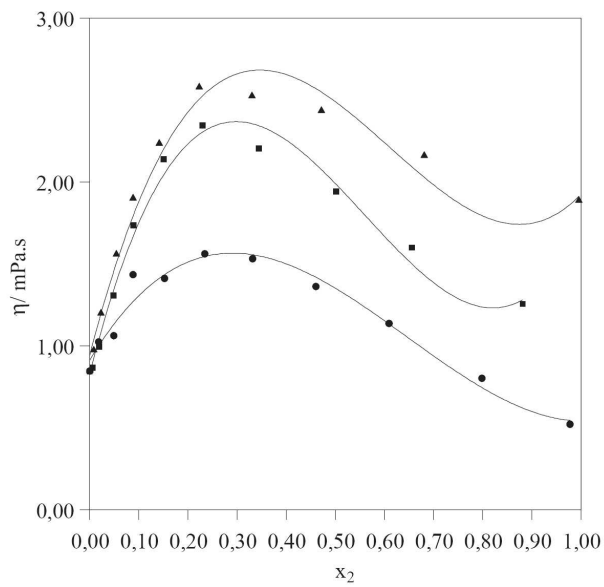


Figure I.23 : Viscosité des mélanges binaires eau-alcool primaire [Yilmaz 02] (● methanol, ■ ethanol, ▲ n-propanol)



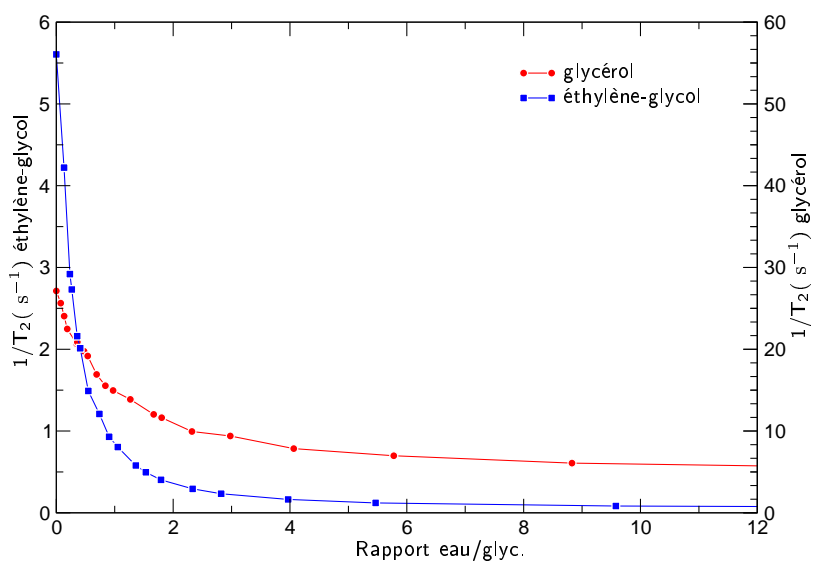


Figure I.24 : Taux de relaxation  $R_2 = 1/T_2$  pour des mélanges binaires eau-glycérol et eau-éthylène glycol

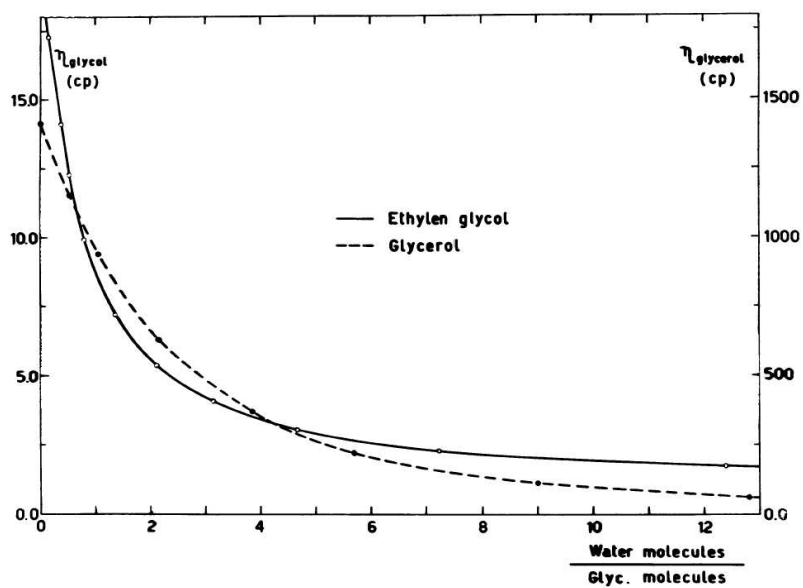


Figure I.25 : Viscosité des mélanges binaires eau-glycérol et eau-éthylène glycol [Ageno 67]

## VI. Conclusion du chapitre

Les résultats de ce chapitre constituent un panel d'outils d'investigation des systèmes complexes par relaxométrie RMN. Ils justifient le soin apporté à la qualité de la mesure et à la détermination des biais et des artefacts, pour que les modèles de cette section puissent être utilisés dans leur intégralité et en toute confiance.

Ce chapitre constitue un ensemble de notions qui sont nécessaires à l'application de la relaxométrie RMN à l'étude des systèmes physico-chimiques complexes. Ces notions sont très loin de couvrir l'intégralité de la discipline et restent ouvertes, que ce soit dans l'approche ou dans les modèles physiques exposés.

À la lumière de ce qui vient d'être exposé, la mesure du temps de relaxation nucléaire d'un système hétérogène, dans les conditions que nous venons de détailler dans ce chapitre, permet d'accéder aux quantités relatives des différentes phases et éventuellement à leurs caractéristiques. Il apparaît clairement que le succès de cette démarche repose largement sur la capacité à déterminer les temps de relaxation et leur amplitude correspondante à partir du signal de RMN (inversion de la transformée de Laplace). Ceci a fait l'objet d'une recherche approfondie de notre part sur l'inversion de la transformée de Laplace numérique de signaux exponentiels qui est présentée dans le chapitre suivant.

## Références

- [Abergel 04] D. ABERGEL ET A.G. PALMER. Approximate Solutions of the Bloch-McConnell Equations for Two-Site Chemical Exchange. *ChemPhysChem*, vol. 5, no. 6, pages 787–793, 2004.
- [Abragam 61] A. ABRAGAM. *Principles of nuclear magnetism*. Oxford University Press, 1961. ISBN 0 19 852014 X.
- [Ageno 67] M. AGENO ET C. FRONTALI. Viscosity measurements of alcohol-water mixtures and the structure of water. *Proc Natl Acad Sci U S A.*, vol. 57, no. 4, pages 856–860, April 1967.
- [Allerhand 64] A. ALLERHAND ET H. S. GUTOWSKY. Spin-Echo NMR Studies of Chemical Exchange. I. Some General Aspects. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 41, no. 7, pages 2115–2126, 1964.
- [Allerhand 65] A. ALLERHAND ET H. S. GUTOWSKY. Spin-Echo Studies of Chemical Exchange. II. Closed Formulas for Two Sites. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 42, no. 5, pages 1587–1599, 1965.
- [Basdevant 98] J. L. BASDEVANT ET J. DALIBARD, *Mécanique quantique*. École Polytechnique, 1998. Disponible sur : <http://www.enseignement.polytechnique.fr/physique/index.html>.
- [Bloch 46] F. BLOCH. Nuclear Induction. *Physical Review*, vol. 70, no. 7-8, pages 460–474, 1946.
- [Bloembergen 48] N. BLOEMBERGEN, E. M. PURCELL ET R. V. POUND. Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption. *Physical Review*, vol. 73, no. 7, pages 679–712, 1948.
- [Canet 02a] D. CANET, J.C. BOUBEL ET E. CANET SOULAS. *La RMN Concepts, méthodes et applications 2<sup>ème</sup> édition*. Dunod, 2002. ISBN 2 10 005256 X.
- [Canet 02b] D. CANET, J.C. BOUBEL ET E. CANET SOULAS. *La RMN Concepts, méthodes et applications 2<sup>ème</sup> édition - Annexes*. Université Henri Poincaré, 2002. Disponible sur : <http://www.rmn.uhp-nancy.fr/fichiers/Annexes.pdf>.
- [Carr 54] H. Y. CARR ET E. M. PURCELL. Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments. *Phys. Rev.*, vol. 94, pages 630–638, 1954.
- [Carver 72] J.P. CARVER ET R.E. RICHARDS. A general two-site solution for the chemical exchange produced dependence of  $T_2$  upon the Carr-Purcell pulse separation. *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 6, pages 89–105, August 1972.
- [Cohen-Tannoudji 97a] C. COHEN-TANNOUDJI, B. DIU ET F. LALOË. *Mécanique quantique I*. Hermann, 1997. ISBN 2 7056 6074 7.
- [Cohen-Tannoudji 97b] C. COHEN-TANNOUDJI, B. DIU ET F. LALOË. *Mécanique quantique I*. Hermann, 1997. ISBN 2 7056 6121 2.

- [Cowan 97] B. COWAN. *Nuclear Magnetic Resonance and Relaxation*. Cambridge University Press, 1997. ISBN 0 521 30393 1.
- [Diu 97] B. DIU, C. GUTHMANN, D. LEDERER ET B. ROULET. *Éléments de Physique Statistique*. Hermann, 1997.
- [Feynman 79] R FEYNMAN. *Le cours de physique de Feynman - Mécanique quantique*. Dunod, 1979. ISBN 2 1000 4934 8.
- [Gutowsky 53] H. S. GUTOWSKY ET A. SAIKA. Dissociation, Chemical Exchange, and the Proton Magnetic Resonance in Some Aqueous Electrolytes. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 21, no. 10, pages 1688–1694, 1953.
- [Gutowsky 65] H. S. GUTOWSKY, R. L. VOLD ET E. J. WELLS. Theory of Chemical Exchange Effects in Magnetic Resonance. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 43, no. 11, pages 4107–4125, 1965.
- [Hahn 50] E. L. HAHN. Spin Echoes. *Phys. Rev.*, vol. 80, no. 4, pages 580–594, 1950.
- [Hahn 52] E. L. HAHN ET D. E. MAXWELL. Spin Echo Measurements of Nuclear Spin Coupling in Molecules. *Phys. Rev.*, vol. 88, pages 1070–1084, 1952.
- [Idiyatullin 04] D. IDIYATULLIN, S. MICHAELI ET M. GARWOOD. Product operator analysis of the influence of chemical exchange on relaxation rates. *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 171, no. 2, pages 330–337, December 2004.
- [Keeler 02] J. KEELER, *Understanding NMR Spectroscopy*. University of Cambridge, Department of Chemistry, 2002. Disponible sur : <http://www-keeler.ch.cam.ac.uk/lectures/>.
- [Luginbühl 02] P. LUGINBÜHL ET K. WÜTHRICH. Semi-classical nuclear spin relaxation theory revisited for use with biological macromolecules. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, vol. 40, no. 3, pages 199–247, 2002.
- [Luz 63] Z. LUZ ET S. MEIBOOM. Nuclear Magnetic Resonance Study of the Protolysis of Trimethylammonium Ion in Aqueous Solution—Order of the Reaction with Respect to Solvent. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 39, no. 2, pages 366–370, 1963.
- [McConnell 58] HARDEN M. MCCONNELL. Reaction Rates by Nuclear Magnetic Resonance. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 28, no. 3, pages 430–431, 1958.
- [Meiboom 58] S. MEIBOOM ET D. GILL. Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times. *Review of Scientific Instruments*, vol. 29, no. 8, pages 688–691, 1958.
- [Meiboom 67] S. MEIBOOM. Comment : Determination of Hydration Numbers of Cations in Aqueous Solution by Means of Proton NMR. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 46, no. 1, pages 410–410, 1967.
- [Ngô 05] C NGÔ ET H NGÔ. *Physique quantique*. Dunod, 2005. ISBN 2 1004 9124 5.
- [Powell 04] J.W. POWELL. Nuclear Magnetic Resonance of Water, Glycerine and Ionic Solutions. MIT Department of Physics, November 2004.
- [Powles 63] J G POWLES ET J H STRANGE. Zero Time Resolution Nuclear Magnetic Resonance Transient in Solids. *Proceedings of the Physical Society*, vol. 82, no. 1, page 6, July 1963.
- [Rabi 38] I. I. RABI, J. R. ZACHARIAS, S. MILLMAN ET P. KUSH. A new method of Measuring Nuclear Magnetic Moment. *Physical Review*, vol. 53, no. 4, page 318, 1938. Letters to the Editor.
- [Rabi 54] I. I. RABI, N. F. RAMSEY ET J. SCHWINGER. Use of Rotating Coordinates in Magnetic Resonance Problems. *Reviews of Modern Physics*, vol. 26, no. 2, 1954.
- [Trott 04] O. TROTT ET A.G. PALMER III. Theoretical study of  $R_{1\rho}$  rotating-frame and  $R_2$  free-precession relaxation in the presence of n-site chemical exchange. *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 170, no. 1, pages 104–112, September 2004.
- [Williams 98] M.A.K. WILLIAMS, R.D. KEENAN ET T.K. HALSTEAD. A Non linear Regression Method for the Analysis of  $^1H T_2$  Dispersion Curves. *Magnetic Resonance in Chemistry*, vol. 36, pages 163–173, 1998.
- [Yilmaz 02] H YILMAZ. Excess Properties of Alcohol - Water Systems at 298.15 K. *Turk. J. Phys.*, vol. 26, pages 243–246, 2002.
- [Zimmerman 57] J. R. ZIMMERMAN ET W. E. BRITTIN. Nuclear Magnetic Resonance Studies in Multiple Phase Systems : Lifetime of a Water Molecule in an Adsorbing Phase on Silica Gel. *J. Phys. Chem.*, vol. 61, no. 10, pages 1328 – 1333, 1957.



<b>I. Introduction</b> . . . . .	<b>45</b>	a. Approche du problème . . . . .	55
1. Généralités . . . . .	45	b. Transformée en Z . . . . .	56
2. État de l'art . . . . .	45	2. Approximants de Padé . . . . .	57
3. Présentation du problème . . . . .	46	a. Propriétés . . . . .	58
4. Hypothèses et notations . . . . .	46	b. Application des approximants de Padé . . . . .	58
a. Notations . . . . .	46	3. Algorithme de Prony . . . . .	59
b. Hypothèses sur le signal . . . . .	47	a. Présentation . . . . .	59
c. Hypothèses sur la distribution . . . . .	47	b. Efficacité de l'algorithme de Prony . . . . .	59
d. Exemple de distribution . . . . .	47	c. Influence du bruit . . . . .	60
<b>II. CONTIN</b> . . . . .	<b>48</b>	4. <i>Singular Value Decomposition</i> . . . . .	61
1. Présentation . . . . .	48	a. Décomposition en valeurs singulières du système . . . . .	62
a. Modélisation . . . . .	48	b. Application à un exemple . . . . .	63
b. Méthode de résolution . . . . .	48	c. Racines des polynômes d'interpolation . . . . .	64
2. Effet de grille . . . . .	49	d. Retour sur le test de CONTIN . . . . .	64
3. Influence du bruit - Rôle de la qualité de la grille . . . . .	50	<b>IV. Comparaison des algorithmes</b> . . . . .	<b>65</b>
a. Influence de $N_g$ . . . . .	50	1. Distribution discrète : comparaison entre Prony et Z-Padé/SVD . . . . .	65
b. Influence des bornes de recherche . . . . .	52	2. Simulation d'une distribution continue . . . . .	65
4. Influence du régulariseur . . . . .	54	<b>V. Conclusion</b> . . . . .	<b>67</b>
5. Conclusion sur l'utilisation de CONTIN . . . . .	54	<b>Références</b> . . . . .	<b>69</b>
<b>III. Algorithme Z-Padé/SVD</b> . . . . .	<b>55</b>		
1. Introduction . . . . .	55		

---

# Inversion de la transformée de Laplace numérique

## I. Introduction

### 1. Généralités

Le précédent chapitre faisait référence à des signaux composés de plusieurs temps caractéristiques de relaxation. Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes d'inversion permettant, à partir du signal mesuré, de remonter à la fonction de distribution de ces temps caractéristiques (inversion de la transformée de Laplace). Nous avons surtout cherché à évaluer l'efficacité des algorithmes en terme de traitement analytique ainsi que leurs limites. Les optimisations n'ont quasiment jamais porté sur le gain du temps de calcul car ce problème ne se pose pas :

- le traitement analytique des données se fait après la mesure, donc aucune contrainte temporelle concernant ce point,
- le temps de calcul maximum pour traiter ce problème reste (très) inférieur à la journée.

### 2. État de l'art

Plusieurs axes de recherches ont été abordés précédemment dans le problème de l'inversion de la transformée de Laplace (ou résolution d'une équation de Fredholm de première espèce [Baker 77]) qui reste toujours un problème d'actualité de grande envergure [Istratov 99]. Chacune des méthodes d'inversion présentées a des sensibilités au bruit, des pouvoirs de résolution et des fondements mathématiques différents.

Nous n'avons abordé que deux types d'approche dans la résolution de ce problème. En premier lieu, la recherche de fonctions propres dans la résolution de l'équation de Fredholm, particularisée aux exponentielles décroissantes [Provencher 76], puis généralisée pour un traitement global de minimisation [Provencher 82b]. Cet axe de recherche est encore d'actualité [Lamanna 05, Barone 01] mais, comme nous le verrons, l'utilisation des travaux de S. PROVENCHER nécessite certaines précautions quant à l'interprétation des solutions obtenues avec CONTIN, le logiciel qu'il a développé.

En deuxième lieu, nous avons étudié l'utilisation d'approximants numériques appliqués à la transformée en Z du signal numérique [Barone 01, Nielsen 00a]. La plupart du temps, ces approximants sont de type-Padé et nous montrerons certaines équivalences à ce sujet dans notre développement. Par ailleurs, la minimisation par les moindres-carrés type Levenberg-Marquardt [Nielsen 00b, Nielsen 99] peut être utilisée pour déterminer les amplitudes correspondant aux différents temps de relaxation obtenus. Bien que cela soit difficile à trois exponentielles. Nous montrerons que l'utilisation des polynômes de Padé permet d'aboutir à la distribution en amplitude sans avoir recours à ce type de minimisation.

Nous revisiterons l'historique de l'utilisation des polynômes de Padé notamment avec l'algorithme de Prony que nous confronterons à l'algorithme Z-Padé/SVD que nous avons développé.

### 3. Présentation du problème

Les signaux obtenus par relaxométrie RMN sont composés d'exponentielles décroissantes telle que

$$M(t) = M_0 \exp(-t/T) \quad (11.1)$$

Les informations qu'il est nécessaire de tirer de ces mesures sont les temps de relaxation  $T$  et les amplitudes correspondantes  $M_0$ . En ce qui concerne le traitement analytique nous ne considérerons que des exponentielles décroissantes. On peut toujours se ramener à ce cas mathématique même pour des mesures de temps de relaxation  $T_1$  par inversion-récupération et par saturation-récupération. En effet, les équations d'évolution sont de la forme suivante

$$M(t) = M_0 [1 - 2 \exp(-t/T)] \text{ et } M(t) = M_0 [1 - \exp(-t/T)] \quad (11.2)$$

respectivement pour l'inversion-récupération et pour la saturation-récupération. Ceci à condition de déterminer correctement l'aimantation à l'équilibre, et déterminer ainsi les constantes du problèmes permettant de se ramener à un signal du type 11.1. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les signaux peuvent être composés de plusieurs exponentielles décroissantes. Le signal a donc pour expression :

$$M(t) = \sum_{k=1}^{N_e} M_{0,k} \exp(-t/T_k) \quad (11.3)$$

Ce modèle étant discret, il est plus juste de l'améliorer en considérant une sommation continue telle que

$$M(t) = M_0 \int_0^{+\infty} A_R(R) \exp(-Rt) dR \text{ avec } R = \frac{1}{T} \quad (11.4)$$

Nous verrons par la suite l'équivalence des deux descriptions sous certaines hypothèses concernant la distribution. Cette dernière équation constitue la transformée de Laplace de  $A_R$  (la fonction de distribution normalisée des taux de relaxation). L'analyse des signaux de relaxométrie RMN consiste en la détermination de la fonction de distribution  $A_R$  par inversion de la transformée de Laplace du signal. Ce problème mathématique est de grande envergure car il s'agit d'un problème *mal-posé*, la détermination des solutions est divergente et très sensible au bruit.

Dans ce chapitre, nous présenterons plusieurs méthodes pour remonter à la fonction de distribution  $A_R$  (ou  $A_T$ ). Dans un premier temps, nous étudierons l'utilisation et les limites du programme CONTIN de S. Provencher, qui reste une référence. Puis nous détaillerons l'algorithme mis au point par nos soins, basé sur la méthode dite Z-Padé/SVD que nous confronterons à son prédécesseur : l'algorithme de Prony.

## 4. Hypothèses et notations

### a. Notations

On adoptera les notations suivantes pour ce chapitre :

- $N_p \in \mathbb{N}$  : le nombre de points expérimentaux,
- $\Delta_t \in \mathbb{R}$  : le temps d'échantillonnage homogène<sup>1</sup>,
- $t_k \in \mathbb{R}$  : l'instant correspondant au  $k^{\text{ème}}$  point expérimental, avec donc  $t_k = k \cdot \Delta_k$
- $y_k$  : les données expérimentales (signal) correspondant aux instants  $t_k$ .

---

<sup>1</sup>On rappelle que cette condition d'échantillonnage régulier peut ne pas être remplie pour des mesures de temps de relaxation  $T_1$  mais qu'elle est assurée pour les mesures de  $T_2$  par la séquence CPMG. On peut le cas échéant interpoler les points pour avoir un échantillonnage homogène.

## b. Hypothèses sur le signal

On fait un certain nombre d'hypothèses sur les données expérimentales qui seront nécessaires par la suite :

- *Fenêtre temporelle.* La fenêtre d'acquisition  $T_W = \Delta_t \cdot N_p$  doit être plus grande que le plus grand des temps de relaxation contenu dans le signal. Un rapport de cinq est nécessaire pour assurer une bonne détermination du plus grand des temps de relaxation recherchés.
- *Échantillonnage.* L'échantillonnage doit être suffisant pour décrire le plus petit des temps de relaxation, soit deux ou trois points de mesure pour décrire la décroissance en  $1/e$ . Le paramètre d'échantillonnage doit donc vérifier la relation  $\Delta_t \leq 0.6/R_{\max}$  [Provencher 76].
- *Bornes de recherches.* De ces deux considérations, on déduit l'intervalle de recherche des temps de relaxation  $[2\Delta_t; 5T_W]$ .

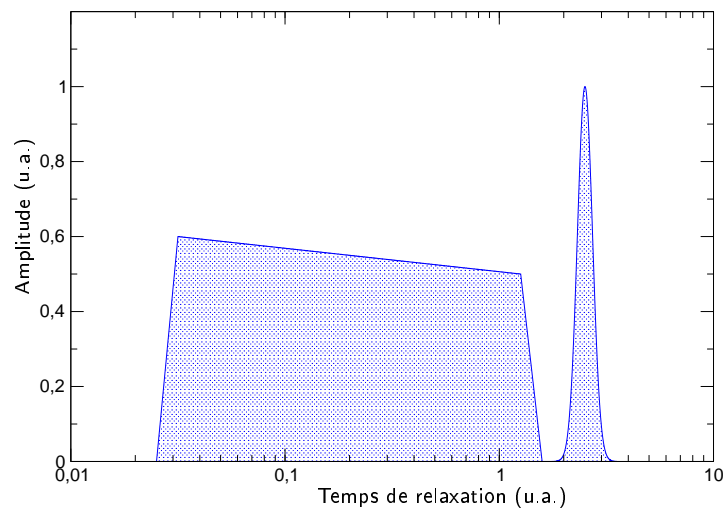
## c. Hypothèses sur la distribution

Dans l'hypothèse où la distribution n'est pas discrète et étant donné les applications de ces algorithmes, on peut faire les hypothèses suivantes sur la distribution  $A(R)$  :

- *Continuité.* Ces variables ayant des significations physiques, l'hypothèse de continuité est évidente,
- *Non-nulle sur un intervalle fermé et nulle ailleurs.* Le caractère fini des temps de relaxation et l'impossibilité de résoudre des temps trop courts imposent la nullité en dehors d'un compact proche de celui défini dans les hypothèses sur les mesures (à savoir  $[2\Delta_t; 5T_W]$ ),
- *Positivité.* Tous les processus de relaxation présentés ici concernent des processus de relaxation collectifs : on supposera alors la positivité de la fonction de distribution<sup>1</sup>.

## d. Exemple de distribution

Des hypothèses que nous venons de faire, on peut d'ores et déjà tracer une distribution vérifiant toutes ces hypothèses mais qui reste toutefois un peu « exotique » (figure II.1).



**Figure II.1** : Exemple de distribution de temps de relaxation simulée avec 10000 points, composée d'une rampe et d'une gaussienne.

<sup>1</sup>Il est possible de traiter le cas où le signal comporte des signaux périodiques : les solutions imaginaires pures peuvent alors être interprétées comme des solutions possibles [Yeremian 87]. Nous n'en avons pas fait l'étude car ceci sort du cadre de la thèse.



## II. CONTIN

Le programme CONTIN a été élaboré par S. PROVENCHER, il est disponible à l'adresse suivante (<http://s-provencher.com/pages/contin.shtml>) en code source FORTRAN. Les publications et les manuels se rapportant à CONTIN s'y trouvent également. Bien que nous allions nous montrer critiques dans cette section, il reste performant à condition de l'utiliser dans ses limites, de fournir des signaux « propres » et de ne pas tirer de conclusions trop hâtives sur les distributions obtenues. Cette dernière remarque reste générale pour tout problème de la transformée de Laplace, et nous reviendrons sur ce point ultérieurement.

### 1. Présentation

#### a. Modélisation

Pour l'élaboration de son logiciel CONTIN, S. Provencher a utilisé une méthode de régularisation linéaire générale sous contraintes pour contourner le caractère *mal-posé* du problème [Provencher 82b, Provencher 82a]. On considère les données expérimentales  $y_k$ , modélisées par une fonction déterminée par le produit matriciel du vecteur de variable  $\vec{x}$  par l'opérateur d'observation  $\mathbf{O}_k$ , soit littéralement

$$y_k = \mathbf{O}_k \vec{x} + \varepsilon_k \text{ avec } k \in \llbracket 1; N_y \rrbracket \quad (11.5)$$

où  $\varepsilon_k$  est une variable représentant le bruit. On peut approximer le problème par une linéarisation intégrale de l'opérateur  $\mathbf{O}_k$  telle que

$$y_k = \int_a^b F_k(\lambda) s(\lambda) d\lambda + \sum_{i=1}^{N_L} L_{ki} \beta_i + \varepsilon_k \quad (11.6)$$

où  $\mathbf{O}_k$  et  $\vec{x}$  ont été remplacés respectivement par les fonctions  $F_k(\lambda)$  et  $s(\lambda)$ . Cette hypothèse mathématique est responsable d'une perte d'information dans le signal [Provencher 80]. La somme rajoutée peut être utilisée pour tenir compte d'une éventuelle composante continue ( $N_L = 1$  et  $\forall k, L_{k1} = 1$ ). La discrétisation de l'équation 11.6 est un passage obligé pour le traitement numérique

$$y_k = \sum_{m=1}^{N_g} c_m F_k(\lambda_m) s(\lambda_m) + \sum_{i=1}^{N_L} L_{ki} \beta_i + \varepsilon_k \quad (11.7)$$

où  $c_m$  constitue les poids de  $F_k$ . En utilisant un opérateur matriciel  $\mathbf{A} = [A_{i,j}]$  avec  $i, j \in \llbracket 1; N_y \rrbracket \times \llbracket 1; N_x \rrbracket$  pour la réécriture de cette dernière équation, on aboutit à

$$y_k = \sum_{j=1}^{N_x} A_{kj} x_j + \varepsilon_k \text{ où } N_x = N_g + N_L \quad (11.8)$$

Dans cette dernière équation apparaissent les paramètres importants de l'algorithme de résolution de CONTIN. Tout d'abord  $N_g$  le nombre de point sur la grille de recherche : le nombre d'exponentielles supposé dans la distribution même si certaines correspondent à une amplitude nulle. L'accroissement de  $N_g$  améliore la qualité mais augmente dans le même temps le temps de calcul (fonction cubique de  $N_g$ ). Enfin  $\lambda_{m_{\max}}$  et  $\lambda_{m_{\min}}$  les bornes de recherches, qui dans notre cas d'étude sont  $R_{\min}$  et  $R_{\max}$ . Il est évident que le problème n'est soluble que dans le cas où  $N_x \leq E(N_y/2)$  : on ne peut tirer une distribution ayant plus de points que ceux présents dans le signal, ceci en regard de la linéarisation du problème.

#### b. Méthode de résolution

Le problème est formulé comme une méthode par les moindres-carrés à laquelle est ajoutée un régulariseur quadratique. La solution optimale du problème doit **minimiser**  $V(\alpha)$  satisfaisant la rela-

tion II.9. Donc en plus d'assurer une minimisation des moments d'ordre 2 (distance modèle-expérience), il est possible de contraindre la recherche de solutions par d'autres critères (positivité, monotonie, convergence...).  $V(\alpha)$  a lors pour expression :

$$V(\alpha) = \left\| \frac{(\vec{y} - \mathbf{A}\vec{x})}{\mathbf{M}_\varepsilon} \right\|^2 + \alpha^2 \|\vec{r} - \mathbf{R}\vec{x}\|^2 \quad (\text{II.9})$$

où  $\vec{r}$  et  $\mathbf{R}$  peuvent être choisis par l'utilisateur,  $\mathbf{M}_\varepsilon$  est la matrice de covariance des  $\varepsilon_k$  et enfin  $\alpha$  est appelé paramètre de régularisation : il permet de faire varier l'importance accordée à  $\|\vec{r} - \mathbf{R}\vec{x}\|$ . C'est ici qu'il faut utiliser CONTIN avec précaution car le changement de valeur de ce paramètre influence les solutions. S. Provencher a décidé d'appliquer un principe de parcimonie, en appliquant des contraintes assurant la positivité de la distribution, sans pour autant que cela soit nécessaire [Bertero 85] et définissant son régulariseur par

$$\|\vec{r} - \mathbf{R}\vec{x}\|^2 = \int_a^b \left[ \frac{\partial^2 s(\lambda)}{\partial \lambda^2} \right]^2 d\lambda \quad (\text{II.10})$$

**définissant ainsi la meilleure solution comme celle subissant le moins de variations.** Ce type de régularisation est parfois très bien adaptée, notamment pour la détermination de la distribution en poids des polymères. Pour l'application de ce traitement analytique aux signaux de RMN, il est nécessaire de bien connaître le comportement du logiciel face à des signaux de RMN et à des simulations afin d'en déterminer les limites et les biais. Nous ne pouvons que conseiller la lecture des références qui se rapportent au programme de S. Provencher. Nous présentons ici une étude de l'influence de chacun des paramètres importants de l'algorithme utilisé par CONTIN.

Pour l'utilisation de CONTIN, un certain nombre de paramètres doivent être définis par l'utilisateur. Par la suite, nous ne retiendrons que ceux qui ont une influence sur les résultats obtenus à jeu de données égal et à problème mathématique équivalent :

- la définition de la grille de recherche par  $f_g(x)$ ,  $f_g^{-1}(x)$  et  $\frac{\partial f_g}{\partial x}$ , fonction bijective sur  $\mathbb{R}^+$
- le nombre de points constituant la grille  $N_g$ ,
- les bornes de la grille de recherche  $[\lambda_{\min}; \lambda_{\max}]$ ,
- les valeurs du paramètre de régularisation  $\alpha$ ,
- les valeurs de l'ordre du régulariseur.

Les autres sont définis par défaut pour l'utilisation de CONTIN en vue de l'inversion de la transformée de Laplace.

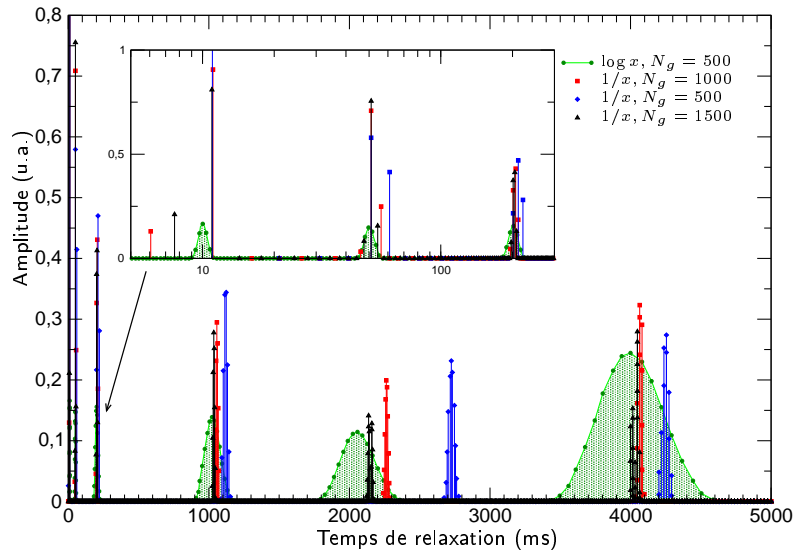
## 2. Effet de grille

Dans son programme, S. Provencher laisse la possibilité de définir sa propre grille par une fonction de distribution qui doit être bijective. Par défaut, cette dernière est définie par la fonction  $\log(x)$ . Nous verrons par la suite que ce choix est le mieux adapté à la recherche de temps de relaxation dans le cas de la transformée de Laplace. Néanmoins nous nous sommes intéressés au cas d'une autre distribution, la plus intuitive après la définition logarithmique : la définition par  $1/x$ . Pour étudier ce cas, nous avons simulé un signal composé de plusieurs exponentielles suffisamment espacées pour que les problèmes de résolution ne soient pas prépondérants

$$S(t) = \sum_{k=1}^6 e^{-t/T_k} \text{ avec } T_k = \{10, 50, 200, 1000, 2000, 4000\} \text{ ms} \quad (\text{II.11})$$

Nous avons représenté sur la figure II.2 cette étude par les distributions obtenues pour différentes valeurs du nombre points sur la grille. On rappelle que l'on considère que le programme CONTIN a trouvé la solution stable lorsque l'augmentation du nombre de points constituant la grille n'influe plus sur la forme de la solution rendue par CONTIN.

**Figure II.2** : Influence de la définition de la grille sur la convergence de CONTIN.



On remarque alors qu'il est nécessaire d'accroître le nombre de points sur la grille afin de trouver les bonnes valeurs des temps de relaxation et que les valeurs obtenues ne sont pas très correctes en regard de ce que l'on peut obtenir avec l'échelle logarithmique, bien que l'élargissement des pics soit plus important. Nous n'avons pas pu trouver les raisons mathématiques rigoureuses pour lesquelles l'échelle logarithmique semble être la plus adaptée, bien que cela se comprenne intuitivement. Nous reviendrons sur ce point plus tard.

### 3. Influence du bruit - Rôle de la qualité de la grille

#### a. Influence de $N_g$

Pour tester l'influence du bruit sur les résultats rendus par CONTIN, nous avons simulé un signal composé de deux exponentielles relativement proches que nous avons bruité par une variable aléatoire gaussienne  $\varepsilon = \mathcal{N}(0, 1)$  affectée d'un préfacteur d'amplitude  $n_\varepsilon$  :

$$S(t) = e^{-t/1000} + e^{-t/2000} + n_\varepsilon \varepsilon \quad (\text{II.12})$$

Sur la figure II.3 sont représentées les solutions fournies par CONTIN pour un nombre de points de grille constant, le bruit variant en amplitude. On remarque que plus le rapport signal sur bruit augmente plus la résolution est efficace. Ceci se comprend très bien qualitativement. Il est possible de remédier à cette lacune en augmentant le nombre de points sur la grille ; comme on peut le voir figure II.4 où à amplitude de bruit fixée l'accroissement de  $N_g$  permet de résoudre les deux temps, au prix d'une augmentation du temps de calcul.

Toutefois on ne peut pas augmenter indéfiniment le nombre de points sur la grille afin de pouvoir résoudre les temps de relaxation à volonté et ceci pour plusieurs raisons :

- le temps de calcul augmente au cube du nombre de points sur la grille, mais les ordinateurs actuels sont suffisamment performants pour que ce temps de calcul soit un facteur de décision négligeable,
- $N_g$  est limité à 1500 dans le cadre de notre étude car l'une des particularités, et non des moindres, de FORTRAN est qu'il faut déclarer les variables statiquement au début de chaque routine, si bien que l'échange de données par matrice entre routines (puisque'il se fait par copie de variable) engendre une saturation rapide la mémoire vive (pourtant de 2 Go!).

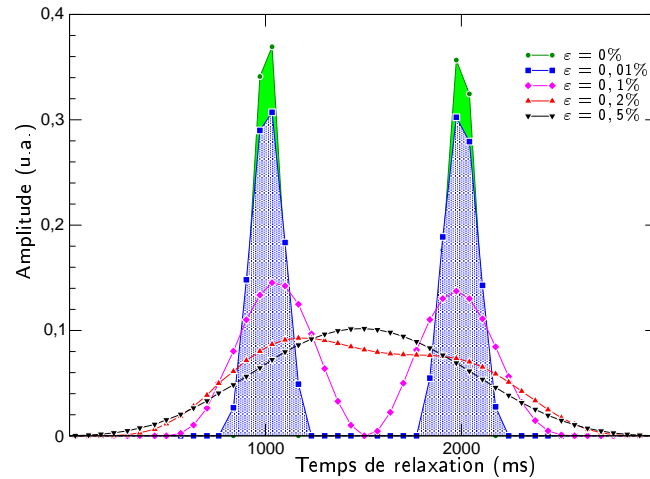


Figure II.3 : Influence du bruit sur la résolution de CONTIN.  $N_g$  est fixé à 100.

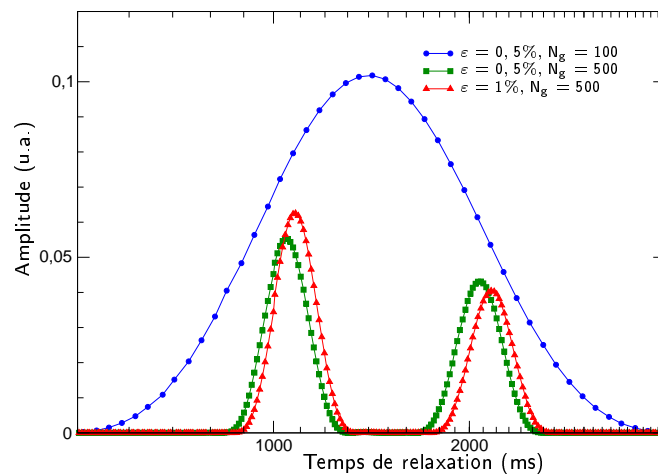


Figure II.4 : Amélioration de la résolution de CONTIN par augmentation du nombre points sur la grille

C'est l'une des raisons qui nous a poussé à explorer d'autres algorithmes de calcul et dans d'autres langages de programmation (notamment avec des allocations dynamiques de mémoire, des destructeurs de variables telque le C++ par exemple). Il est tout à fait possible de transposer le code FORTRAN en C++ avec allocation dynamique de mémoire (l'utilisation de la librairie *f2c*<sup>1</sup> ne suffit apparemment pas car elle conserverait l'allocation statique de mémoire), mais nous avons pu remarquer que dans tous les cas étudiés jusqu'à présent, nous n'observons pas de changement d'allure de la distribution rendue par CONTIN au delà de 1000 points.

- de toute façon  $N_g$  est limité à 40000 ! [Provencher 84],
- pour finir, nous avons choisi de ne pas persévérer dans cette voie, les améliorations à apporter à ce type de programmation soit purement mathématiques et non algorithmiques.

<sup>1</sup>La librairie *f2c* traduit littéralement le Fortran en langage C.

## b. Influence des bornes de recherche

### i. Généralités

Il est nécessaire de fournir à CONTIN les bornes de recherche  $\lambda_{m_{\min}}$  et  $\lambda_{m_{\max}}$ . Il paraît intuitif de fixer arbitrairement ces bornes de telle sorte à ne pas avoir de zone où la solution n'a pas de sens :

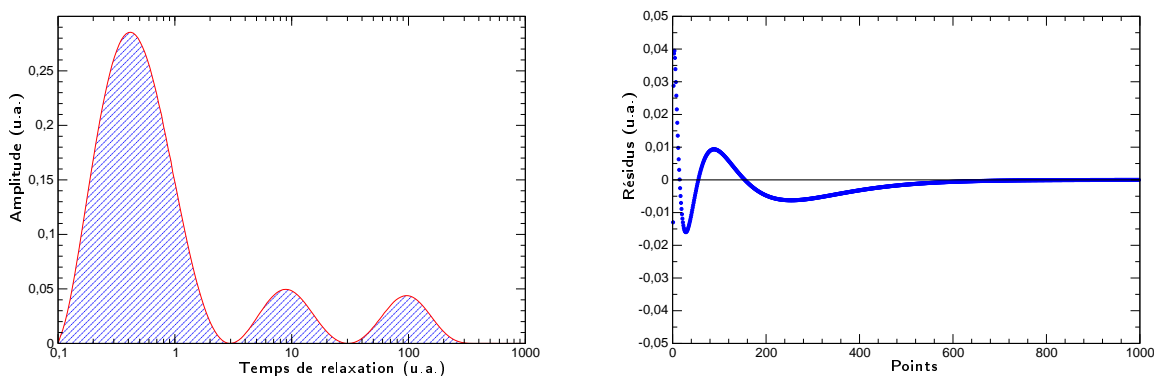
- $(\lambda_{m_{\max}})^{-1}$  ne peut être trop petit par rapport au temps d'échantillonnage. Il est difficile de définir une exponentielle si seulement deux ou trois points la décrivent. Ceci peut être le cas en relaxation RMN, où des temps de relaxation sont trop courts pour être correctement échantillonnés. Dans la littérature, on peut trouver des critères de recherche du type  $\lambda_{m_{\max}} \leq 0,693/\Delta t_k$  où  $\Delta t_k$  est l'échantillonnage [Provencher 76],
- $(\lambda_{m_{\min}})^{-1}$  ne peut être trop grand par rapport à la fenêtre de mesure. Là encore, le sous-échantillonnage laissera trop de doute sur les temps longs. D'un point de vue pratique concernant la RMN, il ne tient qu'à l'utilisateur de s'assurer que la fenêtre de mesure soit suffisamment grande pour décrire correctement la relaxation.

### ii. Cas de $\lambda_{m_{\max}} = T_{\min}$

Nous détaillons les cas de figures présentés ci-dessus sur des exemples : considérons un signal trop peu échantillonné avec  $\Delta t_k = 0.35$  et 1000 points tel que

$$y(t) = e^{(-t/0.1)} + e^{(-t/5)} + e^{(-t/50)} + 10^{-7} \varepsilon \quad (\text{II.13})$$

et possédant donc un temps de relaxation trop court pour que l'échantillonnage le décrive correctement.



**Figure II.5** : Distribution et résidus obtenus par CONTIN sur le cas :  $y(t) = e^{(-t/0.1)} + e^{(-t/5)} + e^{(-t/50)} + 10^{-7} \varepsilon$ .

Le résultat rendu par CONTIN sur ce type de cas se trouve sur la figure II.5 et n'est pas du tout en accord avec la simulation. En augmentant la fenêtre de recherche pour s'assurer de la nullité à ses extrémités le résultat est pire encore... Le problème vient du fait que CONTIN ne s'assure pas de l'existence de telle solution. En effet le bruit en début de courbe fait « croire » à la présence de temps de relaxation courts en regard du temps d'échantillonnage qui, dans ce cas, est trop grand (pas assez de points pour caractériser la première exponentielle), ce qui n'est pourtant pas le cas. Il faut restreindre CONTIN à ne chercher que dans la zone justifiée.

Toutefois, le fit de cette distribution reste relativement acceptable (figure II.5), bien que l'incertitude sur les temps courts, visible sur la distribution calculée avec CONTIN, reste un problème qui ne peut pas toujours être résolu, car l'échantillonnage a une certaine limite imposée par les conditions expérimentales. Dans le cas de la RMN, c'est le temps mort de la bobine qui est responsable en premier lieu de la limite inférieure du temps d'échantillonnage des mesures.

iii. Cas de  $\lambda_{m_{\min}} = T_{\max}$

Considérons le signal de mesure présenté sur la figure II.6. Sur la figure II.7 sont représentées les distributions obtenues par CONTIN avec différentes valeurs de  $\lambda_{m_{\min}}$ . L'observation du signal de mesure (figure II.6) montre clairement que le signal n'a pas totalement relaxé, une borne de recherche trop grande laisse le doute sur la présence de temps de relaxation de grandes valeurs (*i.e.*  $\lambda_{m_{\min}}$  de faible valeur) au détriment de solutions probables dans le champ de recherche. Toutefois les résidus montrent que le fit issu de la distribution (figure II.7) reste tout à fait acceptable.

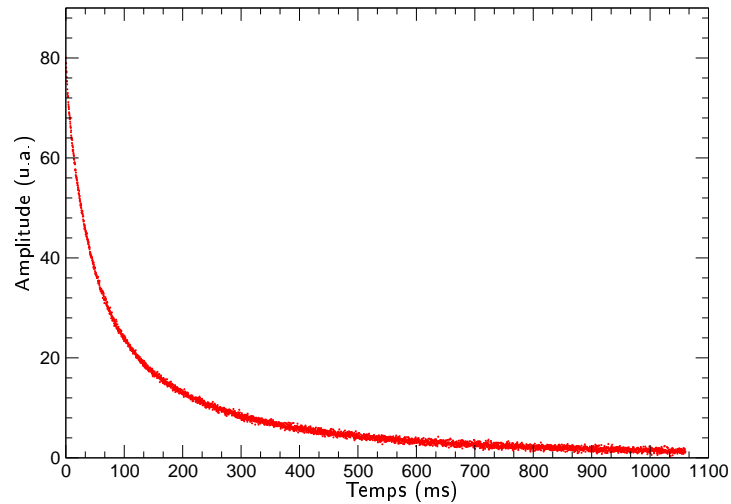


Figure II.6 : Signal de mesure expérimental (pétrole brut lourd) avec une fenêtre de mesure trop petite

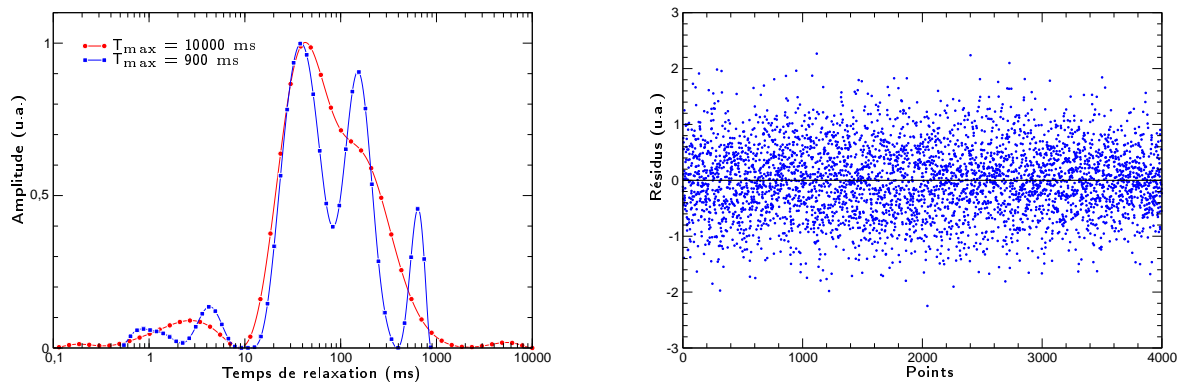


Figure II.7 : Distribution des temps de relaxation du signal figure II.6 obtenues avec CONTIN pour différentes valeurs de la borne inférieure, ainsi que les résidus correspondant.

#### 4. Influence du régulariseur

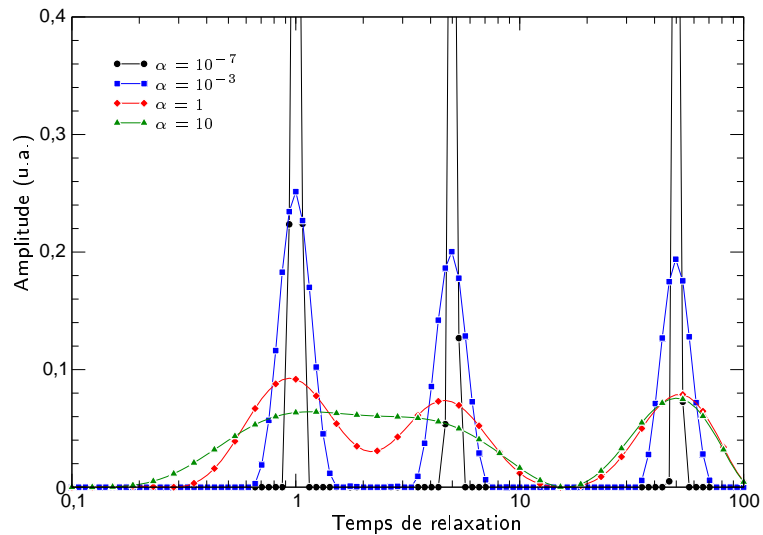
On rappelle que le paramètre de régularisation est défini par la relation suivante :

$$V(\alpha) = \left\| \frac{(\vec{y} - \mathbf{A}\vec{x})}{M_\varepsilon} \right\|^2 + \alpha^2 \|\vec{r} - \mathbf{R}\vec{x}\|^2 = \left\| \frac{(\vec{y} - \mathbf{A}\vec{x})}{M_\varepsilon} \right\|^2 + \alpha^2 \int_{\lambda_{m_{\min}}}^{\lambda_{m_{\max}}} \left[ \frac{\partial^2 s(\lambda)}{\partial \lambda^2} \right]^2 d\lambda \quad (\text{II.14})$$

Plus la valeur de  $\alpha$  est élevée, plus CONTIN attache de l'importance aux variations de la solution obtenue et plus il limite celles-ci. On a effectué plusieurs tests sur un signal **non-bruité** tel que :

$$S(t) = e^{-t/1.0} + e^{-t/5.0} + e^{-t/50.0} \quad (\text{II.15})$$

et constitué de 1000 points et dont la fenêtre temporelle est de 7 fois le temps de relaxation le plus grand (soit  $\Delta t_k = 0,35$ ). Nous avons effectué des calculs de distributions pour plusieurs valeurs de  $\alpha$  avec une grille de 100 points (figure II.8).



**Figure II.8 :** Influence du paramètre de régularisation de CONTIN

On remarque alors que l'influence de  $\alpha$  est bien celle que l'on attend : plus  $\alpha$  augmente moins CONTIN autorise des variations brusques dans la distribution. Cela peut même empêcher la résolution de deux temps de relaxation de signaux pourtant non-bruités. Mais cela pose un autre problème : celui de la confiance que l'on peut accorder de manière qualitative à la forme particulière de la distribution et surtout de manière quantitative à l'aire sous la courbe ! En effet, celle-ci dépend fortement de la valeur de  $\alpha$ . Ce dernier est, par défaut, optimisé pour minimiser la relation II.9. Dans cet exemple, la solution retenue à certes la meilleure valeur de  $\alpha$  mais ne correspond pas à la meilleure solution.

#### 5. Conclusion sur l'utilisation de CONTIN

L'utilisation de CONTIN nécessite un grand soin et beaucoup de précautions. Son comportement peut amener à de fausses conclusions. L'étude que nous avons faite avait pour but de l'éprouver et d'en connaître les limites. Même si la critique est parfois rude, il ne faut pas perdre de vue que les tests qui lui ont été appliqués traitent d'un problème en particulier : la transformée de Laplace. Les conclusions auxquelles nous sommes arrivés ne portent que sur ce problème là et en aucun cas sur d'autres problèmes que CONTIN peut résoudre.

Par ailleurs, nous n'avons présenté ici que des tests avec des distributions discrètes (peigne de Dirac). Nous n'avons pas encore éprouvé CONTIN sur des tests portant sur des fonctions de distribution plus complexes (figure II.1), ce cas sera traité dans la suite.

### III. Algorithme Z-Padé/SVD

#### 1. Introduction

##### a. Approche du problème

Lorsque le signal de mesure se résume à quelques exponentielles (typiquement jusqu'à 3 ou 4 selon le type de signal et si les exponentielles sont suffisamment différentiables), il est toujours possible d'utiliser la méthode des moindres-carrés afin de modéliser la courbe de mesure, à la condition que le vecteur solution de départ soit suffisamment proche de la solution réelle et qu'il y ait convergence. Ce type de test est fiable et sera systématique lorsque la distribution se résume à une distribution quasi-discrète d'exponentielles, surtout si on peut l'utiliser conjointement avec d'autres algorithmes permettant d'avoir une valeur approchée de la solution, ce que nous allons voir dans les sections suivantes.

Toutefois la modélisation par une distribution discrète n'est pas toujours suffisante. La distribution des temps de relaxation peut être plus *exotique*. Nous verrons que la détermination d'une fonction continue n'est pas toujours possible ou en tout cas peu fidèle. Dans un premier temps nous allons présenter comment déterminer les temps de relaxation d'un signal de mesure par des algorithmes basés sur l'utilisation des polynômes de Padé, appliqués à la transformée en Z du signal. Nous allons utiliser les propriétés de la transformée de Laplace [Schwartz 65]. En effet, reprenons l'expression de  $M(t)$

$$M(t) = M_0 \int_0^{+\infty} A_R(R) \exp(-Rt) dR \text{ avec } R = \frac{1}{T} \quad (II.16)$$

La transformée de Laplace de cette fonction<sup>1</sup> a pour expression

$$\begin{aligned} \mathcal{L}[M](x) &= \int_0^{+\infty} M(t) \exp(-xt) dt \\ &= \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} [A_R e^{-(R+x)t}] dR dt \\ &= \int_0^{+\infty} \frac{A_R}{R+x} dR \end{aligned} \quad (II.17)$$

La détermination des pôles de la transformée de Laplace du signal (qui est une fonction de Stieltjes) et de leurs résidus permet de remonter à la distribution voulue [Claverie 88]. Toutefois, l'évaluation de la transformée de Laplace n'est pas chose facile d'autant que le signal est une donnée numérique. Nous allons utiliser pour cela la transformée en Z et ce pour plusieurs raisons :

- la transformée en Z et la transformée de Laplace sont liées sous certaines conditions comme nous le verrons dans la section suivante,
- la transformée en Z est une série formelle constituée des points de mesures qui sont les seules entités à notre disposition,
- puisque la transformée en Z est une série formelle, on pourra utiliser des outils mathématiques adaptés pour l'évaluer (approximants de Padé).

Dans cette section nous allons rappeler les principales définitions et propriétés de la transformée en Z, puis faire le lien avec notre cas d'étude, pour faire apparaître le problème mathématique à résoudre et enfin déterminer les temps de relaxation contenus dans un signal numérique ainsi que les amplitudes correspondantes.

---

<sup>1</sup>Ici pas de problème de convergence : la fonction  $e^{-x}$  converge normalement sur  $R_+$  (au sens de la norme qui dérive du produit scalaire usuel).



## b. Transformée en Z

Nous rappelons quelques points de la transformée en Z, un outil qui sera utile dans ce chapitre et dont quelques propriétés seront utilisées, notamment par sa relation avec la transformée de Laplace [Kunt 99].

### i. Introduction

La transformée en Z,  $X(z)$  d'un signal  $x(k)$  est définie par

$$X(z) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} x(k) z^{-k} \quad (11.18)$$

où  $z \in \mathbb{C}$  et où  $X(z) : \mathbb{C} \rightarrow \mathbb{C}$ . On utilisera la notation suivante :

$$X(z) = Z[x(k)] \quad (11.19)$$

Cette dernière définition est appelée transformée en Z bilatérale car les indices  $k$  de sommation couvrent  $\mathbb{Z}$ . Le système que l'on étudie étant causal, on se ramènera à une transformation en Z unilatérale :

$$X(z) = \sum_{k=0}^{+\infty} x(k) z^{-k} \quad (11.20)$$

L'existence de la transformée en Z est régie par la convergence de la série  $x(k)$ , on supposera que ce critère est toujours vérifié. Dans le cadre de notre étude, nous verrons que la série  $x(k)$  est nulle à partir d'un certain rang, assurant ainsi la convergence de la somme de cette série.

*Propriété* (voir annexe page 155). La transformée de Laplace d'un signal échantillonné est la transformée en Z du signal numérique correspondant évaluée pour  $z = \exp(s \Delta t)$

$$Z[x_a(k \Delta t)] \Big|_{z=e^{-s \Delta t}} = \mathcal{L}[x_e(t)] \quad (11.21)$$

Cette propriété importante de la transformation en Z nous permet d'exprimer  $y(t)$  comme une série de fonction. En effet, supposons que la distribution  $A_i$  soit un peigne de Dirac régulièrement espacés tel que

$$A(R) = \sum_{k=0}^{+\infty} A_k \delta(R - k \Delta_R) \quad (11.22)$$

Cela ne pose pas de problème, la discrétisation de  $A_R$  est libre de choix en général<sup>1</sup>. De la relation 11.21 on déduit l'expression de  $y(t)$  transformée en Z de  $A_R$  en  $z = \Delta_R t$

$$y(t) = \int_0^{+\infty} A(R) \exp(-R t) dR \quad (11.23)$$

$$= Z[A(k)] \Big|_{z=\exp(\Delta_R t)} \quad (11.24)$$

$$y(t) = \sum_{m=0}^{+\infty} A_m \exp(-m \Delta_R t) \quad (11.25)$$

Ce qui justifie l'équivalence des sommes d'exponentielles discrètes et continue sous la condition que la distribution soit de la forme 11.22.

<sup>1</sup> Comme on discrétise le problème, le choix de la grille n'appartient qu'à nous.

## ii. Utilisation des propriétés de la transformée en Z

Considérons un signal échantillonné de manière homogène dans le temps (condition nécessaire). On note par  $y(t_k) = y_k$  les  $N_p$  points de mesures aux instants  $t_k$  et on a l'expression suivante

$$y_k = y(k \Delta_t) = \sum_{m=0}^{+\infty} A_m \exp(-m \Delta_R k \Delta_t) = \sum_{m=0}^{+\infty} A_m \xi_m^{-k} \quad (11.26)$$

où  $\xi_m$  est défini par

$$\xi_m = e^{-m\Delta_R} \quad \text{avec} \quad m\Delta_R = R_m \quad (11.27)$$

ce qui nous permet de déterminer l'ensemble des temps de relaxation. Maintenant considérons la transformée en Z de  $y_k$  telle que

$$Z[y_k] = \sum_{k=0}^{+\infty} y_k z^{-k} = \sum_{k=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} A_m (\xi_m z)^{-k} \quad (11.28)$$

Pour assurer la convergence de cette dernière série, on suppose que  $|\xi_m z| < 1$ . Néanmoins,  $\xi_m = 1$  est toujours solution, correspondant à un temps de relaxation infini (ou à un taux de relaxation nul). Ceci implique un domaine de convergence défini par le cercle unité plus un ensemble discret de solution  $\{\xi_m\}$ . D'un coté la série finie  $y_k$  nous permet d'inverser les signes somme dans la relation 11.28 ; de l'autre  $\sum_{k=0}^{+\infty} z^k = 1/(1-z)$  dans son domaine de convergence nous mène à l'expression de  $Z[y_k]$  telle que

$$Z[y_k] = \sum_{m=0}^{+\infty} \frac{A_m}{1 - (\xi_m z)^{-1}} \quad (11.29)$$

Le problème est alors reporté sur la détermination des pôles et des résidus de la transformée  $Z[y_k]$ . Il est possible d'écrire la relation 11.29 comme une somme continue telle que :

$$Z[y_k] = \int_0^{+\infty} \frac{A(R)}{1 - [\xi(R) z]^{-1}} dR \quad (11.30)$$

où  $\xi(R) = \exp(-R \Delta_t)$ . La relation 11.30 présente une fonction de Stieltjes [Gilewicz 78]. La propriété d'échantillonnage régulier apparaît comme absolument nécessaire puisque qu'elle pose le problème comme celui de la détermination des pôles et résidus d'une fraction rationnelle.

La principale raison pour laquelle nous avons utilisé la transformée en Z est qu'elle peut être approchée par des fonctions. Nous utiliserons pour cela les approximants de Padé qui permettent de déterminer les singularités des fonctions qu'ils approchent [Karlsson 80]. La deuxième raison est que les pôles de la fraction polynomiale 11.29 nous permettent d'accéder à la distribution (relation 11.27).

## 2. Approximants de Padé

Cette section introduit les notions et définitions des approximants de Padé [Baker 81, Brezinski 80, Gilewicz 78, Press 92] qui serviront à approcher la transformée en Z (relation 11.29), cette dernière apparaissant comme une série formelle. Les approximants de Padé d'une série  $c_k$  sont définis par deux polynômes  $P$  et  $Q$  de degré  $p$  et  $q$  respectivement, tels qu'ils approchent la somme de cette série de la sorte

$$\sum_{k=0}^{+\infty} c_k z^k = \frac{P(z)}{Q(z)} + O(z^{p+q+1}) \quad (11.31)$$

Les approximants de Padé sont les meilleures approximations locales pour la norme de la convergence uniforme. On les utilise précisément pour exhiber les propriétés non-locales des fonctions, par

exemple pour réaliser le prolongement analytique d'une fonction donnée par sa série. Dans le cadre de notre étude, nous ne les utiliserons que sur des cas locaux : pour approcher la fonction sur son domaine de définition.

### a. Propriétés

Nous ne rappelons ici que la définition et les propriétés utiles des polynômes de Padé, on se reportera à l'annexe page 156 pour plus de détails sur les approximants de Padé.

Soient deux polynômes  $P$  (de degré  $p$ ) et  $Q$  (de degré  $q$ ) tels que

$$f(t) - \frac{P(t)}{Q(t)} = O(t^{p+q+1}) \text{ pour } t \rightarrow 0. \quad (11.32)$$

où les polynômes  $P$  et  $Q$  ont pour expressions

$$\begin{cases} P(t) = a_0 + a_1 t + \dots + a_p t^p = \sum_{k=0}^p a_k t^k \\ Q(t) = 1 + b_1 t + \dots + b_q t^q = 1 + \sum_{k=1}^q b_k t^k \end{cases} \quad (11.33)$$

On peut avoir l'expression de l'approximant de Padé sous forme d'un rapport de deux déterminants [Gilewicz 78,p.188] [Guziński 80,p223] :

$$[p/q]_f(t) = \frac{\begin{vmatrix} \sum_{i=0}^{p-q} c_i t^{q+i} & \sum_{i=0}^{p-q+1} c_i t^{q-1+i} & \dots & \sum_{i=0}^p c_i t^i \\ c_{p-q+1} & c_{p-q+2} & \dots & c_{p+1} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ c_p & c_{p+1} & \dots & c_{p+q} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} t^q & t^{q-1} & \dots & 1 \\ c_{p-q+1} & c_{p-q+2} & \dots & c_{p+1} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ c_p & c_{p+1} & \dots & c_{p+q} \end{vmatrix}} \quad (11.34)$$

De nombreux travaux ont été effectués afin d'optimiser le calcul des approximants de Padé en utilisant les propriétés des tables de Padé : [Gilewicz 78,ch.7] pour une étude classique et [Della Dora 80] pour une étude peu orthodoxe. Aucune des propriétés des tables de Padé n'a été utilisée, leurs implémentations sont longues et non rentables en regard du temps de calcul des déterminants 11.34 par les ordinateurs actuels. Nous avons utilisé la méthode du pivot de Gauss pour calculer ces déterminants (*Gaussian Elimination with partial pivoting for LU decomposition* [Golub 96]).

### b. Application des approximants de Padé

Soit  $f$  la transformée en  $Z$  des données expérimentales, soit  $\tilde{z}$  dans  $\mathbb{C}$  tel que  $\tilde{z} = z^{-1}$ . Alors la fonction  $f$  est telle que

$$f(\tilde{z}) = Z[y_k] = \sum_{k=0}^{+\infty} y_k z^{-k} = \sum_{k=0}^{+\infty} y_k \tilde{z}^k \quad (11.35)$$

Le domaine de convergence de  $f(\tilde{z})$  est  $\{\mathbb{C} \setminus \{|\tilde{z}| \geq 1\}\} \cup ]0; 1[$ . On note par  $\zeta_m$  les racines des approximants de Padé  $Q(z)$ . D'après les relation 11.27 et 11.29 le taux de relaxation  $R_m$  est tel que

$$R_m = -\frac{1}{\Delta_t \ln \zeta_m} \quad (11.36)$$

Seules les racines réelles de  $Q$  dans  $]0;1[$  sont physiquement acceptables. En les calculant et en utilisant la relation II.36, nous sommes en mesure de déterminer l'ensemble  $\{R_m\}$ .

Les amplitudes correspondantes  $A_m$  de chaque taux de relaxation calculé  $R_m$  peut être obtenu par réduction du degré du polynôme  $Q$  sur ses pôles. Soit  $\{\zeta_m\}$  l'ensemble des racines du polynômes  $Q$  et  $\{A_m\}$  les amplitudes correspondantes. Connaissant toutes les racines de  $Q$ , l'évaluation en  $\zeta_\mu$  mène à la relation

$$A_\mu = P(\zeta_\mu) \prod_{i=1, i \neq \mu}^q b_n (\zeta_\mu - \zeta_i) \quad (II.37)$$

D'autres approximations sont possibles, notamment celles qui font appels aux prédicteurs linéaires [Nielsen 00a], on montre que cette méthode est un cas particulier des approximants de Padé (voir annexe page 158).

### 3. Algorithme de Prony

#### a. Présentation

Dans cette section nous présentons l'algorithme découlant de l'utilisation des approximants de Padé, utilisé à l'ordre  $q = N_e$  [Prony 95]. Sa simplicité d'implémentation, en regard de ce qui a été présenté et du caractère historique, en fait un algorithme incontournable. Toutefois ces avantages sont un peu ternis par sa grande sensibilité au bruit [Istratov 99] et par l'incapacité de traiter des distributions continues.

Considérons que le signal est composé d'une somme discrète finie de  $N_e$  exponentielles. Dans ce cas la transformée en Z s'écrit

$$Z[y_k] = \sum_{i=0}^{N_e} \frac{A_i}{1 - (\xi_i z)^{-1}} \quad (II.38)$$

Le degré du polynôme de Padé qui approche  $Z[y_k]$  ne peut excéder  $N_e$ , le système étant surdéterminé au-delà. L'algorithme qui consiste à déterminer les pôles de l'approximant de Padé  $[N_e - 1, N_e]_{Z[y_k]}$  de la transformée en Z du signal  $y_k$  est connu sous le nom d'*algorithme de Prony*.

#### b. Efficacité de l'algorithme de Prony

Nous avons éprouvé cet algorithme qui a le mérite d'être très rapide en terme d'exécution et d'une redoutable efficacité sur des signaux peu bruités. Son implémentation est tout à fait envisageable sur des systèmes embarqués avec peu de ressources CPU. On préférera quand même dans ce dernier cas, si l'on traite des monoexponentielles, utiliser un algorithme plus rapide [Halmer 04]. Pour tester cet algorithme d'inversion, nous avons simulé un signal composé de 3 exponentielles tel que

$$y(t) = e^{(-t)} + e^{(-t/10)} + e^{(-t/100)} + 10^{-7} \varepsilon \quad (II.39)$$

avec un échantillonnage de  $\Delta_k = 1.4$ , qui est un cas de sous-échantillonnage pour la mesure du temps de relaxation le plus court. L'algorithme de Prony fournit alors les résultats suivants

$$y(t) = 1.002 e^{(-t/0.99998)} + 0.995 e^{(-t/9.991)} + 1.002 e^{(-t/99.49)} + 4.14 \cdot 10^{-4} \quad (II.40)$$

détaillés dans le tableau B.1 page 161 où  $R_2 = 1/T_2$  et où les amplitudes correspondantes sont déterminées avec l'algorithme de Levenberg-Marquardt [Nielsen 99, Nielsen 00a]. On remarque bien l'efficacité de cet algorithme sur cet exemple, notamment en ce qui concerne les résidus de ce fit reportés sur la figure II.9.

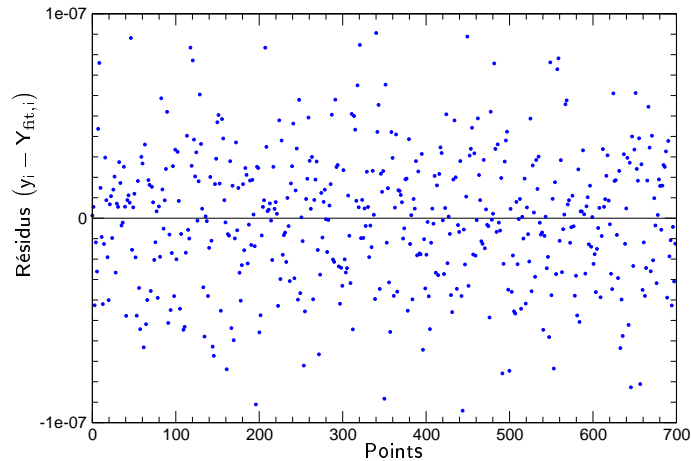


Figure II.9 : Comparaison entre modélisation par l'algorithme de Prony et la simulation

Il peut être intéressant de voir le résultat de CONTIN avec cet exemple. Sur la figure II.10 est représentée la distribution rendue par CONTIN et l'on remarque bien encore des problèmes de grande incertitude sur la détermination des temps courts alors que ceux-ci ne sont pas sous échantillonnés « de trop ». Sur la figure II.10, nous avons aussi représenté les résidus et la distribution obtenus avec CONTIN sur cet exemple. Ceci montre bien les limites de CONTIN sur ce type de cas.

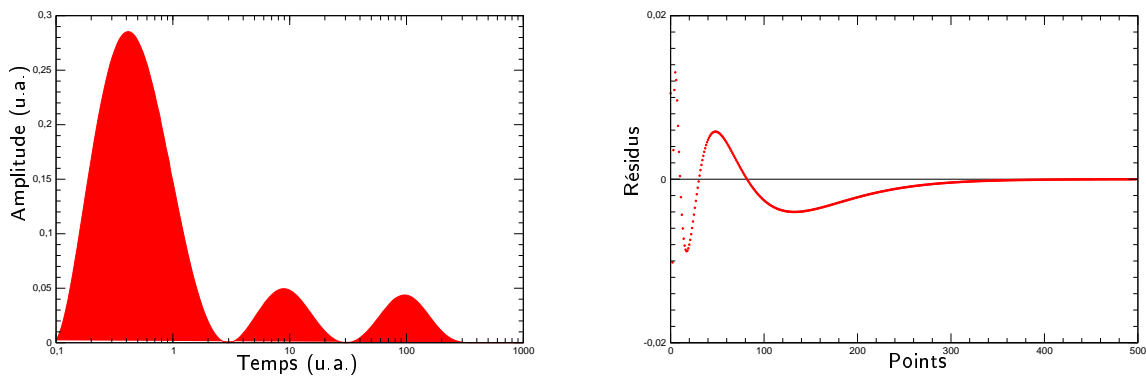


Figure II.10 : Résultat de CONTIN sur le test de l'algorithme de Prony

### c. Influence du bruit

Il est intuitif que le bruit « gêne » l'approximation faite avec les polynômes de Padé, ceux-ci n'étant pas assez précis. L'algorithme de Prony préconise de s'arrêter dans l'augmentation du degré des approximants de Padé  $[N - 1, N]_{Z[y_k]}$  lorsque les solutions apparaissent stables, dans ce cas  $N$  est le nombre d'exponentielles du signal. Si l'on augmente l'importance du bruit à  $10^{-3}$  dans l'exemple précédent (relation II.39), la stabilité apparaît entre  $q = 2$  et  $q = 3$  (Résultats détaillés dans le tableau B.2 page 161). Ainsi si l'on suit la logique de l'algorithme le nombre d'exponentielles se réduit donc à 2 pour ce cas. On peut essayer de pousser un peu le raisonnement en augmentant la qualité des approximants de Padé utilisés. On porte alors le degré des approximants de Padé à 30 et l'on obtient finalement les 3 temps de relaxation attendus.

Dans un premier temps, on pourrait se demander pourquoi ne pas modifier l'algorithme pour monter ainsi le degré jusqu'à trouver une solution acceptable. Tout d'abord, l'algorithme de Prony date un peu et les déterminants et racines de polynômes de degré 30 se déterminaient difficilement sans ordinateur. Ceci n'est plus vrai de nos jours avec la puissance des nouveaux ordinateurs et les nouveaux algorithmes de calcul adaptés. De plus, l'idéal serait d'automatiser l'algorithme : l'intervention d'un utilisateur ne devrait pas avoir lieu. L'appréciation du nombre de composantes exponentielles dans un signal ne devrait dépendre que du bruit. Ceci nous amène donc à la section suivante qui traite de la décomposition en valeurs singulières permettant de résoudre le système sur-déterminé.

#### 4. Singular Value Decomposition

La précédente relation 11.34 donne accès aux coefficients des polynômes de Padé. Nous allons démontrer que le système linéaire basé sur la relation 11.32 est, sous certaines conditions, sur-déterminé sauf cas particulier. On reprend la relation 11.32 qui conduit à la relation suivante

$$(1 + b_1 z + \dots + b_q z^q) f(z) - (a_0 + a_1 z + \dots + a_p z^p) = O(z^{p+q+1}) \quad (11.41)$$

en identifiant chaque coefficient, cette relation fournit un système linéaire qui définit les polynômes  $P$  et  $Q$  [Draux 80,p.186]

$$\begin{cases} y_0 & & & = a_0 \\ y_1 & + & b_1 y_0 & = a_1 \\ & & \vdots & \\ y_p & + & b_1 y_{p-1} & + \dots + b_p y_0 = a_p \\ y_{p+1} & + & b_1 y_p & + \dots + b_{p+1} y_0 = 0 \\ y_{p+2} & + & b_1 y_{p+1} & + \dots + b_{p+2} y_0 = 0 \\ & & \vdots & \\ y_{p+q} & + & b_1 y_{p+q-1} & + \dots + b_q y_p = 0 \end{cases} \quad (11.42)$$

avec la convention  $y_i = 0$  si  $i < 0$  et la condition d'existence

$$\begin{vmatrix} y_p & \dots & y_{p-q+1} \\ \vdots & & \vdots \\ y_{p+q-1} & \dots & y_p \end{vmatrix} \neq 0 \quad (11.43)$$

avec l'hypothèse que  $p < q - 1$  la relation 11.42 peut être écrite comme un produit de matrice

$$\begin{bmatrix} y_0 & & & & & \\ \vdots & \ddots & & & & \\ y_p & \dots & y_0 & & & \\ \vdots & & \vdots & \ddots & & \\ y_q & \dots & y_{q-p-1} & \dots & y_0 & \\ \vdots & & \vdots & & \vdots & \\ y_{p+q} & \dots & y_{q-1} & \dots & y_p & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ b_1 \\ \vdots \\ b_p \\ b_{p+1} \\ \vdots \\ b_q \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_p \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (11.44)$$

Pour être compatible avec un nombre fini de données expérimentales, les deux paramètres  $p$  et  $q$  doivent vérifier la condition  $p + q \leq N_p$ . Pour utiliser la totalité des données expérimentales les paramètres  $p$  et  $q$  sont liés par la relation suivante

$$p + q = N_p \quad (11.45)$$

Le système attendu est alors sur-déterminé. On peut écrire la relation II.44 où seulement  $b_i$  est impliqué :

$$\begin{bmatrix} y_p & \cdots & y_0 & & 0 \\ \vdots & & \vdots & \ddots & \\ y_{q-1} & \cdots & y_{q-p-1} & \cdots & y_0 \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ y_{p+q-1} & \cdots & y_{q-1} & \cdots & y_p \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_1 \\ \vdots \\ b_q \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -y_{p+1} \\ -y_{p+2} \\ \vdots \\ -y_{p+q} \end{bmatrix} \quad (II.46)$$

Cependant la relation II.45 impose  $q \leq p$ , la dernière relation II.46 devient alors

$$\underbrace{\begin{bmatrix} y_{q-1} & \cdots & y_0 \\ \vdots & & \vdots \\ y_{N_p-1} & \cdots & y_{N_p-q} \end{bmatrix}}_{\mathbf{Y}} \underbrace{\begin{bmatrix} b_1 \\ \vdots \\ b_q \end{bmatrix}}_{\mathbf{b}} = \underbrace{\begin{bmatrix} -y_{N_p-q} \\ \vdots \\ -y_{N_p} \end{bmatrix}}_{\tilde{\mathbf{y}}} \quad (II.47)$$

Ce dernier système est alors sur-déterminé dans tous les cas, mis à part la cas limite où  $p = q = N_p/2$ . Cette technique a l'avantage d'utiliser la totalité des données expérimentales lors de la résolution du système sur-déterminé par SVD (Singular Value Decomposition) tandis que l'algorithme de Prony n'en utilise qu'une partie.

#### a. Décomposition en valeurs singulières du système

On rappelle que le système est défini avec  $\mathbf{Y} \in \mathbb{R}^{(N_p-q+1) \times q}$ . On suppose que l'on peut écrire ce dernier comme une décomposition en valeur singulière : soient  $\mathbf{U}$  et  $\mathbf{V}$  deux matrices orthogonales respectivement dans  $\mathbb{R}^{(N_p-q) \times (N_p-q)}$  et dans  $\mathbb{R}^{q \times q}$  ; et soit  $\mathbf{\Sigma}$  définie telle que

$$\begin{cases} \mathbf{Y} = \mathbf{U} \mathbf{\Sigma}^T \mathbf{V} \\ \mathbf{\Sigma} = \begin{cases} \text{diag } \sigma_i & \text{si } q = N_p/2 \\ \begin{bmatrix} \text{diag } \sigma_i \\ \mathbf{0}_{(N_p+1) \times (N_p-q+1)} \end{bmatrix} & \text{sinon} \end{cases} \end{cases} \quad (II.48)$$

Cette relation mène alors à l'équation matricielle suivante

$$\mathbf{Y} \mathbf{b} = \mathbf{U} \mathbf{\Sigma}^T \mathbf{V} \mathbf{b} = \tilde{\mathbf{y}} \quad (II.49)$$

Seule les valeurs singulières non-nulles sont retenues pour calculer les solutions du problème. L'ensemble des solutions correspondants aux valeurs singulières égales à zéro sont ignorées. Dans le cas d'un système sur-déterminé où  $\mathbf{\Sigma}$  possède plus de lignes que de colonnes, le système est résolu dans le sens des moindres-carrés, retournant la solution  $x$  qui minimise  $\|\mathbf{\Sigma} \mathbf{b} - \tilde{\mathbf{y}}\|_2$ .

L'algorithme que nous avons utilisé pour faire cette transformation est l'algorithme de Golub-Reinsch [Golub 96]. Comme nous l'avons vu, le bruit engendre une déformation des polynômes d'approximation et l'utilisation de la décomposition en valeurs singulières permet de restaurer suffisamment le signal afin d'affiner les polynômes d'approximation. Nous allons voir son action sur un exemple dans la suite.

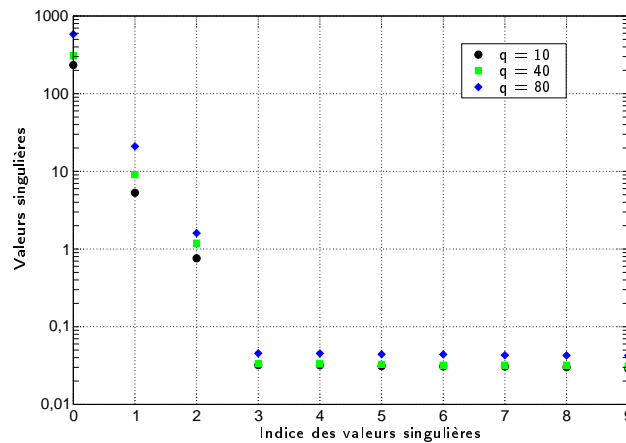
### b. Application à un exemple

Considérons le signal simulé suivant

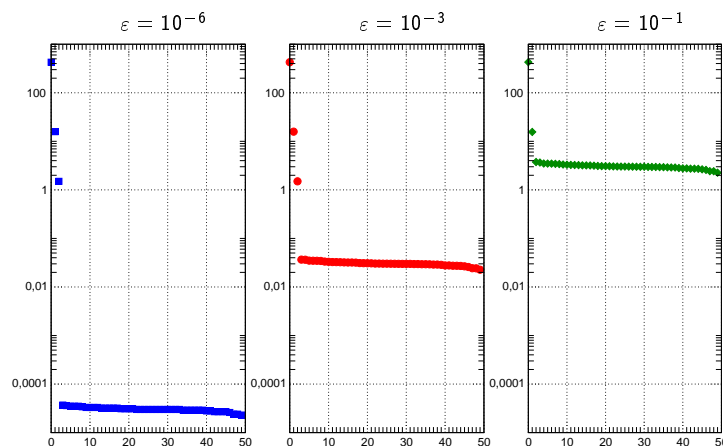
$$S(t) = 2e^{-t} + 4e^{-t/10} + 8e^{-t/100} + \varepsilon\mathcal{N}(0, 1) \quad (II.50)$$

Dans un premier temps, on fixe le bruit à  $\varepsilon = 10^{-3}$  et on augmente progressivement le degré de la SVD. On remarque alors que les valeurs singulières se détachent de plus en plus du bruit de fond (figure II.11). En effet, l'augmentation du degré des approximants tend à améliorer leur qualité et permet de mieux différencier les valeurs singulières du bruit de fond.

Dans un deuxième temps, on fixe le degré de la SVD à  $q = 50$  et on fait varier le bruit. Les valeurs singulières obtenues par la SVD se trouvent sur la figure II.12. On remarque alors que l'augmentation du bruit a tendance à atténuer la différence entre le bruit de fond et les valeurs singulières. À degré d'approximation constant, le bruit croissant rend leur qualité insuffisante au discernement des valeurs singulières.



**Figure II.11** : Valeurs singulières pour l'amplitude du bruit simulé  $\varepsilon = 10^{-3}$  pour différentes valeurs de  $q$ . Les valeurs singulières sont classées par ordre décroissant



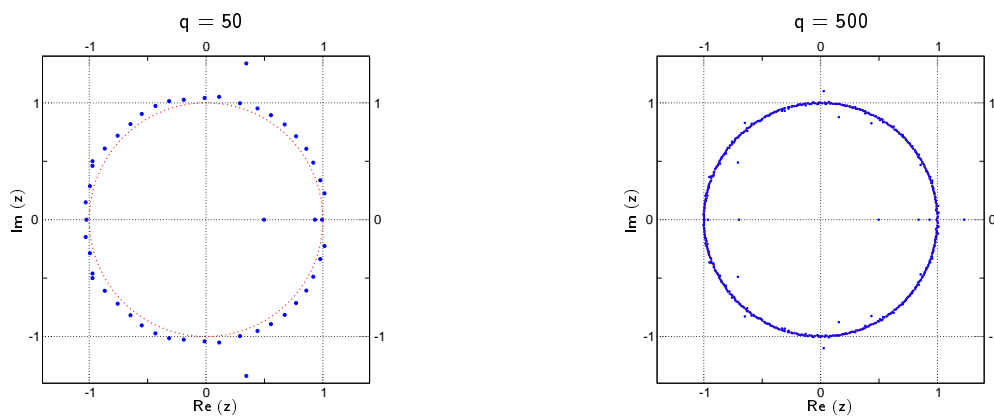
**Figure II.12** : Valeurs singulières pour  $q = 50$  pour différents valeurs de bruit ( $\varepsilon$ )



### c. Racines des polynômes d'interpolation

Comme nous l'avons vu précédemment, les racines des polynômes d'approximation sont les solutions du problème, mais comme nous l'avons précisé dans le calcul de la transformée en  $Z$  du signal, le rayon de convergence de la série entière que caractérise la transformée en  $Z$  est de 1. Ainsi l'ensemble  $\mathcal{D}$  des pôles de cette transformée constitue, dans le plan complexe, le cercle unité ainsi que les pôles discrets réels représentant les temps de relaxation. Les solutions des polynômes d'approximation sont donc incluses dans cet ensemble.

Comme nous l'avons montré, nous évaluons par les approximants de Padé la transformée en  $Z$  du signal échantillonné de manière homogène, et donc sa transformée de Laplace qui est une fonction de Stieltjes (relation II.17). Gilewicz a conjecturé que les racines des approximants de Padé des séries de fonctions de Stieltjes convergeaient vers le domaine maximal de convergence de la série [Gilewicz 78,p.255]. Les résultats de la figure II.13 vont dans ce sens. Cette conjecture sera prouvée par la suite [Varga 94].



**Figure II.13** : Racines du polynôme  $P_f(z)$  pour  $q = 50$  et  $q = 500$ , les solutions recherchées se trouvent sur l'axe réel positif.

On remarque alors que l'ensemble des solutions possède toujours des éléments sur l'axe réel (tant que le degré des approximants est suffisant). Lorsque le degré  $q$  augmente les autres racines convergent vers le cercle unité ; par l'extérieur étant donné la condition convergence  $|\tilde{z}| > 1$ .

En augmentant le bruit à  $10^{-3}$ , il est nécessaire d'augmenter  $q$  à une valeur de  $q = 280$  (tableau B.3 page 162) pour obtenir des résultats satisfaisants, qui peuvent être ajustés par un fit non-linéaire qui doit être placé sous contraintes si le point de départ est trop éloigné de la solution.

### d. Retour sur le test de CONTIN

Retournons sur l'exemple du paragraphe iii. de la page 53. Les résultats obtenus par l'algorithme de SVD se trouvent dans le tableau B.4 page 162, nous avons utilisé la valeur maximale du degré  $q$ . Les résultats montrent les limites actuelles de l'algorithme. En effet, le temps court n'est pas détecté comme on peut le voir sur les résidus (figure II.14). Ceci prouve à nouveau qu'il faut attacher une grande importance à obtenir un signal correctement échantillonné et avec un rapport signal/bruit suffisant.

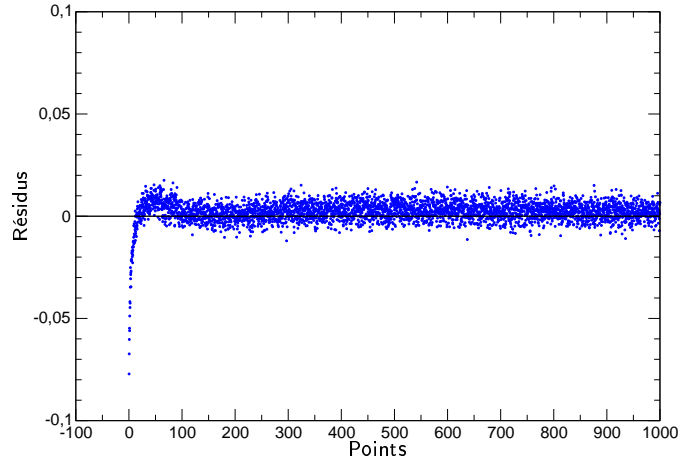


Figure II.14 : Résidus du fit obtenu par la SVD sur l'exemple de la page 53

## IV. Comparaison des algorithmes

### 1. Distribution discrète : comparaison entre Prony et Z-Padé/SVD

Pour confronter les deux méthodes, nous avons choisies de simuler une distribution discrète de 2 à 4 temps de relaxation suffisamment espacés pour être bien résolus (voir tableau II.1). Le paramètre d'échantillonnage est choisi suffisamment petit pour décrire les temps de relaxation les plus petits (voir page 46) :  $\tau_k = 0.02$ . Le nombre de points expérimentaux est lui aussi suffisant pour décrire les temps de relaxation les plus grands, il est choisi tel que :  $T_W = 5 \cdot \tau_{\max} = N_p \cdot \tau_k$ .

Indice	$\tau_k$	$A_k$
$k = 1$	0.1	0.1
$k = 2$	1.0	0.2
$k = 3$	10.0	0.3
$k = 4$	100.0	0.4

Tableau II.1 : Caractéristiques du signal de test. Les signaux simulés sont alors :  $s_i(t) = \sum_{k=1}^i A_k \exp(-t/\tau_k)$

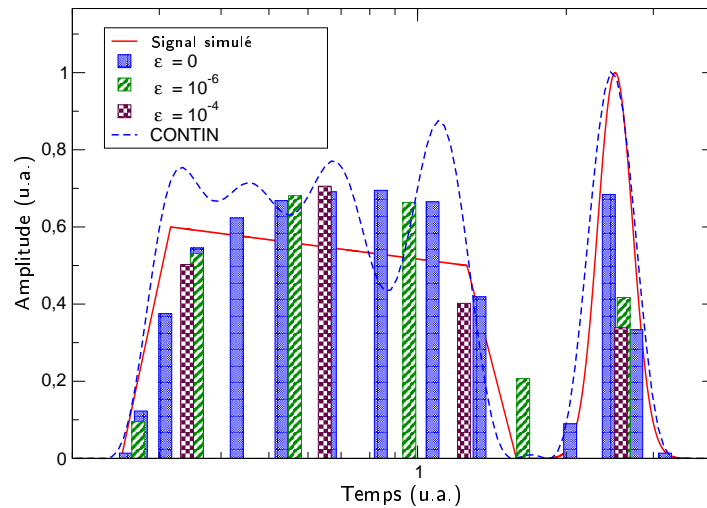
De plus, on ajoute un bruit gaussien d'amplitude  $\varepsilon$  rapporté à l'amplitude totale du signal (placé arbitrairement à 1). Les deux algorithmes ont été testés sur des signaux *rigoureusement* identiques. Les résultats se trouvent dans les tableaux B.5 et B.6 page 163. On remarque alors que l'efficacité de l'algorithme Z-Padé/SVD par rapport à celui de Prony, les solutions sont trouvés avec une meilleure précision et pour un bruit plus important.

### 2. Simulation d'une distribution continue

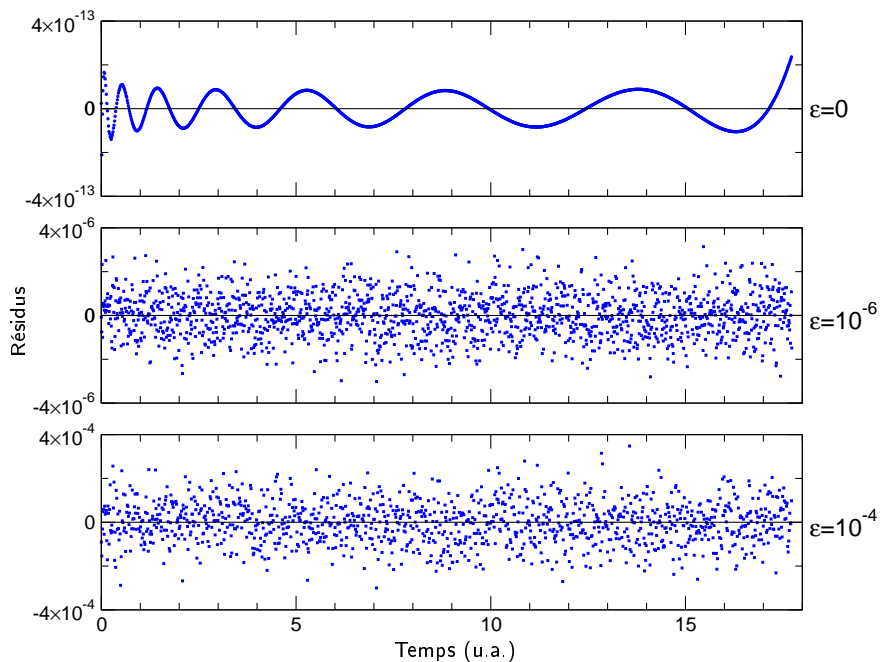
Jusqu'à présent nous n'avons testé les différents algorithmes que sur des distributions discrètes. Nous allons désormais les testés sur la distribution simulée de la figure II.1. Les résultats de l'algorithme Z-Padé/SVD se trouvent sur la figure II.15.

Comme on peut le remarquer : sans bruit ajouté le nombre de temps de relaxation est bien supérieur à ceux obtenu pour des distributions discrètes et les résidus de la figure II.16 montrent que les résultats sont en bon accord. Le fait que l'on n'obtienne pas une distribution de temps de relaxation bien plus fournie vient de l'impossibilité de résoudre deux temps de relaxation en rapport d'environ 1.6 et ceci sans bruit ajouté [Clayden 92]. Bien sûr, on peut remarquer que l'augmentation du bruit engendre

une diminution du nombre de temps de relaxation trouvés. Mais les résidus montrent encore une fois que la distribution discrète obtenue génère un signal en bon accord avec le signal simulé. Quant à la distribution obtenue avec CONTIN sur le signal non-bruité est sans appel, la présence d'oscillations n'a pas de sens.



**Figure II.15** : Distribution quasi-continue obtenue avec l'algorithme Z-Padé/SVD en comparaison avec la distribution simulée. En pointillé, le résultat obtenu avec CONTIN sur la même distribution simulée *sans* bruit ajouté.



**Figure II.16** : Résidus des résultats par Z-Padé/SVD.

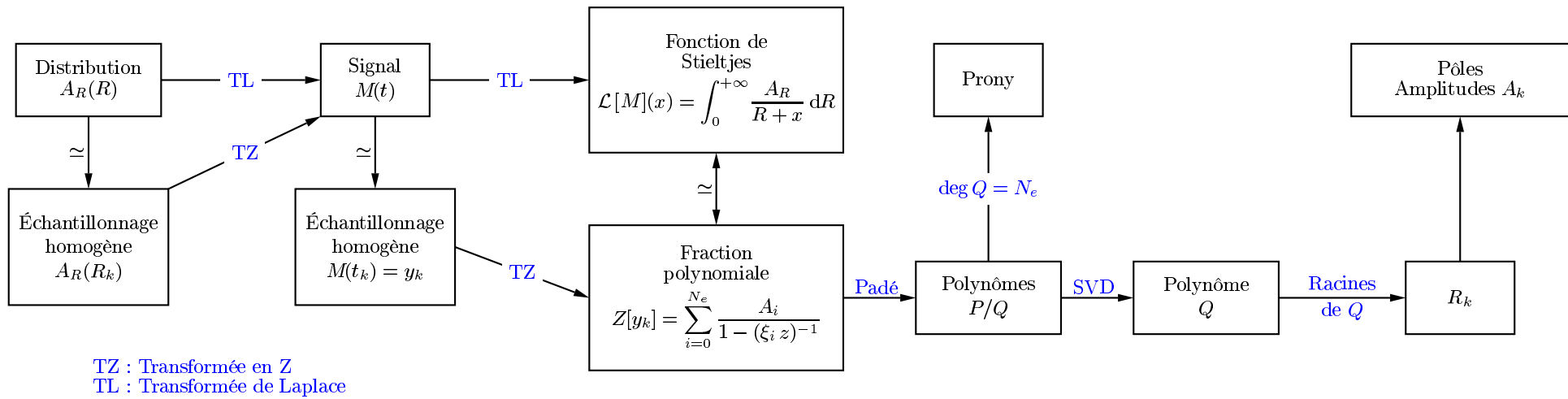
## V. Conclusion

L'inversion de la transformée de Laplace reste un défi mathématique. Il n'en demeure pas moins que le succès de notre démarche expérimentale repose sur la qualité de cette inversion. Nous avons détaillé les principaux algorithmes de recherche (figure II.17), d'autres existent.

Néanmoins, la modélisation de certains cas physiques réels par une distribution continue doit être faite avec la plus grande précaution. Il est préférable de considérer un signal composé de quelques exponentielles (distribution discrète) au lieu d'une distribution dont on sait qu'il n'est pas possible de la déterminer complètement.

D'autres travaux ont porté sur la détermination des distributions continues [Barone 01]. La plupart du temps la divergence des solutions est évitée par un régularisateur comme celui utilisé pour CONTIN. Bien que les simulations soient convaincantes, il est très difficile d'associer l'étendue de la distribution obtenue à des réalités physiques. Comme on a pu le voir sur l'exemple des distributions continues, la distribution discrète est souvent en très bon accord. Ce qui suppose que la modélisation par une distribution continue le sera aussi mais *quid* de l'interprétation de forme ? On s'en tiendra donc dans la suite à une description par des distributions discrètes. Et nous utiliserons essentiellement la méthode Z-Padé/SVD, celle-ci étant la plus efficace et la plus sûre. Bien que le fit non-linéaire par la méthode Levenberg-Marquardt soit suffisant dans la plupart des cas, ce dernier ne converge pas toujours.

D'un point de vue expérimental, les investigations que nous avons faites montrent qu'il faut connaître préalablement le système étudié. Et qu'il faut se garder de vouloir utiliser des distributions de temps de relaxation afin d'en tirer des conclusions sur les propriétés d'un système.



**Figure II.17** : Diagramme synthétique d'étude où sont représentées les correspondances entre les différentes fonctions utilisées. Le chemin d'étude part donc de la distribution  $A_R(R)$  (en haut à gauche) pour aboutir à la détermination des  $R_k$  et  $A_k$  (à droite).

## Références

- [Baker 77] C.H.T. BAKER. *The Numerical Treatment of Integral Equations*. Monographs on Numerical Analysis. Oxford University Press, 1977. ISBN : 0 19 853406 X.
- [Baker 81] G.A. BAKER ET P. GRAVES-MORRIS. *Padé approximants*, volume 59. Cambridge University Press, 2nd edition, 1981. ISBN : 0-521-45007-1.
- [Barone 01] P. BARONE, A. RAMPONI ET G. SEBASTIANI. On the numerical inversion of the Laplace transform for nuclear magnetic resonance relaxometry. *Inverse Problems*, vol. 17, pages 77–94, February 2001.
- [Bertero 85] M. BERTERO, P. BRIANZI ET E.R. PIKE. On the recovery and resolution of exponential relaxational rates from experimental data : Laplace transform inversions in weighted spaces. *Inverse Problems*, vol. 1, no. 1, pages 1–15, 1985.
- [Brezinski 80] C. BREZINSKI. *Padé-type Approximations and General Orthogonal Polynomials*, volume 50. ISNM (Birkhauser-Verlag), Basel, 1980.
- [Claverie 88] A. CLAVERIE P. AND DENIS ET E. YERAMIAN. The representation of functions through the combined use of integral transforms and Padé approximants : Padé-Laplace Analysis of functions as sums of exponentials. *Computer Physics Reports*, vol. 9, pages 247–299, Décembre 1988.
- [Clayden 92] N. J. CLAYDEN. Padé-Laplace analysis in the fitting of multi-exponential nuclear magnetic resonance relaxation decay curves. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 88, pages 2481 – 2486, 1992.
- [Della Dora 80] J. DELLA DORA. Quelques résultats sur la structure des tables de Padé-Hermite. *Lecture Notes in Mathematics, Padé Approximation and its Applications Amsterdam 1980, Proceedings*, vol. 888, page 173, 1980.
- [Draux 80] ANDRÉ DRAUX. Approximants of Exponential Type General Orthogonal Polynomials. *Lecture Notes in Mathematics, Padé Approximation and its Applications Amsterdam 1980, Proceedings*, vol. 888, page 185, 1980.
- [Gilewicz 78] JACEK GILEWICZ. Approximants de Padé. *Lecture Notes in Mathematics*, vol. 667, 1978.
- [Golub 96] G. H. GOLUB ET C. F. VAN LOAN. *Matrix Computations*. Johns Hopkins University Press, 3rd ed edition, 1996. ISBN 0-8018-5414-8.
- [Guziński 80] W. GUZIŃSKI. Acceleration of Convergence of Power Iterative Process. *Lecture Notes in Mathematics, Padé Approximation and its Applications Amsterdam 1980, Proceedings*, vol. 888, page 220, 1980.
- [Halmer 04] D. HALMER, G. VON BASUM, P. HERING ET M. MURTZ. Fast exponential fitting algorithm for real-time instrumental use. *Review of Scientific Instruments*, vol. 75, no. 6, pages 2187–2191, 2004.
- [Istratov 99] A. A. ISTRATOV ET O. F. VYVENKO. Exponential analysis in physical phenomena. *Review of Scientific Instruments*, vol. 70, no. 2, pages 1233–1257, 1999.
- [Karlsson 80] J. KARLSSON ET E.B. SAFF. Singularities of functions determined by the poles of Padé approximants. *Lecture Notes in Mathematics*, vol. 50, no. 888, page 239, 1980.
- [Kunt 99] M. KUNT. *Traitement numérique des signaux (TE volume XX)*. Traitement numérique des signaux. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1999. ISBN : 2-88074-352-4.
- [Lamanna 05] R. LAMANNA. On the inversion of multicomponent NMR relaxation and diffusion decays in heterogeneous systems. *Concepts in Magnetic Resonance Part A*, vol. 26A, no. 2, pages 78–90, 2005.
- [Nielsen 99] H. B. NIELSEN. Damping Parameter in Marquardt's Method. Rapport technique, Department of Mathematical Modelling, DTU, 1999. Report IMM-REP-1999-05.
- [Nielsen 00a] H. B. NIELSEN. Multi-Exponential Fitting of Low-Field <sup>1</sup>H NMR Data. Rapport technique, Department of Mathematical Modelling, DTU, 2000. Report IMM-REP-2000-03.
- [Nielsen 00b] H. B. NIELSEN. Separable NonLinear Least Squares. Rapport technique, Department of Mathematical Modelling, DTU, 2000. Report IMM-REP-2000-01.
- [Press 92] W. H. PRESS, B. P. FLANNERY, S. A. TEUKOLSKY ET W. T VETTERLING. *Numerical Recipes in C : The Art of Scientific Computing*, chapitre Padé Approximants. §5.12, pages 194–197. Cambridge University Press, 2nd edition, 1992.
- [Prony 95] R. PRONY. Éssai expérimental et analytique sur les lois de la Dilatabilité des fluides élastiques et sur celles de la Force expansive de la vapeur d'eau et de la vapeur d'alkool à différentes température. *J. de l'École Polytechnique*, vol. 1, no. 2, pages 24–76, 1795.

- [Provencher 76] S. W. PROVENCHER. An eigenfunction expansion method for the analysis of exponential decay curves. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 64, no. 7, pages 2772–2777, 1976.
- [Provencher 80] S.W. PROVENCHER ET R. H. VOGEL. Information Loss with Transform Methods in System Identification : A New Set of Transforms with High Information Content. *Mathematical Biosciences*, vol. 50, pages 251–262, 1980.
- [Provencher 82a] S.W. PROVENCHER. A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations. *Comput. Phys. Commun.*, vol. 27, page 213, 1982.
- [Provencher 82b] S.W. PROVENCHER. CONTIN : A general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral equations. *Comput. Phys. Commun.*, vol. 27, page 229, 1982.
- [Provencher 84] S.W. PROVENCHER. Technical Report EMBL-DA07, Part 1 : CONTIN (Version 2) Users Manual, Rapport technique Part 1, European Molecular Biology Laboratory, Mars 1984.
- [Schwartz 65] LAURENT SCHWARTZ. *Méthodes mathématiques pour les sciences physiques*. Hermann, 2<sup>ème</sup> édition, 1965.
- [Varga 94] RICHARD S. VARGA ET AMOS J. CARPENTER. Asymptotics for the zeros and poles of normalized Padé approximants to  $e^z$ . *Numerische Mathematik*, vol. 68, no. 1, pages 169–185, 1994.
- [Yeramian 87] E. YERAMIAN ET P. CLAVERIE. Analysis of multiexponential functions without a hypothesis as to the number of components. *Nature*, vol. 326, no. 6109, pages 169–174, March 1987.





<b>I. Introduction</b> . . . . .	<b>73</b>	4. Étude en température . . . . .	85
<b>II. Systèmes modèles : Ludox<sup>®</sup></b> . . . . .	<b>73</b>	a. Introduction . . . . .	85
1. Généralités . . . . .	73	b. Étude thermique et énergie d'adsorption . . . . .	85
2. Surface des oxydes . . . . .	73	c. Hystérésis de surfusion . . . . .	86
3. Influence des paramètres physico-chimiques . . . . .	74	d. Conclusions . . . . .	90
4. Propriétés physico-chimiques des Ludox <sup>®</sup> . . . . .	74	<b>V. Étude de la charge de surface</b> . . . . .	<b>91</b>
<b>III. Modélisation du système</b> . . . . .	<b>75</b>	1. Introduction . . . . .	91
1. Couche de solvation . . . . .	75	2. Agrégation compacte . . . . .	91
2. Analyse par relaxométrie . . . . .	76	3. Influence de la force ionique - Agrégation et gels . . . . .	93
a. État de l'art . . . . .	76	a. Transition sol-gel et relaxométrie RMN . . . . .	93
b. Application des résultats théoriques . . . . .	77	b. Modèle d'agrégation lâche . . . . .	96
c. Discussion . . . . .	78	c. Suivi cinétique de transition sol-gel . . . . .	96
3. Analyses préliminaires . . . . .	78	d. Conclusion . . . . .	97
a. Influence du pH sur le solvant . . . . .	78	e. Études des gels : diagrammes I-C . . . . .	97
b. Force ionique . . . . .	79	4. Influence du pH . . . . .	99
<b>IV. Validation expérimentale du modèle</b> . . . . .	<b>79</b>	a. Protocole expérimental . . . . .	99
1. Échange rapide . . . . .	79	b. Expériences introductives . . . . .	99
2. Analyse de la surface . . . . .	80	c. Déterminations de $E_a$ et $z_s$ par analyse thermique . . . . .	99
a. Introduction . . . . .	80	d. Mesure de $z_s$ par hystérésis de surfusion . . . . .	101
b. Protons d'extrême surface . . . . .	81	e. Interprétations . . . . .	101
c. Hydratation de la surface . . . . .	82	<b>VI. Influence de la pollution</b> . . . . .	<b>102</b>
3. Des sols aux poudres hydratées . . . . .	83	<b>VII. Conclusion</b> . . . . .	<b>103</b>
a. Introduction . . . . .	83	<b>Références</b> . . . . .	<b>103</b>
b. Résultats . . . . .	84		
c. Discussion . . . . .	84		

---

# Étude de l'interface oxyde solution par relaxométrie RMN

## I. Introduction

L'objectif principal de la thèse était de développer une méthode de caractérisation de la cinétique de formation et de croissance de particules colloïdales d'oxyde de Palladium (PdO). L'analyse des variations des tailles de particules formées et éventuellement leur agrégation, permettrait l'optimisation du protocole de synthèse afin de contrôler la taille finale des particules et d'éviter leur agrégation (contrôlée en général par le pH) une fois supportées sur les billes d'alumine. En effet, la surface effective des catalyseurs est l'enjeu industriel. Afin d'appliquer les outils d'investigation et d'en connaître les limites, sur les matériaux faisant l'objet de cette thèse, il est nécessaire des les éprouver sur des systèmes bien connus. Pour ce faire, nous avons utilisé des particules de silice ( $\text{SiO}_2$ ) déjà étudiées auparavant, notamment par RMN [Hanus 84, Dolinšek 98, Zimmerman 57]. Il s'agit de suspensions commerciales (Ludox<sup>®</sup>) constituées de particules colloïdales de silice calibrées en taille (distribution monomodale) et relativement monodisperses. Nous verrons dans ce chapitre que le temps de relaxation peut s'écrire comme une fonction de la surface spécifique des particules  $S_{\text{eff}}$  (surface par unité de masse), de leur densité  $\rho_{\text{oxyde}}$ , de l'épaisseur  $z_s$  d'une couche d'eau liée en surface et enfin de leur concentration  $C$  (rapport massique). La mesure de  $T_2$  doit aussi permettre de remonter au diamètre des particules une fois tous les autres paramètres connus, le caractère monomodal étant indispensable. Il s'agira en premier lieu de déterminer les caractéristiques de surface des oxydes, notamment  $z_s$  qui était mal connue. On veillera aussi à ce que la modification des paramètres qui auront lieu lors de la synthèse de PdO (pH, force ionique,...) ne modifierons pas le temps de relaxation de manière significative.

Ceci est d'une importance cruciale dans l'étude de la cinétique de croissance car si l'on est capable de comprendre les interactions à la surface de ce type de particules, on peut détecter éventuellement une agrégation des particules et/ou une croissance de la surface effective. Il sera possible ensuite d'agir en conséquence en vue d'une optimisation de la méthode de synthèse.

## II. Systèmes modèles : Ludox<sup>®</sup>

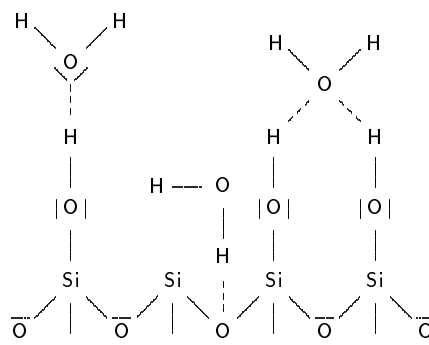
### 1. Généralités

La société DUPONT<sup>®</sup> commercialise des suspensions colloïdales de silice dont certaines propriétés sont bien connues, comme la taille, le pH, la surface spécifique, la nature des contre-ions assurant l'électroneutralité et la stabilité de la suspension. Nous les avons utilisées afin d'appliquer et d'éprouver les outils d'investigation que nous avons mis au point. Afin de rester fidèles aux objectifs de notre recherche, l'étude de ce type de système devait porter sur l'influence des paramètres de base ; à savoir la taille des particules, le pH et la force ionique. Nous verrons les raisons de ces choix au cours du développement qui va suivre.

### 2. Surface des oxydes

L'étude de la surface des oxydes est un vaste champ d'étude. Ce qui suit est une présentation succincte de leur comportement en solution. La présence d'oxygène dans la composition conduit à une hydratation de la surface ayant une configuration qui peut être représentée par la figure III.1 [Hanus 84, Bockris 00].

**Figure III.1** : Répartition des molécules d'eau à la surface des particules de silices en présence d'eau liquide



Selon le pH de la solution, une quantité variable de protons se trouve liée aux atomes d'oxygène de la surface, ce qui modifie le potentiel zêta des particules de silices [Laven 01]. Des molécules d'eau viennent se superposer formant ainsi une cage de solvatation. L'électroneutralité étant toujours respectée, un cortège de contre-ions se distribue autour de la particule. Dans une description plus détaillée, on peut distinguer la population des ions complètement ou incomplètement hydratés condensés sur la surface (couche de Stern) et ceux complètement hydratés et plus mobiles, formant une couche diffuse d'épaisseur caractéristique  $1/\kappa$ , fonction de la force ionique ( $1/\kappa$  longueur de Debye [Bockris 00]).

### 3. Influence des paramètres physico-chimiques

Ce qui vient d'être présenté ci-dessus justifie l'étude de l'influence des paramètres du système que sont la taille des particules, le pH et la force ionique :

- la taille des particules est une donnée importante de notre étude,
- le pH influe sur la charge surfacique des particules et de ce fait, il est possible d'étudier l'effet de cage provenant de la présence des contre-ions et la quantité d'eau liée en surface,
- la force ionique permet d'étudier la configuration du cortège de contre-ions.

Toutes ces données permettent d'accéder à un état de surface et éventuellement à une taille de particule (sous certaines conditions, nous le verrons ultérieurement).

### 4. Propriétés physico-chimiques des Ludox<sup>®</sup>

La société DUPONT<sup>®</sup> fournit les propriétés physico-chimiques de ses produits [Dupont 97]. Nous avons recensé les plus utiles dans le tableau III.1.

	TM 40	TMA	LS	HS 40
Contre-ion	Na	Na	Na	Na
Charge des particules	Nég.	Nég.	Nég.	Nég.
Diamètre moyen (nm)	22	22	12	12
Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	140	140	216	220
Conc. de SiO <sub>2</sub> (% masse)	50	34	30	10
pH	9,0	4-7	8,2	9.7
Densité	1.40	-	1.21	1.31

**Tableau III.1** : Propriétés physico-chimiques utiles des Ludox<sup>®</sup>

### III. Modélisation du système

#### 1. Couche de solvation

Comme nous l'avons déjà stipulé, les particules de silices en solution sont solvatées. Par ailleurs, une couche plus proche encore de la particule correspond aux atomes d'hydrogène des groupements silanols. Le modèle choisi pour représenter ces systèmes est tel que la couche de solvation est homogène et d'épaisseur  $z_s$  (figure III.2).

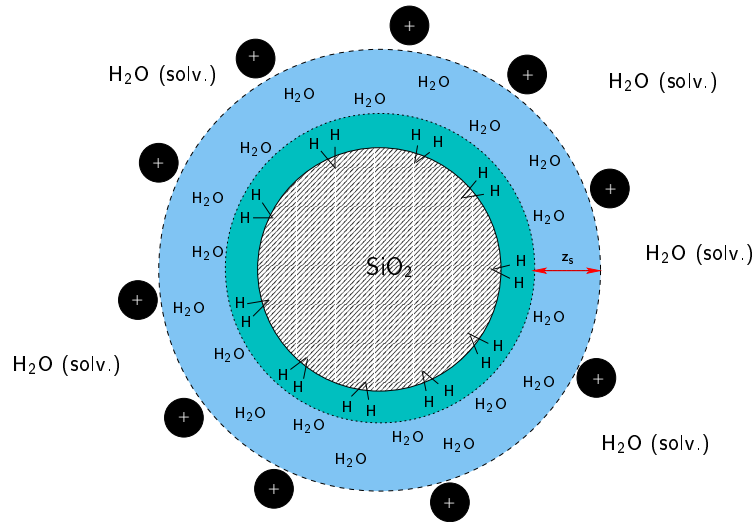


Figure III.2 : Schéma du cortège de solvation des particules en solution

Ce modèle est en accord avec les résultats expérimentaux de la littérature d'un point de vue de la relaxométrie RMN [Zimmerman 56, Zimmerman 58]. Pour être plus précis, la couche périphérique d'épaisseur  $z_s$  est considérée comme homogène par relaxométrie : on ne peut différencier ses constituants par leur temps de relaxation. Cette hypothèse est tout à fait valide en relaxométrie RMN mais ne l'est pas nécessairement en haut-champ où il serait possible de discerné d'autres sous-systèmes [Dolinšek 98].

Toutefois les résultats de Zimmerman et al. que nous citons ne concernent que des poudres : il est donc nécessaire de confronter ce modèle à des particules en suspension et de déterminer à quoi correspond l'épaisseur de la couche d'eau qui est mise en jeu dans la relaxométrie RMN.

Plusieurs modèles ont déjà été proposés pour décrire la configuration et l'environnement des surface d'oxydes en solution [Brown 99, Bockris 63, Holmberg 01] ; plus particulièrement en ce qui concerne la distribution du cortège de contre-ions. Les modèles les plus couramment proposés ont en commun une épaisseur caractéristique entre la surface et le plan extérieur de Helmholtz (figure III.3), qui est le plan sur lesquels se situent les premiers contre-ions, appelée aussi couche de Stern. Cependant il y a peu d'information concernant cette couche d'eau interstitielle ; en particulier sur son épaisseur, ainsi que sa dépendance au pH et à la force ionique. La plupart des investigations ont porté sur la distance totale ( $1/\kappa$ ) de la couche diffuse qui se situe au-delà de la couche de Stern. On rappelle ici l'expression de la longueur de Debye :

$$\frac{1}{\kappa} = \left( \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 RT}{2cZ^2 e^2} \right)^{1/2} \quad (\text{III.1})$$

où  $Z$  est la valence de l'électrolyte,  $e$  la charge élémentaire de l'électron,  $c$  la concentration en électrolyte et  $\varepsilon_r$  la constante diélectrique du milieu.  $\varepsilon_0$  et  $R$  sont les constantes usuelles et enfin  $T$  et la température en kelvin.

Nous montrerons dans un premier temps que l'analyse par RMN met en jeu l'eau liée en surface, puis nous étudierons sa dépendance aux paramètres du système.

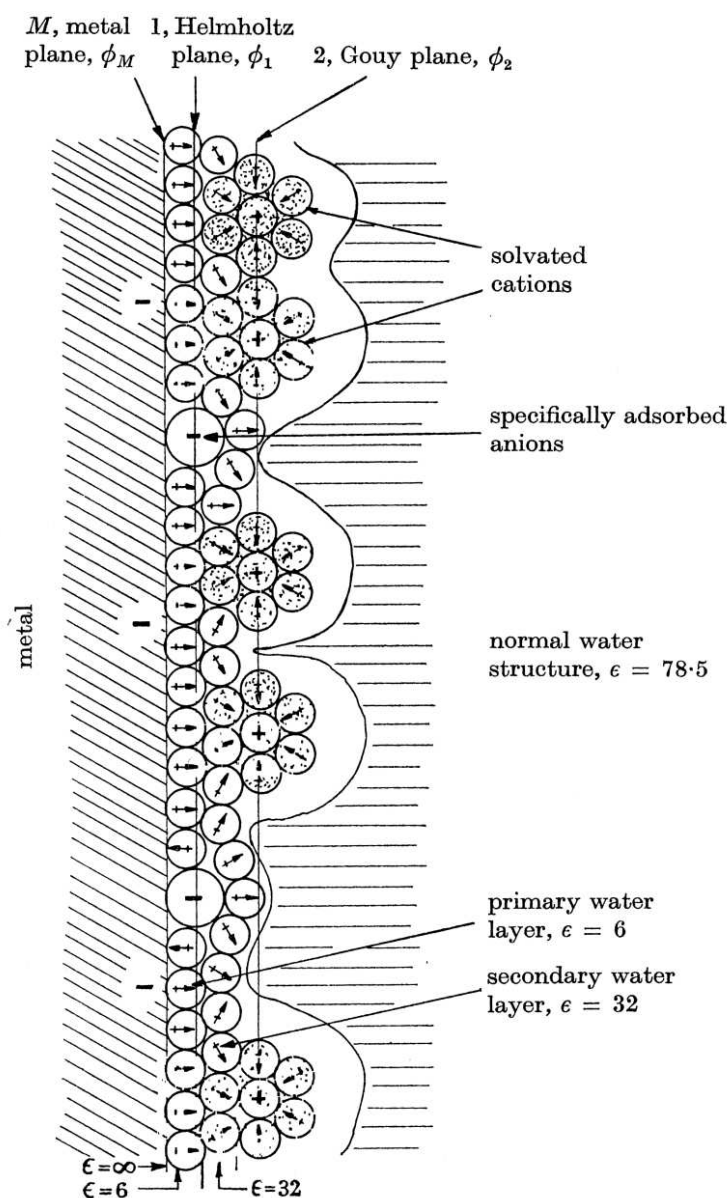


Figure III.3 : Modèle de la double couche [Bockris 63].  $\epsilon$  est la permittivité correspondante. Dans notre modèle, nous n'avons pas tenu compte des ions adsorbés en surface.

## 2. Analyse par relaxométrie

### a. État de l'art

Les premiers travaux de Zimmerman sur l'adsorption d'eau sur la surface des particules de silice ont permis de conclure à la présence de deux types d'eau adsorbées en surface [Zimmerman 57, Zimmerman 58, Zimmerman 56]. Ces deux sortes de molécules d'eau ont des temps de relaxation  $T_2$  caractéristiques d'environ 1 ms et 10 ms environ. Ces temps de relaxation correspondent tous les deux à des entités protonées en phase liquide. L'étude de Zimmerman portait sur des silices séchées plongeées dans une atmosphère à pression partielle d'eau contrôlée. Elle diffère donc de notre cadre d'étude puisque nous étudions des particules en suspension. Nous nous attacherons à étudier de nouveau les poudres hydratées et à faire le lien avec les sols dispersés.

## b. Application des résultats théoriques

En adoptant le modèle précédemment décrit (figure III.2), les résultats précédents concernant la relaxométrie des systèmes multiphasiques permettent d'écrire l'expression du signal de RMN comme la somme de deux exponentielles. La première correspond au signal de protons d'extrême surface (couche de cœur) et l'autre correspond au système dual en échange rapide entre l'eau de bulk (solvant) et la couche périphérique.

$$M(t) = \underbrace{P_c e^{-t/T_{2,c}}}_{\text{couche à cœur}} + \underbrace{(P_s + P_b) \exp\left[-\frac{1}{P_s + P_b} \left(\frac{P_s}{T_{2,s}} + \frac{P_b}{T_{2,b}}\right) t\right]}_{\text{signal à taux de relaxation pondéré par les phases échangées}} \quad (III.2)$$

Les notations utilisées dans cette expression sont celles du tableau III.2. En négligeant la couche de cœur qui, comme nous le verrons, n'est pas détectable par la séquence CPMG, on a alors l'expression du taux de relaxation :

$$R_2 = R_{2,b} + (R_{2,s} - R_{2,b}) f_s \quad (III.3)$$

où  $f_s$  est la fraction d'eau dans la phase adsorbée en surface rapportée à la quantité d'eau totale en excluant la couche de cœur. On exprime alors  $f_s$  en fonction du rayon de la particule et de l'épaisseur de la couche adsorbée

$$R_2 = R_{2,b} + (R_{2,s} - R_{2,b}) \frac{\rho_{\text{eau}}}{\rho_{\text{oxyde}}} \frac{r}{3} \left[ \left(1 + \frac{z_s}{r}\right)^3 - 1 \right] C \quad (III.4)$$

Dans la limite de l'hypothèse où  $z_s \ll r$  et en faisant apparaître le rapport massique oxyde/bulk  $C$ , la surface effective  $S_{\text{eff}} = 3/r \rho_{\text{oxyde}}$  (pour des particules **sphériques**) ainsi que l'épaisseur de la couche périphérique  $z_s$ , l'expression III.4 se simplifie alors <sup>1</sup>

$$R_2 = R_{2,b} + (R_{2,s} - R_{2,b}) \rho S_{\text{eff}} z_s C \quad (III.6)$$

Grâce à ce résultat, nous pouvons étudier ce système en faisant varier différents paramètres, notamment  $C$ . Ceci permettra d'accéder éventuellement aux autres paramètres et d'en faire l'étude.

Paramètres	Description
$C$	concentration massique en particule $m_{\text{SiO}_2}/m_{\text{eau}}$
$S_{\text{eff}}$	surface effective en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
$\rho$	masse volumique du solvant (ici l'eau)
$r$	rayon de la particule
$z_s$	épaisseur de la couche d'eau interstitielle
$T_{2,b} = 1/R_{2,b}$	temps de relaxation du solvant ou bulk
$T_{2,s} = 1/R_{2,s}$	temps de relaxation de la couche périphérique ( <i>solid</i> )
$T_{2,c} = 1/R_{2,c}$	temps de relaxation de la couche à cœur
$P_b$	fraction molaire de solvant ou bulk
$P_s \simeq f_s$	fraction molaire de la couche périphérique, de surface
$P_c$	fraction molaire de la couche à cœur

Tableau III.2 : Notations générales

<sup>1</sup>La relation III.6 repose sur l'hypothèse  $z_s \ll r$ . Ceci n'est pas toujours vrai mais pour simplifier les écritures nous garderons cette expression. Lorsque la relation n'est plus vraie, on peut remonter à la valeur de  $z_{s,\text{th}}$  théorique (sans approximation) par la relation

$$z_{s,\text{th}} \leftarrow \frac{r}{3} \left[ \left(1 + \frac{z_{\text{app}}}{r}\right)^3 - 1 \right] \quad (III.5)$$

Les valeurs seront toujours corrigées si cela s'avère nécessaire sans que cela soit forcément mentionné.

### c. Discussion

L'utilisation de la relaxométrie dans l'étude des phases dispersées telles que les colloïdes d'oxyde repose sur l'échange de deux types d'eau, au sens de la relaxation nucléaire, à la surface des particules étudiées. Ainsi les systèmes très divisés, et concentrés seront plus facilement sondables avec cette technique. Le taux de relaxation nucléaire de l'eau adsorbée à la surface a son importance car plus il sera grand, plus il sera possible de sonder des systèmes dilués et avec peu de surface. Il est important de noter que le caractère rapide de l'échange entre les deux sous-systèmes considérés est essentiel puisque, même avec peu de contribution, il affecte le temps de relaxation d'un signal qui a pour amplitude celle correspondant à l'ensemble des protons du système. Expérimentalement, on remarque que  $R_{2,s} \gg R_{2,b}$ , ce qui implique une grande influence sur le taux de relaxation.

La possibilité de sonder des systèmes très concentrés est un avantage certain dans notre application industrielle future, car beaucoup de techniques d'investigation trouvent leurs limites dans les systèmes concentrés.

## 3. Analyses préliminaires

Nous prévoyons de faire varier un certains nombres de paramètres physico-chimiques du système, il est donc nécessaire de connaître le comportement des solvants purs (en l'absence de particules) vis-à-vis de ces variations, particulièrement en ce qui concerne la relaxométrie.

### a. Influence du pH sur le solvant

Comme nous ferons varier le pH afin de changer la charge de surface des particules et d'en connaître l'effet sur les interactions par RMN, il est bon de s'assurer que ces changements de pH n'influent pas en même temps sur le temps de relaxation des constituants. De manière intuitive, comme l'effet de solvatation de la silice repose sur des équations acido-basiques (d'où le changement de pH), on s'attend à avoir une variation du temps de relaxation due au changement des constantes d'équilibres correspondant aux échanges [Van der Beek 91].

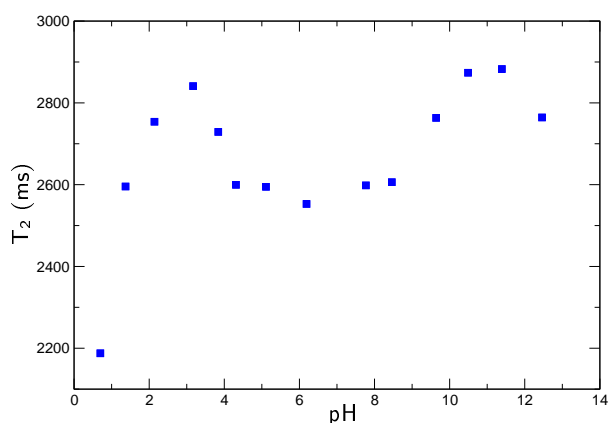


Figure III.4 :  $T_2$  de l'eau à 25C en fonction du pH

Toutes ces considérations faites, on s'attend donc à ce que le pH n'agisse que sur les échanges entre les différentes phases présentées dans les sections précédentes. Il faudra aussi s'assurer qu'il n'agit pas sur les sous-systèmes eux-mêmes. Nous aborderons ce point délicat dans la suite, mais pour le moment la question la plus simple qui nous vient à l'esprit est de savoir si le temps de relaxation du solvant dépend ou non du pH. Ici le solvant est l'eau.

Nous avons donc fait les mesures de temps de relaxation  $T_2$  pour l'eau à 25 C à différentes valeurs de pH (par ajout de NaOH et HCl). Nous avons obtenus les résultats de la figure III.4 qui sont en accord avec ceux de Meiboom [Meiboom 57]. Nous n'avons pas

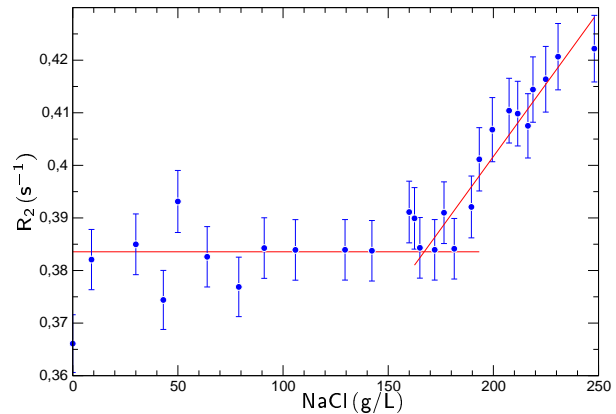
poursuivi les études des échanges chimiques (l'autoprotolyse dans ce cas). Cette expérience permet d'avoir une référence pour le solvant en terme de pH, bien que l'effet soit très faible comparé à celui de la surface des oxydes comme nous allons le montrer.

## b. Force ionique

Pour les mêmes raisons que celles avancées pour le contrôle du pH, nous avons étudié l'influence de la force ionique, par ajout de NaCl à de l'eau. Sur la figure III.5 sont représentées les valeurs de  $T_2$  mesurées en fonction de la concentration en sel. Nous n'avons pas poursuivi le tracé de la courbe pour des concentrations en sel excédant la saturation de l'eau. On peut alors remarquer que pour des concentrations inférieures à environ  $160 \text{ g.L}^{-1}$ , le temps de relaxation mesuré ne varie pas. Au-delà une légère augmentation quasi-linéaire avec la concentration est à noter.

Nous n'avons trouvé aucune interprétation à ces variations dans la littérature, mais ces observations peuvent être reliées à celles de la viscosité sur le cas d'une autre solution similaire [Fielden 00].

Qualitativement, on peut penser que la présence d'ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  en très grande quantité a tendance à diminuer le temps de corrélation des protons. On rappelle que le nombre maximum de sphères en contact avec une sphère centrale, toutes de même taille, est de 12. Les molécules d'eau étant de taille comparable aux ions qu'ils solvatent ici, on peut alors penser qu'elles sont en sous-nombre pour former un cortège de solvation. La probabilité qu'une molécule d'eau quitte ce cortège est très faible : il n'y a plus d'eau libre. Les forces électrostatiques mises en jeu ont alors tendance à abaisser le temps de corrélation des protons des molécules d'eau et de ce fait le temps de relaxation  $T_2$ . Pour conclure, on est assuré que dans les domaines de salinité où nous allons travailler, la concentration en contre-ions n'influe pas sur le temps de relaxation de l'eau. Ceci justifie aussi *a posteriori* que l'influence du pH sur  $T_2$  n'est pas due à la présence des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ , ce qu'avait déjà remarqué Meiboom [Meiboom 57].



**Figure III.5 :**  $R_2$  de l'eau à 25C en fonction de  $[\text{NaCl}]$ . La concentration à  $160 \text{ g.L}^{-1}$  correspond à un rapport molaire  $n_{\text{eau}}/n_{\text{NaCl}}$  d'environ 16 soit un rapport de 8 pour chaque ion

## IV. Validation expérimentale du modèle

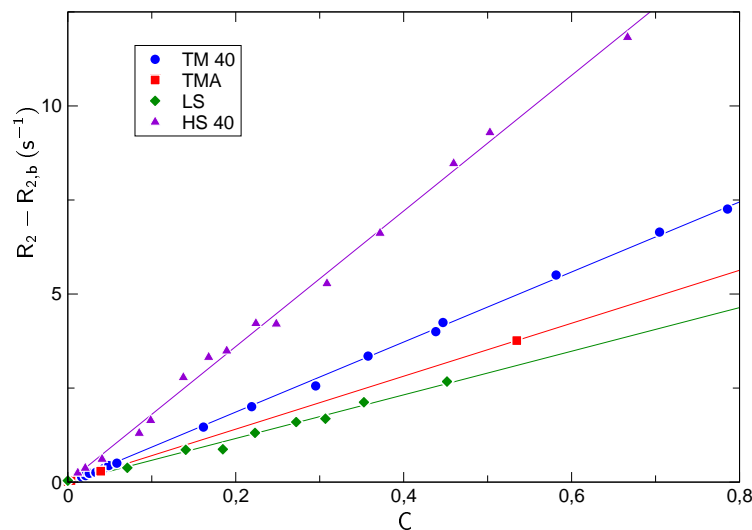
### 1. Échange rapide

Dans un premier temps, concentrons nous sur l'échange rapide entre la phase solvant et le cortège de solvation en périphérie des particules. Nous avons pu établir une relation linéaire (relation III.6) entre le taux de relaxation mesuré et le rapport massique particules/solvant. Une expérience de dilution doit donc aboutir à une variation linéaire de  $R_2$  en fonction de  $C$ .

En fait, nous avons supposé jusqu'à présent l'existence d'un temps court correspondant à une phase non-échangée (la couche de cœur). Laissons cet aspect de côté pour le moment ; nous y reviendrons par la suite et montrerons qu'il n'est pas possible de la mesurer par la méthode CPMG. Nous ne considérons donc que le temps de relaxation correspondant à l'échange rapide. Il est facilement différentiable de tout autre puisque son amplitude est très grande et ce temps est en pratique grand devant tous les autres (pondéré par celui de l'eau en grande quantité et de deux ordres de grandeur plus long que les autres). Sur la figure III.6 sont représentées les variations du taux de relaxation correspondant en fonction de  $C$  pour différentes particules de silice en solution.

Les barres d'erreurs que nous avons déterminées lors de la mise au point de la technique de mesure (annexe IV.) sont suffisamment petites pour ne pas à être indiquées lorsqu'elles ne sont pas significatives.





**Figure III.6 :**  $R_2$  de solutions de particules de silice (Ludox<sup>®</sup>) à 25°C en fonction de  $C$ . La relation est linéaire jusqu'à de très fortes concentrations. La loi est telle que  $R_2 - R_{2,b} = (R_{2,s} - R_{2,b}) \rho S_{\text{eff}} z_s C$ , on peut l'utiliser pour déterminer  $C$  ou  $S_{\text{eff}}$  en conjugant ces mesures avec l'analyse par hystérèse de surfusion (cf. suite).

On peut faire quelques remarques à la suite de ces résultats :

- la relation III.6 établie précédemment liant le taux de relaxation avec la concentration suit effectivement une loi linéaire et ceci avec un très bon accord,
- cette relation, fonction linéaire de  $C$ , le reste jusqu'à des concentrations très élevées. Pour le cas du TM40, une simple estimation avec les valeurs suivantes :  $T_{2,s} = 10$  ms,  $T_{2,b} = 2800$  ms,  $S = 140$  m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>,  $z_s = 1$  nm,  $\rho_s = 1$  g.cm<sup>-3</sup> permet de vérifier que le coefficient de corrélation obtenu est effectivement celui attendu. On obtient alors pour coefficient directeur théorique  $\alpha_d \simeq 6,95$ , du même ordre de grandeur que la valeur mesurée 9,38 (figure III.6). Nous verrons plus précisément les informations que l'on pourra tirer de cette mesure.

Les valeurs que nous avons prises pour  $T_{2,s}$  et  $z_s$  ne sont pas encore justifiées. En effet, la valeur de  $z_s = 1$  nm n'est qu'un simple ordre de grandeur et la valeur de  $T_{2,s} = 10$  ms est celle trouvée par Zimmerman et Brittin [Zimmerman 57] pour des couches d'eau adsorbées sur des silices « sèches », dont rien ne justifie encore la transposition aux particules en solution.

## 2. Analyse de la surface

### a. Introduction

Afin de pouvoir appliquer correctement et quantitativement le modèle que nous avons exposé, il est nécessaire de déterminer précisément le temps de relaxation des molécules d'eau adsorbées en surface des particules et de faire une analyse poussée de cette dernière afin de lever certains doutes quant à la configuration du cortège de molécules d'eau de solvatation à la surface des particules.

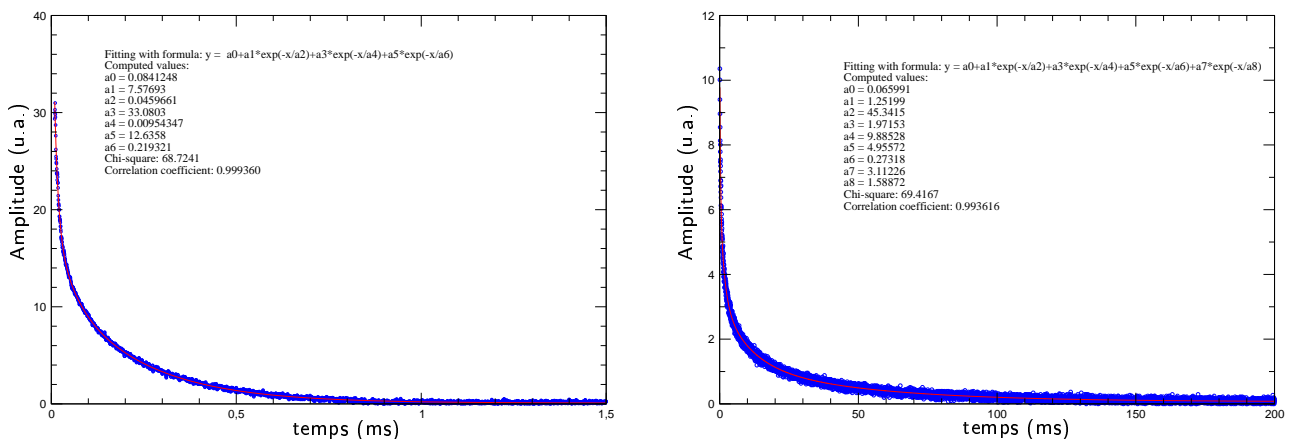
Pour ce faire nous avons étudié, tout comme Zimmerman, l'hydratation de poudres de particules de silice hydratée. D'un point de vue expérimental, on peut produire ces poudres en séchant à l'étuve des suspensions colloïdales de ces particules. La déshydratation a été effectuée de manière douce : à l'étuve quelques jours à 80°C puis au dessiccateur quelques jours encore, dans le but de ne pas rendre la surface hydrophobe par pontage des groupements silanols en surface et perte de groupement OH. Cette dernière transformation étant irréversible, le système de particules devient trop éloigné des suspensions colloïdales que nous désirons étudier.

Toutefois, la déshydratation au dessiccateur avec un gel de silice n'assure pas un parfait séchage : l'atmosphère a une teneur de 4% en eau mais ceci est bien suffisant pour commencer l'hydratation progressive des particules. Pour la suite, nous avons utilisé des solutions saturées en sel à température constante qui assure une hygrométrie bien contrôlée dans le dessiccateur mais que l'on ne peut choisir que par palier.

Concernant la quantité d'eau adsorbée en surface, elle peut être déterminée par simple pesée mais aussi par mesure de l'amplitude de signal RMN que l'on aura au préalable étalonnée. On rappelle que l'intensité du signal est directement proportionnelle au nombre de protons, pourvu que la séquence utilisée mesure effectivement toutes les substances protonées.

### b. Protons d'extrême surface

L'objectif de cette série d'expériences est d'hydrater progressivement des particules qui possèdent intrinsèquement en surface des atomes d'hydrogène sur les groupements silanols, afin d'étudier leur réponse en signal RMN. Il est possible de mesurer leur présence et de caractériser leur temps de relaxation nucléaire sur des mesures de FID. Sur la figure III.7 sont représentées la FID et la mesure par CPMG que l'on effectue sur une poudre préparée comme expliqué précédemment sous une atmosphère à 4% d'humidité.



(a) Signal de FID pour des Ludox TM40 séchées sous 4% d'humidité

(b) Signal de CPMG pour le même système que la figure ci-contre.

**Figure III.7 :** Signal de protons fortement liés à la surface, détectés par différence de signal entre CPMG et FID. La détermination des temps de relaxation a été obtenue avec l'algorithme Padé-Laplace.

On remarque alors une grande différence d'intensité de signal entre FID et CPMG, cette différence correspond à une entité caractérisée par un temps de relaxation d'environ 0.01 ms (ce temps de relaxation est suffisamment faible pour que  $1/T_2^* \simeq 1/T_2$ ). L'amplitude relative de ce temps de relaxation n'augmente pas lorsque les particules sont de plus en plus hydratées. Il s'agit donc de molécules (de protons) qui sont déjà présente(s) sur les particules de silice. Les molécules d'eau supplémentaires dues à une plus forte hydratation sont caractérisées par des temps de relaxation plus élevés. Nous interpréterons l'amplitude et la valeur de ces temps de relaxation dans la section suivante.

Revenons à celui de 0.01 ms : intuitivement, on s'attend à ce que le temps de relaxation (qui rappelons-le est lié au temps de corrélation des molécules pour un système simple) qui caractérise les atomes d'hydrogènes d'extrême surface soit court. En effet, les groupements hydroxyles en extrême surface sont très liés à cette dernière et ont donc un temps de corrélation bien plus long que celui

de l'eau libre. On qualifie même les protons des groupes hydroxyles de surface de « protons solides » parce que le système est un solide et le temps de relaxation que l'on mesure se rapproche de celui des solides. Ces protons seront donc invisibles par CPMG dans la suite, puisqu'ils ont totalement relaxé au premier écho de la séquence.

### c. Hydratation de la surface

Ainsi la mesure par CPMG du temps de relaxation  $T_2$  ne permet pas la détection du signal provenant des hydroxyles de surface mais en dehors de cela, elle permet de caractériser l'hydratation de la surface. Les temps de relaxation détectés pour un système de poudres de Ludox sont de 12 ms, 1 ms et 0.3 ms pour une hydratation faible et de 12 ms et 0.6 ms pour des teneurs en eau plus importantes. (figure III.8). Ces résultats sont en accords avec ceux de Zimmerman.

En premier lieu, la présence de plusieurs temps de relaxation est la preuve d'un système hétérogène. Quant au passage de trois à deux temps de relaxation aux alentours de 0.2 de rapport massique eau/silice, il ne peut y avoir que deux raisons :

- les sites concernés, caractérisés par ces deux temps de relaxation, sont en échange rapide : il est possible d'imaginer que l'hydratation des poudres est inhomogène, l'adsorption des molécules d'eau se faisant à la fois dans des interstices d'agrégats entre deux particules collées et bien sûr en surface des particules, au-delà d'une hydratation limite ces sites se connectent et s'échangent.
- la précision de l'algorithme d'inversion de la transformée de Laplace ne parvient plus à résoudre les deux temps de relaxation : leurs amplitudes relatives ne sont pas suffisantes pour distinguer les deux temps de relaxation, on n'en détermine qu'un seul qui est souvent un temps moyen pondéré par les amplitudes relative de chacun (loi empirique).

Afin de mieux comprendre ces phénomènes d'hydratation hétérogène et pour déterminer quel est le temps de relaxation caractéristique de la surface (ce qui nous est indispensable pour la suite de notre étude), nous devons exploiter tous nos résultats et c'est en analysant l'amplitude relative de chacun des temps de relaxation que ceci sera possible.

Sur la figure III.9 est représentée l'amplitude des temps de relaxation de la figure III.8. On remarque alors que pour de faibles teneurs en eau ( $x \in [0; 0.15]$ ) l'addition d'eau se fait préférentiellement sur les sites caractérisés par les temps de relaxation de 0.1 et 1 ms.

Deux modèles sont possibles pour interpréter ces résultats :

- adsorption selon le modèle de Hanus : sur la figure III.1 sont représentés deux sites d'adsorption en surface de la silice. Ces deux sites ont des énergies d'adsorption différentes et donc des temps de relaxation différents (on montre [Hanus 84, Piculell 86b] que le temps de relaxation nucléaire est lié à l'énergie d'activation par  $1/T_2 \propto e^{E_a/RT}$ ). Le passage de deux à un temps de relaxation peut s'interpréter par la connection de ces sites. En effet, la valeur  $x=0.16$  s'avère être celle d'une demi-couche adsorbée. Au-delà les sites de la surface des particules ont toutes les chances d'être interconnectés.
- les sites peuvent être aussi des interstices entre les particules : soit entre deux surfaces collées, soit entre plusieurs particules. Ces deux sites pouvant avoir des lacunes comblées par ajout d'eau.

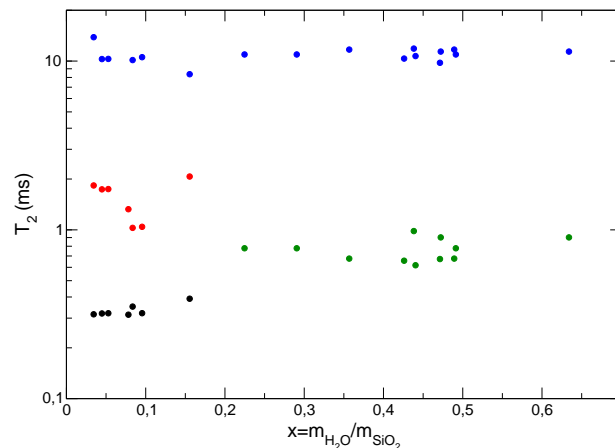


Figure III.8 : Temps de relaxation de poudres de Ludox (TM40, LS et TMA) en fonction de l'hydratation.

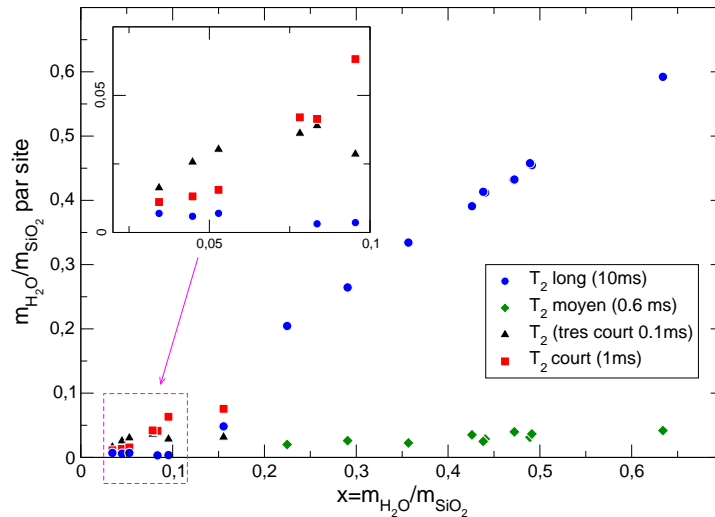


Figure III.9 : Amplitude relative des temps de relaxation de poudres de Ludox en fonction de l'hydratation.

Ces deux modèles présentés semblent être tous deux valables mais il est inutile dans le cadre de notre étude de décrire exactement la situation pour cet intervalle de valeur de  $x$ . Pour de plus grandes teneurs en eau, on peut s'apercevoir que l'amplitude relative du temps le plus court reste constante, qu'il soit le résultat d'un défaut de résolution ou d'une interconnection entre sites; signifiant que les sites correspondant sont saturés. En revanche, il y a une bonne correspondance entre l'eau ajoutée et l'amplitude du temps de relaxation de 12 ms.

L'expérience idéale consisterait à hydrater suffisamment les poudres afin de faire apparaître de l'eau libre à l'extérieur de la couche d'eau adsorbée en surface. Ceci aurait pour conséquence de faire varier le temps de relaxation en fonction de l'hydratation et ce serait alors le retour à l'échange rapide dans les sols de la section précédente, mais il est impossible de redisperser les particules de silice séchées par une simple hydratation ou même par un ajout d'eau liquide important. Ceci pose la question de la conservation de l'état de surface entre les sols stables et les poudres hydratées. Nous allons voir dans ce qui va suivre que ceci est le cas du point de vue de la relaxométrie RMN.

### 3. Des sols aux poudres hydratées

#### a. Introduction

Nous venons de voir que l'adsorption progressive d'eau sur des particules de silice se caractérise par un temps de relaxation nucléaire d'environ 12 ms dont l'amplitude est directement proportionnelle à la quantité d'eau ajoutée. Afin d'être sûr que la couche externe adsorbée en surface est effectivement celle qui s'échange avec l'eau libre dispersant les particules, il est nécessaire de faire apparaître cet échange pour une hydratation suffisante. Comme nous l'avons vu ceci n'est pas possible en hydratant des poudres.

Pour se faire nous avons effectué l'opération inverse qui consiste à sécher des sols pour obtenir des poudres. Une des problèmes majeurs est que cette déshydratation, ou ce séchage, doit être suffisamment doux pour assurer une homogénéité dans le système et garder ainsi l'échange rapide jusqu'à disparition de l'eau libre.

On obtient alors un solide cassant et translucide (voir photo III.10). La particularité de ce système est que son temps de relaxation nucléaire n'est **absolument pas** celui auquel on peut s'attendre de la part d'un solide (environ 200 ms et on rappelle que le  $T_2$  du glycérol est de 20 ms à 25°C!). L'avantage de ce système est qu'il est possible de le réduire en poudre et son hydratation est très grande. La déshydratation se fait ensuite de manière homogène. La question est de savoir si la relation entre  $R_2$  et rapport massique est toujours vérifiée et jusqu'à quel point. Il est à noter que le solide ainsi formé est un gel répulsif : les particules sont très chargées et ne s'agrègent pas, ainsi nous n'avons pas à tenir compte d'un éventuel changement de l'état de surface des particules dû à leur collage. Ce point sera abordé dans la suite.



**Figure III.10** : Gel de silice formé par déshydratation douce. La qualificatif de gel n'est pas approprié puisque ses propriétés mécaniques ne sont pas celle d'un gel. On ne peut pas non plus le qualifier de verre puisque ce n'est pas un solide.

## b. Résultats

Les résultats de la figure III.11 répondent à cette question. On note que la relation linéaire en  $C$  est vérifiée sur de grandes plages de valeurs et même jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'eau libre (eau de bulk). Au-delà, le temps de relaxation est de 12 ms avec 2 autres temps, ceci étant dû à un séchage inhomogène. Cette limite est calculée par le rapport massique  $C$  correspondant à une ou plusieurs couches d'eau seulement. La valeur limite atteinte par  $R_2$  est donc bien celle attendue à savoir celle de la couche externe d'eau adsorbée en surface des particules d'oxyde de silice (à 25°C) d'une valeur d'environ 12 ms. La relation linéaire doit être telle que :  $R_{2,\text{lim}} = R_{2,s}$  soit encore  $\rho S_{\text{eff}} z_s C = 1$ . Connaissant  $\rho$  et  $S_{\text{eff}}$ , on peut remonter à la valeur de  $z_s$ .

Les informations que l'on tire de cette expérience sont redondantes : l'épaisseur d'une couche d'eau adsorbée sur des oxydes est d'environ 0.3 nm [Hagymassy 69, Harkins 44]. On peut en déduire que la couche d'eau en surface des Ludox LS est constituée d'une seule épaisseur de molécules d'eau. De même en prenant une valeur d'environ 0.11 nm<sup>2</sup> pour la surface de recouvrement d'une molécule d'eau [Hagymassy 69] on en déduit que l'adsorption d'une seule épaisseur de molécules d'eau correspond à une valeur de  $C \simeq 16$  : point d'intersection entre la loi de dilution et la valeur fixe du  $T_2$  pour les poudres. On vient donc de déterminer l'épaisseur  $z_s$  de l'eau liée à la surface des particules par deux méthodes différentes en s'assurant de son temps de relaxation intrinsèque. On peut alors déterminer  $z_s$  pour les autres particules présentées précédemment (tableau III.3). La différence d'épaisseur  $z_s$  en fonction des particules sera expliquée dans la suite.

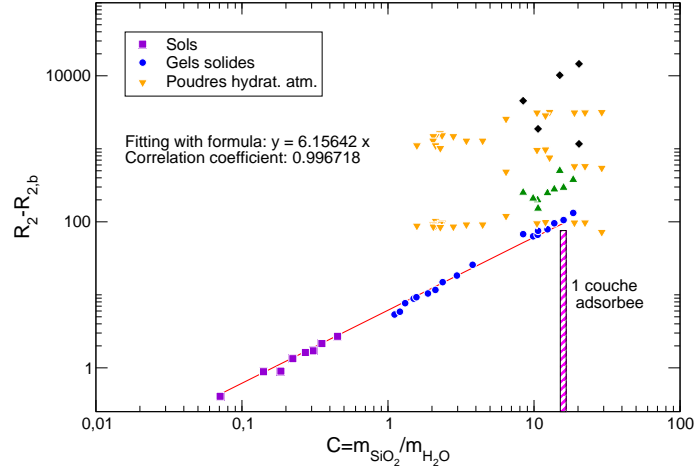
## c. Discussion

Cette étude de la déshydratation des sols jusqu'aux poudres hydratées fournit deux informations complémentaires. Par la suite, on ne fera pas systématiquement l'étude de déshydratation pour aboutir à l'épaisseur  $z_s$ , nous la déterminerons pas le coefficient directeur de la loi de dilution corrélée avec des mesures sur les courbes correspondantes pour l'extrapolation. Une autre étude en température viendra confirmer ces résultats. Cependant toutes les particules n'ont pas la même épaisseur de couche d'eau adsorbée en surface, nous tenterons de donner une explication par la suite.

Particules	$z_s$
TM 40	0.74 nm
TMA	0.5 nm
LS	0.33 nm
HS 40	1.22 nm

**Tableau III.3** : Valeurs de  $z_s$  obtenues par la loi de dilution

**Figure III.11** :  $R_2$  de systèmes allant des sols aux poudres hydratées (Ludox LS). Nous avons replacé sur le même graphe les valeurs obtenues pour toutes les poudres et l'on remarque bien l'irréversibilité de l'hydratation des poudres mais aussi les valeurs communes aux deux systèmes pour les grandes valeurs de  $C$ .



## 4. Étude en température

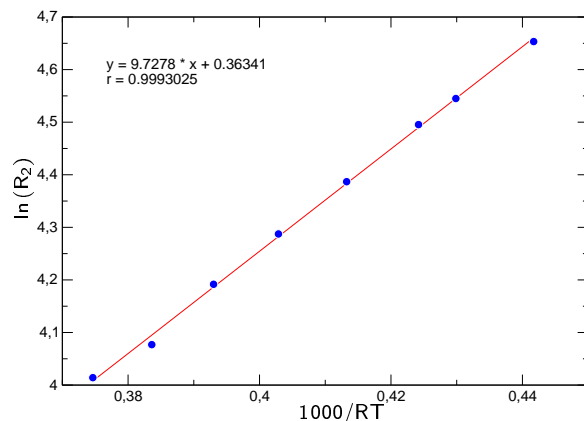
### a. Introduction

Bien que la valeur de  $T_2$  pour la couche d'eau échangée en surface soit déterminée, nous manquons d'information à son sujet. Quelle est son épaisseur réelle? Varie-t-elle en fonction des paramètres physico-chimiques qui définissent les sols et les gels? Afin de répondre à toutes ces questions, nous allons détailler quelques expériences supplémentaires qui viennent corroborer les résultats précédents et expliquer plus en détails la configuration du système. Le paramètre très important lors de ces études est la température, nous verrons à quel point son utilité est grande pour étudier ces systèmes hétérogènes.

### b. Étude thermique et énergie d'adsorption

Toutes les mesures de temps de relaxation que nous avons présentées jusqu'à présent ont été effectuées à  $25^\circ\text{C}$ . Qu'en est-il des variations de  $T_2$  en fonction de la température? Nous savons déjà que le temps de relaxation nucléaire pour des systèmes purs varie avec la température. Pour ce qui est de l'eau liée en surface, le temps de corrélation est lié à une énergie d'activation par une expression simplifiée telle que  $1/T_2 \propto \tau_0 e^{E_a/RT}$  [Hanus 84, Piculell 86a], on notera  $R_{2,s} = a_0 e^{E_a/RT}$ . Ce que nous pouvons vérifier expérimentalement en traçant  $\ln R_2$  en fonction de  $1/RT$  pour des poudres hydratées (figure III.12).

L'énergie d'activation  $E_a$  que nous mesurons est d'environ  $9.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Cette énergie est un peu différente, mais toujours du même ordre de grandeur que celle trouvée par Fripiat et Letellier :  $11.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [Fripiat 84]. Mais nous ne sommes pas sûr d'étudier la même variété de silice. Toutefois cette valeur est en bon accord avec l'enthalpie d'adsorption des molécules d'eau à la surface des oxydes de silice mesurées thermodynamiquement [Foissy 98, Casey 94, Bockris 63]. Dans notre cas d'étude, il s'agit de poudres et nous ne sommes pas sûr que la couche d'eau que nous étudions conserve bien la même configuration que les sols correspondant, en termes d'énergie d'adsorption et de force ionique. En revanche, ceci est un bon point de départ pour faire une étude des sols en fonction de la température puisque le seul paramètre à varier durant cette étude est l'épaisseur de la couche d'eau  $z_s$ . Les autres paramètres sont connus, notamment  $R_{2,b}$  qui se déduit de l'ordonnée à l'origine ou de la simple mesure de temps de relaxation de l'eau en fonction de la température, de même pour  $R_{2,s}$  qui est calculé sur les poudres provenant des sols correspondants. Les mesures ont été effectuées sur une solution commerciale de HS 40 neuve afin de s'assurer que la valeur de  $S$  n'est pas entachée d'une diminution due à une agrégation provenant du vieillissement du produit.



**Figure III.12** : Taux de relaxation en fonction de  $1/T$  pour des poudres hydratées de HS40. La régression fournit directement  $E_a = 9.72 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $\ln(a_0) = 0.36$ .

Les résultats de la figure III.13 ont été ainsi obtenus pour des systèmes où la concentration et la température variaient. L'expression générale de  $R_2$  en fonction de la température (à supposer que  $z_s$  ne varie pas avec la température) est :

$$R_2 = R_{2,b} + (R_{2,s} - R_{2,b}) \rho S z_s C \quad (\text{III.7})$$

Avec  $R_{2,s} = a_0 e^{E_a/RT}$  et en supposant que  $R_{2,s} \gg R_{2,b}$  (expérimentalement le rapport est supérieur à 100 et peut aller jusqu'à 1000). On en déduit alors :

$$\ln(R_2 - R_{2,b}) = \frac{E_a}{RT} + \ln(a_0 \rho S z_s C) \quad (\text{III.8})$$

En faisant varier la concentration, on s'assure que  $z_s$  n'en dépend pas :

$$\ln(R_2 - R_{2,b}) - \ln C = \frac{E_a}{RT} + \ln(a_0 \rho S z_s) \quad (\text{III.9})$$

On peut alors tracer un réseau de courbes (figure III.14) pour vérifier la linéarité et le réduire afin de déterminer  $z_s$ . On obtient par cette série de mesure :

$$E_a = 9.72 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ et } z_s = 1.23 \text{ nm} \quad (\text{III.10})$$

La valeur obtenue de  $z_s$  ici est la même que celle déterminée par la régression sur  $C$  en déterminant  $R_{2,s}$  à température constante et  $E_a$  la même que celle obtenue avec l'étude sur les poudres. *On en déduit aussi que  $E_a$  et  $z_s$  ne dépendent pas de la température (dans la gamme  $[5^\circ\text{C}; 50^\circ\text{C}]$ ) et que tous deux ne dépendent pas non plus de la concentration.*

### c. Hystérésis de surfusion

#### i. Remarques préliminaires

Une autre expérience permet d'affirmer que la couche d'eau que nous observons et qui s'échange avec le bulk est effectivement celle qui est adsorbée en surface. Cette technique mise au point au cours de la thèse est relativement simple à mettre en œuvre et très concluante.

On sait que le temps de relaxation de l'eau pure, ou quasi pure, sous forme de glace est très court, dû au fait qu'il s'agisse d'un solide. Dans ce cas précis, il s'agit d'un système dont le temps caractéristique est si court qu'il est très difficile de le mesurer. Nous n'avons pas cherché à le mesurer

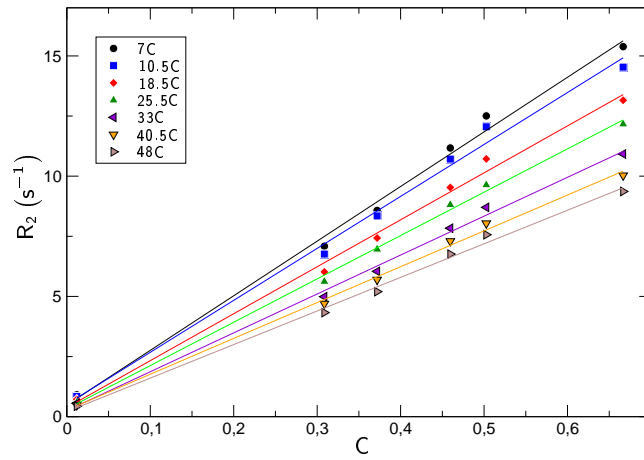
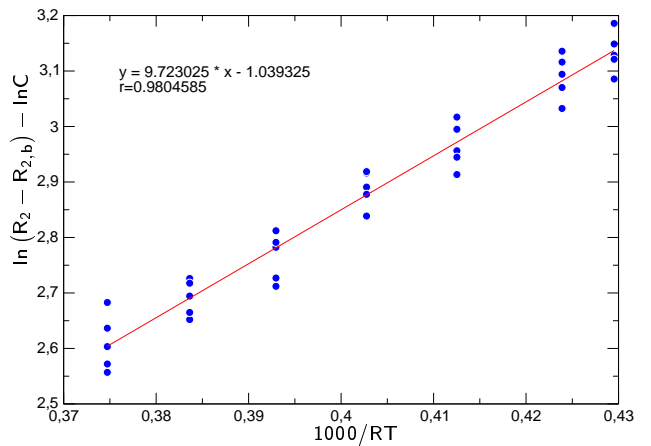
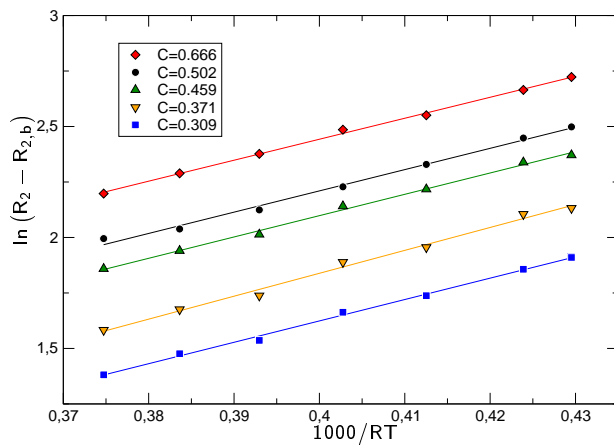


Figure III.13 : Loi de dilution en fonction de la température pour des Ludox HS 40



(a) Réseaux de droites :  $\ln(R_2 - R_{2,b}) = f(T, C)$ . Seules les ordonnées à l'origine varie en fonction de la concentration.

(b) Courbe réduite de  $\ln(R_2 - R_{2,b}) - \ln C$  en fonction de  $1/RT$ .

Figure III.14 : Étude thermique des Ludox HS 40 à plusieurs concentrations, courbe réduite.



puisque ceci n'est pas nécessaire dans notre démonstration. La simple tentative de mesure par CPMG est totalement infructueuse puisqu'il n'y a même pas de signal au premier écho. Deux cas de figure sont possibles :

- le temps de relaxation est si court qu'au premier écho tous les spins concernés ont relaxé,
- il est tellement court que l'action du champ RF n'est pas suffisante pour manipuler les spins correctement.

Dans tous les cas, le signal de l'eau solide n'est pas détectable par la mesure CPMG telle que nous l'utilisons. Ceci nous amène au cœur de l'expérience : que se passe-t-il lorsque nous gelons le système en descendant en température? Nous savons que s'il y a de la glace, nous serons incapables de la détecter. Si nous connaissons la quantité totale d'eau, nous verrons alors le signal diminuer d'amplitude lorsque l'eau se solidifiera. De plus, nous savons que l'eau adsorbée à la surface des oxydes ne gèle pas [Pearson 74, Fripiat 84, Letellier 98]. Intéressons nous donc au diagramme d'étude de l'intensité de signal (normalisée avec l'intensité à température ambiante, où l'on observe tous les spins du système) en fonction de la température.

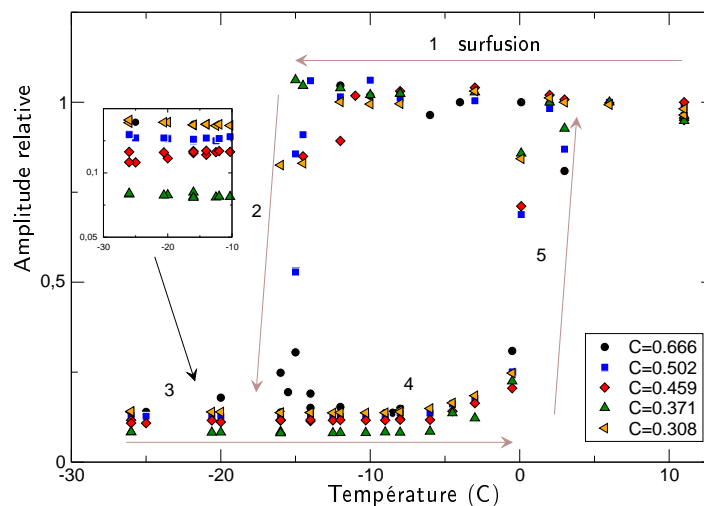


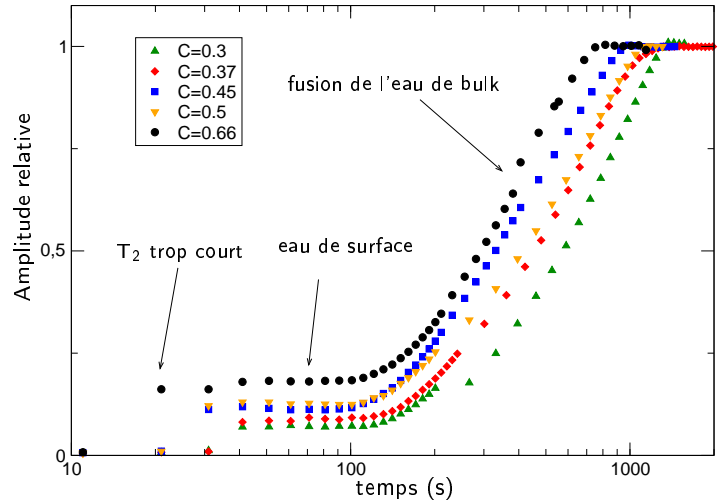
Figure III.15 : Hystérésis de surfusion pour des Ludox HS 40 à différentes concentrations : amplitude du signal

## ii. Analyse de la courbe d'hystérésis

On observe alors un hystérésis de surfusion représentée sur la figure III.15, dont nous détaillons les étapes :

- **zone 1** : l'amplitude totale ne varie quasiment pas de la température ambiante (20°C) jusqu'à -15°C environ,
- **zone 2** : en dessous de cette température de -15°C, le système se gèle brusquement et l'amplitude relative varie brusquement pour atteindre une valeur qui dépend de la concentration en particules,
- **zone 3** : pour des températures encore plus basses, l'amplitude ne varie plus. Il faut préciser que le système de refroidissement ne permet de descendre qu'à une température d'environ -30°C,
- **zone 4** : lors de la remontée en température l'amplitude ne varie pas jusqu'à environ -5°C,
- **zone 5** : l'amplitude croît progressivement de -5°C à 0°C puis un peu plus brusquement pour atteindre la valeur de début d'expérience.

**Figure III.16** : Amplitude relative du signal mesuré au cours d'une montée en température. La température de départ est d'environ  $-40C$  et celle d'arrivée  $3C$ . On ne connaît pas la température en fonction du temps mais ceci n'a pas d'importance pour cette expérience. Cette technique est très rapide pour mesurer  $f_s$ ; conjuguée à la loi de dilution, il est possible de remonter à la surface effective et/ou à la concentration.



### iii. Méthode rapide d'analyse : la trempe-réchauffe

La description complète d'un cycle d'hystérésis est longue. Nous proposons une technique tout aussi efficace pour obtenir les informations désirées que sont les amplitudes des zones extrêmes du cycles (zone 3 et 5), afin d'en déduire l'amplitude relative de la zone 3.

En plongeant l'échantillon dans l'azote liquide et en effectuant une mesure en fonction du temps (durant le retour à l'équilibre thermique) on n'observe pas de signal aux premiers instants (figure III.16) avant de voir apparaître un signal qui atteint une valeur limite rapidement<sup>1</sup> pour enfin croître jusqu'à la valeur de début d'expérience. Ceci est dû au fait que le temps de relaxation correspondant dépend de la température et il devient trop petit pour être correctement détecté.

Il nous sera alors possible de déterminer les amplitudes aux deux extrêmes du cycles d'hystérésis. Ces deux amplitudes nous fourniront des informations importantes sur le système, comme l'interprétation qui suit va le montrer.

### iv. Interprétations

L'interprétation est claire : l'eau de bulk ne gèle qu'à  $-15^{\circ}C$  environ (surfusion) si le système était auparavant à la température ambiante. Une fois gelée cette eau n'est pas détectée et seule l'eau adsorbée en surface est détectée. Pour assoir cette proposition, il suffit de vérifier que l'amplitude relative de cette eau résiduelle est directement proportionnelle à la concentration en particules (figure III.17). En effet, en reprenant la définition du temps de relaxation mesuré pour un systèmes biphasique on a :  $R_2 = R_{2,b} + (R_{2,s} - R_{2,b}) f_s$ ; où  $f_s$  est la fraction molaire entre les deux phases (ici bulk et surface). Dans notre modèle, on a  $f_s = \rho S_{\text{eff}} z_s C$ , donc en traçant  $A_s/A_{\text{totale}} = f_s$  en fonction de  $\rho S_{\text{eff}} C$  la régression linéaire avec un passage forcé à zéro fournit directement  $z_s = 1.13$  nm soit en valeur corrigée  $z_s = 1.23$  nm (puisque l'approximation  $z_s \ll r$  n'est plus vraie ici).

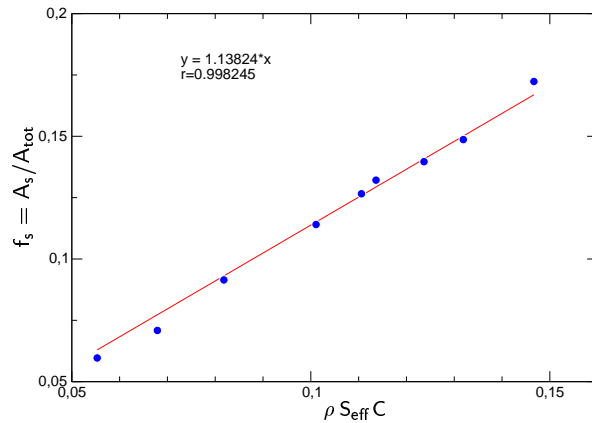
On retrouve bien la valeur obtenue précédemment et on vérifie à nouveau que celle-ci ne dépend pas de la température. Ceci prouve que cette couche d'eau n'est pas la couche diffuse. Cette expérience d'hystérésis a le net avantage de faire peu d'hypothèses sur le système et ne fait pas intervenir les temps de relaxation, elle est donc complètement indépendante de nos autres mesures.

<sup>1</sup>Par ailleurs, on « entend » très bien la surfusion lorsque l'on plonge l'échantillon dans l'azote liquide au bout de quelques secondes l'ébullition est plus intense pendant quelques instants puis s'arrête, ceci est dû à la chaleur dégagée lors de la solidification brutale du système.

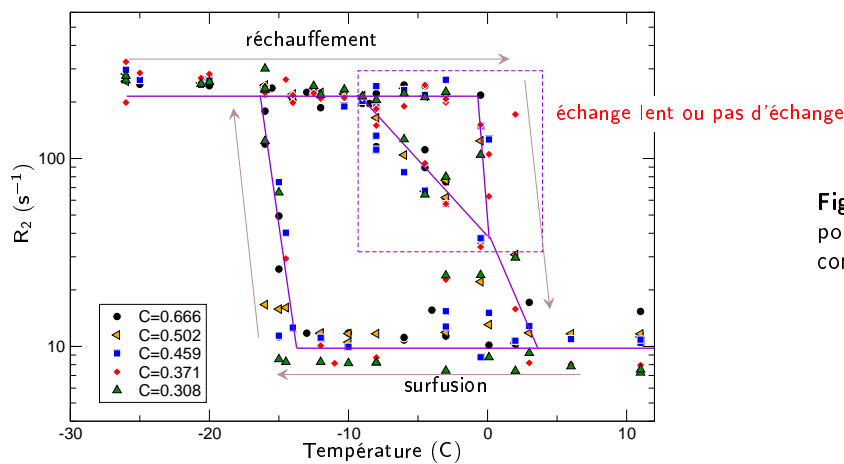
Nous pouvons interpréter les variations de temps de relaxation en fonction de la température pour ces systèmes. Sur la figure III.18 sont représentés les temps de relaxation correspondant aux amplitudes de la figure III.15.

On remarque qu'il n'y a qu'un seul temps de relaxation jusqu'au gel de l'eau de bulk, ce qui prouve que l'échange rapide est présent, les variations du temps de relaxation n'étant dues qu'à la température (ces variations sont faibles en échelle logarithmique). Dès que l'eau de bulk gèle, le temps de relaxation varie brusquement jusqu'à la valeur correspondant à celle de l'eau adsorbée en surface et ne varie plus ensuite qu'en fonction de la température.

Lors de la remontée en température, le temps de relaxation subit des variations normales en fonction de la température jusqu'au moment où l'eau de bulk commence à fondre. Un deuxième temps de relaxation apparaît, le système n'est pas en échange rapide jusqu'à ce que la quasi-totalité de l'eau soit fondue et dans ce cas on mesure à nouveau un seul temps de relaxation qui est celui obtenu initialement à la température ambiante.



**Figure III.17** : Rapport d'amplitude de signal RMN entre système colloïdal gelé et fondu, en fonction de C



**Figure III.18** : Hystérésis de surfusion pour des Ludox HS 40 à différentes concentrations : taux de relaxation

#### d. Conclusions

Cette série d'expériences prouve que la couche d'eau adsorbée en surface d'une épaisseur  $z_s$ , caractérisée par un temps de relaxation de 12 ms à 25°C est celle directement adsorbée en surface et qu'elle s'échange avec l'eau de bulk. Il pourrait s'agir de la couche de Stern mais nous devons mener plus d'investigations pour affirmer cela. En revanche, il est difficile de déterminer les raisons pour lesquelles l'échange rapide n'est pas présent lorsque l'on mesure les deux temps de relaxation lors de la remontée en température. L'échange peut être gelé par le simple fait de la température (dû à la variation de la constante d'équilibre qui suit habituellement une loi d'Arrhénius) mais cette hypothèse est peu probable. En effet, si l'échange devenait lent à cette température tout porte à croire qu'on aurait dû observer le même phénomène lors de la descente en température. L'hypothèse la plus probable est que les zones du bulk où l'eau a fondu ne sont pas en contact direct avec la couche de surface.

## V. Étude de la charge de surface

### 1. Introduction

Jusqu'à présent la couche d'eau adsorbée en surface des oxydes était étudiée uniquement pour des systèmes où seules la concentration en particules et la température variaient. La configuration de la surface et notamment sa charge, ne variait pas. Il est nécessaire de déterminer le comportement de cette couche d'eau à travers l'analyse du comportement de  $R_2$  en fonction de cet état. Peu d'études portent sur l'épaisseur cette couche d'eau. Il est alors nécessaire de déterminer les variations de  $R_2$  en fonction des paramètres susceptibles d'influer sur cette couche, et si possible en déterminer l'origine.

Pour ce faire, deux paramètres sont importants : la force ionique et le pH. La force ionique influe sur la longueur de Debye donc sur la portée des interactions du cortège de contre-ions ; le pH quant à lui, influe sur la charge de surface [Yates 76]. Cette étude est parfaitement dans la continuité de l'étude globale des oxydes en solution par RMN et garde pour objectif les applications industrielles : le pH et la force ionique des systèmes sur lesquels il nous faudra appliquer nos résultats seront un pH d'environ 1 (!) et une force ionique tout aussi importante. Dans l'étude de la synthèse d'oxyde de palladium, ces paramètres ne varieront pas ou peu, mais si l'on désire extrapoler cette méthode de caractérisation à d'autres systèmes, il est bon de prévoir le comportement de l'eau liée et les mesures correspondantes.

Les variations de forces ioniques nous amène à étudier l'agrégation des systèmes colloïdaux sous deux aspects que nous définissons :

- l'agrégation compacte (figure III.19.a) : les particules se collent entre elles pour former des structures compactes, la surface visible en RMN est celle de l'agrégat compact. La surface de toutes les particules à l'intérieur n'est pas visible car l'eau ne s'échange pas ou trop lentement avec le bulk,
- l'agrégation lâche (figure III.19.b) : les particules se collent entre elles pour former des « grappes », la totalité de la surface des particules est visible en RMN et il ne se forme pas de sous-systèmes en échange lent ou sans échange avec le bulk.

Ces deux comportements sont largement différenciables en RMN, pour éviter toute confusion nous parlerons d'agrégation compacte et lâche selon les cas.

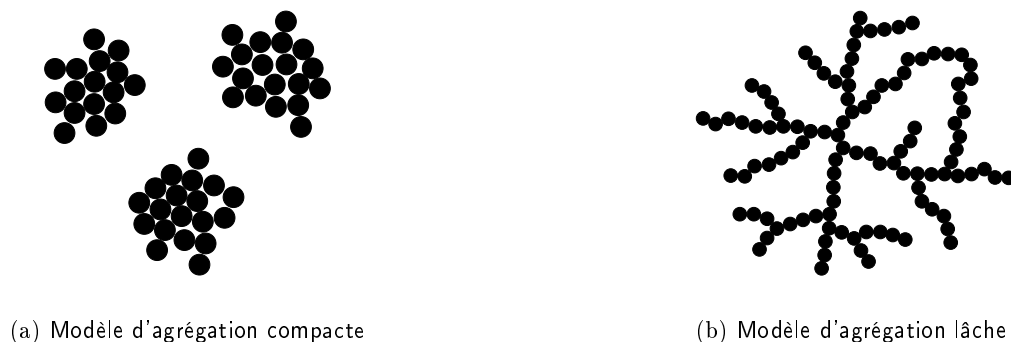


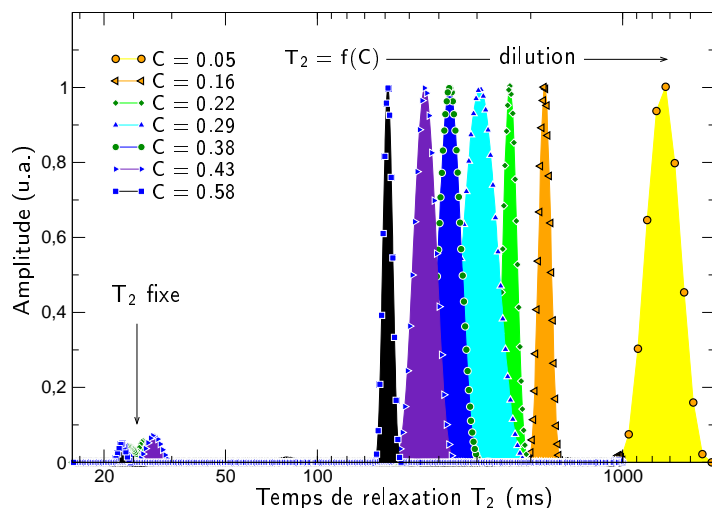
Figure III.19 : Les deux modèles d'agrégation : compacte et lâche

### 2. Agrégation compacte

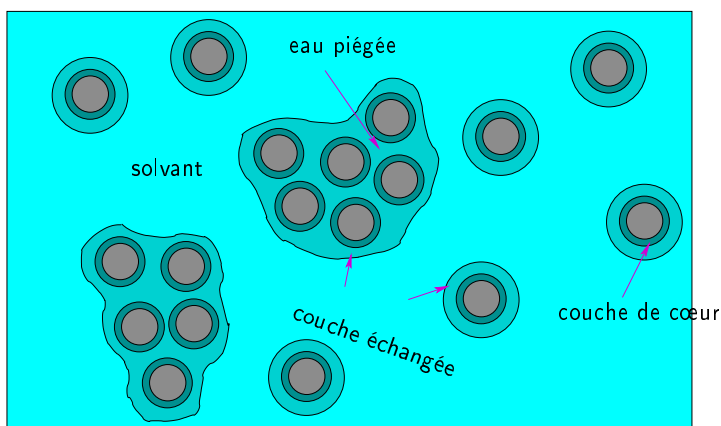
Les systèmes de Ludox étudiés précédemment ne sont stables que sur une durée de l'ordre de l'année. Ainsi les systèmes que nous avons étudiés de TMA, LS et TM 40 semblent ne pas avoir la même configuration que la solution commerciale « neuve » de HS 40. Une étude approfondie montre qu'il peut s'agir de la perte de surface par agrégation : en effet le temps de relaxation est accompagné pour les fortes concentrations d'un deuxième temps de relaxation plus court et dont l'amplitude est beaucoup plus faible. C'est pourquoi on ne peut l'observer que pour des concentrations élevées. La

distribution des temps de relaxation, normée sur les temps longs (figure III.20) montre que la dilution des sols engendre bien une variation du temps long selon la loi énoncée précédemment mais qu'il subsiste toujours un temps court invariant par dilution.

Ce temps court est celui d'une seconde phase non-échangée ou en échange lent avec le bulk. On peut représenter le système par le schéma de la figure III.21. Le temps court est caractéristique de l'eau piégée dans les agrégats de particules.



**Figure III.20** : Agrégation compacte : distribution des temps de relaxation pour des systèmes de Ludox<sup>®</sup> TM40 à différentes concentrations



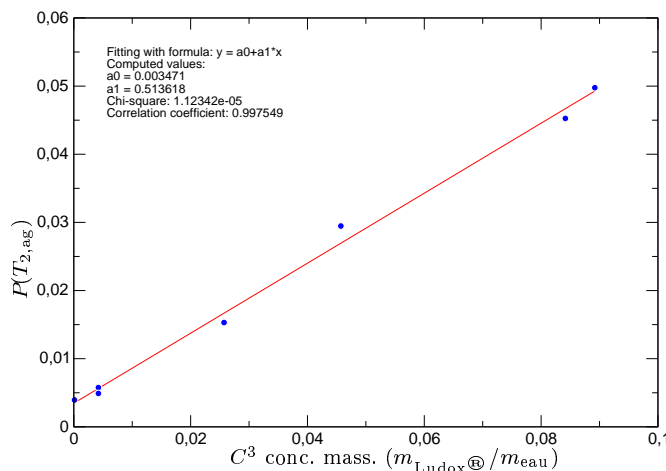
**Figure III.21** : Système agrégé avec de l'eau piégée dans les interstices de l'agrégat. La représentation n'est pas forcément fidèle à la réalité, nous ne savons pas si les particules sont collées entre elles ou non. Les résultats de RMN nous indiquent juste que l'eau piégée dans les interstices ne s'échange pas avec le bulk.

Ces résultats sont corroborés par des mesures de diffusion dynamique de la lumière [Pecora 85], où l'on peut observer la présence d'agrégats de taille 90 nm, les particules primaires de TM 40 ayant un rayon moyen de 11 nm. Les mêmes mesures sur les solutions de HS40 n'ont pas indiqué ce genre d'agrégats. Lorsque l'on sait que l'intensité diffusée varie en  $r^3$ , il ne fait aucun doute sur la présence d'agrégation dans ces sols par vieillissement.

Il est intéressant d'analyser l'amplitude relative correspondant au temps de relaxation court dans la suspension de TM40 :  $P(T_{2,ag})$  (figure III.22). On remarque alors une loi du type  $A = C^3$ . Ceci peut correspondre à une croissance des agrégats avec la concentration mais pas de leur nombre. En effet, si l'on considère que le rapport massique silice/eau dans les agrégats est  $\alpha$  et que le rayon de ce dernier est proportionnel la concentration  $C$  :  $r = \beta C$  ; et soit  $f_{ag}$  la fraction molaire d'agrégats. Alors l'amplitude relative est telle que :  $A = 4/3\pi\beta^3\alpha C^3 f_{ag}$ . La mesure du temps de relaxation des agrégats nous fournit aussi une information supplémentaire sur le système. En effet, si l'on considère que l'épaisseur de la couche d'eau liée n'a pas varié au cours de ce processus d'agrégation, on peut remonter à  $C_{ag}$  la fraction massique silice/eau dans les agrégats :

$$C_{ag} = \frac{(R_2 - R_{2,b})}{(R_{2,s} - R_{2,b})} \frac{1}{\rho S_{eff} z_s} \simeq 5.29 \quad (III.11)$$

Soit une teneur d'environ 16% massique en eau pour ces agrégats. Cette propriété sera très utile dans l'analyse des flocs<sup>1</sup> et des sédiments pour en explorer la structure.



**Figure III.22** : Étude quantitative de la phase duale : modélisation par une puissance 3 de la concentration

### 3. Influence de la force ionique - Agrégation et gels

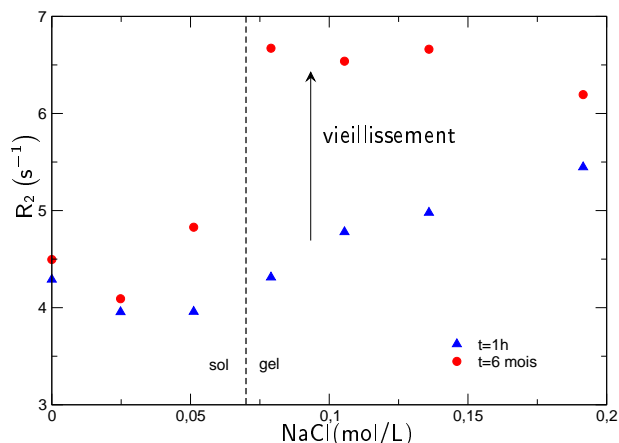
Lors de cette étude, il nous a fallu déterminer l'influence de la force ionique sur le temps de relaxation global du système. Cela nous a amené à étudier de plus près les gels formés de cette manière. D'un point de vue expérimental, nous avons opté pour l'utilisation de sacs à dialyse afin de contrôler la force ionique à l'extérieur du sac en assurant une concentration en particules constante à l'intérieur.

#### a. Transition sol-gel et relaxométrie RMN

##### i. Expérience générale

Dans un premier temps, nous avons observé l'influence de la force ionique à concentration en particules fixée. Au-delà d'une certaine force ionique le système subit un transition sol-gel et le taux de relaxation varie lors de cette transition. Nous avons donc cherché à savoir quelles étaient les origines de ces variations de  $R_2$ . Nous avons étudié un sol de Ludox TMA à 53% massique en fonction de la force ionique. En-dessous de  $I \simeq 0.08$ , le système est un sol et au-delà il gélifie. Nous allons appliquer les techniques que nous venons de présenter pour déterminer les origines de ces variations de  $R_2$ . Sur la figure III.23, sont reportées les variations du taux de relaxation en fonction de la force ionique pour ce système de gel (TMA à 53%) et ceci à deux temps différents : peu de temps après la formation du gel (typiquement quelques heures) puis environ 5 mois plus tard. Nous nous sommes donc assurés que la cinétique de gélification était terminée (ou suffisamment avancée) pour étudier les gels formés.

<sup>1</sup>On définit un flocc comme un cluster d'agrégats.



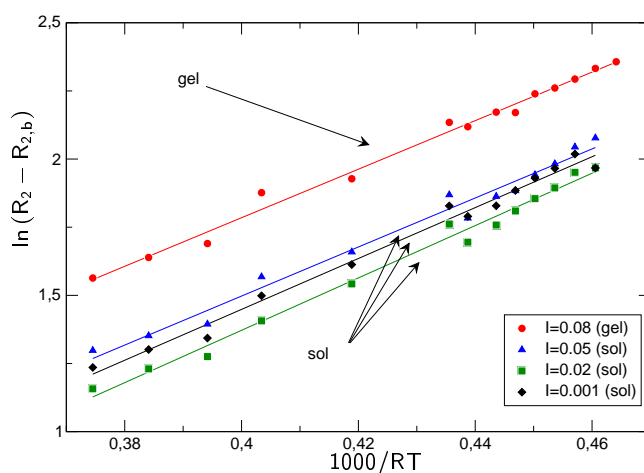
**Figure III.23 :** Taux de relaxation en fonction de la force ionique d'un système de TMA à 53% mesurés à quelques mois d'intervalles. On peut remarquer qu'à  $I=0.05$  le système semble être en train de subir une transition sol-gel.

Tout d'abord, on remarque que les gels ainsi formés finissent par être caractérisés par le même taux de relaxation. Ceci suppose bien une structure similaire. Mais de quelle structure s'agit-il? Car autant nous pouvons expliquer le temps de relaxation d'un sol, autant celui du gel n'est pas trivial. Quelles sont les raisons du changement de  $R_2$ ? S'agit-il d'une augmentation de  $R_{2,s}$  ou de  $z_s$ ? Une étude thermique nous permettra de répondre à cette question.

### ii. Analyse thermique des gels

Afin de déterminer quelles sont les origines des différences de taux de relaxation nucléaire entre un gel et un sol, nous avons étudié les variations de  $T_2$  avec la température. Sur la figure III.24 sont reportées les droites d'analyse thermique des sols et gels. Le résultat est sans équivoque : l'ordonnée à l'origine varie brusquement lorsque l'on passe d'un sol à un gel. L'énergie d'activation (pente  $E_a$ ), quant à elle, reste constante.

Il s'agit donc d'une augmentation brutale de l'épaisseur de la couche d'eau en surface mais ceci n'est qu'apparent, on préférera parler d'augmentation de la quantité d'eau liée ( $f_s$ ). Nous modéliserons l'agrégation et tenterons de montrer comment elle peut augmenter la quantité d'eau liée.



**Figure III.24 :** Étude thermique de la transition sol-gel

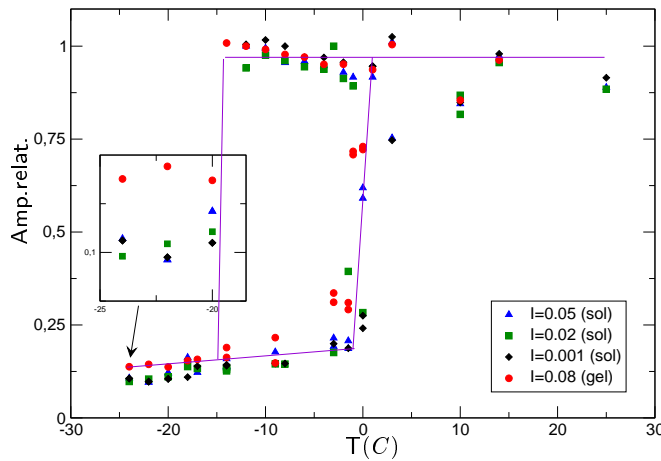
iii. Analyse de la structure par hystérésis de surfusion

Il est possible de s'assurer de ces résultats en faisant l'hystérésis de surfusion de ces systèmes (figure III.25). On note alors le même type de comportement que pour les sols et l'on remarque la différence d'amplitude relative à basse température. Nous avons reporté dans le tableau III.4 les valeurs calculées des épaisseurs de couche d'eau pour les sols et le gel. Ces résultats prouvent définitivement que *la couche d'eau mise en jeu dans notre modèle n'est pas celle diffuse puisqu'elle ne subit aucune variation pour les forces ioniques inférieures à celle correspondant à la transition sol-gel*. L'augmentation de  $z_s$  lors de la transition sol-gel n'est qu'apparente, il s'agit en fait d'une augmentation de  $f_s$  due à une agrégation lâche. Nous allons détailler ce point dans la suite.

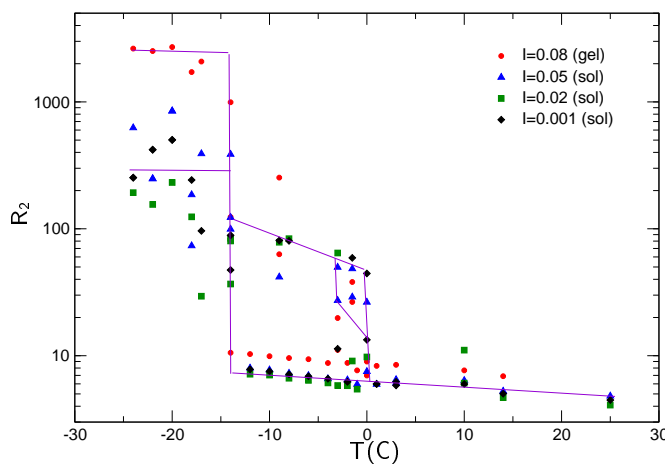
L'analyse des taux de relaxation correspondants (figure III.26) montrent une différence de  $R_2$  entre les sols et les gels aux basses températures. Nous n'avons pas trouvé d'explication à ce phénomène.

I (M)	état	$z_s$ (nm)	
		hyst.	therm.
0.001	sol	1.49	1.39
0.02	sol	1.54	1.15
0.04	sol	1.47	1.70
0.08	gel	2.25	2.49

**Tableau III.4** : Mesure de l'épaisseur de la couche d'eau liée en fonction de la force ionique par hystérèse de surfusion et analyse thermique



**Figure III.25** : Étude par hystérèse de surfusion de la transition sol-gel (amplitude relative)



**Figure III.26** : Étude par hystérèse de surfusion de la transition sol-gel (taux de relaxation)



### b. Modèle d'agrégation lâche

L'augmentation apparente de  $z_s$  vient du fait que l'on suppose notre modèle toujours vrai et que l'on peut relier la quantité d'eau liée avec l'épaisseur  $z_s$  de la couche d'eau adsorbée. Toutefois une telle épaisseur de couche d'eau liée est difficilement envisageable d'autant que les résultats tendent à prouver que la force ionique n'influe pas sur l'épaisseur de la couche d'eau liée (tableau III.4 sauf pour le gel). On sait que la transition sol-gel est due à un collage en grappe (et pas à de l'agrégation compacte) des particules et tout porte à croire que ce type d'agrégation augmente la quantité d'eau liée. Pourtant on serait amené à penser que le rapprochement des particules a tendance à diminuer l'épaisseur de la couche en question. Cependant on peut imaginer que le « collage » de particules crée de la nouvelle eau liée (figure III.27) toujours en échange avec le bulk. On montre que dans l'hypothèse représentée sur la figure III.27 où un ménisque se forme tel qu'indiqué sur le schéma, la quantité relative d'eau liée supplémentaire par rapport à la seule eau comprise dans la couche d'eau liée d'épaisseur est donné par l'expression (considération purement géométrique)

$$\frac{\text{couche périphérique} + \text{ménisque}}{\text{couche périphérique}} = 2 \left[ 1 - \left( \frac{r}{r + z_s} \right)^3 \right] \quad (\text{III.12})$$

Soit un gain d'eau liée en surface de 60% environ (pour  $r = 11$  nm et  $z_s = 1.5$  nm) ce que l'on observe sur les valeurs de  $z_s$  entre le sol et le gel qui, dans notre ancien modèle, sont représentatives de la quantité d'eau liée.

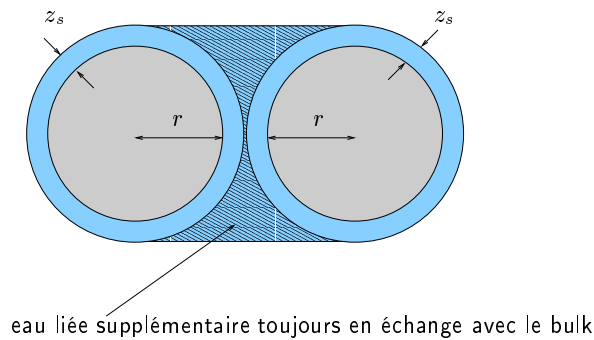
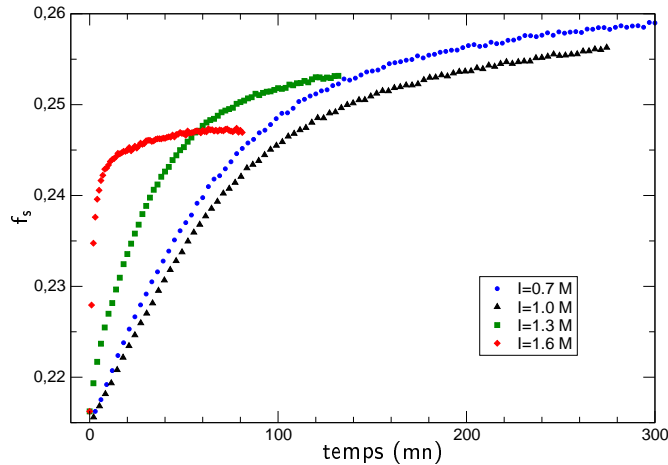


Figure III.27 : Augmentation de la quantité d'eau liée par collage des particules

### c. Suivi cinétique de transition sol-gel

Afin d'appuyer le modèle de « collage » que nous venons de présenter, nous avons suivi plusieurs cinétiques de transition sol-gel sur des sols à concentration égale mais à force ionique différente. Nous avons représenté sur la figure III.28 la fraction d'eau liée en fonction du temps  $f_s = (R_2 - R_{2,b}) / (R_{2,s} - R_{2,b})$ . On remarque que plus la force ionique est importante plus la cinétique de gelification est rapide. La valeur limite de  $f_s$  diminue lorsque la cinétique est plus rapide, la fraction d'eau liée pour ces systèmes est moins importante. Ces systèmes peuvent perdre de la surface par agrégation compacte et parce que le collage ne se fait plus à strictement deux particules mais à plusieurs; diminuant ainsi la fraction d'eau liée supplémentaire par collage, l'allure de la courbe pourrait faire penser à une agrégation selon le mode DLA [Meakin 83a, Meakin 83b, Witten 81, Witten 83] mais une interaction de type cluster-cluster serait à retenir [Kolb 83, Jullien 84]. Nous n'avons pas poursuivi cet axe de recherche mais cette technique présente un intérêt particulier pour l'étude de la gelification.



**Figure III.28** : Suivi de cinétique de gélification lors de la transition sol gel de colloïdes de silices : fraction d'eau liée  $f_s$  en fonction du temps et pour différentes forces ioniques.

#### d. Conclusion

L'aggrégation lâche qui a lieu lors de la gélification semble donc être un phénomène bien visible en relaxométrie RMN. Par ailleurs les gels formés afin d'étudier l'échange de surface par séchage doux étaient des gels répulsifs : les particules ne s'étaient collées pas. Ainsi nous n'avons pas été gêné par l'augmentation de la fraction d'eau liée par agrégation. D'autres travaux ont aussi montré que la transition sol-gel répulsive n'était pas visible par RMN [Duval 01]. Des expériences supplémentaires sur les transitions sols-gel permettraient de s'assurer de la validité du modèle et de le perfectionner.

#### e. Études des gels : diagrammes I-C

Nous avons étudié le temps de relaxation mesuré en fonction de la force ionique et ce, pour plusieurs concentrations. Sur la figure III.29, sont reportés les temps de relaxation des systèmes en fonction de la force ionique pour les différentes concentrations.

Lorsqu'il y a plusieurs temps de relaxation nous avons annoté sur les points les amplitudes relatives (en %) du temps de relaxation.

Ces résultats concordent avec ceux de la littérature :

- pour de faibles concentrations ( $C = 0.39\%$ ) : à basse force ionique le système est un sol caractérisé par un temps de relaxation unique et relativement constant ce qui suppose une invariance de l'épaisseur de la couche d'eau liée avec la force ionique. Au-delà d'une certaine force ionique le système flocule, la quantité de floccs est linéaire avec la force ionique comme on peut le remarquer en analysant l'amplitude relative du temps de relaxation correspondant aux floccs (figure III.30.b). Ce temps de relaxation est constant, donc la composition en silice et en eau est invariante par ajout de sol : les floccs ont la même composition,
- pour des concentrations intermédiaires ( $C = 4.9\%$ ) : le système opère une transition sol-gel. Les gels formés sont hétérogènes du point de vue de la RMN. Pour de plus grandes forces ioniques ces gels opèrent une synérèse,
- pour de fortes concentrations ( $C = 53\%$ ) : même remarques que pour les concentrations intermédiaires. En revanche la transition a lieu pour des forces ioniques plus faibles et le système est homogène. Nous avons exploré de plus grandes forces ioniques pour cette dernière concentration et l'on observe bien une synérèse bien au-delà de  $I = 0.2M$ . Par manque de temps et étant donné la cinétique de synérèse de ces systèmes aussi concentrés, nous n'avons pas approfondi cet aspect.

Nous avons reporté les états du système dans un diagramme I-C (figure III.30.a) où  $I$  est la force ionique définie comme la concentration en sel, qui sont similaires à ceux de la littérature [Mourchid 98].

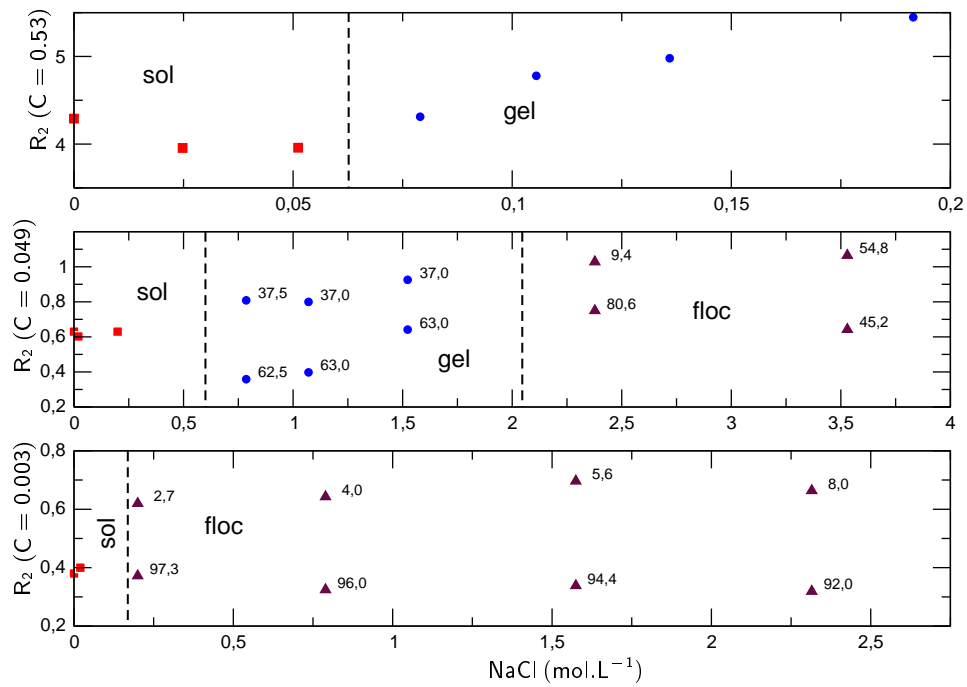
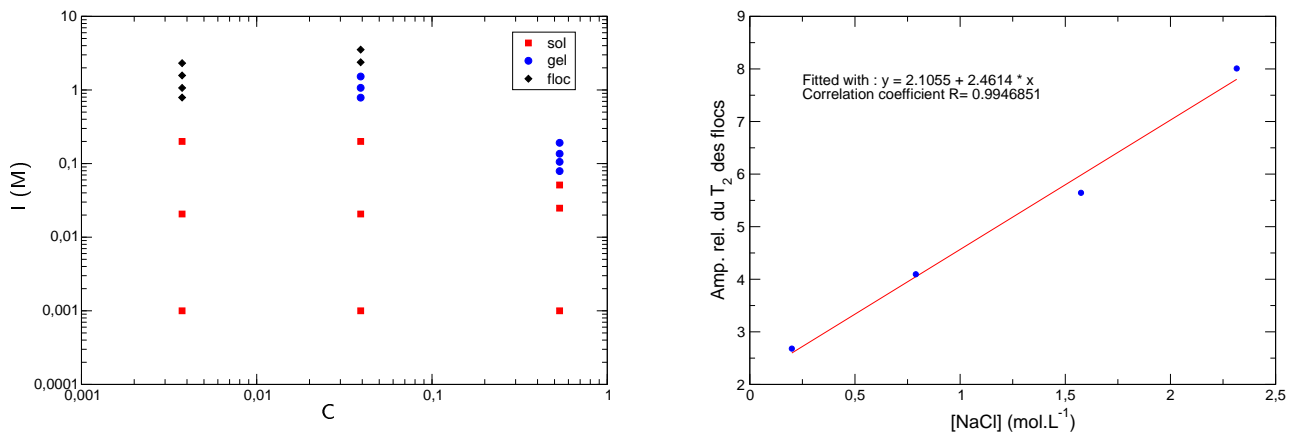


Figure III.29 : Taux de relaxation en fonction de la force ionique pour différentes concentrations de Ludox



(a) Diagramme I-C pour des Ludox TMA

(b) Augmentation de la quantité de floccs en fonction de la force ionique

Figure III.30 : Diagramme I-C pour les systèmes de Ludox TMA et quantité de floccs formée

## 4. Influence du pH

### a. Protocole expérimental

Afin de pouvoir étudier l'influence du pH, nous avons placé des sols de silice colloïdales dans des sacs à dialyse qui permettent de contrôler la force ionique et le pH de ces solutions tout en conservant la concentration en particule fixée. Pour éliminer l'influence de la force ionique par ajout d'acide ou de base, nous avons préparé un fond salin pour chacune des solutions.

### b. Expériences introductives

Tout d'abord, on vérifie que la relation linéaire entre  $R_2$  et  $C$  est toujours vérifiée, on observe de plus de fortes variations du coefficient directeur en fonction du pH (figure III.31). L'étude se poursuit en variant le pH et à concentration fixée. Les variations de  $R_2$  en fonction du pH sont surprenantes (figure III.32). Premièrement parce qu'elles sont très différentes de celles obtenues par Van der Beek et Cosgrove (les nôtres ayant été réalisées sur plusieurs types de particules de silice) qui ne faisaient apparaître des variations de  $R_1$  (et non  $R_2$ ) qu'aux pH  $\simeq 1$  et pH  $\simeq 14$ . Deuxièmement parce que le temps de relaxation  $R_2$  de nos résultats subit une très forte variation aux alentours du point de charge nulle et du  $\text{pK}_a \simeq 7$  de la silice. Les variations de  $R_1$  et  $R_2$  ne sont pas comparables, comme la stipulé Cosgrove ; nos résultats l'attestent. Plusieurs interrogations surviennent à l'issue de ces observations concernant nos résultats. Les variations sont-elles dues aux variations de l'épaisseur de la couche d'eau ( $z_s$ ) ? À celles de  $R_{2,s}$  c'est-à-dire des variations de l'énergie d'adsorption, ou les deux ? Les variations de la surface effective  $S_{\text{eff}}$  et de  $C$  ne sont pas significatives bien qu'il y ait un peu de perte due à une légère agrégation mais l'ordre de grandeur des variations assure qu'il ne s'agit pas de cela. On remarque toutefois que la plupart de ces solutions ont subi une transition sol-gel dès lors que le pH était trop proche du point de charge nulle (PCN à pH  $\simeq 3$ ) et la concentration trop élevée. Enfin l'augmentation de  $z_s$  (ou  $f_s$ ) observée est bien trop élevée pour être imputée uniquement au collage de particules en grappe qui, rappelons-le, ne représente qu'une fraction additionnelle de l'eau liée. L'analyse thermique viendra confirmer cela.

### c. Déterminations de $E_a$ et $z_s$ par analyse thermique

Il apparaît clairement que la charge de surface est le paramètre important puisque les fortes variations de  $R_2$  se font aux alentours du PCN et du  $\text{pK}_a$ . Nous savons par ailleurs que les variations du taux de relaxation de l'eau  $R_{2,b}$  en fonction du pH sont négligeables par rapport aux valeurs de  $R_2$  mesurées. Il est aisé de vérifier que les variations de  $R_2$  sont proportionnelles à la concentration en particules (figure III.31). La relation  $R_2 - R_{2,b} = (R_{2,s} - R_{2,b}) \rho S_{\text{eff}} z_s C$  est toujours vraie et seuls  $z_s$  et  $R_{2,s}$  varient. Reste à savoir si c'est indépendamment ou non. Pour ce faire, on effectue l'étude en température des sols pour les différentes valeurs de pH. Nous avons vu précédemment l'expression de  $R_{2,s}$  en fonction de la température :

$$\ln(R_2 - R_{2,b}) = \frac{E_a}{RT} + \ln(\rho S z_s C a_0) \quad (\text{III.13})$$

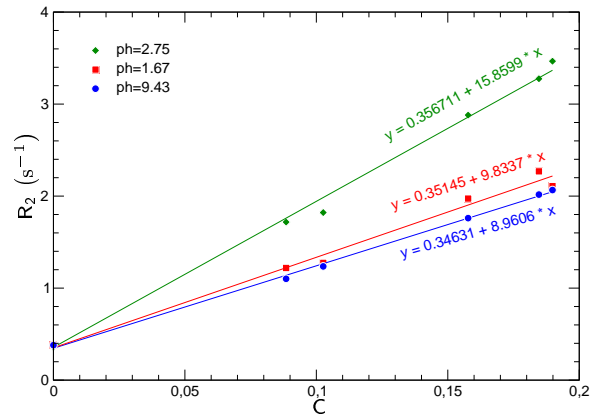
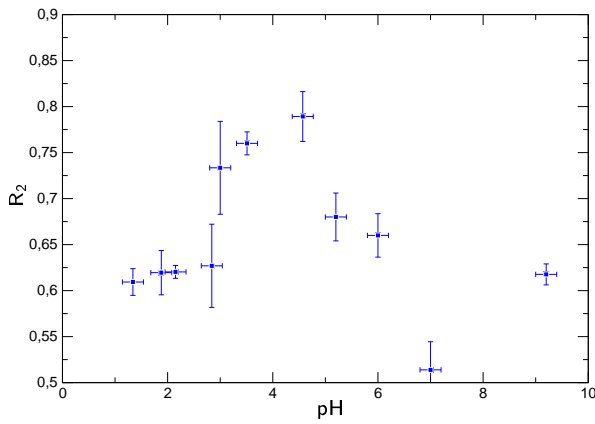
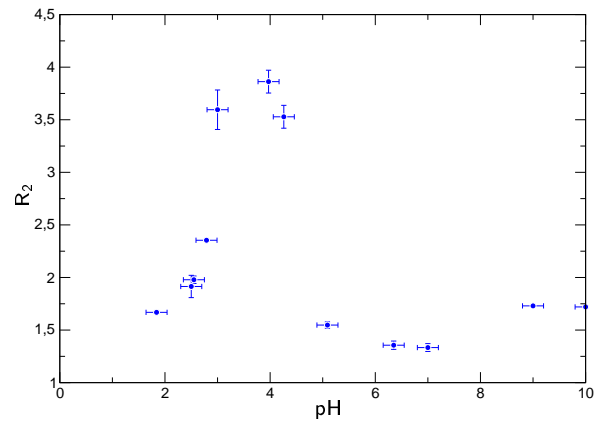


Figure III.31 : Taux de relaxation en fonction de la concentration pour différents pH

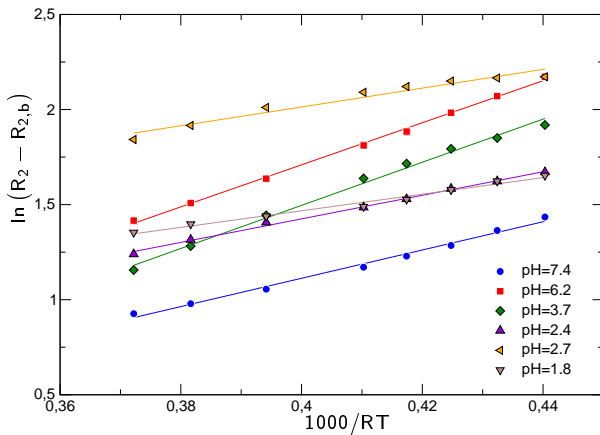


(a)  $R_2$  en fonction du pH pour des Ludox LS ( $C = 0.047$ )

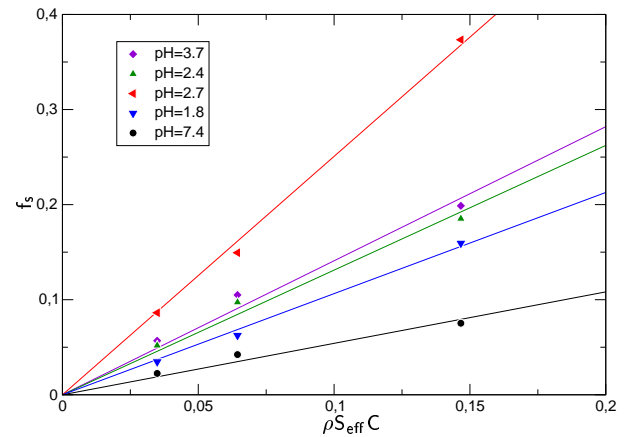


(b)  $R_2$  en fonction du pH pour des Ludox TM 40 ( $C = 0.14$ ).

**Figure III.32** :  $R_2$  en fonction du pH pour des ludox LS et TM40



(a) Analyse thermique en fonction du pH. Les pentes donnent  $E_a$  et l'ordonnée à l'origine  $z_s$  avec l'hypothèse que  $a_0$  est constant.



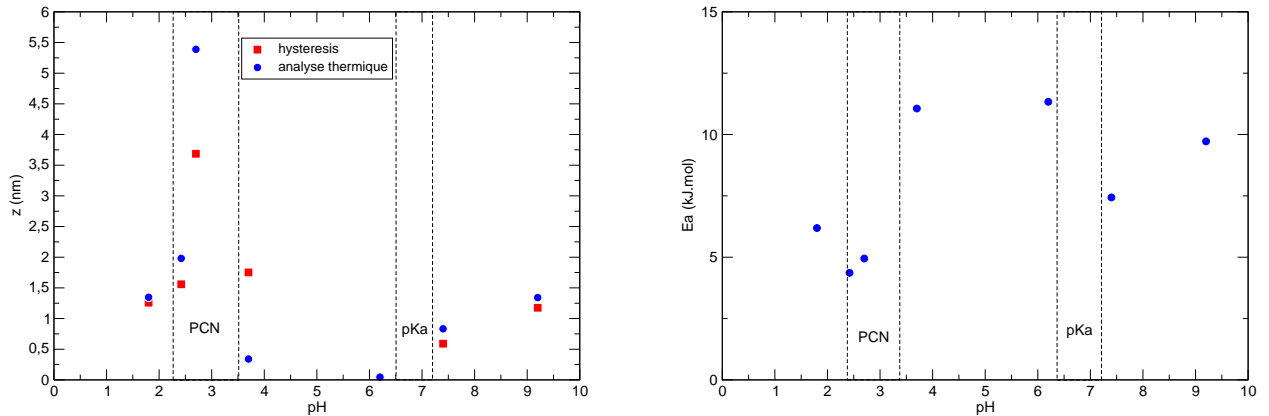
(b) Détermination de  $f_s$  par la méthode d'hystérèse de surfusion. Les pentes ainsi déterminées donnent accès à  $z_s$

**Figure III.33** : Détermination  $E_a$  et  $z_s$  en fonction du pH pour des ludox HS 40

La pente de ces droites à fraction massique constante (figure III.33.a) nous mène à l'énergie d'adsorption (figure III.34.a) et l'ordonnée à l'origine permet de déterminer  $z_s$  (figure III.34.). On peut se poser la question de savoir si les variations de pente de sont pas dues à des variations de  $R_{2,s}$  à travers  $a_0$ . En effet, l'étude en température fournit  $E_a$  mais l'ordonnée à l'origine fait intervenir le produit  $a_0 z_s$  pour déterminer  $z_s$  par l'analyse thermique nous avons fait l'hypothèse que  $a_0$  était constant. Ce paramètre ne dépendant apparemment pas de l'état de la surface mais du type de molécule et de l'oxyde, mais rien ne le prouve *a priori*.

#### d. Mesure de $z_s$ par hystérésis de surfusion

Pour répondre à la précédente interrogation, il suffit d'utiliser la technique d'hystérésis de surfusion qui permet de déterminer  $z_s$ . On utilise alors des sols à iso-pH mais à fraction massique  $C$  différentes. Il nous est seulement possible d'accéder à  $z_s$  (et pas à  $E_a$ ) mais les résultats sont concluants (figure III.33). Pour pH=6.2 nous n'avons pas réussi à mesurer d'amplitude significative, la petitesse de la valeur de  $z_s$  prévue par l'analyse thermique suppose que nous sommes à la limite de la technique d'hystérésis de surfusion (signal trop faible).



(a) Épaisseur de la couche d'eau liée en fonction du pH pour des Ludox HS 40. Une partie de la valeur de  $z_s$  aux alentours du PCN est due à l'agrégation.

(b) Énergie d'activation en fonction du pH pour des Ludox HS 40

Figure III.34 :  $E_a$  et  $z_s$  en fonction du pH pour des ludox HS 40

#### e. Interprétations

Les résultats montrent que les variations de  $R_2$  à l'approche du PCN sont principalement dues à l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'eau et à l'agrégation pour partie. L'énergie d'adsorption, quant à elle, diminue à l'approche du PCN ; ceci peut se comprendre par le fait que même si la charge globale d'une particule de silice est nulle au voisinage du PCN, mais ceci résulte toujours de l'égalité des charges négatives et positives.

D'une part, les molécules d'eau sont moins attirées car le champ électrique est affaibli, d'où une augmentation de  $z_s$ . D'autre part, l'affaiblissement du champ électrique créé par la particule n'impose plus (ou moins) d'orientations particulières des molécules d'eau (dipôle dans un champ électrique en compétition avec l'agitation thermique), d'où une diminution de l'énergie d'activation. Ces résultats montrent que le cortège de contre-ion reste quand même à une certaine distance. Aux alentours de pH=7, il y a aussi une variation de  $R_2$  et  $z_s$  due au passage de la forme  $\text{SiO}^-$  à  $\text{SiOH}$  dont le pKa d'équilibre se situe entre pH=6.8 et pH=7.2 [Foissy 98], ce qui a pour effet de faire varier la charge de surface et donc l'état de surface : l'énergie d'activation s'en trouve modifiée. La présence d'un PCN prouve l'existence de 2 pKa, celui acide n'est pas mentionné ici.

Une étude complémentaire sur des systèmes très dilués, pour s'assurer de ne pas avoir agrégation, sera plus rigoureuse mais l'étude des systèmes dilués par les techniques que nous avons mises au point ne sont pas adaptés.

## VI. Influence de la pollution

Dans cette dernière section, nous étudions l'influence de la pollution de l'oxyde étudié par d'autres métaux. Pour cela, nous avons utilisée les résultats de Piculell [Piculell 86a] qui portaient sur l'étude de la dépendance du taux de relaxation de surface en fonction du rayon des particules. En premier lieu, il faut s'assurer que l'état de surface soit le même pour toutes les variétés de particules afin de pouvoir faire une étude comparative rigoureuse. Toutefois les particules de silice utilisées étaient polluées par du sodium. Nous allons rappeler dans le tableau III.5 les valeurs des paramètres qui concernent les particules utilisées par Piculell pour ses expériences.

$A_{sp}^a$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	diamètre de particule (nm)				polydispersité <sup>f</sup>	$10^3 \frac{W_{Na_2O}}{W_{SiO_2}}$	$n_{Na}$ ( $nm^2$ ) <sup>g</sup>	$\frac{W_{Na_2O}}{W_{H_2O}}$	pH <sup>h</sup>
	$D_{A_{sp}}^b$	$D_{BET}^c$	$D_{EM}^d$	$D_{DLS}^e$					
500	5.5	5.5	—	21.4	0.72	26.0	1.0	0.159	10.2
360	7.6	—	—	24.0	0.34	12.7	0.7	0.276	9.6
241	11.3	—	13	28.5	0.32	10.3	0.8	0.381	9.5
226	12.1	—	18	24.2	0.30	10.8	0.9	0.595	9.8
133	20.5	—	35	40.7	0.14	7.0	1.0	0.600	9.5
78	35.0	46	53	61.2	0.06	5.5	1.4	0.362	9.5
68	40.1	56	80	82.5	0.10	3.5	1.0	0.600	9.6

<sup>a</sup>À partir de la titration de NaOH [Sears 56].

<sup>b</sup>À partir de  $A_{sp}$  avec  $\rho_{SiO_2} = 2.20 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

<sup>c</sup>Mesure BET par adsorption de  $N_2$ .

<sup>d</sup>Mesure par microscopie électronique.

<sup>e</sup>Mesure par diffusion dynamique de la lumière.

<sup>f</sup>Définie comme la variance normalisée du coefficient de diffusion des particules, mesurés par DLS.

<sup>g</sup>Nombre d'atomes de sodium par nanomètre carré, calculé avec le rapport  $W_{Na_2O}/W_{SiO_2}$  et  $A_{sp}$ .

<sup>h</sup>Mesuré au pH-mètre directement dans les sols.

**Tableau III.5** : Caractéristiques des sols de silice étudiés par Piculell. Directement reportées de [Piculell 86a].

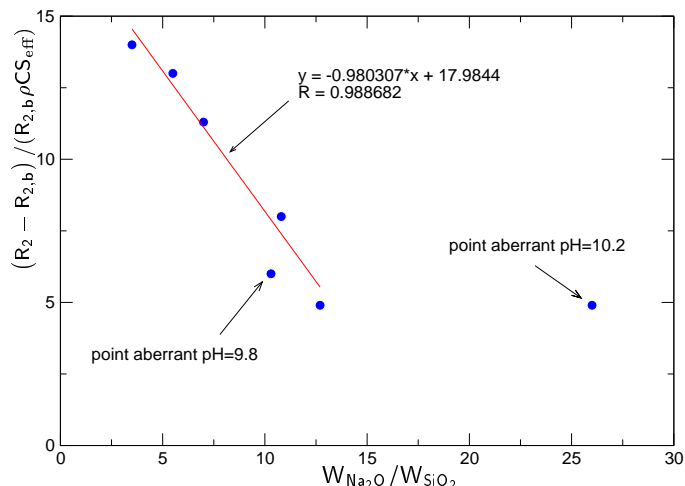
Nous pouvons d'ores et déjà faire la remarque que les particules avec un pH de 9.8 et 10.2 doivent être exclues de l'étude en raison d'un pH trop éloigné des autres particules qui ont un pH identique à la précision du pH-mètre près. Le rapport  $p = W_{Na_2O}/W_{SiO_2}$  quant à lui est représentatif de la pollution en oxyde de sodium à la surface.

On va s'intéresser à la corrélation entre les mesures de  $R_2$  et la pollution en sodium ; les résultats se trouvent sur la figure III.35. Nous avons représenté aussi les deux points de pH 9.8 et 10.2 que nous avons jugé d'état de surface différent. Le paramètre utilisé par Piculell est  $(R_2 - R_{2,b})/R_{2,b} \rho C S_{eff}$  qui est égal à  $R_{2,s} z_s$  dans notre modèle. On remarque alors qu'il y a clairement une corrélation entre cette variable et la pollution.

Tous les résultats que nous avons présentés jusqu'à maintenant nous mènent à penser que les variations sont dues aux changements de la valeur de  $R_{2,s}$ . Ainsi les mesures de relaxométrie sont très dépendantes de la pollution de l'oxyde qui a tendance à changer le taux de relaxation de surface. De manière générale la dépendance est forte vis-à-vis du type d'oxyde étudié.

Les travaux de Piculell portaient en fait sur la dépendance au rayon des particules mais il semblerait que le rayon des particules qu'il utilisait et leur pollution étaient liés. Nous n'avons pas trouvé d'autres travaux concernant la dépendance de la relaxométrie RMN d'oxydes en solution en fonction de la taille des particules (si ce n'est à travers la surface spécifique). À la suite de nos travaux, on peut conclure que s'il y a dépendance de  $R_{2,s}$  ou  $z_s$  au rayon des particules, à état de surface identique, c'est donc que la couche de Stern ou couche liée dépend du rayon des particules. Ceci est envisageable : le champ électrique créé par une particule chargée, à charge surfacique constante, augmente au carré de son rayon. Les grosses particules attirant plus le cortège de contre-ions vers leur surface, l'épaisseur de

**Figure III.35** :  $R_{2,sz}$  en fonction de la pollution en sodium pour les travaux de Piculell. La régression a porté sur l'ensemble des points sans les 2 concernant des particules de pH estimé trop différents des autres.



la couche d'eau liée devrait diminuer avec le rayon des particules (à état de surface rigoureusement identique).

En ce qui concerne l'application de nos travaux, nous montrerons par la suite que les particules dont nous aurons la charge de suivre la formation sont relativement monomodales et dans ce cas l'influence de ce paramètre ne remettra pas en cause les travaux préliminaires.

## VII. Conclusion

L'étude des systèmes modèles nous donne la possibilité de prévoir les variations du temps de relaxation  $T_2$  en fonction des paramètres physico-chimiques importants du système que sont : la concentration, la taille, le pH et la force ionique. De plus, les études que nous avons menées nous ont permis d'obtenir des résultats très intéressants sur les oxydes en solution et particulièrement à propos de la couche d'eau liée, que nous soupçonnons être la couche de Stern (en dehors de l'agrégation) si peu détaillée dans la littérature. Nous avons obtenus des résultats tout aussi intéressants sur les gels, où la structure interne et le vieillissement sont parfaitement identifiables par relaxométrie RMN.

Beaucoup d'autres études auraient pu être menées sur ces systèmes avec de multiples applications mais à présent il faut nous concentrer sur une application en particulier : celle de la synthèse de nanoparticules d'oxydes en solution en fonction du temps. Les investigations que nous avons faites sont suffisantes au contrôle et au suivi de ces synthèses, mais peuvent ouvrir de nouvelles pistes pour des études ultérieures.

## Références

- [Bockris 63] J. O'M. BOCKRIS, M. A. V. DEVANATHAN ET K. MULLER. On the Structure of Charged Interfaces. *Proceedings of the Royal Society of London Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, vol. 74, no. 1356, pages 55–79, Jun 1963.
- [Bockris 00] J. BOCKRIS, A. REDDY ET M. GAMBOA-ALDECO. *Modern Electrochemistry*, volume 2A. Kluwer Academic Publishers, second edition, 2000.
- [Brown 99] G.E. BROWN, V.E. HENRICH, W.H. CASEY, D.L. CLARK, C. EGGLESTON, A. FELMY, D.W. GOODMAN, M. GRATZEL, G. MACIEL, M.I. MCCARTHY, K.H. NEALSON, D.A. SVERJENSKY, M.F. TONEY ET J.M. ZACHARA. Metal Oxide Surfaces and Their Interactions with Aqueous Solutions and Microbial Organisms. *Chemical Reviews*, vol. 99, no. 1, pages 77–174, 1999.
- [Casey 94] WILLIAM H. CASEY. Enthalpy changes for Bronsted acid-base reactions on silica. *Journal of colloid and interface science*, vol. 163, pages 407–419, 1994.



- [Dolinšek 98] J. DOLINŠEK, J. BHARATAM, M. DUSSEAU ET M.M. PINTAR. Two-dimensional NMR study of surface water dynamics in hydrated silica spheres. *Phys. Rev. B*, vol. 58, pages 7340–7346, 1998.
- [Dupont 97] DUPONT. Ludox : Properties, Uses, Storage, and Handling. Dupont, Novembre 1997.
- [Duval 01] F. P. DUVAL, P. PORION, A. M. FAUGERE ET H. VAN DAMME. An NMR Investigation of Water Self-Diffusion and Relaxation Rates in Controlled Ionic Strength Laponite Sols and Gels. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 242, no. 2, pages 319–326, October 2001.
- [Fielden 00] ML FIELDEN, RA HAYES ET J RALSTON. Oscillatory and ion-correlation forces observed in direct force measurements between silica surfaces in concentrated CaCl<sub>2</sub> solutions. *PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS*, vol. 2, no. 11, pages 2623 – 2628, 2000.
- [Foissy 98] ALAIN FOISSY ET JACQUES PERSELLO. *Surface group ionization on silicas*, chapitre 4B, pages 365–414. John Wiley & Sons Ltd, 1998.
- [Fripiat 84] J. FRIPIAT ET M. LETELLIER. Microdynamic Behavior of Water in Clay Gels below Freezing Point. *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 57, pages 279–286, 1984.
- [Hagymassy 69] JULIUS HAGYMASSY, STEPHEN BRUNAUER ET R. SH. MIKHAIL. Pore structure analysis by water vapor adsorption : I. t-Curves for water vapor. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 29, no. 3, pages 485–491, March 1969.
- [Hanus 84] F. HANUS ET P. GILLIS. Relaxation of water adsorbed on the surface of silica powder. *J. Magn. Reson.*, vol. 59, pages 437–445, 1984.
- [Harkins 44] W.D. HARKINS ET G. JURA. Surfaces of Solids. XI. Determination of the Decrease ( $\pi$ ) of Free Surface Energy of a Solid by an Adsorbed Film. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 66, pages 1362–1366, 1944.
- [Holmberg 01] KRISTER HOLMBERG, DINESH O. SHAH ET MILAN J. SCHWUGER. *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*. John Wiley and Sons, LTD, 2001. ISBN : 0471 490830.
- [Jullien 84] R JULLIEN ET M KOLB. Hierarchical model for chemically limited cluster-cluster aggregation. *Journal of Physics A : Mathematical and General*, vol. 17, no. 12, pages L639–L643, 1984.
- [Kolb 83] M. KOLB, R. BOTET ET R. JULLIEN. Scaling of Kinetically Growing Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 51, no. 13, pages 1123–1126, Sep 1983.
- [Laven 01] J. LAVEN ET H.N. STEIN. The Electroviscous Behavior of Aqueous Dispersions of Amorphous Silica (Ludox). *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 238, no. 1, pages 8–15, June 2001.
- [Letellier 98] M LETELLIER. Freezing D<sub>2</sub>O clay gels. *Magnetic Resonance Imaging*, vol. 16, no. 5-6, pages 505–510, 1998.
- [Meakin 83a] PAUL MEAKIN. Effects of particle drift on diffusion-limited aggregation. *Phys. Rev. B*, vol. 28, no. 9, pages 5221–5224, Nov 1983.
- [Meakin 83b] PAUL MEAKIN. Formation of Fractal Clusters and Networks by Irreversible Diffusion-Limited Aggregation. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 51, no. 13, pages 1119–1122, Sep 1983.
- [Meiboom 57] S. MEIBOOM, Z. LUZ ET D. GILL. Proton Relaxation in Water. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 27, no. 6, pages 1411–1412, 1957.
- [Mourchid 98] A. MOURCHID, E. LECOLIER, H. VAN DAMME ET P. LEVITZ. On Viscoelastic, Birefringent, and Swelling Properties of Laponite Clay Suspensions : Revisited Phase Diagram. *Langmuir*, vol. 14, no. 17, pages 4718–4723, 1998.
- [Pearson 74] R. T. PEARSON ET W. DERBYSHIRE. NMR studies of water adsorbed on a number of silica surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 46, no. 2, pages 232–248, February 1974.
- [Pecora 85] ROBERT PECORA. *Dynamic Light Scattering : Applications of Photon Correlation Spectroscopy*. Springer, 1985. ISBN-13 : 978-0306417900.
- [Piculell 86a] LENART PICULELL ET BERTIL HALLE. Water Spins Relaxation in Colloidal Systems - Part 1. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, vol. 1, pages 401–414, 1986.
- [Piculell 86b] LENART PICULELL ET BERTIL HALLE. Water Spins Relaxation in Colloidal Systems - Part 2. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, vol. 1, pages 401–414, 1986.
- [Sears 56] G. W. SEARS. Determination of Specific Surface Area of Colloidal Silica by Titration with Sodium Hydroxide. *Analytical Chemistry*, vol. 28, no. 12, pages 1981–1983, 1956.
- [Van der Beek 91] G.P. VAN DER BEEK, M.A. COHEN STUART ET T. COSGROVE. Polymer adsorption and desorption studies via proton NMR relaxation of the solvent. *Langmuir*, vol. 7, no. 2, pages 327–334, 1991.

- 
- [Witten 81] T. A. WITTEN ET L. M. SANDER. Diffusion-Limited Aggregation, a Kinetic Critical Phenomenon. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 47, no. 19, pages 1400–1403, Nov 1981.
- [Witten 83] T. A. WITTEN ET L. M. SANDER. Diffusion-limited aggregation. *Phys. Rev. B*, vol. 27, no. 9, pages 5686–5697, May 1983.
- [Yates 76] DAVID E. YATES ET THOMAS W. HEALY. The structure of the silica/electrolyte interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 55, no. 1, pages 9–19, April 1976.
- [Zimmerman 56] J. R. ZIMMERMAN, B. G. HOLMES ET J. A. LASATER. A Study of Adsorbed Water on Silica Gel by Nuclear Resonance Techniques. *J. Phys. Chem.*, vol. 60, no. 9, pages 1157–1161, 1956.
- [Zimmerman 57] J. R. ZIMMERMAN ET W. E. BRITTIN. Nuclear Magnetic Resonance Studies in Multiple Phase Systems : Lifetime of a Water Molecule in an Adsorbing Phase on Silica Gel. *J. Phys. Chem.*, vol. 61, no. 10, pages 1328–1333, 1957.
- [Zimmerman 58] J. R. ZIMMERMAN ET J. A. LASATER. Nuclear Magnetic Resonance Relaxation Studies of Adsorbed Water on Silica Gel. *J. Phys. Chem.*, vol. 62, no. 10, pages 1157–1163, 1958.

<b>I. Introduction . . . . .</b>	<b>107</b>	<b>V. Étape de floculation-sédimentation . . . . .</b>	<b>124</b>
1. Généralités . . . . .	107	1. Introduction . . . . .	124
2. Protocole expérimental . . . . .	107	2. Floculation-sédimentation . . . . .	124
3. Paramètres de synthèse . . . . .	108	3. Synérèse . . . . .	124
<b>II. Application des techniques d'analyse par relaxométrie . . . . .</b>	<b>108</b>	4. Synérèse en cours de synthèse . . . . .	126
1. Introduction . . . . .	108	a. Interprétation qualitative . . . . .	126
2. Analyse de la surface . . . . .	108	b. Modélisation de la synérèse couplée à une production de particules . . . . .	127
3. Loi de dilution . . . . .	108	5. Structure des floes . . . . .	128
4. Influence du pH . . . . .	110	a. Mesure de SAXS . . . . .	128
<b>III. Expériences préliminaires . . . . .</b>	<b>111</b>	b. RMN et dimension fractale . . . . .	128
1. Analyse par SAXS . . . . .	111	<b>VI. Description de la synthèse . . . . .</b>	<b>130</b>
a. Rappels . . . . .	111	1. Paramètres du système . . . . .	130
b. Étude préliminaire de la cinétique de synthèse du PdO . . . . .	112	2. Détermination de $k_d$ et $E_r$ par décorrélation . . . . .	130
2. Expérience initiale de relaxométrie RMN . . . . .	115	3. Détermination de $k'_{d,0}$ par régression multilinéaire . . . . .	132
<b>IV. Modèle de croissance . . . . .</b>	<b>117</b>	4. Conclusion . . . . .	132
1. Mesures et observables . . . . .	117	<b>VII. Nombre maximum de germes et quantité de particules créées . . . . .</b>	<b>132</b>
2. Modèle de germination et loi phénoménologique . . . . .	117	1. Étude de $t_i$ . . . . .	132
a. Germination . . . . .	117	2. Quantité de particules formées . . . . .	133
b. Taux de conversion . . . . .	118	3. Relation entre quantité de particules formées et germes initialement présents . . . . .	133
c. Mesure du taux de conversion par relaxométrie . . . . .	118	4. Conclusion . . . . .	135
3. Modèle de Prout et Tompkins . . . . .	118	<b>VIII. Conclusion du chapitre . . . . .</b>	<b>135</b>
4. Efficacité du modèle . . . . .	120	<b>Références . . . . .</b>	<b>135</b>
5. Influence des paramètres . . . . .	122		
a. Température . . . . .	122		
b. Influence de $[\text{OH}^-]$ . . . . .	122		

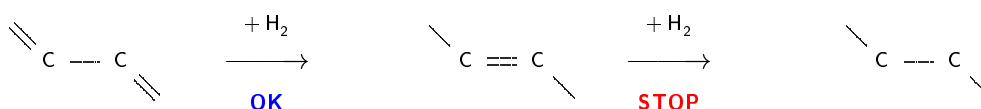
---

# Applications : synthèse de nano-particules d'oxydes de Palladium

## I. Introduction

### 1. Généralités

L'hydrogénation sélective des effluents de vapocraquage est une étape importante à l'interface entre raffinage et pétrochimie. Elle permet d'éliminer les dioléfines<sup>1</sup> et les alkénylaromatiques<sup>2</sup>, qui auraient tendance à générer des gommages par polymérisation, tout en maintenant un indice d'octane élevé, qui diminuerait si l'hydrogénation se poursuivait.



polymérise

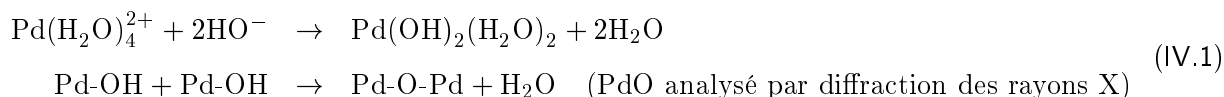
mauvais indice d'octane

Les catalyseurs d'hydrogénation sélective habituellement rencontrés sont à base de Nickel ou de Palladium. Ce dernier est plus actif et plus sélectif mais il est aussi plus sensible aux polluants dissous dans la charge (As, Hg, Si) et beaucoup plus cher<sup>3</sup>. Il faut donc optimiser au maximum sa répartition sur le support, ainsi que la surface qu'il expose. L'une des voies, pour atteindre ces objectifs, est d'utiliser une synthèse colloïdale des particules d'oxyde de palladium qui assure la production de particules de distribution en taille monodisperse et monomodale.

Cette synthèse peut se faire par voie acide ou basique. Le cadre de notre étude se restreindra au milieu acide. La compréhension des phénomènes de croissance-germination et agrégation-floculation sont des outils indispensables à la préparation des catalyseurs et à son optimisation. Nous allons pour cela utiliser l'outil que nous avons développé.

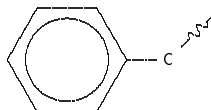
### 2. Protocole expérimental

La synthèse par voie colloïdale s'effectue par ajout de soude à une solution de nitrate de Palladium  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  [Didillon 98]. Il s'effectue alors une polycondensation avec le PdO comme produit de réaction



<sup>1</sup>Diène, dioléfine : hydrocarbure diéthylénique.

<sup>2</sup>Cycle benzénique avec chaîne alkyle insaturée :



<sup>3</sup>Le palladium vaut 935 €/kg environ, contre 5 €/kg en moyenne pour le nickel

Le mélange est effectué dans la glace afin de ralentir le plus possible la cinétique, le temps caractéristique de cette dernière étant bien supérieur à la durée de thermalisation dans l'appareil de RMN et à l'ajout de la soude (2 à 5 minutes). Les mesures sont considérées comme débutant avant la période d'induction de la cinétique.

Les quantités de soude ajoutées sont toujours les mêmes (concentrations différentes) afin de ne pas entacher les mesures de RMN par une dilution.

### 3. Paramètres de synthèse

La teneur en palladium est fixée et le paramètre pertinent de la réaction est la quantité de [OH] ajoutée. Les valeurs de [OH] varient typiquement de 2.5 à 4.5 en *unité arbitraire* (pour des raisons de confidentialité). En dehors de cet intervalle, soit la formation de particules ne s'opère pas (ou alors avec une cinétique beaucoup trop lente : au-delà de trois à quatre jours), soit elle est quasiment instantanée. L'autre paramètre important est bien évidemment la température.

L'étude de cette synthèse portera donc sur l'influence de ces deux paramètres sur la quantité de particules formées, le temps caractéristique de la cinétique, ainsi que sur la structure des particules formées, celle des agrégats, ainsi que des flocs (clusters d'agrégats).

## II. Application des techniques d'analyse par relaxométrie

### 1. Introduction

Les précédentes études que nous avons menées ont permis d'établir les conditions dans lesquelles il était possible d'appliquer la relaxométrie RMN aux systèmes hétérogènes. L'oxyde de Palladium en solution aqueuse, comme tout oxyde, et d'après nos précédents résultats, doit avoir une signature en RMN nous permettant de remonter à un certain nombre de paramètres importants : surface spécifique, nombre de particules et état de surface. Dans cette section, nous appliquerons tous les résultats et toutes les techniques mis au point auparavant. Parmi les expériences que nous présenterons certaines diffèrent de celles utilisées pour la silice étant donnée l'apparition d'une séparation de phase pour l'oxyde de palladium.

### 2. Analyse de la surface

L'étude préliminaire de l'oxyde de palladium en solution débutera par l'analyse de l'état de surface par RMN. Pour cela, nous avons produit des poudres de PdO en utilisant le même protocole de synthèse et nous avons attendu suffisamment longtemps pour que la cinétique soit finie. Ensuite nous les avons séchées puis hydratées afin de déterminer le temps de relaxation de surface  $R_{2,s}$  ainsi que l'énergie d'activation  $E_a$  afin de la comparer à d'autres oxydes. Sur la figure IV.1 est représentée la relation entre  $\ln(R_2)$  et  $1/RT$ , la courbe d'analyse fournit l'énergie d'activation :  $E_a = 5.35 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Cette valeur est un peu inférieure à celle obtenue pour la silice. En revanche le temps de corrélation  $\tau_0$  est nettement plus faible<sup>1</sup> : à 25C le temps de relaxation est de  $T_2 = 0.3 \text{ ms}$ . On prévoit donc un effet important de ces particules constituées de cet oxyde en solution. Nous détaillerons ce point dans la section suivante, dans un premier temps ces résultats assurent que l'analyse thermique est applicable à l'oxyde de palladium.

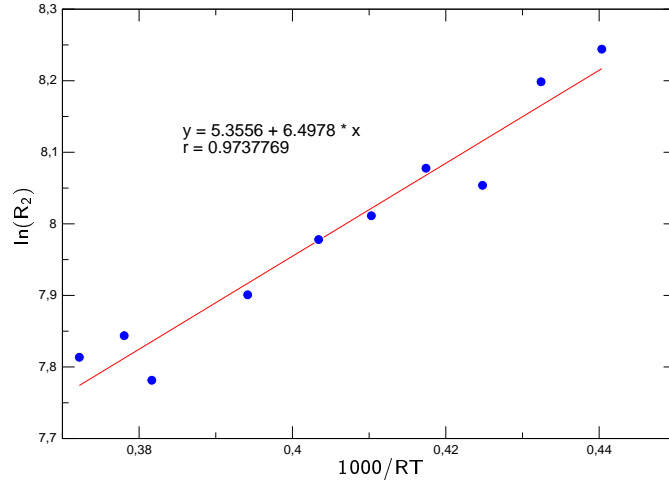
### 3. Loi de dilution

La relation très importante établie lors du chapitre précédent :  $R_2 = R_{2,b} + (R_{2,s} - R_{2,b}) \rho S_{\text{eff}} C$ , devait être vérifiée pour l'oxyde de palladium car la possibilité de mesurer la quantité de surface d'oxyde en solution repose sur cette relation.

---

<sup>1</sup>On rappelle que  $R_{2,s} \propto \tau_0 \exp(E_a/RT)$ .

**Figure IV.1** : Analyse thermique de l'oxyde de Palladium, mesure de l'énergie d'activation des molécules d'eau adsorbées en surface.

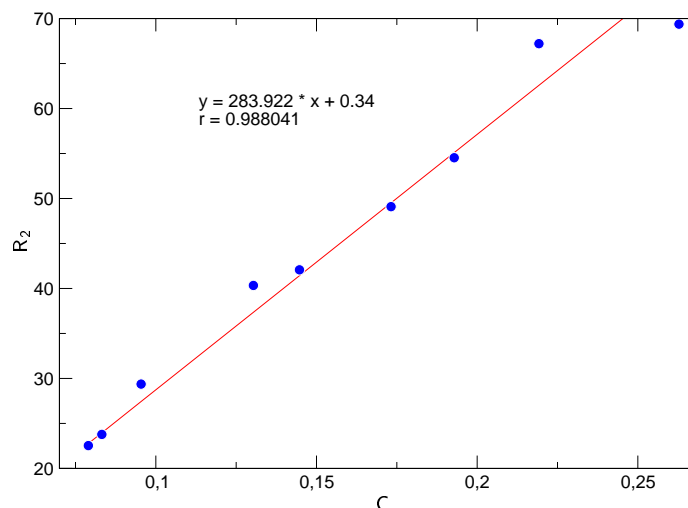


Sur la figure IV.2 sont représentées la relation entre  $R_2$  et la fraction massique PdO/eau. Les oxydes ont été lavés plusieurs fois à l'eau pure, le pH est donc d'environ 7. La valeur déterminée ici pour  $z_s$  ne peut pas être utilisée lors du contrôle de la surface en cours de synthèse. En effet, les synthèses se font à  $\text{pH} \simeq 1$  et la loi de dilution a été étudiée à  $\text{pH} \simeq 7$  et nous avons déjà démontré que le temps de relaxation de suspension d'oxydes est fortement dépendant du pH. C'est le cas aussi pour le PdO comme nous le montrerons dans la suite. Impossible donc de transposer les résultats sans un étalonnage en fonction du pH ou une étude de la loi de dilution à  $\text{pH}=1$ . Mais nous verrons que tout ceci n'a pas d'importance pour l'étude que nous voulons mener. Les particules n'étant pas dispersibles dans l'eau nous avons alors produit une « boue » en ne prenant que le sédiment du système obtenu. La teneur en eau étant très importante, la détermination de la quantité d'eau dans le système s'est faite *a posteriori* sur la pesée du résidu après séchage complet.

À présent, il est utile de déterminer tous les paramètres intervenant dans cette loi de dilution :

- $R_{2,s}$  : le temps de relaxation de l'eau adsorbée en surface de l'oxyde de Palladium a été déterminé dans la section précédente. On a alors à 25C,  $T_2 \simeq 0.33$  ms soit  $R_2 = 3000 \text{ s}^{-1}$ . Cette très grande valeur est à l'origine de la forte influence des particules de PdO engendrant un coefficient directeur élevé dans la loi de dilution,
- $S_{\text{eff}}$  : la valeur calculée à l'aide du rayon des particules ( $d = 2r = 1.8$  nm déterminée par SAXS) et de densité PdO  $\rho_{\text{PdO}} = 9.7 \text{ g.m}^{-3}$  est de  $S_{\text{eff}} \simeq 320 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  ; une valeur somme toute assez proche de celle des particules de silice que nous avons étudiée précédemment,
- $z_s$  : on calcule alors une épaisseur de la couche d'eau liée à la surface d'environ 0.26 nm. Une valeur tout à fait cohérente en regard de celles trouvées dans l'étude des systèmes modèles.

**Figure IV.2** : Loi de dilution pour l'oxyde Palladium. Le coefficient directeur obtenu ici est très grand, synonyme d'une grande sensibilité de cette technique à la détection des particules de PdO en solution. Le passage à l'origine a été forcé.

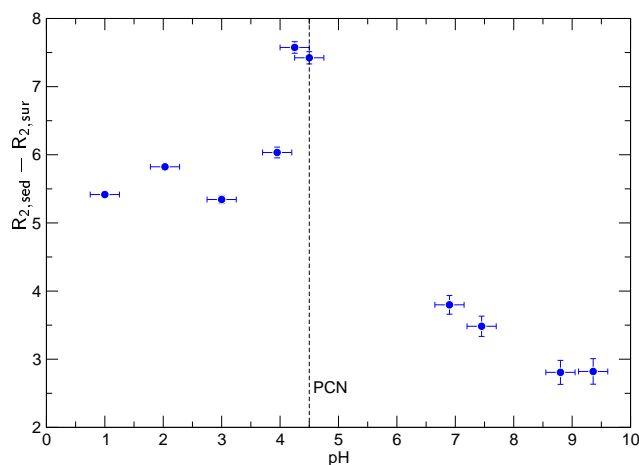


#### 4. Influence du pH

Bien que la synthèse des nano-particules de PdO s'effectue à pH contrôlé, nous avons cherché à vérifier l'application des précédents résultats à cet oxyde. Dans le cas présent, l'aspect expérimental est plus aisé : inutile d'utiliser des sacs à dialyse puisque l'oxyde en question n'est pas dispersible, on contrôle le pH de manière globale et on ne tient compte que du temps de relaxation du sédiment en s'assurant de l'invariance de l'amplitude, c'est-à-dire l'invariance de  $C$  dans le sédiment.

Sur la figure IV.3 est représentée la relation entre  $R_{2, \text{sed}} - R_{2, \text{sur}}$  en fonction du pH. Les résultats sont analogues à ceux de la silice. Il y a de fortes variations aux alentours du PCN (pH  $\simeq 4.5$ ). Au-delà de pH  $\simeq 10$ , les particules sont détruites. La mesure du temps de relaxation du système ne révèle qu'un seul temps de relaxation  $T_2 \simeq 1600$  ms qui est celui de la solution<sup>1</sup> de Pd<sup>2+</sup>. Pour un pH inférieur au PCN, on remarque que la dépendance de  $R_2$  aux pH est relativement faible assurant que  $R_2$  ne variera pas au cours de la synthèse, puisque celle-ci s'effectue à pH très inférieur à 4 et relativement constant (pH  $\leq 1$ ).

**Figure IV.3** : Variations de  $R_{2, \text{sed}} - R_{2, \text{sur}}$  en fonction du pH. Tout comme pour la silice le taux de relaxation d'une solution de PdO présente un maximum au PCN.



<sup>1</sup>Cette valeur du temps de relaxation intrinsèque de la solution de nitrate de palladium peut s'expliquer par le pH très acide et l'éventuelle présence d'impureté paramagnétique comme l'oxygène mais aussi NO<sub>2</sub>.

### III. Expériences préliminaires

#### 1. Analyse par SAXS

Des analyses par diffusion de rayonnement, ont été faites préliminairement afin de caractériser la composition du système et pour savoir quelles informations peuvent être extraites des mesures de relaxométrie. Nous rappellerons quelques résultats essentiels de la technique de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS : Small Angle X-Ray Scattering).

##### a. Rappels

Très utilisée pour l'étude des systèmes colloïdaux, la diffusion de rayonnement et plus particulièrement celle des rayons X donne accès à des paramètres importants sur les systèmes de sol ou de gel de particules solides ou encore de polymères. Pour être bref, il s'agit d'un phénomène de diffusion similaire à ceux que l'on peut rencontrer dans le domaine de la lumière visible sauf qu'ici le contraste est sensible à la différence de densité électronique. Le principe repose sur l'étude de la section efficace différentielle du rayonnement diffusé par les particules (ou entités créant la différence de densité électronique) que l'on notera par :

$$I(q) = \frac{d\sigma}{d\Omega}(q) \text{ avec } q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (\text{IV.2})$$

où  $\theta$  est l'angle entre la direction de diffusion et l'axe optique.

On ne rappelle donc que les résultats utiles à la compréhension des mesures faites dans notre étude.

##### i. Loi de Guinier

Elle concerne les petites valeurs de  $q$ , on montre que  $I(q)$  a pour expression en l'absence d'interaction (système dilué) :

$$I(q) = \frac{d\sigma}{d\Omega}(q) = \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{q=0} \left( 1 - q^2 \frac{R_g^2}{3} \right) \quad (\text{IV.3})$$

où  $R_g$  est le rayon de giration<sup>1</sup>

Pour  $q$  petit, l'étude de  $\ln(I(q))$  en fonction de  $q^2$  fournit alors le rayon de giration. Les relations entre rayon de giration et taille caractéristique pour des géométries classiques sont connues. On donne  $R_g^2 = 3/5 R^2$ .

##### ii. Loi de Porod

Elle est utile pour les grandes valeurs de  $q$ . On montre que  $I(q)$  a pour expression

$$I(q) = \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{q \rightarrow \infty} = C_i \Delta\rho^2 \frac{2\pi A_{1,2}}{q^4 V_d} + \text{termes oscillants négligeables} \quad (\text{IV.5})$$

On peut alors accéder à la surface des particules  $A_{1,2}$  à condition de connaître le contraste  $\Delta\rho$  et qu'il soit suffisant ( $C_i = I_e = A_e^2$  intensité diffusée par un électron et  $V_d$  volume total diffusant).

---

<sup>1</sup>Il s'agit du rayon de giration défini par

$$R_g^2 = \frac{1}{2} \frac{\int_0^\infty \gamma_0(x) x^4 dx}{\int_0^\infty \gamma_0(x) x^2 dx} \quad (\text{IV.4})$$

où  $\gamma_0(x)$  est la fonction d'autocorrélation normée de densité électronique.



### iii. Dimension fractale

Les systèmes auto-similaires ou objets fractals ont des propriétés intéressantes qu'il est possible de caractériser par SAXS. Soit  $M(R)$  la masse d'un volume donné  $V(R) \propto R^3$  d'un objet de taille caractéristique  $R$ , constitué d'un assemblage fractal d'objets de taille  $r_0$  (élément primaire). On rappelle que la définition de la dimension fractale est définie telle que  $M(R) \simeq \left(\frac{R}{r_0}\right)^D$  et si l'on considère une structure fractale formée à partir de l'association d'unités élémentaires, alors le nombre de particules élémentaires contenues dans  $V(R)$  est également proportionnel à  $\left(\frac{R}{r_0}\right)^D$ . On montre alors que l'intensité  $I(q)$  a pour expression :

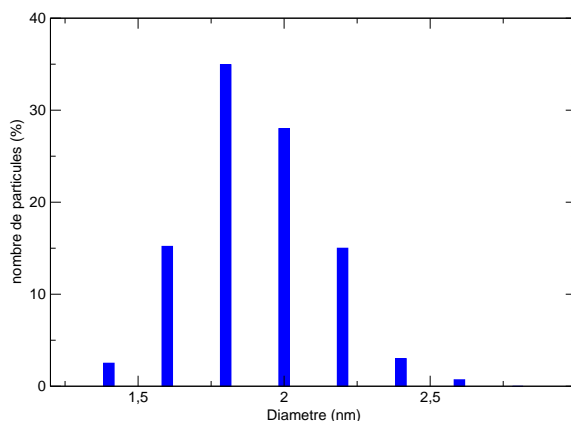
$$I(q) = \frac{d\sigma}{d\Omega}(q) \simeq q^{-D} \quad (\text{IV.6})$$

pour le domaine  $\xi^{-1} \ll q \ll r_0^{-1}$ , où  $r_0$  est la taille des entités élémentaires et  $\xi$  la distance de coupure (proche de la taille de l'objet  $R$ ).

### b. Étude préliminaire de la cinétique de synthèse du PdO

Des clichés de MET (Microscope Électronique à Transmission) mettent en évidence la présence de particules d'environ 18Å à tous les stades de la synthèse (figure IV.5, IV.6 et IV.7) et ce, malgré l'agrégation. Dans ce cas, on remarque que les particules élémentaires constituant les agrégats sont elles aussi de 18Å. Un histogramme a été effectué en fin de synthèse (figure IV.4); on remarque alors une distribution en taille centrée autour de 18Å (monomodale) et « relativement » monodisperse ( $\sigma = 2 - 4$  nm). Cette taille est indépendante du pH et donc de la quantité de soude ajoutée [Didillon 98].

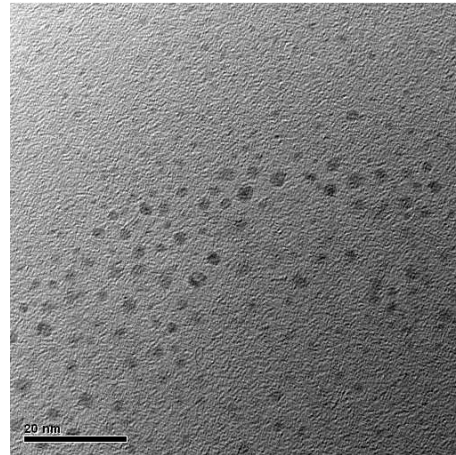
**Figure IV.4** : Histogramme de distribution en taille des particules formées en fin de synthèse



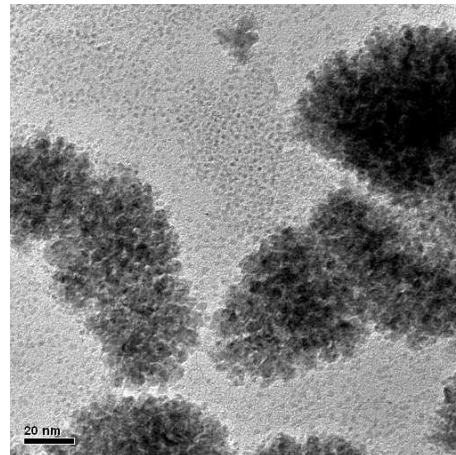
Les mesures de SAXS ont confirmé la production de particules sphériques d'environ 18Å de diamètre dès la période d'induction, suivie d'une agrégation (figure IV.8). Ces résultats ne mettent en évidence que l'assemblage des particules de manière fractale. Il faut explorer des domaines de plus grandes valeurs de  $q$  pour s'assurer que la taille des particules élémentaires n'augmente pas de manière significative au cours de la cinétique. En effet, pour des mesure de SAXS, la séparation entre les régimes où  $I(q) \propto q^{-D}$  (pour  $\xi^{-1} < q < r^{-1}$ ) et celui où l'intensité varie comme le facteur de forme des particules primaires (pour  $q > r^{-1}$ ) [Cabane 91] devrait se déplacer vers plus petites valeurs de  $q$  si la taille des particules primaires augmentait avec le temps.

Sur la figure IV.9 se trouvent de tels spectres, ceux-ci confirment que la taille caractéristique des particules élémentaires ne varie pas de manière significative au cours du temps. Sur cette figure, une simulation d'une distribution centrée autour de 16Å avec une dispersion de 0.4 est aussi représentée.

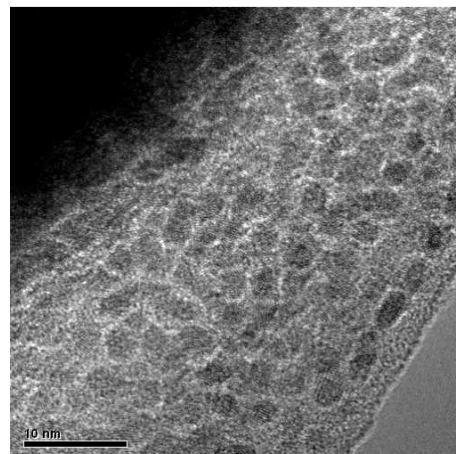
**Figure IV.5** : Cliché de MET d'une synthèse de PdO en début de synthèse (t=0)



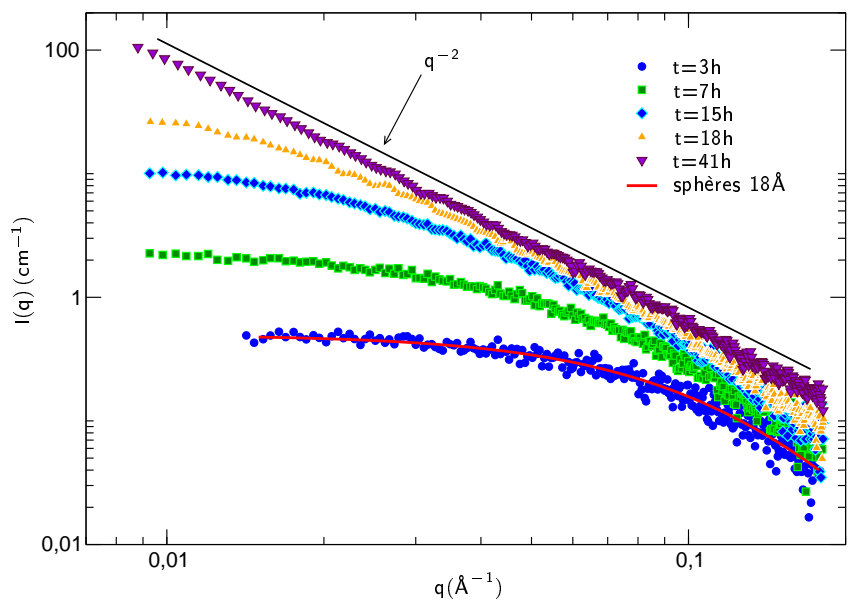
**Figure IV.6** : Cliché de MET d'une synthèse de PdO à t=2h



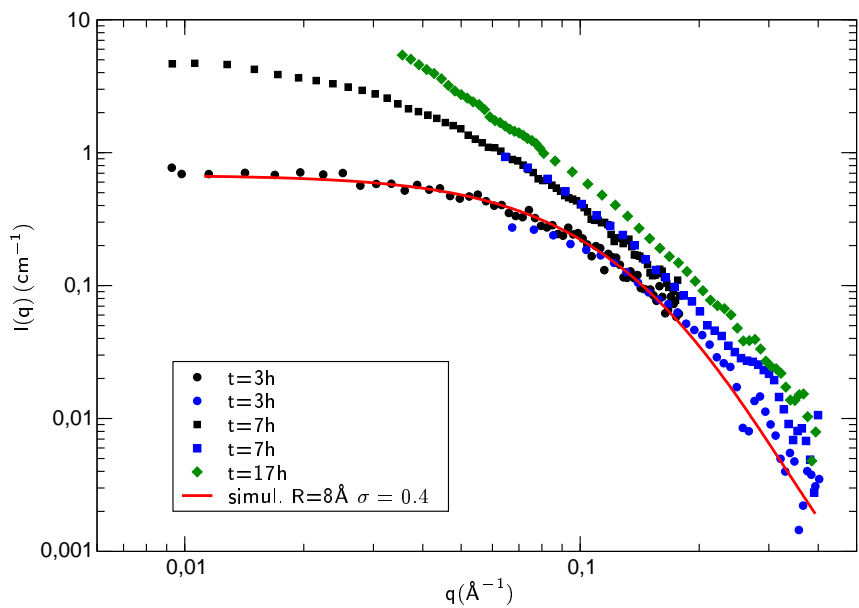
**Figure IV.7** : Cliché de MET d'une synthèse de PdO à t=4h



**Figure IV.8** : Analyse SAXS d'une cinétique de croissance de particules de PdO au cours du temps.



**Figure IV.9** : Analyse SAXS d'une cinétique de croissance de particules de PdO au cours du temps.



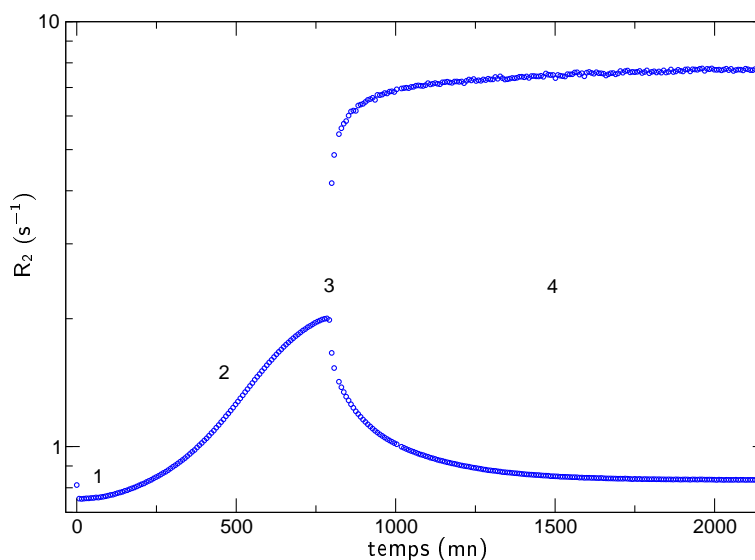
Les résultats de MET et de SAXS permettent alors faire l'hypothèse que *les particules formées ne grossissent pas au cours de la synthèse et qu'elles ont une distribution en taille centrée autour de 18Å et peu polydisperse ( $\sigma = 2 - 4$  nm).*

## 2. Expérience initiale de relaxométrie RMN

Pour débiter l'analyse de la croissance et de l'agrégation des nano-particules de PdO, nous allons commencer par une simple courbe de relaxométrie RMN où nous distinguerons les étapes clés que nous détaillerons par la suite. Certaines d'entre elles sont évidentes, d'autres nécessitent une investigation plus poussée afin de vérifier le(s) modèle(s) adopté(s) et de déterminer les paramètres importants en fonction des données expérimentales.

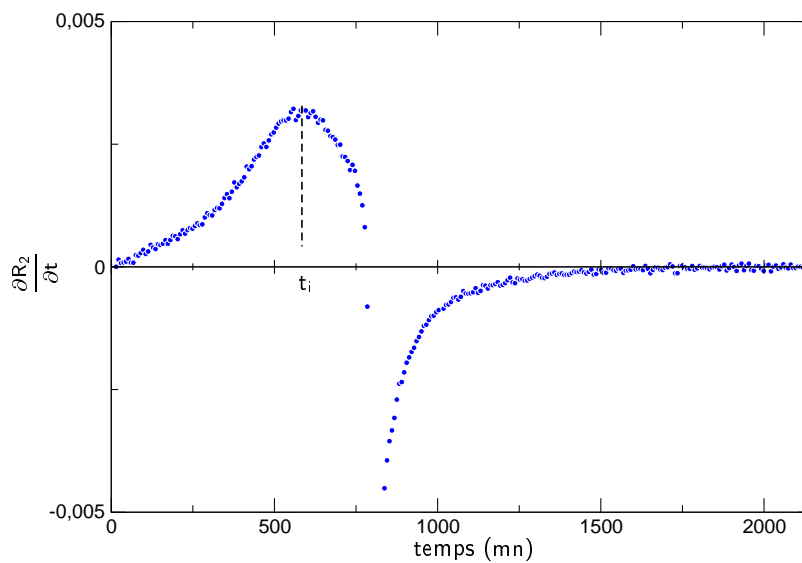
Sur la figure IV.10 est représentée une courbe de suivi du taux de relaxation en fonction du temps pour une synthèse de PdO. Lorsque plusieurs temps de relaxation sont présents dans les mesures de CPMG nous les avons fait figurer sur les mêmes abscisses. On distingue alors quatre étapes au cours de cette cinétique :

- **étape 1** : période d'induction ; la production de particules est faible.
- **étape 2** : phase auto-accélérée lors de la production de particules ; l'analyse de la dérivée première de  $R_2$  en fonction du temps présente un maximum pour l'instant  $t = t_i$ , noté ainsi dans la suite (figure IV.11).
- **étape 3** : après la phase auto-accélérée, il y a séparation de phase, que nous pouvons observer visuellement ; mais aussi par RMN puisque nous mesurons deux temps de relaxation.
- **étape 4** : les amplitudes relatives suggèrent une floculation-sédimentation. La figure IV.12 représente l'amplitude relative du temps de relaxation court en fonction du temps : jusqu'à l'étape 2 l'amplitude relative est évidemment de 1 puisque nous ne mesurons qu'un seul temps de relaxation. Au-delà l'amplitude relative de ce temps court a tendance à décroître jusqu'à une valeur d'équilibre. Nous traiterons ultérieurement cette phase et notamment les variations du taux de relaxation et de son amplitude en fonction du temps.

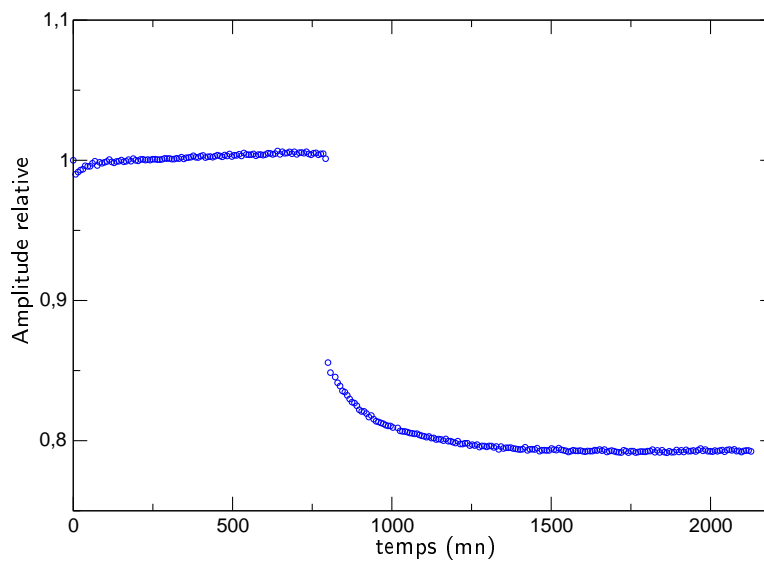


**Figure IV.10** : Variations de  $R_2$  au cours du temps lors d'une cinétique de synthèse de PdO. Détermination des étapes clés.

**Figure IV.11 :**  $\frac{\partial R_2}{\partial t}$  au cours du temps lors d'une cinétique de synthèse de particules de PdO. Le maxium est atteint pour un temps  $t_i$  avant la séparation de phase.



**Figure IV.12 :** Variations de l'amplitude relative du temps court lors de la synthèse de PdO.



## IV. Modèle de croissance

### 1. Mesures et observables

Des précédentes études que nous avons menées, nous savons que la relaxométrie RMN nous donne uniquement accès à la quantité de surface d'oxyde dans la solution. Les résultats de SAXS montrent que la première étape consiste en la production de particules primaires de 1.8 nm de diamètre avant d'avoir une agrégation de ces particules. Dès lors nous savons que la distribution en taille des particules est monomodale et relativement monodisperse. Nous en déduisons que la mesure de  $R_2$  donne un accès direct aux nombres de particules formées. En effet, soit  $n_p(t)$  le nombre de particules à l'instant  $t$  et  $m_p$  la masse d'une particule ; alors le rapport massique oxyde/solvant s'exprime :

$$C(t) = \frac{n_p(t) m_p}{m_{\text{eau}}} \quad (\text{IV.7})$$

Soit en simplifiant avec la surface effective, on retrouve directement le produit de la surface par la concentration en particule (notée  $c_p$ ) :

$$R_2(t) = R_{2,b} + (R_{2,s} - R_{2,b}) 4\pi r^2 c_p(t) \quad (\text{IV.8})$$

avec les notations du chapitre précédent pour les taux de relaxation. Dès lors, on peut faire un certain nombre de remarques qualitatives préliminaires : l'effet de surface est très grand, renforcé par un taux de relaxation de surface très grand pour le PdO. Les changements de température n'auront que très peu d'influence sur  $R_{2,s}$  et  $R_{2,b}$ . Le pH étant suffisamment constant au cours de la synthèse, en regard de la courbe d'analyse en fonction du pH, les changements d'état de surface dus aux pH et à la force ionique sont considérés comme faibles.

On en conclue donc qu'avec l'hypothèse de rayon constant pour les particules, ce que la SAXS a confirmé, l'augmentation de  $R_2$  est à imputer à la production de particules. Ces mêmes variations semblent peu sensibles à l'agrégation puisque tandis que la SAXS confirme la présence d'agrégats très tôt dans la cinétique, la relaxométrie ne présente pas de variation de la valeur de  $R_2$  engendrée soit par la perte de surface découlant d'une agrégation compacte soit par collage. En tout cas, ceci n'est pas détectée par RMN pour cette expérience.

Enfin, même si la mesure de  $R_2$  permet de déterminer la concentration en particules monodisperses, il n'en demeure pas moins qu'il est nécessaire d'étalonner la mesure pour remonter à la quantité de particules formées. Ceci est possible avec l'établissement de la loi de dilution, pourvu qu'elle soit faite dans les mêmes conditions de pH et de température. Comme l'étude que nous voulons mener est essentiellement relative, il est possible de faire abstraction de cet étalonnage. Nous soulignons à nouveau que ceci n'est possible que parce qu'on a justifié que les variations de  $R_2$  sont directement liées à la surface des particules et à leur nombre si la distribution est monomodale et si l'on peut négliger l'agrégation.

### 2. Modèle de germination et loi phénoménologique

#### a. Germination

La production de particules est le produit d'une phase de germination. Tout d'abord la germination homogène : les germes se forment par association d'espèces de manière aléatoire dans la solution. Cette association n'est effectivement un germe (autrement on le qualifie d'embryon) que s'il finit par croître. On montre alors que dans un modèle de croissance sphérique avec une barrière de potentiel  $\Delta G_{g,\text{max}}$ , la cinétique de formation des germes  $r_g$  est telle que :

$$r_g = \nu N_c = \nu N_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{g,\text{max}}}{RT}\right) \text{ exprimée en } s^{-1} \quad (\text{IV.9})$$

où  $\nu$  est la fréquence d'un choc efficace entre une molécule et un embryon pour former un germe et  $N_0$  le nombre germe initialement dans le système. On distingue aussi un autre type de germination : la germination hétérogène. La production de germes se fait à l'interface solide liquide sur des parois ou sur des poussières et non plus de manière aléatoire dans la phase liquide.

### b. Taux de conversion

À la suite de la formation d'un germe, il survient une phase de croissance de la particule, dont la vitesse de formation peut s'écrire sous la forme  $G_r = dr/dt$  et le volume de la particule  $v = \alpha r^\lambda$  où  $\alpha$  est le facteur de forme et  $\lambda$  est la dimension de la croissance : 1, 2 ou 3 selon que la croissance est uni, bi ou tridimensionnelle et enfin  $r$  est le rayon moyen de la particule formée. Le volume ainsi formé est tel que :

$$V(t) = \int_0^t r_g(t') v(t-t') dt' \quad (\text{IV.10})$$

En prenant  $V_\infty$  le volume total du produit de réaction, le taux de conversion s'écrit alors :

$$X(t) = \frac{1}{V_\infty} \int_0^t r_g(t') v(t-t') dt' \quad (\text{IV.11})$$

Dès lors que l'on peut fournir une loi de germination  $r_g$  et une loi de croissance  $G_r(t)$ , il est possible de déterminer l'évolution du taux de conversion en fonction du temps.

### c. Mesure du taux de conversion par relaxométrie

Comme nous l'avons explicité précédemment, la mesure de  $R_2$  permet d'accéder à la quantité de particules formées. Même si ces dernières ne sont pas de taille monodisperse,  $R_2$  est lié à la quantité de surface donc la seule hypothèse importante est le caractère monomodale de la distribution en taille, avérée par la SAXS. Il n'est alors possible de lier le taux de relaxation au taux de conversion que dans la mesure où l'on est capable de déterminer la quantité totale de particules formées. Nous verrons que ceci n'est pas toujours le cas mais ce n'est pas un frein à la vérification du modèle. En effet, le taux de relaxation ou le taux réduit ( $R_2 - R_{2,b}$ ) n'est lié à  $X(t)$  que par une relation linéaire et donc :

$$R_2(t) = a_1 + b_2 X(t) \quad (\text{IV.12})$$

où  $a_1$  est évidemment  $R_{2,b}$ . Si l'on note par  $R_{2,\max}$  le temps de relaxation réduit théoriquement atteint pour  $X = 1$ . On a alors :

$$R_2(t) = R_{2,b} + R_{2,\max} X(t) \quad (\text{IV.13})$$

On accède donc à une mesure linéaire avec le taux d'avancement.

## 3. Modèle de Prout et Tompkins

Nous présentons le modèle de croissance de particules de Prout et Tompkins [Prout 44, Brown 97] car c'est le seul parmi ceux que propose la littérature qui s'adapte correctement aux mesures expérimentales. Nous pouvons citer les modèles d'Avrami et Mampel qui ne sont pas représentatifs des réalités expérimentales de la synthèse que nous étudions. Tous ces modèles tentent d'interpréter l'autoaccélération de la réaction ainsi que son ralentissement au voisinage de  $X(t) = 1/2$ . Celui de Prout et Tompkins fait l'hypothèse que la loi de germination est proportionnelle au nombre de germes initialement présent  $N_0$ , aux germes qui se forment spontanément ( $k_d$ ) et à ceux qui meurent par rencontre de deux germes ( $k_t$ ).

Avec  $N_g$  le nombre de germes, l'expression de la loi de germination est alors telle que :

$$\frac{dN_g}{dt} = r_g = k_0 N_0 + k_d N_g - k_t N_g \quad (\text{IV.14})$$

Étant donnée la taille des particules primaires que l'on mesure par SAXS  $d = 2r = (1.8 \text{ nm})$ , il est possible de faire l'hypothèse que les variations de volume de particules formées sont essentiellement dues à l'apparition de nouvelles particules et non à leur croissance. Ce qui est confirmé par les mesures de SAXS qui montrent que les particules formées sont toutes de taille  $d = 1.8 \text{ nm}$  et ce dès les premiers instants où il est possible de mesurer (instants très inférieurs à  $t = t_i$ ). On en déduit donc l'expression de l'augmentation du volume de particule pendant  $dt$  :

$$dV(t) = \alpha_v N_g(t) dt \quad (\text{IV.15})$$

Le modèle de Prout et Tompkins fut utilisé pour modéliser la croissance de polymères et la décomposition du permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ), dont cette dernière implique une loi de germination linéaire. Notre situation, où l'on ne considère qu'une étape de formation rapide de particules, est parfaitement analogue. On en déduit alors l'expression de la dérivée première du taux de conversion :

$$\frac{dX(t)}{dt} = \alpha_v N_g(t) \quad (\text{IV.16})$$

La courbe représentative de  $X(t)$  présente un point d'inflexion à l'instant  $t = t_i$  et nous noterons par  $X_i$  la valeur de  $X(t)$  à cet instant ; la dérivée seconde de  $X(t)$  est donc nulle à cet instant. En faisant l'hypothèse que la vitesse d'apparition des germes au hasard est quasiment nulle au-delà de la période d'induction, on a alors

$$\frac{d^2 X(t)}{dt^2} \propto \frac{dN_g(t)}{dt} = (k_d - k_t) N_g = 0 \quad (\text{IV.17})$$

On en déduit que  $k_t$  est une fonction de  $k_d$  et de  $X_i$ , que l'on supposera linéaire (hypothèse du modèle de Prout et Tompkins) :

$$k_t = k_d \left( \frac{X(t)}{X_i} \right) \quad (\text{IV.18})$$

En utilisant l'expression IV.14, on en déduit

$$\frac{dN_g(t)}{dt} = k_d \left( 1 - \frac{X(t)}{X_i} \right) N_g \quad (\text{IV.19})$$

Soit en intégrant cette équation différentielle :

$$N_g(t) = \alpha_v k_d X(t) \left( 1 - \frac{X(t)}{2X_i} \right) \quad (\text{IV.20})$$

Avec la relation IV.16, on aboutit à une équation différentielle qu'on ne peut intégrer à partir de  $t = 0$  puisque nous avons négligé  $k_0$ . On a alors la relation liant  $X$ ,  $X_0$  et  $t$  :

$$\ln \left( \frac{X}{1 - \frac{X}{2X_i}} \right) - \ln \left( \frac{X_0}{1 - \frac{X_0}{2X_i}} \right) = k_d (t - t_0) \quad (\text{IV.21})$$

Prout et Tompkins ont constaté expérimentalement que  $X_i$  était de l'ordre de  $1/2$ , on obtient finalement l'expression de  $X(t)$  en fonction du temps :

$$X(t) = \frac{1}{1 + \exp(-k_d (t - t_i))} \quad (\text{IV.22})$$



Nous verrons par la suite comment cette loi est vérifiée expérimentalement. Il est important de noter que cette loi ne fait intervenir  $k_d$  et  $t_i$  que dans une fonction. L'utilisation d'une mesure qui répond linéairement à cette observable permet d'accéder à  $k_d$  et  $t_i$  sans influence de la valeur intrinsèque de  $R_2$ . En effet avec l'expression de  $R_2$  précédemment utilisée, on a

$$R_2 - R_{2,b} = \frac{(R_{2,s} - R_{2,b}) \rho S z C_{\max}}{1 + \exp(-k_d(t - t_i))} \quad (\text{IV.23})$$

où  $C_{\max}$  est le rapport massique oxyde/solution théoriquement atteint. L'influence de  $z_s$  due aux variations de pH et de force ionique entre deux cinétiques n'a pas d'influence sur  $k_d$  et  $t_i$ . La force ionique, quant à elle, ne change pas au cours du temps et le pH mesuré est constant lui-aussi.

Toutefois on peut objecter que l'agrégation des particules qu'elle soit compacte ou de type agrégation lâche influe sur la mesure : soit par perte de surface pour le cas de l'agrégation compacte, soit par l'augmentation de la fraction d'eau liée pour l'agrégation lâche. Il est nécessaire de faire les deux hypothèses suivante :

- l'agrégation compacte n'est pas visible par RMN. En effet, on n'observe pas de diminution de  $R_2$  en cours de synthèse. Celle-ci peut être proportionnelle au nombre de particules et son influence n'enlève rien à la grandeur que nous sondons : la surface accessible.
- l'agrégation est proportionnelle au nombre de particules et ne varie pas *a priori* en cours de cinétique. L'influence de ce phénomène ne joue que sur la linéarité entre  $R_2$  et  $X$ . Cette hypothèse est valable puisque la force ionique ne varie pas en cours de cinétique mais elle aura tendance à surestimer la surface accessible. Comme nous l'avons vu ceci ne peut excéder un certain pourcentage.

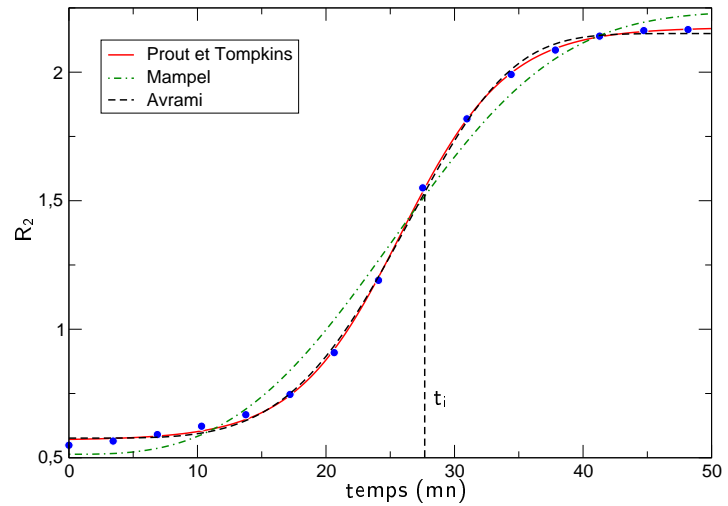
Ainsi les phénomènes d'agrégation n'influent que sur la linéarité entre  $R_2$  et  $X$ . Il faudra en tenir compte lorsque l'on étudiera  $R_{2,\max}$ . La détermination de  $k_b$  et  $t_i$  ne nécessite pas ces hypothèses.

#### 4. Efficacité du modèle

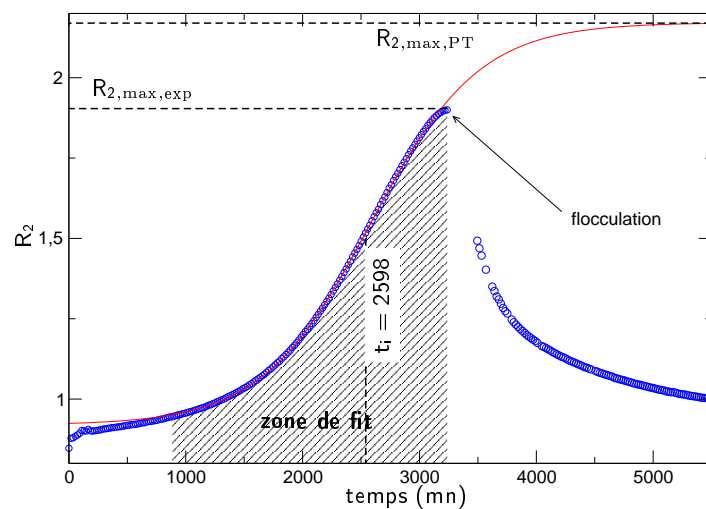
L'application de ce modèle à nos mesures expérimentales est en très bon accord. Nous savons que ce modèle n'est pas représentatif des premiers instants de la cinétique puisque nous avons négligé  $k_0 N_0$ . Sur la figure IV.13 est représentée la courbe expérimentale d'une synthèse avec  $[\text{OH}] = 3.405$  à une température de  $45^\circ\text{C}$ . Nous avons aussi représenté l'ajustement par le modèle de Mampel [Mampel 40], qui est une équation d'Avrami [Avrami 39, Avrami 40, Avrami 41] pour un système à deux dimensions :  $X(t) = 1 - \exp(-kt^3)$ . Ainsi que l'ajustement par l'équation d'Erofeev (loi de germination en  $t^{n-1}$  dans l'équation d'Avrami, soit :  $X(t) = 1 - \exp(-kt^{n+3})$ ). Ce dernier modèle semble convenir un peu mieux que celui de Mampel (qui ne convient pas du tout). En revanche, il s'ajuste moins bien que celui de Prout et Tompkins mais, fait le plus important, l'exposant  $n$  varie selon les différents paramètres de synthèse entre 1 et 3 sans tendance marquée. Aussi nous avons rejeté ce modèle qui, pour en terminer, fait des hypothèses mécanistiques qu'il est difficile de relier à notre cas d'étude.

Nous en revenons donc au modèle de Prout et Tompkins. Dans les synthèses à haute température, l'accord entre modèle et expérience est très acceptable, y compris sur la zone à haut taux de conversion. L'approximation faite dans le modèle de Prout et Tompkins qui consiste à négliger  $k_0 N_0$  n'est pas valable pour les premiers instants, toutefois l'écart n'est pas toujours visible : quelques cas expérimentaux ont un relativement bon accord même aux tous premiers instants (on exclue toujours le premier point de mesure qui n'est pas isotherme). Sur la figure IV.14 est représenté le suivi d'une cinétique à plus basse température. Le fit est en désaccord aux premiers instants ainsi que pour la fin de l'étape 2 et l'on remarque aussi qu'il y a floculation alors que la valeur maximale prédite par le modèle de Prout et Tompkins n'est pas atteinte par la mesure. On notera donc par  $R_{2,\max,\text{PT}}$  ce dernier paramètre et par  $R_{2,\max,\text{exp}}$  le taux de relaxation maximum atteint par la mesure avant la floculation. Nous avons aussi représenté la zone sur laquelle le fit du modèle de Prout et Tompkins est effectué.

**Figure IV.13** : Modélisation de la cinétique de synthèse des particules par le modèle de Prout et Tompkins ( $[\text{OH}] = 3.405$  et  $T = 45\text{C}$ ).



**Figure IV.14** : Écart de la modélisation de la cinétique de synthèse. Pour les premiers instants l'écart entre modèle et expérience se justifie par l'approximation faite lors du modèle. Juste avant l'étape 2 de séparation de phase il subsiste un écart dû au début de la phase floculation-sédimentation ( $[\text{OH}] = 2.98$  et  $T = 12.5\text{C}$ ).

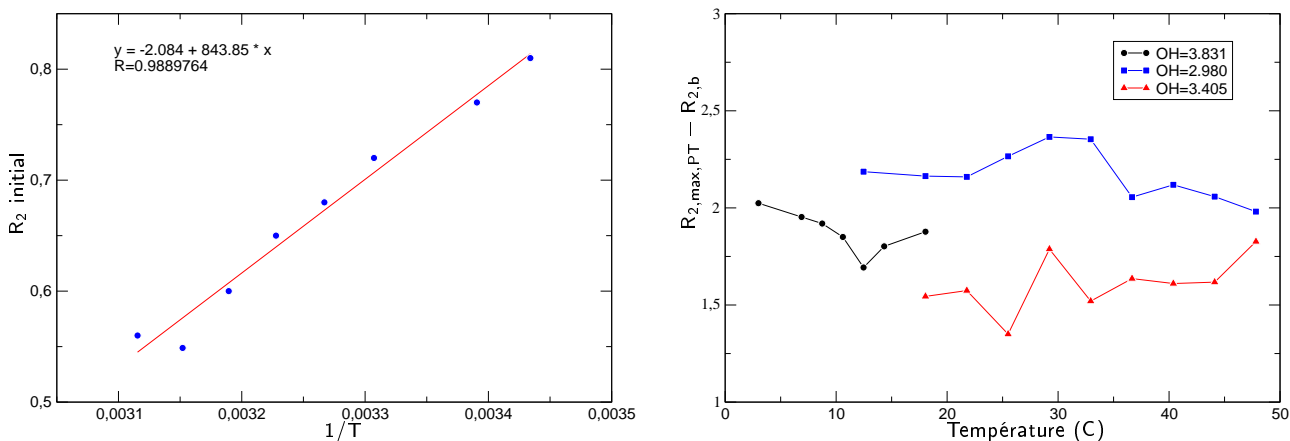


## 5. Influence des paramètres

Avant d'étudier dans le détail l'influence des paramètres de la synthèse sur la cinétique le nombre de particules formées et leur structure, nous présentons une série de cinétiques d'une part à  $[\text{OH}]$  constant et d'autre part à température constante. Nous ferons une interprétation qualitative en introduction à l'étude détaillée.

### a. Température

Intuitivement, on s'attend à ce que l'augmentation de température accélère la cinétique, ce que l'on remarque expérimentalement (figure IV.16). Le décalage de la valeur de  $R_2 \propto 1/T$  initiale est bien celle attendue ; l'augmentation de la température abaisse la valeur de  $R_2$  (figure IV.15.a). On peut aussi remarquer que la valeur maximum atteinte par  $R_2$  :  $R_{2,\text{max,exp}}$ , en négligeant le fait que seule celle prédite par le modèle de Prout et Tompkins sera retenue par la suite ( $R_{2,\text{max,PT}}$ ), reste relativement constante (figure IV.15.b). On remarque aussi que la valeur de  $R_{2,\text{max,PT}}$  n'est atteinte que pour les hautes températures. Pour de plus basses températures ( $T = 33\text{C}$ ), cette valeur n'est pas atteinte : l'abaissement de  $R_2$  étant dû au commencement de l'étape de floculation-sédimentation et on résout mal les deux temps de relaxation. Puis à plus basse température, il y a floculation bien avant d'atteindre la valeur théorique  $R_{2,\text{max,PT}}$ . Sur la figure IV.17, nous avons représenté l'écart relatif en pourcent, entre la valeur maximale prédite par le modèle de Prout et Tompkins ( $R_{2,\text{max,PT}}$ ) et celle mesurée juste avant la séparation de phase ( $R_{2,\text{max,exp}}$ ). En-dessous de  $35\text{C}$ , l'écart est très important : il y a séparation de phase avant que l'on puisse atteindre la valeur théorique  $R_{2,\text{max,PT}}$ . *Nous ne savons donc pas si la formation de particules continue après la séparation de phase. L'étude de l'étape de floculation-sédimentation est nécessaire pour répondre à cette question et valider définitivement le modèle de Prout et Tompkins.*



(a) Variation de  $R_2$  initial en fonction de la température pour  $\text{OH}=3.405$ .

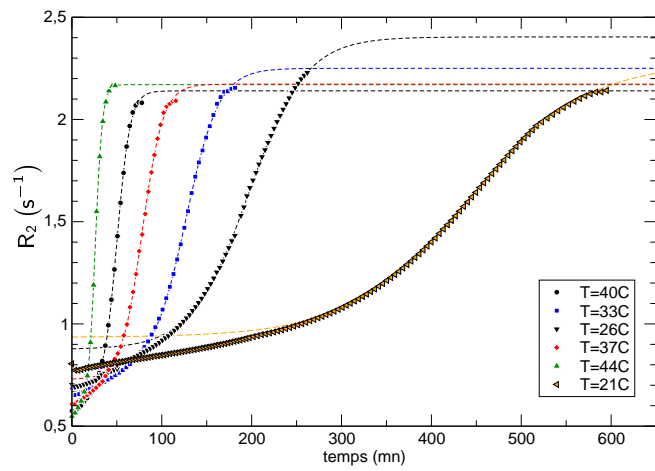
(b)  $R_{2,\text{max,PT}}$  en fonction de la température à différentes valeurs de  $\text{OH}$ .

Figure IV.15 : Variations de  $R_{2,\text{max,PT}}$  et de la valeur initiale de  $R_2$  en fonction de la température.

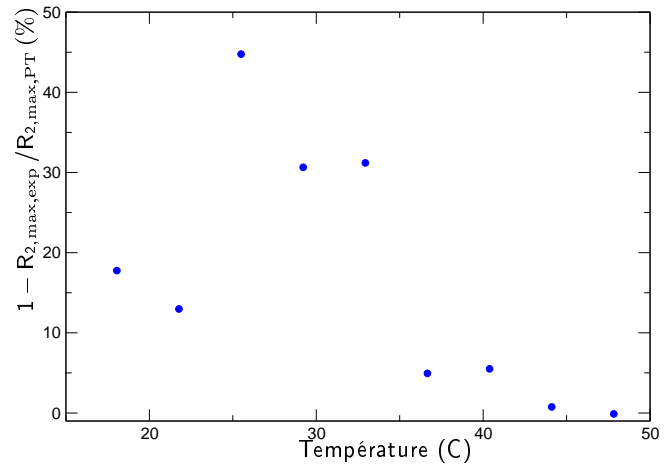
### b. Influence de $[\text{OH}]$

Encore une fois on s'attend à ce que l'augmentation de la quantité de réactifs accélère la cinétique (figure IV.18). En revanche, il apparaît clairement que le nombre de particules créées (lié à  $R_{2,\text{max,PT}}$ ) est une fonction de  $[\text{OH}]$  et qu'elle présente un maximum aux alentours de  $[\text{OH}] \simeq 3$ . L'étude que nous ferons dans la suite utilisera les valeurs obtenues par le fit avec le modèle de Prout et Tompkins.

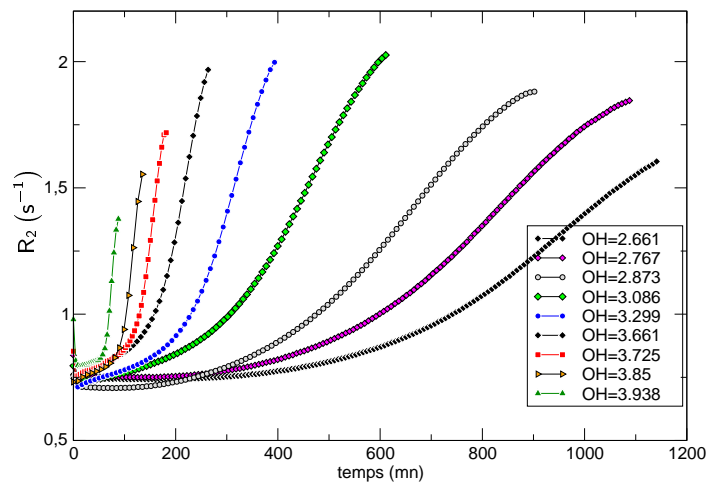
**Figure IV.16** : Suivi de cinétique par RMN pour  $[\text{OH}] = C^{\text{te}}$  et pour différentes températures. Les points de mesure après floculation ne sont pas représentés.



**Figure IV.17** : Écart relatif entre  $R_{2,\text{max,PT}}$  et  $R_{2,\text{max,exp}}$ . Au-delà de 35C, la valeur de  $R_2$  maximale mesurée est celle prévue par le modèle Prout et Tompkins



**Figure IV.18** : Suivi de cinétique par RMN à 25C pour différentes valeurs de  $[\text{OH}]$ . Les points de mesure après floculation ne sont pas représentés.



## V. Étape de floculation-sédimentation

### 1. Introduction

La relaxométrie RMN permet de suivre la cinétique de floculation. En effet l'apparition de la seconde phase est caractérisée par l'apparition d'un second temps de relaxation. Cette étape est accompagnée, simultanément ou non, par une sédimentation qui n'est pas visible par RMN mais que l'on l'observe expérimentalement et elle est confirmée par une phase de synérèse des floes. Pour étudier cette étape, nous avons utilisé le système en fin de cinétique c'est-à-dire plusieurs jours après ajout de soude (nous justifierons cela ensuite), donc toutes les particules qui pouvaient être formées l'ont été. Ce système est caractérisé par deux temps de relaxation comme nous l'avons déjà mentionné. Il suffit simplement de l'agiter (vigoureusement) pour n'obtenir qu'un seul temps de relaxation : les floes même sédimentés sont lâches et sont détruits par simple agitation. Ce temps de relaxation est celui du système où toutes les particules sont en solution et non plus dans une autre phase : il s'agit de  $R_{2,\max}$ .

### 2. Floculation-sédimentation

Le suivi de l'amplitude relative du second temps de relaxation permet de caractériser l'étape de floculation-sédimentation. En effet les résultats montrent qu'il y a formation de floes dans le système, ces derniers une fois trop volumineux et trop denses vont sédimenter et continuer à se densifier en opérant une synérèse. Reprenons les étapes une à une. Après agitation les floes sont partiellement détruits et leur taille caractéristique est suffisamment petite pour que le temps caractéristique de diffusion des molécules d'eau au travers soit inférieur à  $T_{2,f}$  : on ne mesure qu'un seul temps de relaxation. Ensuite ces floes s'assemblent à nouveaux. Lorsque les floes sont trop volumineux, l'eau qui se trouve à l'intérieur a un temps caractéristique d'échange avec le bulk qui devient trop grand par rapport au  $R_2$  caractéristique des floes : on mesure deux temps de relaxation donc les amplitudes relatives sont celle du bulk et de l'eau piégée dans les floes. L'étude se fait par l'analyse de l'amplitude relative du second temps de relaxation : elle diminue de façon exponentielle (figure IV.19) : il s'agit d'une synérèse.

La sédimentation est la conséquence de la floculation et il faut garder à l'esprit que c'est bien le phénomène de synérèse que nous observons. Nous ne pouvons sonder le système que de manière microscopique et les premiers instants posent quelques problèmes de mesures : les floes se forment et certains n'ont pas atteint la taille critique correspondant à la séparation des temps de relaxation. Nous n'avons pas fait l'étude de cette cinétique de floculation-sédimentation mais elle est toujours de type exponentielle et le temps caractéristique est une fonction croissante de  $[\text{OH}]$  (paramètre de synthèse). On retrouve les résultats présentés figure IV.12 mais cette amplitude n'est pas toujours exponentielle au cours des cinétiques, nous expliquerons pourquoi dans la suite.

### 3. Synérèse

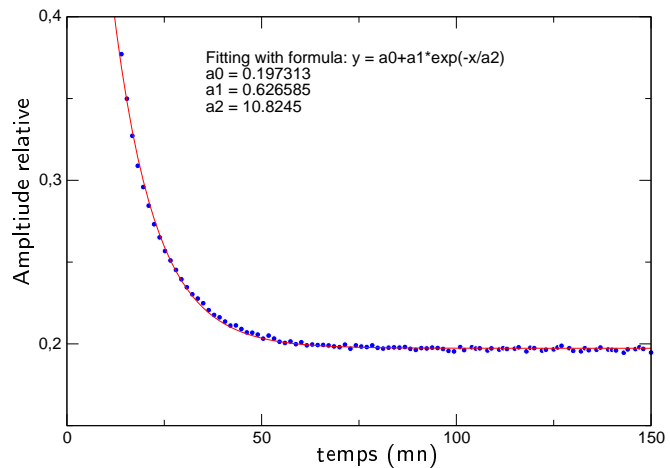
L'étude de l'évolution du taux de relaxation en fonction du temps fournit des caractéristiques importantes du système. Au lieu de l'étudier en fonction du temps, il est plus intéressant de l'étudier en fonction de son amplitude relative. On note par  $n_{p,fl}$  et  $m_{\text{eau},fl}$  respectivement le nombre et la masse des particules de PdO dans le floe.  $A_{\text{rel},fl}$  est l'amplitude relative de l'eau dans le floe (ie : celle du second temps de relaxation) et puisqu'il y a linéarité du signal avec la quantité de proton, on a  $A_{\text{rel},fl} \propto m_{\text{eau},fl}$ . On a alors :

$$R_{2,fl} - R_{2,b} \propto \frac{m_{\text{PdO}}}{m_{\text{eau},fl}} \propto \frac{n_{p,fl}}{A_{\text{rel},fl}} \quad (\text{IV.24})$$

Nous avons laissé volontairement apparaître le nombre de particules par floes ( $n_{p,fl}$ ) car c'est encore le seul paramètre susceptible d'être variable en fonction de  $[\text{OH}]$ . Le tracé en log fournira donc :

$$\ln(R_{2,fl} - R_{2,b}) = -\ln(A_{\text{rel},fl}) + C^{\text{te}}(n_{p,fl}) \quad (\text{IV.25})$$

**Figure IV.19** : Cinétique de synérèse dans les floes formés par analyse de l'amplitude relative de l'eau dans les floes en fonction du temps ( $[\text{OH}]=3.405$ ).

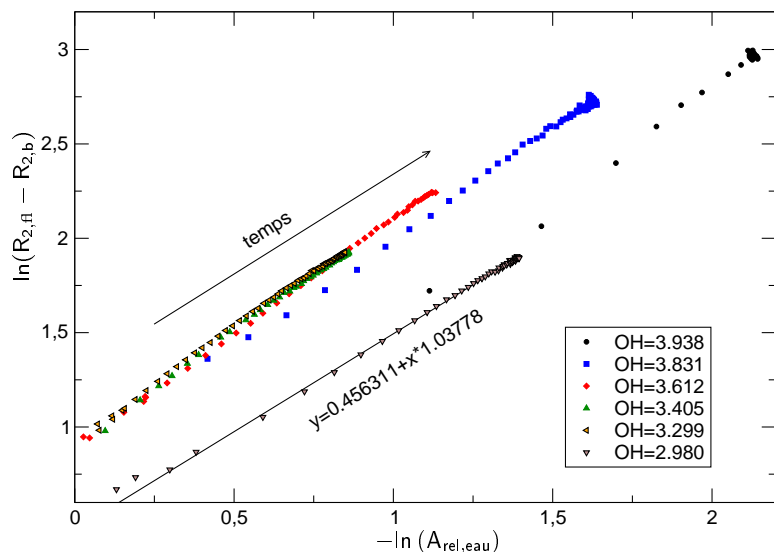


Le tracé de ce réseau de courbes se trouve sur la figure IV.20. Le taux de relaxation évolue linéairement au cours du temps, dû à une densification ; la linéarité avec  $A_{\text{rel,fl}}$  montre que cette densification est due à une synérèse (pente valant 1 comme le prévoit la relation IV.25) à nombre de particules constant dans le floe et que ce nombre semble être directement lié aux nombres de particules créées.

En revanche, il n'est pas possible de conclure sur les ordonnées à l'origine car nous avons prélevé du sédiment et du surnageant en fin de cinétique pour faire les expériences que nous venons de décrire et rien n'assure que la concentration en particules soit préservée. Ceci ne sera pas le cas dans la section suivante puisque nous allons étudier cette étape directement en cours de cinétique.

Pour finir, la valeur finale de  $R_{2,\text{fl}}$  en fin de synérèse est différentes selon la valeur de  $[\text{OH}]$ . Ceci qualifie donc une différence notable dans la structure des floes puisque une fois stabilisés ces derniers n'ont pas le même rapport  $m_{\text{PdO}}/m_{\text{eau}}$ . Certains sont alors plus denses que d'autres, ceci nous amènera à l'étude de la dimension fractale des floes.

**Figure IV.20** : Suivi temporelle de la synérèse des floes par analyse de  $R_2$  en fonction de son amplitude au cours du temps.



## 4. Synérèse en cours de synthèse

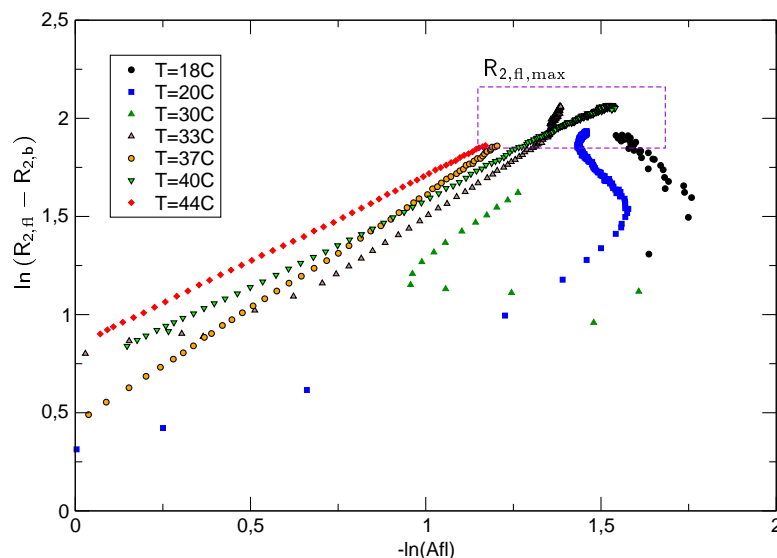
### a. Interprétation qualitative

Nous pouvons à présent étudier l'évolution de  $R_{2,fl}$  en fonction du temps et nous allons justifier que l'étude préliminaire de la synérèse devait être faite à la suite de la synthèse **complète**.

En effet, en analysant le réseau de courbes, l'analyse de la cinétique de synérèse *au cours* de la synthèse (figure IV.21) montre que  $\ln R_{2,fl}$  et  $\ln A_{rel,fl}$  ne sont plus liés linéairement sauf pour certains cas. L'étude ici est faite à valeur de  $[OH]$  constante afin de pouvoir comparer les variations des ordonnées à l'origine. Il est à noter que certaines des cinétiques n'étaient pas totalement finies ( $R_{2,fl,max}$  non atteint) mais l'étude de la structure finale s'est faite dans un deuxième temps. Analysons les résultats en fonction de l'amplitude

- pour une température très élevée (supérieure 40C) : nous avons vu que la production de particules était finie ( $R_{2,max}$  atteint cf figure IV.16) avant la floculation ; la pente est donc d'environ 1,
- lorsque la température de synthèse diminue, l'ordonnée à l'origine varie et la pente change, toutefois la valeur limite de  $R_2$  atteinte et l'amplitude relative ne varie quasiment pas, ceci s'explique par le fait qu'il y a encore production de particules alors que la synérèse s'opère,
- pour des température encore plus basses (inférieures à 20C), la synérèse s'opère jusqu'à une amplitude relative maximum avant de rebrousser chemin. La production de particules qui viennent s'ajouter aux floes apportent de l'eau et augmentent ainsi le volume du floc. La synérèse se poursuit toujours puisque  $R_2$  continue d'augmenter jusqu'à  $R_{2,fl,max}$ .

Cette analyse qualitative montre que lorsque la température diminue la compétition entre floculation-synérèse et production de particules est telle que l'on quantifie la production de particules alors que le système a fait sa transition floculation-synérèse (voir figure IV.16). Nous allons montrer que l'ajout d'un terme correspondant à la production de particules dans les équations qui régissent  $R_2$  et l'amplitude relative permet d'obtenir des courbes similaires.



**Figure IV.21** : Étude de  $R_{2,fl}$  en fonction de l'amplitude au cours du temps à  $[OH]=3.405$  constant et au cours de la synthèse.

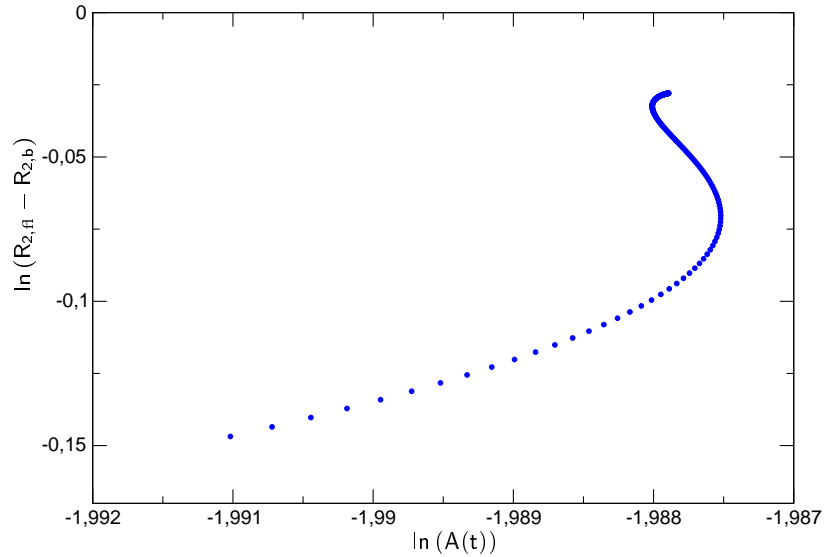
### b. Modélisation de la synérèse couplée à une production de particules

Nous allons montrer qu'en tenant compte de la production de particules, nous pouvons exprimer les variations de  $R_{2,\text{fl}}$  et  $A_{\text{rel,fl}}$  à l'aide d'une équation paramétrée qui modélise relativement bien les phénomènes observés sur la figure IV.21. En effet, on peut considérer que l'amplitude relative de l'eau diminue exponentiellement et qu'à cela s'ajoute un apport d'eau, amenée par de nouveaux floes formés par de nouvelles particules ( $\tilde{n}_p(t)$ ). On fait l'hypothèse que  $\tilde{n}_p(t)$  suit la loi de Prout et Tompkins.  $R_{2,\text{fl}}$  étant toujours exprimé à l'aide du nombre de particules et de l'amplitude relative, on en déduit alors le système suivant :

$$\begin{cases} A_{\text{rel,fl}}(t) &= \alpha \exp(-kt) + \frac{\beta}{1 + \underbrace{\exp(-k_d(t - t_i))}_{\tilde{n}_p(t)}} \\ R_{2,\text{fl}}(t) - R_{2,b} &= \frac{\tilde{n}_p(t)}{A_{\text{rel,fl}}} \end{cases} \quad (\text{IV.26})$$

Nous avons représenté sur la figure IV.22 cette équation paramétrée avec les valeurs de  $k_d = 0.01359$  et  $t_i = 450$  mn correspondant à l'expérience où  $[\text{OH}] = 3.405$  et  $T = 20\text{C}$  et pour  $t \geq 600$  mn : au-delà de la séparation de phase. Nous avons ajusté avec  $k = 0.0134$ .

Il est difficile d'utiliser ce modèle quantitativement ( $\beta$  fixé arbitrairement) d'autant que bon nombre d'informations nous manquent, il s'agit de montrer que l'on obtient une courbe similaire à celles obtenues expérimentalement lorsque l'on rajoute un terme de production dans les équations. *Ceci valide le modèle de Prout et Tompkins ainsi que l'utilisation de  $R_{2,\text{max,PT}}$  pour valeur limite atteinte par  $R_2$  en cours de synthèse lorsque la flocculation a lieu avant que  $R_2 = R_{2,\text{max}}$  soit mesuré.*



**Figure IV.22** : Modélisation de la synérèse couplée à une production de particules

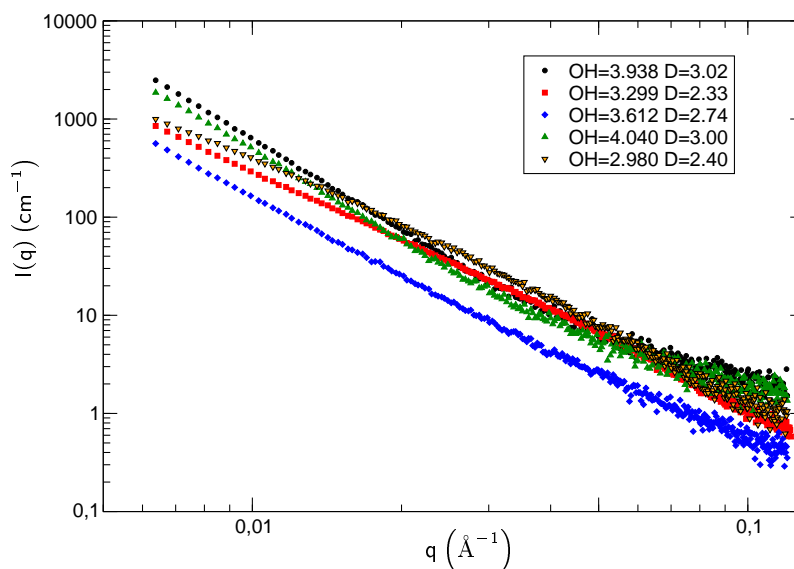


## 5. Structure des floccs

### a. Mesure de SAXS

Nous avons analysé par SAXS les floccs obtenus par les précédentes synthèses et nous avons remarqué que la structure était **indépendante** de la température de la cinétique (figure IV.24) mais qu'elle dépendait de  $[\text{OH}]$  (figure IV.25). Nous avons reporté sur la figure IV.23 les spectres correspondants. Ceux-ci correspondent à des structures auto-similaires dont la dimension fractale est obtenue en utilisant la relation  $I(q) \simeq q^{-D}$  dans le domaine  $\xi^{-1} \ll q \ll r_0^{-1}$ . Ces domaines ont été représentés mais la distance de coupure  $\xi$  n'a pu l'être car elle n'est pas connue et n'apparaît pas dans le domaine de  $q$  que nous explorons par SAXS<sup>1</sup>. Nous avons noté à titre indicatif la valeur de  $d = 18\text{\AA}$ .

Figure IV.23 : Analyse des floccs par SAXS



Nous n'avons pas trouvé de justification physique aux variations de la dimension fractale en fonction de  $D$ , cela nécessite une investigation plus poussée qui sort du cadre de cette thèse. Il est à noter que la valeur de  $[\text{OH}] = 3.2$  semble être encore une valeur limite. Pour les valeurs de  $[\text{OH}]$  inférieures à 3.2 engendrant des floccs de faible densité ; tandis que pour les valeurs de  $[\text{OH}]$  supérieures à 3.2 produisent des floccs plus denses.

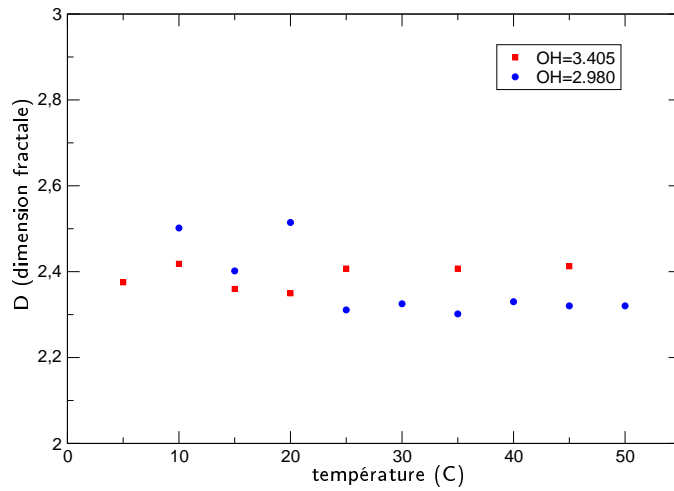
### b. RMN et dimension fractale

Comme nous l'avons vu précédemment les résultats de SAXS ont montré une dépendance de la dimension fractale des agrégats avec  $[\text{OH}]$ . La section précédente illustre l'utilisation de la relaxométrie RMN pour l'étude de l'évolution de la structure des floccs en fonction du temps au cours des cinétiques. Nous allons poursuivre cette étude afin de faire le lien entre le temps de relaxation des floccs et leur dimension fractale. Pour cela, il faut étudier ces floccs une fois que la cinétique est réellement terminée.

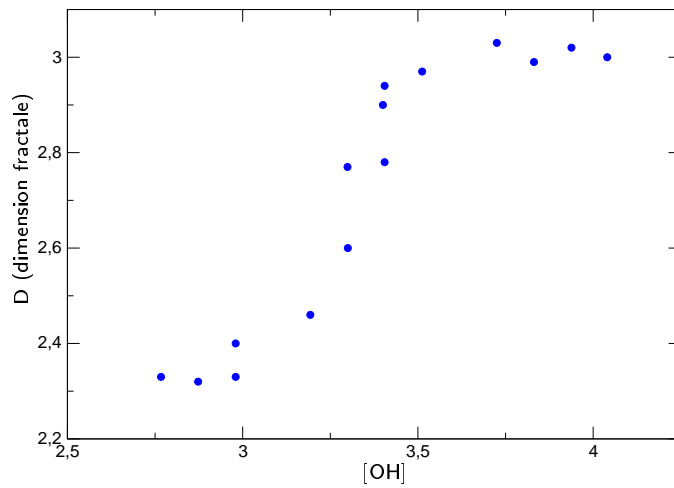
Nous avons reporté sur la figure IV.26 la valeur de  $R_{2,f}$  en fonction de la dimension fractale. Qualitativement, on remarque que le taux de relaxation augmente au fur et à mesure que les floccs se densifient, ce qui est en accord avec les précédents résultats. Nous n'avons pas trouvé de lien entre les deux paramètres.

<sup>1</sup>Il faudrait utiliser un montage aux très petits angles.

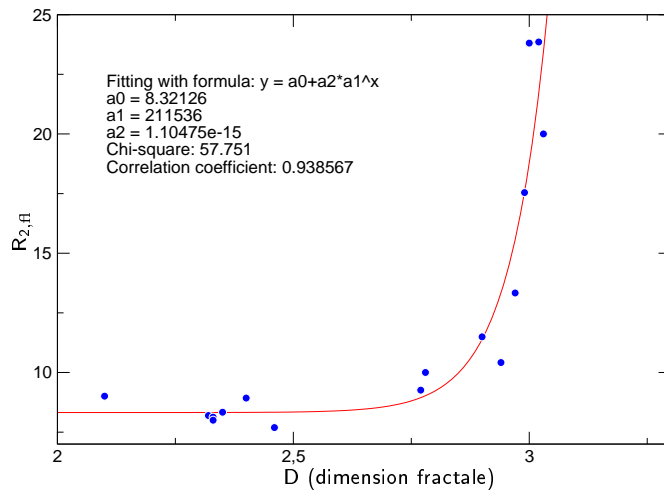
**Figure IV.24** : Dimension fractale pour deux valeurs de [OH] en fonction de la température. La dimension fractale des floes ainsi formées semble ne pas dépendre de la température mais uniquement de [OH]



**Figure IV.25** : Dimension fractale des floes en fonction de [OH] et de la température la tendance reste indépendante de la température.



**Figure IV.26** : Correspondance entre taux de relaxation et dimension fractale des floes.



## VI. Description de la synthèse

### 1. Paramètres du système

Pour étudier la dépendance de  $k_d$  aux deux seuls paramètres pertinents du système à savoir la quantité de  $[\text{OH}]$  et la température, il faut déterminer l'expression de ce dernier avec les hypothèses faites dans le modèle de Prout et Tompkins. Comme il l'a été détaillé précédemment la vitesse d'apparition de germes fait apparaître un énergie libre  $\Delta G_{g,max}$  ainsi que la quantité de molécules dans la phase mère  $N_0$ , par la relation  $r_g = \nu N_0 \exp(\Delta G_{g,max}/RT)$ . Nous savons qu'il s'agit de germes provenant de la formation d'oxyde de Palladium PdO, comme il s'agit d'un produit de réaction la vitesse de formation s'écrit classiquement comme le produit des activités élevées à une puissance donnée caractéristique de la réaction.

Toutefois nous ne sommes pas sûrs que la barrière énergétique de formation d'un germe gouverne la cinétique.  $k_d$  peut être influencé par l'agrégation compacte ou lâche, on supposera que ces artefacts sont négligeables. D'autant que seule l'agrégation lâche pose un problème puisqu'elle surévalue la quantité de surface tandis que l'agrégation compacte engendre une perte de surface que l'on mesure et qui est le paramètre important pour les applications ultérieures. Nous préférons donc faire figurer une énergie d'activation, l'expérience nous confirmera cette hypothèse. On en déduit donc une expression de  $k_d$ , dans le modèle supposé :

$$k_d = k_{d,0} [\text{OH}]^\zeta [\text{Pd}^{2+}]^\beta \exp\left(\frac{E_r}{RT}\right) \quad (\text{IV.27})$$

Comme nous travaillons à concentration en palladium fixée, on peut simplifier l'expression précédente en faisant apparaître une nouvelle constante  $k'_{d,0} = k_{d,0} [\text{Pd}^{2+}]^\beta$ . On a alors

$$k_d = k'_{d,0} [\text{OH}]^\zeta \exp\left(\frac{E_r}{RT}\right) \quad (\text{IV.28})$$

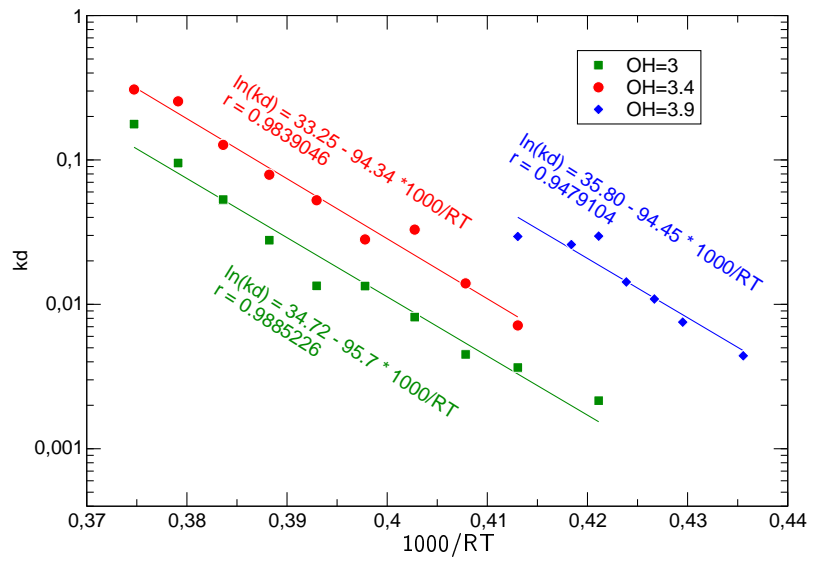
### 2. Détermination de $k_d$ et $E_r$ par décorrélation

Pour déterminer les paramètres  $k'_{d,0}$ ,  $\zeta$  et  $E_r$  nous avons fait une étude en température à  $[\text{OH}]$  fixé et une étude à température fixée et  $[\text{OH}]$  variable. Sur la figure IV.27, une étude en température pour différents valeurs de  $[\text{OH}]$  montre qu'effectivement la constante de réaction  $k_d$  suit une loi du type

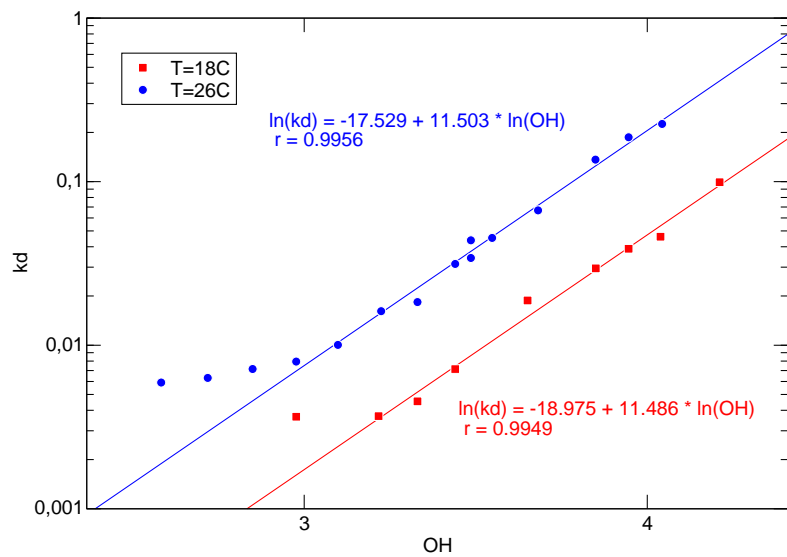
$$k_d \propto \exp\left(\frac{E_r}{RT}\right) \quad (\text{IV.29})$$

et ce pour une plage de température allant de 5C à 50C. Les régressions montrent alors que  $E_r \simeq -94.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Le décalage à l'origine montre qu'il y a dépendance aussi avec  $[\text{OH}]$ , que l'on peut mesurer en fixant la température : sur la figure IV.28 est représentée l'étude de  $k_d$  en fonction de  $[\text{OH}]$  à température constante. On montre alors que l'exposant est  $\zeta \simeq 11.5$  pour  $[\text{OH}] \gtrsim 3$ . Nous n'avons pas exploré les valeurs de  $[\text{OH}]$  inférieures à 2.9, les cinétiques sont beaucoup trop longues et s'écartent de nos objectifs.

**Figure IV.27** : Étude de la constante de réaction  $k_d$  en fonction de  $1000/RT$ . On vérifie bien que  $k_d$  suit une loi de Boltzmann avec une énergie libre indépendante de  $[\text{OH}]$ .



**Figure IV.28** : Étude de la constante de réaction  $k_d$  en fonction de  $[\text{OH}]$ . Pour des valeurs de  $[\text{OH}]$  suffisamment élevées le régime est linéaire en échelle logarithmique. On en déduit  $\zeta \simeq 11.5$ .



### 3. Détermination de $k'_{d,0}$ par régression multilinéaire

Pour déterminer  $k'_{d,0}$  nous avons utilisé la totalité des données et fait une régression multilinéaire sur l'équation de la forme :

$$\ln(k_d) = \frac{E_r}{RT} + \zeta \ln([\text{OH}]) + \ln(k'_{d,0}) \quad (\text{IV.30})$$

Nous avons 44 valeurs pour 3 paramètres, on calcule le minimum de  $\chi^2$  et l'on a :

$$\begin{aligned} E_r &= -92 \pm 15 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ \zeta &= 10.1 \pm 0.3 \\ \ln k'_{d,0} &= 21.3 \pm 1.9 \\ \sigma^2 / (n - p) &= 0.103 \end{aligned} \quad (\text{IV.31})$$

et la matrice de covariance est telle que :

$$\begin{bmatrix} 15.09450954 & -0.9731868631 & -4.910606791 \\ -0.9731868631 & 0.2732807249 & 0.05726934428 \\ -4.910606791 & 0.05726934428 & 1.919319507 \end{bmatrix} \quad (\text{IV.32})$$

On gardera les valeurs précédentes des paramètres pour  $E_r$  et l'ordre de réaction et on utilisera  $\ln k'_{d,0} = 21.3 \pm 1.9$ .

### 4. Conclusion

On déduit des précédents résultats l'expression de  $k_d$  :

$$k_d = 1.78 \cdot 10^9 [\text{OH}]^{11.5} \exp\left(\frac{-94500}{RT}\right) \text{ (min}^{-1}\text{)} \quad (\text{IV.33})$$

Cette relation est très utile d'un point de vue de la préparation des catalyseurs, puisqu'elle permet de connaître la valeur d'un paramètre important de la cinétique ( $k_d$  et  $t_i$ , cf. suite) en fonction de  $[\text{OH}]$  et de la température. Il est alors possible de connaître la durée de la cinétique et ainsi d'imprégner la solution de PdO sur le support catalytique avant la floculation-sédimentation.

## VII. Nombre maximum de germes et quantité de particules créées

### 1. Étude de $t_i$

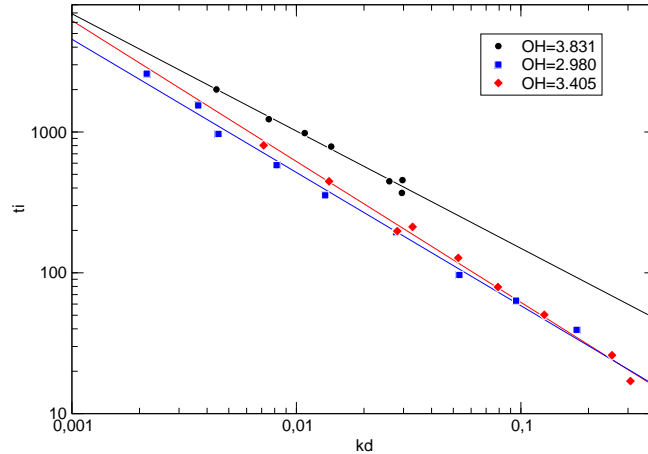
Un deuxième paramètre auquel nous accédons directement en même temps que  $k_d$  est  $t_i$ . Afin de trouver un sens physique et expérimental à cette donnée autre que le temps caractéristique de la cinétique, reportons-nous à l'expression IV.21 prise pour le temps  $t = t_0$  : on suppose que  $t_i$  est très grand devant la période d'induction ce que l'on constate expérimentalement. Dans ce cas on a :

$$\ln\left(\frac{X_0}{1 - X_0}\right) = k_d t_i \quad (\text{IV.34})$$

Donc le tracé de  $k_d$  et  $t_i$  nous fournira une information sur l'avancement initial  $X_0$  théorique (pris à  $t = t_0$ ). Sur la figure IV.29 sont représentées plusieurs courbes de  $k_d$  en fonction de la température et de  $[\text{OH}]$ . On peut donc affirmer qu'à température constante on a

$$k_d \propto \frac{1}{t_i} \quad (\text{IV.35})$$

Figure IV.29 : Proportionnalité entre  $k_d$  et  $t_i$  à  $[\text{OH}]$  constant.



Dans ce cas, on en déduit qu'à  $[\text{OH}]$  constant,  $X_0 = C^{\text{te}}$  ce qui suppose, avec l'hypothèse que l'on peut relier l'avancement initial  $X_0$  au nombre de germes initiaux, que le nombre de germes initiaux est indépendant de la température et ne dépend que de la quantité de soude ajoutée, ce qui est finalement assez intuitif.

Puisqu'on ajoute la soude à la même température (environ 0C) et que les germes initiaux se forment à cet instant, on peut penser que le nombre de germes initialement formés est indépendant de la température de la cinétique qui s'en suit. Aucune étude n'a été faite sur l'influence de la température lors de la phase d'addition de soude. L'étude cinétique ultérieure ne serait alors pas possible. **Mais rien n'indique que le nombre de germes initialement formés dépende effectivement de la température.**

## 2. Quantité de particules formées

La mesure du taux de relaxation dans le modèle que nous avons explicité auparavant fait intervenir  $R_{2,\text{max,PT}}$  (relation IV.13) qui est directement relié au nombre de particules créées en fin de synthèse. Nous avons représenté sur la figure IV.30 les variations de  $R_{2,\text{max,PT}}$  en fonction de  $[\text{OH}]$ . Comme nous avons déjà pu l'observer qualitativement (figure IV.18), le taux de relaxation maximum représentatif du nombre particules produites en fin de synthèse ( $R_{2,\text{max,PT}}$ ), qui présente un maximum autour de  $[\text{OH}] \simeq 3.0 - 3.2$ .

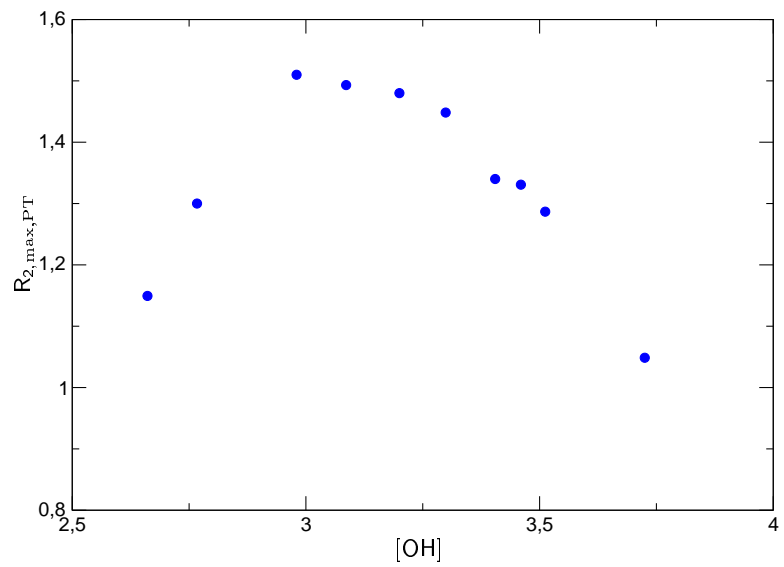
Ces résultats sont corroborés par des mesures de chimie-sorption sur les catalyseurs : après imprégnation de la solution sur son support (alumine) et réduction pour obtenir le palladium, on effectue une adsorption de CO afin de déterminer la dispersion du palladium (Pd de surface/Pd total).

Ainsi la décroissance au-delà de la valeur  $[\text{OH}] \simeq 3$ , peut être attribuée à de l'agrégation. Puisque l'ajout de réactifs n'augmente pas la quantité de surface. Quant à l'agrégation lâche, rien n'indique qu'elle influence les mesures ou la cinétique, ni même s'il y en a.

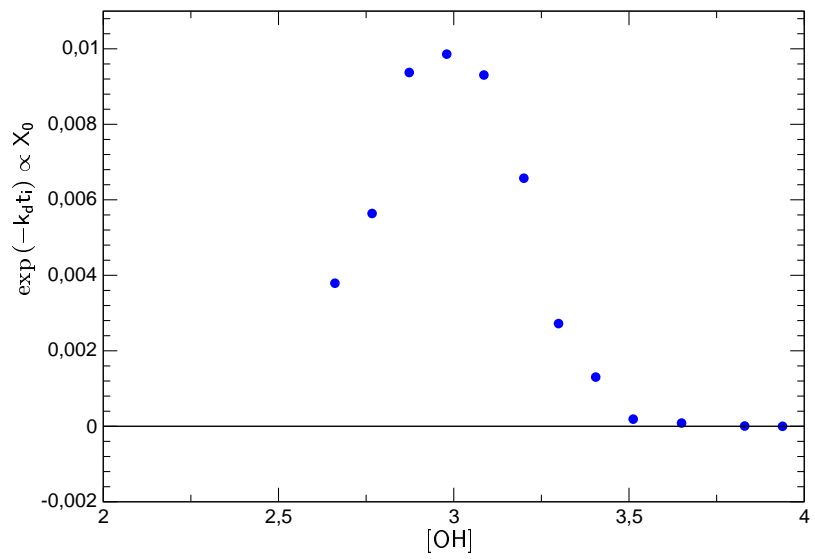
## 3. Relation entre quantité de particule formées et germes initialement présents

Comme nous l'avons montré,  $k_d$  et  $t_i$  sont reliés à l'avancement initial non-nul dans le modèle de Prout et Tompkins ( $X_0$ ). Nous avons représenté sur la figure IV.31 les variations de  $\exp(-k_d t_i) \simeq X_0$  en fonction de  $[\text{OH}]$ . Cette courbe présente des similitudes avec celle correspondant au nombre de particules formées. Le maximum est atteint pour une valeur d'environ  $[\text{OH}] \simeq 3$ . Il n'y a pas *a priori* de relation directe entre l'avancement initial  $X_0$  et le nombre de particules formées en fin de synthèse, on remarque seulement une tendance entre ces deux variables.

**Figure IV.30** : Évolution de  $R_{2,max,PT}$  en fonction de  $[OH]$ .



**Figure IV.31** : Évolution de  $\exp(-k_d t_i) \propto X_0$  en fonction de  $[OH]$ .



## 4. Conclusion

Bien qu'il soit difficile de déceler la présence d'agrégation (compacte ou lâche) dans la synthèse, le nombre de germes initiaux théoriques  $X_0$  suit la même tendance que la surface effective en fin de synthèse (proportionnelle  $R_{2,\max,PT}$ ). La mesure de cette dernière pouvant être biaisée par l'agrégation lâche, la comparaison avec les test sur le catalyseur supporté a montré que cette influence était négligeable.

## VIII. Conclusion du chapitre

Les techniques mises au point sur les systèmes modèles de silice s'adaptent bien à l'oxyde de palladium et même mieux en regard de la très forte influence de la surface de ces oxydes sur le taux de relaxation. Le modèle de Prout et Tompkins semble être le plus représentatif : ses hypothèses sont peu nombreuses et relativement simples. Toutes les courbes de cinétiques obtenues, si différentes soient-elles en termes de valeur de  $R_2$  qu'en terme de durée de la cinétique, sont très bien décrites par le modèle choisi. Les paramètres de ce modèle obtenus expérimentalement suivent des lois cohérentes et permettent ainsi une détermination détaillé de la synthèse :

- le temps caractéristique de la synthèse,
- le nombre maximum de particules formées,
- la cinétique de production de particules,
- la cinétique de floculation-sédimentation,
- la structure des floes formés.

Ces résultats ont été corroborés par des tests sur des catalyseurs supportés, ce qui vérifie l'application des études fondamentales menées jusqu'ici et qui prennent une place si importante dans notre étude. Mais cela va au-delà car il est tout à fait possible d'optimiser la mise au point des catalyseurs en utilisant les lois de cinétique ainsi obtenues afin de produire le maximum de particules et de les imprégner au moment opportun pour obtenir la meilleure efficacité du produit. En effet, l'alumine présente une basicité à sa surface et donc la cinétique sera accéléré lorsque la solution sera imprégnée. Il faut donc optimiser la valeur de  $[OH]$ , l'instant d'imprégnation et la température afin de produire le plus de particules et le plus possible en surface. Des simulations de diffusion en milieu poreux d'une solution en cours de cinétique sont nécessaires.

La relaxométrie RMN a montré qu'elle pouvait suivre in situ des formations de particules d'oxyde sous certaines conditions. Le suivi de synérèse en temps réel est aussi à ajouter aux nombreuses qualités de cette technique.

## Références

- [Avrami 39] MELVIN AVRAMI. Kinetics of Phase Change. I General Theory. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 7, no. 12, pages 1103–1112, 1939.
- [Avrami 40] MELVIN AVRAMI. Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 8, no. 2, pages 212–224, 1940.
- [Avrami 41] MELVIN AVRAMI. Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 9, no. 2, pages 177–184, 1941.
- [Brown 97] M.E. BROWN. The Prout-Tompkins rate equation in solid-state kinetics. *Thermochimica Acta*, vol. 300, pages 93–106(14), 15 October 1997.
- [Cabane 91] B. CABANE. *Neutron, X-Ray and Light Scattering*, page 247. Elsevier Science Publishers, 1991.
- [Didillon 98] B. DIDILLON, E. MERLEN, T. PAGES ET D. UZIO. *PREPARATION OF CATALYSTS VII : From colloidal particles to supported catalysts : a comprehensive study of palladium oxide hydrosols deposited on alumina*, volume 118 of *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier Science, elsevier edition, 1998. ISBN-13 : 978-0-444-50031-1 ISBN-10 : 0-444-50031-6.
- [Mampel 40] K. L. MAMPEL. *Z. Phys. Chem.*, vol. 187A, page 257, 1940.
- [Prout 44] E. G. PROUT ET F. C. TOMPKINS. The thermal decomposition of potassium permanganate. *Trans. Faraday Soc.*, vol. 40, page 488, 1944.



# Conclusions et Perspectives

Le premier objectif de cette thèse fut de se doter d'un outil d'investigation des systèmes d'oxydes colloïdaux capable de caractériser une cinétique dans des conditions extrêmes. Après une étude approfondie de la théorie de la relaxométrie RMN appliquée aux systèmes hétérogènes, nous nous sommes assurés d'une mesure de relaxométrie exempte d'artefacts et de biais. Cette mesure de relaxométrie va de paire avec le développement d'un algorithme d'inversion de la transformée de Laplace pour extraire le plus précisément possible et avec le plus de confiance les données accessibles par nos mesures. Bien que ceci reste un grand problème mathématique, nous avons fourni un algorithme rapide et fiable. Le peu d'études menées sur l'interface oxyde-solution par relaxométrie RMN nous a poussé à explorer cet aspect des colloïdes en solution avec les systèmes modèles de silice. Les résultats obtenus sont à la hauteur de nos espérances puisque nous avons développé un outil capable de fournir une mesure non-invasive des paramètres importants des sols, tels que :

- la quantité de surface,
- l'épaisseur de la couche liée en surface,
- le taux d'agrégation compacte et l'agrégation par percolation formant des gels,
- la synérèse des gels,
- la formation d'une seconde phase, pas forcément sédimentée, sa structure et sa composition,
- la synérèse d'une seconde phase et, modulo des études complémentaires, sa sédimentation,

De plus, ces analyses se font dans un laps de temps permettant de résoudre temporellement une cinétique (environ deux minutes et même jusqu'à une minute selon les cas), le tout dans un milieu qui est difficilement explorable par des méthodes classiques d'investigation (force ionique importante, pH extrême et forte hétérogénéité). Le caractère général de l'étude menée sur les particules de silice permet sans nul doute l'application de cette technique à tout autre oxyde (par exemple l'alumine). Par ailleurs, les résultats obtenus au cours de l'étude sur les systèmes modèles a ouvert de nouveaux axes de recherches. Notamment en ce qui concerne l'étude de la couche adsorbée en surface pouvant enrichir un certain nombre de modèles électrochimiques de la surface des oxydes en solution et de leur cortège de contre-ions. Des études doivent être menées sur les flocs fractales par diffusiométrie afin d'établir s'il est possible de relier le taux de relaxation de flocs à leur dimension fractale.

Le second objectif de la thèse était d'appliquer tous les outils de caractérisation mis au point à la synthèse de nanoparticules catalytiques et éventuellement de comprendre les mécanismes de la synthèse et enfin l'optimiser. Cette application fut un succès : les étapes de la synthèse sont bien établies et le modèle de production de particules est relativement fiable. Les outils que nous avons développés permettront le design de produits catalytiques en optimisant les paramètres de mesures pour maximiser la quantité de surface produite. Des études doivent encore être faites sur le support et la phase d'imprégnation afin de parfaire le design du produit mais cet ensemble constitue une base solide pour débiter cet aspect plus industriel.

Les applications de la relaxométrie RMN et en particulier lorsqu'il s'agit d'oxydes colloïdaux sont nombreuses. Nous pouvons espérer que le faible coût de l'appareil de mesure, engendré par la démocratisation de cette technique notamment dans l'industrie pharmaceutique et agro-alimentaire, incitera la communauté scientifique à participer à l'amélioration et à l'utilisation de cette technique.



<b>I. Tableau des caractéristiques des éléments importants en RMN . . . . .</b>	<b>139</b>		
<b>II. Aspects pratiques de la RMN . . . . .</b>	<b>139</b>		
1. Création d'un champ magnétique tournant HF	140		
2. Schéma global de l'appareil de RMN . . . . .	140		
a. Aimant permanent . . . . .	140		
b. Sonde de réception . . . . .	141		
c. Sonde d'émission et de réception – Temps mort de bobine . . . . .	141		
3. Fonctionnement général - RMN pulsée . . . . .	141		
<b>III. Mesure des temps de relaxation . . . . .</b>	<b>141</b>		
1. Les différents pulses . . . . .	141		
2. Calibration . . . . .	141		
a. Généralités . . . . .	141		
b. Exemples de calibration . . . . .	142		
3. Écho solide . . . . .	143		
a. Description de la séquence de pulses . . . . .	143		
		b. Mesure sur les billes de latex . . . . .	143
		4. Mesure de temps de relaxation - $T_1$ . . . . .	144
		a. Inversion-récupération . . . . .	144
		b. Saturation-récupération . . . . .	145
		<b>IV. Mise au point de la méthode de mesure par CPMG</b>	<b>146</b>
		1. Généralités sur les acquisitions en RMN . . . . .	146
		2. Influence de la température . . . . .	146
		a. Mise à l'équilibre thermique . . . . .	146
		b. Absorption de l'énergie électromagnétique . . . . .	147
		3. Influence du paramètre inter-écho . . . . .	147
		a. Expérience initiale . . . . .	148
		b. Conséquence directe sur la température . . . . .	148
		c. Diffusion et paramètre inter-échos . . . . .	149
		d. Temps de relaxation $T_2$ : une fonction de $\tau$ . . . . .	151
		4. Conclusion sur la méthode de mesure . . . . .	151
		<b>Références . . . . .</b>	<b>153</b>

---

## Éléments de RMN

### I. Tableau des caractéristiques des éléments importants en RMN

Noyau	Spin	Abondance naturelle [%]	Sensibilité relative	Rapport gyromagnétique [ $10^7 \text{ rad.T}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ]	Fréquence de Larmor [MHz] ( $B_0 = 2.3488 \text{ T}$ )
$^1\text{H}$	1/2	99.985	1.00	26.7519	100.00
$^2\text{H}$	1	0.015	$9.65 \times 10^{-3}$	4.1066	15.351
$^3\text{H}$	1/2	—	1.21	28.5350	106.664
$^6\text{Li}$	1	7.42	$8.5 \times 10^{-3}$	3.9371	14.716
$^{10}\text{B}$	3	19.58	$1.99 \times 10^{-2}$	2.8747	10.746
$^{11}\text{B}$	3/2	80.42	0.17	8.5847	32.084
$^{12}\text{C}$	0	98.9	—	—	—
$^{13}\text{C}$	1/2	1.108	$1.59 \times 10^{-2}$	6.7283	25.144
$^{14}\text{N}$	1	99.63	$1.01 \times 10^{-3}$	1.9338	7.224
$^{15}\text{N}$	1/2	0.37	$1.04 \times 10^{-3}$	-2.7126	10.133
$^{16}\text{O}$	0	99.96	—	—	—
$^{17}\text{O}$	5/2	0.037	$2.91 \times 10^{-2}$	-3.6280	13.557
$^{19}\text{F}$	1/2	100	0.83	25.1815	94.077
$^{23}\text{Na}$	3/2	100	$9.25 \times 10^{-2}$	7.0704	26.451
$^{25}\text{Mg}$	5/2	10.13	$2.67 \times 10^{-3}$	-1.6389	6.1195
$^{29}\text{Si}$	1/2	4.70	$7.84 \times 10^{-3}$	-5.3190	19.865
$^{31}\text{P}$	1/2	100	$6.63 \times 10^{-2}$	10.8394	40.481
$^{39}\text{K}$	3/2	93.1	$5.08 \times 10^{-4}$	1.2499	4.667
$^{43}\text{Ca}$	7/2	0.145	$6.40 \times 10^{-3}$	-1.8028	6.728
$^{57}\text{Fe}$	1/2	2.19	$3.37 \times 10^{-5}$	0.8687	3.231
$^{59}\text{Co}$	7/2	100	0.28	6.3015	23.614
$^{119}\text{Sn}$	1/2	8.58	$5.18 \times 10^{-2}$	-10.0318	37.272
$^{133}\text{Cs}$	7/2	100	$4.74 \times 10^{-2}$	3.5339	13.117
$^{195}\text{Pt}$	1/2	33.8	$9.94 \times 10^{-3}$	5.8383	21.499

Tableau A.1 : Caractéristiques de quelques éléments importants en RMN.

### II. Aspects pratiques de la RMN

Dans cette section, nous passons en revue les aspects pratiques de la RMN : la conception de l'appareil et son utilisation. Ceci permettra par la suite de comprendre les paramètres importants de la mesure et les précautions qui doivent être prises.

Les mesures de relaxométrie RMN ont été effectuées sur le Bruker Minispeq de 19.65 MHz et le Maran d'Oxford Instrument de 19.5 Mhz.

## 1. Création d'un champ magnétique tournant HF

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, on interagit sur le système de spins avec un champ magnétique tournant à la fréquence de Larmor. Pour créer ce champ tournant de la manière la plus simple, on utilise la propriété de décomposition des polarisations : un champ magnétique linéaire homogène créé par une bobine alimentée en courant sinusoïdal peut se décomposer [Canet 02,p.53] en deux polarisations circulaires droite et gauche (voir figure A.1) :

$$B_1 \cos(\omega t) \vec{e}_x = \underbrace{\frac{B_1}{2} [\cos(\omega t) \vec{e}_x + \sin(\omega t) \vec{e}_y]}_{\text{Polarisation circulaire gauche } B_g} + \underbrace{\frac{B_1}{2} [\cos(\omega t) \vec{e}_x - \sin(\omega t) \vec{e}_y]}_{\text{Polarisation circulaire droite } B_d} \quad (\text{A.1})$$

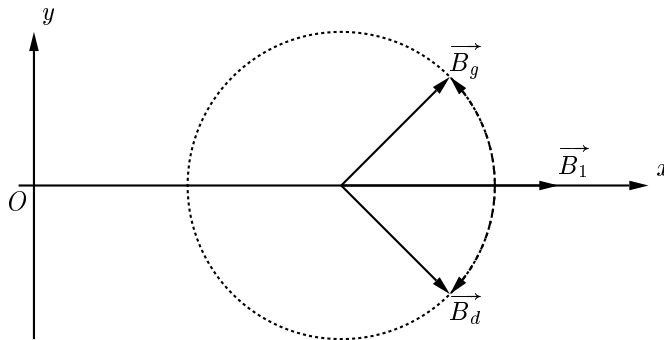


Figure A.1 : Décomposition du champ oscillant linéairement, en deux polarisations droite et gauche.

Ainsi en plaçant la bobine transversalement dans l'entrefer de deux aimants permanents et en l'alimentant par un courant sinusoïdal à la fréquence de Larmor, on obtient le système résonant et son excitation. Toutefois comme nous allons le voir, la création d'un courant d'une telle fréquence dans une bobine peut s'avérer complexe.

## 2. Schéma global de l'appareil de RMN

Le principe de fonctionnement d'un appareil de RMN fait appel à beaucoup de notions d'électronique, de traitement du signal et même de physique des ondes. Nombres de schémas plus ou moins détaillés du fonctionnement d'un appareil de RMN ont été traités dans la littérature [Cowan 97, Keeler 02, Abragam 61, Canet 02, Bloch 46b]. Selon l'époque, on verra apparaître de plus en plus de transistors puis des ordinateurs, mais le principe de fonctionnement n'a pratiquement pas changé en un demi-siècle<sup>1</sup>.

### a. Aimant permanent

Comme nous l'avons déjà stipulé, le champ magnétique statique  $\vec{B}_0$  peut être créé par un aimant permanent ou par une bobine. Toutefois l'aimant permanent n'est pas le seul constituant du système générateur de champ. En effet, on comprend bien que le système doit être accordé en fréquence : c'est à dire que le champ RF doit être à la fréquence de Larmor du proton (ou de l'élément à analyser) dans le champ  $\vec{B}_0$ . Ce réglage ne peut être fait définitivement à la conception de l'appareil puisque pour beaucoup de raisons le système évolue dans le temps (variation de température, usure des constituants, etc.). On doit donc s'assurer de cet accord relativement souvent et l'on doit corriger éventuellement le système<sup>2</sup>. Il est beaucoup plus simple de changer la valeur du champ magnétique que la fréquence du champ RF ; on ajoute donc des bobines supplémentaires autour des pièces polaires de l'aimant permanent, permettant ainsi de corriger la valeur du champ magnétique afin que le champ RF soit accordé à la fréquence du système.

<sup>1</sup>À noter toutefois des différences sur le principe de détection : hétérodyne ou homodyne [Petit 96].

<sup>2</sup>Ceci est fait de manière automatique chaque jour sur le *Minispec* Bruker.

### b. Sonde de réception

Pour mesurer l'aimantation transversale d'un échantillon placé au centre de la bobine, il suffit de mesurer le courant aux bornes de cette dernière. En effet, l'aimantation étant en précession autour du champ  $\vec{B}_0$ , elle produit une variation de flux au sein de la bobine, créant un courant induit. Ce courant est directement proportionnel à l'aimantation transversale<sup>1</sup> modulé par une sinusoïde de fréquence égale à celle de Larmor (approximativement). Par un processus de détection synchrone (on a le signal de référence puisqu'il s'agit de celui envoyé pour l'excitation), on remonte à l'aimantation transversale à une constante près ne dépendant que de la géométrie et la constitution du système.

### c. Sonde d'émission et de réception – Temps mort de bobine

Pour des raisons de confinement<sup>2</sup> on utilise la même bobine pour émettre et pour recevoir le signal provenant de l'échantillon. Ceci pose un problème dans le sens où il est nécessaire d'attendre entre l'instant où l'on arrête l'irradiation et l'instant où l'on veut mesurer l'aimantation de l'échantillon. Ce temps d'attente est appelé *temps mort de bobine* ou *receiver dead time*.

## 3. Fonctionnement général - RMN pulsée

Le principe de mesure que nous avons présenté jusqu'à maintenant, qui consiste à irradier le système de manière continue et à mesurer l'aimantation [Bloch 46a, Bloembergen 48, Abragam 61] n'est plus en vigueur actuellement. De nos jours, la RMN pulsée est utilisée majoritairement, elle consiste à manipuler les spins par des irradiations très brèves appelées « *pulses* ».

Toutefois, les notions de champs RF, temps mort de bobine et autres aspects pratiques restent valables. Nous utiliserons toutes ces notions dans la suite, lors de la mise au point de la technique de mesure par RMN adaptée aux études de cinétiques.

## III. Mesure des temps de relaxation

### 1. Les différents pulses

Les différents pulses pour coucher les spins sur les différents axes sont représentés sur la figure A.2.

### 2. Calibration

#### a. Généralités

Comme nous le verrons par la suite les mesures de RMN consistent en une succession de pulses et d'acquisitions. Ainsi il est évident que l'opérateur doit avoir une correspondance entre la durée d'application du champ RF et l'angle de pivotement. Pour cela, il faut étalonner l'appareil en effectuant une calibration des pulses [Keifer 99]. On effectue alors la séquence suivante (figure A.3) :

- le système est à l'équilibre,
- on envoie un pulse de durée  $t_p$  sur l'axe  $x$ ,
- on lit le signal sur l'axe  $y$ ,
- on réitère.

Il est évident que le signal obtenu en fonction de  $\tau$  est une sinusoïde. À l'aide de cette mesure on est capable de déterminer la durée des pulses ( $\frac{\pi}{2}$ ) et ( $\pi$ ). Toutefois, on remarquera qu'il est plus précis de déterminer la durée du pulse ( $\pi$ ) car il s'agit de l'annulation du sinus qui est plus précise que la détermination de son maximum. Dans la pratique, on estime la durée du pulse ( $\pi$ ) ; que l'on connaît approximativement puisque elle varie peu d'un échantillon à un autre. En revanche les pulses peuvent

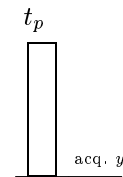


Figure A.3 : Séquence de calibration.

<sup>1</sup>On remarque qu'il n'est pas possible pour le moment de mesurer l'aimantation longitudinale.

<sup>2</sup>L'origine du confinement vient du fait que l'on recherche toujours à avoir un champ magnétique  $\vec{B}_0$  le plus homogène possible. Pour ce faire, l'entrefer doit être le plus petit possible ; et que l'énergie dépensée est proportionnelle à l'étendue du champ dans l'espace. Là encore, il y a nécessité d'utiliser un entrefer le plus petit possible.

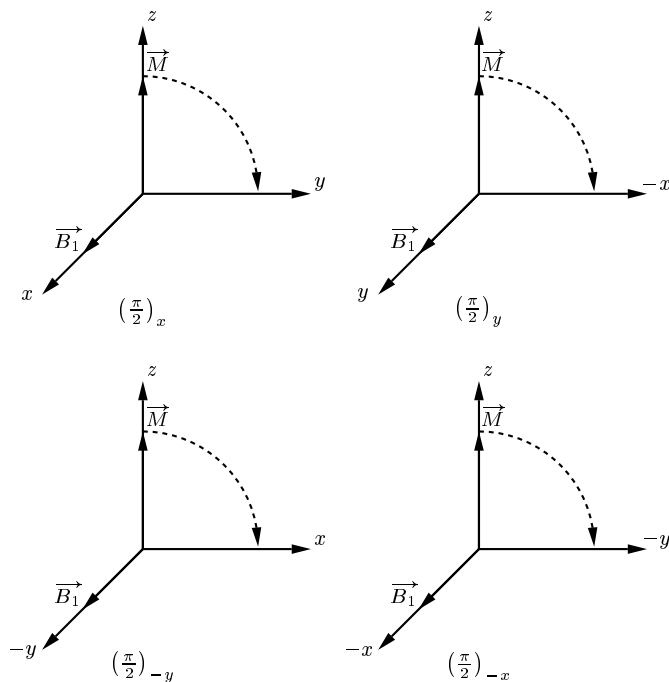


Figure A.2 : Les différentes impulsions  $(\frac{\pi}{2})$ .

être atténués en puissance afin d'augmenter leur sélectivité, et il faut tenir compte du changement de la valeur de  $\vec{B}_1(t)$ . Ensuite, on explore une gamme de durée de pulse au voisinage de la durée du pulse  $(\pi)$  : dans cette zone le sinus est quasiment linéaire. Une régression linéaire permet alors d'accéder à la valeur d'annulation de manière précise.

### b. Exemples de calibration

Nous avons représenté une courbe typique de calibration sur la figure A.4. Cependant avec les défauts de phase qui subsistent dans les appareils de RMN, il est souvent plus précis de mesurer le maximum de la courbe de calibration pour définir le pulse  $(\frac{\pi}{2})$  au lieu de prendre la moitié du pulse  $(\pi)$ .

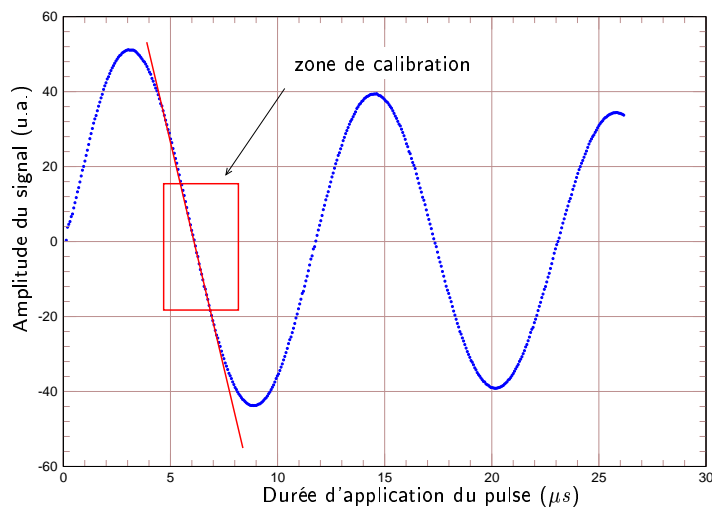


Figure A.4 : Courbe de calibration des pulses.

Néanmoins dans le cadre de cette étude, il n'a pas pu être déterminé laquelle de ces deux alternatives était la mieux adaptée, mais comme cela est expliqué lors de l'étude de la séquence CPMG, les mesures de temps de relaxation utilisent la plupart du temps des séquences qui corrigent les défauts de pulses, ou qui permettent à chaque mesure de vérifier la calibration des pulses.

On peut noter aussi une décroissance de l'amplitude des maxima, que l'on doit attribuer à la dispersion en fréquence engendrant un champ effectif ressenti par les spins  $\vec{B}_{\text{eff}}$ , différent de  $\vec{B}_1(t)$  [Keifer 99].

### 3. Écho solide

#### a. Description de la séquence de pulses

Parfois il peut s'avérer que le temps de relaxation du système soit trop court pour qu'il puisse être observé. En effet, le temps mort de bobine empêche l'acquisition de signaux immédiatement après l'envoi du pulse  $(\frac{\pi}{2})$  et de manière générale, on peut se demander si l'aimantation à l'origine est effectivement l'extrapolation à temps nul de la modélisation de la courbe de FID. Une technique issue de la RMN des solides permet de s'affranchir du temps mort de bobine. Il n'y a rien d'étonnant à ce que cette technique provienne de ce champ d'application de la RMN puisque de si courts temps de relaxation se rencontrent la plupart du temps pour des solides. Cette technique initialement appelée « *Zero Time Resolution* » est plus connue de nos jours sous le nom d'*écho solide* [Powles 63]. La séquence de pulses correspondante se trouve sur la figure A.5 et permet de retrouver l'évolution de l'aimantation au court du temps mort de bobine à l'aide d'un écho. Nous ne détaillerons pas la théorie à ce sujet, mais il est bon de connaître cette séquence de pulses pour l'élaboration d'une technique de mesure de systèmes complexes avec des phases solides protonées.

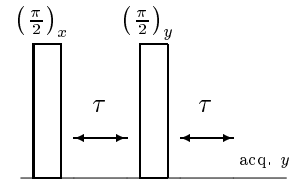


Figure A.5 : Séquence d'écho solide.

#### b. Mesure sur les billes de latex

Nous avons utilisé cette séquence de pulses afin de vérifier que le signal de FID n'était dû qu'au latex (figure A.6) dans l'exemple du premier chapitre page 21.

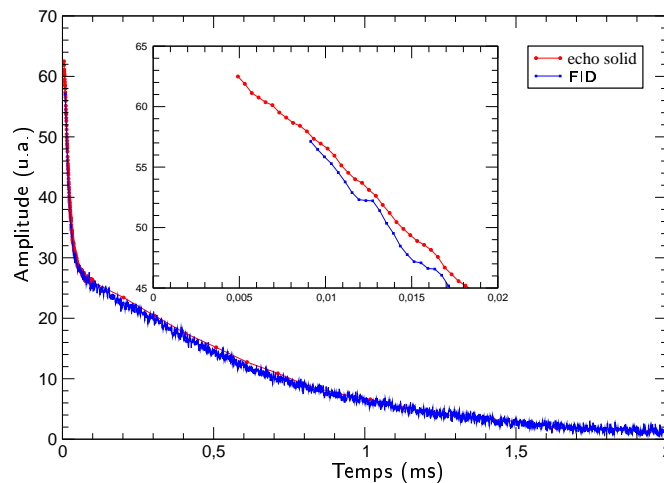


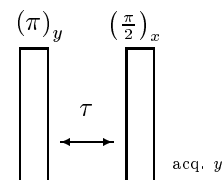
Figure A.6 : Écho solide sur une dispersion de latex dans l'eau



#### 4. Mesure de temps de relaxation - $T_1$

Nous détaillerons de manière succincte les méthodes de mesures du temps de relaxation  $T_1$ . Même si nous n'utiliserons pas ce temps de relaxation par la suite, il peut être nécessaire de connaître la valeur de ce dernier pour effectuer correctement les mesures du temps de relaxation  $T_2$ .

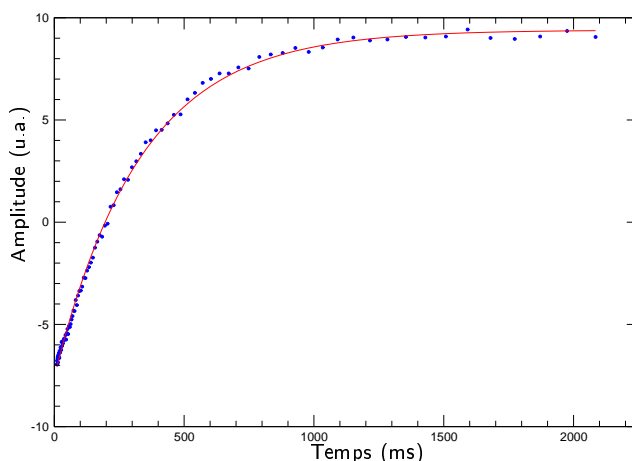
##### a. Inversion-récupération



Cette séquence consiste à inverser l'aimantation initialement à l'équilibre par une impulsion  $(\pi)$ , à attendre un temps  $\tau$  et à récupérer l'aimantation longitudinale sur un des axes<sup>1</sup> par une impulsion  $(\frac{\pi}{2})$ , ce qui constitue la *récupération*. En faisant varier le temps  $\tau$ , on peut ainsi décrire la courbe de retour à l'équilibre thermodynamique de l'aimantation. L'aimantation suit donc une loi du type :

**Figure A.7** : Séquence d'inversion récupération. 
$$M_z(\tau) = M_0 [1 - 2 \exp(-\tau/T_1)] \quad (\text{A.2})$$

Sur la figure A.7, nous avons représenté la séquence correspondant à l'inversion-récupération. Cette mesure est relativement longue car pour bien traiter le signal de RMN ultérieurement, il est évident qu'il faut beaucoup de points d'acquisition et, même en distribuant les points en progression géométrique dans le temps<sup>2</sup> (figure A.8), la mesure dure environ une dizaine de minutes pour des temps de relaxation de l'ordre de la centaine de millisecondes (il ne faut pas oublier qu'il faut, pour chaque point de mesure, attendre que le système soit retourné à l'équilibre, soit un temps d'attente  $5 T_1$ ).



**Figure A.8** : Mesure de temps de relaxation  $T_1$  sur une solution de latex.

Ceci constitue les deux principales raisons pour lesquelles nous n'avons pas utilisé ce type de méthode pour caractériser les systèmes étudiés :

- la durée de mesure est trop longue,
- le peu de points constituant la courbe de mesure, en comparaison avec d'autres méthodes de mesure, nous fait préférer un autre type de mesure.

Cette technique permet aussi de vérifier que l'impulsion  $(\pi)$  est correctement calibrée (on vérifie l'annulation du signal lors de l'impulsion d'inversion  $(\pi)_y$ ).

<sup>1</sup>On rappelle que l'on ne peut mesurer que dans le plan transverse.

<sup>2</sup>Ce qui « nourrit » la courbe sur le début et l'appauvrit sur la fin, ce qui est en accord avec le fait que l'information importante dans une exponentielle se situe au début.

## b. Saturation-récupération

Cette méthode de mesure se rapproche beaucoup de la précédente. Elle consiste à saturer le système par une impulsion  $(\frac{\pi}{2})_x$  à attendre une durée  $\tau$  puis à resaturer le système pour le mesurer dans le même temps et recommencer l'opération pour différentes valeurs de  $\tau$  (figure A.9). L'aimantation suit alors une loi du type :  $M_z(\tau_n) = M_0 [1 - \exp(-\tau_n/T_1)]$ .

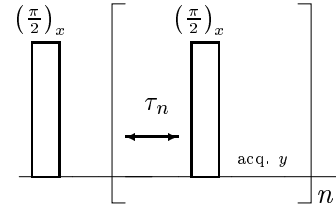


Figure A.9 : Séquence de saturation-récupération.

Cette technique a l'avantage de durer moins longtemps que la précédente. En effet dans le cas présent, il est inutile d'attendre que le système soit retourné à l'équilibre pour faire une nouvelle séquence, elles doivent même impérativement se succéder. Toutefois, on ne peut vérifier la calibration, car dans ce cas de figure il s'agit de la recherche d'un maximum, et il n'est pas possible de mesurer des temps de relaxation trop courts. En effet, afin de mesurer des temps courts, il sera nécessaire de réduire le temps  $\tau$  entre chaque séquence<sup>1</sup>. Or, lorsque l'on sature le système sans attendre un temps d'environ  $5T_2^*$  au minimum, il subsiste une aimantation transversale qui se retrouvera sur l'axe longitudinale après la saturation. Il est tout à fait possible de visualiser cet effet en réduisant le temps entre chaque séquence (figure A.10)

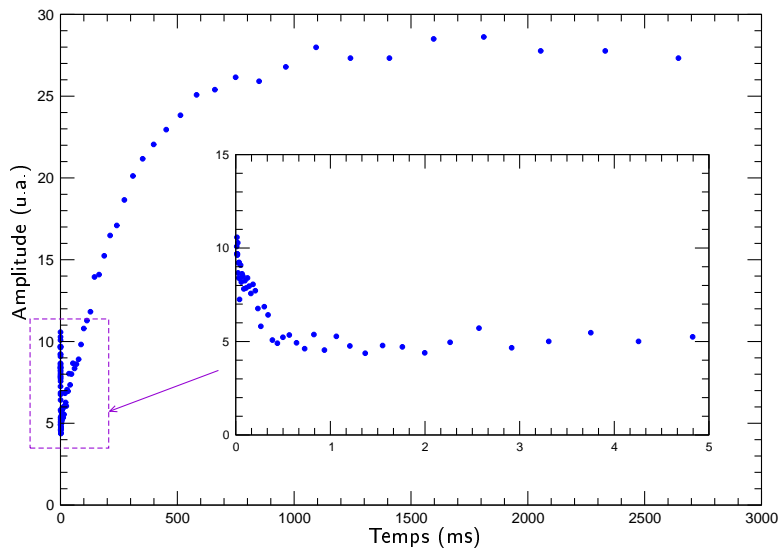


Figure A.10 : Mesure de  $T_1$  par saturation-récupération avec défauts

Cette démarche constitue un critère pour une bonne mesure par saturation-récupération : *le temps entre chaque séquence de saturation-récupération doit être suffisant pour que l'aimantation transversale ait totalement disparu*. Pour se faire, il suffit d'effectuer au préalable une FID pour caractériser cette durée minimale ( $5T_2^*$ ).

<sup>1</sup>Ou tout du moins le premier point si la distribution de ces derniers suit une distribution géométrique.

## IV. Mise au point de la méthode de mesure par CPMG

### 1. Généralités sur les acquisitions en RMN

Comme tout signal, les acquisitions en RMN sont soumises aux règles de statistique, à savoir que le bruit diminue relativement au signal, approximativement d'un facteur  $\sqrt{N}$  où  $N$  est le nombre d'acquisitions. Ainsi, il est toujours préférable de répéter les mesures un grand nombre de fois pour améliorer le rapport signal/bruit. Toutefois cela ne sera pas toujours possible dans le cas de notre étude puisque, dans l'optique de suivre une cinétique de synthèse, nous serons limités en temps d'acquisition. Cependant on fera quand même systématiquement quatre acquisitions successives pour chaque mesure ; ceci pour deux raisons :

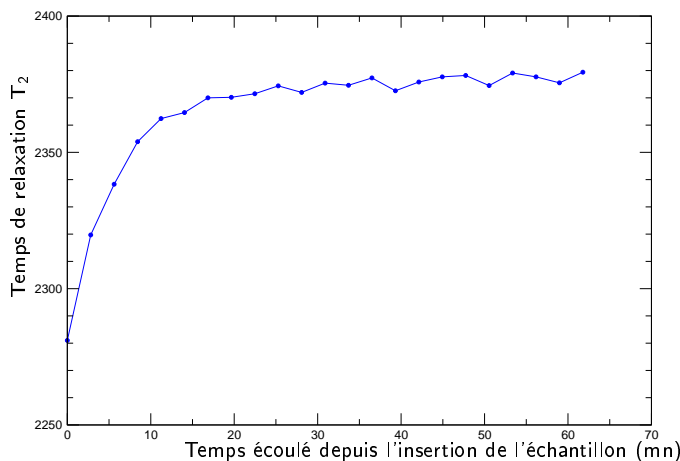
- cela augmentera bien sûr le rapport signal sur bruit d'un facteur 2,
- cela permet de corriger les défauts de phase par cyclage<sup>1</sup> [Canet 02, Keeler 02].

### 2. Influence de la température

Comme nous l'avons vu précédemment, les temps de relaxation dépendent de la température de l'échantillon. Dans cette section, nous allons voir comment ce paramètre varie lors de la mesure et selon la mise en œuvre expérimentale de la mesure.

#### a. Mise à l'équilibre thermique

L'échantillon placé dans l'appareil de RMN est régulé en température par un système de refroidissement à circulation d'eau<sup>2</sup>. Il était important de caractériser l'influence de la température, à commencer par la mise à l'équilibre thermodynamique de l'échantillon. Pour cela, nous avons mesuré le temps de relaxation en fonction du temps, à partir de l'instant où il a été placé dans l'appareil et jusqu'à ce qu'il soit considéré comme à l'équilibre thermique *i.e.* lorsque le temps de relaxation  $T_2$  ne varie plus (figure A.11).



**Figure A.11** : Évolution du temps de relaxation mesuré en fonction du temps écoulé depuis son insertion dans l'appareil de mesure. La température initiale était de 20 C et la température de consigne de 25 C.

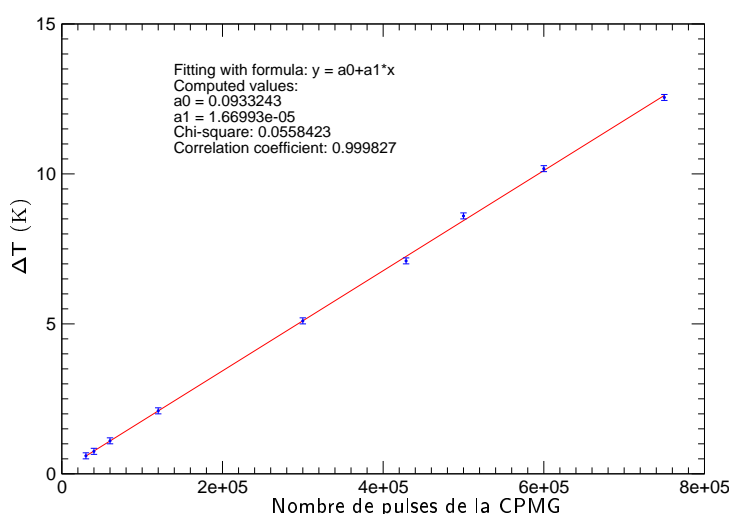
Nous avons déduit de ces résultats le temps approximatif de mise à l'équilibre thermique, temps qu'il sera par la suite nécessaire d'attendre avant d'effectuer toute mesure. En effet, on pourrait attribuer des variations de temps de relaxation à certains phénomènes alors qu'il ne s'agit que de l'équilibrage thermique de l'échantillon.

<sup>1</sup>Le cyclage de phase est une séquence de RMN effectuée en alternant les phases des pulses et d'acquisition de manière à corriger les défauts de phases.

<sup>2</sup>C'est le cas de notre étude mais ce dispositif est interchangeable, et l'on peut opter pour un refroidissement à l'éthylène-glycol si l'on désire descendre à des température inférieures à 0 C. On peut même aller jusqu'à utiliser une sonde cryostatique avec un refroidissement à l'azote permettant de descendre à très basse température.

### b. Absorption de l'énergie électromagnétique

Si la température influe sur la mesure, la mesure influe également sur la température. Lors de l'application du champ RF, il y a effectivement absorption de la part de l'échantillon qui se traduit par transition d'états de spin. Mais il n'en demeure pas moins que l'échantillon est constitué de matière qui interagit pour d'autres raisons physiques et absorbe donc une partie du rayonnement<sup>1</sup> [Bottomley 78, Deene 01, Deene 00]. Ceci a pour conséquence directe une augmentation de la température de l'échantillon. Toutefois ce phénomène est très peu perceptible car l'échantillon absorbe peu, le rayonnement est relativement faible et globalement de courte durée. Néanmoins, ceci n'est pas tout à fait vrai pour la séquence CPMG car le nombre de pulses envoyés peut être très grand, surtout si l'on accumule et/ou si le temps de relaxation est grand et le paramètre inter-échos de courte durée. On remarque alors une augmentation de la température en fonction du nombre de pulses envoyés (figure A.12).



**Figure A.12** : Variation de la température en fonction du nombre de pulses envoyés lors de la séquence CPMG. Étude effectuée sur de l'eau thermalisée à 25 C.

On conclue de ces expériences qu'il faut prendre garde, lors des mesures, au nombre total de pulses envoyés pour chaque séquence et attendre suffisamment entre chaque mesure que l'échantillon se thermalise à nouveau, afin d'éviter un échauffement de l'échantillon engendrant un biais systématique.

### 3. Influence du paramètre inter-écho

Le temps inter-échos (noté  $\tau$ ) est un paramètre important de la mesure de  $T_2$  par la séquence CPMG. À tel point que le programme d'automatisation des mesures, mis au point par nos soins sur le Bruker *Minispec*, ne prend comme paramètres choisis par l'utilisateur que le temps de relaxation approximatif et le paramètre inter-échos. Il en déduit ainsi le nombre d'échos nécessaires pour remplir une fenêtre<sup>2</sup> de mesure équivalente à  $6T_2$  et le nombre de *dummy echoes*<sup>3</sup>. Le temps de relaxation peut varier en fonction du paramètre inter-échos utilisé, pour différentes raisons que nous allons détailler.

Par ailleurs, on peut se demander ce qu'il en est du fait que différents protons d'une même molécule n'aient pas le même temps de relaxation (tableau I.2 page 15 avec le cas de l'éthanol). On montre

<sup>1</sup>Et de toute façon le temps de relaxation traduit le retour à l'équilibre thermique du système de spin, ces derniers transférant de l'énergie au système. Ceci reste toutefois négligeable.

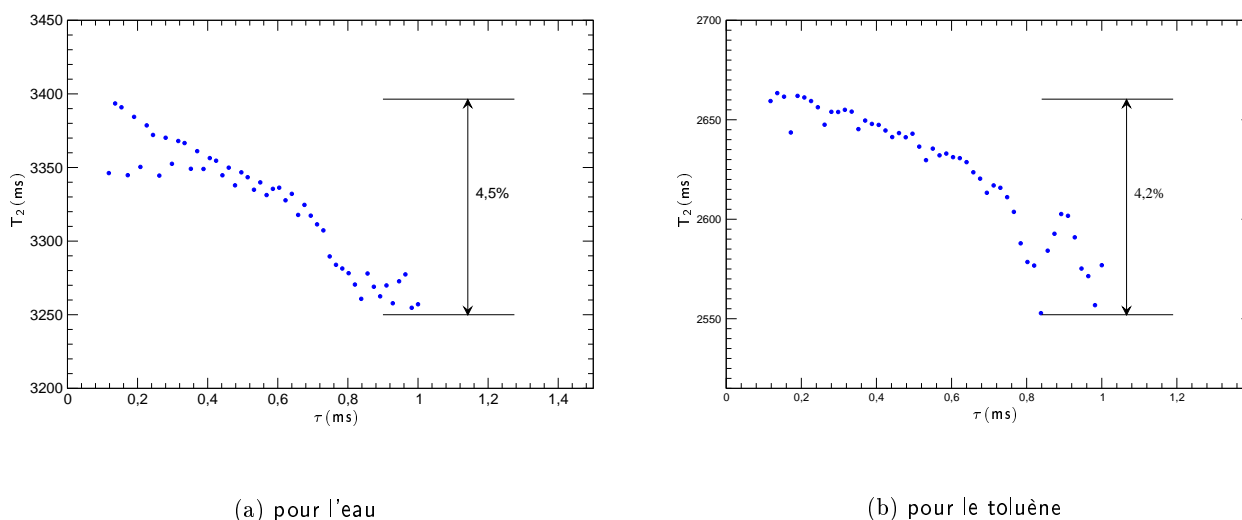
<sup>2</sup>Cette fenêtre de mesure peut être ajustable mais elle doit être d'une durée supérieure ou égale à  $5T_2$  pour pouvoir traiter correctement le signal de RMN.

<sup>3</sup>dummy echoes = échos fantômes : ce sont des échos que l'on forme (car, rappelons-le, nous y sommes obligés) mais dont on ne fait pas l'acquisition pour des raisons de stockage limité des données d'acquisition ; ce cas ne se présente que très rarement.

qu'en bas-champ, ils sont vus comme un seul système homogène. À la différence du haut-champ où un spectre à deux dimensions ( $\delta$  ppm et  $2n\tau$ ) peut être effectué pour résoudre les deux temps. Dans le cadre de la relaxométrie, la détection impose la résolution des temps au traitement analytique, mais ce ne peut être le cas pour les protons d'une même molécule. Nous verrons dans les chapitres suivants que l'on ne peut mesurer qu'un seul temps de relaxation pour une même molécule.

### a. Expérience initiale

Nous avons effectué le tracé du temps de relaxation obtenu par un fit monoexponentiel de plusieurs substances (figure A.13).



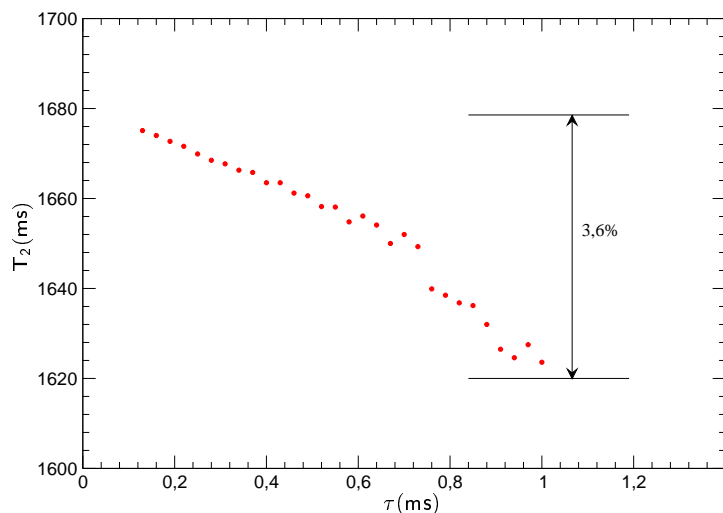
**Figure A.13** : Temps de relaxation de l'eau et du toluène en fonction du paramètre inter-échos  $\tau$ . Atténuation des pulses à 15 dB et 15 mn d'attente entre chaque mesure.

On remarque alors un comportement qui tend à prouver la variation du temps de relaxation mesuré et la valeur du paramètre inter-échos utilisé pour la séquence CPMG. Nous allons tenter d'expliquer ces variations qui ont différentes origines.

### b. Conséquence directe sur la température

Comme nous l'avons vu précédemment, le nombre de pulses envoyés influe sur la température de l'échantillon. Même si l'on attend entre chaque mesure, cela peut ne pas suffire car l'échantillon s'échauffe **pendant** la mesure. Ceci se retrouve sur le début de la courbe : la fenêtre de mesure est constante pour chacune des mesures donc lorsque le temps inter-échos diminue le nombre de pulses envoyés augmente. De surcroît, ils sont de plus en plus rapprochés ce qui a tendance à favoriser l'élévation de la température (figure A.14).

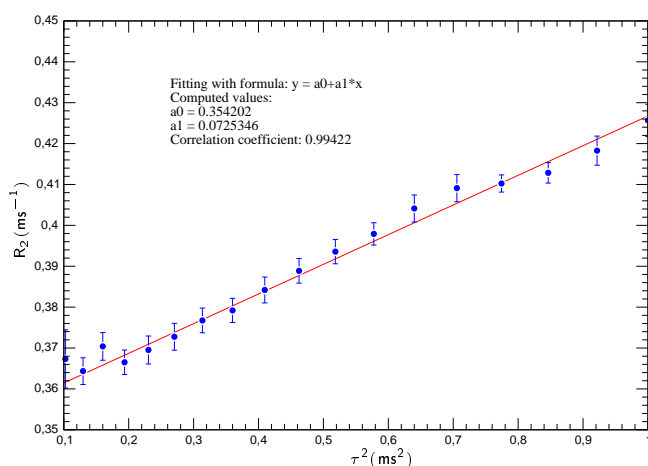
Il ne faut pas perdre de vue qu'en diminuant l'échantillonnage de l'acquisition, on perd de l'information. Comme la mesure du temps de relaxation est relative on peut, moyennant l'assurance de rester dans les barres d'erreurs, diminuer sciemment le paramètre inter-échos, au détriment d'un biais sur le temps de relaxation par augmentation de la température, dans le seul but d'obtenir des informations sur le début de l'exponentielle (ce qui concerne les temps courts qui sont, pour la suite de notre étude, une source d'informations importante).



**Figure A.14** : Augmentation du temps de relaxation lorsque  $\tau$  diminue pour l'éthanol.

### c. Diffusion et paramètre inter-échos

Comme nous l'avons vu pour les précédentes séquences de pulses permettant de mesurer le temps de relaxation spin-spin, les phénomènes de diffusion jouent un rôle important pour cette mesure. La séquence CPMG permet, en itérant systématiquement les échos, de s'affranchir des phénomènes de diffusion. Ceci ne vaut qu'à la condition que le temps inter-échos soit très petit devant le temps caractéristique de diffusion des protons dans l'échantillon par rapport au gradient de champ. On peut remarquer une décroissance du temps de relaxation effectivement mesuré lorsque le temps inter-échos devient trop grand (figure A.15).



**Figure A.15** : Variation de  $R_2 = 1/T_2$  en fonction de  $\tau^2$ , la relation 1.47 prévoit une loi affine lorsque le paramètre inter-échos n'est pas suffisamment court (ici  $\tau > 0.45\text{ms}$ ) pour pallier aux phénomènes diffusifs. L'ordonnée à l'origine correspond au temps de relaxation spin-spin  $T_2 = 2800\text{ms}$  (diminution par rapport à la valeur théorique  $3600\text{ms}$  due à la présence d'oxygène (influence paramagnétique [Abragam 61])).

Le coefficient directeur de la droite de la figure A.15 s'écrit en vertu de 1.47 :

$$\alpha_{\text{diff}} = \frac{1}{3} D \gamma^2 \left( \vec{\nabla} B_0 \right)^2 \quad (\text{A.3})$$

Les phénomènes diffusifs deviennent non-négligeables lorsque leur temps caractéristique (relation 1.47 page 24) sont comparables :  $T_2^\dagger \simeq T_2$ . Autrement dit, dans notre exemple de l'eau, pour des valeurs de  $\tau$  supérieures à  $0.25\text{ms}$ . C'est que l'on peut observer sur la figure A.15.

Étant donné la géométrie de l'entrefer, en considérant un repère cylindrique d'axe  $O_z$ , l'axe de révolution des pièces polaires de l'aimant permanent, il est tout à fait naturel de supposer que l'inhomogénéité du champ  $\vec{B}_0$  est uniquement radiale. Ainsi le gradient de champ s'écrit :

$$\vec{\nabla} B_0 = \overrightarrow{\text{grad}} B_0 = \frac{\partial B_0}{\partial r} \vec{e}_r \quad (\text{A.4})$$

Connaissant  $\gamma \Delta H$  la dispersion caractéristique en fréquence obtenue avec l'estimation du temps caractéristique de FID, on peut exprimer avec les précédents résultats la distance caractéristique d'inhomogénéité :

$$\left( \gamma \vec{\nabla} B_0 \right)^2 \simeq \gamma^2 \left( \frac{\Delta B_0}{R} \right)^2 \simeq \frac{1}{R^2 T_{2,FID}^{\dagger 2}} \quad (\text{A.5})$$

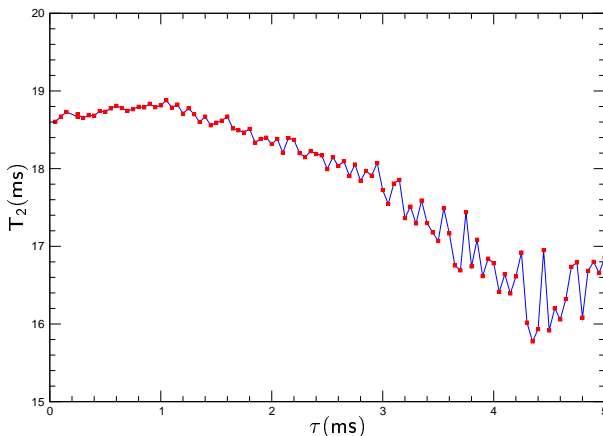
On peut déduire de ces considérations la distance caractéristique d'étendue du gradient de champ, en prenant à 25°C le coefficient d'autodiffusion de l'eau  $D = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $T_{2,FID}^{\dagger} \simeq 1,1 \text{ ms}$  obtenue par la FID et  $\alpha = 0,0725346 \cdot 10^6 \text{ s}^{-3}$  obtenu par la mesure de  $T_2$  pour de l'eau (figure A.15) :

$$R \simeq \frac{1}{T_{2,FID}^{\dagger}} \sqrt{\frac{D}{3 \alpha_{\text{diff}}}} \simeq 0,088 \text{ mm} \quad (\text{A.6})$$

Ceci dans le cas d'une modélisation de l'élargissement spectral par une lorentzienne [Abragam 61]. Dans le cas d'une modélisation par une gaussienne [Powles 63], on aboutit à

$$R \simeq \frac{2^{3/2}}{T_{2,FID}^{\dagger}} \sqrt{\frac{D}{3 \alpha_{\text{diff}}}} \simeq 0,25 \text{ mm} \quad (\text{A.7})$$

La valeur de  $R$  obtenue est en accord avec la géométrie de l'appareil (les tubes échantillons faisant 10 mm de diamètre). L'erreur provient surtout de l'étude de la figure A.15 et du fait que l'on suppose le gradient de champ comme constant (indépendant de  $r$ ) ce qui dans la réalité à toutes les chances d'être faux. Il n'en demeure pas moins que cette étude prouve bien la dépendance de  $T_2$  avec  $\tau$  lorsque les phénomènes diffusifs sont prépondérants. On peut aussi remarquer que pour des substances à faible coefficient d'auto-diffusion la décroissance du temps  $T_2$  mesuré survient bien évidemment pour de plus grandes valeurs du paramètre inter-échos (figure A.16). Mais un simple calcul d'ordre de grandeur indique que le temps inter-échos limite pour les phénomènes de diffusion est 100 fois plus grand que dans le cas de l'eau ( $D_{\text{glycérol}} = 1,72 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). L'observation de la figure A.16 mène à penser que d'autres effets sont à l'origine de la décroissance de  $T_2$  en fonction de  $\tau$ .



**Figure A.16** : Diminution du temps de relaxation mesuré pour le glycérol, due à l'influence des phénomènes diffusifs survenant pour de trop grandes valeurs du paramètre inter-échos. Dans le cas du glycérol, le coefficient d'auto-diffusion étant plus faible que celui de l'eau les valeurs du paramètre inter-échos pour lesquelles la décroissance du temps de relaxation mesuré est significative, est bien plus grande que dans le cas de l'eau. Les résultats expérimentaux ne corroborent pas cette modélisation : d'autres phénomènes sont mis en jeu.

#### d. Temps de relaxation $T_2$ : une fonction de $\tau$

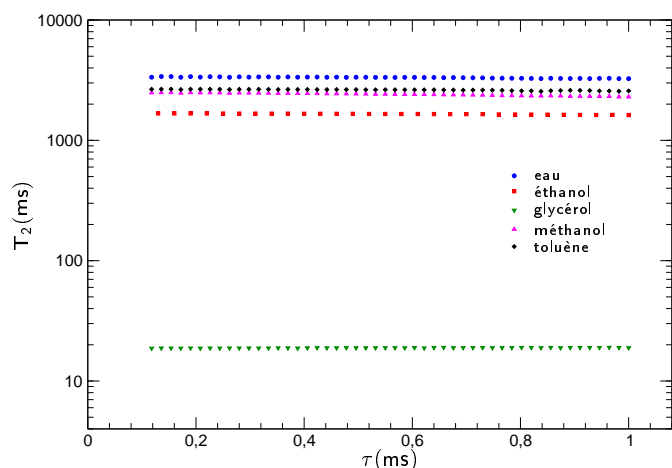
Dans la théorie, le temps de relaxation est une fonction du paramètre inter-échos, nous traitons ce point dans le premier chapitre. Toutefois on peut s'assurer de la quasi-constance de la valeur de  $T_2$  dans notre gamme de mesure. De cette manière, on peut s'assurer que les barres d'erreurs correspondant à l'écart-type de plusieurs mesures faites dans une gamme de temps inter-échos, sont exemptes de phénomènes de diffusion et d'échauffement par irradiation.

#### 4. Conclusion sur la méthode de mesure

Pour effectuer une mesure qui soit la moins influencée par tous ces artefacts que nous venons de passer en revue, il faut donc s'assurer que :

- 🕒 le temps d'attente entre chaque mesure est suffisant pour un retour à l'équilibre thermique si les conditions de l'expérience le permettent et le justifient,
- 🌡️ il n'y a pas d'élévation de température durant la mesure même ou pour les mesures successives,
- 🔊 le temps inter-échos est suffisamment court pour négliger les phénomènes de diffusion entre chaque écho,
- 👉 l'irradiation lors de la mesure ne provoque pas d'élévation de température de l'échantillon.

Toutes ces précautions sont intimement liées et il est très facile de les respecter dès lors que le temps de relaxation est court et que l'on n'est pas limité en temps. En revanche, il faut veiller à toujours les respecter lors de l'étude de l'évolution d'une cinétique de synthèse chimique : les temps de relaxation sont relativement longs et les mesures doivent s'enchaîner pour avoir une certaine résolution temporelle. Il faut aussi garder à l'esprit que les mesures en relaxométrie sont relatives et qu'en tout état de cause les barres d'erreurs sont absolument nécessaires. Sur la figure A.17, on retrouve les mesures des précédentes solutions sur un même graphe, ceci permet de voir que effectivement ces mesures restent relativement bonnes et stables en fonction de  $\tau$ .



**Figure A.17** : Représentation relative des temps de relaxation de différents corps simples.

Quant aux barres d'erreur, la plupart du temps, l'incertitude dépend surtout du paramètre inter-échos. Ainsi, on construit la barre d'erreur sur l'écart-type des temps de relaxation obtenus avec plusieurs valeurs de  $\tau$  respectant les critères précédemment cités. Bien entendu ceci n'est valable qu'à la condition d'avoir une mono-exponentielle.



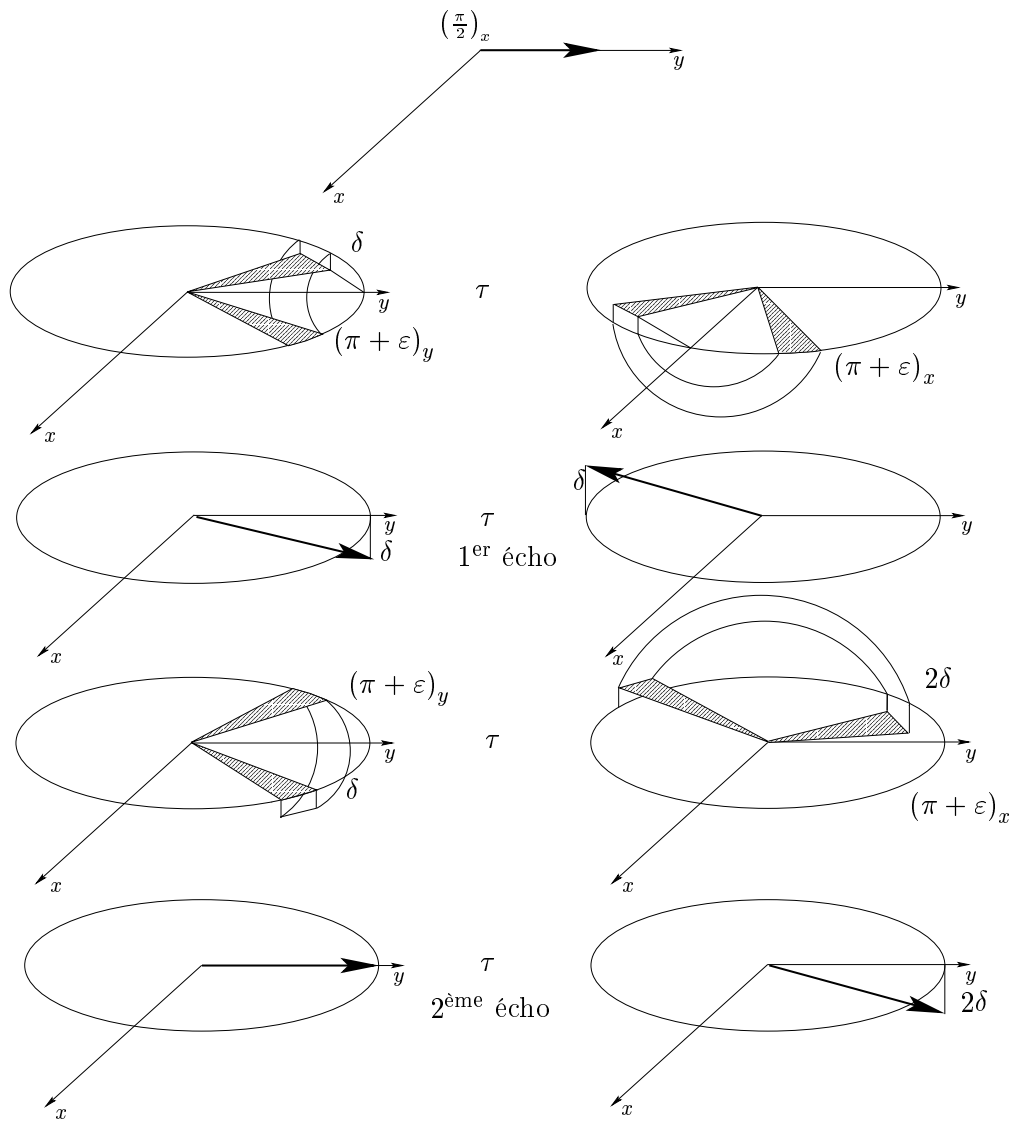


Figure A.18 : Séquence CPMG : correction des défauts de pulses.

## Références

- [Abragam 61] A. ABRAGAM. *Principles of nuclear magnetism*. Oxford University Press, 1961. ISBN 0 19 852014 X.
- [Bloch 46a] F. BLOCH. Nuclear Induction. *Physical Review*, vol. 70, no. 7-8, pages 460–474, 1946.
- [Bloch 46b] F. BLOCH, W. W. HANSEN ET M. PACKARD. The Nuclear Induction Experiment. *Physical Review*, vol. 70, no. 7-8, pages 474–485, 1946.
- [Bloembergen 48] N. BLOEMBERGEN, E. M. PURCELL ET R. V. POUND. Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption. *Physical Review*, vol. 73, no. 7, pages 679–712, 1948.
- [Bottomley 78] P. A. BOTTOMLEY ET E. R. ANDREW. RF magnetic field penetration, phase shift and power dissipation in biological tissue : implications for NMR imaging. *Phys Med Biol*, vol. 23, no. 4, pages 630–43, Jul 1978.
- [Canet 02] D. CANET, J.C. BOUBEL ET E. CANET SOULAS. *La RMN Concepts, méthodes et applications 2<sup>ème</sup> édition*. Dunod, 2002. ISBN 2 10 005256 X.
- [Cowan 97] B. COWAN. *Nuclear Magnetic Resonance and Relaxation*. Cambridge University Press, 1997. ISBN 0 521 30393 1.
- [Deene 00] Y. DE DEENE, C. DE WAGTER, W. DE NEVE ET E. ACHTEN. Artefacts in multi-echo T2 imaging for high-precision gel dosimetry : I. Analysis and compensation of eddy currents. *Phys Med Biol*, vol. 45, no. 7, pages 1807–1823, Jul 2000.
- [Deene 01] Y. DE DEENE ET C. DE WAGTER. Artefacts in multi-echo T2 imaging for high-precision gel dosimetry : III. Effects of temperature drift during scanning. *Phys Med Biol*, vol. 46, no. 10, pages 2697–2711, Oct 2001.
- [Keeler 02] J. KEELER, *Understanding NMR Spectroscopy*. University of Cambridge, Department of Chemistry, 2002. Disponible sur : <http://www-keeler.ch.cam.ac.uk/lectures/>.
- [Keifer 99] P. A. KEIFER. 90° Pulse Width Calibrations : How to Read a Pulse Width Array. *Concepts in Magnetic Resonance*, vol. 11, no. 3, pages 165–180, 1999.
- [Petit 96] D PETIT, *Le spectromètre de résonance magnétique nucléaire*. École Polytechnique, 1996. Disponible sur : <http://www.cbs.cnrs.fr/MAJ/FORMATIONS/COURS/RMN/cours/petit/Petit.html>.
- [Powles 63] J G POWLES ET J H STRANGE. Zero Time Resolution Nuclear Magnetic Resonance Transient in Solids. *Proceedings of the Physical Society*, vol. 82, no. 1, page 6, July 1963.

<b>I. Transformée en Z et Transformée de Laplace . . .</b>	<b>155</b>	4. Généralisation . . . . .	157
1. Introduction . . . . .	155		
2. Remarques complémentaires . . . . .	155	<b>III. Les prédicteurs linéaires . . . . .</b>	<b>158</b>
a. Le signal de RMN : la transformée en Z de l'amplitude $A_R$ . . . . .	155	1. Introduction et définitions . . . . .	158
b. Impossibilité de résolution par transfor- mée en Z inverse . . . . .	156	2. Application aux propriétés du signal . . . . .	159
		3. Analogie avec les approximants de Padé . . . . .	160
<b>II. Les approximants de Padé . . . . .</b>	<b>156</b>	<b>IV. Tableaux de résultats des exemples du chapitre 2</b>	<b>161</b>
1. Introduction et notations . . . . .	156		
2. Les approximants de type-Padé . . . . .	157	<b>Références . . . . .</b>	<b>164</b>
3. Les approximants de Padé . . . . .	157		

---

# Compléments sur la transformée en Z et les approximants de Padé

## I. Transformée en Z et Transformée de Laplace

### 1. Introduction

Soit  $\mathcal{L}[x_a(s)]$  la transformée de Laplace d'un signal analogique  $x_a(t)$  :

$$\mathcal{L}[x_a(s)] = \int_{-\infty}^{+\infty} x_a(t) e^{-s t} dt \quad (\text{B.1})$$

Si le signal  $x_a(t)$  est échantillonné périodiquement avec une période  $\Delta t$  et conformément au théorème d'échantillonnage, on peut le représenter par  $x_e(t) = x_a(t) e(t)$  avec  $e(t) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \delta(t - k \Delta t)$  ( $\delta(x)$  étant un Dirac). La transformée de Laplace du signal échantillonné est donc donnée par :

$$\begin{aligned} \mathcal{L}[x_e(s)] &= \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} x_a(t) \delta(t - k \Delta t) e^{-s t} dt = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} x_a(t) \delta(t - k \Delta t) e^{-s t} dt \\ &= \sum_{k=-\infty}^{+\infty} x_a(k \Delta t) e^{-k s \Delta t} \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

La transformée de Laplace d'un signal échantillonné est la transformée en Z du signal numérique correspondant évaluée pour  $z = \exp(s \Delta t)$

$$Z[x_a(k \Delta t)] \Big|_{z=e^{s \Delta t}} = \mathcal{L}[x_e(t)] \quad (\text{B.3})$$

### 2. Remarques complémentaires

#### a. Le signal de RMN : la transformée en Z de l'amplitude $A_R$

L'idée d'utiliser la transformée en Z pour résoudre ce problème aurait pu être poussée un peu plus loin avec certaines hypothèses supplémentaires. Supposons que la distribution  $A_R$  soit uniformément répartie, *i.e.* :

$$A_R(R) = \sum_{k=0}^{+\infty} A_R(k) \delta(R - k \Delta_R) \quad (\text{B.4})$$

Cela ne pose pas de problème, la discrétisation de  $A_R$  est libre de choix en général. Alors l'expression du signal  $M(t)$  devient en utilisant la propriété B.3

$$M(t) = M_0 \int_0^{+\infty} A_R(R) \exp(-R t) dR = \sum_{k=0}^{+\infty} A_R(k) e^{(-k t \Delta_R)} \quad (\text{B.5})$$

Donc  $M(t)$  apparaît comme la transformée en Z de  $A_R$  avec le changement de variable  $z = e^{(-t \Delta_R)}$ . De plus cela justifie l'intuition qui consiste à rechercher une distribution de temps de relaxation avec ce type de grille.

**b. Impossibilité de résolution par transformée en  $Z$  inverse**

La transformée en  $Z$  inverse de  $Z[x(k)] = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} x(k) z^k$  a pour expression [Kunt 99,p.47]

$$x(k) = \frac{1}{2\pi} \oint_{\Gamma} X(z) z^{k-1} dz \tag{B.6}$$

Deux problèmes cruciaux empêchent de poursuivre dans cette voie :

- il est impossible d'évaluer la transformée  $Z$  en tout point puisque ce sont nos données et elles sont discrètes,
- la relation  $z = e^{(-t \Delta R)}$  sur le plan complexe n'est pas biunivoque, bien que cela soit contournable par un choix judicieux des solutions obtenues (*i.e.* solutions physiquement acceptables et en accord avec la particularité finie du signal). La recherche logarithmique des solutions se justifie par le passage par  $\exp(-t \Delta R)$  [Bertero 91a, Bertero 91b].

## II. Les approximants de Padé

### 1. Introduction et notations

On considère la série formelle suivante

$$f(z) = \sum_{n \geq 0} c_n z^n \text{ avec } z \in \mathbb{C} \tag{B.7}$$

où  $f$  désigne la somme de cette série si elle converge, ou son prolongement analytique ou encore la série elle-même. Soit  $c$  une fonctionnelle linéaire ; qui agit toujours sur la variable notée  $x$  ; définie sur l'espace des polynômes par  $c : \mathbb{C}[x] \rightarrow \mathbb{C}$  telle que  $c(x^i) = c_i$ . Ainsi formellement, on a :

$$\frac{1}{1 - xt} = \sum_{n \geq 0} x^n t^n, \text{ et } f(t) = c\left(\frac{1}{1 - xt}\right) \tag{B.8}$$

On considère  $n$  points arbitraires distincts  $x_1, x_2, \dots, x_n$  et on pose

$$v(x) = \prod_{1 \leq i \leq n} (x - x_i) \tag{B.9}$$

On établit alors le théorème suivant, avec les notations précédentes :

**Théorème : 1** Soit  $R(x)$  le polynôme d'interpolation de  $\frac{1}{1 - xt}$  aux zéros de  $v(x)$ , à  $t$  fixe, soit

$$w(t) = c\left(\frac{v(x) - v(t)}{x - t}\right) \tag{B.10}$$

soit  $\tilde{v}(t) = t^n v(1/t)$  et soit  $\tilde{w}(t) = t^{n-1} v(1/t)$ , on a alors

$$\begin{cases} c(R(x)) &= \frac{\tilde{w}(t)}{\tilde{v}(t)} \\ f(t) - c(R(x)) &= \frac{t^n}{\tilde{v}(t)} c\left(\frac{v(x)}{1 - xt}\right) \end{cases} \tag{B.11}$$

## 2. Les approximants de type-Padé

Soit  $Q$  un polynôme arbitraire de degré  $n$ , tel que  $Q(0) \neq 0$ . Soit  $P$  la somme partielle de degré  $n-1$  de  $fQ$ , alors  $P/Q$  est appelé l'approximant de type-Padé de  $f$  noté  $[n-1/n]_f$ , avec  $Q$  comme dénominateur. On a dans ce cas le développement suivant

$$f(t) - \frac{P(t)}{Q(t)} = O(t^n) \text{ pour } t \rightarrow 0 \quad (\text{B.12})$$

Sous de telles conditions,  $P$  existe et est unique. Si on pose  $\tilde{Q}(t) = t^n Q(1/t)$  et  $\tilde{P}(t) = t^{n-1} P(1/t)$ , le théorème précédent induit [Draux 80,p.189] :

$$\tilde{P}(t) = c \left( \frac{\tilde{Q}(x) - \tilde{Q}(t)}{x-t} \right) \quad (\text{B.13})$$

## 3. Les approximants de Padé

Le théorème précédent donne :

$$\begin{aligned} f(t) - c(R(x)) &= \frac{t^n}{\tilde{v}(t)} c \left( \frac{v(x)}{1-xt} \right) \\ &= \frac{t^n}{\tilde{v}(t)} c \left( v(x) \prod_{k \geq 0} x^k t^k \right) \\ &= \frac{1}{\tilde{v}(t)} \prod_{k \geq 0} c(v(x) x^k) t^{n+k} \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

Ainsi, si  $c(x^i v(x)) = 0$  on a pour  $t \rightarrow 0$ .

$$\forall i \in \{0, 1, \dots, n-1\}, f(t) - c(R(x)) = \frac{t^{2n}}{\tilde{v}(t)} c \left( \frac{x^n v(x)}{1-xt} \right) = O(t^{2n}) \quad (\text{B.15})$$

$c(R(x))$  est alors appelé l'approximant de Padé  $[n-1/n]_f$ . La condition d'existence peut aussi s'écrire

$$\begin{vmatrix} c_0 & \cdots & c_{n-1} \\ \vdots & & \vdots \\ c_{n-1} & \cdots & c_{2n-2} \end{vmatrix} \neq 0 \quad (\text{B.16})$$

Lorsque la condition d'existence est remplie, l'approximant de Padé est unique.

## 4. Généralisation

On cherche deux polynômes  $P$  (de degré  $p$ ) et  $Q$  (de degré  $q$ ) tels que

$$f(t) - \frac{P(t)}{Q(t)} = O(t^{p+q+1}) \text{ pour } t \rightarrow 0. \quad (\text{B.17})$$

Les polynômes  $P$  et  $Q$  ont alors pour expressions

$$\begin{cases} P(t) = a_0 + a_1 t + \cdots + a_p t^p = \sum_{k=0}^p a_k t^k \\ Q(t) = 1 + b_1 t + \cdots + b_q t^q = 1 + \sum_{k=1}^q b_k t^k \end{cases} \quad (\text{B.18})$$

On a donc pour  $t \rightarrow 0$

$$(1 + b_1 t + \cdots + b_q t^q) f(t) - (a_0 + a_1 t + \cdots + a_p t^p) = O(t^{p+q+1}) \quad (\text{B.19})$$

Ceci nous fournit le système suivant pour déterminer  $P$  et  $Q$  [Draux 80,p.186]

$$\left\{ \begin{array}{l} c_0 = a_0 \\ c_1 + b_1 c_0 = a_1 \\ \vdots \\ c_p + b_1 c_{p-1} + \cdots + b_p c_0 = a_p \\ c_{p+1} + b_1 c_p + \cdots + b_{p+1} c_0 = 0 \\ c_{p+2} + b_1 c_{p+1} + \cdots + b_{p+2} c_0 = 0 \\ \vdots \\ c_{p+q} + b_1 c_{p+q-1} + \cdots + b_q c_p = 0 \end{array} \right. \quad (\text{B.20})$$

et, avec la convention  $c_i = 0$  si  $i < 0$ , la condition d'existence s'écrit :

$$\begin{vmatrix} c_p & \cdots & c_{p-q+1} \\ \vdots & & \vdots \\ c_{p+q-1} & \cdots & c_p \end{vmatrix} \neq 0 \quad (\text{B.21})$$

Lorsque la condition d'existence est remplie, l'approximant de Padé est unique. Dans le cas où  $p = m + q$  ( $m \geq -1$ ), on a

$$f(z) = \sum_{n \geq 0} c_n z^n = \sum_{n=0}^m c_n z^n + \sum_{n \geq m+1} c_n z^n = \sum_{n=0}^m c_n z^n + z^{m+1} \underbrace{\sum_{n \geq 0} c_{m+1+n} z^n}_{\equiv f_m(z)} \quad (\text{B.22})$$

et par unicité de l'approximant de Padé, on a :

$$[m + q/q]_f(t) = \sum_{n=0}^m c_n z^n + z^{m+1} [q - 1/q]_{f_m}(t) \quad (\text{B.23})$$

### III. Les prédicteurs linéaires

#### 1. Introduction et définitions

Il est possible d'utiliser des prédicteurs linéaires (*linear predictor*) [Makhoul 75] et leurs propriétés lorsqu'ils sont appliqués à des fonctions de type exponentiel. Littéralement, ces outils servent à déterminer linéairement les points suivant et précédant une série de points [Nielsen 00]. Si l'on note ces prédicteurs par  $f_k$  pour le pré-prédicteur (forward) et  $b_k$  pour le post-prédicteur (backward), nous avons les définitions suivantes pour des prédicteurs d'ordre  $q$  :

$$\forall q \geq N_e \quad \text{et} \quad \forall k \geq q \quad \left\{ \begin{array}{l} y_k = \sum_{i=1}^q f_i y_{k-i} \\ y_k = \sum_{i=1}^q b_i y_{k+i} \end{array} \right. \quad (\text{B.24})$$

En utilisant ces relations pour  $k \in \llbracket 0; p \rrbracket$  et en notant la matrice de prédiction suivante

$$\mathbf{Y} = \begin{bmatrix} y_0 & y_1 & \cdots & y_q \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ y_p & y_{p+1} & \cdots & y_{p+q} \end{bmatrix} \quad (\text{B.25})$$

Les relations B.24 s'écrivent alors matriciellement en utilisant la notation  $\mathbf{Y}_{:,i:j}$  pour la matrice extraite de  $\mathbf{Y}$  constituée des colonnes  $i$  à  $j$  :

$$\begin{cases} \mathbf{Y}_{:,2:K+1} \mathbf{b} \simeq \mathbf{Y}_{:,1} \\ \mathbf{Y}_{:,1:K} \mathbf{f} \simeq \mathbf{Y}_{:,K+1} \end{cases} \quad (\text{B.26})$$

où  $p$  et  $q$  doivent vérifier la relation  $p + q + 1 < N_p$  en regard de la construction de la matrice de prédiction B.25. On introduit aussi les vecteurs suivants

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} A_0 \\ A_1 \\ \vdots \\ A_{N_e} \end{bmatrix}, \quad \boldsymbol{\xi}^i = \begin{bmatrix} 1 \\ \xi_1^i \\ \vdots \\ \xi_{N_e}^i \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad \boldsymbol{\Xi}^i = \text{diag}(\boldsymbol{\xi}^i) \quad (\text{B.27})$$

On peut écrire  $y_k = \mathbf{A}^\top \boldsymbol{\xi}^k$  dans ce cas on a

$$\mathbf{Y}_{:,j+1} = \begin{bmatrix} \mathbf{A}^\top \boldsymbol{\xi}^{j+1} \\ \vdots \\ \mathbf{A}^\top \boldsymbol{\xi}^{j+q} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{A}^\top \boldsymbol{\Xi}^1 \\ \vdots \\ \mathbf{A}^\top \boldsymbol{\Xi}^q \end{bmatrix} \boldsymbol{\xi}^j = \boldsymbol{\Gamma} \boldsymbol{\xi}^j \quad (\text{B.28})$$

ou encore

$$\mathbf{Y} = \boldsymbol{\Gamma} \begin{bmatrix} \boldsymbol{\xi}^0 & \cdots & \boldsymbol{\xi}^p \end{bmatrix} = \boldsymbol{\Gamma} \boldsymbol{\mathcal{G}} \quad (\text{B.29})$$

## 2. Application aux propriétés du signal

En injectant les propriétés du pré-prédicteur dans l'expression supposée des  $y_k$  :

$$y(t_k) = y_k = \sum_{i=0}^{N_e} A_i \exp(-R_i t_k) = \sum_{i=0}^{N_e} A_i \xi_i^k \quad (\text{B.30})$$

on obtient alors l'égalité suivante

$$\sum_{i=0}^{N_e} A_i \xi_i^k \stackrel{\text{B.30}}{=} y_k \stackrel{\text{B.24}}{=} \sum_{j=1}^q b_j y_{k+j} = \sum_{j=1}^q b_j \left( \sum_{i=0}^{N_e} A_i \xi_i^{k+j} \right) = \sum_{i=0}^{N_e} A_i \xi_i^k \left( \sum_{j=1}^q b_j \xi_i^j \right) \quad (\text{B.31})$$

valable pour tout  $k \in \llbracket 1; N_p - q \rrbracket$  ce qui implique que les  $\xi_i$  sont les racines du polynôme

$$P_b(\xi) = 1 - \sum_{j=1}^q b_j \xi^j = 1 - b_1 \xi - \cdots - b_q \xi^q \quad (\text{B.32})$$

Par un même raisonnement, on montre que les  $\xi_i$  sont aussi les racines du polynôme

$$P_f(\xi) = P_b(\xi^{-1}) \quad (\text{B.33})$$

La détermination des coefficients  $b_k$  ou  $f_k$  et celle des racines des polynômes correspondant permet de remonter aux temps de relaxation.



### 3. Analogie avec les approximants de Padé

On peut remarquer que l'utilisation des prédicteurs est une utilisation partielle des approximants de Padé. En effet, reprenons le système B.20

$$\left\{ \begin{array}{l} c_0 = a_0 \\ c_1 + b_1 c_0 = a_1 \\ \vdots \\ c_p + b_1 c_{p-1} + \cdots + b_p c_0 = a_p \\ c_{p+1} + b_1 c_p + \cdots + b_{p+1} c_0 = 0 \\ c_{p+2} + b_1 c_{p+1} + \cdots + b_{p+2} c_0 = 0 \\ \vdots \\ c_{p+q} + b_1 c_{p+q-1} + \cdots + b_q c_p = 0 \end{array} \right. \quad (\text{B.34})$$

On peut l'écrire sous forme matricielle simplifiée si l'on suppose que  $p = q - 1$

$$\begin{bmatrix} c_0 & & & & & \\ c_1 & c_0 & & & & \\ \vdots & & \ddots & & & \\ c_p & \cdots & \cdots & c_0 & & \\ c_{p+1} & c_p & \cdots & c_1 & c_0 & \\ \vdots & & & \vdots & & \\ c_{p+q} & c_{p+q-1} & \cdots & c_{p+1} & c_p & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ b_1 \\ \vdots \\ b_p \\ b_{p+1} \\ \vdots \\ b_q \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_p \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{B.35})$$

que l'on peut séparer en deux sous-systèmes. Écrit avec des matrices par blocs, le système ci-dessus devient

$$\left[ \begin{array}{ccc} \begin{bmatrix} c_0 & & & \\ c_1 & c_0 & & \\ \vdots & & \ddots & \\ c_p & \cdots & \cdots & c_0 \end{bmatrix} & & 0 \\ & & \begin{bmatrix} c_p & \cdots & c_0 \\ c_{p+1} & \cdots & c_1 \\ \vdots & & \vdots \\ c_{p+q-1} & \cdots & c_p \end{bmatrix} \end{array} \right] \begin{bmatrix} 1 \\ b_1 \\ \vdots \\ b_p \\ -b_1 \\ -b_2 \\ \vdots \\ -b_q \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_p \\ c_{p+1} \\ c_{p+2} \\ \vdots \\ c_{p+q} \end{bmatrix} \quad (\text{B.36})$$

La condition d'existence B.21 apparaît ici alors très clairement en regard du sous-système décrit par la matrice par bloc

$$\begin{bmatrix} c_p & \cdots & c_0 \\ c_{p+1} & \cdots & c_1 \\ \vdots & & \vdots \\ c_{p+q-1} & \cdots & c_p \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -b_1 \\ -b_2 \\ \vdots \\ -b_q \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{p+1} \\ c_{p+2} \\ \vdots \\ c_{p+q} \end{bmatrix} \quad (\text{B.37})$$

Les coefficients  $c_i$  étant les  $y_i$  de notre étude, on remarque alors que le vecteur  $(-b_q, \dots, -b_1)$  constitue alors le pré-prédicteur défini par B.26 (noté par  $f_i$  dans la section précédente).

En effet dans le cas de l'utilisation des approximants de Padé, les solutions sont recherchées dans les racines du polynômes  $Q(z) = 1 + b_1 z + \cdots + b_q z^q$ . Or le pré-prédicteur  $f$  définit le polynôme  $P_f(z) = 1 - f_1 z - \cdots - f_q z^q$  que les  $\xi_i$  annule. On en déduit finalement

$$Q(z^{-1}) = P_f(z^{-1}) = P_b(z) \quad (\text{B.38})$$

On retrouve bien des résultats cohérents : l'annulation du polynôme de Padé  $Q$  tel qu'il a été défini est équivalente à l'annulation du polynôme  $P_f$  (relation B.33). Il y a donc équivalence des deux méthodes (égalité des polynômes  $P_f$  et  $Q$ ) dans le cas où  $p = q - 1$ . Il n'a pas été jugé indispensable de montrer cette équivalence des deux méthodes pour des systèmes surdéterminés ( $p = m + q$  avec ( $q \leq -1$ )). Cette équivalence est apparue clairement lors de cette étude au cours de l'écriture des systèmes à résoudre, il paraissait intéressant de la mentionner à titre indicatif.

## IV. Tableaux de résultats des exemples du chapitre 2

Degré $q$	$T_2$	$R_2$	Amplitude
$q = 3$	99.49167	0.01005109	$1.002719 \pm 1.038868 \cdot 10^{-8}$
	9.991388	0.1000862	$0.9950196 \pm 1.023873 \cdot 10^{-7}$
	0.9999885	1.000011	$1.002131 \pm 2.655680 \cdot 10^{-7}$
$C^{te} = 4.149030 \cdot 10^{-4} \pm 4.929948 \cdot 10^{-10}$ $\chi^2 = 8.36835 \cdot 10^{-5}$ Matrice de covariance $\begin{bmatrix} 1.03 \cdot 10^{-8} & -1.90 \cdot 10^{-8} & 1.13 \cdot 10^{-8} & -1.22 \cdot 10^{-9} \\ -1.90 \cdot 10^{-8} & 1.02 \cdot 10^{-7} & -1.00 \cdot 10^{-7} & 1.41 \cdot 10^{-9} \\ 1.13 \cdot 10^{-8} & -1.00 \cdot 10^{-7} & 2.65 \cdot 10^{-7} & -7.91 \cdot 10^{-10} \\ -1.22 \cdot 10^{-9} & 1.41 \cdot 10^{-9} & -7.91 \cdot 10^{-10} & 4.93 \cdot 10^{-10} \end{bmatrix}$			

**Tableau B.1** : Résultats de l'algorithme de Prony sur un signal composé de 3 exponentielles bruité à  $10^{-7}$  (relation II.39 page 59).

Degré $q$	$T_2$	$R_2$	Amplitude
$q = 2$	17.44208	$5.733262 \cdot 10^{-2}$	$2.302451 \pm 2.134037 \cdot 10^{-3}$
	0.9656909	1.035528	$0.4333348 \pm 2.017920 \cdot 10^{-2}$
	$C^{te} = 0.1006523 \pm 2.201831 \cdot 10^{-5}$ $\chi^2 = 20.7949$ Matrice de covariance $\begin{bmatrix} 2.13 \cdot 10^{-3} & -2.98 \cdot 10^{-3} & -4.84 \cdot 10^{-5} \\ -2.98 \cdot 10^{-3} & 2.01 \cdot 10^{-2} & 3.66 \cdot 10^{-5} \\ -4.84 \cdot 10^{-5} & 3.66 \cdot 10^{-5} & 2.20 \cdot 10^{-5} \end{bmatrix}$		
$q = 3$	23.35976	0.04280866	$2.062516 \pm 2.244384 \cdot 10^{-3}$
	1.105304	0.9047286	$0.7853684 \pm 0.01713134$
	$C^{te} = 8.864724 \cdot 10^{-2} \pm 3.219544 \cdot 10^{-5}$ $\chi^2 = 7.43787$ Matrice de covariance $\begin{bmatrix} 2.24 \cdot 10^{-3} & -2.72 \cdot 10^{-3} & -6.95 \cdot 10^{-5} \\ -2.72 \cdot 10^{-3} & 1.71 \cdot 10^{-2} & 4.59 \cdot 10^{-5} \\ -6.95 \cdot 10^{-5} & 4.59 \cdot 10^{-5} & 3.22 \cdot 10^{-5} \end{bmatrix}$		
$q = 30$	100.1609	$9.983934 \cdot 10^{-3}$	$0.9998435 \pm 3.137898 \cdot 10^{-8}$
	0.9845511	1.015691	$0.9966758 \pm 1.233407 \cdot 10^{-6}$
	9.945785	0.1005451	$1.005857 \pm 3.165315 \cdot 10^{-7}$
$C^{te} = -1.693280 \cdot 10^{-4} \pm 1.503652 \cdot 10^{-9}$ $\chi^2 = 0.00102307$ Matrice de covariance $\begin{bmatrix} 3.13 \cdot 10^{-8} & 3.99 \cdot 10^{-8} & -5.78 \cdot 10^{-8} & -3.72 \cdot 10^{-9} \\ 3.99 \cdot 10^{-8} & 1.23 \cdot 10^{-6} & -3.63 \cdot 10^{-7} & -2.80 \cdot 10^{-9} \\ -5.78 \cdot 10^{-8} & -3.63 \cdot 10^{-7} & 3.16 \cdot 10^{-7} & 4.35 \cdot 10^{-9} \\ -3.72 \cdot 10^{-9} & -2.80 \cdot 10^{-9} & 4.35 \cdot 10^{-9} & 1.50 \cdot 10^{-9} \end{bmatrix}$			

**Tableau B.2** : Résultats de l'algorithme de Prony sur un signal composé de 3 exponentielles bruité à  $10^{-3}$  et pour différents degré  $q$  (relation II.39).

Intensité du bruit	Degré $q$	$T_2$	$R_2$	Amplitude
$10^{-7}$	$q = 20$	99.99997	0.01000000	$1.000000 \pm 2.913681 \cdot 10^{-16}$
		9.999994	0.1000001	$0.9999999 \pm 2.284950 \cdot 10^{-15}$
		0.09999877	10.00012	$0.9999999 \pm 1.141487 \cdot 10^{-14}$
		$C^{te} = 1.729039 \cdot 10^{-8} \pm 1.425377 \cdot 10^{-17}$ $\chi^2 = 9.72961 \cdot 10^{-12}$ Matrice de covariance $\begin{bmatrix} 2.91 \cdot 10^{-16} & -4.74 \cdot 10^{-16} & 2.18 \cdot 10^{-16} & -3.49 \cdot 10^{-17} \\ -4.74 \cdot 10^{-16} & 2.28 \cdot 10^{-15} & -1.84 \cdot 10^{-15} & 3.60 \cdot 10^{-17} \\ 2.18 \cdot 10^{-16} & -1.84 \cdot 10^{-15} & 1.14 \cdot 10^{-14} & -1.53 \cdot 10^{-17} \\ -3.49 \cdot 10^{-17} & 3.60 \cdot 10^{-17} & -1.53 \cdot 10^{-17} & 1.42 \cdot 10^{-17} \end{bmatrix}$		
$10^{-3}$	$q = 280$	100.3359	$9.966520 \cdot 10^{-3}$	$1.002379 \pm 1.195432 \cdot 10^{-5}$
		11.02574	0.09069687	$0.8059503 \pm 1.352016 \cdot 10^{-4}$
		1.756416	0.5693412	$0.8190389 \pm 4.140433 \cdot 10^{-4}$
		$C^{te} = -6.018661 \cdot 10^{-4} \pm 5.364423 \cdot 10^{-7}$ $\chi^2 = 0.361942$ Matrice de covariance $\begin{bmatrix} 1.19 \cdot 10^{-5} & -2.42 \cdot 10^{-5} & 1.86 \cdot 10^{-5} & -1.37 \cdot 10^{-6} \\ -2.42 \cdot 10^{-5} & 1.35 \cdot 10^{-4} & -1.63 \cdot 10^{-4} & 1.79 \cdot 10^{-6} \\ 1.86 \cdot 10^{-5} & -1.63 \cdot 10^{-4} & 4.14 \cdot 10^{-4} & -1.28 \cdot 10^{-6} \\ -1.37 \cdot 10^{-6} & 1.79 \cdot 10^{-6} & -1.28 \cdot 10^{-6} & 5.36 \cdot 10^{-7} \end{bmatrix}$		

**Tableau B.3** : Résultats de l'algorithme de Z-Padé/SVD sur un signal composé de 3 exponentielles (relation II.39 page 59), on augmente le degré  $q$  pour résoudre lorsque l'intensité du bruit augmente.

Degré $q$	$T_2$	$R_2$	Amplitude
$q = 2000$	$6.262954 \cdot 10^2$	$1.596691 \cdot 10^{-3}$	$7.869244 \pm 7.459808 \cdot 10^{-2}$
	4.684520.10	$2.134691 \cdot 10^{-2}$	$3.853555.10 \pm 3.799197 \cdot 10^{-1}$
	$1.590381 \cdot 10^2$	$6.287801 \cdot 10^{-3}$	$2.397920.10 \pm 2.078299 \cdot 10^{-1}$
	1.363564.10	$7.333725 \cdot 10^{-2}$	$3.980827 \pm 3.310384 \cdot 10^{-1}$
	$C^{te} = -1.944907 \cdot 10^{-1} \pm 7.767292 \cdot 10^{-3}$ $\chi^2 = 6238.49$ Matrice de covariance $\begin{bmatrix} 7.45 \cdot 10^{-2} & 1.10 \cdot 10^{-1} & -1.13 \cdot 10^{-1} & -6.17 \cdot 10^{-2} & -2.30 \cdot 10^{-2} \\ 1.10 \cdot 10^{-1} & 3.79 \cdot 10^{-1} & -2.41 \cdot 10^{-1} & -2.97 \cdot 10^{-1} & -2.98 \cdot 10^{-2} \\ -1.13 \cdot 10^{-1} & -2.41 \cdot 10^{-1} & 2.07 \cdot 10^{-1} & 1.48 \cdot 10^{-1} & 3.22 \cdot 10^{-2} \\ -6.17 \cdot 10^{-2} & -2.97 \cdot 10^{-1} & 1.48 \cdot 10^{-1} & 3.31 \cdot 10^{-1} & 1.63 \cdot 10^{-2} \\ -2.30 \cdot 10^{-2} & -2.98 \cdot 10^{-2} & 3.22 \cdot 10^{-2} & 1.63 \cdot 10^{-2} & 7.76 \cdot 10^{-3} \end{bmatrix}$		

**Tableau B.4** : Résultats de l'algorithme Z-Padé/SVD de degré 2000 sur l'exemple de la page 53

Signal	Paramètres	Intensité du bruit			
		$10^{-8}$	$10^{-6}$	$10^{-4}$	$10^{-2}$
$s_2$	$\tau_1$	0.099997012712	0.099701749680	0.075022916133	0.318414676928
	$A_1$	0.122133882963	0.121502592385	0.073980480652	0.317104436451
	$\tau_2$	0.999884450332	0.988612153815	0.540912282871	—
	$A_2$	0.204046689291	0.204680796281	0.252501290394	—
$s_3$	$\tau_1$	0.098974425868	0.101573188087	0.097832635361	—
	$A_1$	0.116906172393	0.126956445350	0.118371325910	—
	$\tau_2$	0.227333990447	—	—	0.761214048806
	$A_2$	0.021924889632	—	—	0.612482385484
	$\tau_3$	2.742656035918	2.438349652195	2.093581494107	—
	$A_3$	0.487950333741	0.499816063587	0.508316291788	—
$s_4$	$\tau_1$	0.100116622296	0.101743413265	0.096112778090	—
	$A_1$	0.122626974533	0.127878990360	0.115205267411	—
	$\tau_2$	1.535066649874	4.445194952695	3.551722679937	1.877175420744
	$A_2$	0.429230722492	0.898976035489	0.911505567227	1.006393053497
	$\tau_3$	—	—	—	—
	$A_3$	—	—	—	—
	$\tau_3$	—	—	—	—
	$A_4$	—	—	—	—

**Tableau B.5 :** Résultats de l’algorithme de Prony sur l’exemple décrit dans le tableau II.1 page 65. Dans certaines cellules, le symbole « — » est utilisé lorsque le nombre de racines acceptables n’est pas égal au nombre d’exponentielles simulées.

Signal	Paramètres	Intensité du bruit			
		$10^{-8}$	$10^{-6}$	$10^{-4}$	$10^{-2}$
$s_2$	$q$	5	5	25	100
	$\tau_1$	0.100000037434	0.100003748841	0.100014139093	0.102588052471
	$A_1$	0.100000019475	0.100001952594	0.100046108530	0.102081092972
	$\tau_2$	1.000000172457	1.000017287484	1.000281119447	1.012679616626
	$A_2$	0.199999980905	0.199998086510	0.199973500974	0.198346665215
$s_3$	$q$	5	5	25	100
	$\tau_1$	0.099999945011	0.100026788947	0.099983492607	0.648874687667
	$A_1$	0.099999554424	0.099934095765	0.100096352671	0.232203006886
	$\tau_2$	0.999993848014	1.004802411067	1.000556796957	—
	$A_2$	0.19999733745	0.200833593938	0.199965502266	—
	$\tau_3$	9.999970394212	10.045393216631	10.000859674725	9.139450163176
$A_3$	0.300000505256	0.299341337472	0.299981086457	0.319317038966	
$s_4$	$q$	25	50	150	300
	$\tau_1$	0.100000065649	0.100003003427	0.102757893415	—
	$A_1$	0.099997778791	0.100111588615	0.098418087697	—
	$\tau_2$	1.000016260103	1.000226899277	1.030415114239	1.915102172095
	$A_2$	0.200008446299	0.199961167102	0.207630076595	0.409371482185
	$\tau_3$	10.001279415551	10.031551747782	11.087569764616	—
	$A_3$	0.300016846761	0.300723033172	0.310449065002	—
	$\tau_4$	100.009289627233	100.308449095609	107.154811513554	65.663391647570
$A_4$	0.399980512318	0.399392992242	0.385414955114	0.511447786480	

**Tableau B.6 :** Résultats de l’algorithme Z-Padé/SVD sur l’exemple décrit dans le tableau II.1 page 65. Le degré des approximations de Padé  $q$  est choisi pour l’une des valeurs pour laquelle le nombre d’exponentiels est trouvé (sans avoir l’assurance que ce soit la valeur minimum). De plus lorsqu’une composante n’est pas trouvée, nous nous sommes assurés que l’augmentation du degré  $q$  est sans influence.

## Références

- [Bertero 91a] M. BERTERO ET E.R. PIKE. Exponential-sampling method for the Laplace and other dilationally invariant transforms : I. Singular-system analysis. *Inverse Problems*, vol. 7, pages 1–20, 1991.
- [Bertero 91b] M. BERTERO ET E.R. PIKE. Exponential-sampling method for the Laplace and other dilationally invariant transforms : II. Examples in photon correlation spectroscopy and Fraunhofer diffraction. *Inverse Problems*, vol. 7, pages 21–41, 1991.
- [Draux 80] ANDRÉ DRAUX. Approximants of Exponential Type General Orthogonal Polynomials. *Lecture Notes in Mathematics, Padé Approximation and its Applications Amsterdam 1980, Proceedings*, vol. 888, page 185, 1980.
- [Kunt 99] M. KUNT. *Traitement numérique des signaux (TE volume XX)*. Traitement numérique des signaux. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1999. ISBN : 2-88074-352-4.
- [Makhoul 75] J. MAKHOUL. *Linear prediction : A tutorial review*, volume 63. Proc. of the IEEE, Nov 1975.
- [Nielsen 00] H. B. NIELSEN. Multi-Exponential Fitting of Low-Field  $^1\text{H}$  NMR Data. Rapport technique, Department of Mathematical Modelling, DTU, 2000. Report IMM-REP-2000-03.



# Table des figures

## CHAPITRE I

<b>Éléments de Résonance Magnétique Nucléaire</b>	<b>6</b>
I.1 Schéma de la précession d'un moment magnétique plongé dans un champ magnétique uniforme.	8
I.2 Champ $B_1$ tournant autour de $B_0$ à la pulsation $\omega$	9
I.3 Induction effective	10
I.4 Transition induite entre deux états de spins.	10
I.5 Mesure de FID de l'eau avec le Bruker <i>Minispec</i> .	17
I.6 Dispersion des spins en fréquence : décohérence.	17
I.7 Schéma du basculement de l'aimantation	18
I.8 Séquence de pulses : notations	19
I.9 Séquence d'inversion récupération.	19
I.10 Signal de FID pour une dispersion de bille de Latex dans l'eau (75% de latex en masse).	20
I.11 Rapport des aimantations du latex et de l'eau en fonction de leur rapport massique	21
I.12 Écho de spin.	22
I.13 Séquence de Hahn.	22
I.14 Séquence de Carr-Purcell.	22
I.15 Échos de spin avec la méthode CPMG	23
I.16 Courbe représentative de $1/T_2$ ( $\tau_{CP}$ ) pour un système biphasique simple	28
I.17 Résultats expérimentaux de l'étude du mélange eau-éthanol à différent pH en fonction de l'interpulse $\tau_{CP}$ [Williams 98]	29
I.18 Ondulations superposées à la courbe de relaxation	30
I.19 Ondulations superposées à la courbe de relaxation avec échos fantômes	31
I.20 Étude stochastique des échanges sur l'exemple d'un système triphasique	33
I.21 Taux de relaxation $R_1 = 1/T_1$ pour des mélanges binaires eau-alcool primaire	37
I.22 Taux de relaxation $R_2 = 1/T_2$ pour des mélanges binaires eau-alcool primaire	39
I.23 Viscosité des mélanges binaires eau-alcool primaire	39
I.24 Taux de relaxation $R_2 = 1/T_2$ pour des mélanges binaires eau-glycérol et eau-éthylène glycol	40
I.25 Viscosité des mélanges binaires eau-glycérol et eau-éthylène glycol	40

## CHAPITRE II

<b>Inversion de la transformée de Laplace numérique</b>	<b>44</b>
II.1 Exemple de distribution de temps de relaxation simulée avec 10000 points, composée d'une rampe et d'une gaussienne.	47

II.2	Influence de la définition de la grille sur la convergence de CONTIN . . . . .	50
II.3	Influence du bruit sur la résolution de CONTIN . . . . .	51
II.4	Amélioration de la résolution de CONTIN par augmentation du nombre points sur la grille . . . . .	51
II.5	Distribution des temps de relaxation obtenue par CONTIN . . . . .	52
II.6	Signal de mesure expérimental (pétrole brut lourd) avec une fenêtre de mesure trop petite . . . . .	53
II.7	Distributions des temps de relaxation du signal figure II.6 . . . . .	53
II.8	Influence du paramètre de régularisation de CONTIN . . . . .	54
II.9	Comparaison entre modélisation par l'algorithme de Prony et la simulation . . . . .	60
II.10	Résultat de CONTIN sur le test de l'algorithme de Prony . . . . .	60
II.11	Valeurs singulières pour l'amplitude du bruit simulé $\varepsilon = 10^{-3}$ pour différents valeurs de $q$ . . . . .	63
II.12	Valeurs singulières pour $q = 50$ pour différents valeurs de bruit ( $\varepsilon$ ) . . . . .	63
II.13	Racines du polynôme $P_f(z)$ de degré 50 et 500 . . . . .	64
II.14	Résidus du fit obtenu par la SVD sur l'exemple de la page 53 . . . . .	65
II.15	Distribution quasi-continue obtenue avec l'algorithme Z-Padé/SVD . . . . .	66
II.16	Résidus des résultats par Z-Padé/SVD. . . . .	66
II.17	Diagramme synthétique d'étude . . . . .	68

## CHAPITRE III

**Étude de l'interface oxyde solution par relaxométrie RMN 72**

III.1	Répartition des molécules d'eau à la surface des particules de silices en présence d'eau liquide . . . . .	74
III.2	Schéma du cortège de solvation des particules en solution . . . . .	75
III.3	Modèle de la double couche . . . . .	76
III.4	$T_2$ de l'eau à 25C en fonction du pH . . . . .	78
III.5	$R_2$ de l'eau à 25C en fonction de [NaCl] . . . . .	79
III.6	$R_2$ de suspensions de particules de silice (Ludox <sup>®</sup> ) à 25C en fonction de C . . . . .	80
III.7	Signal de protons fortement liés à la surface . . . . .	81
III.8	Temps de relaxation de poudres de Ludox (TM40, LS et TMA) en fonction de l'hydratation. . . . .	82
III.9	Amplitude relative des temps de relaxation de poudres de Ludox en fonction de l'hydratation. . . . .	83
III.10	Gel de silice formé par déshydratation douce . . . . .	84
III.11	$R_2$ de systèmes allant des sols aux poudres hydratées . . . . .	85
III.12	Taux de relaxation en fonction de $1/T$ pour des poudres hydratées de HS40 . . . . .	86
III.13	Loi de dilution en fonction de la température pour des Ludox HS 40 . . . . .	87
III.14	Étude thermique des Ludox HS 40 à plusieurs concentrations, courbe réduite. . . . .	87
III.15	Hystérésis de surfusion pour des Ludox HS 40 à différentes concentrations : amplitude du signal . . . . .	88
III.16	Amplitude relative du signal mesuré au cours d'une montée en température . . . . .	89
III.17	Rapport d'amplitude de signal RMN entre système colloïdal gelé et fondu, en fonction de C . . . . .	90
III.18	Hystérésis de surfusion pour des Ludox HS 40 à différentes concentrations : taux de relaxation . . . . .	90
III.19	Les deux modèles d'aggrégation : compacte et lâche . . . . .	91
III.20	Aggrégation compacte : distribution des temps de relaxation pour des systèmes de Ludox <sup>®</sup> TM40 à différentes concentrations . . . . .	92
III.21	Système agrégé avec de l'eau piégée dans les interstices de l'agrégat . . . . .	92
III.22	Étude quantitative de la phase duale : modélisation par une puissance 3 de la concentration . . . . .	93
III.23	Taux de relaxation en fonction de la force ionique d'un systèmes de TMA . . . . .	94



III.24	Étude thermique de la transition sol-gel . . . . .	94
III.25	Étude par hystérèse de surfusion de la transition sol-gel (amplitude relative) . . . . .	95
III.26	Étude par hystérèse de surfusion de la transition sol-gel (taux de relaxation) . . . . .	95
III.27	Augmentation de la quantité d'eau liée par collage des particules . . . . .	96
III.28	Suivi de cinétique de gélification. . . . .	97
III.29	Taux de relaxation en fonction de la force ionique pour différentes concentrations de Ludox . . . . .	98
III.30	Diagramme I-C pour les systèmes de Ludox TMA et quantité de floes formée . . . . .	98
III.31	Taux de relaxation en fonction de la concentration pour différents pH . . . . .	99
III.32	$R_2$ en fonction du pH pour des ludox LS et TM40 . . . . .	100
III.33	Détermination $E_a$ et $z_s$ en fonction du pH pour des ludox HS 40 . . . . .	100
III.34	$E_a$ et $z_s$ en fonction du pH pour des ludox HS 40 . . . . .	101
III.35	$R_{2,s}$ , $z_s$ en fonction de la pollution en sodium pour les travaux de Piculell . . . . .	103

## CHAPITRE IV

### Applications : synthèse de nano-particules d'oxydes de Palladium 106

IV.1	Analyse thermique de l'oxyde de Palladium, mesure de l'énergie d'activation des molécules d'eau adsorbées en surface. . . . .	109
IV.2	Loi de dilution pour l'oxyde Palladium . . . . .	110
IV.3	Variations de $R_{2, \text{sed}} - R_{2, \text{sur}}$ en fonction du pH . . . . .	110
IV.4	Histogramme de distribution en taille des particules formées en fin de synthèse . . . . .	112
IV.5	Cliché de MET d'une synthèse de PdO en début de synthèse ( $t=0$ ) . . . . .	113
IV.6	Cliché de MET d'une synthèse de PdO à $t=2h$ . . . . .	113
IV.7	Cliché de MET d'une synthèse de PdO à $t=4h$ . . . . .	113
IV.8	Analyse SAXS d'une cinétique de croissance de particules de PdO au cours du temps. . . . .	114
IV.9	Analyse SAXS d'une cinétique de croissance de particules de PdO au cours du temps. . . . .	114
IV.10	Variations de $R_2$ au cours du temps lors d'une cinétique de synthèse de PdO. Détermination des étapes clefs. . . . .	115
IV.11	$\frac{\partial R_2}{\partial t}$ au cours du temps lors d'une cinétique de synthèse de particules de PdO . . . . .	116
IV.12	Variations de l'amplitude relative du temps court lors de la synthèse de PdO. . . . .	116
IV.13	Modélisation de la cinétique de synthèse des particules . . . . .	121
IV.14	Écart de la modélisation de la cinétique de synthèse . . . . .	121
IV.15	Variations de $R_{2, \text{max,PT}}$ et de la valeur initiale de $R_2$ en fonction de la température. . . . .	122
IV.16	Suivi de cinétique par RMN pour $[\text{OH}] = 3.405$ et pour différentes températures. . . . .	123
IV.17	Écart relatif entre $R_{2, \text{max,PT}}$ et $R_{2, \text{max,exp}}$ . . . . .	123
IV.18	Suivi de cinétique par RMN à 25C pour différentes valeurs de $[\text{OH}]$ . . . . .	123
IV.19	Cinétique de synérèse dans les floes formés. . . . .	125
IV.20	Suivi temporelle de la synérèse des floes par analyse de $R_2$ en fonction de son amplitude au cours du temps. . . . .	125
IV.21	Étude de $R_{2, \text{fl}}$ en fonction de l'amplitude au cours du temps à $[\text{OH}] = 3.405$ constant et au cours de la synthèse. . . . .	126
IV.22	Modélisation de la synérèse couplée à une production de particules . . . . .	127
IV.23	Analyse des floes par SAXS . . . . .	128
IV.24	Dimension fractale pour deux valeurs de $[\text{OH}]$ en fonction de la température . . . . .	129

IV.25	Dimension fractale des floes en fonction de $[\text{OH}]$ et de la température la tendance reste indépendante de la température. . . . .	129
IV.26	Correspondance entre taux de relaxation et dimension fractale des floes. . . . .	129
IV.27	Étude de la constante de réaction $k_d$ en fonction de $1000/RT$ . . . . .	131
IV.28	Étude de la constante de réaction $k_d$ en fonction de $[\text{OH}]$ . . . . .	131
IV.29	Proportionnalité entre $k_d$ et $t_i$ à $[\text{OH}]$ constant . . . . .	133
IV.30	Évolution de $R_{2,\text{max,PT}}$ en fonction de $[\text{OH}]$ . . . . .	134
IV.31	Évolution de $\exp(-k_d t_i) \propto X_0$ en fonction de $[\text{OH}]$ . . . . .	134

## ANNEXE A

### Éléments de RMN 138

A.1	Décomposition du champ oscillant linéairement, en deux polarisations droite et gauche. . . . .	140
A.3	Séquence de calibration. . . . .	141
A.2	Les différentes impulsions ( $\frac{\pi}{2}$ ). . . . .	142
A.4	Courbe de calibration des pulses. . . . .	142
A.5	Séquence d'écho solide. . . . .	143
A.6	Écho solide sur une dispersion de latex dans l'eau . . . . .	143
A.7	Séquence d'inversion récupération. . . . .	144
A.8	Mesure de temps de relaxation $T_1$ sur une solution de latex. . . . .	144
A.9	Séquence de saturation-récupération. . . . .	145
A.10	Mesure de $T_1$ par saturation-récupération avec défauts . . . . .	145
A.11	Évolution du temps de relaxation mesuré en fonction du temps écoulé depuis son insertion dans l'appareil de mesure . . . . .	146
A.12	Variation de la température en fonction du nombre de pulses envoyés lors de la séquence CPMG. Étude effectuée sur de l'eau thermalisée à 25 C. . . . .	147
A.13	Temps de relaxation de l'eau et du toluène en fonction du paramètre inter-échos $\tau$ . . . . .	148
A.14	Augmentation du temps de relaxation lorsque $\tau$ diminue pour l'éthanol. . . . .	149
A.15	Variation de $R_2 = 1/T_2$ en fonction de $\tau^2$ . . . . .	149
A.16	Diminution du temps de relaxation mesuré pour le glycérol . . . . .	150
A.17	Representation relative des temps de relaxation de différents corps simples. . . . .	151
A.18	Séquence CPMG : correction des défauts de pulses. . . . .	152

## ANNEXE B

### Compléments sur la transformée en Z et les approximants de Padé 154

## Résumé

Les voies colloïdales de préparation de catalyseurs hétérogènes offrent des perspectives prometteuses dans le domaine du raffinage et de la pétrochimie. Leur caractérisation dynamique reste pourtant insuffisante pour pouvoir décrire complètement les phénomènes physico-chimiques contrôlant l'état final du catalyseur.

La relaxométrie RMN des systèmes hétérogènes possède une résolution temporelle suffisante pour le suivi de ce type de synthèse. Elle permet d'accéder à l'avancement de la réaction et de caractériser la formation des agrégats, leur synérèse et leur structure fractale.

Avant l'application de cette technique au suivi de synthèses de nanoparticules d'oxyde de palladium, des aspects fondamentaux nécessaires à son développement ont été abordés, comme l'étude de la couche de solvatation liée en surface. Ceci permet d'élargir le champ d'application de cette technique à tout système colloïdal d'oxyde : allant des poudres aux sols en passant par les agrégats.

---

## Abstract

The use of colloidal precursors is a promising preparation method for heterogeneous catalysts in the oil and gas refining and petrochemical technology. However, due to the rapid evolution of the precursors during synthesis, a fast colloidal characterisation method is needed if well-controlled catalysts are to be prepared.

In this work, it is shown that NMR relaxation has the desired time resolution and provides a way to monitor both the degree of colloid formation and their aggregation state. The method has been applied to the synthesis of palladium oxide nanoparticles.

In addition, some fundamental aspects of NMR relaxation in heterogeneous environment have been investigated, such as the interfacial water properties. This provides the basis for the application of the method to a wide variety of colloidal oxides in a wide variety of dispersion states, from dilute sols to wet powders.