

THESE

présentée à

**l'Université des Sciences
et Technologies de Lille**

pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université

en

Sciences des Matériaux

par

ALAIN BAILLY

Etude des connectivités interatomiques dans les solides par Résonance Magnétique Nucléaire

Soutenue le 15 Novembre 2000 devant la commission d'examen

Membres du Jury

C. Jäger	Professeur à l'Université de Jena (Allemagne)	Rapporteur
D. Massiot	Directeur de Recherche à l'Université d'Orléans	Rapporteur
L. Emsley	Professeur à l'Ecole Normale Supérieure de Lyon	Examinateur
C. Fernandez	Professeur à l'Université de Caen	Examinateur
G. Lippens	Directeur de Recherche à l'Institut Pasteur de Lille	Examinateur
L. Montagne	Maître de Conférences à l'Université de Lille I	Examinateur
M. Pruski	Professeur à l'Université d'Ames (Iowa, USA)	Examinateur
F. Taulelle	Directeur de Recherche à l'Université de Strasbourg	Examinateur
J.-P. Amoureux	Professeur à l'Université de Lille I	Directeur de Thèse

RESUME

En Résonance Magnétique Nucléaire, les spectres des composés solides présentent des élargissements dus au caractère anisotrope des interactions que les noyaux subissent. Même si la rotation à l'angle magique (MAS) permet d'éliminer la plupart de ces élargissements, une partie de l'interaction quadripolaire subsiste et gêne l'interprétation. Aussi les recherches en RMN des solides sont essentiellement axées vers l'amélioration de la résolution des spectres. La technique de haute résolution à deux dimensions la plus appropriée à l'étude des noyaux quadripolaires semble être actuellement le MQMAS. Un autre axe de recherche privilégié repose sur la détermination structurale dans les solides.

L'objet de ce travail est précisément d'étudier les principales séquences d'investigation, et d'examiner les contraintes qu'elles imposent si l'un des noyaux étudiés est quadripolaire. La première partie de cette étude est orientée vers la mesure des distances interatomiques dans les solides. Ces résultats sont ensuite appliqués aux hétéropolyacides dont l'utilisation conjointe de la RMN et des calculs ab-initio nous a permis de dégager la structure. Nous présentons ensuite comment associer les séquences REDOR et MQMAS afin d'obtenir des informations structurales à partir des spectres haute résolution. La seconde partie est consacrée aux séquences apportant des données qualitatives sur les connectivités. Après un rappel des bases de la polarisation croisée (CP), nous déterminons quelles sont les conditions expérimentales les mieux adaptées à l'étude d'une paire de spins dont l'un est quadripolaire. Enfin nous abordons le TEDOR, une méthode moins sensible aux conditions d'irradiation.

MOTS CLES

Spectrométrie RMN
Rotation Angle Magique
Noyaux quadripolaires
Cohérences multi-quanta
Distances inter-atomiques
Transferts de polarisation

Table des matières

Introduction	v
1 Bases de la RMN	1
1.1 L'effet Zeeman	1
1.2 Les interactions magnétiques	3
1.2.1 L'interaction de déplacement chimique (CS)	4
1.2.2 Les interactions dipolaires	7
1.3 L'interaction quadripolaire électrique	9
1.4 Matrice densité d'un système de spins	15
2 Méthode REDOR	21
2.1 Description quantique	25
2.1.1 Cas d'une paire I-S isolée	25
2.1.2 Un atome S couplé à plusieurs atomes I	32
2.1.3 Elimination des effets d'offset	33
2.2 Application : Structure des hétéropolyacides	37
2.2.1 Calculs ab-initio	39
2.2.2 Spectres REDOR : $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	40
2.2.3 Spectres REDOR : $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	43

3	Méthodes MQ-REDOR	53
3.1	Rappels sur le MQMAS	54
3.1.1	Technique à deux impulsions	54
3.1.2	Optimisations de la séquence	62
3.1.3	Interprétation du spectre	66
3.2	MQ-t ₂ -REDOR	74
3.2.1	Séquence d'impulsions	74
3.2.2	La structure AlPO ₄ -ZON	76
3.2.3	Partie expérimentale	78
3.3	MQ-t ₁ -REDOR	87
3.3.1	Séquence d'impulsions	87
3.3.2	Partie expérimentale	89
3.3.3	Discussion	93
4	La polarisation croisée (CP)	103
4.1	Les transferts de polarisation	105
4.2	Aspect thermodynamique : I=S=1/2	107
4.3	Dynamique des transferts entre deux spins 1/2	110
4.4	CP incluant un noyau quadripolaire	119
4.4.1	CP avec de faibles champs rf	120
4.4.2	CP avec des champs rf forts	135
4.5	Partie expérimentale	141
4.5.1	Le Borax : Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	141
4.5.2	L'aluminophosphate AlPO ₄ -CJ2	147
4.6	Conclusion	151
5	Méthode TEDOR	157
5.1	Description quantique : I=S=1/2	159

5.2	TEDOR $I=1/2 \rightarrow S=n/2$	164
5.3	Applications	166
5.4	TEDOR-MQMAS	170
5.5	Effets d'off-résonance	175
6	Structure de $\text{AlPO}_4\text{-CJ2}$	179
	Conclusion	187

Introduction

Le magnétisme électronique avait été découvert peu après le début du siècle. Cependant ce n'est qu'avec les progrès réalisés en électronique lors de la seconde guerre mondiale (notamment lors des recherches pour perfectionner les radars) que la résonance magnétique nucléaire (RMN) a véritablement pris son essor. Elle est maintenant devenue un instrument de tout premier ordre pour l'étude détaillée de la matière condensée dans les domaines de la physique, la chimie ou la biologie. Les principes de ces investigations sont particulièrement simples : les moments magnétiques des particules atomiques subissent des interactions avec leur environnement, ce qui perturbe leur mouvement et modifie leurs raies de résonance. Ces perturbations fournissent des renseignements détaillés sur les positions et les mouvements des atomes, ainsi que sur les structures électroniques et chimiques.

La distinction des différentes espèces chimiques présentes dans un échantillon liquide est aujourd'hui relativement aisée, ce qui n'est pas le cas en milieu solide. En effet, dans les liquides, les mouvements browniens des molécules réduisent les interactions à leurs composantes isotropes et les spectres correspondants sont composés de raies extrêmement fines. Ces mouvements n'existent pas dans les solides, et les molécules sont soumises à des interactions anisotropes. De plus, les études sont le plus souvent réalisées sur des échantillons de poudre, en particulier quand il n'est pas aisé d'obtenir des monocristaux de grande dimension. Aussi la

présence de cristallites aux orientations aléatoires contribue à l'élargissement des résonances. Enfin plus de 70% des noyaux de la table périodique sont quadripolaires ($S > 1/2$), et la rotation à l'angle magique (MAS) ne réduit que partiellement les élargissements quadripolaires.

C'est pour ces raisons que les recherches en RMN des solides se sont essentiellement axées vers l'augmentation de la résolution des spectres. La technique de haute résolution à deux dimensions la plus appropriée à l'étude des noyaux quadripolaires semble être actuellement le MQMAS. Cette séquence donne de plus accès à la distribution d'environnement du noyau étudié. Un autre axe de recherche privilégié repose sur la détermination structurale des solides. Aussi dans ce manuscrit nous étudierons les principales séquences d'investigation, et examinerons les contraintes qu'elles imposent si l'un des deux noyaux étudiés est quadripolaire. Nous verrons également comment les apports de la technique MQMAS peuvent être appliqués à des fins d'étude structurale.

La première partie de ce manuscrit est orientée vers la mesure des distances interatomiques dans les solides. Les bases théoriques de la RMN des solides ainsi que les différentes interactions dans les molécules sont résumées dans le premier chapitre. Nous aborderons ensuite la méthode REDOR. Nous calculerons la matrice densité finale dans le cas où les paires de spin S-I sont isolées et dans le cas où S est entouré de plusieurs atomes I. Ces résultats seront appliqués à l'étude des hétéropolyacides, dont l'association de la RMN et des calculs ab-initio nous a permis de dégager la structure. Le troisième chapitre portera sur les associations possibles des séquences REDOR et MQMAS, qui nous permettront d'obtenir des informations structurales à partir des spectres haute-résolution. Nous rappellerons tout d'abord les bases de la technique MQMAS, les conditions d'acquisition et l'interprétation des spectres. Nous introduirons ensuite la séquence REDOR lors des différentes périodes d'évolution (quanta simple ou multiple) et discuterons

des apports respectifs de ces séquences que nous avons appelées respectivement MQ- t_1 -REDOR et MQ- t_2 -REDOR.

La seconde partie de ce manuscrit est consacrée aux séquences apportant des données qualitatives sur les connectivités. Le quatrième chapitre concerne la polarisation croisée (CP). Après une brève introduction aux transferts CP, une description thermodynamique sera donnée pour les noyaux de spins 1/2. Nous présenterons ensuite une analyse de la dynamique de ces transferts dans le cas d'une paire isolée de spins 1/2. On montrera que ces transferts sont gouvernés par une formule unique, que l'échantillon soit statique ou en MAS. Enfin nous étendrons l'étude à une paire comprenant un spin quadripolaire. Le cinquième chapitre présente les séquences TEDOR, et nous en ferons une description quantique pour deux spins 1/2. Nous généraliserons notre étude au cas où l'un des spins est quadripolaire, et verrons comment associer les séquences TEDOR et MQMAS. Enfin nous montrerons que cette séquence TEDOR permet de s'affranchir de certaines contraintes occasionnées par la CP. Finalement nous illustrerons dans le sixième chapitre les capacités de la RMN à résoudre un problème structural, au travers d'un article un peu en marge du thème de ce manuscrit.

Bibliographie

- 1▷ R. ERNST. *Adv. Magn. Reson.*, **2**, 1 (1966).
- 2▷ I. RABI, J. KELLOG ET J. ZACHARIAS. *Phys. Rev.*, **53**, 318 (1938).
- 3▷ S. VEGA. *Phys. Rev.*, **23**, 3152 (1981).
- 4▷ F. BLOCH. *Phys. Rev.*, **70**, 460 (1960).
- 5▷ A. ABRAGAM. *The Principles of Nuclear Magnetism*. Clarendon Press Oxford, 1961.
- 6▷ M. MEHRING. *High Resolution NMR Spectroscopy in Solids*. Springer-Verlag, 1976.
- 7▷ W. LAMB. *Phys. Rev.*, **60**, 817 (1941).
- 8▷ N. RAMSEY. *Phys. Rev.*, **78**, 699 (1950).
- 9▷ E. ANDREW, A. BRADBURY ET R. EADES. *Nature*, **82**, 1659 (1958).
- 10▷ B. GERSTEIN ET C. DYBOWSKI. *Transient Techniques in NMR of Solids*. Academic Press, 1985.
- 11▷ M. COHEN. *Sol. St. Phys.*, **5**, 321 (1957).
- 12▷ U. HAEBERLEN. *High Resolution NMR in Solids : Selective Averaging*. Academic Press, 1976.
- 13▷ L. DELEVOYE. *Quantification of MQMAS Spectra and Application to the Study of Microporous Materials*. Thèse, Université de Lille, 1998.

-
- 14▷ U. HAEBERLEN ET J. WAUGH. *Phys. Rev.*, **175**, 453 (1968).
- 15▷ W. MAGNUS. *Commun. Pure and Appli. Math.*, **7**, 649 (1954).
- 16▷ D. FREUDE ET J. HAASE. *Quadrupole Effects in Solid-State Nuclear Magnetic Resonance*. Springer-Verlag, 1993.
- 17▷ A. KENTGENS, K. SCHOLLE ET W. WEEMAN. *J. Chem. Phys.*, **87**, 4357 (1983).
- 18▷ J-P. AMOUREUX. *Solid-State NMR*, **2**, 83 (1993).
- 19▷ A. LLOR ET J. VIRLET. *Chem. Phys. Lett.*, **152**, 248 (1988).
- 20▷ A. SAMOSON, E. LIPPMAA ET A. PINES. *Mol. Phys.*, **65**, 1013 (1988).
- 21▷ K. MUELLER, B. SUN, G. CHINGAS, J. ZWANZIGER, T. TERA0 ET A. PINES. *Mol. Phys.*, **86**, 470 (1990).

Bibliographie

- 1▷ M. EHMSWILLER, E. HAHN ET D. KAPLAN. *Phys. Rev.*, **118**, 414 (1960).
- 2▷ P. WANG, C. SLICHTER ET J. SINFELT. *Phys. Rev.*, **53**, 82 (1984).
- 3▷ T. GULLION ET J. SCHAEFER. *J. Magn. Reson.*, **81**, 196 (1989).
- 4▷ T. GULLION ET J. SCHAEFER. *Adv. Magn. Reson.*, **13**, 57 (1989).
- 5▷ E. HAHN. *Phys. Rev.*, **80**, 580 (1950).
- 6▷ E. VAN ECK ET W. VEEMAN. *Solid-State NMR*, **1**, 1 (1992).
- 7▷ R. ERNST, G. BODENHAUSEN ET A. WOKAUN. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*. Oxford University Press, New York, 1987.
- 8▷ E. VAN ECK. *Solid State NMR Double Resonance Experiments for Spectral Assignment and Structure Elucidation*. Thèse, Katholieke Universiteit Nijmegen, Pays Bas, 1995.
- 9▷ M. MARICQ ET J. WAUGH. *J. Chem. Phys.*, **70**, 3300 (1979).
- 10▷ J. HENNEL ET J. KLINOWSKI. *Fundamentals of Nuclear Magnetic Resonance*. Longman Scientific and Technical, 1993.
- 11▷ K. MUELLER, T. JARVIE, D. AURENTZ ET B. ROBERTS. *Chem. Phys. Lett.*, **242**, 535 (1995).
- 12▷ C. GREY ET W. VEEMAN. *Chem. Phys. Lett.*, **102**, 379 (1992).

- 13▷ C. GREY, W. VEEMAN ET A. VEGA. *J. Chem. Phys.*, **98**, 7711 (1993).
- 14▷ T. GULLION. *Chem. Phys. Lett.*, **246**, 325 (1995).
- 15▷ Y. BA, H.-M. KAO, C. GREY, L. CHOPIN ET T. GULLION. *J. Magn. Reson.*, **133**, 104 (1998).
- 16▷ J. GOETZ ET J. SCHAEFER. *J. Magn. Reson.*, **127**, 147 (1997).
- 17▷ T. GULLION ET J. SCHAEFER. *J. Magn. Reson.*, **92**, 439 (1991).
- 18▷ J.-P. AMOUREUX, C. FERNANDEZ ET Y. DUMAZY. *J. Chem. Phys.*, **2**, 1939 (1995).
- 19▷ T. GULLION, D. BAKER ET M. CONRADI. *J. Magn. Reson.*, **89**, 479 (1990).
- 20▷ M. LIZIAK, T. GULLION ET M. CONRADI. *J. Magn. Reson.*, **91**, 254 (1991).
- 21▷ T. OKURA, N. MIZUNO ET M. MISONO. *Adv. in Catal.*, **41**, 113 (1996).
- 22▷ N. MIZUNO ET M. MISONO. *Chem. Rev.*, **98** (1998).
- 23▷ E. BLOUET-CRUSSON, M. RIGOLE, M. FOURNIER, A. ABOUKAIS, F. DAUBREGE, G. HECQUET ET M. GUELTON. *Appl. Catal. A*, **178**, 69 (1999).
- 24▷ B. BARDIN, S. BORDAWEKAR, M. NEUROCK ET R. DAVIS. *J. Phys. Chem.*, **102**, 52–10817 (1998).
- 25▷ I. KOZHEVNIKOV, A. SINNEMA, R. JANSEN ET H. VAN BEKKUM. *Catal. Lett.*, **34**, 213 (1995).
- 26▷ I. KOZHEVNIKOV, A. SINNEMA, H. VAN BEKKUM ET M. FOURNIER. *Catal. Lett.*, **41**, 153 (1996).
- 27▷ J.-B. D'ESPINOSE DE LA CAILLERIE ET C. FRETIGNY. *J. Magn. Reson.*, **133**, 273 (1998).

- 28▷ M. FOURNIER, C. FEUMI-JANTOU, C. RABIA, G. HERVE ET S. LAUNAY.
J. Chem. Mater., **2**, 971 (1992).

Bibliographie

- 1▷ A. WOKAUN ET R. ERNST. *J. Chem. Phys.*, **67**, 1752 (1977).
- 2▷ L. DELEVOYE. *Quantification of MQMAS Spectra and Application to the Study of Microporous Materials*. Thèse, Université de Lille, 1998.
- 3▷ T. CHARPENTIER. *Résonance Magnétique Nucléaire Haute-Résolution sur les Noyaux Quadrupolaires dans les Solides*. Thèse, Université de Paris XI, Orsay, 1998.
- 4▷ J.-P. AMOUREUX. *Solid-State NMR*, **2**, 83 (1993).
- 5▷ M. DUER ET M. STOURTON. Pacific Grove, CA. 35th ENC, Poster WP222, 1994.
- 6▷ L. FRYDMAN ET J. HARWOOD. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5367 (1995).
- 7▷ C. FERNANDEZ ET J.-P. AMOUREUX. *Chem. Phys. Lett.*, **242**, 449 (1995).
- 8▷ D. MASSIOT, B. TOUZO, D. TRUMEAU, J.-P. COUTURES, J. VIRLET, P. FLORIAN ET P. GRANDINETTI. *Solid-State NMR*, **6**, 73 (1996).
- 9▷ G. WU, D. ROVNYAK, B. SUN ET R. GRIFFIN. *Chem. Phys. Lett.*, **249**, 210 (1996).
- 10▷ D. MASSIOT, B. TOUZO, D. TRUMEAU, J.-P. COUTURES, J. VIRLET ET P. GRANDINETTI. *Solid-State NMR*, **6**, 73 (1996).

- 11▷ R. ERNST, G. BODENHAUSEN ET A. WOKAUN. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*. Oxford University Press, New York, 1987.
- 12▷ D. STATES, R. HABERKORN ET D. RUBEN. *J. Magn. Reson.*, **48**, 286 (1982).
- 13▷ D. MARION ET K. WUTTRICH. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **113**, 967 (1983).
- 14▷ D. HOULT. *Prog. NMR Spectrosc.*, **12**, 41 (1958).
- 15▷ D. MASSIOT. *J. Magn. Reson.*, **122**, 240 (1996).
- 16▷ S. DING ET C. MACDOWELL. *Chem. Phys. Lett.*, **270**, 81 (1997).
- 17▷ P. MADHU, A. GOLDBOURT, L. FRYDMAN ET S. VEGA. *Chem. Phys. Lett.*, **307**, 41 (1999).
- 18▷ A. KENTGENS ET R. VERHAGEN. *Chem. Phys. Lett.*, **300**, 435 (1999).
- 19▷ A. VEGA. *J. Magn. Reson.*, **96**, 50 (1992).
- 20▷ G. WU, D. ROVNYAK ET R. GRIFFIN. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 9326 (1996).
- 21▷ K. LIM ET C. GREY. *Solid-State NMR*, **13**, 101 (1998).
- 22▷ P. MADHU, A. GOLDBOURT, L. FRYDMAN ET S. VEGA. *Chem. Phys. Lett.*, **307**, 41 (1999).
- 23▷ P. MADHU, A. GOLDBOURT, L. FRYDMAN ET S. VEGA. *J. Chem. Phys.*, **112**, 2377 (2000).
- 24▷ A. KENTGENS ET R. VERHAGEN. *Chem. Phys. Lett.*, **300**, 435 (1999).
- 25▷ S. BROWN, S. HEYES ET S. WIMPERIS. *J. Magn. Reson.*, **119**, 280 (1996).
- 26▷ J.-P. AMOUREUX, C. FERNANDEZ ET S. STEUERNAGEL. *J. Magn. Reson.*, **123**, 116 (1996).
- 27▷ J.-P. AMOUREUX ET C. FERNANDEZ. *Solid-State NMR*, **10**, 211 (1998).

- 28▷ S. BROWN ET S. WIMPERIS. *J. Magn. Reson.*, **128**, 42 (1997).
- 29▷ M. PRUSKI, D. LANG, C. FERNANDEZ ET J.-P. AMOUREUX. *Solid-State NMR*, **7**, 327 (1997).
- 30▷ C. FERNANDEZ, L. DELEVOYE, J.-P. AMOUREUX, D. LANG ET M. PRUSKI. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 6858 (1997).
- 31▷ C. FERNANDEZ, D. LANG, M. PRUSKI ET J.-P. AMOUREUX. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 2672 (1998).
- 32▷ D. AKPORIAYE, H. FJELLVAG, E. HALVORSEN, J. HUSTVEIT, A. KARLSSON ET K. LILLERUD. *J. Phys. Chem.*, **100**, 16641 (1996).
- 33▷ L. SIERRA, J. PATARIN ET J.-L. GUTH. *Microp. and Mesop. Mat.*, soumis (1999).
- 34▷ W. MEIER, D. OLSON ET C. BAERLOCHER. *Atlas of Zeolite structure types*. Elsevier, 1996.
- 35▷ L. DELMOTTE. *Communication privée* (1999).
- 36▷ M. ESTERMANN, L. MACCUSKER ET C. BAERLOCHER. *J. Appl. Crystallogr.*, **25**, 359 (1992).
- 37▷ M. HUNGER, D. FREUDE, D. FENZKE ET H. PFEIFER. *Chem. Phys. Lett.*, **191**, 391 (1991).
- 38▷ M. HUNGER. *Rev. Sci. Eng.*, **39**, 345 (1997).
- 39▷ S.-I. SASAKI. *Handbook of proton-NMR spectra and data*. Academic Press, 1985.
- 40▷ M. HARDING ET B. KARIUKI. *Acta. Crist. C*, **50**, 852 (1994).
- 41▷ C. FERNANDEZ, J.-P. AMOUREUX, J.-M. CHEZEAU, L. DELMOTTE ET H. KESSLER. *Microporous Materials*, **6**, 331 (1996).
- 42▷ J.-P. AMOUREUX, C. FERNANDEZ ET Y. DUMAZY. *J. Chem. Phys.*, **2**, 1939 (1995).

- 43▷ M. PRUSKI, C. FERNANDEZ, D. LANG, A. BAILLY ET J.-P. AMOUREUX. Denver, CO. 40th *Rocky Mountain Conference, Poster 302*, 1998.
- 44▷ M. PRUSKI, C. FERNANDEZ, D. LANG ET J.-P. AMOUREUX. *Catal. Tod.*, **49**, 401 (1999).

Bibliographie

- 1▷ A. PINES, M. GIBBY ET J. WAUGH. *J. Chem. Phys.*, **56**, 1176 (1972).
- 2▷ M. MEHRING. *The Principles of High Resolution NMR in Solids*. Springer-Verlag, Berlin, 1983.
- 3▷ S. HARTMANN ET E. HAHN. *Phys. Rev.*, **128**, 2042 (1962).
- 4▷ M. GOLDMAN. *Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids*. Clarendon Press, Oxford, 1970.
- 5▷ J. SCHAEFER ET E. STEJSKAL. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1031 (1976).
- 6▷ J. SCHAEFER, E. STEJSKAL ET J. WAUGH. *J. Magn. Reson.*, **28**, 105 (1977).
- 7▷ M. SARDASHTI ET G. MACIEL. *J. Magn. Reson.*, **72**, 467 (1987).
- 8▷ R. WIND, S. DEC, H. LOCK ET G. MACIEL. *J. Magn. Reson.*, **79**, 136 (1988).
- 9▷ S. HEDIGER, B. MEIER ET R. ERNST. *Chem. Phys. Lett.*, **213**, 627 (1993).
- 10▷ O. PEERSEN, X. WU, I. KUSTANOVITCH ET S. SMITH. *J. Magn. Reson. A*, **104**, 334 (1993).
- 11▷ G. METZ, X. WU ET S. SMITH. *J. Magn. Reson. A*, **110**, 219 (1994).
- 12▷ T. LEVANTE, M. BALDUS, B. MEIER ET R. ERNST. *Mol. Phys.*, **86**, 1195 (1995).

- 13▷ A. KOLBERT ET S. GANN. *Chem. Phys. Lett.*, **86**, 224 (1994).
- 14▷ A. KOLBERT ET A. BIELECKI. *J. Magn. Reson. A*, **116**, 29 (1995).
- 15▷ R. FU, P. PELUPESSY ET G. BODENHAUSEN. *Chem. Phys. Lett.*, **264**, 63 (1997).
- 16▷ T. BARBARA ET E. WILLIAMS. *J. Magn. Reson.*, **99**, 439 (1992).
- 17▷ A. VEGA. *J. Magn. Reson.*, **96**, 50 (1992).
- 18▷ A. VEGA. *Solid-State NMR*, **1**, 17 (1992).
- 19▷ W. SUN, J. STEPHEN, L. POTTER ET Y. WU. *J. Magn. Reson. A*, **116**, 181 (1995).
- 20▷ M. PRUSKI, D. LANG, C. FERNANDEZ ET J.-P. AMOUREUX. *Solid-State NMR*, **7**, 327 (1997).
- 21▷ C. FERNANDEZ, L. DELEVOYE, J.-P. AMOUREUX, D. LANG ET J.-P. AMOUREUX. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 6858 (1997).
- 22▷ B. MEIER. *Chem. Phys. Lett.*, **188**, 201 (1992).
- 23▷ E. STEJSKAL ET J. SCHAEFER. *J. Magn. Reson.*, **36**, 560 (1975).
- 24▷ X. WU ET K. ZILM. *J. Magn. Reson.*, **104**, 154 (1993).
- 25▷ P. BERTANI, J. RAYA, P. REINHEIMER, R. GOUGEON, L. DELMOTTE ET J. HIRSCHINGER. *Solid-State NMR*, **13**, 219 (1999).
- 26▷ D. MASSIOT. *J. Magn. Reson. A*, **122**, 240 (1996).
- 27▷ S. DE PAUL, M. ERNST, J. SHORE, J. STEBBINS ET A. PINES. *J. Phys. Chem. B*, **1**, 3240 (1997).
- 28▷ S. VEGA. *Phys. Rev. A*, **23**, 3152 (1981).
- 29▷ A. WOKAUN ET R. ERNST. *J. Chem. Phys.*, **67**, 1752 (1977).
- 30▷ S. ASHBROOK, S. BROWN ET S. WIMPERIS. *Chem. Phys. Lett.*, **288**, 509 (1998).

-
- 31▷ S. ASHBROOK, J. MANUS, K. KENZIE ET S. WIMPERIS. Pacific Grove, CA. 14th ENC, Poster MT301, 2000.
- 32▷ K. LIM ET C. GREY. *Chem. Phys. Lett.*, **312**, 45 (1999).
- 33▷ D. ROVNYAK, M. BALDUS ET R. GRIFFIN. *J. Magn. Reson.*, **142**, 145 (2000).
- 34▷ S. ASHBROOK ET S. WIMPERIS. *Mol. Phys.*, **98**, 1 (2000).
- 35▷ R. GRIESE. *Can. Mineral.*, **9**, 573 (1968).
- 36▷ J. CUTHBERT ET H. PETCH. *J. Chem. Phys.*, **38**, 1912 (1963).
- 37▷ R. HARRIS ET G. NESBITT. *J. Magn. Reson.*, **78**, 245 (1988).
- 38▷ S. HAYASHI ET K. HAYAMIZU. *Chem. Phys. Lett.*, **203**, 319 (1993).

Bibliographie

- 1▷ A. WING, S. VEGA ET J. SCHAEFFER. *J. Magn. Reson.*, **96**, 205 (1992).
- 2▷ A. WING, S. VEGA ET J. SCHAEFFER. *J. Magn. Reson.*, **103**, 151 (1993).
- 3▷ C. FYFE, A. LEWIS, J.-M. CHEZEAU ET H. GRONDEY. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 12210 (1997).
- 4▷ C. FYFE ET A. LEWIS. *Can. J. Chem.*, **77**, 1984 (1999).
- 5▷ E. VAN ECK. *Solid State NMR Double Resonance Experiments for Spectral Assignment and Structure Elucidation*. Thèse, Katholieke Universiteit Nijmegen, Pays Bas, 1995.
- 6▷ R. FREEMAN ET G. MORRIS. *J. Chem. Soc. Chem. Comm*, **1**, 501 (1978).
- 7▷ A. BAX ET G. MORRIS. *J. Magn. Reson.*, **42**, 501 (1981).
- 8▷ J. HENNEL ET J. KLINOWSKI. *Fundamentals of Nuclear Magnetic Resonance*. Longman Scientific and Technical, 1993.
- 9▷ M. GOLDMAN. *Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids*. Clarendon Press, Oxford, 1970.
- 10▷ S. WANG, S. DE PAUL ET L. BULL. *J. Magn. Reson.*, **125**, 364 (1997).
- 11▷ S. STEURNAGEL. *Solid-State NMR*, **11**, 197 (1998).
- 12▷ G. MALI ET V. KANCIC. Leipzig, Allemagne. 15th ENC Conference, Poster 132, 2000.

- 13▷ C. FERNANDEZ ET M. PRUSKI. Denver, CO. *xxth RMC Conference*, 2000.
- 14▷ M. PRUSKI, D. LANG, C. FERNANDEZ ET J.-P. AMOUREUX. *Solid-State NMR*, **7**, 327 (1997).
- 15▷ C. FERNANDEZ, L. DELEVOYE, J.-P. AMOUREUX, D. LANG ET M. PRUSKI. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 6858 (1997).
- 16▷ G. WU, D. ROVNYAK ET R. GRIFFIN. *J. Magn. Reson.*, **90**, 330 (1991).
- 17▷ P. MADHU, A. GOLDBOUT, L. FRYDMAN ET S. VEGA. *Chem. Phys. Lett.*, **307**, 41 (1999).
- 18▷ A. GOLDBOURT, P. MADHU, S. KABABYA ET S. VEGA. *Solid-State NMR*, **17**, in press (2000).
- 19▷ A. KENTGENS ET R. VERHAGEN. *Chem. Phys. Lett.*, **300**, 435 (1999).
- 20▷ D. IUGA, H. SCHAFER, R. VERHAGEN ET A. KENTGENS. *J. Magn. Reson.* (2001).
- 21▷ J.-P. AMOUREUX, M. PRUSKI, D. LANG ET C. FERNANDEZ. *J. Magn. Reson.*, **131**, 170 (1998).
- 22▷ J.-P. AMOUREUX, A. BAILLY ET M. PRUSKI. *Mol. Phys.*, submitted (2000).

Conclusion

Dans ce manuscrit, nous avons vu que le REDOR constitue une méthode d'évaluation précise et aisée des distances interatomiques. L'interprétation des résultats devient plus complexe pour des systèmes où le spin S est couplé avec plusieurs spins I . La détermination correcte des distances est encore possible, mais cela suppose une connaissance de la géométrie du système. Le développement d'autres séquences d'impulsions est en cours : T. Gullion a par exemple montré qu'on peut s'affranchir de ces difficultés à l'aide d'une variante de l'expérience REDOR nommée théta-REDOR. L'impulsion 180° au milieu de la séquence REDOR est dans ce cas remplacée par une impulsion d'angle de nutation plus faible. Le but de cette méthode est de décomposer un système complexe $S-I_n$ en n paires de spins isolées $S-I$.

Nous avons également mis en évidence la flexibilité du MQMAS : des manipulations de spins peuvent être ajoutées avant, après ou même pendant l'évolution multi-quanta. Nous avons pu par exemple réintroduire le couplage dipolaire en nous affranchissant des élargissements anisotropes, afin d'obtenir des informations structurales à partir des spectres haute-résolution. Peut être sera-t-il possible prochainement de coupler le MQMAS à d'autres séquences afin d'obtenir des données structurales complémentaires. Il faut noter aussi que des méthodes de type MQ-REDOR sont des expériences à trois dimensions, et par conséquent

nécessitent des temps d'acquisition importants. L'expansion de ce type de méthode passe par la réduction de la durée de ces expériences. Dans ce but, plusieurs voies de recherche sont envisagées. L'application récente du CPMG sur des noyaux quadripolaires est prometteuse : l'amélioration du rapport signal/bruit des spectres obtenus par CPMG-MQMAS par rapport à celui obtenu par des méthodes classiques est conséquente. Le développement des méthodes de conversion TQC→SQC (DFS ou FAM) feront également évoluer la technique MQMAS. Le STMAS, en plein essor actuellement, semble promis à un bel avenir. Enfin la méthode de traitement des données ANAFOR nous fera gagner en sensibilité, et nous permettra donc de diminuer également les temps d'acquisition.

Enfin nous avons vu que les transferts CP entre deux noyaux dont l'un est quadripolaire nécessitent l'emploi de très faibles champs rf, ce qui rend ces méthodes sensibles aux effets d'offset. Les transferts de polarisation peuvent avantageusement être obtenus par l'intermédiaire du TEDOR. En plus d'un apport qualitatif, i.e. savoir si les deux spins considérés sont plus ou moins proches l'un de l'autre, des informations quantitatives (distances) peuvent sous certaines conditions être déduites des spectres TEDOR. L'expérience TEDOR-MQMAS présente cependant une efficacité limitée, et les rapports signal/bruit des spectres correspondants sont faibles. L'amélioration de la jonction des deux méthodes ainsi que la modification de la conversion TQC→SQC permettront à l'avenir de pallier à ces inconvénients.