

Méthodes d'analyse structurale par RMN haute résolution des noyaux quadripolaires et mesures des couplages à travers les liaisons et l'espace

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 7 novembre 2003

pour l'obtention du

Doctorat de l'université de Lille 1

(Spécialité Science des Matériaux)

par

Julien Trébosc

Composition du jury

<i>Président :</i>	Lionel Montagne	Professeur à l'Université de Lille 1
<i>Rapporteurs :</i>	Piotr Tekely Dominique Massiot	Professeur à l'Université Poincaré, Nancy 1 Directeur de recherche au CRMHT-CNRS, Orléans
<i>Examineurs :</i>	Jean-Paul Amoureux Christian Fernandez Subramanian Ganapathy Francis Taulelle Marek Pruski	Professeur à l'Université de Lille 1, directeur de thèse Professeur à l'Université de Caen Professeur à l'Université de Pune (Inde) Directeur de recherche à l'Université Strasbourg 1 Professeur à l'Université d'Ames (Iowa, USA)

Mis en page avec la classe thloria.

Remerciements

Je souhaite remercier en premier lieu MARC LEDOUX qui m'a fait connaître l'existence du sujet de thèse et m'a mis en contact avec JEAN-PAUL AMOUREUX. Sans lui rien, ce document n'aurait pas existé. Il me faut également remercier toutes les personnes qui m'ont encadré ou aidé au cours de ma thèse et en particulier, le premier d'entre eux : JEAN-PAUL AMOUREUX. Je pense également à RONAN LEFORT et PHILIPPE BODART lorsque j'étais au LDSMM, et à LAURENT DELEVOYE, LIONEL MONTAGNE et BERTRAND REVEL.

Je remercie aussi les nombreuses personnes qui m'ont accueilli dans leur laboratoire au cours de ma thèse. MAREK PRUKI, et JERZY WIENCH à Ames (IOWA, USA), avec qui j'ai commencé mes premières expériences sur un spectromètre RMN. JOÃO ROCHA et CLÁUDIA MORAIS à Aveiro (Portugal). CHRISTIAN FERNANDEZ à Caen. DOMINIQUE MASSIOT à Orléans. MARK SMITH à l'université de Warwick (Angleterre).

Merci encore à FRANCIS TAULELLE et GERHARD FINK de Strasbourg.

Un grand merci à toutes les personnes du LCPS qui m'ont accueilli chaleureusement quand je suis arrivé dans ce laboratoire pour ma dernière année de thèse. Merci aux étudiants du LCPS et du PERF pour la vie dans le laboratoire et les parties de foot (très important ça).

Et je finirai par ma famille : Francis, Danièle et ma sœur Émilie qui m'encouragent et me soutiennent depuis toujours.

Table des matières

Table des figures

Liste des tableaux

ix

Introduction

1

1	La RMN	1
2	Contenu du document	2

Chapitre 1

Les interactions en RMN

1.1	Les origines	3
1.1.1	L'effet Zeeman	3
1.1.2	Le déplacement chimique	3
1.1.3	L'interaction dipolaire	4
1.1.4	L'interaction quadripolaire	5
1.1.5	Couplage indirect spin-spin ou couplage J	6
1.2	MAS : Rotation à l'angle magique	7
1.2.1	Interaction au premier ordre	8
1.2.2	Approximation au second ordre pour le quadripolaire	10

Chapitre 2

Méthodes de haute résolution pour les noyaux quadripolaires

2.1	Aspect théorique	15
2.1.1	Utilisation des cohérences anti-diagonales : DOR, DAS, MQMAS	17
2.1.2	STMAS : rotation parfaitement à l'angle magique	21
2.1.3	I-STMAS : rotation parfaitement à l'angle magique	27
2.2	Représentation unifiée	28
2.3	De la synchronisation du rotor	32
2.4	Résolution	35

2.4.1	Résolution théorique limite	35
2.4.2	Réglage de l'angle magique	35
2.4.3	Stabilité de la vitesse de rotation	37
2.4.4	Résolution expérimentale	37
2.4.5	Valeur maximale en t_1	39
2.5	Efficacités des transferts	39
2.5.1	3QMAS	40
2.5.2	ST ³ MAS et I-ST ³ MAS	40
2.6	Rapport signal sur bruit (S/N)	50
2.7	Conclusion	50

Chapitre 3 Échantillons
--

3.1	AlPO ₄ -VPI ₅	53
3.2	Histidine	53
3.3	Glycine	58

Chapitre 4 FS-J-RES

4.1	Introduction	61
4.2	Principe du FS-J-RES	62
4.2.1	Notion de T_2	63
4.3	Aspect quantique	63
4.3.1	Tous les pulses parfaits	63
4.3.2	Un aspect d'un pulse non parfait	65
4.3.3	Avantages de la fraction J-RES	66
4.4	Effets des pulses non parfaits	67
4.4.1	Paramètres de simulation	67
4.4.2	Courbes FS-J-RES simulées	67
4.4.3	Position du maximum (t_0)	68
4.4.4	Amplitude du maximum (A)	70
4.4.5	Influence de la vitesse	72
4.4.6	L'hors résonance	72
4.4.7	Conclusion	72
4.5	Résultats expérimentaux :	75
4.5.1	Optimisation expérimentale	75
4.5.2	Histidine	75

4.5.2.1	Couplage J homonucléaire	77
4.5.2.2	Signification du paramètre A.	78
4.5.3	Glycine	79
4.5.4	VPI5	79
4.5.5	Limitations	80
4.6	Conclusion	85

Chapitre 5 REDOR

5.1	Le REDOR « classique »	88
5.1.1	Description Quantique	89
5.1.2	Le REDOR en pratique	94
5.1.2.1	Imperfection des pulses	94
5.1.2.2	Système avec un noyau quadripolaire et un spin 1/2	94
5.1.2.3	Système multispin	95
5.2	FS-REDOR	96
5.2.1	Description Quantique	96
5.2.2	La courbe FS-REDOR expérimentale	99
5.2.2.1	Sélectivité du pulse long	99
5.2.2.2	Comparaison Classique Vs Sélectif	101
5.3	Effets des pulses imparfaits	103
5.3.1	Paramètres de simulation	104
5.3.2	Vérification de l'approximation de spin fictif 1/2	105
5.3.3	Effet de l'anisotropie du tenseur de déplacement chimique CSA _I	105
5.3.4	Effet de l'orientation du tenseur de déplacement chimique	105
5.3.4.1	Cas d'un tenseur cylindrique : $\eta_{\sigma} = 0$	105
5.3.4.2	Cas d'un tenseur asymétrique : $\eta_{\sigma} = 1$	106
5.3.5	Effet de la vitesse de rotation	106
5.3.6	Effet du pulse sélectif	107
5.3.7	REDOR classique	107
5.4	Les limitations	107
5.5	Extension à la haute résolution	109
5.6	Conclusion	109

Annexe A

Mécanique quantique et outils mathématiques

A.1	La matrice densité	121
A.2	Les super-opérateurs	122
A.3	La matrice densité à l'équilibre	122

Annexe B

Les tenseurs sphériques irréductibles

B.1	Définition et rotation	123
B.2	Représentation tensorielle des opérateurs de spins	125

Annexe C

Fichier de simulation FS-J-RES avec SIMPSON

Glossaire	133
------------------	------------

Bibliographie	135
----------------------	------------

Table des figures

1	Niveaux d'énergie d'un noyau	1
1.1	Représentation des référentiels d'une expérience MAS	9
2.1	Spectre ^{27}Al « shearé » 3QMAS de la scolecite.	19
2.2	Séquences 3QMAS	20
2.3	Séquence à deux pulses STMAS	21
2.4	Spectres ^{27}Al ST ³ MAS de la scolecite et de l'AlPO ₄ VPI-5	22
2.5	Spectres ^{23}Na ST ³ MAS de Na ₂ HPO ₄	23
2.6	Spectres ^{23}Na I-ST ³ MAS de Na ₂ HPO ₄	25
2.7	Spectres ^{27}Al DQF-ST ³ MAS de l'AlPO ₄ -VPI-5	26
2.8	Séquence I-STMAS.	27
2.9	FID en t_2 d'une expérience I-STMAS	28
2.10	Spectres ^{27}Al I-ST ³ MAS de la scolecite	29
2.11	Spectre ^{27}Al ST ³ MAS de l'andalusite	33
2.12	Spectres de deux expériences ST ³ MAS et I-ST ³ MAS superposés non « shearés ».	36
2.13	Effet de la désynchronisation du rotor	37
2.14	Projections spectres 3QMAS, ST ³ MAS et I-ST ³ MAS de la scolecite	38
2.15	Projections des spectres 3QMAS et ST ³ MAS de l'AlPO ₄ -VPI5	38
2.16	Courbes d'efficacité du 3QMAS, spin 5/2	41
2.17	Courbes d'efficacité du ST ³ MAS, spin 5/2	42
2.18	Courbes d'efficacité du 3QMAS, spin 3/2	43
2.19	Courbes d'efficacité du ST ³ MAS, spin 3/2	44
2.20	Courbes d'efficacité de l'I-ST ³ MAS	45
3.1	Structure tridimensionnelle de VPI-5	54
3.2	Plus proches voisins de Al ₁ dans VPI-5	55
3.3	Spectre ^{31}P MAS de l'AlPO ₄ VPI-5	55
3.4	Spectres ^{27}Al de l'AlPO ₄ VPI-5	56
3.5	Molécule d'histidine	57
3.6	Spectre MAS carbone de l'histidine	57
3.7	Spectre MAS ^{15}N de l'histidine	58
3.8	Molécule de la glycine.	58
3.9	Spectre MAS ^{13}C de la glycine uniformément enrichie en ^{13}C	59
3.10	Spectre MAS carbone de la glycine sélectivement en ^{13}C sur le C1	59
3.11	Spectre MAS ^{15}N de la glycine	59
4.1	Séquence de pulse FS-J-RES	62

4.2	Fraction J-RES théorique	66
4.3	Fraction J-RES en présence de CSA_I	68
4.4	Décalage du maximum de la courbe J-RES	69
4.5	Évolution de la pente de corrélation t_0 /longueur de pulse, en fonction du CSA_I	69
4.6	Décalage du maximum de la courbe	70
4.7	Maximum de la fraction J-RES en fonction de la longueur du pulse sélectif	71
4.8	Facteur d'échelle A pour un pulse sélectif rectangulaire	72
4.9	Simulation d'un spectre MAS ^{31}P	73
4.10	Effet de la vitesse de rotation sur la fraction J-RES	74
4.11	Simulations de fractions J-RES	74
4.12	Simulation de l'évolution du facteur d'échelle A	75
4.13	Fraction FS-J-RES de l'histidine : C6	76
4.14	Fractions J-RES de C2, C4 et C5 dans l'histidine	77
4.15	Courbes du signal et de la référence d'une expérience FS-J-RES	78
4.16	Fractions J-RES sur la glycine	80
4.17	Fractions J-RES de VPI-5	81
4.18	Distorsions du spectre de l'histidine	82
4.19	Séquences de FS-J-RES modifiée	83
4.20	Distorsion spectrale en FS-J-RES pour l'histidine due au déphasage hétéronucléaire	84
4.21	Découplage du J hétéronucléaire pendant l'aquisition	85
5.1	Séquence de pulse d'une expérience SEDOR	87
5.2	Séquence de pulse REDOR	88
5.3	Séquence de pulse REDOR (2)	89
5.4	Séquence de pulse REDOR (3)	91
5.5	Transformation d'hamiltonien	92
5.6	Évolution du signal de l'expérience REDOR	93
5.7	Séquence de pulses du FS-REDOR	96
5.8	Effet d'un couplage J fort en FS-REDOR	100
5.9	Séquence d'écho sélectif	101
5.10	Effet REDOR sur VPI-5	102
5.11	Fractions REDOR mesurées pour le site Al_1	103
5.12	Estimation de la distance Al_1-P_2	104
5.13	Estimation de la distance Al_1-P_3	106
5.14	Vérification de l'approximation de spin fictif	107
5.15	Effet du CSA_I sur le signal REDOR semi-classique.	108
5.16	Effet de l'orientation du tenseur de CSA_I	109
5.17	Effet de l'orientation du tenseur de CSA_I (2)	110
5.18	Effet de l'orientation du tenseur de CSA_I (3)	111
5.19	Effet de l'orientation du tenseur de CSA_I (4)	112
5.20	Courbes du signal REDOR semi-classique	113
5.21	Courbes du signal REDOR semi-classique (2)	114
5.22	Étude comparée de FS-REDOR	115
5.23	Effet de la longueur du pulse sélectif	116
5.24	Simulations REDOR « classique »	117
5.25	Fraction REDOR	118
B.1	Représentation des référentiels d'une expérience MAS	124

Liste des tableaux

1.1	Éléments de tenseurs sphériques : partie spatiale	7
1.2	Éléments de tenseurs sphériques : espace des spins	7
1.3	Valeurs des C^λ pour les différentes interactions	7
2.1	Valeurs des coefficients $K(S, p)$	30
2.2	Valeurs des pentes des directions QIS (ξ) en I-STMAS	31
2.3	Pentes des bandes de corrélations parasites	32
2.4	$L(S, p) = \epsilon + R(S, p) $	34
2.5	Pulses optimisés pour 3QMAS, ST ³ MAS et I-ST ³ MAS, spin 3/2	46
2.6	Pulses optimisés pour 3QMAS, ST ³ MAS et I-ST ³ MAS, spin 5/2	47
2.7	Pulses optimisés pour 3QMAS et ST ³ MAS, spin 3/2	48
2.8	Pulses optimisés pour 3QMAS et ST ³ MAS, spin 5/2	49
3.1	Tableau des connectivités Al-P dans l'AlPO ₄ VPI-5	54
4.1	Couplages hétéronucléaires C-N dans l'histidine	77
4.2	Couplages J homonucléaires de l'histidine	78
4.3	Couplages J hétéronucléaires Al-P dans VPI-5	80
5.1	Liste des P ₃	105
B.1	Éléments $d_{q',q}^2(\beta)$ de la matrice de rotation réduite de Wigner.	125

Introduction

1 La RMN

La résonance magnétique nucléaire est une technique d'investigation aujourd'hui très largement répandue tant en chimie, qu'en physique, biologie ou médecine. Qu'il s'agisse d'imagerie ou de spectroscopie, le signal provient de l'aimantation générée par les noyaux des atomes observés.

En RMN, on observe l'aimantation du noyau des atomes. Tous les atomes n'ont pas nécessairement de moment magnétique nucléaire. Leur moment magnétique μ est lié à leur spin I par la relation $\mu = \gamma \hbar I$ où γ est la constante gyromagnétique.

Placés dans un champ magnétique statique \vec{B}_0 ces moments magnétiques s'orientent en moyenne selon l'axe du champ. L'axe du champ étant pris comme axe de quantification, la mécanique quantique décrit l'énergie du système par $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\mu_z B_0 = -\gamma \hbar I_z B_0$. Le système possédera alors $2I + 1$ niveaux d'énergie (figure 1). Le signal macroscopique résulte de la somme des moments magnétiques atomiques. Pour calculer cette somme on utilise la statistique de Boltzmann. Ainsi la probabilité qu'un noyau ait son spin dans l'état I_z est proportionnelle à $\exp(\frac{-\gamma \hbar I_z B_0}{kT})$. Le calcul du rapport entre les moments orientés dans le sens du champ et les moments orientés en sens inverse donne, pour les températures et champs usuels, $\frac{\gamma \hbar B_0}{kT} \approx 10^{-6}$. Cela explique la faible sensibilité de cette technique. L'outil indispensable pour étudier de tels systèmes alliant description quantique et statistique est la matrice densité présentée en annexe A.1.

L'aimantation est physiquement mesurée dans la bobine par la tension induite par la nutation à la fréquence de Larmor des moments magnétiques autour du champ statique. L'aimantation dans le plan (xy) est représentée par les opérateurs I_x et I_y et donc par $I^+ = I_x + iI_y$ (ou $I^- = I_x - iI_y$) qui est appelé opérateur d'incrément (décrément).

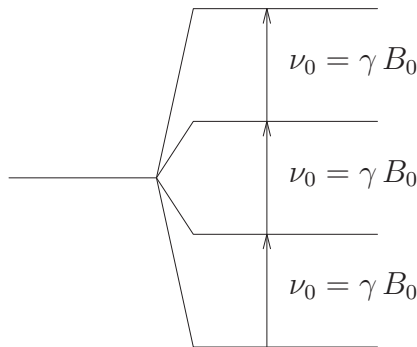


FIG. 1 – Niveaux d'énergie d'un noyau de spin I ($3/2$) plongé dans un champ magnétique \vec{B}_0

L'échantillon placé dans un champ statique très puissant \vec{B}_0 (2.35 T pour un spectromètre 100 MHz à 21.14 T pour un 900 MHz) est soumis à différentes interactions extérieures et intérieures. La plus importante est l'interaction des moments magnétiques nucléaires avec le champ statique \vec{B}_0 . Elle provoque l'effet Zeeman qui est l'éclatement des niveaux d'énergie des atomes (revoir la figure 1). C'est généralement elle qui fixe l'axe de quantification et détermine la fréquence de Larmor.

2 Contenu du document

Le chapitre 1 présente les différentes interactions présentes en RMN qui ont un rôle dominant dans le cadre de ce mémoire. Nous introduisons à cette occasion les notations et les relations utilisées dans la suite du document.

J'ai, durant les trois années de ma thèse de doctorat, eu l'occasion de travailler sur les noyaux quadripolaires (principalement ^{27}Al) et les problèmes de résolution de leurs spectres. A Lille, ainsi que lors de mes séjours à Aveiro (Portugal) chez le Professeur JOÃO ROCHA et à Caen chez le professeur CHRISTIAN FERNANDEZ, j'ai pu essayer un large éventail de techniques (MQ-MAS, STMAS et I-STMAS) de haute résolution incluant les dernières innovations. Le chapitre 2 présente une comparaison des expériences de base (z-filter ou full-echo) de ces différentes techniques. Les nombreuses variantes (FAM, RIACT, DFS, RAPT) ne seront pas étudiées dans ce document. Des simulations permettent d'analyser comparativement la sensibilité théorique de ces différentes expériences. Ces résultats sont confrontés aux résultats expérimentaux sur divers composés de spins 3/2 et 5/2.

Le chapitre 3 présente les paramètres des composés de référence utilisés dans les chapitres 4 et 5 qui traitent de méthodes de mesures de couplages à travers les liaisons (couplage J) ou à travers l'espace (couplage dipolaire). Le point commun des deux chapitres est l'utilisation d'impulsions sélectives fréquemment. Ces impulsions sélectives permettent de ne manipuler qu'un nombre restreint de spins et de réduire ainsi la complexité du système considéré.

Le chapitre 4 présente la technique FS-J-RES (Frequency selective J RESolved) qui permet de mesurer le couplage J hétéronucléaire de manière sélective. En plus de l'utilisation d'une impulsion sélective dans la séquence J-RES connue, nous introduisons la notion de fraction J-RES à l'instar de la fraction REDOR pour la mesure de couplage dipolaire. Par simulation, nous étudions plus particulièrement l'influence de l'impulsion sélective longue sur l'expérience FS-J-RES. Nous présentons les résultats obtenus pour trois composés de référence (histidine, glycine et $\text{AlPO}_4\text{-VPI5}$) et les limitations inhérentes à cette technique.

Le chapitre 5 est consacré au FS-REDOR (Frequency Selective-Rotational Echo DOuble Resonance). Il s'agit d'une séquence introduite par R. GRIFFIN en 2001 qui permet la détermination sélective de constantes dipolaires (et donc de distances interatomiques) et que nous utilisons dans le cadre nouveau d'un système comprenant un spin quadripolaire. Nous étudions également l'influence de l'interaction de déplacement chimique (et plus particulièrement son anisotropie) sur les expériences REDOR classique et sélective dans le cas d'utilisation d'impulsions réelles et/ou sélectives. Les résultats appliqués à l' $\text{AlPO}_4\text{-VPI5}$ montrent la précision que peut atteindre cette méthode et ses limitations.

Chapitre 1

Les interactions en RMN

Nous définissons dans ce chapitre les notations qui seront utilisées dans le reste du mémoire. Les hamiltoniens sont représentés par \hat{H} et ont pour dimension celle d'une énergie sauf précision contraire. Pour de plus amples détails, le lecteur pourra se référer au livre de Melinda DUER [1].

1.1 Les origines

1.1.1 L'effet Zeeman

L'interaction des moments magnétiques nucléaires avec le champ statique est appelé effet Zeeman. L'hamiltonien correspondant s'écrit

$$\hat{H}_z = -\gamma\hbar B_0 \hat{I}_z = -\hbar\omega_0 \hat{I}_z = -h\nu_0 \hat{I}_z$$

où $\omega_0 = -\gamma B_0$ est appelée pulsation de Larmor (rad.s^{-1}) et ν_0 est la fréquence correspondante.

1.1.2 Le déplacement chimique

Les noyaux atomiques sont entourés d'un nuage électronique. Ces électrons en mouvement sont influencés par le champ statique et génèrent leur propre champ magnétique qui fait écran au champ statique. Le nuage électronique créant un champ $-\bar{\sigma}\cdot\vec{B}_0$ où $\bar{\sigma}$ est un tenseur d'ordre 2, les spins nucléaires sont alors soumis au champ local $(1-\bar{\sigma})\cdot\vec{B}_0$. Le tenseur $\bar{\sigma}$ est a priori quelconque mais il peut être décomposé en deux parties, l'une symétrique et l'autre antisymétrique : $\bar{\sigma} = \bar{\sigma}_s + \bar{\sigma}_a$. Il se trouve que la partie anti-symétrique ne participe pas ou peu au signal RMN [2, 3]. La partie symétrique peut être diagonalisée dans son système d'axes propres (SAP) qui peut s'écrire dans le repère cartésien :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (1.1)$$

Il est commode de représenter ces trois valeurs indépendantes $(\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33})$ selon la convention de HAEBERLEN [4]. On définit d'abord $\sigma_{iso} = \frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})$, la constante d'écrantage isotrope.

La convention ordonne les éléments du tenseur tels que :

$$|\sigma_{22} - \sigma_{iso}| \leq |\sigma_{11} - \sigma_{iso}| \leq |\sigma_{33} - \sigma_{iso}| \quad (1.2)$$

Alors, la quantité :

$$\Delta_\sigma = \sigma_{33} - \frac{\sigma_{22} + \sigma_{11}}{2} \quad (1.3)$$

ou de manière équivalente l'anisotropie de la constante d'écrantage :

$$\delta_\sigma = \sigma_{33} - \sigma_{iso} = \frac{2}{3}\Delta_\sigma \quad (1.4)$$

et son asymétrie :

$$\eta_\sigma = \frac{\sigma_{22} - \sigma_{11}}{\sigma_{33} - \sigma_{iso}} \quad (1.5)$$

sont définies de manière univoque avec la propriété : $0 \leq \eta_\sigma \leq 1$.

L'énergie de cette interaction est décrite par la relation suivante :

$$E_{CS} = \vec{\mu} \cdot \vec{\sigma} \cdot \vec{B}_0 \quad (1.6)$$

$$\hat{H}_{CS} = \gamma \hbar \hat{\mathbf{I}} \cdot \vec{\sigma} \cdot \mathbf{B}_0 \quad (1.7)$$

Dans le cas d'une orientation quelconque $(\alpha_\sigma, \beta_\sigma, \gamma_\sigma)$ du tenseur par rapport au champ statique, l'hamiltonien devient :

$$\hat{H}_{CS} = \hbar\omega_0 \left(\sigma_{iso} + \frac{\delta_\sigma}{2} [3 \cos^2(\beta_\sigma) - 1 - \eta_\sigma \sin^2(\beta_\sigma) \cos(2\alpha_\sigma)] \right) \hat{I}_z \quad (1.8)$$

La pulsation spectrale absolue est la fréquence de larmor plus la contribution de l'interaction de déplacement chimique :

$$\omega = \omega_0 + \omega_{CS}(\alpha_\sigma, \beta_\sigma) = \omega_0 \left(1 - \sigma_{iso} - \frac{\delta_\sigma}{2} [3 \cos^2(\beta_\sigma) - 1 - \eta_\sigma \sin^2(\beta_\sigma) \cos(2\alpha_\sigma)] \right) \quad (1.9)$$

En pratique, la position des résonances sur un spectre est repérée par rapport à une résonance de référence $(\omega(ref) = \omega_0 + \omega_{CS}(ref))$ et est exprimée en ppm. Pour le terme isotrope $(\omega_0 (1 - \sigma_{iso}))$, on a la définition suivante du déplacement chimique isotrope :

$$\delta_{iso} = \frac{\omega_{iso} - \omega_{ref}}{\omega_{ref}} 10^6 = \frac{\sigma_{ref} - \sigma_{iso}}{1 - \sigma_{ref}} 10^6 \simeq (\sigma_{ref} - \sigma_{iso}) 10^6 \quad (1.10)$$

La partie anisotrope du tenseur $\vec{\sigma}$ est également exprimée en ppm selon cette définition :

$$\delta_{CS} = \frac{-\omega_0 \delta_\sigma}{\omega_0} 10^6 = -\delta_\sigma 10^6 \quad (1.11)$$

Le paramètre d'asymétrie reste le même ($\eta_{CS} = \eta_\sigma$) car il est sans dimension. On remarquera que les échelles entre les deux représentations sont de signes opposés pour δ_{iso} et δ_{CS} . Ce sont ces paramètres qui constituent les valeurs d'entrée des logiciels de simulation comme SIMPSON [5]. Dans les chapitres 4 et 5, l'anisotropie de déplacement chimique (δ_{CS}) sera également notée CSA.

1.1.3 L'interaction dipolaire

Les spins créent un champ magnétique dipolaire autour d'eux qui affecte les spins environnants. L'expression classique de l'énergie d'interaction dipolaire magnétique est :

$$H_D = \frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \left(\frac{\vec{\mu}_s \cdot \vec{\mu}_i}{r_{si}^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_s \cdot \vec{r}_{si})(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{si})}{r_{si}^5} \right) \quad (1.12)$$

L'hamiltonien quantique dans l'approche des perturbations est obtenu en ne conservant que les termes séculaires (qui commutent avec l'hamiltonien Zeeman). Dans le cas de deux spins homonucléaires c'est à dire ayant la même fréquence de résonance (en statique pour une cristallite) on obtient :

$$\hat{H}_D = \frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r_{si}^3} (3 \cos^2(\beta_{si}) - 1) \left(2\hat{I}_z \hat{S}_z - \frac{1}{2}(\hat{I}_+ \hat{S}_- + \hat{I}_- \hat{S}_+) \right) \quad (1.13)$$

Dans le cas hétéronucléaire les termes $I_+ S_-$ et $I_- S_+$ ne commutent plus avec I_z et on obtient :

$$\hat{H}_D = \frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \frac{\gamma_s \gamma_i \hbar^2}{r_{si}^3} (3 \cos^2(\beta_{si}) - 1) 2\hat{I}_z \hat{S}_z \quad (1.14)$$

avec β_{si} l'angle (\vec{r}_{si}, B_0) .

Le couplage dipolaire peut également être représenté sous forme tensorielle :

$$\hat{H}_D = \frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \frac{\gamma_s \gamma_i \hbar^2}{r_{si}^3} \cdot \hat{\mathbf{S}} \cdot \overline{\overline{\mathbf{D}}} \cdot \hat{\mathbf{I}} \quad (1.15)$$

où $\overline{\overline{\mathbf{D}}}$ est le tenseur dipolaire dont les éléments $D_{\alpha\beta}$ sont définis par :

$$D_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} - 3 \frac{\alpha_{si} \beta_{si}}{r_{si}^2} \quad (1.16)$$

avec $\alpha_{si}, \beta_{si} = x_{si}, y_{si}, z_{si}$ les coordonnées du vecteur dipolaire telles que $(x_{si}^2 + y_{si}^2 + z_{si}^2 = r_{si}^2)$ et où $\delta_{\alpha\beta}$ est le symbole de Kronecker. On constate donc que le tenseur dipolaire est symétrique et de trace nulle. L'intensité de l'interaction dipolaire (c'est à dire le facteur indépendant de l'orientation), appelée aussi constante dipolaire, est généralement exprimée en Hz et est définie par :

$$D = \frac{\mu_0}{8\pi^2} \cdot \frac{\gamma_s \gamma_i \hbar}{r_{si}^3} \quad (1.17)$$

1.1.4 L'interaction quadripolaire

Lorsque le nombre de spin I est supérieur à 1/2, le noyau possède un moment électrique quadripolaire dû à une distribution non sphérique des protons. Ce moment quadripolaire interagit avec le gradient de champ électrique local. En général, cette interaction est la plus importante après l'effet Zeeman mais elle est nulle dans le cas d'environnement locaux de symétrie sphérique. Dans le cas usuel où l'axe de quantification est celui du champ B_0 (Zeeman \gg quadripolaire) l'hamiltonien quadripolaire s'écrit (en unité d'énergie) :

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \hat{\mathbf{I}} \cdot e\mathbf{q} \cdot \hat{\mathbf{I}} \quad (1.18)$$

eQ représente le moment quadripolaire électrique

$e\mathbf{q}$ est le tenseur de gradient de champ électrique. Il est de trace nulle ce qui marque le fait que le moment quadripolaire est en équilibre dans le champ électrique (il vérifie l'équation de Laplace : $\nabla \cdot \mathbf{q} = 0$).

Le tenseur est diagonal dans son système d'axe principal :

$$e\mathbf{q} = \begin{pmatrix} eq_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & eq_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & eq_{zz} \end{pmatrix} = eq_{zz} \begin{pmatrix} \frac{\eta_Q - 1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-\eta_Q - 1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.19)$$

Où on a défini :

$$\eta_Q = \frac{eq_{yy} - eq_{xx}}{eq_{zz}} \quad (1.20)$$

et on notera $eq_{zz} = eq$.

Une autre grandeur caractérisant l'interaction quadripolaire est le C_Q défini en Hz par :

$$C_Q = \frac{e^2qQ}{h} \quad (1.21)$$

En statique, au premier ordre (en ne gardant que les termes séculaires) l'hamiltonien de l'équation 1.18 devient :

$$\hat{H}_Q^1 = \frac{3C_Q}{8I(2I-1)} [3\cos^2(\beta_Q) - 1 - \eta_Q \sin^2(\beta_Q) \cos(2\alpha_Q)] (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) \quad (1.22)$$

avec $(\alpha_Q, \beta_Q, \gamma_Q)$ les angles d'Euler orientant le tenseur de gradient de champ électrique par rapport au référentiel du laboratoire.

Cependant le développement au premier ordre est souvent insuffisant pour décrire les systèmes quadripolaires et il faut aller jusqu'au 2^e ordre. De plus, on notera que les transitions « symétriques » $(-m, m)$ ne sont pas affectées par l'hamiltonien de l'équation 1.22.

1.1.5 Couplage indirect spin-spin ou couplage J

On parle de couplage indirect dans le cas où les moments magnétiques nucléaire de deux noyaux sont couplés à travers leurs électrons. Le terme prépondérant contribuant au couplage J est le contact de Fermi, c'est à dire le terme décrivant le recouvrement des orbitales électroniques des deux atomes couplés. C'est pourquoi cette interaction n'est présente qu'à travers les liaisons chimiques. Les énergies mises en jeu dans cette interactions sont généralement beaucoup plus faibles que pour les autres interactions. Elles sont couramment de l'ordre du Hertz (liaison N-C) à quelques centaines de Hertz (liaison C-H) et donc souvent beaucoup trop faibles pour que l'on puisse observer directement leur effet sur un spectre en solide. Les largeurs des raies sont souvent beaucoup plus grandes que l'interaction J. En liquide, par contre, les couplages J à travers plusieurs liaisons sont exploités pour tirer des informations structurales empiriques sur des angles de torsion par exemple. Cependant, les calculs *ab initio* sont complexes et il est encore difficile d'utiliser les mesures de J pour extraire des informations sur l'environnement local [6]. On pourra se référer à l'article de revue [7] sur ce sujet.

Le couplage J est une interaction anisotrope entre deux noyaux. Mais contrairement au couplage dipolaire elle a une composante scalaire. La composante anisotrope se comporte exactement comme l'interaction dipolaire. De ce fait il est très difficile de la mettre en évidence. Le seul moyen est de mesurer la distance interatomique par une technique indépendante et d'en déduire le couplage dipolaire (équation 1.17) ; puis de le comparer au couplage RMN effectif $D_{eff} = D_{dip} + D_J$, somme de l'effet dipolaire et J anisotrope. Étant donné que l'interaction J est en général beaucoup plus faible que l'interaction dipolaire, nous négligerons sa composante anisotrope et considérerons que $D_{eff} = D_{dip}$.

Comme pour le dipolaire, la composante anisotrope est éliminée par la rotation à l'angle magique. Ce n'est pas le cas de la composante isotrope que nous allons considérer dans la suite. L'hamiltonien de couplage J entre deux spins I et S prend la forme empirique suivante (en énergie) :

$$\hat{H}_J = h J \hat{I}_z \hat{S}_z \quad (1.23)$$

où J est l'interaction J en Hz.

Interaction	$r_{0,0}^\lambda$	$r_{2,0}^\lambda$	$r_{2,\pm 2}^\lambda$
Dipolaire	0	$\sqrt{\frac{3}{2}} \frac{1}{r_{is}^3}$	0
CSA	σ_{iso}	$\sqrt{\frac{3}{2}} \delta\sigma$	$\frac{\eta\sigma\delta\sigma}{2}$
Quadripolaire	0	$\sqrt{\frac{3}{2}} eQ$	$\frac{eQ\eta Q}{2}$

TAB. 1.1 – Éléments non nuls et utilisés des tenseurs sphériques pour la partie spatiale.

Interaction	$\hat{T}_{0,0}$	$\hat{T}_{2,0}$	$\hat{T}_{2,\pm 1}$	$\hat{T}_{2,\pm 2}$
Dipolaire	$\hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}(3\hat{I}_z\hat{S}_z - \hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{S}})$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{I}_\pm\hat{S}_z + \hat{I}_z\hat{S}_\pm)$	$\hat{I}_\pm\hat{S}_\pm$
CSA	$\hat{I}_z B_0$	$\sqrt{\frac{2}{3}}\hat{I}_z B_0$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\hat{I}_\pm B_0$	0
Quadripolaire	$\hat{\mathbf{I}}^2$	$\frac{1}{\sqrt{6}}(3\hat{I}_z^2 - \hat{\mathbf{I}}^2)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{I}_\pm\hat{I}_z + \hat{I}_z\hat{I}_\pm)$	\hat{I}_\pm^2

TAB. 1.2 – Éléments non nuls et utilisés des tenseurs sphériques pour la partie de spin

1.2 MAS : Rotation à l'angle magique

On remarque la dépendance des hamiltoniens des interactions anisotropes envers les angles d'Euler définissant l'orientation des tenseurs. Cela amène à des spectres de poudre complexes où il faut sommer les spectres des cristallites ayant des orientations et donc des fréquences de résonance différentes.

La rotation à l'angle magique (MAS : Magic Angle Spinning) est une technique qui permet d'annuler les effets d'anisotropie au premier ordre (CSA, dipolaire et quadripolaire au 1^{er} ordre). Cependant, cette rotation rend les hamiltoniens dépendants du temps et donc plus complexe à traiter. Pour traiter les changements de référentiel plus simplement on utilise les notations de tenseurs sphériques irréductibles présentés brièvement à l'annexe B.

Tous les hamiltoniens présentés précédemment peuvent se mettre sous la même forme d'un produit scalaire de tenseurs sphériques [8]

$$H_\lambda = C^\lambda \sum_{k=0}^2 \sum_{q=-k}^{+k} (-1)^q R_{k,-q}^\lambda \hat{T}_{k,q}^\lambda \quad (1.24)$$

où $R_{k,q}^\lambda$ et $T_{k,q}^\lambda$ sont les éléments de tenseur spatial et d'opérateur de spin respectivement en notation de tenseur sphérique. Les tableaux 1.1 et 1.2 donnent les éléments non nuls des différents tenseurs pour les trois interactions (dipolaire, CSA et quadripolaire) dans leurs SAPs respectifs, que l'on notera $r_{k,q}^\lambda$ pour la partie spatiale.

Quadripolaire	Dipolaire	CSA
$C^Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)\hbar}$	$C^D = -2\frac{\mu_0}{4\pi}\gamma_I\gamma_S\hbar$	$C^\sigma = \gamma_I$

 TAB. 1.3 – Valeurs des C^λ pour les différentes interactions (unité : rad.s⁻¹).

1.2.1 Interaction au premier ordre

L'approximation au premier ordre revient à prendre la partie séculaire de l'hamiltonien, c'est à dire la partie qui commute avec l'hamiltonien Zeeman et donc avec \hat{I}_z . Or seuls $T_{0,0}$ et $T_{2,0}$ commutent avec \hat{I}_z . L'hamiltonien de l'équation 1.24 devient :

$$H_\lambda = C^\lambda \left(R_{0,0}^\lambda \hat{T}_{0,0}^\lambda + R_{2,0}^\lambda \hat{T}_{2,0}^\lambda \right) \quad (1.25)$$

Il s'agit donc d'exprimer $R_{2,0}^\lambda$ à partir de sa valeur connue dans son SAP (tableau 1.1) grâce aux rotations présentées à l'annexe B. On retrouve les expressions en statique si on applique la rotation d'angles d'Euler (α, β, γ) permettant d'orienter le SAP dans le référentiel du laboratoire en :

$$H_\lambda = C^\lambda \left(r_{0,0}^\lambda \hat{T}_{0,0}^\lambda + \sum_{q=-2,0,2} D_{q,0}^2(\alpha, \beta, \gamma) r_{2,q}^\lambda \hat{T}_{2,0}^\lambda \right) \quad (1.26)$$

Cette équation se simplifie dans le cas du quadripolaire ($r_{0,0}^\lambda$ nul) et du dipolaire ($r_{0,0}^\lambda$, $r_{2,2}^\lambda$ et $r_{2,-2}^\lambda$ nuls).

Pour décrire l'hamiltonien en MAS il faut réaliser deux changements de référentiels pour exprimer $R_{2,0}^\lambda$: le premier est entre le SAP et le référentiel du rotor ($R(\alpha, \beta, \gamma)$) puis le deuxième pour passer dans le référentiel du laboratoire ($R(\omega t, \theta_M, 0)$) (figure 1.1). Cela s'écrit simplement :

$$R_{2,0}^\lambda = \sum_{q'=-2}^2 D_{q',0}^2(\omega_R t, \theta_M, 0) R_{2,q'}^{\lambda(rotor)} \quad (1.27)$$

$$= \sum_{q'=-k}^2 D_{q',0}^2(\omega_R t, \theta_M, 0) \sum_{q''=-2,0,2} D_{q'',q'}^2(\alpha, \beta, \gamma) r_{2,q''}^\lambda \quad (1.28)$$

Le cas du dipolaire est le plus simple :

$$R_{2,0}^D = \sum_{q'=-2}^2 D_{q',0}^2(\omega_R t, \theta_M, 0) D_{0,q'}^2(\alpha, \beta, \gamma) r_{2,0}^\lambda \quad (1.29)$$

Pour le dipolaire hétéronucléaire on obtient (en unité de rad.s^{-1}) :

$$\hat{H}_D(t) = \omega_D(t) 2 \hat{I}_z \hat{S}_z \quad (1.30)$$

avec

$$\omega_D(t) = \pi D \left(\sin^2 \beta \cos(2(\omega_R t + \gamma)) - \sqrt{2} \sin(2\beta) \cos(\omega_R t + \gamma) \right) \quad (1.31)$$

On remarque que $\omega_D(t)$ a une moyenne nulle sur une période de rotor.

Pour le CSA, il existe également les termes d'asymétrie $r_{2,-2}^\lambda$. On obtient après regroupements de termes :

$$\hat{H}_{CS}(t) = \omega_{\sigma_{iso}} \hat{I}_z + \omega_\sigma(t) \hat{I}_z \quad (1.32)$$

avec :

$$\omega_{\sigma_{iso}} = \gamma \sigma_{iso} B_0 \quad (1.33)$$

$$\omega_\sigma(t) = \gamma \delta_\sigma B_0 (C_2 \cos(2\omega_R t) + S_2 \sin(\omega_R t) + C_1 \cos(\omega_R t) + S_1 \sin(\omega_R t)) \quad (1.34)$$

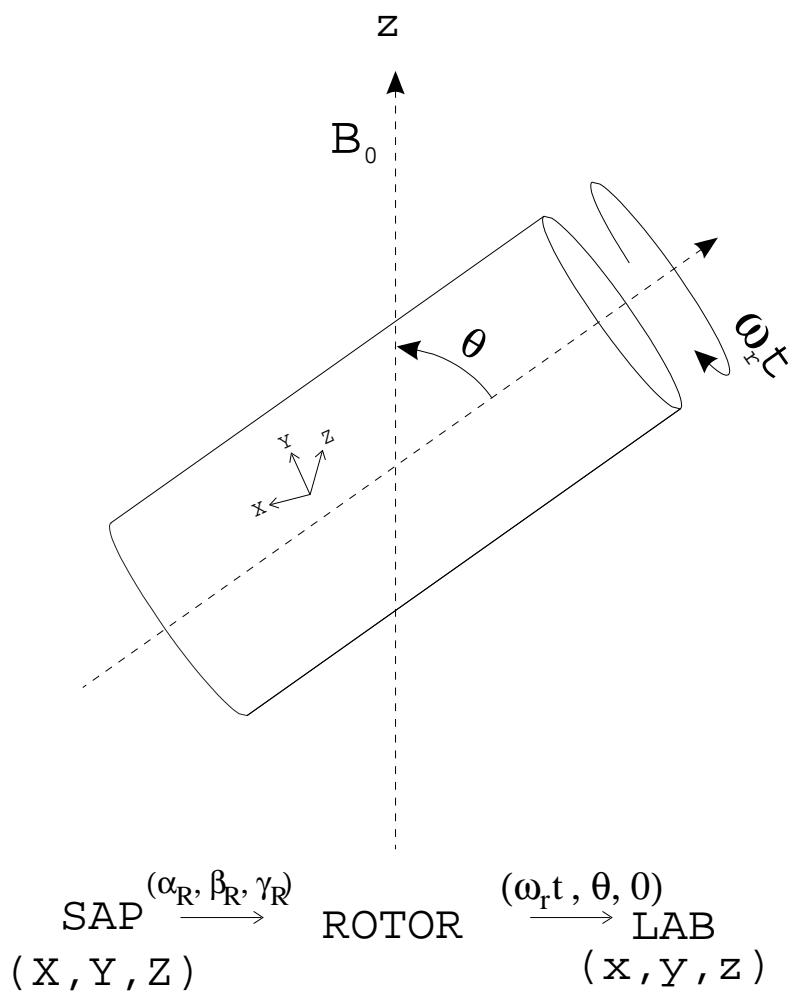


FIG. 1.1 – Représentation d’une expérience MAS montrant les différents changements de référentiels.

où :

$$C_1 = \frac{\sqrt{2}}{3} \sin \beta [(\eta \cos 2\gamma - 3) \cos \alpha \cos \beta - \eta \sin 2\gamma \sin \alpha] \quad (1.35)$$

$$S_1 = \frac{\sqrt{2}}{3} \sin \beta [-(\eta \cos 2\gamma - 3) \sin \alpha \cos \beta - \eta \sin 2\gamma \cos \alpha] \quad (1.36)$$

$$C_2 = \frac{1}{3} \sin \beta \left[\left(\frac{3}{2} \sin^2 \beta + \frac{\eta}{2} (1 + \cos^2 \beta) \cos 2\gamma \right) \cos 2\alpha - \eta \cos \beta \sin 2\gamma \sin 2\alpha \right] \quad (1.37)$$

$$S_2 = \frac{1}{3} \sin \beta \left[- \left(\frac{3}{2} \sin^2 \beta + \frac{\eta}{2} (1 + \cos^2 \beta) \cos 2\gamma \right) \sin 2\alpha - \eta \cos \beta \sin 2\gamma \cos 2\alpha \right] \quad (1.38)$$

Pour le quadripolaire au premier ordre, on a :

$$H_Q^1(t) = \omega_Q(t) (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2)$$

avec

$$\omega_Q(t) = \frac{2\pi C_Q}{12I(2I-1)\hbar} (C_2 \cos(2\omega_R t) + S_2 \sin(\omega_R t) + C_1 \cos(\omega_R t) + S_1 \sin(\omega_R t)) \quad (1.39)$$

et les C_1 , C_2 , S_1 et S_2 sont les mêmes que dans les équations 1.35 à 1.38 en remplaçant le paramètre d'asymétrie du tenseur de CSA par celui du tenseur quadripolaire.

1.2.2 Approximation au second ordre pour le quadripolaire

Il est nécessaire d'étendre l'approximation de l'hamiltonien quadripolaire jusqu'au second ordre. Le calcul de l'hamiltonien effectif au second ordre peut être réalisé soit par la théorie des perturbations en calculant les énergies au second ordre puis en remplaçant les valeurs propres par leurs opérateurs ($m \rightarrow \hat{I}_z$) ou en utilisant le développement de Magnus.

Les énergies au second ordre se calculent par :

$$E_n^{(2)} = \sum_{n' \neq n} \frac{\langle n | H_Q | n' \rangle \langle n' | H_Q | n \rangle}{E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}}$$

Cela conduit en notation de tenseurs sphériques à :

$$E_n^{(2)} = -\frac{C^2}{\omega_0} \sum_{m \neq 0} R_{2,-m} R_{2,m} \frac{\langle n | \hat{T}_{2,m} \hat{T}_{2,-m} | n \rangle}{m} \quad (1.40)$$

avec $C = \frac{eQ}{4I(2I-1)\hbar}$ d'où :

$$\hat{H}_Q^{(2)} = \frac{C^2}{\omega_0} \sum_{m > 0} R_{2,-m} R_{2,m} \frac{[\hat{T}_{2,-m}, \hat{T}_{2,m}]}{m} \quad (1.41)$$

On notera que l'effet au second ordre est inversement proportionnel à la fréquence de Larmor. Seules les valeurs $m = 1$ et $m = 2$ contribuent aux termes séculaires de l'équation 1.41. M. DUER

[9] présente une forme plus pratique de l'équation 1.41 :

$$\hat{H}_Q^{(2)} = - \left(\frac{eQ}{4I(2I-1)h} \right)^2 \frac{2}{5\omega_0} \times \left\{ \begin{aligned} & \left[-3\sqrt{10}T_{3,0} + T_{1,0}(3 - 4I(I+1)) \right] V_{0,0} \\ & \left[-12\sqrt{10}T_{3,0} - T_{1,0}(3 - 4I(I+1)) \right] V_{2,0} \\ & \left[-34\sqrt{10}T_{3,0} - T_{1,0}(3 - 4I(I+1)) \right] V_{4,0} \end{aligned} \right\} \quad (1.42)$$

avec

$$\hat{T}_{1,0} = \hat{I}_z \quad (1.43)$$

$$\hat{T}_{2,0} = \sqrt{\frac{1}{6}}(3\hat{I}_z^2 - I(I+1)) \quad (1.44)$$

$$\hat{T}_{3,0} = \sqrt{\frac{1}{10}}(5\hat{I}_z^2 - 3I(I+1) + 1)\hat{I}_z \quad (1.45)$$

Les termes $V_{k,0}$ contiennent les paramètres géométriques et suivent les lois sur les rotations de tenseurs sphériques :

$$V_{k,0} = \sum_n D_{n,0}^k(\alpha, \beta, \gamma) A_{k,n} \quad (1.46)$$

Dans le SAP les termes $A_{k,n}$ sont définis par :

$$\begin{aligned} A_{0,0} &= -\frac{1}{5}(3 + \eta_Q^2) \\ A_{2,0} &= \frac{1}{14}(\eta_Q^2 - 3) & A_{2,\pm 2} &= \frac{1}{7}\sqrt{\frac{3}{2}}\eta_Q \\ A_{4,0} &= \frac{1}{140}(18 + \eta_Q^2) & A_{4,\pm 2} &= \frac{3}{70}\sqrt{\frac{5}{2}}\eta_Q & A_{4,\pm 4} &= \frac{\eta_Q^2}{4\sqrt{70}} \end{aligned} \quad (1.47)$$

Chapitre 2

Méthodes de haute résolution pour les noyaux quadripolaires

Jusqu'à récemment (1988) les techniques de RMN (statique ou MAS) n'étaient pas capables de réduire l'élargissement des raies des noyaux quadripolaires. Cet élargissement provient du couplage entre une distribution de charge non sphérique autour du noyau et le moment quadripolaire électrique des noyaux de spins plus grands que $1/2$. L'élargissement quadripolaire est plus anisotrope que les autres interactions (CSA, dipolaire, J) en ce sens qu'il contient des termes orientationnels beaucoup plus grands, ce qui nécessite de les exprimer au 2^e ordre. Des mouvements plus complexes de l'échantillon ou des spins sont donc nécessaires à l'annulation de cet élargissement. Nous noterons tout d'abord que la taille de l'interaction quadripolaire peut être décrite par la fréquence ν_Q qui est proportionnelle au moment quadripolaire électrique eQ , et au gradient de champ électrique eq . Selon l'importance de eQ et des gradients de champ électrique locaux, ν_Q peut aller de 0 à plusieurs dizaines de MHz. En RMN on se place généralement dans l'hypothèse du champ fort ($\nu_0 \gg \nu_Q$), où ν_0 est la fréquence de Larmor dans le champ statique \vec{B}_0 . Dans cette approximation, les énergies au premier et second ordre peuvent être calculées par une théorie de perturbations. Il est bien connu que pour les spins demi-entiers l'effet quadripolaire au premier ordre sur les fréquences des transitions satellites ($\frac{p}{2} - 1 \leftrightarrow \frac{p}{2}$ avec $p \neq 1$) est de l'ordre de ν_Q . Par conséquent, dans un échantillon de poudre, le spectre RMN s'étend sur une très grande gamme fréquentielle qui pour la plupart des noyaux est beaucoup plus importante que celle due au CSA. En revanche la transition centrale (CT : $-\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$) n'est pas affectée par l'effet quadripolaire au premier ordre. En l'absence de termes additionnels d'élargissement (CSA ou dipolaire) la largeur du spectre de poudre de la CT est déterminée par le terme quadripolaire au second ordre. Puisque cette contribution est typiquement 10^2 à 10^3 fois plus faible que ν_Q la CT donne une raie plus fine est plus intense, et est donc souvent la seule transition observable. On notera que la largeur de cette raie est inversement proportionnelle au champ B_0 . Alors que des expériences de spin-écho sont encore utilisées en statique dans le cas d'interactions quadripolaires très fortes, la plupart des études se font depuis deux décennies en MAS (Magic Angle Spinning) afin d'éliminer tous les élargissements au premier ordre liés au CSA et au dipolaire. De plus le MAS réduit l'élargissement quadripolaire au second ordre d'un facteur 3 environ. Par conséquent, les stratégies expérimentales appliquées en MAS dépendent de la taille de l'interaction quadripolaire. Pour de petits ν_Q (c.a.d. ne dépassant pas quelques centaines de kHz) il est souvent possible d'observer le spectre complet (transitions satellites : ST_s + transition centrale : CT) qui apparaît alors comme un peigne de bandes de rotation séparées d'une fréquence égale à la vitesse de rotation ν_R , tandis que leurs formes sont déterminées à

la fois par ν_R et par l'interaction quadripolaire au second ordre. La largeur totale et la forme du spectre (ensemble des bandes de rotation) permet la détermination respectivement de ν_Q et du paramètre d'asymétrie η_Q [10, 11]. La précision de telles mesures dépend fortement d'un champ RF d'excitation uniforme, du réglage précis de l'angle magique, de la bande passante de la sonde et de l'accord fréquentiel du spectromètre. Pour les grandes valeurs de ν_Q , les bandes de rotation des transitions satellites sont souvent déformées, se recouvrent et sont noyées dans le bruit de fond. Par conséquent il devient avantageux d'utiliser la forme de raie de la CT pour déterminer les paramètres quadripolaires. Bien que cette stratégie repose sur de grands champs magnétiques et vitesses de rotation (pour obtenir des spectres relativement étroits, avec un bon rapport signal sur bruit et dont l'élargissement ne dépend que de l'interaction quadripolaire), des valeurs fiables de ν_Q , η_Q et de déplacement chimique isotrope δ_{CS} peuvent être obtenues par simulation de la forme de raie [12]. Dans les cas favorables on peut caractériser entièrement et simultanément plusieurs sites d'un spectre MAS.

Malheureusement, la technique MAS se révèle insuffisante dans les cas où de nombreux sites se superposent car la simulation devient trop complexe. Mais depuis une quinzaine d'années de nouvelles techniques sont apparues en RMN du solide pour les noyaux quadripolaires. Les principes théoriques [13, 14] et deux applications expérimentales pour moyenner spatialement le couplage quadripolaire au second ordre ont été publiés vers la fin des années 80. Cette moyenne spatiale nécessite un mécanisme de rotation à plusieurs angles.

Dans l'expérience uni-dimensionnelle DOR (DOuble Rotation), l'échantillon est mis en rotation dans un rotor intérieur qui est lui même mis en rotation dans un rotor externe. Le rotor externe tourne à l'angle magique ($\chi_M = 54.736^\circ$) tandis que le rotor interne tourne autour d'un axe incliné de 30.56° par rapport à l'axe du rotor externe.

Une autre technique utilise deux angles de rotation successivement (usuellement 37.38° et 79.19°) au cours de la même expérience : le DAS (Dynamic Angle Spinning) [15]. Cette technique corrèle dans une expérience 2D les fréquences de résonances observées lors de la rotation à un angle avec celles observées à l'autre angle. En général, le DOR réalise une meilleure annulation des interactions dipolaires et permet l'étude de matériaux relaxant très vite transversalement (T_2). D'un autre côté, en DAS il est possible d'obtenir des champs RF plus importants et de séparer les contributions isotropes et anisotropes. L'effet d'affinement des raies par le DOR ou le DAS est très bien démontré dans les composés cristallisés où la résolution a été améliorée d'un ou deux ordres de grandeur [16]. Cependant les deux méthodes ont leurs limitations :

1. Elles font appel à des sondes d'une très grande complexité mécanique.
2. La résolution des spectres DOR est limitée par une faible vitesse de rotation du rotor externe et donc par le recouvrement des bandes de rotation .
3. En DAS l'aimantation est stockée selon l'axe z durant le basculement de l'axe de rotation pendant plusieurs dizaines de millisecondes. Ceci n'est réalisable que sur des matériaux à longs temps de relaxation et présentant pas ou très peu de diffusion de spin.
4. Le δ_{CS} n'est pas aisé à extraire d'un spectre DOR sans l'aide d'un logiciel spécialisé du type QUASAR.

En 1995, Frydman et al. [17, 18] ont démontré que l'affinement des raies quadripolaires au second ordre de la CT peut être obtenu par rotation à l'angle magique seul en corrélant l'évolution de cohérences d'ordres différents au lieu de corrélérer l'évolution de la CT lors de la rotation à deux angles. Cette technique, appelée MQMAS pour Multi-Quanta MAS, est une expérience à deux dimensions qui corrèle l'évolution des phases des cohérences multi-quanta avec celle à un quantum. Cette technique qui ne nécessite qu'une sonde classique MAS et ne souffre pas

des principales limitations du DOR et DAS, a trouvé un large succès auprès de la communauté RMNiste.

Plus récemment, une nouvelle technique connue sous le nom de « Satellite Transition MAS » (STMAS) a été proposée [19, 20, 21, 22, 23, 24, 25]. Toujours basée sur la corrélation de l'évolution des phases de cohérences différentes du système, elle utilise cette fois les cohérences correspondant aux transitions satellites (au lieu des multi-quanta). La corrélation se fait dans le sens ST→CT. Étant donné que les transferts entre cohérences restent sur le même niveau de quanta, le STMAS offre à priori une plus grande efficacité.

Une technique directement dérivée du STMAS est l'I-STMAS ou Inverse STMAS. La corrélation se fait dans le sens CT→ST et on observe les transitions satellites. Bien que symétrique du STMAS, l'I-STMAS possède quelques caractéristiques qui en font une technique à part entière sur le plan pratique.

Je décrirai dans la suite les méthodes basées sur les corrélations de cohérences à savoir le MQMAS, le STMAS et l'I-STMAS. On verra qu'il est possible d'obtenir des représentations directement comparables pour ces trois techniques et je montrerai leurs limitations.

2.1 Aspect théorique

Nous considérons un ensemble de noyaux ayant des spins demi-entiers de nombre quantique $S > \frac{1}{2}$, en champ fort ($\nu_0 \gg \nu_Q$). Il y a $2S + 1$ niveaux d'énergie Zeeman associés à de tels spins qui peuvent être qualifiés par leur nombre quantique m (valeurs propres de S_z).

Dans le référentiel tournant avec le champ RF, l'hamiltonien séculaire au second ordre qui gouverne le système de spin S peut s'écrire [26].

$$H = H_{Q1} + H_{Q2} + [\nu_0 \Delta\delta + m_I J + \Phi(\alpha_S, \beta_S)] S_z \quad (2.1)$$

avec

$$H_{Q1} = \overline{\nu_Q}(\alpha_S, \beta_S, \eta_Q) \left[S_z^2 - \frac{S^2}{3} \right] \quad (2.2)$$

$$H_{Q2} = -\frac{\nu_Q^2}{2\nu_0} [R_{2,1}R_{2,-1} (4S^2 - 8S_z^2 - 1) + R_{2,2}R_{2,-2} (2S^2 - 2S_z^2 - 1) S_z] \quad (2.3)$$

$$= B(\alpha_S, \beta_S, \eta_Q) S_z + D(\alpha_S, \beta_S, \eta_Q) S_z^3 \quad (2.4)$$

et

$$\overline{\nu_Q}(\alpha_S, \beta_S, \eta_Q) = \frac{3}{2}\nu_Q [3 \cos^2(\beta_S) - 1 - \eta_Q \sin^2(\beta_S) \cos(2\alpha_S)] \quad (2.5)$$

où

$$\nu_Q = \frac{e^2 q Q}{4S(2S-1)h} = \frac{C_Q}{4S(2S-1)} \quad (2.6)$$

Dans les équations ci-dessus H_{Q1} et H_{Q2} représentent les interactions quadripolaires au premier et second ordre, $\Delta\delta$ est l'offset de résonance (en ppm), J est le couplage scalaire entre le spin S et un autre spin I de nombre magnétique m_I , eq est la valeur de l'axe principal du tenseur de gradient de champ électrique (EFG), eQ est le moment quadripolaire électrique, C_Q est la constante de couplage quadripolaire, tandis que ν_0 , S_z , S et h ont leurs significations usuelles. Le dernier terme de l'équation 2.1 prend en compte le CSA, le couplage dipolaire hétéronucléaire et l'anisotropie de couplage J. $\overline{\nu_Q}$ est le « splitting » quadripolaire, et $R_{2,1}$, $R_{2,-1}$, $R_{2,2}$ et $R_{2,-2}$ sont les éléments du tenseur quadripolaire en représentation sphérique dans le référentiel du

laboratoire. Les dépendances orientationnelles de Φ , $\overline{\nu_Q}$, $R_{2,1}$, $R_{2,-1}$, $R_{2,2}$ et $R_{2,-2}$ peuvent être décrites par les deux angles α_S et β_S qui orientent le champ \vec{B}_0 dans le système d'axe principaux du tenseur EFG. La dépendance des autres interactions anisotropes vis à vis de leurs orientations relatives au tenseur quadripolaire est implicite dans l'expression de Φ et utilise des jeux d'angles d'Euler supplémentaires.

Les transitions MQ (multi-quanta) sont provoquées par des pulses de champ Radio Fréquence (RF) durant lesquels l'évolution de la matrice densité est modifiée par l'hamiltonien RF :

$$H_{RF} = \nu_{RF} S_\phi$$

où ν_{RF} est la force du champ RF appliqué au spins S (en Hz) et ϕ est la phase du champ RF dans le référentiel tournant. Lorsqu'il agit sur un système à l'équilibre thermique, un pulse ou une séquence de pulses RF peuvent exciter diverses cohérences multi-quanta. Après leur création, ces cohérences précèdent librement durant la période d'évolution. Considérons l'évolution de la phase ψ^{stat} de la cohérence (m,m') dans une cristallite d'un échantillon de poudre statique sous l'hamiltonien de l'équation 2.1. En l'absence de champ RF et de processus de relaxation cette évolution peut s'écrire

$$\begin{aligned} \psi^{stat}(m, m') &= \left[\overline{\nu_Q} (m + m') + \nu_0 \Delta\delta + m_I J + \Phi(\alpha_S, \beta_S) + B(\alpha_S, \beta_S, \eta_Q) \right. \\ &\quad \left. + D(\alpha_S, \beta_S, \eta_Q) (m^2 + mm' + m'^2) \right] (m - m') t \end{aligned} \quad (2.7)$$

$$\begin{aligned} &= \left\{ \left[\overline{\nu_Q} (m + m') + \nu_0 \Delta\delta + m_I J + \Phi(\alpha_S, \beta_S) \right] (m - m') \right. \\ &\quad \left. + \sum_{k=0,2,4} V_{k,0}^Q(\alpha_S, \beta_S, \eta_Q) C_k(S, m, m') \right\} t \end{aligned} \quad (2.8)$$

Les expressions explicites de $V_{k,0}^Q(\alpha_S, \beta_S, \eta_Q)$ et $C_k(S, m, m')$ peuvent être calculées aisément à partir des relations 1.42 à 1.47 du chapitre 1.2. En rotation rapide autour d'un axe faisant un angle χ par rapport à \vec{B}_0 , l'évolution des phases se transforme en

$$\begin{aligned} \psi^{VAS}(m, m') &= \left\{ (\nu_0 \Delta\delta + m_I J) (m - m') + V_0^Q(\eta_Q) C_0(S, m, m') \right. \\ &\quad + \left[(\overline{\nu_Q} (m + m') + \Phi(\alpha_R, \beta_R)) (m - m') \right. \\ &\quad \left. + V_2^Q(\alpha_R, \beta_R, \eta_Q) C_2(S, m, m') \right] P_2(\cos(\chi)) \\ &\quad \left. + \left[V_4^Q(\alpha_R, \beta_R, \eta_Q) C_4(S, m, m') \right] P_4(\cos(\chi)) \right\} t \end{aligned} \quad (2.9)$$

où les angles polaires α_R et β_R décrivent l'orientation de l'axe du rotor par rapport au tenseur EFG, et

$$P_2(\cos(\chi)) = \frac{(3 \cos^2(\chi) - 1)}{2} \quad (2.10)$$

$$P_4(\cos(\chi)) = \frac{(35 \cos^4(\chi) - 30 \cos^2(\chi) + 3)}{8} \quad (2.11)$$

sont les polynômes de Legendre du second et quatrième ordre. Les spectres 2D haute résolution (2D-HR) peuvent être obtenus en refocalisant pendant le temps d'observation (t_2) tous les déphasages introduits pendant le temps d'évolution (t_1) qui sont relatifs aux parties anisotropes des interaction : les termes $P_2(\cos(\chi))$ et $P_4(\cos(\chi))$ de l'équation 2.9. Le terme principal qui doit être annulé en priorité est l'interaction quadripolaire au premier ordre ($\overline{\nu_Q} (m + m') P_2(\cos(\chi))$). Cela est réalisé soit en utilisant les termes anti-diagonaux ($m = -m'$) de la matrice densité soit en tournant très précisément à l'angle magique ($\chi = \chi_M$).

2.1.1 Utilisation des cohérences anti-diagonales : DOR, DAS, MQMAS

Dans un échantillon tournant très vite, l'évolution des phases pour les transition symétriques à p-quanta ($\frac{p}{2}, \frac{-p}{2}$) devient

$$\begin{aligned} \psi^{VAS}\left(\frac{p}{2}, \frac{-p}{2}\right) = & \left\{ p(\nu_0 \Delta\delta + m_I J) + V_0^Q(\eta_Q) C_0\left(S, \frac{p}{2}, \frac{-p}{2}\right) \right. \\ & + \left[p \Phi(\alpha_R, \beta_R) + V_2^Q(\alpha_R, \beta_R, \eta_Q) C_2\left(S, \frac{p}{2}, \frac{-p}{2}\right) \right] P_2(\cos(\chi)) \\ & \left. + \left[V_4^Q(\alpha_R, \beta_R, \eta_Q) C_4\left(S, \frac{p}{2}, \frac{-p}{2}\right) \right] P_4(\cos(\chi)) \right\} t \end{aligned} \quad (2.12)$$

L'équation 2.12 montre la difficulté à observer un spectre haute résolution pour les spins quadripolaire demi-entiers : dans une expérience standard à un pulse avec un axe de rotation fixe, l'élargissement anisotrope ne peut être complètement éliminé car il n'existe aucune valeur de χ qui annule simultanément $P_2(\cos(\chi))$ et $P_4(\cos(\chi))$. Par conséquent, pour y arriver il faut des méthodes utilisant des mouvements plus complexes soit de l'échantillon, soit de son aimantation. Comme nous l'avons vu plus haut, les techniques de DOR et DAS utilisent la première solution en rendant χ dépendant du temps de manière que $P_2(\cos(\chi))$ et $P_4(\cos(\chi))$ s'annulent durant l'expérience. La rotation selon un axe double introduit cette dépendance temporelle qui est décrite comme une double rotation. On peut montrer que cette technique élimine l'élargissement anisotrope de l'équation 2.12 si on choisit les angles χ_i et χ_e pour les rotors internes et externes respectivement tels que :

$$\forall k \in [2, 4] \quad P_k(\cos(\chi_e)) P_k(\cos(\chi_i)) = 0 \quad (2.13)$$

La paire d'angle généralement utilisée est $\chi_e = \chi_M = 54.736^\circ$ pour le rotor externe, et $\chi_i = 30.56^\circ$ pour le rotor interne par rapport à l'axe externe. χ_i est choisi pour annuler $P_4(\cos(\chi))$ et la valeur précédente est celle qui limite le plus les contraintes appliquées aux deux rotors.

En DAS, l'échantillon tourne à deux angles différents χ_1 et χ_2 pendant deux intervalles de temps t_1 et t_2 . Supposons que l'on souhaite avoir un écho isotrope au temps $t_{2e} = R_{DAS} t_1$. Cette condition peut être vérifiée si

$$\forall k \in [2, 4] \quad P_k(\cos(\chi_1)) + R_{DAS} P_k(\cos(\chi_2)) = 0 \quad (2.14)$$

On note que cette condition est valable pour toutes les cristallites de l'échantillon de poudre. Il existe un nombre infini de valeurs R_{DAS} pour lesquelles on peut trouver une paire d'angles complémentaires (χ_1, χ_2) qui satisfasse l'équation 2.14 [15]. Par exemple pour $R_{DAS} = 1$, la paire complémentaire est $\chi_1 = 37.38^\circ$ et $\chi_2 = 79.19^\circ$. Dans ces conditions, le signal obtenu en mesurant l'intensité au sommet de l'écho ($t_{2e} = t_1$) en fonction du temps ne dépend que de l'évolution sous les termes isotropes de l'hamiltonien. La transformée de Fourier de ce signal conduit donc à un spectre isotrope. D'un autre coté on peut faire l'acquisition en deux dimensions. On obtient alors un spectre DAS 2D dans lequel les dimensions isotropes et anisotropes peuvent être séparées par « shearing » [27].

La technique MQMAS atteint la haute résolution par des manipulation des parties spatiale et de spin, des interactions anisotropes. L'expérience ne nécessite qu'un rotor MAS classique dont l'axe est fixé à l'angle magique ce qui permet d'éliminer tous les termes en facteur de $P_2(\cos(\chi))$ comme le CSA, le dipolaire, et une partie de l'interaction quadripolaire au second ordre. En

rotation rapide, l'évolution des phases peut alors s'écrire

$$\begin{aligned} \psi^{MAS}\left(\frac{p}{2}, \frac{-p}{2}\right) = & \left\{ p (\nu_0 \Delta\delta + m_I J) + V_0^Q(\eta_Q) C_0\left(S, \frac{p}{2}, \frac{-p}{2}\right) \right. \\ & \left. + \left[V_4^Q(\alpha_R, \beta_R, \eta_Q) C_4\left(S, \frac{p}{2}, \frac{-p}{2}\right) \right] P_4(\cos(\chi_M)) \right\} t \end{aligned} \quad (2.15)$$

Il faut cependant noter que l'angle magique du rotor n'a pas besoin d'être parfaitement réglé au centième de degré. En effet, tous les termes en $P_2(\cos(\chi))$ de l'équation 2.12 sont faibles et donc un réglage imparfait de la position du rotor ne provoquerait qu'un faible déphasage par rapport à l'équation 2.15. L'élargissement résiduel provient du terme en $P_4(\cos(\chi_M))$. Après excitation puis évolution (t_1) sur les cohérences $(\mp\frac{p}{2}, \pm\frac{p}{2})$ multi-quanta, on ramène l'aimantation sur la CT $(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ pour l'acquisition durant t_2 . Les évolutions des phases durant t_1 et t_2 sont alors corrélées pour donner une expérience 2D. En pratique on observe pendant t_2 la formation d'un écho isotrope dont le maximum se situe à

$$t_{2e} = - \left[\frac{C_4\left(S, \frac{p}{2}, \frac{-p}{2}\right)}{C_4\left(S, \frac{-1}{2}, \frac{1}{2}\right)} \right] t_1 = R_{MQ}(S, p) t_1 \quad (2.16)$$

où

$$R_{MQ}(S, p) = \frac{p[36S(S+1) - 17p^2 - 10]}{36S(S+1) - 27} \quad (2.17)$$

Comme le signe de $C_4\left(S, \frac{p}{2}, \frac{-p}{2}\right)$ change en changeant celui de p , il est toujours possible d'obtenir un rapport $R_{MQ}(S, p)$ positif, c.a.d. un écho réel pendant l'acquisition (t_{2e} positif). Afin de simplifier les formules nous supposons toujours par la suite $R > 0$ pour les trois types d'expérience (MQMAS, STMAS et I-STMAS). En MQMAS, cette hypothèse correspond en fait à l'utilisation de $p < 0$ si $|p| = 2S$ ou $p > 0$ si $|p| < 2S$. Par exemple, dans le cas d'un spin $\frac{3}{2}$, $0 \rightarrow -3 \rightarrow -1$ est le chemin de cohérence de l'écho ($p = -3$). Le chemin $0 \rightarrow 3 \rightarrow -1$ est celui de l'anti-écho pour lequel les termes anisotropes sont focalisés à des temps $t_2 < 0$. C'est le contraire dans le cas des spins $5/2$, $7/2$ et $9/2$ pour les expériences 3QMAS (MQMAS avec $p = 3$).

D'un certain point de vue, les expériences MQMAS et DAS sont similaires, sauf que le MQMAS utilise p au lieu de χ comme deuxième variable dépendant du temps. De la même manière, une transformée de Fourier 2D donne un spectre de corrélation qui consiste en de fines bandes de résonance qui s'étendent selon la direction

$$F_1 = R_{MQ}(S, p) F_2 \quad (2.18)$$

où F_1 et F_2 sont les fréquences dans la dimension MQ et 1Q respectivement. La caractéristique inhabituelle du MQMAS est qu'il nécessite deux transferts entre cohérences observables et inobservables de la matrice densité. Ces transferts sont réalisés par des pulses RF puissants soit continus [26, 28], soit modulés en amplitude (Frequency Amplitude Modulation : FAM) [29, 30] soit avec un double balayage en fréquence (Double Frequency Sweep : DFS) [31, 32] ou encore grâce à un transfert adiabatique (Rotational Induced Adiabatic Transfert : RIACT) pour les spins $3/2$. Malheureusement quelle que soit la variante utilisée, les transferts dépendent de C_Q et ne sont donc pas quantitatifs ; de plus, leur efficacité reste faible. Très récemment une nouvelle technique utilisant uniquement les cohérences observables $\pm 1Q$ a été développée pour tenter de résoudre ces deux limitations.

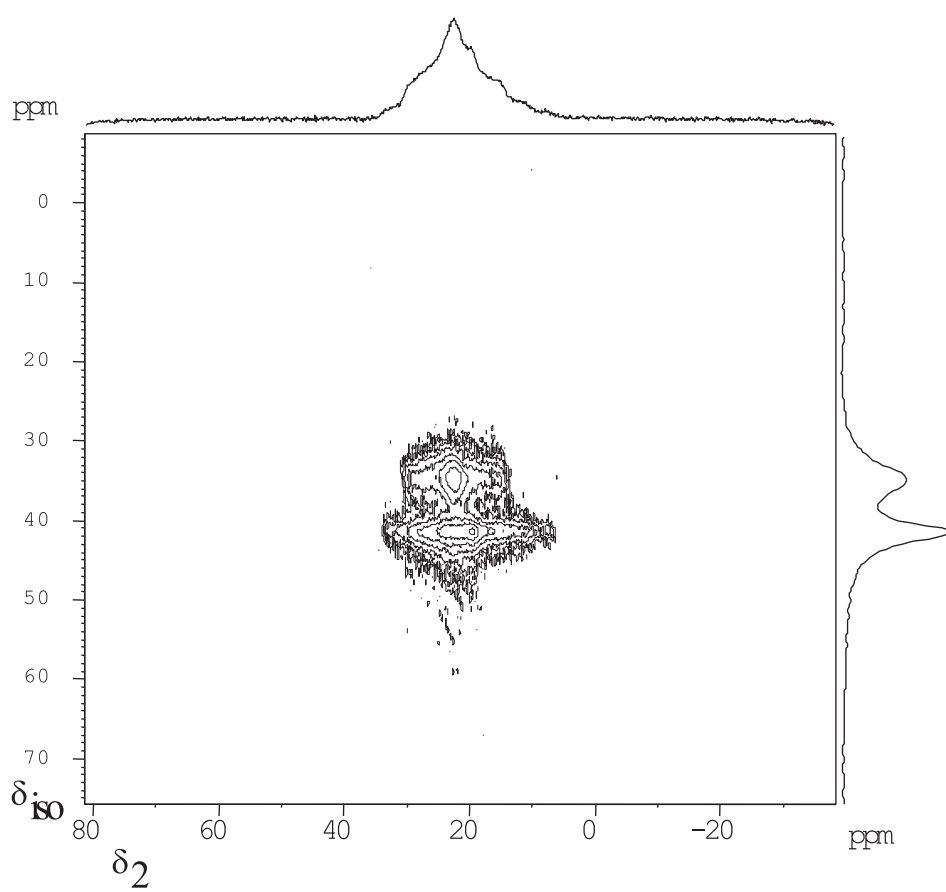


FIG. 2.1 – Spectre ^{27}Al « shearé » 3QMAS de la scolecite.

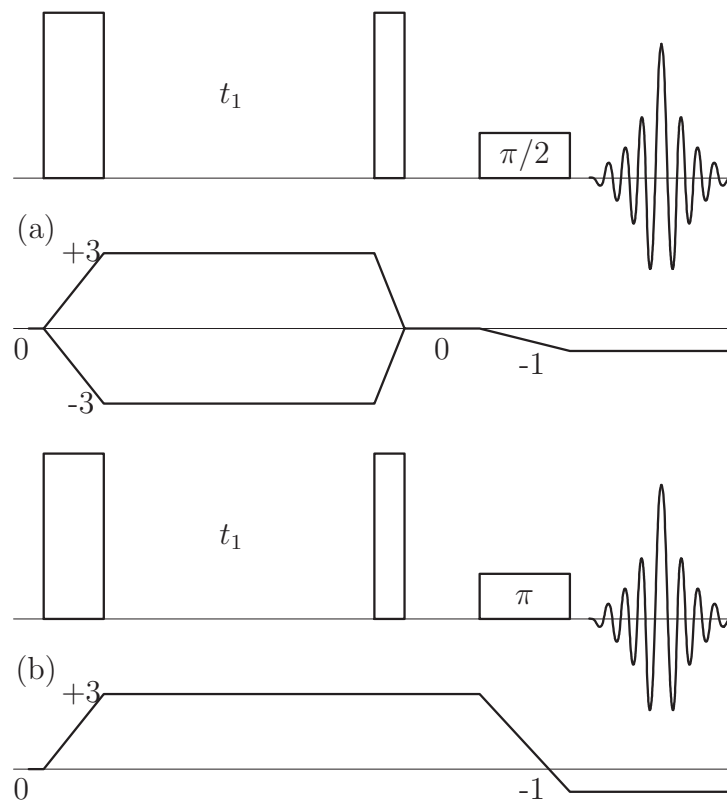


FIG. 2.2 – Séquences 3QMAS avec filtre z (a) ou en modulation de phase (b) ("full echo")

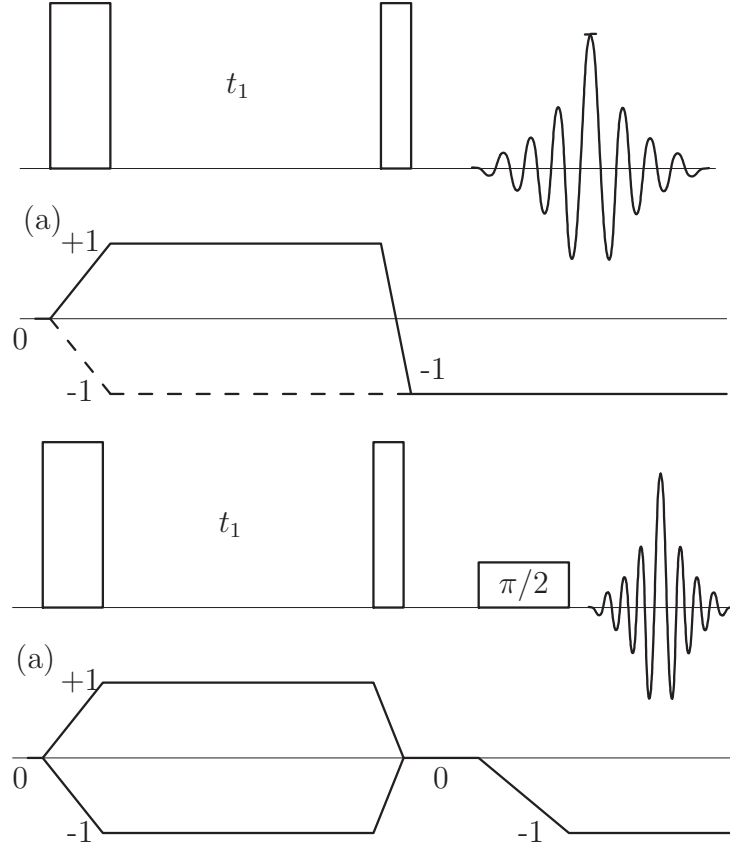


FIG. 2.3 – (a) Séquence à deux pulses STMAS ; seul le chemin $0 \rightarrow -1 \rightarrow -1$ est utilisé si $S = \frac{3}{2}$ sinon $0 \rightarrow +1 \rightarrow -1$. (b) Séquence à trois pulses avec filtre z.

2.1.2 STMAS : rotation parfaitement à l'angle magique

Lorsque l'axe du rotor est très proche de l'angle magique ($\chi \simeq \chi_M$) et quand la vitesse est très rapide, l'équation 2.9 devient

$$\begin{aligned} \psi^{VAS}(m, m') \simeq & \left\{ (\nu_0 \Delta \delta + m_I J) (m - m') + V_0^Q(\eta_Q) C_0(S, m, m') \right. \\ & + \bar{\nu}_Q (m^2 - m'^2) P_2(\cos(\chi)) \\ & \left. + V_4^Q(\alpha_R, \beta_R, \eta_Q) C_4(S, m, m') P_4(\cos(\chi_M)) \right\} t \end{aligned} \quad (2.19)$$

Comme ici on considère les cohérences $m \neq \pm m'$, le terme en $P_2(\cos(\chi))$ ne peut souvent pas être négligé dans l'équation 2.19. Même un très petit écart à χ_M entraîne une contribution conséquente due à la très forte interaction quadripolaire au premier ordre ($\bar{\nu}_Q \sim MHz$). De plus, il est impossible de tourner plus vite que l'interaction ce qui conduit à de très nombreuses bandes de rotation. Le moyen pour contourner ce problème est de synchroniser le temps d'évolution (durant lequel interviennent les cohérences non anti-diagonales soumises au premier ordre quadripolaire) sur la période de rotor. La figure 2.3-a montre la séquence STMAS la plus simple qui produit un signal mixte en absorption-dispersion et celle de la figure 2.3-b qui produit un signal modulé en amplitude permettant d'obtenir un spectre 2D en absorption pure.

Par conséquent, il y a en théorie de nombreuses possibilités de corrélation de cohérences

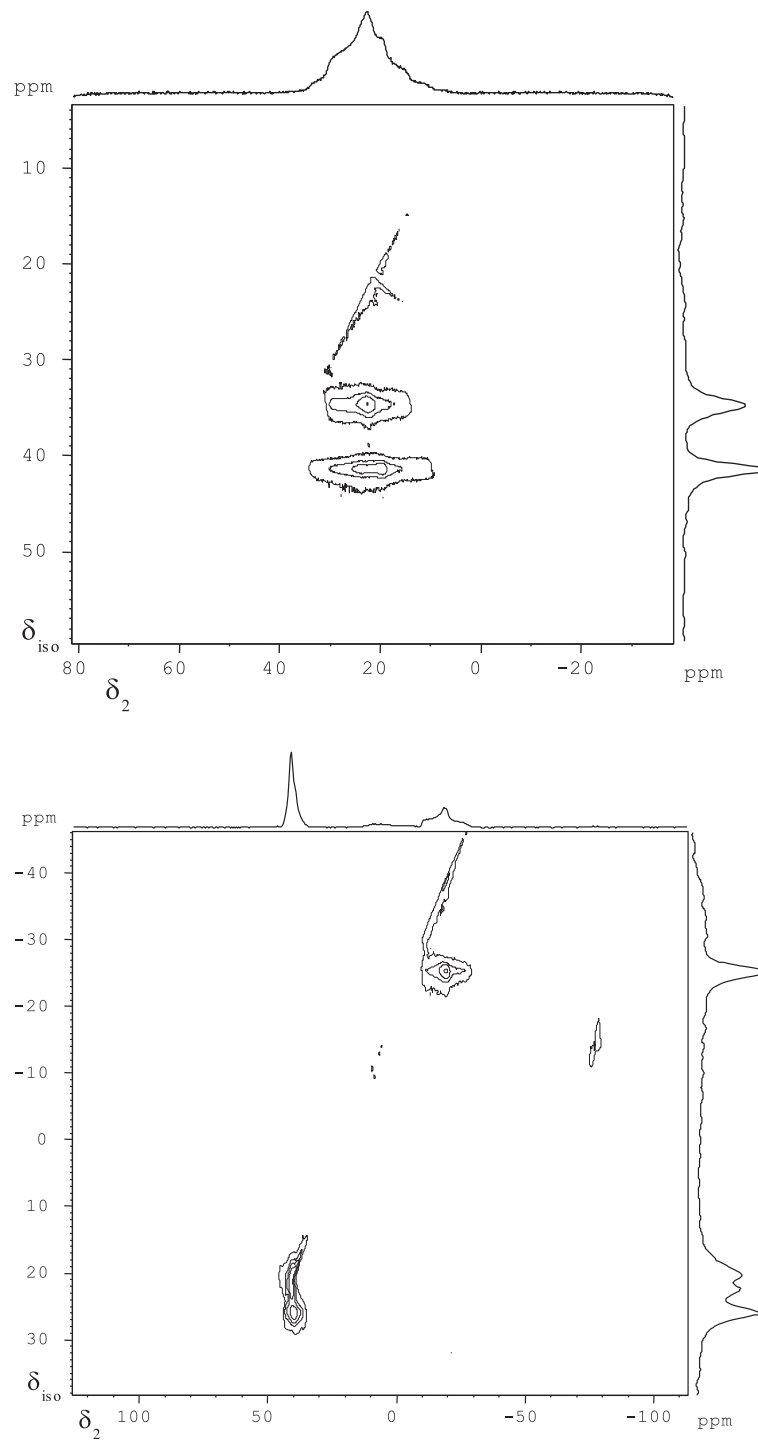
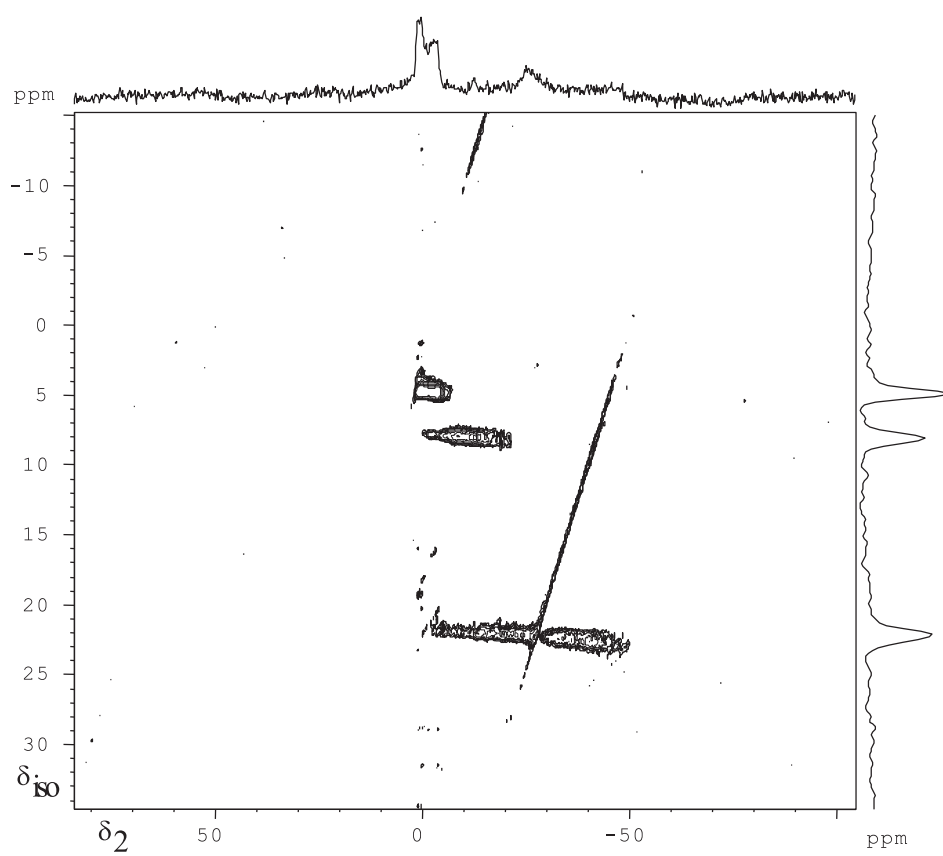


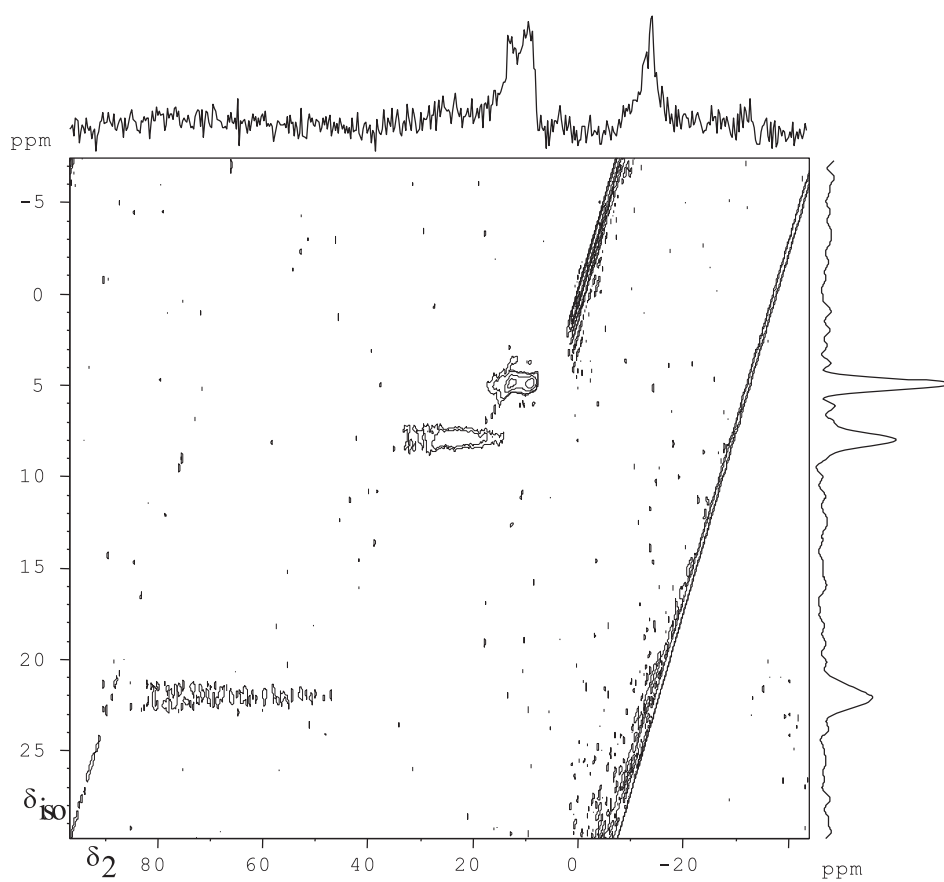
FIG. 2.4 – Spectres ^{27}Al (spin 5/2) ST³MAS « shearés » de la scolecite en haut et de l' AlPO_4 VPI-5 en bas.

FIG. 2.5 – Spectres ²³Na (spin 3/2) ST³MAS « shearé » de Na₂HPO₄.

pour obtenir un spectre haute résolution 2D : n'importe quelle paire de cohérences ayant des évolutions de phase de signes opposés peut faire l'affaire. Les transferts entre 0Q et $\pm 1Q$ étant particulièrement efficaces, Z. GAN a récemment proposé le STMAS (Satellite Transition MAS) qui corrèle les cohérences correspondant aux transitions satellites (ST) $\pm 1Q$ durant t_1 avec celle $-1Q$ de la CT (transition centrale) durant t_2 . On peut utiliser n'importe quelle paire de transitions satellites (il en existe $S - \frac{1}{2}$) pour faire autant de variantes de STMAS : ST^p MAS avec $p = 3, 5, \dots, 2S$ qui se réfère aux ST_s définies comme $(\frac{p}{2} - 1, \frac{p}{2})$ et $(-\frac{p}{2}, 1 - \frac{p}{2})$. Il faut noter qu'afin d'unifier les notations, les expériences appelées, par exemple, ST_1 MAS dans les références [22, 25] sont désormais notées ST^3 MAS. On remarquera également qu'il existe deux ST symétriques ayant les mêmes fréquences quadripolaires au second ordre mais de fréquences opposées au premier ordre. Elles donnent donc le même écho $ST^p \rightarrow CT$ à condition que l'interaction au premier ordre soit parfaitement éliminée. Dans le cas d'un angle magique légèrement dérégulé le terme quadripolaire au premier ordre résiduel produit un spectre 2D en forme de langue de serpent, les deux cohérences symétriques ayant des fréquences variant en sens opposés. Malheureusement en plus de cet écho désiré, on observe également en ST^p MAS les échos suivants : $CT \rightarrow CT$, $ST^p \rightarrow ST^q$, $CT \rightarrow ST$, $ST^n \rightarrow CT$ ($n \neq p$). Ces signaux ne peuvent être filtrés par cyclage de phase puisqu'ils impliquent des transferts de même niveau de quanta que l'écho désiré. Les échos $ST^p \rightarrow ST^q$ et $CT \rightarrow ST$ sont peu gênants car ils concernent l'observation de transitions satellites durant t_2 . Les échos $ST^n \rightarrow CT$ ($n \neq p$) ne s'observent que pour $S > \frac{3}{2}$ et l'optimisation du transfert rend généralement leur intensité faible devant l'écho désiré $ST^p \rightarrow CT$. Ce n'est pas toujours le cas comme, par exemple, pour la RMN du vanadium qui allie faible C_Q et spin $S = \frac{7}{2}$. Dans ce cas tous les transferts ont une efficacité du même ordre. Le principal "polluant" du spectre STMAS est l'écho « classique » $CT \rightarrow CT$. Il est particulièrement gênant pour les échantillons avec de faibles C_Q ou présentant une large distribution d'environnement car dans ces deux cas les résonances $ST^p \rightarrow CT$ et $CT \rightarrow CT$ se recouvrent. Trois méthodes ont été proposées ces dernières années pour éliminer l'écho $CT \rightarrow CT$:

1. Une présaturation des populations des niveaux $\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$ avant le début de la séquence STMAS réduit la création de cohérence CT durant la période d'évolution (t_1). Cela n'est pas facile à réaliser dans le cas où les sites ont des C_Q très différents ou pour de grandes valeurs de spins $(\frac{7}{2}, \frac{9}{2})$ car alors la manipulation des niveaux centraux touche également les transitions satellites trop proches.
2. La soustraction de deux spectres, l'un synchronisé où les deux signaux sont présents et l'autre non synchronisé où n'est présent que l'écho $CT \rightarrow CT$ (non affecté par le quadripolaire au premier ordre) permet de ne conserver que le « bon » signal au détriment d'un rapport S/N réduit d'un facteur $\sqrt{2}$ et d'un temps d'expérience doublé.
3. La synchronisation du temps d'évolution toute les demi-périodes de rotor au lieu de toutes les périodes de rotor implique les mêmes désagréments que dans le cas 2.

Très récemment ZEHONG GAN [33] a présenté le DQF-STMAS qui est une variante très astucieuse qui transfère les cohérences ST $(\pm 3/2, \pm 1/2)$ et $(\pm 1/2, \pm 3/2)$ impliquées dans le signal utile en ST^3 MAS dans les cohérences $(\pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2})$ de niveaux à $\pm 2Q$. Ce transfert est réalisé à l'aide d'un pulse 180° sélectif sur la transition centrale, situé après le temps d'évolution (t_1) et avant le deuxième hard-pulse. Les cohérences CT sont inversées ($1Q \leftrightarrow -1Q$) et celles ST (non $\pm 3/2, \pm 1/2$) ne sont pas affectées par ce pulse de faible amplitude. Après sélection par cyclage de phase des niveaux à deux quanta, seul est donc conservé le « bon » écho en ST^3 MAS. L'efficacité de la méthode reste approximativement identique à celle obtenue avec la séquence classique, tout en éliminant les signaux « parasites ».

FIG. 2.6 – Spectres ^{23}Na (spin 3/2) I-ST³MAS « shearé » de Na₂HPO₄.

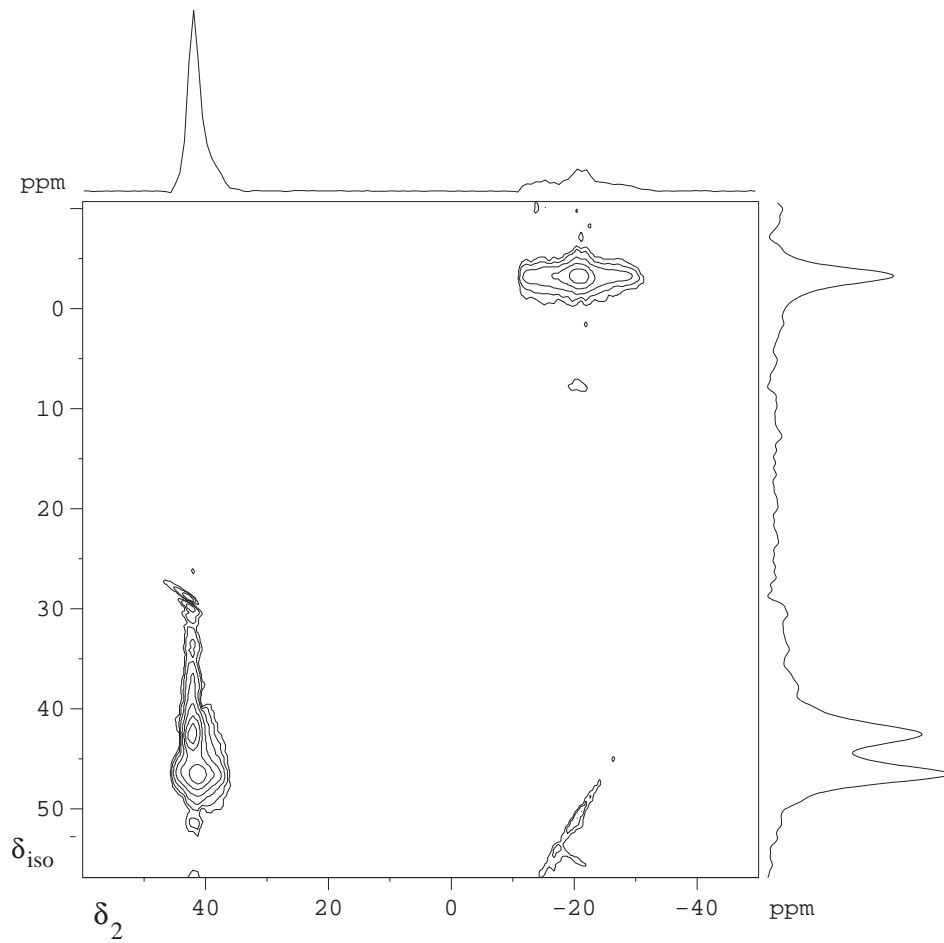


FIG. 2.7 – Spectres ^{27}Al (spin 5/2) DQF-ST³MAS « shearé » de l'AlPO₄-VPI-5. A comparer avec l'expérience ST³MAS de la figure 2.4.

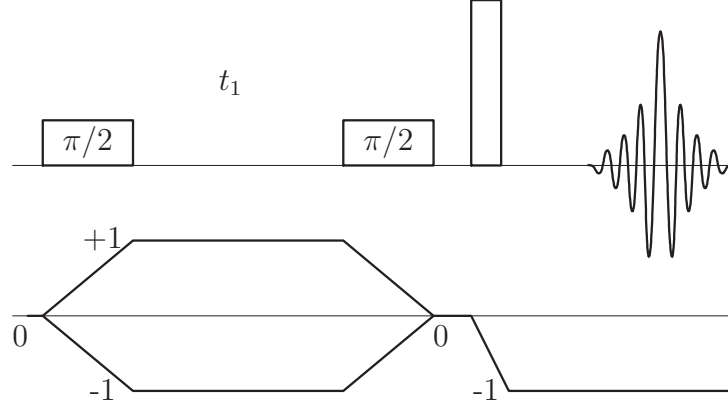


FIG. 2.8 – Séquence I-STMAS.

La corrélation entre les cohérences ST^p et CT crée un écho dont le maximum se situe en

$$t_{2e} = R_{ST}(S, p) t_1 \quad (2.20)$$

avec

$$R_{ST}(S, p) = \left| \frac{C_4(S, \frac{p}{2} - 1, \frac{p}{2})}{C_4(S, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2})} \right| = \left| \frac{C_4(S, -\frac{p}{2}, 1 - \frac{p}{2})}{C_4(S, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2})} \right| \quad (2.21)$$

$$= \frac{12S(S+1) - 17p(p-2) - 26}{12S(S+1) - 9} \quad (2.22)$$

Les facteurs $R_{ST}(S, p)$ ont été donnés dans la référence [20].

2.1.3 I-STMAS : rotation parfaitement à l'angle magique

Une autre méthode 2D haute résolution peut être proposée : l'I-STMAS (Inverse STMAS). Celle-ci corrèle les transitions ST et CT dans l'ordre inverse, c.a.d. la CT évolue durant t_1 tandis que l'on observe deux ST symétriques durant t_2 . Bien que les deux méthodes soient symétriques dans leur principe il existe des différences fondamentales sur leur mise en œuvre.

L'expérience I-STMAS utilise trois pulses. Les deux premiers sont des pulses 90° sélectifs sur la CT. Le troisième pulse de fort champ RF transfère le signal vers les cohérences ST^p . Le chemin de cohérence est donc $0Q \rightarrow \pm 1Q$ [CT] (t_1) $\rightarrow 0Q \rightarrow -1Q$ [ST^p] (t_2). Le second pulse a pour rôle de ramener l'aimantation selon l'axe Oz (z-filter) après le temps d'évolution t_1 . Comme pour le MQMAS, cela permet d'égaliser les amplitudes des signaux d'écho et anti-écho. Comme les ST^p sont soumises au quadripolaire au premier ordre on observe de nombreuses bandes de rotation. Pour enregistrer un spectre élargi selon F_2 par l'interaction quadripolaire au second ordre seulement, une acquisition synchronisée sur la période de rotor doit être utilisée. Comme en STMAS on observe en I-STMAS différents échos. L'écho non désiré CT \rightarrow CT donne un signal le long de la diagonale du spectre ($t_{2e} = t_1$), tandis que le signal utile CT \rightarrow ST^p apparaît à $t_{2e} = R_{IST}(S, p) t_1$ où

$$R_{IST}(S, p) = \frac{1}{R_{ST}(S, p)} \quad (2.23)$$

avec $R_{IST}(S, 3) = \frac{9}{8}, \frac{24}{7}, \frac{45}{28}$ et $\frac{72}{55}$ pour $S = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}$ et $\frac{9}{2}$ (d'après l'équation 2.22). Les échos CT \rightarrow ST^n ($n \neq p$) sont seulement observables lorsque $S > \frac{3}{2}$, et après optimisation du transfert

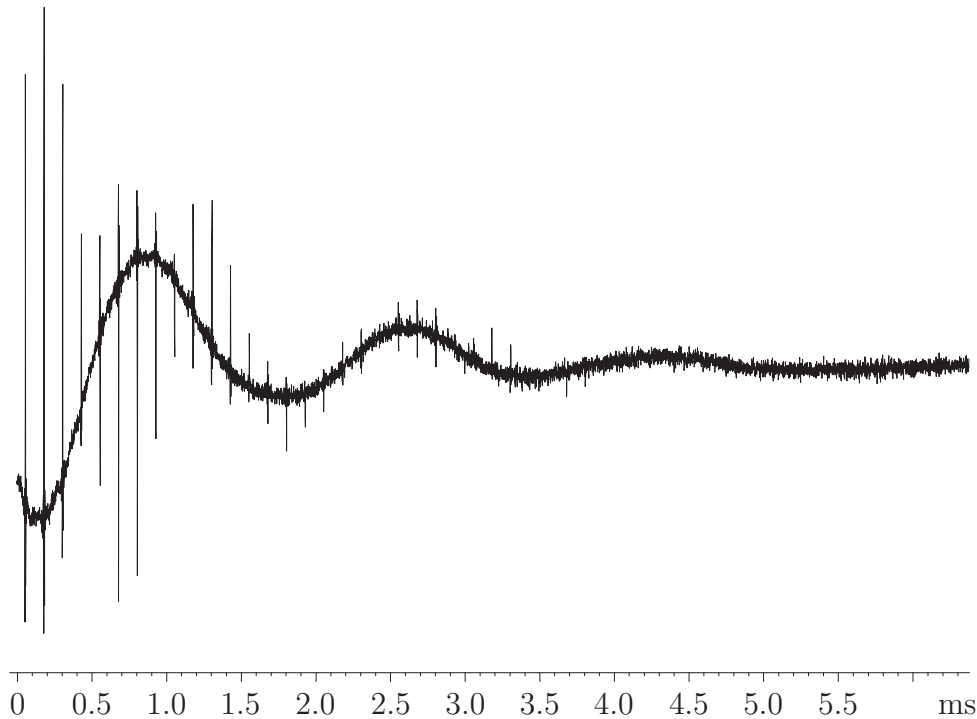


FIG. 2.9 – FID en t_2 d'une expérience I-STMAS. On remarquera la composante oscillante lente de la transition centrale et les pics rotationnels des bandes de rotations des transitions satellites.

ils ont une faible intensité comparée au signal désiré (sauf quadripolaire faible). Il est intéressant de noter que comme en STMAS on peut se débarrasser du signal CT→CT soit par soustraction de deux spectres l'un synchronisé l'autre non, soit en faisant l'acquisition toute les demi périodes de rotor. Cependant, comme la synchronisation doit être réalisée pendant l'acquisition on peut réaliser un traitement numérique a posteriori pour éliminer le « mauvais » signal CT→CT sans perte de S/N. Comme montré à la figure 2.9, la FID enregistrée pour chaque pas en t_1 est composée d'une composante oscillant lentement correspondant au signal de la CT sur laquelle s'ajoutent de très fins échos rotationnels dûs aux ST. Les échos rotationnels ST sont facilement isolés de la composante de la CT. En utilisant un fort sur-échantillonnage on peut déterminer précisément le sommet des échos et donc recomposer le spectre I-STMAS débarrassé de la composante CT-CT.

2.2 Représentation unifiée

Avant de comparer des spectres, le problème de mise à l'échelle de la dimension isotrope doit être résolu. En MQMAS, STMAS et I-STMAS on observe des bandes étroites dont l'étude permet l'extraction des déplacements chimiques et effets quadripolaires induits isotropes. Cependant, l'échelle de la dimension "1" ne permet pas une analyse directe. Les $S - \frac{1}{2}$ cohérences symétriques multi-quanta (MQMAS), ou les $S - \frac{1}{2}$ paires de ST symétriques peuvent être utilisées durant soit la période d'évolution t_1 (STMAS) soit celle d'observation t_2 (I-STMAS), ce qui permet de réaliser $3(S - \frac{1}{2})$ expériences différentes. La comparaison entre ces expériences pour le même échantillon peut ne pas être aisée. Un spectre typique 2D haute résolution est composé

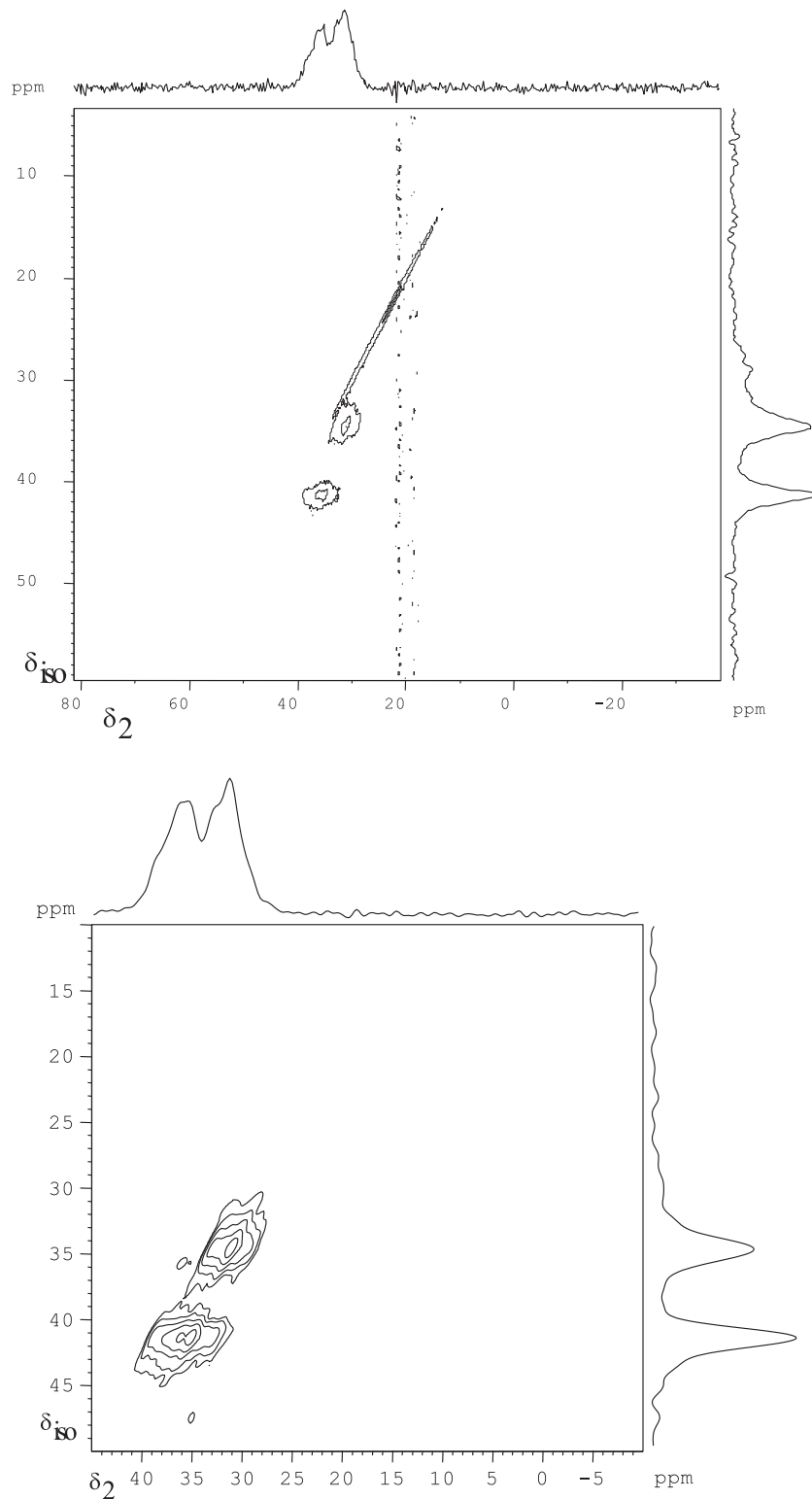


FIG. 2.10 – Spectres ^{27}Al I-ST³MAS « shearés » de la scolecite. En haut en utilisant une fenêtre spectrale synchrone sur la période de rotor. En bas en utilisant une fenêtre spectrale large et en utilisant le traitement de suppression de la CT-CT.

p	3/2	5/2	7/2	9/2
3 MQ	17/8	-17/31	-17/73	-17/127
3 ST	1	-17/31	-17/73	-17/127
3 IST	1	17/31	17/73	17/127
5 MQ		85/37	-17/10	-85/131
5 ST		1	1	-17/19
5 IST		1	1	17/19
7 MQ			238/103	-119/25
7 ST			1	1
7 IST			1	1
9 MQ				85/37
9 ST				1
9 IST				1

 TAB. 2.1 – Valeurs des coefficients $K(S, p)$

de plusieurs bandes (une pour chaque espèce) alignées avec la même pente $R(S, p)$. La transformation appelée « shearing » (cisaillement) a pour but d'aligner les bandes parallèlement à l'axe F_2 . L'avantage immédiat est que le spectre « shearé » est purement isotrope dans la nouvelle dimension, c.a.d. qu'une simple projection orthogonale sur le nouvel axe donne un spectre sans composante anisotrope. Mathématiquement, la transformation consiste à remplacer la fréquence F_1 par F_{iso} qui est une combinaison linéaire de F_1 et F_2 :

$$F_{iso} = \frac{F_1 + R(S, p) F_2}{1 + R(S, p)} \quad (2.24)$$

On peut montrer que, quelle que soit l'expérience ou la valeur de spin, la fréquence isotrope peut toujours s'écrire :

$$F_{iso} = K(S, p) \nu_0 \left(\delta_{CS} - \frac{10}{17} \delta_{QIS} + \frac{10^6 m_I J}{\nu_0} \right) \quad (2.25)$$

où δ_{QIS} est l'effet quadripolaire induit (QIS) pour la transition centrale :

$$\delta_{QIS} = -3 \cdot 10^5 P_Q^2 \frac{4S(S+1) - 3}{[4S(2S-1)\nu_0]^2} \quad (2.26)$$

et $P_Q = C_Q \sqrt{1 + \frac{\eta_Q^2}{3}}$ est le paramètre d'effet quadripolaire au second ordre (SOQE). Les facteurs $K(S, p)$ sont donnés pour le MQMAS et le STMAS dans [25]. En I-STMAS, ce sont les mêmes valeurs qu'en STMAS avec des signes opposés quand ils ne valent pas 1 (voir le tableau 2.1). Ils permettent de définir la fréquence de Larmor apparente de l'axe isotrope ($\nu_{app} = K(S, p) \nu_0$) et donc une échelle normalisée en ppm ($\delta_2 = F_2/\nu_0$; $\delta_{iso} = F_{iso}/\nu_{app}$).

Comme pour le MQMAS, cette représentation définit également l'axe CS (de déplacement chimique défini par $\delta_2 = \delta_{iso}$) qui a une pente de 1 et où sont situées les espèces à très faible C_Q . C'est sur cet axe qu'en STMAS et I-STMAS on peut également observer les résonances CT→CT. Cependant, ces expériences prennent tout leur sens lorsque l'interaction quadripolaire (et donc l'effet quadripolaire induit) n'est pas faible. Le centre de gravité des résonances est alors écarté de l'axe CS le long de l'axe QIS. En MQMAS et STMAS la pente de l'axe QIS dans le spectre « shearé » vaut dans tous les cas (quel que soit S ou p) $\xi = -\frac{10}{17}$. Les spectres MQMAS

p	3	5	7	9
3/2	5/17			
5/2	80/17	20/119		
7/2	-25/17	50/119	25/187	
9/2	-16/17	20/17	80/323	2/17

TAB. 2.2 – Valeurs des pentes des directions QIS (ξ) en I-STMAS, lorsqu'on utilise la représentation unifiée.

et STMAS sont donc directement comparables en 2D comme en projection. En I-STMAS en revanche, l'axe δ_2 est relatif à l'observation des ST (au lieu de la CT) dont le QIS est différent. L'axe QIS a alors une pente

$$\xi = -\frac{10}{17} \frac{C_0(S, -1/2, 1/2)}{C_0(S, p/2 - 1, p/2)} \quad (2.27)$$

qui n'est donc plus une constante (tableau 2.2). Il est important de noter que pour un type d'expérience donné et pour S et p fixés, le QIS a le même signe pour tous les sites, ce qui signifie que toutes les bandes correspondant aux sites sont situées du même côté par rapport à l'axe CS (exception faite des bandes de rotation éventuelles). Ce côté est le même pour toutes les expériences (MQMAS, STMAS, I-STMAS) sauf 6 :

1. I-ST³MAS avec $S = \frac{3}{2} \implies \xi = 5/17$
2. I-ST⁵MAS avec $S = \frac{5}{2} \implies \xi = 20/119$ et $S = \frac{7}{2} \implies \xi = 50/119$
3. I-ST⁷MAS avec $S = \frac{7}{2} \implies \xi = 25/187$ et $S = \frac{9}{2} \implies \xi = 80/323$
4. I-ST⁹MAS avec $S = \frac{9}{2} \implies \xi = 2/17$

Pour ces expériences ayant un QIS de signe opposé il suffit d'inverser la dimension isotrope par une opération de miroir pour retomber exactement sur la projection isotrope normalisée. Les spectres I-STMAS shearés donnés dans cette représentation unifiée en ppm sont donc similaires aux spectres obtenus en MQMAS et STMAS à une transformation homothétique près, le long de δ_2 , égale au rapport entre les QIS : $\frac{C_0(S, -1/2, 1/2)}{C_0(S, p/2 - 1, p/2)}$. Cette représentation fournit donc un outil simple d'analyse des spectres quelle que soit l'expérience réalisée. La projection sur les deux axes (δ_2, δ_{iso}) donne des résonances dont les centres de gravité ($\delta_2^{CG}, \delta_{iso}^{CG}$) permettent d'extraire les paramètres intrinsèques δ_{CS} et P_Q :

$$\delta_{CS} = \frac{\delta_{iso}^{CG} - \xi \delta_2^{CG}}{1 - \xi} \quad (2.28)$$

$$P_Q^2 = (\delta_{iso}^{CG} - \delta_2^{CG}) F(S, \xi) \nu_0^2 10^{-6} \quad (2.29)$$

avec

$$F(S, \xi) = \frac{17\xi [4S(2S-1)]^2}{3(\xi-1)[4S(S+1)-3]} \quad (2.30)$$

Il faut noter que les équations 2.28-2.30 ont été obtenues en supposant une efficacité constante, indépendamment de l'orientation des cristallites, donc sans distortion dans la dimension δ_2 . Elles ne fourniront donc que des valeurs approximatives que l'on peut utiliser comme une bonne base de départ pour une procédure d'ajustement (fit) d'un spectre MAS. De plus la section des bandes de résonance prise selon l'axe δ_2 donne une idée du spectre de poudre MAS (C_Q et η_Q) des espèces correspondantes mais est affectée par le même problème de distortion dû à l'efficacité

p'	5 ST	5 I-ST	7 ST	7 I-ST	9 ST	9 I-ST
5/2	37/17	222/187				
7/2	-5/17	-225/391	80/17	100/51		
9/2	-3	-54	26/17	208/153	145/17	261/85

TAB. 2.3 – Pentas des bandes de corrélations parasites ST $^{p'}$ -CT (ST 3 MAS) et CT-ST $^{p'}$ (I-ST 3 MAS) observée sur un spectre ST 3 MAS ou I-ST 3 MAS « shearé » en représentation unifiée.

de transfert variable selon l'orientation des cristallites. Pour obtenir des valeurs précises de C_Q et η_Q il faut ajuster (fitter) un spectre MAS obtenu en utilisant un pulse très court.

La plupart du temps, pour des questions de sensibilité, l'optimisation est réalisée sur les ST internes (ST 3 MAS, I-ST 3 MAS). Comme précisé précédemment, des bandes provenant d'autres échos peuvent apparaître si $S > 3/2$ sur le spectre 2D (surtout avec des interactions quadripolaires faibles). Elles sont aisément identifiables dans le cas d'échantillons bien cristallisés car elles se présentent alors sur le spectre shearé comme des bandes non horizontales dont la pente se déduit aisément grâce à l'échelle ppm unifiée (tableau 2.3).

Enfin il est intéressant de noter que ces techniques 2D sont également intéressantes pour déterminer le couplage scalaire spin-spin indirect [34]. La séparation isotrope correspondante devient indépendante de la méthode, mais inversement proportionnelles à ν_0 , lorsqu'elle est exprimée en échelle ppm unifiée (voir la parenthèse de l'éq. 2.25) et sera donc observée préférentiellement avec $p = 3$ par raison de sensibilité. On peut donc distinguer la présence d'un multiplet J de l'existence de plusieurs sites semblables en comparant les spectres isotropes à différents champs.

2.3 De la synchronisation du rotor

En MQMAS, l'interaction quadripolaire au premier ordre a une influence durant les pulses de transfert et encode la rotation du rotor. En effet même pendant des pulses très courts ($\approx 1\mu s$) par rapport à la période du rotor, l'interaction au premier ordre peut varier de plusieurs MHz; ce qui génère de nombreuses bandes de rotation dans la dimension indirecte [35]. Une autre origine des bandes de rotations en F_1 est le fait que l'efficacité du transfert dépend de l'orientation des cristallites au moment des pulses [36]. Une simple synchronisation sur la période du rotor de l'incrément du temps d'évolution garanti l'élimination de ces effets. On gagne donc en amplitude du signal (les bandes de rotations sont repliées sur la résonance principale), en temps expérimental et cela réduit également les distortions des formes de raies en F_2 . Pour toutes ces raisons on a intérêt à synchroniser t_1 sur la période de rotor en MQMAS [37].

En STMAS la synchronisation est obligatoire à la microseconde près. Il faut donc tenir compte de la longueur des pulses pour le calcul de l'incrément en t_1 et de ce fait le premier incrément vaut une période de rotor au minimum alors qu'en MQMAS on peut le réduire à la durée des pulses (soit quelques microsecondes). Une telle précision implique bien entendu une stabilité parfaite du rotor pour ne pas perdre du signal dans des bandes de rotation.

Évidemment cela limite la fenêtre spectrale maximale que l'on peut espérer. En MQMAS et STMAS synchronisés pendant t_1 , pour être sûr de couvrir un domaine spectral englobant toutes les espèces il faut que :

$$\nu_R \geq L(S, p)\nu_0 \Delta \left(\delta_{CS} - \frac{10}{17}\delta_{QIS} + \frac{10^6 m_I J}{\nu_0} \right) \quad (2.31)$$

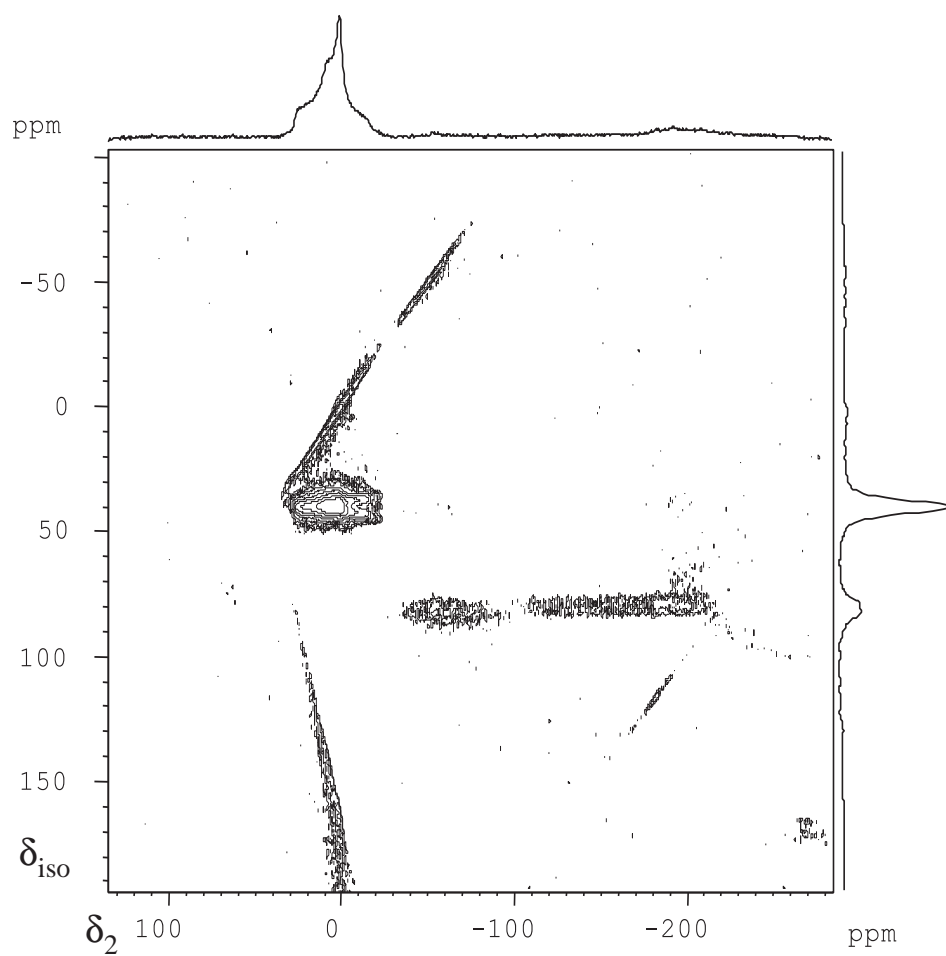


FIG. 2.11 – Spectre ^{27}Al ST³MAS de l'andalusite. On remarque la présence d'une bande de corrélation ST^p-CT parasite en plus de la CT-CT.

p	3 MQ	3 ST	3 IST	5 MQ	5 ST	5 IST
3/2	34/9	17/9	17/8			
5/2	17/12	17/24	17/7	85/12	17/6	17/11
7/2	34/45	17/45	17/28	34/9	68/45	68/23
9/2	17/36	17/72	17/55	85/36	17/18	17
p	7 MQ	7 ST	7 IST	9 MQ	9 ST	9 IST
7/2	476/45	17/5	17/12			
9/2	119/18	17/8	17/9	85/6	34/9	34/25

TAB. 2.4 – $L(S, p) = |\epsilon + R(S, p)|$ avec $\epsilon = +1$ si le chemin d'écho est $0 \rightarrow -1 \rightarrow -1$ (STMAS/I-STMAS) ou $0 \rightarrow -p \rightarrow -1$ (MQMAS), sinon $\epsilon = -1$.

Les valeurs de $L(S, p)$ sont données dans le tableau 2.4. Pour une fréquence de Larmor (ν_0) et une vitesse de rotation (ν_R) fixées, la fenêtre spectrale disponible en expérience synchronisée sera d'autant plus importante que $L(S, p)$ sera faible. Pour ν_R et ν_0 fixés, la fenêtre spectrale isotrope disponible :

- est deux fois plus grande en ST^3MAS qu'en $3QMAS$; quelle que soit la valeur du spin considéré
- varie en MQMAS et ST^pMAS relativement à 1 ($S = 3/2$), $\frac{8}{5}$ ($S = 5/2$), 3 ($S = 7/2$) et 8 ($S = 9/2$); quelle que soit la valeur de p considérée.

On remarque que la largeur spectrale isotrope disponible est aussi inversement proportionnelle au champ B_0 , ce qui peut être gênant sur un spectromètre à très haut champ magnétique. Il peut arriver que la vitesse de rotation soit insuffisante pour couvrir la dispersion des résonances suivant δ_{iso} . On peut alors utiliser un pas en t_1 égal à T_R/n ($n = 2, 3, \dots$); ce qui multiplie du même facteur n la fenêtre spectrale donnée par l'équation 2.31. Pour chaque espèce, les résonances sont alors composées de n bandes parallèles espacées de ν_R suivant F_1 : une bande centrale et $n-1$ bandes rotationnelles. Cette solution, avec $n = 2$, peut être utilisée en STMAS pour séparer les signaux CT-CT de ceux ST-CT. A l'opposé, la fenêtre spectrale (équation 2.31) peut être trop large par rapport à la dispersion suivant δ_{iso} des résonances; ce qui correspond à une perte de temps expérimental. Cette perte peut être évitée soit en diminuant la vitesse, soit en utilisant un pas égal à nT_R .

En I-STMAS l'interaction quadripolaire au premier ordre n'intervient pas durant t_1 , c'est pourquoi il n'est pas obligatoire de synchroniser t_1 avec le rotor (par contre l'acquisition doit l'être). On peut cependant calculer l'incrément en t_1 optimum tel que le maximum de l'écho $CT \rightarrow ST$ se situe précisément sur un écho rotationnel ST de la FID, ce qui correspond à refocaliser à la fois le quadripolaire au premier et au second ordre. Cela nous ramène à une synchronisation sur T_R/R_{IST} et nous donne la même fenêtre spectrale isotrope qu'en STMAS.

Dans tous les cas il est important en STMAS comme en I-STMAS de tourner le plus vite possible afin de réduire les effets de T_2 (en particulier dans les produits distribués ayant un T_2 court). En effet, le premier point échantillonné en t_1 est celui qui fixe l'amplitude du signal. Cela donne dans le cas STMAS ou I-STMAS une évolution de l'aimantation soumise à la relaxation transverse (T_2) durant $t_1 + t_2 = (1 + R_{ST})T_R$. Minimiser ce temps initial revient à tourner plus vite. Ce problème ne se pose pas en MQMAS où l'on peut utiliser un premier pas en t_1 de quelques μs . Pour la même raison, il est important d'utiliser un découplage du proton efficace du style TPPM ou eDROOPY, afin d'augmenter la valeur du T_2 .

2.4 Résolution

2.4.1 Résolution théorique limite

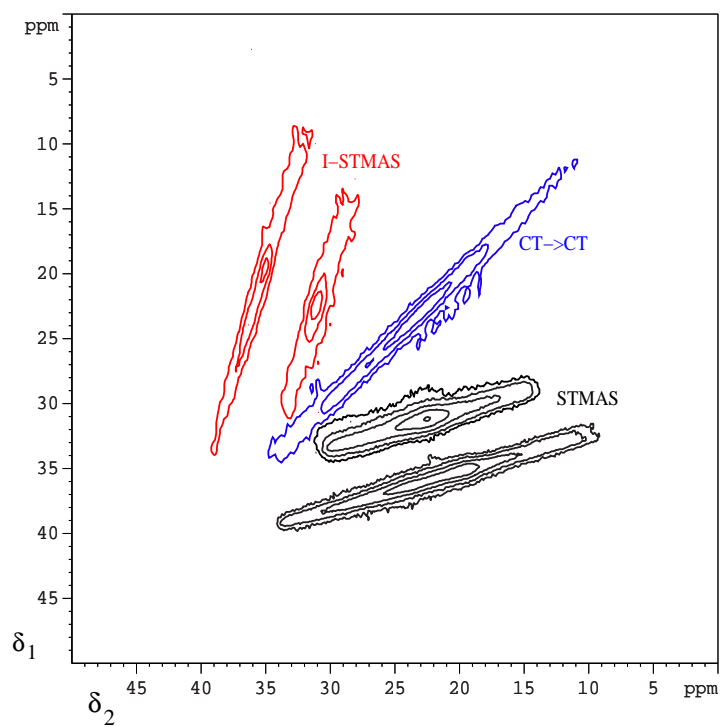
La résolution isotrope peut être définie comme le rapport entre la séparation des raies isotropes et leurs largeurs. Grâce à la représentation normalisée, tous les spectres peuvent être comparés aisément. Supposons que la mise en place expérimentale soit parfaite, que l'efficacité des transferts soit indépendante de l'orientation des cristallites et que l'on ne considère que les interactions de CSA et quadripolaire. La résolution isotrope devrait être la même pour toutes les techniques car les mêmes formules s'appliquent selon δ_{iso} (équation 2.25). Cependant, comparer la résolution qui peut être obtenue le long de la dimension anisotrope (F_2 ou δ_2) n'est pas directe. Les résolutions selon δ_2 sont identiques en MQMAS et STMAS, car on observe la même cohérence CT. Ce n'est pas le cas en I-STMAS où on observe le signal ST. Cependant comme STMAS et I-STMAS sont des expériences symétriques les résolutions globale du spectre 2D (voir figure 2.12) et de la dimension isotrope après « shearing » sont identiques dans les deux expériences. Avec les hypothèses simplistes que nous venons d'utiliser, la résolution n'est donc limitée que par la distribution des environnements et par les phénomènes de relaxation. On a également mis en évidence des élargissements dûs à l'interaction dipolaire homonucléaire S-S [38, 39, 40, 41] en MQMAS ou à des termes croisés quadripolaire-CSA en STMAS et I-STMAS [24] ; mais ces termes sont généralement faibles comparés aux distributions. En plus de ces termes intrinsèques il existe des facteurs expérimentaux comme le réglage de l'angle magique, la stabilité de la rotation et le temps d'évolution maximal utilisé pour ne pas tronquer le signal.

2.4.2 Réglage de l'angle magique

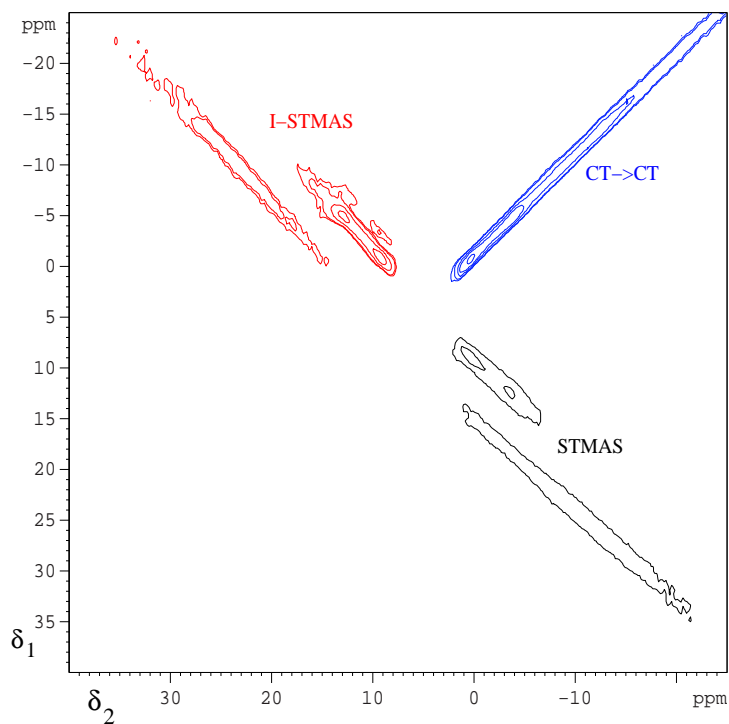
Considérons un axe de rotation écarté de $\Delta\chi$ (en radian) par rapport à l'angle magique théorique : $\chi = \chi_M + \Delta\chi$. En STMAS ou I-STMAS, cette erreur est responsable de l'aspect langue de serpent des bandes de résonance et se traduit par un élargissement total de la projection isotrope (en échelle ppm normalisée) :

$$\Delta\delta_{iso}(S, p) \approx (p - 1) \frac{3 C_Q}{2 S (2 S - 1)} \frac{\sqrt{2} \Delta\chi}{L(S, p) \nu_0} \quad (2.32)$$

et la sensibilité à l'erreur du réglage de l'angle magique décroît dans le rapport 12, 6, 4 et 3 pour des valeurs de p de 3, 5, 7 et 9 respectivement. Par exemple, pour un $\Delta\chi = 8.73 \cdot 10^{-5} \text{ rad} = 0.005^\circ$, l'élargissement isotrope total produit est de 3.66 ppm en ST³MAS, I-ST³MAS contre 1.83 ppm en ST⁵MAS / I-ST⁵MAS (avec $\nu_0 = 100 \text{ MHz}$, $C_Q = 7 \text{ MHz}$, et $S=5/2$). Une nouvelle version de STMAS a été proposée pour compenser automatiquement un mauvais réglage de l'angle magique [42, 43]. La nouvelle séquence introduit un hard pulse au milieu du temps d'évolution t_1 pour transférer l'aimantation entre les ST considérées. Dans ce cas, l'axe du rotor doit être mis hors angle magique ($\Delta\chi > 0.01^\circ$). L'efficacité de la séquence est bien sûr réduite (d'un facteur supérieur à 2) par rapport au STMAS mais reste supérieure au MQMAS dans le cas présenté. Cependant en tenant compte de la suppression des résonances CT-CT, on obtient alors globalement une efficacité inférieure à celle observée en MQMAS qui est de plus une méthode très robuste par rapport au réglage de l'angle magique puisqu'elle ne fait pas intervenir l'interaction quadripolaire au premier ordre.



(a) spectre ^{27}Al (spin $5/2$) de la scolecite



(b) spectre ^{23}Na (spin $3/2$) de Na_2HPO_4

FIG. 2.12 – Spectres non « shearés » de deux expériences ST^3MAS et $\text{I-ST}^3\text{MAS}$ superposés. On comprend ainsi clairement la nature symétrique de ces deux expériences par rapport à la droite de pente 1 matérialisée par le signal CT-CT .

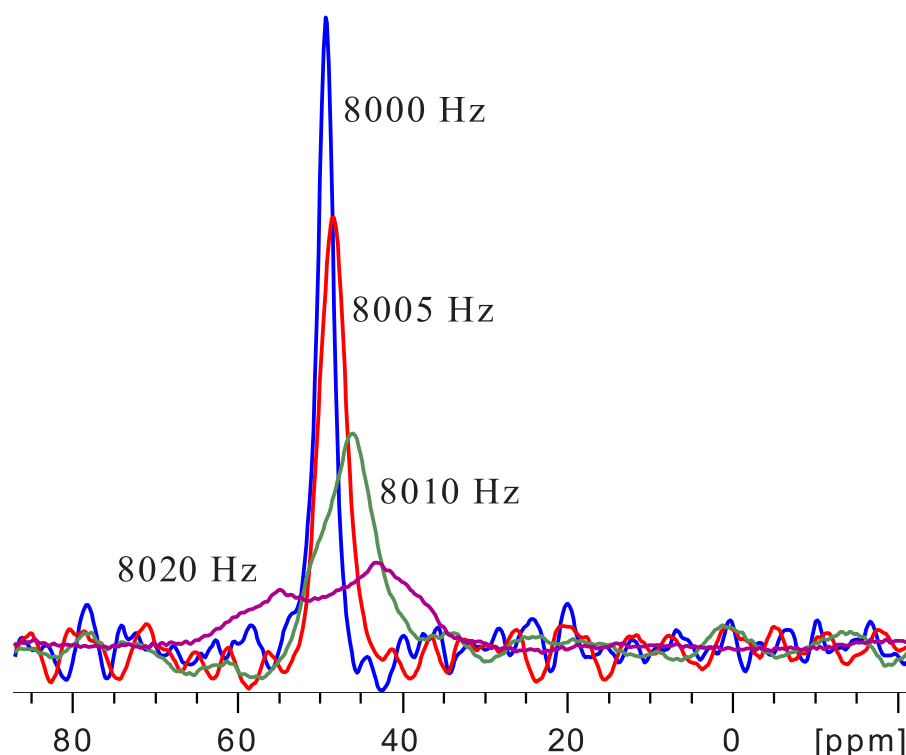


FIG. 2.13 – Effet de la désynchronisation du rotor sur la projection isotrope dans une expérience DQF-ST³MAS sur l’AlPO berlinite à une vitesse de rotation de 8kHz.

2.4.3 Stabilité de la vitesse de rotation

L’élimination du quadripolaire au premier ordre n’est réalisée que si l’incrément de temps durant lequel les ST évoluent (Δt_1 en STMAS, Δt_2 en I-STMAS) est très exactement multiple de la période de rotor. Cela se traduit sur les FIDs correspondantes par des échos rotationnels très étroits. On comprend ainsi que la vitesse de rotation doit être très stable (à 1 Hz près). Dans le cas contraire, on observe un élargissement de la projection isotrope et du bruit suivant F_1 (“ t_1 noise”) comme on peut le voir à la figure 2.13. L’écho CT-CT n’est évidemment pas affecté par ce phénomène.

Une façon simple d’éviter le problème de l’instabilité de la vitesse de rotation est d’introduire directement dans le programme sa valeur instantanée. Comme pour le réglage de l’angle magique, le MQMAS est assez peu sensible à la stabilité de la vitesse de rotation et donc le compromis vitesse - stabilité est plus simple à obtenir.

2.4.4 Résolution expérimentale

En pratique, il est très difficile de prévoir quelle technique du STMAS ou du MQMAS donnera la meilleure résolution. Comme on peut le voir à la figure 2.14 la résolution sur la scolecite est bien meilleure en STMAS qu’en MQMAS. En revanche, à la figure 2.15 qui présente la projection isotrope d’un spectre haute résolution de l’AlPO₄-VPI5, la résolution est légèrement meilleure en MQMAS pour les sites Al₁ et Al₂. Pour le site Al₁, la résolution est identique.

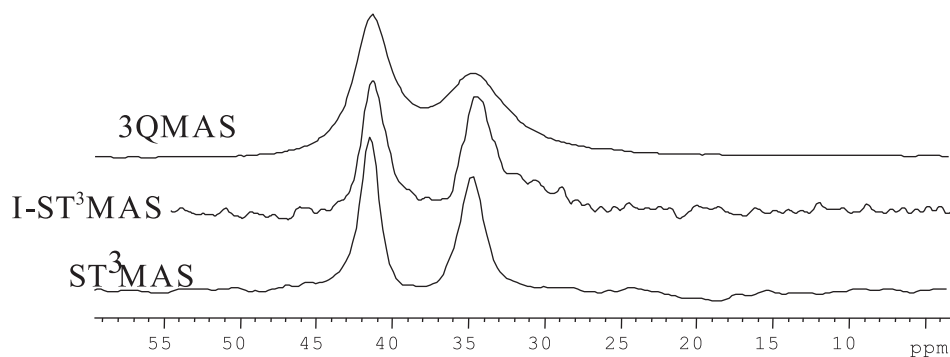


FIG. 2.14 – Projections dans la dimension isotrope des spectres 3QMAS, ST³MAS et I-ST³MAS de la scolecite.

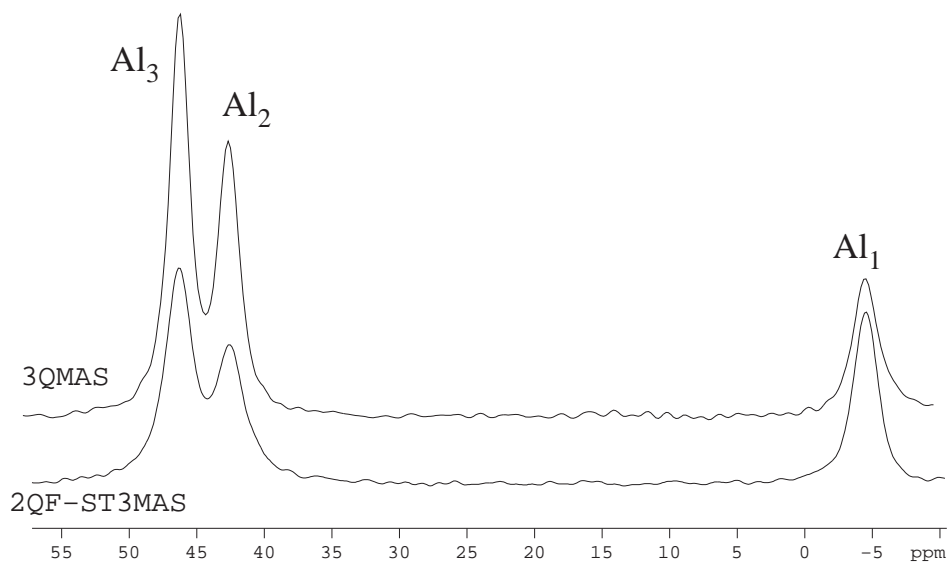


FIG. 2.15 – Projections dans la dimension isotrope des spectres 3QMAS et ST³MAS de l'AlPO₄-VPI₅

2.4.5 Valeur maximale en t_1

A vitesse constante et en expérience synchronisée, le nombre de pas en t_1 nécessaire pour ne pas tronquer la FID (ce qui élargirait le spectre) est inversement proportionnel à $L(S, p)$. A vitesse de rotation identique, cela signifie donc deux fois plus de pas en t_1 pour le ST³MAS que pour le 3QMAS. Je rappelle cependant que dans ce cas la fenêtre spectrale est le double en ST³MAS par rapport au 3QMAS et que donc une vitesse deux fois moindre est suffisante pour avoir le même résultat. Le cas en I-STMAS synchronisé est similaire au STMAS à la seule différence que $\Delta t_1 = T_R/R_{IST}(S, p)$ au lieu d'être synchrone sur la période entière de rotor. On peut donc dire globalement qu'en utilisant une vitesse de rotation optimale, les trois méthodes nécessitent le même nombre de pas en t_1 pour ne pas élargir la projection isotrope par troncature. Cependant le ST³MAS permet de diviser par 2 la vitesse par rapport au 3QMAS pour une même fenêtre spectrale en t_1 ; ce qui est très avantageux, surtout à très haut champ magnétique.

2.5 Efficacités des transferts

Dans la suite nous allons comparer les efficacités des trois méthodes dans les cas $S = 3/2$, $S = 5/2$ et $p = 3$ avec les séquences donnant des spectres 2D en absorption pure. Ces spectres peuvent a priori être obtenus par deux types de séquences : soit en modulation de phase (PM) (full écho) soit en modulation d'amplitude (AM) (écho + anti-écho). En I-STMAS les méthodes PM sont difficiles à réaliser (voire impossible) car elles sont basées sur l'acquisition d'un écho complet, ce qui nécessite un pulse 180° qui est quasi-impossible à obtenir pour les transitions satellites. Les séquences AM que nous avons analysées correspondent aux chemins de cohérences $0 \Rightarrow \pm 3 \Rightarrow 0 \longrightarrow -1$ (3QMAS), $0 \Rightarrow \pm 1 \Rightarrow 0 \longrightarrow -1$ (ST³MAS) et $0 \longrightarrow \pm 1 \longrightarrow 0 \Rightarrow -1$ (I-ST³MAS). \Rightarrow représente un transfert utilisant un pulse court avec un fort champ RF (HP : hard-pulse) et \longrightarrow un transfert où seule la CT est manipulée (SP : soft-pulse sélectif avec faible champ RF). Les séquences full-echo PM analysées sont obtenues avec des chemins de cohérences $0 \Rightarrow 3 \Rightarrow 1 \longrightarrow -1$ (3QMAS), $0 \Rightarrow 1 \Rightarrow 1 \longrightarrow -1$ (ST³MAS). Nous utiliserons des pulses continus classiques pour tous les transferts de cohérence. Les amplitudes des champs RF forts (\Rightarrow) choisies sont 50 kHz, 100 kHz, 200 kHz et 300 kHz de manière à couvrir les exemples réalistes de sondes triple canaux jusqu'aux sondes double canaux supportant des champs plus importants. Les champs sélectifs sur la CT (\longrightarrow) sont optimisés selon la force de l'interaction quadripolaire (élargissement du spectre CT au 2^e ordre) entre et 5 kHz et 20 kHz. La vitesse de rotation a été ajustée de 10 kHz à 25 kHz afin que le spectre ne présente pas de bande de rotation ($\nu_0 = 100$ kHz). Nous avons utilisé des valeurs de C_Q égales à 0.25, 0.5, 1, 2, 5, 10, 15 et 25 MHz pour $S = 5/2$ et $C_Q = 0.2, 0.4, 1, 2, 4$ et 8 MHz pour $S = 3/2$. Nous avons ajusté les durées des HP afin d'optimiser les transferts des cohérences "utiles". Nous avons donc obtenu la moyenne de poudre optimum de l'amplitude de la cohérence de la matrice densité correspondant au premier point de la FID 2D ; soit la CT en 3QMAS et ST³MAS, soit la somme des deux cohérences ST³ en I-ST³MAS (car elles participent toutes deux au signal RMN). Cette amplitude a été calculée sans tenir compte des phénomènes de relaxation, et est relative aux populations initiales des états Zeeman $\pm 1/2$ (c.-a.-d. relative à l'amplitude de la CT après excitation par un pulse sélectif 90°). Nous avons ensuite divisé cette amplitude par deux lorsqu'il s'agit de AM car la transformée de Fourier suivant t_1 de ce signal donne une résonance à ν_1 et une à $-\nu_1$ qui s'élimine par la méthode hypercomplexe. Afin de pouvoir comparer l'efficacité de I-ST³MAS par rapport à celles 3QMAS et ST³MAS, nous avons multiplié l'amplitude optimum des cohérences ST³ finales, divisées par 2 (AM), par $\frac{\sqrt{3}}{2}$ ($S = 3/2$) ou $\frac{\sqrt{8}}{3}$ ($S = 5/2$) afin de tenir compte des termes correspondants à ST³ dans S^+ . Les efficacités totales pour les spins 3/2 et 5/2 sont représentées aux figures 2.16

à 2.20 et d'un point de vue expérimental on pourra s'aider des tableaux 2.5 à 2.8 pour optimiser les longueurs des HP dans le cas de spins 3/2 et 5/2.

2.5.1 3QMAS

Les efficacités dans ce cas sont faibles pour les interactions quadripolaires faibles ou fortes. Le MQMAS n'est donc efficace que lorsque l'amplitude des HP s'accorde avec l'interaction quadripolaire ce qui est source de la grande non quantitativité de la méthode. Un second aspect qui peut être observé sur les figures 2.16 et 2.18 est le fait que les champs RF modérés, tels que ceux rencontrés avec nombre de sondes triple résonances ont des efficacités très faibles même pour des C_Q modérés.

On remarque aussi que l'efficacité de la modulation de phase (MP : full-echo) est supérieure à celle de la modulation d'amplitude (MA : z-filter) lorsque le T_2 est suffisamment long.

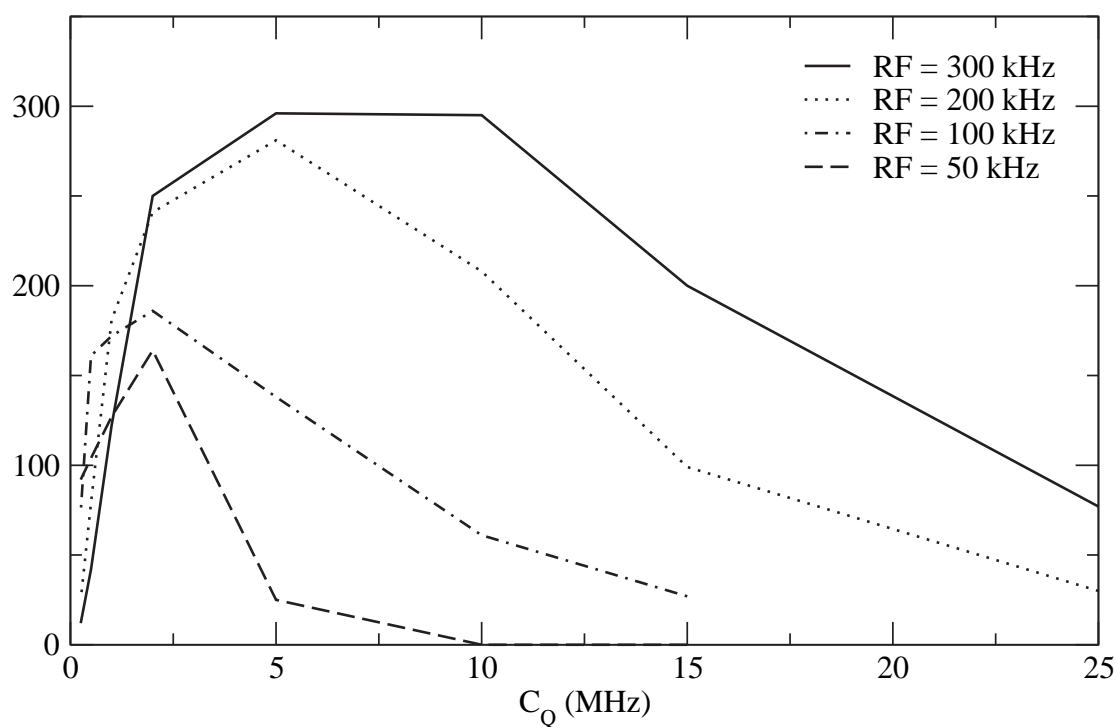
Les longueurs optimales des deux hards-pulses (HP) sont inversement proportionnelles au champ RF, mais leurs valeurs diminuent lorsque les C_Q deviennent trop importants pour le champ RF (tableaux 2.5-2.8). Les longueurs optimales du premier HP sont identiques en MA et MP. Celles du second HP sont plus courtes en MP qu'en MA.

2.5.2 ST³MAS et I-ST³MAS

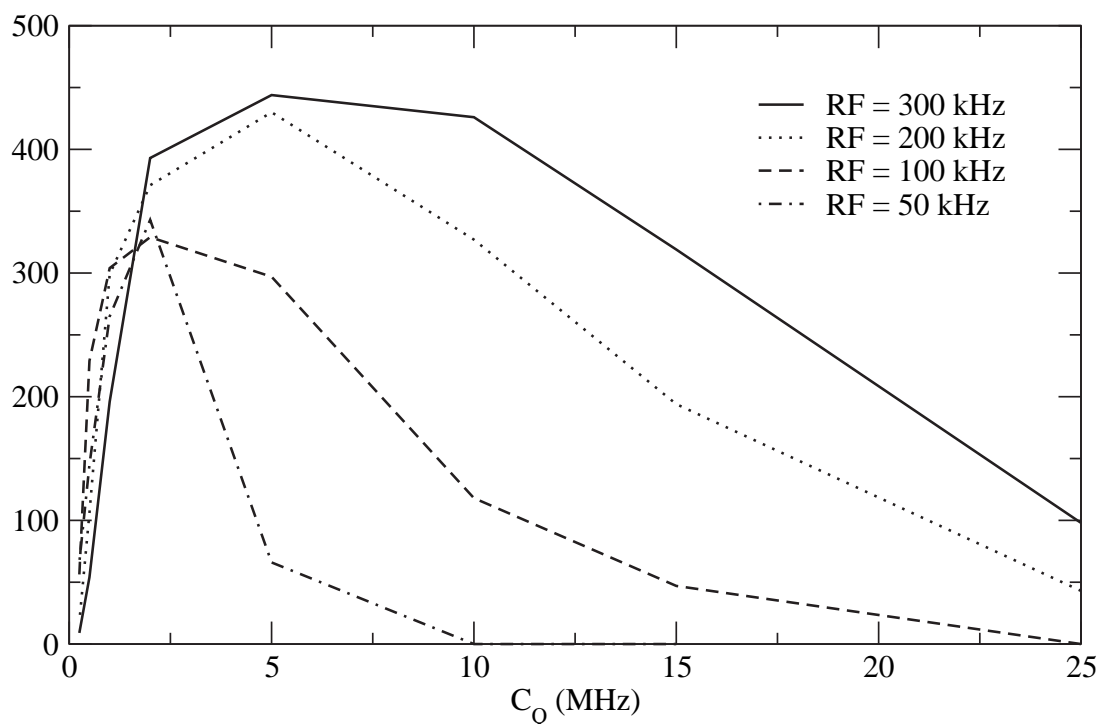
Dans le cas du ST³MAS et du I-ST³MAS en modulation d'amplitude le comportement est complètement différent de celui du 3QMAS. L'évolution de l'efficacité en fonction du C_Q montre un plateau peu dépendant du champ RF qui démarre aux faibles C_Q et s'étend pour les forts C_Q à mesure que le champ RF augmente. On remarquera que la hauteur du plateau est plus petite en I-ST³MAS qu'en ST³MAS, mais qu'il s'étend plus loin à champ RF égal.

Dans le cas ST³MAS en modulation de phase (full-echo) on observe que les plateaux ont des valeurs plus élevées par rapport aux séquences AM mais qu'ils ne s'étendent plus aux quadripolaires faibles. Ceci vient du fait que pour les très faibles C_Q le pulse 180° final de l'écho ne manipule plus la CT de manière sélective. On observe le même phénomène de perte de signal dû au pulse π final aux faibles valeurs de C_Q en MQMAS full-echo. Globalement, on peut dire que le STMAS et l'I-STMAS sont des méthodes plus quantitatives que le MQMAS car moins sensibles aux différentes valeurs de C_Q . De plus, les méthodes MP sont toujours plus efficaces que celles MA si le T_2 est suffisamment long. Pour terminer les comparaisons, on peut dire que la méthode MP ST³MAS est approximativement 3 fois plus efficace que celle MP-3QMAS s'il n'y a pas de mouvement moléculaire.

En ST³MAS et I-ST³MAS, les longueurs optimales des HP sont inversement proportionnelles au champ RF. Ces longueurs diminuent lorsque les C_Q deviennent trop importants pour le champ RF, sauf pour l'I-ST³MAS et le second HP en MA-ST³MAS (tableaux 2.5-2.8). En ST³MAS, les longueurs du premier HP sont identiques en MA et MP ($\simeq \frac{1}{4\nu_{RF}}$), mais plus courtes pour le second HP en MP ($\simeq \frac{1}{6\nu_{RF}}$ (3/2) et $\simeq \frac{1}{9\nu_{RF}}$ (5/2)) qu'en MA ($\simeq \frac{1}{4\nu_{RF}}$ (3/2) et $\simeq \frac{1}{6\nu_{RF}}$ (5/2)). Lors de l'optimisation de la longueur du second HP en ST³MAS, deux valeurs optimales peuvent être observées. Elles correspondent au comportement d'une sinusoïde légèrement amortie et ont donc des longueurs dans un rapport 3 et un signal de signe opposé. Cependant, avec des champs RF forts, le premier maximum peut être trop bref pour être réalisable expérimentalement. Pour cette raison, nous donnons les valeurs du second maximum dans les tableaux 2.5-2.8.

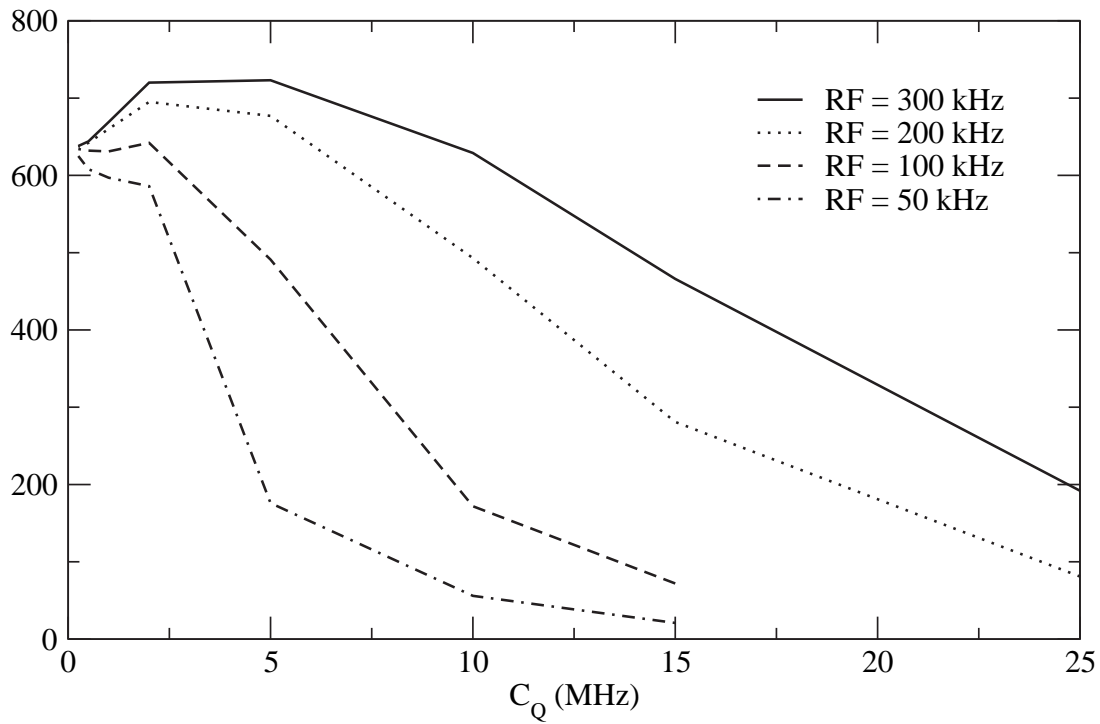


(a) modulation d'amplitude

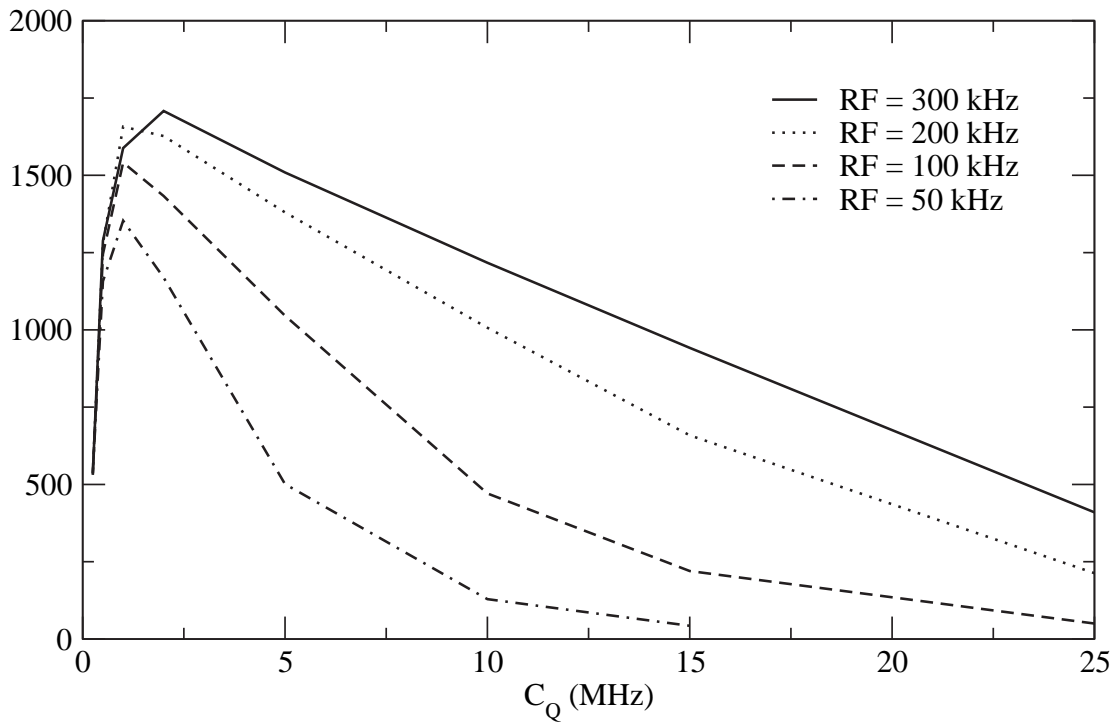


(b) modulation de phase

FIG. 2.16 – Courbes comparatives d'efficacité pour le 3QMAS en modulation d'amplitude (a) ou modulation de phase (b) pour différents champs radio fréquence (50 kHz, 100 kHz, 200 kHz, 300 kHz) pour un spin $5/2$.

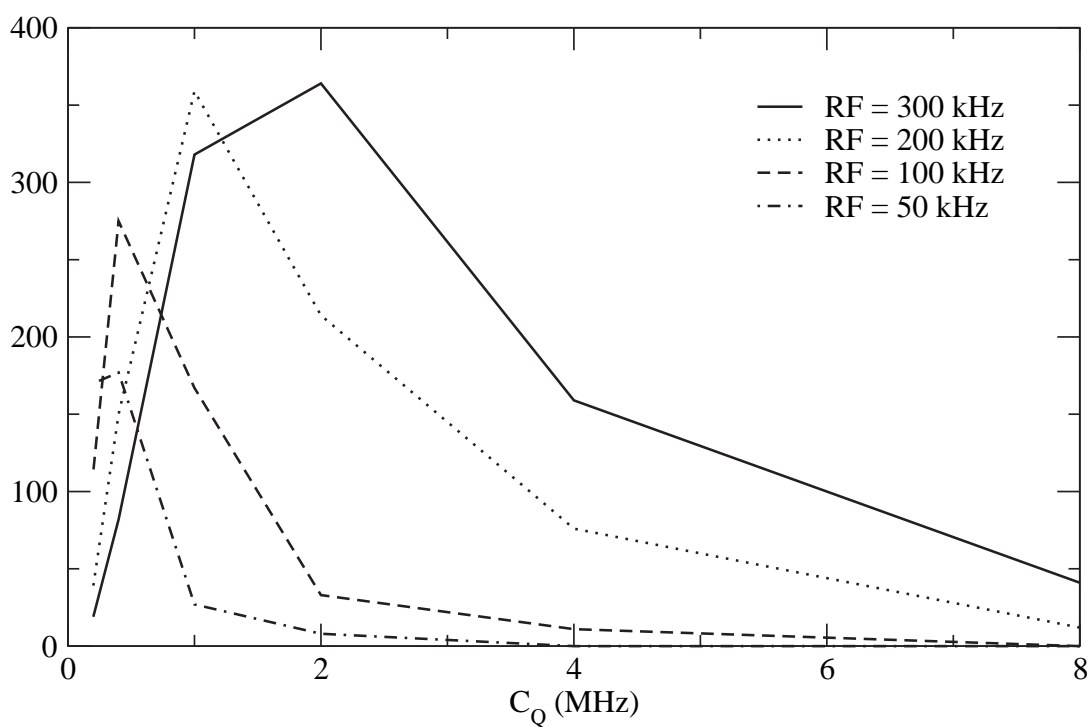


(a) modulation d'amplitude

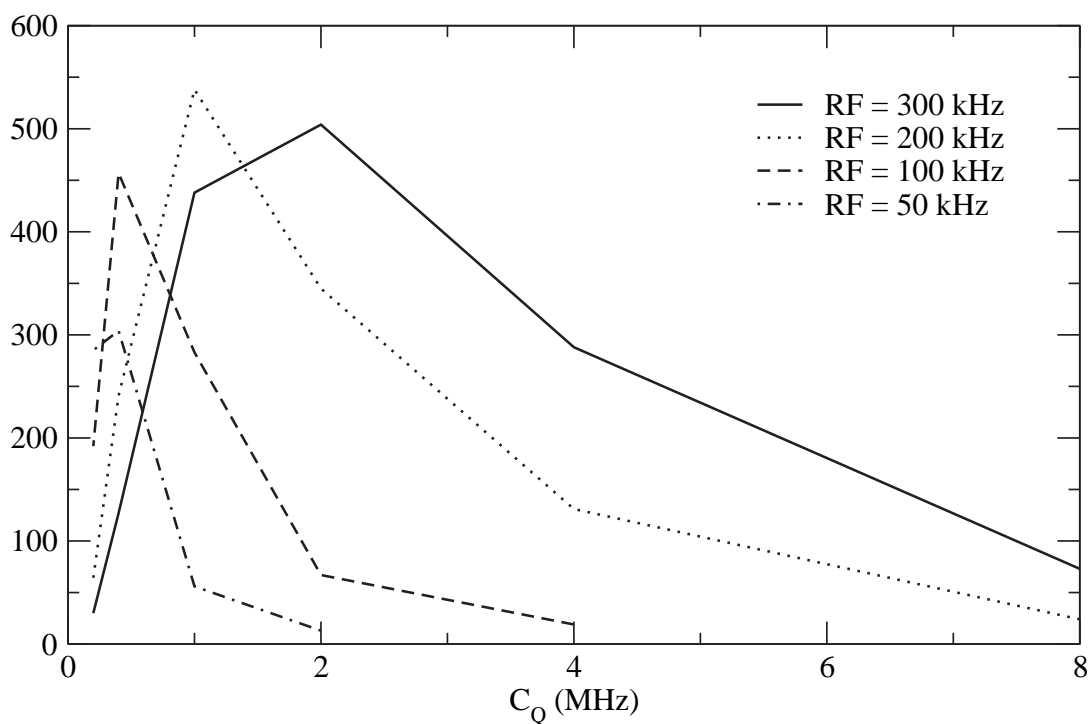


(b) modulation de phase

FIG. 2.17 – Courbes comparatives d'efficacité pour le ST³MAS en modulation d'amplitude (a) ou modulation de phase (b) pour différents champs radio fréquence (50 kHz, 100 kHz, 200 kHz, 300 kHz) pour un spin 5/2.

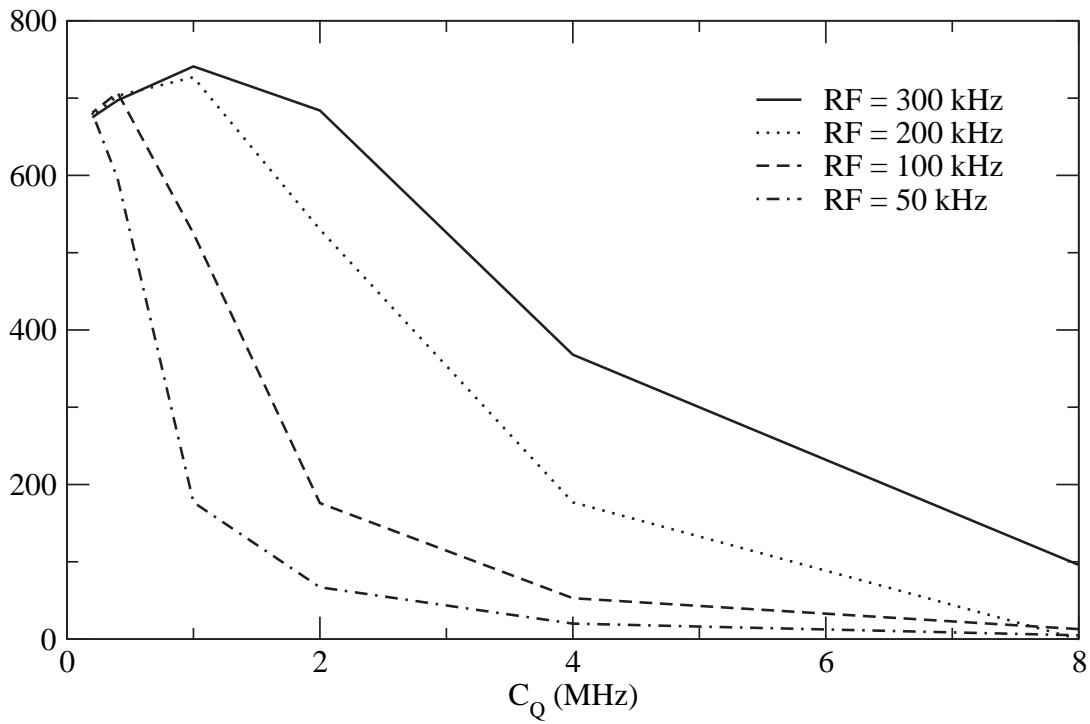


(a) modulation d'amplitude

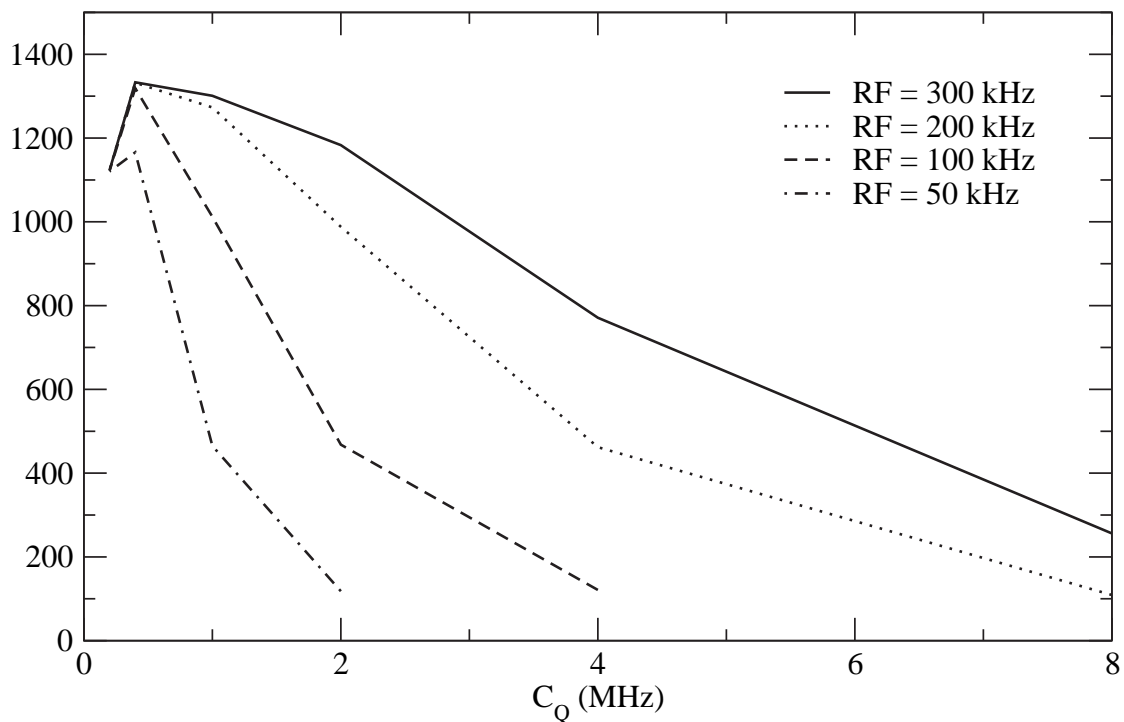


(b) modulation de phase

FIG. 2.18 – Courbes comparatives d'efficacité pour le 3QMAS en modulation d'amplitude (a) ou modulation de phase (b) pour différents champs radio fréquence (50 kHz, 100 kHz, 200 kHz, 300 kHz) pour un spin $3/2$.

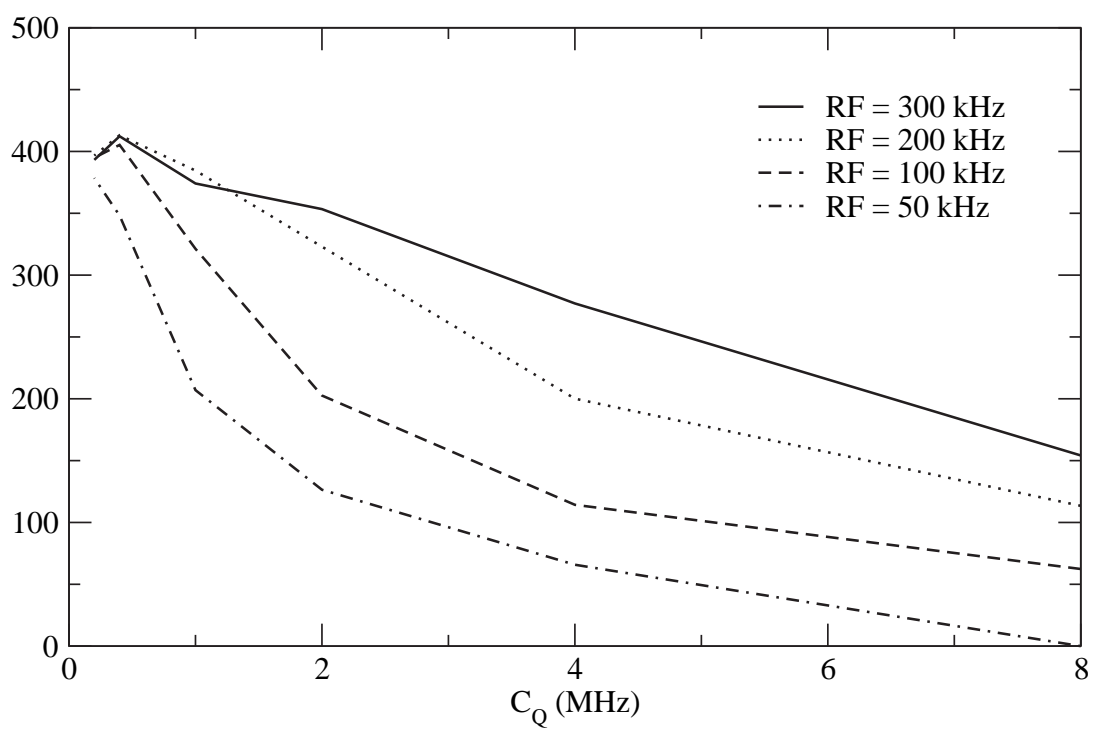


(a) modulation d'amplitude

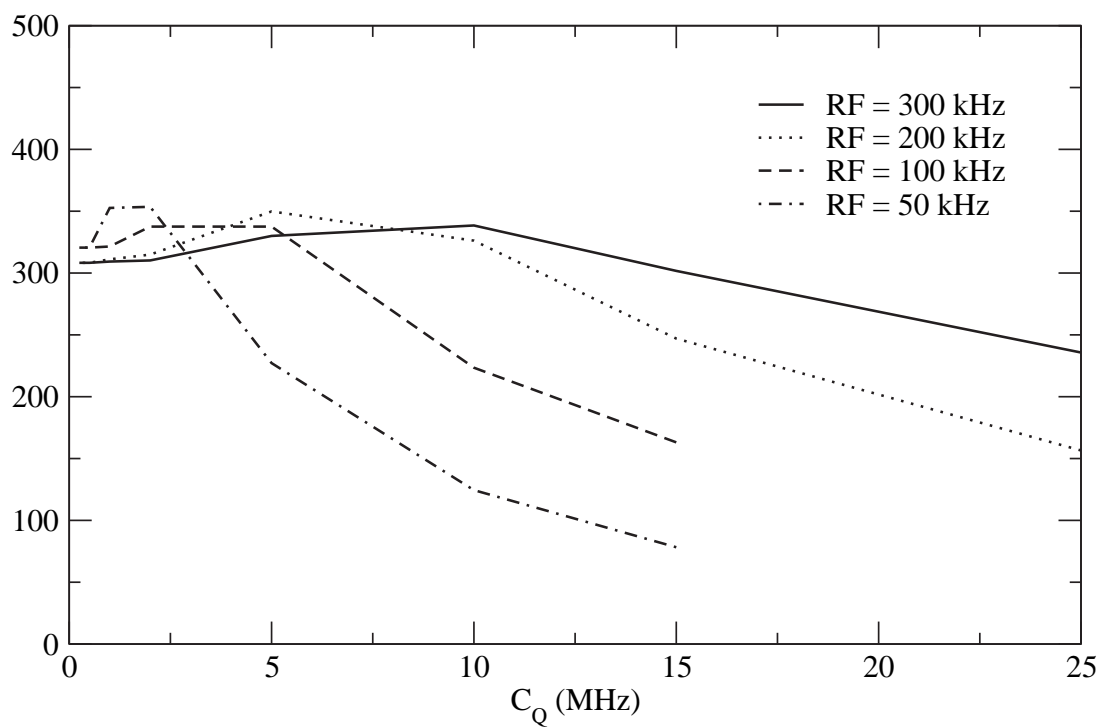


(b) modulation de phase

FIG. 2.19 – Courbes comparatives d'efficacité pour le ST³MAS en modulation d'amplitude (a) ou modulation de phase (b) pour différents champs radio fréquence (50 kHz, 100 kHz, 200 kHz, 300 kHz) pour un spin 3/2.



(a) spin 3/2



(b) spin 5/2

FIG. 2.20 – Courbes comparatives d'efficacité pour l'I-ST³MAS en modulation d'amplitude pour différents champs radio fréquence (50 kHz, 100 kHz, 200 kHz, 300 kHz) et des spin 3/2 (a) et 5/2 (b).

RF=300 kHz

C_Q (MHz)	MQMAS		I-STMAS	STMAS	
	p_1 (μ s)	p_2 (μ s)	p_3 (μ s)	p_1 (μ s)	p_2 (μ s)
8	2.2	0.7	0.82	0.35	0.86
4	2.2	0.7	0.82	0.6	0.86
2	2.2	0.7	0.82	0.8	0.86
1	2.2	0.8	0.82	0.85	0.86
0.4	2.2	0.8	0.82	0.85	0.86
0.2	2.2	0.8	0.82	0.85	0.86

RF=200 kHz

C_Q (MHz)	MQMAS		I-STMAS	STMAS	
	p_1 (μ s)	p_2 (μ s)	p_3 (μ s)	p_1 (μ s)	p_2 (μ s)
8	2	1	1.2	0.35	1.3
4	3	1	1.2	0.7	1.3
2	3	1	1.2	1.1	1.3
1	3	1.2	1.2	1.3	1.3
0.4	3.2	1.2	1.2	1.3	1.3
0.2	3.4	1.2	1.2	1.3	1.3

RF=100 kHz

C_Q (MHz)	MQMAS		I-STMAS	STMAS	
	p_1 (μ s)	p_2 (μ s)	p_3 (μ s)	p_1 (μ s)	p_2 (μ s)
8			2.4	0.35	2.6
4	3.2	2	2.4	0.70	2.6
2	4.2	2	2.4	1.4	2.6
1	4.6	2	2.4	2.3	2.6
0.4	6	2.4	2.4	2.6	2.6
0.2	6.5	2.4	2.4	2.6	2.6

RF=50 kHz

C_Q (MHz)	MQMAS		I-STMAS	STMAS	
	p_1 (μ s)	p_2 (μ s)	p_3 (μ s)	p_1 (μ s)	p_2 (μ s)
8			5	0.35	6
4			5	0.7	6
2	4.8	3.5	5	1.4	6
1	5.2	3.5	5	2.7	5
0.4	8.5	4.5	5	5	5
0.2	10.5	5	5	5	5

TAB. 2.5 – Valeurs des pulses optimisés pour les expériences 3QMAS, ST³MAS et I-ST³MAS en modulation d'amplitude (z filter) pour un spin 3/2 et différents champs RF.

RF=300 kHz	MQMAS		I-STMAS	STMAS	
C_Q (MHz)	p_1 (μ s)	p_2 (μ s)	p_3 (μ s)	p_1 (μ s)	p_2 (μ s)
25	1.3	0.4	0.52	0.36	0.52
15	1.3	0.4	0.52	0.50	0.52
10	1.4	0.4	0.52	0.57	0.52
5	1.4	0.45	0.52	0.66	0.52
2	2.2	0.6	0.52	0.76	0.52
1	2.2	0.7	0.52	0.82	0.52
0.5	2.2	0.8	0.52	0.83	0.52
0.25	2.2	0.8	0.52	0.83	0.52

RF=200 kHz	MQMAS		I-STMAS	STMAS	
C_Q (MHz)	p_1 (μ s)	p_2 (μ s)	p_3 (μ s)	p_1 (μ s)	p_2 (μ s)
25	2.0	0.6	0.77	0.36	0.8
15	2.1	0.6	0.77	0.60	0.8
10	2.3	0.6	0.77	0.76	0.8
5	2.3	0.7	0.77	0.92	0.8
2	3.1	0.85	0.77	1.10	0.8
1	3.3	1.0	0.77	1.20	0.8
0.5	3.3	1.1	0.77	1.25	0.8
0.25	3.3	1.2	0.77	1.25	0.8

RF=100 kHz	MQMAS		I-STMAS	STMAS	
C_Q (MHz)	p_1 (μ s)	p_2 (μ s)	p_3 (μ s)	p_1 (μ s)	p_2 (μ s)
15	4.2	1.2	1.55	.64	1.6
10	4.5	1.2	1.55	.90	1.6
5	4.6	1.2	1.55	1.5	1.6
2	4.7	1.4	1.55	2	1.6
1	6.2	1.8	1.55	2.2	1.6
0.5	6.5	2.0	1.55	2.4	1.6
0.25	6.5	2.4	1.55	2.4	1.6

RF=50 kHz	MQMAS		I-STMAS	STMAS	
C_Q (MHz)	p_1 (μ s)	p_2 (μ s)	p_3 (μ s)	p_1 (μ s)	p_2 (μ s)
15			2.8	0.60	3.3
10			3.2	0.95	3.3
5	5.0	2.2	3.2	1.85	3.3
2	6.0	2.8	3.2	3.35	3.3
1	6.5	2.7	3.2	3.90	3.3
0.5	11.0	3.5	3.2	4.40	3.3
0.25	12.0	4.2	3.2	4.80	3.3

TAB. 2.6 – Valeurs des pulses optimisés pour les expériences 3QMAS, ST³MAS et I-ST³MAS en modulation d’amplitude (z filter) pour un spin 5/2 et différents champs RF.

RF=300 kHz

C_Q (MHz)	MQMAS		STMAS	
	p_1 (μ s)	p_2 (μ s)	p_1 (μ s)	p_2 (μ s)
8	2.2	0.5	0.35	0.45
4	2.2	0.55	0.6	0.55
2	2.2	0.6	0.8	0.56
1	2.2	0.6	0.85	0.56
0.4	2.2	0.65	0.85	0.56
0.2	2.2	0.65	0.85	0.56

RF=200 kHz

C_Q (MHz)	MQMAS		STMAS	
	p_1 (μ s)	p_2 (μ s)	p_1 (μ s)	p_2 (μ s)
8	2	0.8	0.35	0.55
4	3	0.8	0.7	0.75
2	3	0.8	1.1	0.85
1	3	0.9	1.3	0.85
0.4	3.2	0.95	1.3	0.85
0.2	3.4	0.95	1.3	0.85

RF=100 kHz

C_Q (MHz)	MQMAS		STMAS	
	p_1 (μ s)	p_2 (μ s)	p_1 (μ s)	p_2 (μ s)
4	3.2	1.5	0.70	1.1
2	4.2	1.5	1.4	1.5
1	4.6	1.5	2.3	1.7
0.4	6	1.9	2.6	1.7
0.2	6.5	1.9	2.6	1.7

RF=50 kHz

C_Q (MHz)	MQMAS		STMAS	
	p_1 (μ s)	p_2 (μ s)	p_1 (μ s)	p_2 (μ s)
2	4.8	3	1.4	2.2
1	5.2	2.3	2.7	3
0.4	8.5	3.5	4.9	3.4
0.2	10.5	3.7	5.2	3.4

TAB. 2.7 – Valeurs des pulses optimisés pour les expériences 3QMAS et ST³MAS en modulation de phase pour un spin 3/2 et différents champs RF.

RF=300 kHz	MQMAS		STMAS	
C_Q (MHz)	p_1 (μ s)	p_2 (μ s)	p_1 (μ s)	p_2 (μ s)
25	1.3	0.3	0.36	0.34
15	1.3	0.35	0.50	0.35
10	1.4	0.35	0.57	0.35
5	1.4	0.35	0.66	0.35
2	2.2	0.5	0.76	0.35
1	2.2	0.55	0.82	0.35
0.5	2.2	0.6	0.83	0.35
0.25	2.2	0.6	0.83	0.35

RF=200 kHz	MQMAS		STMAS	
C_Q (MHz)	p_1 (μ s)	p_2 (μ s)	p_1 (μ s)	p_2 (μ s)
25	2.0	0.45	0.36	0.45
15	2.1	0.45	0.60	0.54
10	2.2	0.5	0.76	0.54
5	2.3	0.55	0.92	0.54
2	3.1	0.68	1.10	0.54
1	3.3	0.76	1.20	0.54
0.5	3.3	0.9	1.25	0.54
0.25	3.3	0.9	1.25	0.54

RF=100 kHz	MQMAS		STMAS	
C_Q (MHz)	p_1 (μ s)	p_2 (μ s)	p_1 (μ s)	p_2 (μ s)
15	4.2	0.95	.64	0.84
10	4.5	0.95	.90	1.05
5	4.6	1	1.5	1.05
2	4.7	1.05	1.95	1.05
1	6.2	1.4	2.2	1.05
0.5	6.5	1.6	2.4	1.05
0.25	6.5	1.8	2.4	1.05

RF=50 kHz	MQMAS		STMAS	
C_Q (MHz)	p_1 (μ s)	p_2 (μ s)	p_1 (μ s)	p_2 (μ s)
15			0.60	1.2
10			0.95	1.5
5	5.0	1.5	1.85	2
2	6.0	2	3.35	2.2
1	6.5	2	3.90	2.2
0.5	11.0	2.5	4.40	2
0.25	12.0	3.25	4.80	2

TAB. 2.8 – Valeurs des pulses optimisés pour les expériences 3QMAS et ST³MAS en modulation de phase pour un spin 5/2 et différents champs RF.

2.6 Rapport signal sur bruit (S/N)

Plus que l'efficacité il est important de comparer les rapports S/N pour des expériences de même durée.

Les expériences en AM utilisent les méthodes de States ou TPPI pour éviter une symétrisation des spectres par rapport à la porteuse suivant F_1 ; ce qui nécessite deux fois plus d'acquisitions par rapport aux méthodes PM. Cela réduit le S/N par $\sqrt{2}$ pour les techniques AM par rapport à celles PM. En revanche, les techniques full-echo subissent les effets de relaxation transverse plus longtemps, ce qui peut annuler tous les gains de signal faits par ailleurs sur les techniques AM.

En fait le principal effet qui détermine les différences de S/N entre le MQMAS d'une part et le STMAS/I-STMAS d'autre part est la décroissance du signal selon $\exp(-\frac{t_1}{T_2^{ST}} - \frac{t_2}{T_2^{CT}})$ en STMAS, $\exp(-\frac{t_1}{T_2^{CT}} - \frac{t_2}{T_2^{ST}})$ en I-STMAS et $\exp(-\frac{t_1}{T_2^{MQ}} - \frac{t_2}{T_2^{CT}})$ en MQMAS. Le très fort gain en efficacité de transfert du STMAS par rapport au MQMAS peut être complètement annulé si $T_2^{ST} \ll T_2^{MQ}$. Cela se produit malheureusement très fréquemment dans les échantillons où ont lieu des mouvements moléculaires qui modulent le quadripolaire au premier ordre et provoquent la relaxation des cohérences qui y sont soumises (ST). Ce problème est encore accentué par le fait que le premier point enregistré en t_1 en STMAS a subi la relaxation transverse durant au minimum une période de rotor. Une illustration flagrante de ce phénomène est l'impossibilité d'obtenir un spectre ^{27}Al STMAS sur l' AlPO_4 non calciné (et donc soumis à une grande mobilité moléculaire en particulier des molécules d'eau) alors qu'une fois le produit calciné un spectre STMAS parfaitement résolu s'obtient en quelques minutes.

Une comparaison peut être intéressante entre STMAS et I-STMAS. En plus d'une plus grande efficacité de transfert, le STMAS possède un avantage non négligeable sur l'I-STMAS. En I-STMAS l'observation des STs nécessite une fenêtre spectrale immense (1 à 10 MHz). Le facteur de qualité de la sonde tout d'abord réduit la sensibilité. Ensuite les filtres large bande analogiques sont moins efficaces que ceux numériques utilisés pour des fenêtres spectrales plus réduites. Si une partie du bruit peut être filtrée a posteriori par traitement numérique, on perd souvent l'avantage sur le STMAS où la fenêtre spectrale d'observation est généralement limitée à 50 kHz, voire synchronisée sur la vitesse du rotor.

2.7 Conclusion

Le MQMAS reste la méthode la plus fiable, la plus robuste et la plus simple à mettre en œuvre. Pour la plupart des produits un simple MQMAS z-filter avec des pulses classiques suffit pour obtenir un spectre convenable. Si on se trouve confronté à un échantillon avec un site très fortement quadripolaire, des séquences de pulse spéciales (FAM, DFS, RIACT) améliorent les efficacités de transfert mais nécessitent une optimisation plus délicate et plus longue.

D'un autre côté, l'I-STMAS et surtout le STMAS sont des techniques bien plus efficaces qui permettent des gains en temps allant jusqu'à des facteurs 3 ou 4. Malheureusement elles ne sont pas adaptées à tous les produits, en particulier ceux présentant une grande mobilité moléculaire. Un indice simple : s'il est impossible de voir les bandes de rotation des transitions satellites sur une expérience à 1 pulse il est vain de tenter un STMAS. De plus, la mise en œuvre est lourde ; elle nécessite une sonde spéciale permettant le réglage ultra-précis de l'angle de rotation, ainsi qu'un système pneumatique assurant une très bonne stabilité de la rotation (ou une console qui autorise l'utilisation de la mesure de vitesse instantanée du rotor dans le pulse programme). L'optimisation des pulses est également rendue difficile par la présence de l'écho CT-CT parfois

superposé à l'écho désiré en 1D (si $R_{ST} \approx 1$). Ce problème est résolu par la nouvelle séquence proposée par Z. GAN qui utilise le filtrage double-quanta pour éliminer les signaux indésirables.

Chapitre 3

Échantillons

3.1 AlPO4-VPI5

La plupart des nouvelles méthodes présentées dans ce mémoire ont été testées expérimentalement sur l'AlPO4-VPI5 qui est un mésoporeux présentant de grandes cavités. Sa structure a été établie de manière précise par rayons X [44, 45] et elle présente 3 sites aluminium et 3 sites phosphore. Les trois sites phosphore sont résolus sur le spectre ^{31}P (figure 3.3).

La plupart des paramètres RMN sont connus [46, 47, 48]. Un fit du spectre ^{31}P avec QUASAR donne les valeurs suivantes de CSA :

pic P₁ : $\delta_{iso} = -33$ ppm, $\delta_\sigma = -32$ ppm, $\eta = 0.91$

pic P₂ : $\delta_{iso} = -27$ ppm, $\delta_\sigma = -27$ ppm, $\eta = 0.79$

pic P₃ : $\delta_{iso} = -23$ ppm, $\delta_\sigma = -29$ ppm, $\eta = 0.77$

Pour le noyau ^{27}Al , les paramètres quadripolaires sont donnés dans les références [46, 47, 48] pour le site Al₁ et par des simulations d'un spectre MQMAS réalisées par CLAUDIA MORAIS avec le logiciel MASAI pour les sites Al₂ et Al₃.

pic Al₁ : $\delta_{iso} = -18$ ppm $C_Q = 3.5$ MHz, $\eta_Q = 0.91$ à 300 K

pic Al₂ : $\delta_{iso} = 40.9$ ppm, $C_Q = 1.1$ MHz, $\eta_Q = 0.3$

pic Al₃ : $\delta_{iso} = 43$ ppm, SOQE ou $C_Q = 2.4$ MHz, $\eta_Q = 0.8$

Seul le site Al₁ est parfaitement résolu en MAS. Il faut une méthode haute résolution pour résoudre les sites Al₂ et Al₃.

Les T_2 sur Al sont variables. Les sites Al₂ et Al₃ ont un T_2 de 4.5 ms et 7.6 ms respectivement, qui restent invariants avec la vitesse du rotor. Le site Al₁ a un T_2 de 6 ms à $\nu_R = 10$ kHz et 10.8 ms à $\nu_R = 14.5$ kHz. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que seul Al₁ est lié à deux molécules d'eau ; en tournant plus vite on détruit le couplage homonucléaire des protons de l'eau responsable d'une grande partie du phénomène de relaxation transverse.

3.2 Histidine

L'histidine est un acide aminé comprenant de 6 carbones et 3 azotes. La figure 3.5 montre la formule développée de la molécule. L'histidine est un composé parfaitement caractérisé dont on connaît l'assignation des résonances RMN. Les figures 3.6 et 3.7 montrent les spectres MAS ^{13}C et ^{15}N et l'assignation des pics par rapport à la figure 3.5.

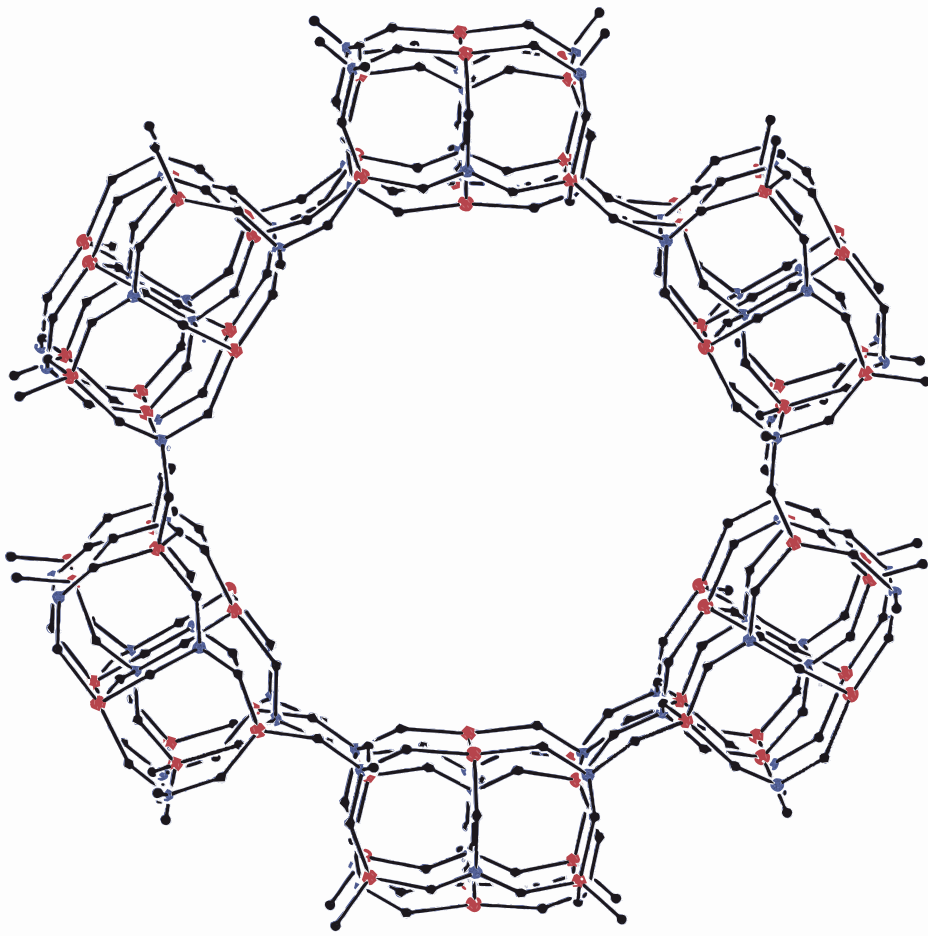
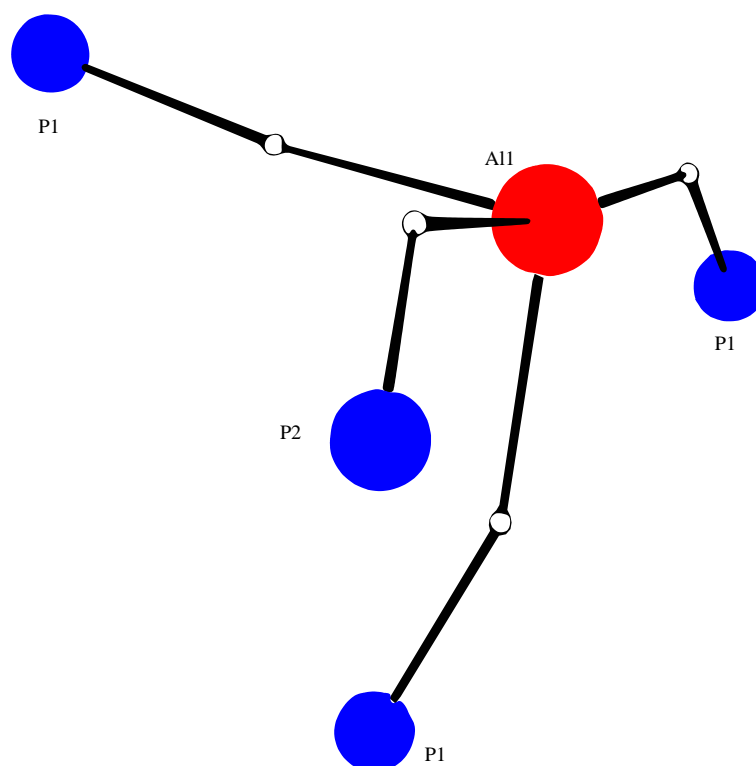
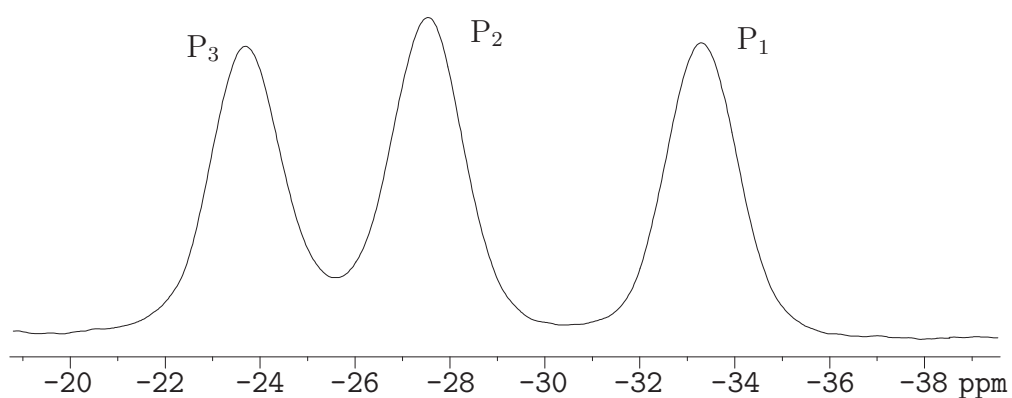


FIG. 3.1 – La structure tridimensionnelle de VPI-5 présente de larges canaux.

	P ₁		P ₂		P ₃	
	dist. (Å)	Dip. (Hz)	dist. (Å)	Dip. (Hz)	dist. (Å)	Dip. (Hz)
Al ₁	3.28±0.04	358	3.11±0.04	418	3.16±0.04	401
	3.32±0.04	345				
Al ₂	3.10±0.03	425	3.09±0.03	427	3.24±0.05	370
			3.13±0.03	411		
Al ₃	3.10±0.03	423	3.12±0.03	416	3.09±0.03	429
					3.11±0.02	417

TAB. 3.1 – Tableau des connectivités Al-P entre premiers voisins dans l'AlPO₄ VPI-5. Les données sont extraites de la référence [45]. Les constantes dipolaires sont déduites des distances grâce à la formule 1.17.

FIG. 3.2 – Représentation des plus proches voisins de Al₁.FIG. 3.3 – Spectre ³¹P MAS de l'AlPO₄ VPI-5. Il y a 3 sites magnétiquement et chimiquement inéquivalents. Sur un spectromètre 400 MHz, les sites P₁ et P₂ sont séparés de 900 Hz et les sites P₂ et P₃ de 600 Hz.

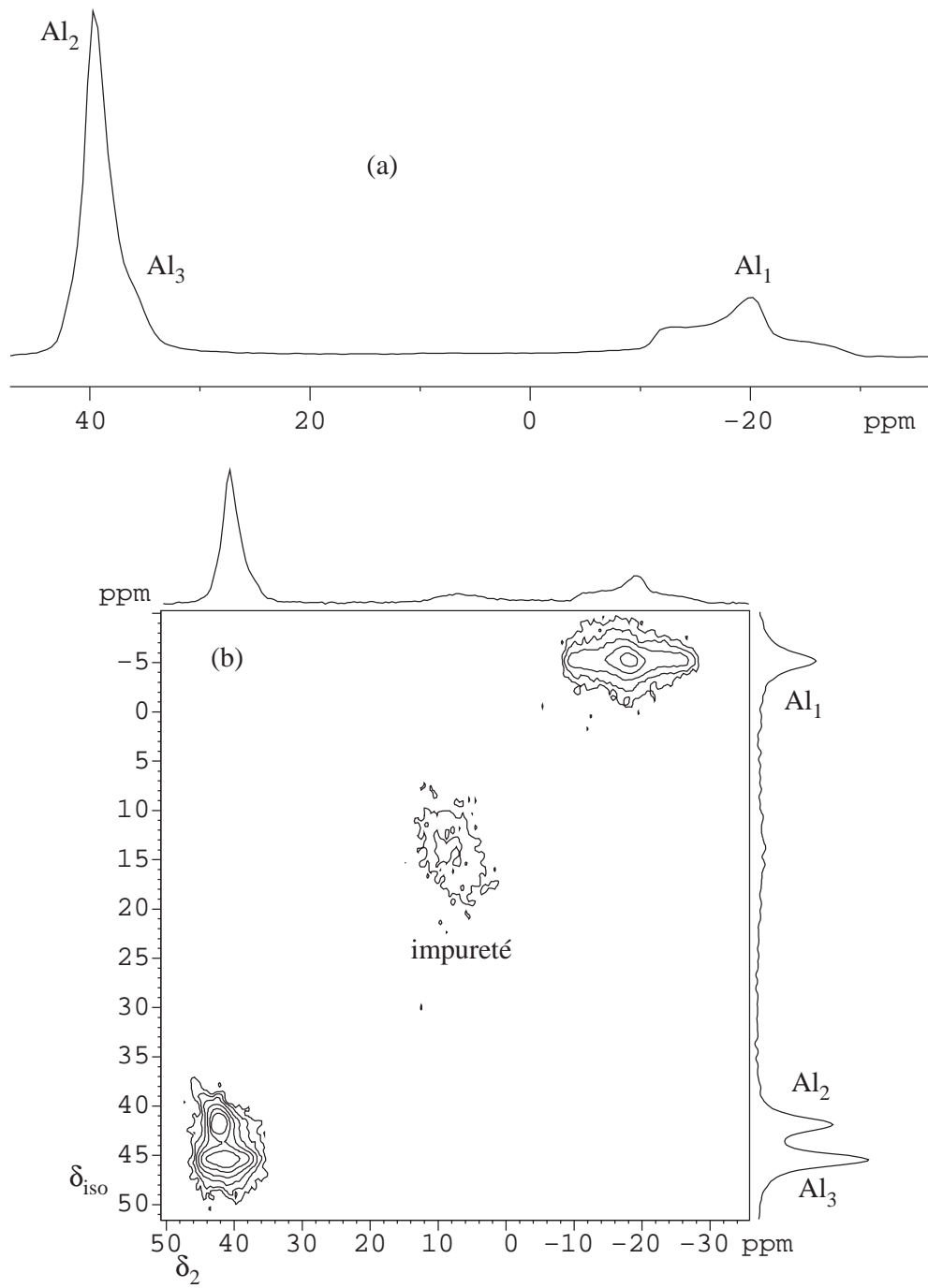


FIG. 3.4 – Spectres ^{27}Al de l' AlPO_4 VPI-5. Le spectre 1D (a) ne permet pas de résoudre les sites Al_2 et Al_3 . Pour y arriver, il faut réaliser un spectre 2D haute résolution à l'aide de techniques telles que le STMAS ou le MQMAS qui est utilisé ici (b).

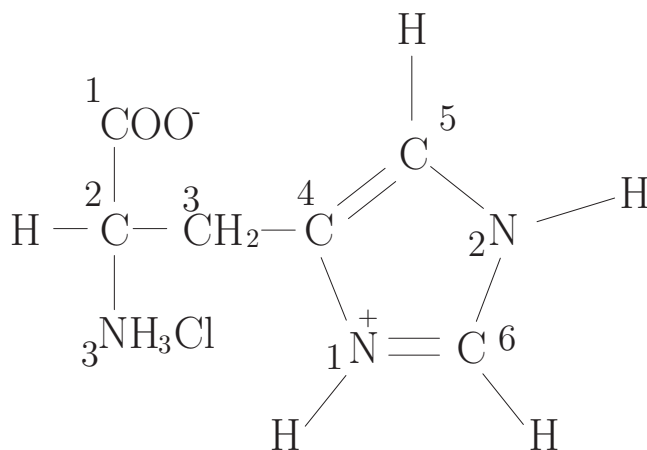


FIG. 3.5 – Molécule d’histidine

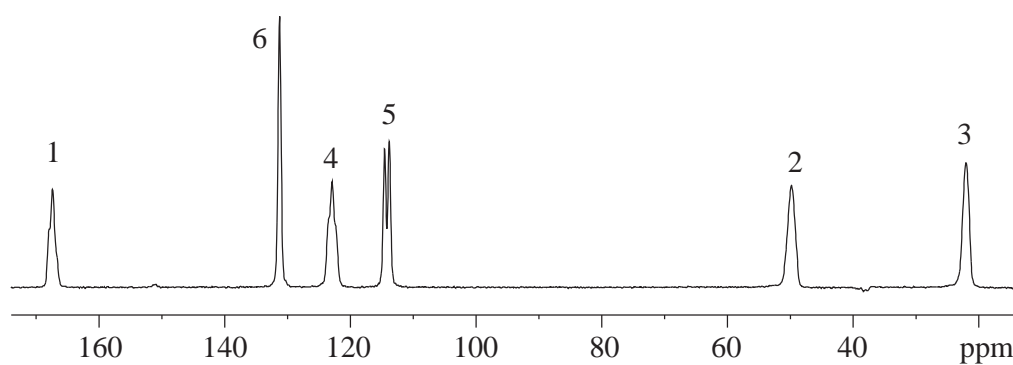


FIG. 3.6 – Spectre MAS carbone de l’histidine. Les 6 carbones sont résolus. On remarquera que le carbone C5 présente une structure de doublé bien marquée due au couplage J homonucléaire avec C4, et on devine le triplet sur le pic de C4 (couplage avec C3 et C5)

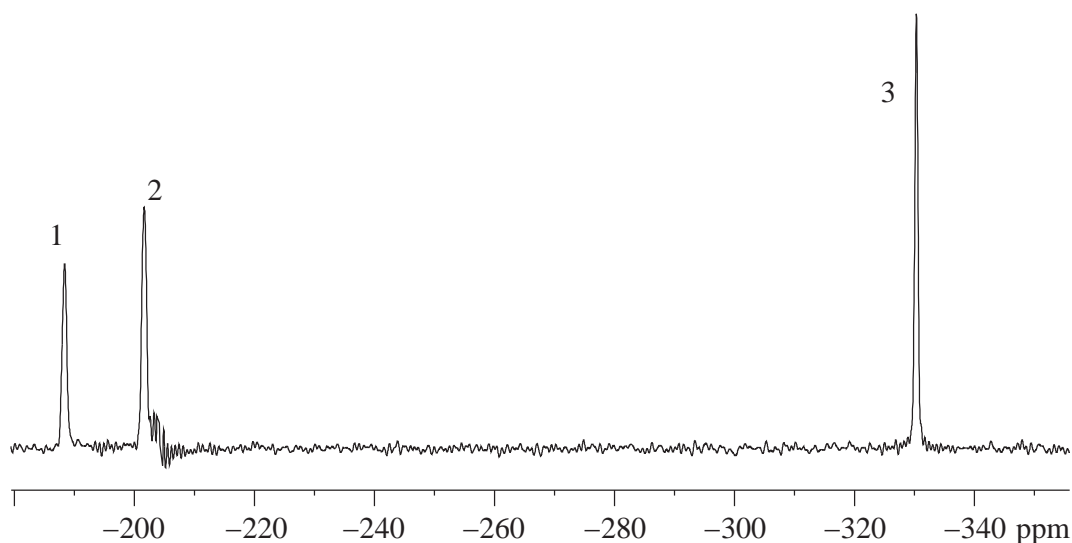


FIG. 3.7 – Spectre MAS ^{15}N de l’histidine. Les trois azotes sont parfaitement résolus et séparés de 600 Hz entre N1 et N2 et 5200 Hz entre N2 et N3

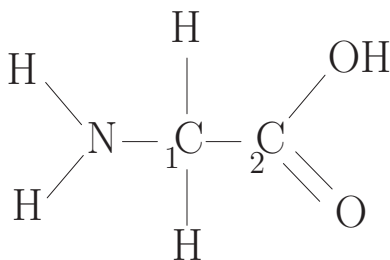


FIG. 3.8 – Molécule de la glycine.

Les spectres carbone et azote sont obtenus par cross-polarisation à partir des protons qu’il est nécessaire de découpler ensuite. Nous avons utilisé une séquence de découplage TPPM (15°) dans toutes les expériences sur l’histidine avec un champ RF de l’ordre de 70-80 kHz. Les T_2 des carbones et azotes dépendent très fortement du niveau de découplage. La grande difficulté est d’aller au maximum des possibilités de la sonde.

3.3 Glycine

La glycine est un autre acide animé comprenant deux carbones et un azote. Nous disposons de deux échantillons, l’un enrichi uniformément en ^{13}C et ^{15}N , l’autre enrichi en ^{15}N et sélectivement en ^{13}C sur le carbone alpha lié à l’azote. L’échantillon uniformément enrichi subi le couplage J homonucléaire tandis que l’autre non.

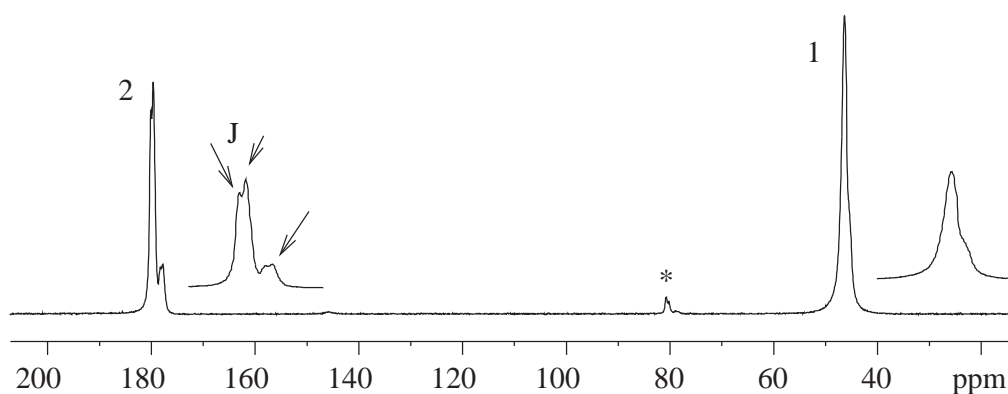


FIG. 3.9 – Spectre MAS ^{13}C de la glycine complètement enrichie en ^{13}C . Les 2 carbones sont résolus. Au pied de la résonance C2 on observe le signal correspondant à une deuxième conformation. En haut de la résonance C2 on observe le splitting dû au $J_{C_1C_2}$. Pour la résonance C1, les deux conformations et le splitting se confondent dans une raie large.

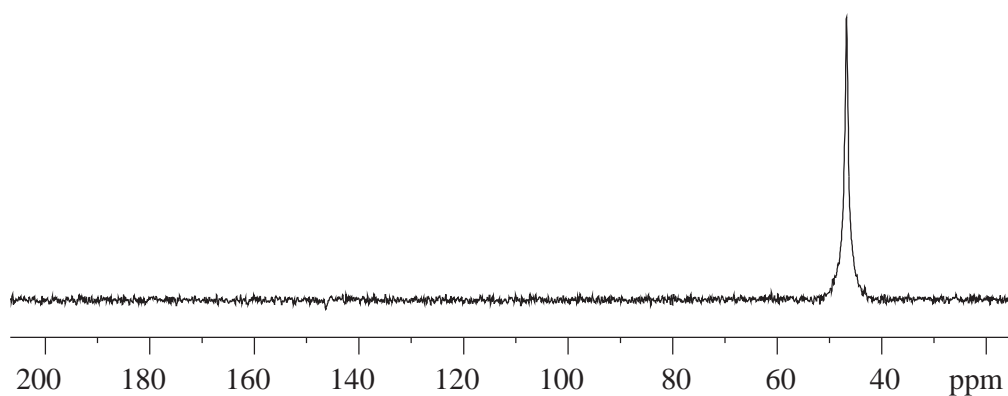


FIG. 3.10 – Spectre MAS carbone de la glycine enrichie sélectivement en ^{13}C sur le C1.

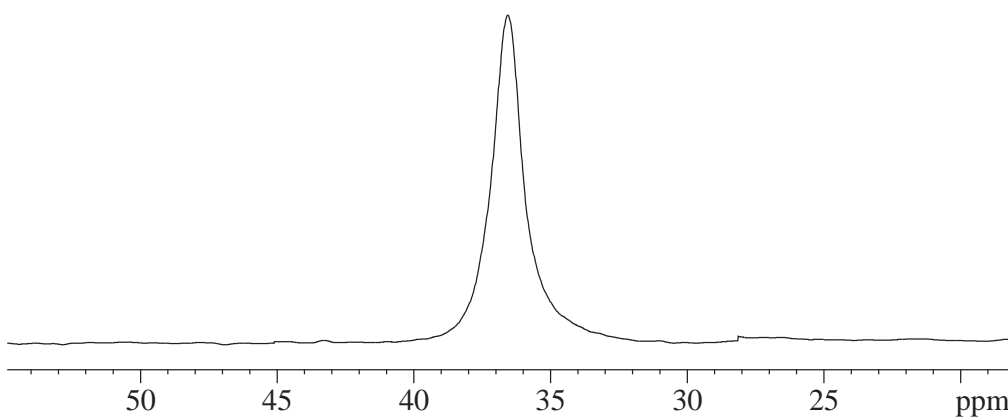


FIG. 3.11 – Spectre MAS ^{15}N de la glycine. Une seule résonance : on ne peut faire plus simple.

Chapitre 4

FS-J-RES

4.1 Introduction

Le couplage J est l'interaction internucléaire la plus utilisée en RMN du liquide pour obtenir des informations structurales. C'est en effet la seule interaction entre deux noyaux qui possède une composante scalaire et qui est donc visible en liquide. L'interaction dipolaire, elle, n'a pas de composante scalaire et est moyennée par les réorientations moléculaires rapides. On notera toutefois que l'interaction dipolaire peut être exploitée grâce au dipolaire résiduel, aux termes de relaxation croisée ou à travers l'effet NOE. En liquide, grâce aux raies très fines et aux temps de relaxation transverse longs, on peut exploiter l'interaction J à travers une ou plusieurs liaisons ce qui représente des couplages J très faibles de l'ordre ou même inférieur au Hertz. Alors qu'en liquide l'effet du J se traduit directement sur les spectres par l'apparition de multiplets, en solide les largeurs de raies dues aux interactions anisotropes et aux temps courts de relaxation transverse, ne permettent pas un tel comportement. En effet, le couplage J est typiquement 100 à 1000 fois plus faible que le couplage dipolaire, voire 10^5 ou 10^6 fois plus faible que l'interaction quadripolaire. C'est pourquoi jusqu'à assez récemment le couplage J a été très largement ignoré dans les expériences en solide. On préférerait (et on préfère encore) utiliser l'interaction dipolaire dans des expériences de CP, REDOR ou TEDOR pour sonder les proximités entre atomes. Pourtant le couplage J possède des propriétés très intéressantes. D'abord, c'est une interaction qui se propage à travers les liaisons chimiques covalentes (le terme de Fermi qui décrit le recouvrement des fonctions d'ondes électroniques est la principale contribution à l'interaction). Cela permet de simplifier le système aux plus proches voisins. Au contraire, l'interaction dipolaire se fait à travers l'espace et englobe les différentes sphères de coordination. Ensuite, on utilise la partie scalaire de l'interaction qui n'est donc pas soumise aux effets orientationnels comme c'est le cas en REDOR.

Les premières expériences en solide mettant en évidence le couplage scalaire J dont nous avons connaissance furent réalisées par T. Terao et col. [49]. L'éclatement des raies du ^{13}C par le couplage J scalaire (^1H - ^{13}C) a été obtenu par l'effet conjugué du MAS et du découplage homonucléaire du proton dans l'adamantane. Les techniques (maintenant classiques) de la RMN dans les liquides (INADEQUATE, édition spectrale, J-resolved) ont depuis été utilisées en solide associées à la rotation à l'angle magique (MAS) et à des techniques de découplage homo et hétéronucléaires [50, 51, 52, 53].

En 1995, C. FYFE [54] montrait la faisabilité de l'utilisation du couplage J hétéronucléaire entre un spin 1/2 (^{31}P) et un spin quadripolaire (^{27}Al) sur le complexe solide de triphénylphosphine trichloroaluminium ($\text{Ph}_3\text{P}\text{-AlCl}_3$). Plus récemment, on peut citer de nombreux groupes

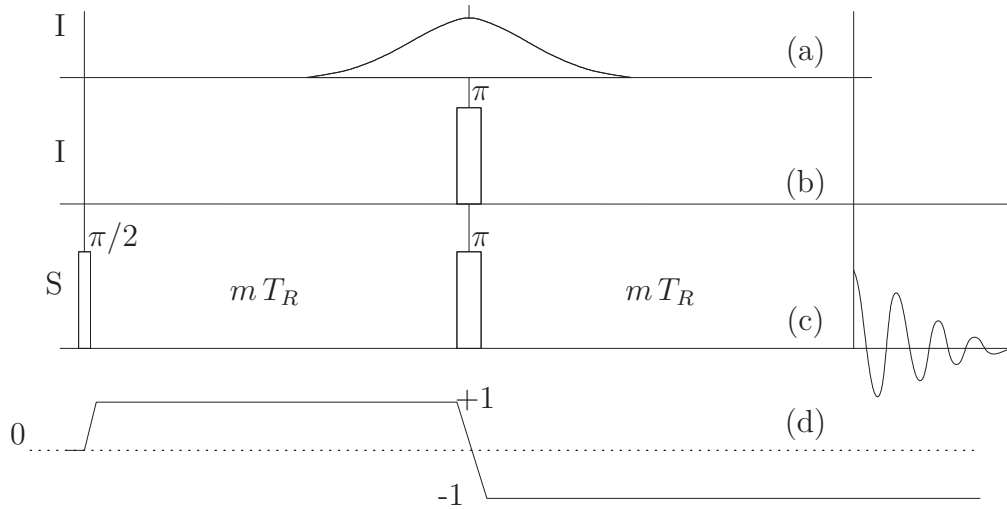


FIG. 4.1 – Séquence de pulse FS-J-RES avec l'utilisation d'un pulse sélectif (a+c) ou non (b+c). L'expérience de référence n'est composée que de (c). Le chemin de cohérence est celui d'un écho (d).

qui se sont intéressés au couplage J dans les matériaux solides [55, 56, 57]. Le TOBSY (total through-bond correlation spectroscopy) introduit par M. BALDUS et B. MEIER [58, 59, 60] est basé sur la séquence liquide TOCSY. LYNDON EMSLEY et son équipe ont également beaucoup travaillé sur ce sujet et ont adapté bon nombre de séquences du liquide aux protéines en solide. Ce sont principalement des corrélations homonucléaires (INADEQUATE) [61, 62, 63, 64], hétéronucléaires (HSQC, HMQC) [65, 66, 67] (^1H , ^{13}C) ou (^1H , ^{15}N) et des séquences d'édition spectrale (J resolved) et de filtres multi quanta [68, 69]. Plus récemment, une autre séquence basée sur le COSY est apparue (UCR2QF) [70].

4.2 Principe du FS-J-RES

Nous proposons ici une méthode permettant une mesure sélective du couplage J hétéronucléaire : le FS-J-RES (Frequency Selective J RESolved). A de rares exceptions près [71, 49], les effets du couplage J en solide ne sont pas observables directement sur les résonances car le dédoublement induit est plus faible que les largeurs des raies. Il est à noter que le couplage J participe parfois de manière importante à cet élargissement des spectres et qu'il est avantageux de l'éliminer par découplage durant l'acquisition [72].

Le FS-J-RES reprend le principe des expériences 2D « J -resolved » [73, 74] utilisées en liquide et solide [68]. Sa spécificité provient d'une part de l'utilisation d'un pulse sélectif sur le spin non observé, d'autre part de la normalisation de l'expérience signal ($S(t)$) par une référence ($S_0(t)$) à la manière du REDOR. À l'instar de la fraction REDOR, nous définissons la fraction J-RES par :

$$F(2mT_R) = \frac{S_0 - S}{S_0} = 1 - \frac{S}{S_0} \quad (4.1)$$

La figure 4.1 montre l'extrême simplicité de la séquence de pulses. Pour mettre en évidence le couplage J il faut éliminer ou refocaliser toutes les autres sources de déphasage. Ceci est réalisé de plusieurs manières :

1. Un écho sur le spin observé refocalise toutes les interactions mono-nucléaires, en particulier l'interaction quadripolaire à l'ordre 1 et 2 et les déplacements chimiques isotrope et anisotrope (δ_{iso} et δ_{CS} que l'on notera CSA_S).
2. La rotation à l'angle magique réduit voire élimine complètement les interactions anisotropes. Cela affecte donc le dipolaire, le CSA, le quadripolaire au premier ordre et partiellement le quadripolaire au second ordre. La rotation est donc nécessaire pour éliminer le couplage dipolaire et le CSA sur le spin non observé. De plus, elle permet l'acquisition d'un spectre MAS de plus haute résolution qu'en statique.
3. La synchronisation des pulses sur les périodes de rotor est recommandée afin de bien refocaliser les interactions non désirées. Cette condition est déjà appliquée dans les expériences d'échos en solide pour les mesures de T_2 .

Même si le nombre de liaisons chimiques est réduit (1 à 4 liaisons chimiques par atome en général) en comparaison avec le nombre de voisins intervenant avec l'interaction dipolaire, et bien que l'interaction scalaire ne fasse pas intervenir de paramètres orientationnels, il est intéressant d'utiliser la sélectivité du pulse sur I afin de mesurer le couplage J indépendamment pour chaque paire.

Nous voulons appliquer cette méthode à des systèmes incluant des noyaux quadripolaires couplés à des spins 1/2. Pour cela il faut observer et manipuler proprement la transition centrale du noyau quadripolaire observé. Il est donc nécessaire d'utiliser des pulses sélectifs sur la transition centrale avec un champ RF faible. On se trouve alors dans l'approximation de spin fictif 1/2.

Il est fortement recommandé de ne pas soumettre un noyau quadripolaire à un pulse sélectif fréquemment long; ceci par raison de sélectivité (quadripolaire au 2^e ordre) et afin de ne pas avoir de croisement des niveaux d'énergie de ce noyau lors de la rotation. Il est donc alors obligatoire que le noyau quadripolaire soit celui observé (S).

4.2.1 Notion de T_2

La notion de T_2 est particulièrement importante et peut être assez confuse en solide. Nous appellerons T_2^* la relaxation transverse intervenant durant la FID. Elle a pour origine toutes les interactions qu'elles soient homogènes ou inhomogènes. Par la suite, nous appellerons T_2 , la relaxation due à toutes les interactions non refocalisables par une expérience d'écho de Hahn. Un tel T_2 dépend fortement des conditions expérimentales telles que la vitesse de rotation à l'angle magique ou la puissance de découplage proton, par exemple.

Dans certains articles, on trouve la notation T_2' pour parler de la relaxation due à toutes les interactions non refocalisables expérimentalement. Dans ce cas, est appelée T_2 la relaxation purement homogène dans le cas où l'on serait en mesure de parfaitement découpler toutes les interactions (dipolaire homonucléaire et hétéronucléaire principalement). Il s'agit d'une limite virtuelle infranchissable malgré les progrès des techniques de découplages. Une telle notion reste néanmoins floue et est sans intérêt pratique. Nous n'utiliserons donc pas la notation T_2' .

4.3 Aspect quantique

4.3.1 Tous les pulses parfaits

Dans notre description théorique, nous considérons les approximations suivantes. Nous utiliserons des pulses parfaits (pulses δ de durée nulle et d'amplitude infinie) synchronisés sur la

période de rotor. Comme les interactions dipolaires et de CSA sont refocalisées au bout d'une période de rotor nous n'allons pas les prendre en compte dans le calcul suivant. Nous allons considérer un système de spins 1/2 : un spin S couplé à n spins I (J hétéronucléaire) et k spins S (J homonucléaire). Nous supposons que le spin observé est en résonance afin de nous affranchir de l'interaction de déplacement chimique isotrope. Sur le spin non observé ce problème ne se pose pas puisque le pulse sélectif est forcément en résonance avec la raie irradiée.

L'hamiltonien auquel sont soumis les spins I et S se réduit donc aux couplages J scalaires hétéronucléaires et homonucléaires qui sont indépendants du temps et commutent entre eux :

$$\hat{H}_J = \hat{H}_{hetero} + \hat{H}_{homo} = \sum_{i=1}^n \omega_{J_i} 2 \hat{I}_z^i \hat{S}_z^{obs} + \sum_{k \neq obs} \omega_{J_k} 2 \hat{S}_z^k \hat{S}_z^{obs} \quad (4.2)$$

avec $\omega_{J_i} = \pi J_i$ (J en Hz). Le superopérateur associé (voir section A.2 pour sa définition) agissant durant $m T_R$ est noté \hat{H}_J . On prendra soin de noter que l'on n'observe pas de couplage J entre deux sites magnétiquement équivalents, d'où la sommation sur $k \neq obs$. Dans la suite nous prendrons la notation $\hat{S}^{obs} = \hat{S}$.

Les trois pulses de la séquence ont pour hamiltonien $\frac{\pi}{2} \hat{S}_y, \pi \hat{S}_y, \pi \hat{I}_y$ pour les pulses $\pi/2, \pi$ sur S et π sur les n spins I respectivement et on notera les superopérateurs correspondant $\hat{R}_S^{\pi/2}, \hat{R}_S^{\pi}, \hat{R}_I^{\pi}$. Partant d'un système à l'équilibre ($\hat{\rho}(0) = \hat{S}_z + \sum_i \hat{I}_z^i$) la matrice densité au temps $2 m T_R$ est donc :

$$\hat{\rho}(2 m T_R) = \hat{H}_J(m T_R) \hat{R}_I^{\pi} \hat{R}_S^{\pi} \hat{H}_J(m T_R) \hat{R}_S^{\pi/2} \hat{\rho}(0) \quad (4.3)$$

que l'on ré-écrit sous la forme :

$$\hat{\rho}(2 m T_R) = \hat{H}_J(m T_R) \hat{H}'_J(m T_R) \hat{R}_I^{\pi} \hat{R}_S^{\pi} \hat{R}_S^{\pi/2} \hat{\rho}(0) \quad (4.4)$$

avec

$$\hat{H}'_J = \left[\hat{R}_I^{\pi} \right]^{-1} \left[\hat{R}_S^{\pi} \right]^{-1} \hat{H}_J \hat{R}_I^{\pi} \hat{R}_S^{\pi} = \sum_{i=1}^n \omega_{J_i} 2 \hat{I}_z^i \hat{S}_z + \sum_k \omega_{J_k} 2 \hat{S}_z^k \hat{S}_z = \hat{H}_J \quad (4.5)$$

soit

$$\hat{\rho}(2 m T_R) = \hat{H}_J(2 m T_R) \left(-\hat{S}_x - \sum_{i=1}^n \hat{I}_z^i \right) \quad (4.6)$$

Seuls les termes en \hat{S}_x donnent un signal observable, par conséquent le signal d'une expérience J-RES à n paires est égal à :

$$S(2 m T_R) = \prod_{i=1}^n \cos(2\pi m T_R J_i) \prod_{j=1}^k \cos(2\pi m T_R J_j) \quad (4.7)$$

Les spins I non irradiés par le pulse sélectif n'interviennent pas dans le signal car ils se comportent comme si ils étaient soumis à l'expérience de référence. Il suffit pour s'en persuader de reprendre le calcul précédent en enlevant l'opérateur \hat{R}_I^{π} . En effet, on a $\hat{H}'_J = -\sum_{i=1}^n \omega_{J_i} 2 \hat{I}_z^i \hat{S}_z = \hat{H}_{homo} - \hat{H}_{hetero}$, d'où $\hat{H}_J(m T_R) \hat{H}'_J(m T_R) = \hat{H}_{homo}$: le couplage J hétéronucléaire faisant intervenir un spin non irradié n'a pas d'effet sur le signal. On remarque également que le couplage J homonucléaire intervient de la même manière dans l'expérience signal et dans la référence.

$$S_0(2 m T_R) = \prod_{j=1}^k \cos(2\pi m T_R J_j) \quad (4.8)$$

On obtient donc pour la fraction J-RES :

$$F(2mT_R) = 1 - \frac{S}{S_0} = 1 - \prod_{i=1}^n \cos(2\pi mT_R J_i) \quad (4.9)$$

4.3.2 Un aspect d'un pulse non parfait

Lorsque les spins I sont soumis à du CSA (CSA_I) ou lorsque le pulse sélectif est légèrement hors résonance, ce pulse n'est pas capable d'inverser complètement les spins I mais seulement une fraction A de la composante longitudinale (I_z). Nous allons reprendre le calcul du signal d'une autre manière en nous limitant à une paire de spins couplés sans couplage homonucléaire. Après le pulse $\pi/2$ et l'évolution pendant mT_R sous l'hamiltonien $\hat{H} = \omega_J 2 \hat{I}_z \hat{S}_z$ et avant les pulses π simultanés, le système est dans l'état suivant :

$$\cos(\omega_J m T_R) \hat{S}_x + \sin(\omega_J m T_R) 2 \hat{I}_z \hat{S}_y \quad (4.10)$$

Le pulse π sur S n'est pas sélectif et inverse complètement les spins S. En revanche, en présence d'un fort CSA_I ou d'un offset, le pulse sélectif sur I n'inverse qu'une fraction A de l'aimantation longitudinale décrite par I_z (il reste une composante non nulle dans le plan xy). Après les pulses π , si on néglige les termes ayant une composante transverse du spin I ($I_y S_y$ par exemple) car ils vont se déphaser rapidement, le système se trouve donc dans l'état :

$$\cos(\omega_J m T_R) \hat{S}_x + A \sin(\omega_J m T_R) 2 \hat{I}_z \hat{S}_y - (1 - A) \sin(\omega_J m T_R) 2 \hat{I}_z \hat{S}_y \quad (4.11)$$

Durant la seconde partie de l'écho, chacun des termes évolue à nouveau sous $\hat{H} = \omega_J 2 \hat{I}_z \hat{S}_z$:

$$\cos(\omega_J m T_R) \hat{S}_x \longrightarrow \cos^2(\omega_J m T_R) \hat{S}_x + \cos(\omega_J m T_R) \sin(\omega_J m T_R) 2 \hat{I}_z \hat{S}_y \quad (4.12)$$

$$A \sin(\omega_J m T_R) 2 \hat{I}_z \hat{S}_y \longrightarrow A \cos(\omega_J m T_R) \sin(\omega_J m T_R) 2 \hat{I}_z \hat{S}_y - A \sin^2(\omega_J m T_R) \hat{S}_x \quad (4.13)$$

$$-(1 - A) \sin(\omega_J m T_R) 2 \hat{I}_z \hat{S}_y \longrightarrow -(1 - A) \left[-\sin^2(\omega_J m T_R) \hat{S}_x + \cos(\omega_J m T_R) \sin(\omega_J m T_R) 2 \hat{I}_z \hat{S}_y \right] \quad (4.14)$$

Seule est observable la cohérence \hat{S}_x soit :

$$[\cos^2(\omega_J m T_R) - A \sin^2(\omega_J m T_R) + (1 - A) \sin^2(\omega_J m T_R)] \hat{S}_x \quad (4.15)$$

Le signal est donc :

$$S(2mT_R) = 1 - A + A \cos(2mT_R \omega_J) \quad (4.16)$$

En utilisant la définition de l'équation 4.1 avec $S_0 = 1$ on obtient pour la fraction J-RES :

$$F(2mT_R) = A(1 - \cos(2mT_R \omega_J)) \quad (4.17)$$

Nous verrons plus en détail l'influence du CSA_I sur la fraction J-RES à la section 4.4 à l'aide de simulations.

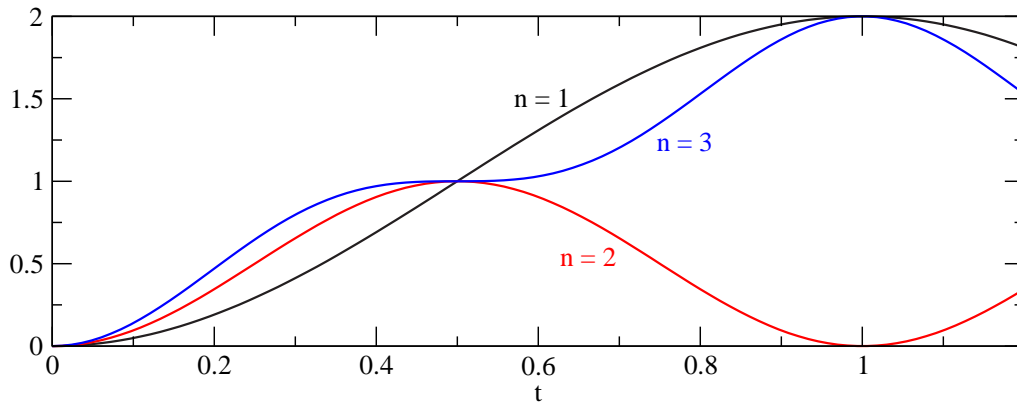


FIG. 4.2 – Fraction J-RES théorique pour un système à $n = 1, 2$ ou 3 paires de spins avec des couplages J identiques. Le temps de déphasage est donné en échelle de $1/J_{SI}$.

4.3.3 Avantages de la fraction J-RES

L'utilisation d'une expérience de référence afin de mettre les résultats sous forme de fraction J-RES permet de compenser un certain nombre d'effets intrinsèques ou expérimentaux.

Tout d'abord, les effets de relaxation transverse (T_2) disparaissent. Cela suppose évidemment que la relaxation soit la même dans les deux expériences (signal et référence). Il s'agit d'une hypothèse toujours employée en REDOR et aucun fait expérimental n'a mis en évidence une différence notable de T_2 entre signal et référence.

De même les couplages J homonucléaires s'éliminent. On constate en effet que les termes liés aux J homonucléaires disparaissent de l'équation 4.9. Cependant en présence de couplages homonucléaires importants ($J_{homo} \gg J_{hetero}$) la fraction J-RES peut diverger lorsque l'un des termes en cosinus du J homonucléaire de l'équation 4.8 s'annule. En effet, la fraction J-RES donne alors une division par 0. Nous verrons des exemples de ce phénomène un peu plus loin (section 4.5.2) et nous discuterons de son impact en pratique. Enfin les effets des imperfections des pulses sur S sont également compensés.

Ainsi la courbe de fraction J-RES permet d'analyser rapidement un système : on peut d'un coup d'oeil faire la différence entre un système à 1, 2, 3 ou 4 paires comme sur la figure 4.2. On remarque que la courbe à une paire a un maximum de 2 tandis que le système à deux paires a un maximum de 1. Le système à trois paires est caractérisé par un point d'inflexion et celui à quatre paires est similaire à celui à deux paires mais est plus étroit. De plus, l'élimination de ces paramètres permet de n'ajuster¹ que les paramètres auxquels on s'intéresse. Le T_2 et les valeurs des couplages J homonucléaires sont des paramètres dont l'impact sur la fraction J-RES est éliminé. L'ajustement de nombreux paramètres est une tâche particulièrement difficile car ceux-ci s'influencent les uns les autres et même s'il est possible d'en déterminer certains indépendamment par d'autres moyens (on peut mesurer le T_2 et les couplages homonucléaires à partir de l'expérience de référence), la fraction J-RES s'affranchit d'une éventuelle erreur sur cette détermination.

¹j'utilise aussi le mot français fitter dans ce document. Que les puristes me pardonnent...

4.4 Effets des pulses non parfaits

Nous avons vu (voir la sous-section 4.3.2) quel effet avait un pulse π imparfait sur I . Il se trouve que le pulse sélectif est très loin de la définition d'un pulse parfait. Cela se ressent particulièrement en présence de CSA sur les spins I . Le CSA_I induit des effets comparables à l'hors résonance ; effets qui ont été discutés par T. GULLION et J. SCHAEFER [75] dans le cadre du REDOR. Nous allons explorer à l'aide de simulations réalisées avec les logiciels SIMPSON [5] et PULSAR toutes les conséquences de l'application d'un pulse sélectif.

Nous avons testé différents paramètres tels que le CSA, le dipolaire et le quadripolaire sur le spin S , le CSA sur le spin I . Il est apparu clairement que seuls le CSA ainsi que l'hors résonance sur le spin I ont une influence significative sur les courbes J-RES. En effet, tant que l'approximation de spin fictif est vérifiée (voir au chapitre 5 la section 5.3.2) ni le CSA, ni le dipolaire, ni le quadripolaire sur S n'ont d'influence sur la courbe J-RES.

4.4.1 Paramètres de simulation

Nous avons considéré une paire de spins (^{27}Al - ^{31}P) couplés par les interactions scalaire J et dipolaire ($D=400$ Hz). Le spectromètre de référence est un 400 MHz, ce qui donne des fréquences de Larmor de 104.3 MHz et 162.1 MHz pour ^{27}Al et ^{31}P respectivement. Le système avec un spin quadripolaire reprend les caractéristiques de Al₁ dans VPI-5 : $C_Q = 3.5$ MHz, $\eta_Q = 0.91$. En plus de l'interaction dipolaire entre ^{27}Al et ^{31}P et de l'interaction quadripolaire sur ^{27}Al , nous avons introduit de l'anisotropie de déplacement chimique. Les valeurs sont données selon la convention de HABERLEN [4] qui est utilisée par SIMPSON et qui définit l'anisotropie par $\text{CSA}_I = \sigma_{zz} - \sigma_{iso}$ (voir chapitre 1.1.2). L'asymétrie du tenseur de CSA_I est nulle sauf mention contraire.

Les pulses π non parfaits ont été pris identiques à ceux utilisés expérimentalement : Canal ^{27}Al : 33.333 μs soit un champ RF de 5 kHz sélectif sur la CT.

La vitesse de rotation a été fixée à $\nu_R = 10$ kHz et tous les tenseurs sont alignés (α , β et γ nuls pour tous les tenseurs) sauf indication contraire.

Le pulse sélectif est par défaut de forme rectangulaire et son amplitude est calculée pour être un pulse π ($\text{amp}(\text{kHz}) = 500/\text{durée}(\mu\text{s})$). Nous utiliserons également des pulses gaussiens tronqués à 10% de l'amplitude maximale. L'amplitude maximale est alors calculée de manière à avoir une aire de pulse égale à π . Nous avons par ailleurs vérifié que cette valeur correspond effectivement au maximum de l'effet J-RES.

Les simulations utilisant PULSAR partent de la matrice densité à l'équilibre et utilisent un pulse $\pi/2$ pour créer l'aimantation selon \hat{S}_x . L'utilisation de sélection de niveaux de cohérences directement dans la matrice densité permet de simuler le cyclage de phase plus rapidement. Les simulations avec SIMPSON [5] partent directement de l'état où seule la transition centrale est excitée. C'est donc comme si un pulse $\pi/2$ parfait avait été appliqué sélectivement sur la transition centrale. Aucun cyclage ou sélection de niveau n'est appliqué au niveau du pulse π , mais nous avons vérifié dans le cas d'une séquence REDOR que les résultats sont identiques avec les deux méthodes tant que l'on est dans l'approximation de spin fictif .

4.4.2 Courbes FS-J-RES simulées

Comme on peut le voir sur la figure 4.3, l'utilisation d'un pulse sélectif à la place d'un pulse parfait en présence de CSA sur le spin I a deux effets principaux. Le maximum de la fraction J-RES diminue et il se décale vers les temps plus long. Ces deux effets peuvent être pris en

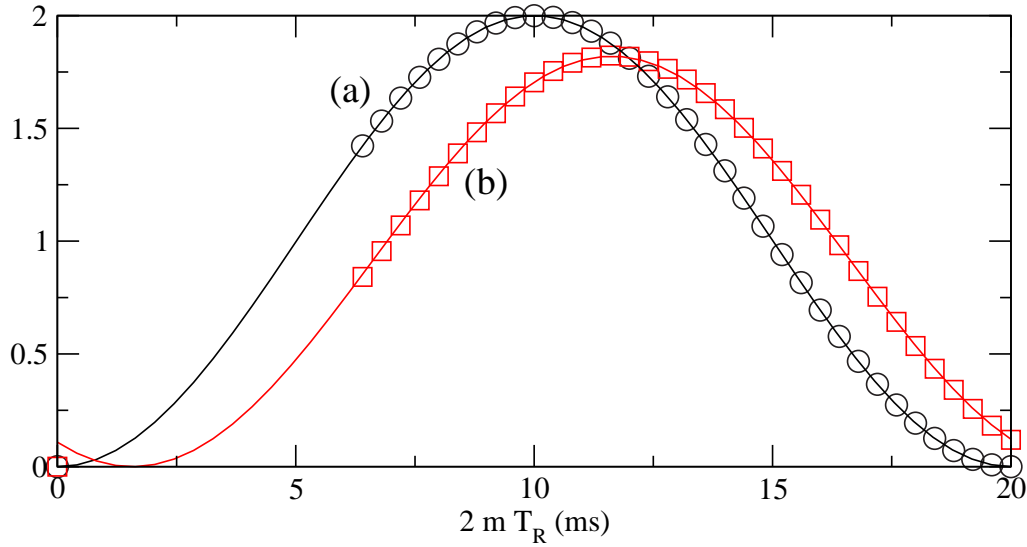


FIG. 4.3 – Deux simulations de fraction J-RES en présence de CSA_I (15 kHz) avec deux pulses sur I de longueurs différentes : l'un de $1 \mu\text{s}$ que l'on peut considérer comme parfait (a) et l'autre très sélectif de 4 ms (b). Le couplage J est de 100 Hz ce qui correspond à un premier maximum à 10 ms. Les carrés et ronds correspondent aux points simulés. Les courbes continues matérialisent l'équation 4.18 avec les paramètres A et t_0 ajustés sur les points simulés : (a) $A = 1$, $t_0 = 0$; (b) $A = 0.90$, $t_0 = 1.5$ ms. $\nu_{0I} = 162$ MHz; $\nu_R = 10$ kHz; $\eta_{\sigma I} = 0$.

compte au niveau de l'expression analytique par deux paramètres supplémentaires A et t_0 :

$$F(t) = A [1 - \cos(\pi J (t - t_0))] \quad (4.18)$$

Comme nous l'avons vu plus haut le paramètre A traduit le fait que le pulse sélectif n'est pas capable d'inverser tous les spins I en présence de CSA_I . Le paramètre t_0 évalue la propension du pulse sélectif à découpler l'interaction J entre les spins I et S. Cette expression décrit parfaitement les simulations et on n'observe pas d'autre déformation de la fraction J-RES. Nous allons voir dans la suite comment ces deux facteurs évoluent en fonction de l'interaction J , du CSA_I , de la vitesse de rotation et de la longueur du pulse sélectif.

4.4.3 Position du maximum (t_0)

La figure 4.4 montre comment se décale la courbe J-RES (paramètre t_0) en fonction de la longueur du pulse sélectif. On remarque une corrélation linéaire entre la longueur du pulse et le décalage.

De plus la corrélation est quasi indépendante du couplage J . En revanche, le CSA_I a tendance à accentuer la pente. La figure 4.5 montre comment évolue la pente des droites de corrélation dans le cas d'un pulse rectangulaire.

Le facteur t_0 reste dans des valeurs comprises entre 0.35 et 0.50 fois la longueur du pulse sélectif rectangulaire, ce qui conduit pour des pulses très sélectifs de l'ordre de 5 ms à des retards de l'ordre de 2 millisecondes. S'il s'agit d'un effet peu important dans le cas de J faible (pour un J de 10 Hz le décalage correspond à 2% de la position du maximum : 102 ms au lieu de 100 ms), ce n'est plus le cas pour des J forts (100 Hz) : maximum à 12 ms au lieu de 10 ms.

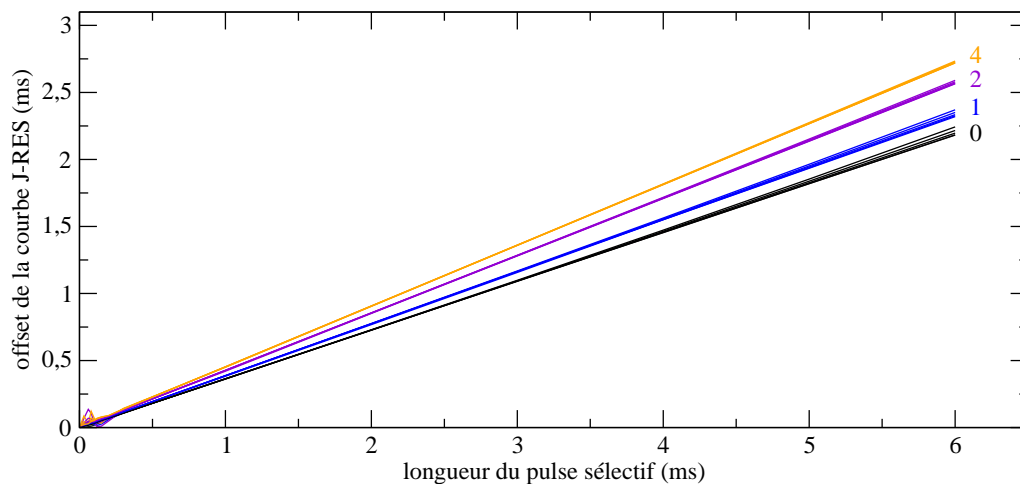


FIG. 4.4 – Décalage du maximum de la courbe en fonction de la longueur du pulse sélectif rectangulaire pour différentes valeurs de J (10 Hz à 100 Hz) et de $CSA_I/\nu_R = 0, 1, 2, 4$. $\eta_{\sigma I} = 0$; Simulé avec $\nu_R = 10$ kHz et $CSA_I = 0, 10, 20, 40$ kHz.

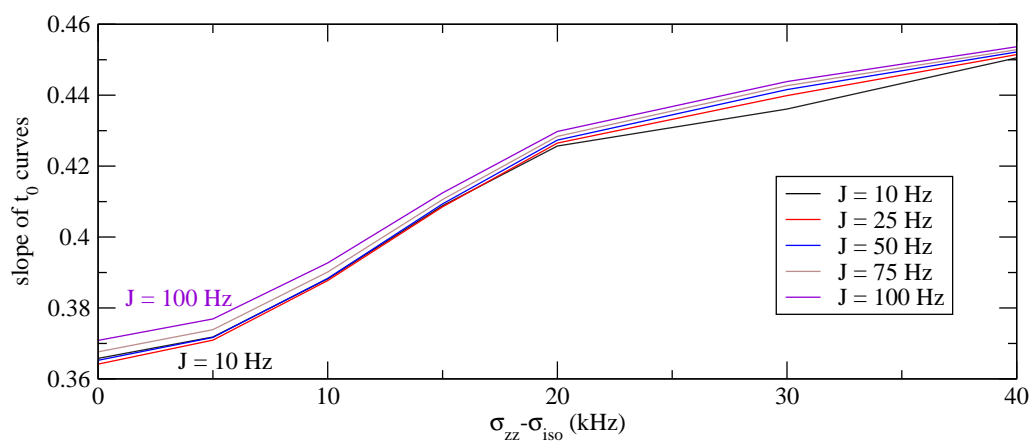


FIG. 4.5 – Évolution de la pente de corrélation t_0 /longueur de pulse, en fonction du CSA_I . $\eta_{\sigma I} = 0$; $\nu_R = 10$ kHz; pulse rectangulaire.

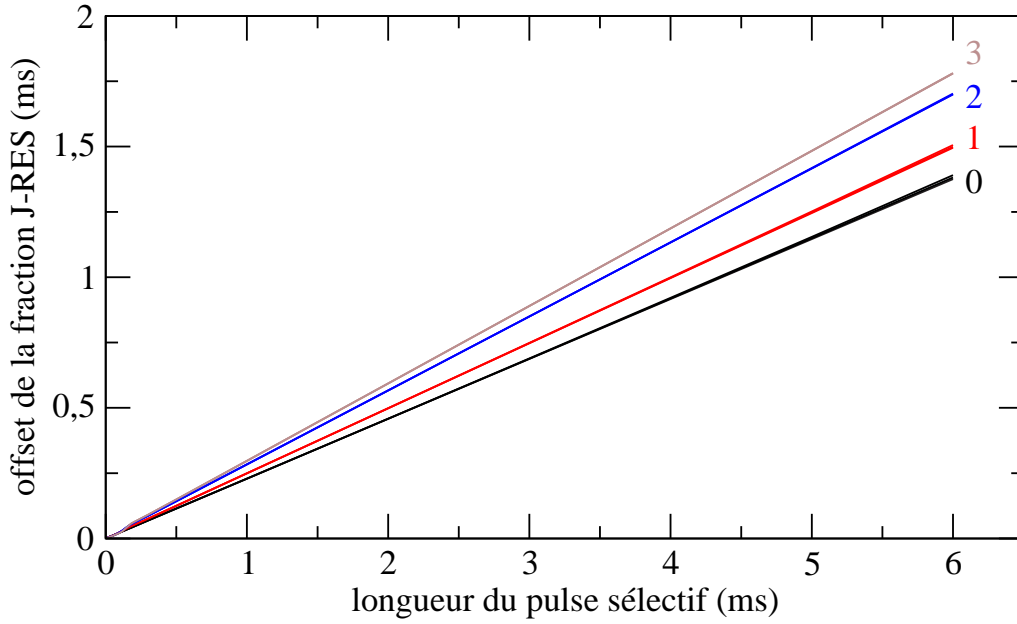


FIG. 4.6 – Décalage du maximum de la courbe (t_0) en fonction de la longueur du pulse sélectif gaussien tronqué à 10% pour différentes valeurs de J (25, 50 et 75 Hz) et de $CSA_I/\nu_R = 0, 1, 2, 3$. $\eta_{\sigma I} = 0$; simulé avec $\nu_R = 10$ kHz et $CSA_I = 0, 10, 20, 30$ kHz.

Le paramètre t_0 peut s'interpréter de la manière suivante : le calcul réalisé à la sous section 4.3.2, suppose un basculement instantané des spins I durant le pulse sélectif ce qui n'est pas le cas en réalité. On ne peut décrire exactement comment évolue le terme $J \hat{I}_z \hat{S}_z$ durant le basculement des spins I. Les simulations montrent simplement que durant le basculement les transferts de \hat{S}_x vers $\hat{S}_y \hat{I}_z$ ne sont pas cumulatifs. En d'autres termes on peut dire que le pulse sélectif découple l'interaction J pendant une fraction de sa durée. Le couplage J étant une interaction très faible il n'est pas nécessaire d'appliquer des champs RF importants pour réaliser le découplage.

On notera enfin sur les courbes de la figure 4.4 des effets rotationnels pour les spins I soumis à un fort CSA_I lorsque les longueurs de pulse sont comparables à la période de rotation ($\simeq 100 \mu s$).

Nous avons également simulé des courbes FS-J-RES en utilisant des pulses de formes gaussiennes tronquées à 10% de leur amplitude maximale. La figure 4.6 montre un comportement similaire à la figure 4.4 mais présente des pentes légèrement plus faibles (de l'ordre de 0.24 à 0.30). Comme on pouvait s'en douter les pentes des corrélations t_0 / longueur de pulse dépendent de la forme du pulse sélectif. Dans tous les cas, augmenter ν_R décroît t_0 . À haute vitesse ($\nu_R > CSA_I$), le rapport t_0 / longueur de pulse tend vers 0.35 (rectangulaire) ou 0.24 (gaussienne tronquée à 10 %)

4.4.4 Amplitude du maximum (A)

La figure 4.7 montre l'influence du CSA_I sur le maximum des courbes FS-J-RES. Dès que la longueur du pulse sélectif devient non négligeable (>5 % de la période de rotor) on remarque que le maximum de la fraction J-RES diminue d'autant plus que le CSA_I est fort. Cet effet est maximal pour les longueurs de pulse égales à la période de rotor (effet de résonance rotationnelle), mais le facteur A reste le même pour toute longueur supérieure à deux fois la période du rotor.

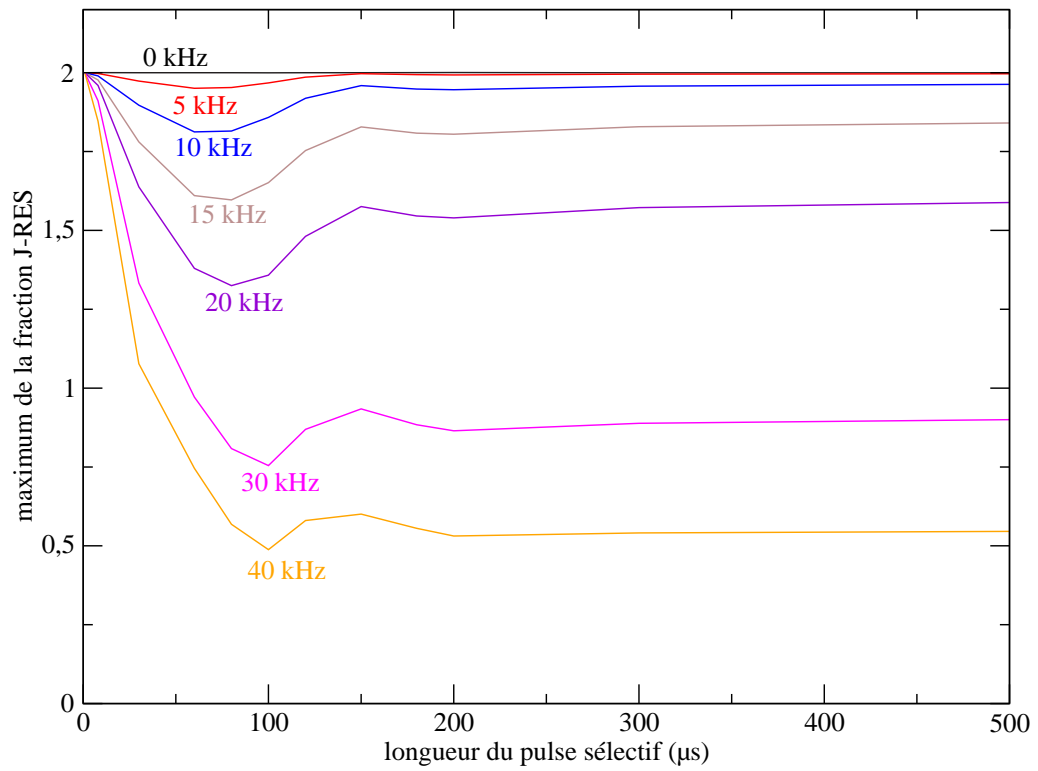


FIG. 4.7 – Maximum de la fraction J-RES en fonction de la longueur du pulse sélectif pour différentes valeurs de CSA_I . $\eta_{\sigma I} = 0$; $\nu_R = 10$ kHz.

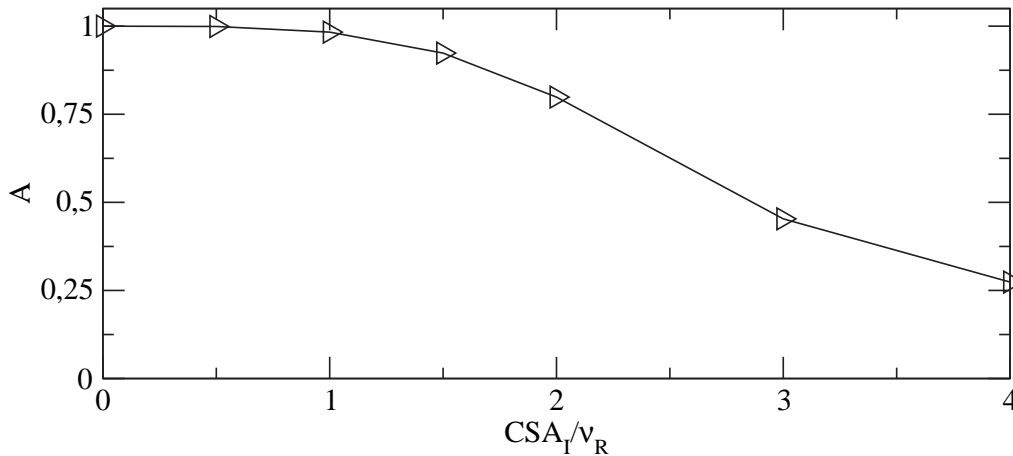


FIG. 4.8 – Facteur d'échelle A pour un pulse sélectif rectangulaire long (5 ms) en fonction du rapport CSA_I/ν_R . $\eta_{\sigma I} = 0$; simulé avec $\nu_R = 10$ kHz.

Le paramètre A est indépendant du couplage J .

La figure 4.8 montre que tant que le CSA_I reste inférieur à la vitesse de rotation (figure 4.9), le facteur A reste près du maximum de 1. Dans la seconde partie de la courbe il semble qu'une décroissance linéaire de A intervienne.

Nous avons également vérifié l'influence que l'asymétrie du tenseur de CSA_I n'apporte aucun changement significatif sur les courbes de fraction J-RES.

4.4.5 Influence de la vitesse

La figure 4.10 montre que l'on peut réduire l'effet du CSA_I sur le paramètre A en augmentant la vitesse de rotation.

La figure 4.11 montre que doubler l'anisotropie de déplacement chimique en même temps que la vitesse de rotation constitue un invariant de la fraction J-RES dans la zone où la longueur du pulse n'a pas d'effet (pulse plus long que $2T_R$).

4.4.6 L'hors résonance

Nous avons vu les effets du CSA_I sur les paramètres A et t_0 . Par contre, l'hors résonance ne joue que sur le paramètre A et pas sur t_0 . La figure 4.12, illustre l'évolution du maximum en fonction de l'offset. Cela montre qu'il faut être extrêmement vigilant sur la sélectivité du pulse sur I afin de n'être pas trop sélectif. Un pulse sélectif de réponse fréquentielle rectangulaire est certainement plus adapté qu'un pulse gaussien mais de mise en pratique plus complexe. On pourrait envisager l'utilisation de séquences d'inversion adiabatiques telles que les séquences WURST. Mais une analyse préalable de leur efficacité et sélectivité est indispensable.

4.4.7 Conclusion

En conclusion, on a toujours intérêt à tourner "plus vite que le CSA_I ". On notera toutefois que les paramètres t_0 et A , s'il sont indépendants du couplage J , ne sont pas indépendants du CSA_I dans le cas où la vitesse de rotation n'est pas suffisante pour s'en affranchir. Nous n'avons pas établi de formule générale couvrant un système multispin où les différents spins I sont soumis

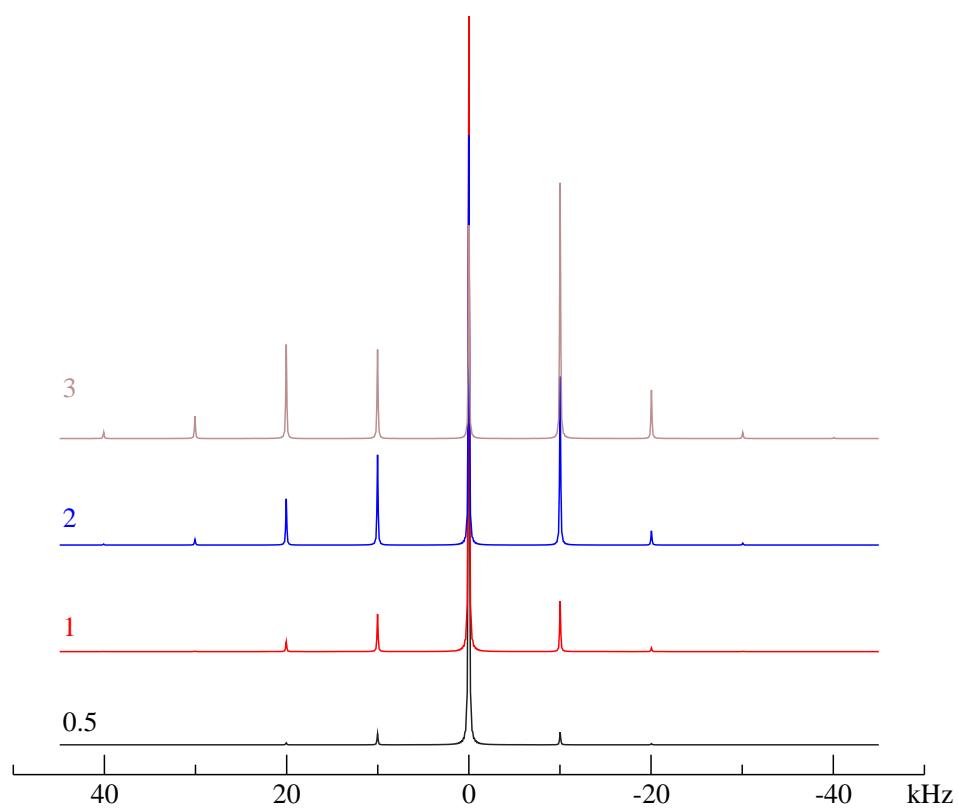


FIG. 4.9 – Simulation d'un spectre MAS ^{31}P à $\nu_R = 10$ kHz où un site ^{31}P est soumis à un CSA=5, 10, 20 et 30 kHz ce qui correspond à des rapport $\text{CSA}_I/\nu_R = 0.5, 1, 2, 3$. $\eta_{\sigma I} = 0$.

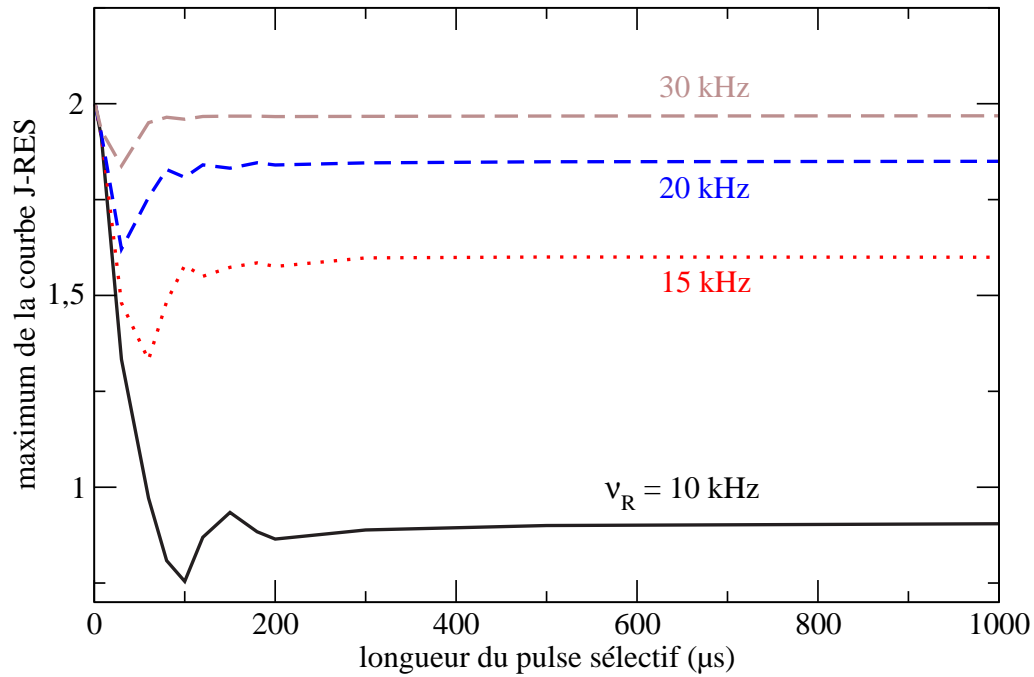


FIG. 4.10 – Effet de la vitesse de rotation sur la fraction J-RES en présence d'un CSA_I de 30 kHz pour un couplage J de 25 Hz. $\eta_{\sigma I} = 0$.

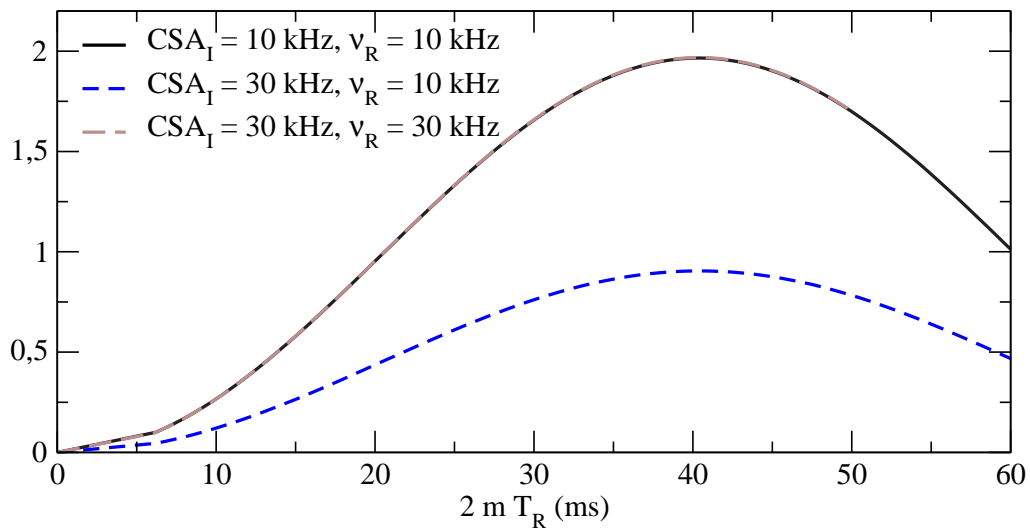


FIG. 4.11 – Simulations de fractions J-RES avec $J=25$ Hz, pulse sélectif de 1 ms, un CSA_I de 10 kHz ou 30 kHz et une vitesse de rotation de 10 ou 30 kHz. $\eta_{\sigma I} = 0$.

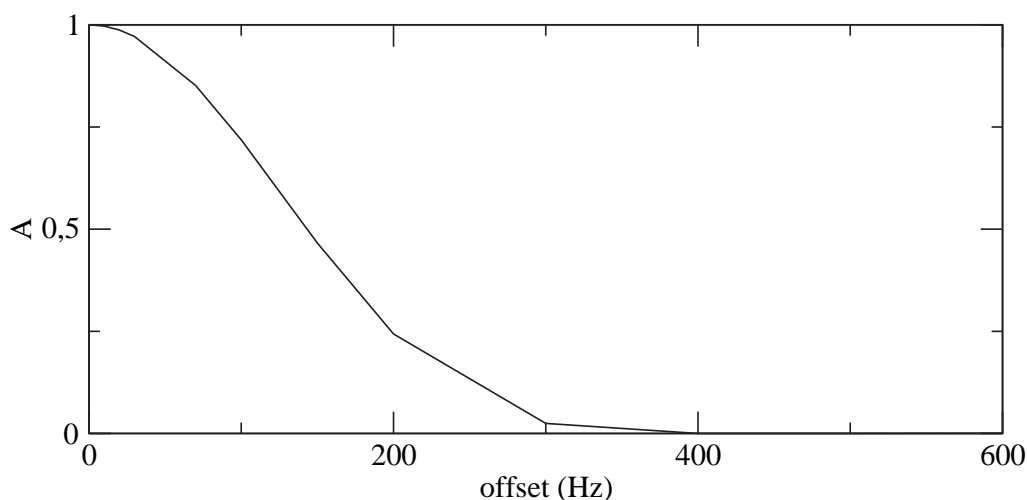


FIG. 4.12 – Simulation de l'évolution du facteur d'échelle A en fonction du décalage en fréquence du pulse sélectif gaussien de 4 ms tronqué à 10%. On remarque que la réponse est également une gaussienne. $CSA_I = 0$; $J_{SI} = 15$ Hz et $\nu_R = 10$ kHz.

à des anisotropies de déplacements chimiques différentes. Cependant dans le cas où les n spins I impliqués sont soumis au même CSA_I , on peut établir la formule suivante pour décrire les courbes expérimentales :

$$F(t) = A \left[1 - \prod_{i=1}^n \cos(\pi J_i (t - t_0)) \right] \quad (4.19)$$

Il est également très important de régler parfaitement l'offset du pulse sélectif car une fréquence mal réglée a pour effet de réduire le facteur A.

4.5 Résultats expérimentaux :

4.5.1 Optimisation expérimentale

L'optimisation de la séquence FS-J-RES consiste essentiellement à régler le pulse sélectif. Pour cela, il faut choisir soigneusement la sélectivité désirée. Nous avons étudié la sélectivité des pulses gaussiens avec une séquence d'écho sélectif sur un échantillon liquide de H_3PO_4 . Pour plus de détail voir la section 5.2.2.1. Une fois la forme et la longueur du pulse choisies, on ajuste l'amplitude de manière à maximiser l'effet J-RES : on minimise le signal pour un temps de déphasage non négligeable ($J/4$ par exemple). Comme les déphasages par le couplage J demandent un temps d'évolution long, on perd beaucoup de signal à cause de la relaxation transverse (T_2). Il est parfois plus commode d'optimiser le pulse π sélectif sur la séquence FS-REDOR (voir section 5.2.2.1) car l'utilisation de l'interaction dipolaire, plus forte que le couplage J, nécessite des temps d'évolution bien plus courts et l'évaluation se fait donc sur un signal plus important.

4.5.2 Histidine

Nous présentons ici les résultats obtenus sur l'histidine qui est un acide aminé comportant 6 carbones et 3 azotes différents. Seul le carbone 6 est soumis à un couplage J homonucléaire très

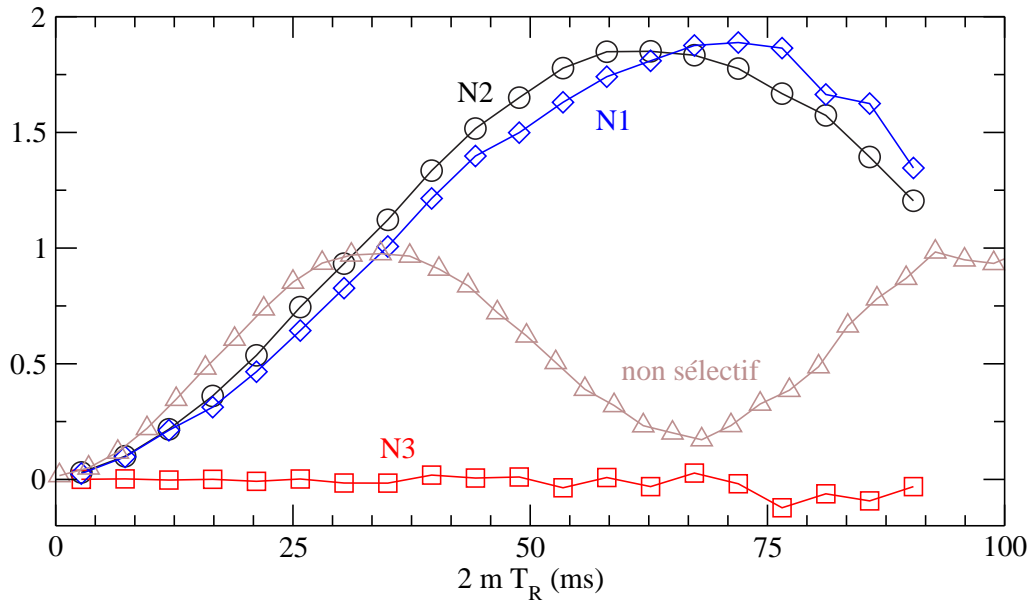


FIG. 4.13 – Expérience FS-J-RES ^{13}C - ^{15}N avec analyse du C6. On applique sur le canal ^{15}N un pulse sélectif gaussien tronqué à 10% de 5 ms centré successivement sur les trois azotes. Une quatrième expérience montre la fraction J-RES lorsque le pulse sur ^{15}N n'est pas sélectif (250 μs). Toutes les expériences ont été réalisées à $\nu_R = 13$ kHz avec des pulses π de 12.5 μs sur ^{13}C .

faible car il est entouré de deux azotes. La molécule est présentée au chapitre 3 figure 3.5.

Nous avons réalisé des expériences FS-J-RES ^{13}C - ^{15}N avec observation du carbone. Nous allons tout d'abord nous intéresser au carbone C6 qui est très peu soumis au couplage J homonucléaire.

La figure 4.13 montre les fractions J-RES de trois expériences FS-J-RES obtenues en appliquant un pulse sélectif sur N1, N2 et N3. On remarque tout d'abord que la courbe sélective sur N3 reste à 0. Cela signifie que l'on n'observe aucun couplage J entre C6 et N3. En effet, ces deux noyaux sont liés à travers 5 liaisons et le couplage J est nécessairement négligeable. Cela prouve aussi que l'on n'observe aucun recouplage dipolaire ($D_{C6-N3} \simeq 50$ Hz ; 3.94Å) et que les T_2 du signal et de la référence sont identiques dans ce cas. Sur les courbes C6-N1 et C6-N2, on observe que les deux azotes N1 et N2 ont des couplages J très similaires avec C6 (13.5 Hz et 15 Hz) ce qui tend à prouver que la liaison double C6-N1 de la figure 3.5 est en réalité délocalisée vers N1 et N2.

Si on irradie non sélectivement les deux azotes N1 et N2 on observe une fraction J-RES dont le maximum vaut 1. C'est la parfaite illustration d'une fraction J-RES d'un système à deux paires avec des couplages J identiques. La description de cette courbe expérimentale par l'expression 4.19 donne à peu près les mêmes valeurs de J que les expériences sélectives (14 Hz et 15.5 Hz). On ne peut cependant pas attribuer les couplages indépendamment dans ce cas d'impulsion non sélective.

La figure 4.14 montre les fractions FS-J-RES des carbones C2, C4 et C5 obtenues en irradiant les différents azotes N1, N2 et N3. On notera que la qualité des courbes est altérée par le couplage J homonucléaire qui réduit fortement le signal dans les expériences Signal et Référence. On est cependant en mesure d'extraire des valeurs raisonnables de couplage J hétéronucléaire à partir

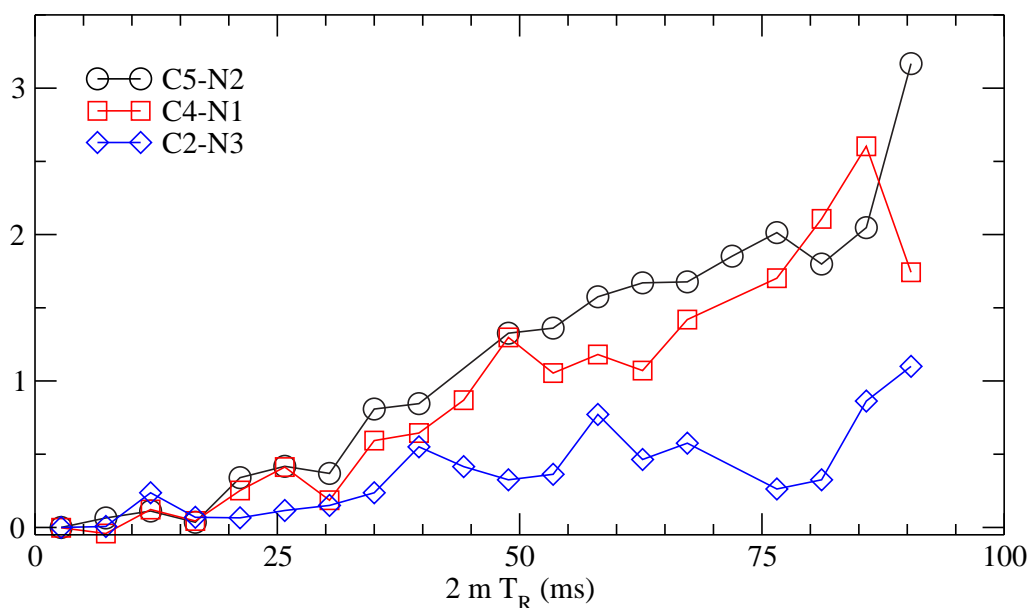


FIG. 4.14 – Fractions J-RES des carbones C2, C4 et C5. Bien que très faible, la courbe C2-N3 montre l'existence d'un couplage non nul.

de la fraction J-RES.

Le tableau 4.1 résume les couplages hétéronucléaires que nous avons extraits des courbes expérimentales : elles sont en accord avec les valeurs de J hétéronucléaires en liquide sous pH acide (forme cationique) [76, 77].

4.5.2.1 Couplage J homonucléaire

Nous avons également estimé les valeurs de T_2 et de couplage J homonucléaire grâce à l'expérience de référence. En ajoutant un terme de relaxation, la formule 4.7 permet de décrire les expériences de Signal et l'équation 4.8 la Référence. Les résultats sont présentés au tableau 4.2. On remarquera la cohérence des résultats qui nous permet d'attribuer sans ambiguïté les couplages J homonucléaires aux différentes paires ^{13}C - ^{13}C . Ces valeurs sont comparables aux

C	A	J (Hz)
C2-N3	0.94*	5.5
C4-N1	0.94*	9.5
C5-N2	0.94*	11.5
C6-N1	0.94	13.5
C6-N2	0.93	15

TAB. 4.1 – Couplages hétéronucléaires C-N dans l'histidine. Les paramètres sont ajustés avec l'équation 4.19. Étant donné le bruit important sur les courbes C5, C4 et C2 et le fait que l'on n'atteint pas le maximum de la courbe, nous avons fixé le paramètre A sur les valeurs trouvées par ailleurs pour C6 (signalé par *). Le paramètre t_0 n'a que peu d'influence pour les faibles couplages mesurés, nous l'avons donc fixé à 0 pour les ajustements.

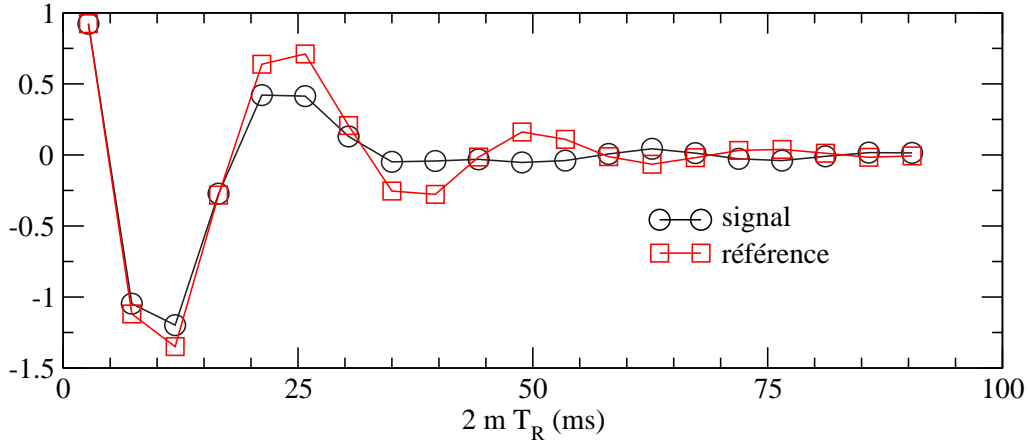


FIG. 4.15 – Courbes du signal et de la référence d’une expérience FS-J-RES sélective sur N2. On observe le pic C5 qui est soumis au J homonucléaire (couplé à C4).

C	J1 (Hz)	J2 (Hz)	T_2 (ms)
C1	56 (C2)	X	35
C2	57 (C1)	34 (C3)	19
C3	51 (C4)	34 (C2)	11
C4	50 (C3)	73 (C5)	19
C5	X	73 (C4)	17
C6	X	X	23

TAB. 4.2 – Résultats des fits expérimentaux sur l’histidine pour le couplage J homonucléaire. Grâce à la connaissance des connectivités on peut déduire à quelles paires correspondent les valeurs de J homonucléaires. La formule utilisée est : $S(t) = A \exp(-t/T_2) \prod_{i=1}^n \cos(\pi J_i t)$.

mesures faites en liquide pour les liaisons C–C et C=C [78].

4.5.2.2 Signification du paramètre A.

On peut s’interroger sur les valeurs du paramètre A de la fraction J-RES obtenue pour l’histidine (tableau 4.1). Il ne peut en effet s’agir d’un effet du CSA_I comme décrit à la section 4.4 car l’anisotropie de déplacement chimique dans le cas de l’histidine est bien inférieure à 10 kHz qui est la vitesse de rotation utilisée pour les expériences. Cela se voit bien sur le spectre ¹⁵N qui ne présente pas de bande de rotation significative. On peut tout d’abord penser à l’effet d’une fréquence d’irradiation sur I mal ajustée (figure 4.12).

On peut aussi imaginer un effet de T_2 : la relaxation transverse peut être différente dans les deux expériences. La cause d’une telle différence peut être intrinsèque c’est à dire liée à une évolution des cohérences différente dans les deux expériences. On notera toutefois que dans les deux expériences les mêmes cohérences sont impliquées, la différence se situant dans le fait que dans l’expérience de Référence les effets du couplage J hétéronucléaire se compensent tandis qu’ils s’additionnent avant et après les pulses π dans l’expérience Signal (voir la section 4.3.2).

Si l’on appelle T_{2e} et T_{2R} les temps de relaxation transverse du signal et de la référence,

l'équation 4.9 valable dans le cas de pulses parfaits, se transforme en :

$$F(2mT_R) = 1 - \exp\left(\frac{2mT_R(T_{2e} - T_{2R})}{T_{2e}T_{2R}}\right) \prod_{i=1}^n \cos(2\pi mT_R J_i) \quad (4.20)$$

Dans le cas où les spins I sont soumis au même CSA_I et à un pulse π sélectif, les équations 4.19 et 4.20 conduisent à :

$$F(2mT_R) = A \left\{ 1 - \exp\left(\frac{2mT_R(T_{2e} - T_{2R})}{T_{2e}T_{2R}}\right) \prod_{i=1}^n \cos(\pi(2mT_R - t_0) J_i) \right\} \quad (4.21)$$

L'amplitude et la position du maximum (paramètres A et t_0) fittés avec l'équation 4.19 sont donc a priori influencés par le CSA_I et les T_2 . L'effet sur la courbe J-RES est alors d'autant plus important que les couplages J sont faibles, car l'observation du maximum nécessite d'utiliser une durée totale d'évolution ($2mT_R$) très longue. Dans ce cas, les interactions mises en cause dans les deux expériences (Signal et Référence) sont alors quasi-identiques (donc les T_2 aussi) et l'effet principal sur le maximum de la courbe est surtout un scaling (CSA_I, T_2 , off-résonance) alors que l'effet du décalage devient relativement mineur.

L'autre hypothèse implique un artefact expérimental lié au découplage du proton. Les T_2 du carbone et de l'azote sont en effet extrêmement sensibles au niveau de découplage. La puissance de découplage peut être affectée au niveau électrique par l'application du pulse sélectif simultanément avec le pulse sur ^{13}C . Un découplage moins efficace durant la durée du pulse sélectif provoque une atténuation constante par rapport au temps d'évolution de S par rapport à S_0 . Ceci devrait donc se traduire par des formules similaires à celles 4.20 et 4.21 dans lesquelles on remplace dans l'exponentielle la durée totale d'évolution ($2mT_R$) par la durée du pulse sélectif.

4.5.3 Glycine

Nous avons également réalisé des mesures de J hétéronucléaire sur la glycine. La molécule de glycine, ainsi que les spectres MAS en ^{13}C et en ^{15}N sont représentés aux figures 3.8, 3.9, 3.10 et 3.11. Nous disposons de deux échantillons, l'un uniformément enrichi en ^{13}C et ^{15}N , l'autre sélectivement enrichi en ^{15}N et sur le carbone alpha (C1). La figure 4.16 montre les fractions J-RES en observation ^{13}C et ^{15}N sur la glycine sélectivement enrichie. Les deux courbes ont les mêmes caractéristiques et en particulier la position du maximum est au même endroit. Le couplage J est très faible (environ 6 Hz) [79]. Cela donne un maximum aux alentours de 170 ms de temps d'évolution. Le problème principal est ici de découpler efficacement le proton durant un temps aussi long. La meilleure courbe expérimentale est obtenue en observation ^{15}N car le T_2 est environ deux fois plus long que sur ^{13}C à découplage identique.

On observe que le maximum s'écarte significativement de la valeur théorique de 2. Comme dans le cas de l'histidine on peut mettre en cause les effets de T_2 qui sont très sensibles pour des temps aussi longs.

Dans l'échantillon uniformément enrichi le carbone C1 est soumis au couplage homonucléaire C1-C2 [80]. Les résultats sont donc de moins bonne qualité mais donnent des courbes similaires.

4.5.4 VPI5

Nous avons réalisé des expériences de FS-J-RES sur un composé contenant un noyau quadripolaire. Nous avons pu mesurer précisément le couplage J qui intervient entre ^{27}Al et ^{31}P . Seul le site Al₁ est résolu séparément en 1D. Nous présentons donc exclusivement les fractions

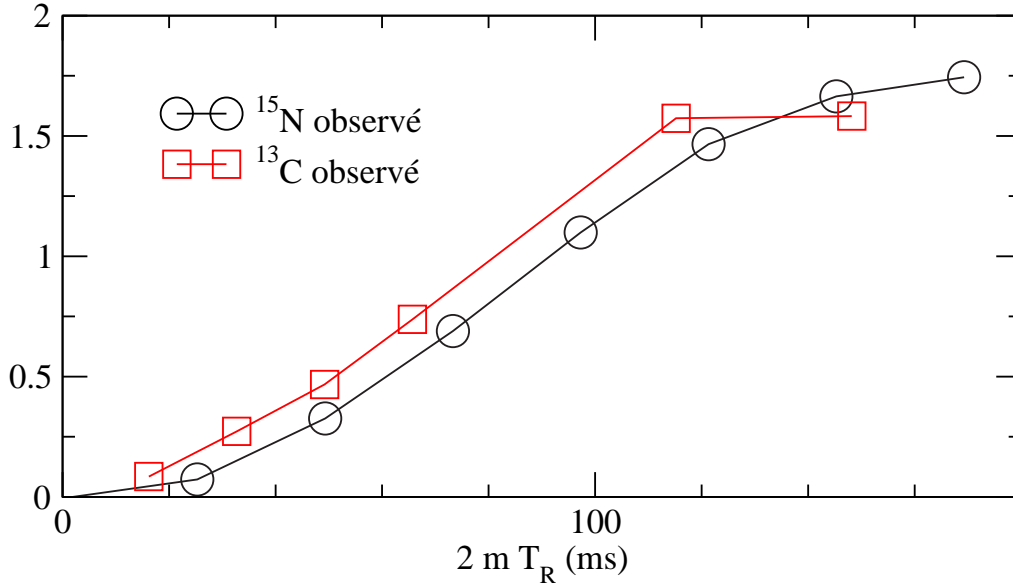


FIG. 4.16 – Fractions J-RES sur la glycine sélectivement enrichie en observation ^{13}C et ^{15}N . Pulse sélectif gaussien tronqué à 10% de 2 ms.

^{31}P	A	J_1 (Hz)	J'_1 (Hz)	t_0 (ms)
Al ₁ -P ₁	1	20	25	1
Al ₁ -P ₂	1*	13	X	1*
Al ₁ -P ₃	1*	15	X	1*

TAB. 4.3 – Couplages hétéronucléaires Al-P dans VPI-5. Les paramètres sont ajustés avec l'équation 4.19. Nous avons fixé les paramètres A et t_0 sur les valeurs théoriques (signalé par *).

J-RES relatives à l'observation de ce site sur la figure 4.17. L'interprétation qualitative de ces courbes est directe. Le site Al₁ est connecté à deux noyaux P₁ (maximum à 1) avec des couplages J de 20 Hz et 25 Hz, un P₂ et un P₃ avec des couplages respectifs de 15 Hz et 13 Hz. La détermination par ajustement de ces valeurs de couplage J est très délicate dans ce cas à cause du nombre de paramètres. D'une part nous avons 4 paramètres pour la seule courbe Al₁-P₁ (J_1 , J'_1 , A et t_0). D'autre part nous n'avons pas le maximum des courbes Al₁-P₂ et Al₁-P₃, ce qui rend les paramètres A et J très liés. Étant données les valeurs de CSA_I (10 kHz) et la vitesse de rotation (14.5 kHz), nous avons décidé de fixer A et t_0 à leurs valeurs théoriques (1 et 1 ms respectivement). Les valeurs présentées dans le tableau 4.3 sont donc sujettes à des incertitudes élevées. Une estimation de l'erreur réalisée en fixant les valeurs de A et t_0 à des valeurs différentes amène à des écarts de 5 Hz pour Al₁-P₁ et 2 Hz pour Al₁-P₂ et Al₁-P₃.

Pour cet échantillon il n'est pas nécessaire de découpler le proton et les J sont relativement importants.

4.5.5 Limitations

La difficulté de la mesure du couplage J vient de ce que ce couplage peut être très faible et inférieur à la vitesse de la relaxation transverse. Dans ce cas, il devient difficile d'obtenir une

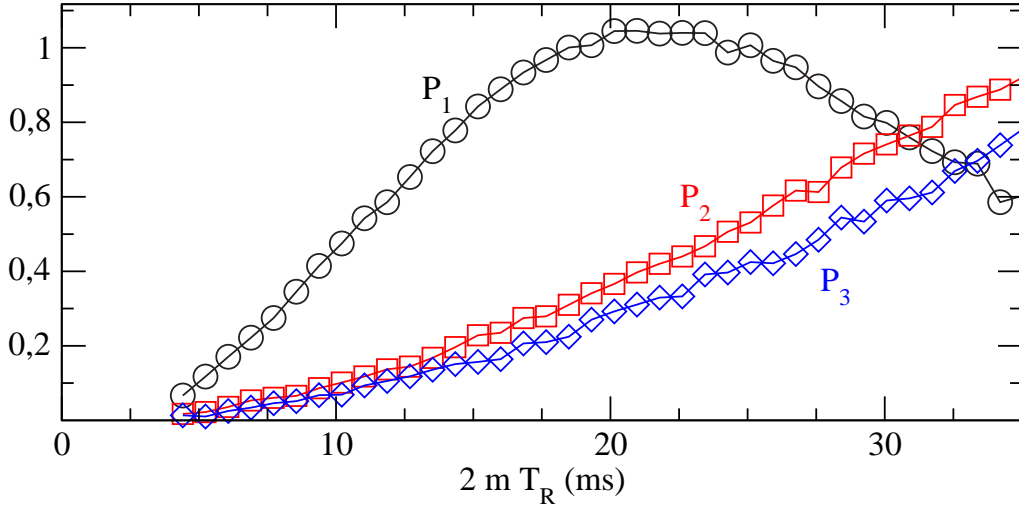


FIG. 4.17 – Fractions J-RES obtenues par observation du site Al₁ et déphasage grâce à un pulse sélectif de 4.25 ms de forme gaussienne tronquée à 10% de l'amplitude maximale qui permet d'irradier les 3 sites ³¹P séparément. La vitesse de rotation était 14.5 kHz. À 10 kHz, on obtient les mêmes courbes mais avec un bruit supérieur car le T_2 sur Al₁ croît avec la vitesse.

courbe complète avec son maximum. Or il est indispensable d'observer le maximum, sinon le fit de la courbe expérimentale donne des valeurs fortement corrélées entre elles (un A sous estimé peut être compensé par un J sur-estimé).

Le problème des J hétéronucléaires faibles est particulièrement critique dans les échantillons qui nécessitent un découplage. Il y a une barrière technologique difficile à surmonter.

Les couplages J homonucléaires, s'il ne sont pas un obstacle à la mesure des couplages hétéronucléaires (même faibles), réduisent l'amplitude du signal de par les déphasages additionnels qu'ils apportent. Lorsqu'ils sont très supérieurs à ceux hétéronucléaires, ils peuvent donner lieu à division par zéro pour la fraction J-RES pour certaines valeurs du temps d'évolution ($2mT_R$) qui annulent S_0 . Une simple analyse de l'évolution de la courbe $S_0(2mT_R)$ permet d'éliminer ces points de la fraction J-RES. Une autre façon de procéder est de fitter d'abord la courbe $S_0(2mT_R)$ afin d'en extraire T_{2R} ainsi que les J homonucléaires, puis de fitter la courbe de $S(2mT_R)$ par la formule 4.7 en introduisant les paramètres précédemment fittés. Cette méthode utilisant deux fits consécutifs et plus de paramètres est plus sensible aux erreurs d'ajustement que l'utilisation de la fraction J-RES.

Les couplages J homonucléaires créent de plus des distorsions spectrales qui peuvent éventuellement impliquer des recouvrement de raies (figure 4.18). Ces couplages ne changent cependant pas la fraction J-RES obtenue à partir des surfaces des résonances, les termes en anti-phase ayant une surface nulle.

La raison de ces distorsions provient des termes $S_y S'_z$ qui produisent un doublet anti-phase.

On peut s'affranchir des distorsions spectrales en rajoutant un filtre Z en fin de séquence (figure 4.19-a). Si on considère un système à trois spins : S , S' et I couplés par interaction J homonucléaire ($J_{SS'}$) et hétéronucléaires (J_{SI} et $J_{S'I}$), les termes observables de la matrice

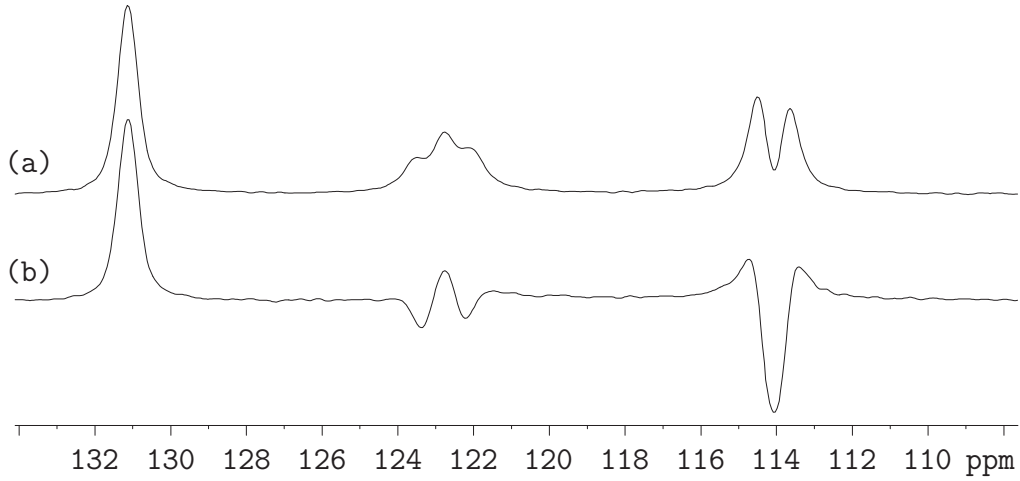


FIG. 4.18 – Apparence du spectre ^{13}C de l’histidine lors d’une expérience FS-J-RES. Pour un faible déphasage le spectre n’est pas distordu (a). Après 6 ms de déphasage J homonucléaire, le spectre de la référence est distordu (b).

densité après la séquence J-RES sont égaux à :

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(2mT_R) = & \left(\hat{S}_x \cos(2m\pi J_{SI}T_R) + \hat{S}'_x \cos(2m\pi J_{S'I}T_R) \right) \cos(2m\pi J_{SS'}T_R) \\ & + 2 \left(\hat{S}_y \hat{S}'_z \cos(2m\pi J_{SI}T_R) + \hat{S}_z \hat{S}'_y \cos(2m\pi J_{S'I}T_R) \right) \sin(2m\pi J_{SS'}T_R) \end{aligned} \quad (4.22)$$

Un pulse $\pi/2$ avec une phase selon -y va donner :

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(2mT_R + \epsilon) = & \left(\hat{S}_z \cos(2m\pi J_{SI}T_R) + \hat{S}'_z \cos(2m\pi J_{S'I}T_R) \right) \cos(2m\pi J_{SS'}T_R) \\ & - 2 \left(\hat{S}_y \hat{S}'_x \cos(2m\pi J_{SI}T_R) + \hat{S}_x \hat{S}'_y \cos(2m\pi J_{S'I}T_R) \right) \times \\ & \sin(2m\pi J_{SS'}T_R) \end{aligned} \quad (4.23)$$

Les termes $S_y S'_x$ et $S_x S'_y$ vont se déphaser rapidement sous l’effet du T_2 et des interactions (CS, dipolaire...) tandis que l’aimantation utile est stockée selon l’axe Oz. Un nouveau pulse $\pi/2$ sur S permet d’observer un spectre sans distorsion. Cependant, le problème du couplage J homonucléaire réduisant le signal et pouvant conduire à division par zéro pour la fraction J-RES reste entier puisqu’on conserve le terme en $\cos(2m\pi J_{SS'}T_R)$. Pour éliminer ce problème, une solution consiste à utiliser un pulse sélectif sur le spin S également. Cela va avoir pour effet de refocaliser le couplage J entre le spin S auquel on s’intéresse et les autres spins S' non irradiés par le pulse. Cependant cette méthode multiplie le nombre d’expériences FS-J-RES à réaliser. De plus, ce n’est pas une solution que l’on peut employer dans le cas de noyaux quadripolaires.

Les couplages J hétéronucléaires, eux aussi, créent des distorsions spectrales que l’on peut observer sur le signal C6 de l’histidine aux temps longs (figure 4.20-a). Le carbone C6 est en effet soumis à des couplages homonucléaires négligeables et cela se reflète par l’absence de distorsions sur la référence (figure 4.20-b). Ces distorsions hétéronucléaires proviennent des termes anti-phase (du type $\hat{S}_y \hat{I}_z$), dont l’amplitude croît avec $2mT_R$. Ces signaux d’anti-phase ne changent pas la surface de la raie et une façon simple de les éliminer est de découpler les spins I pendant l’acquisition (voir figure 4.21). Ces signaux anti-phase se sont généralement pas visibles sur les formes de raies inhomogènes car l’élargissement de la raie est supérieur au couplage J.

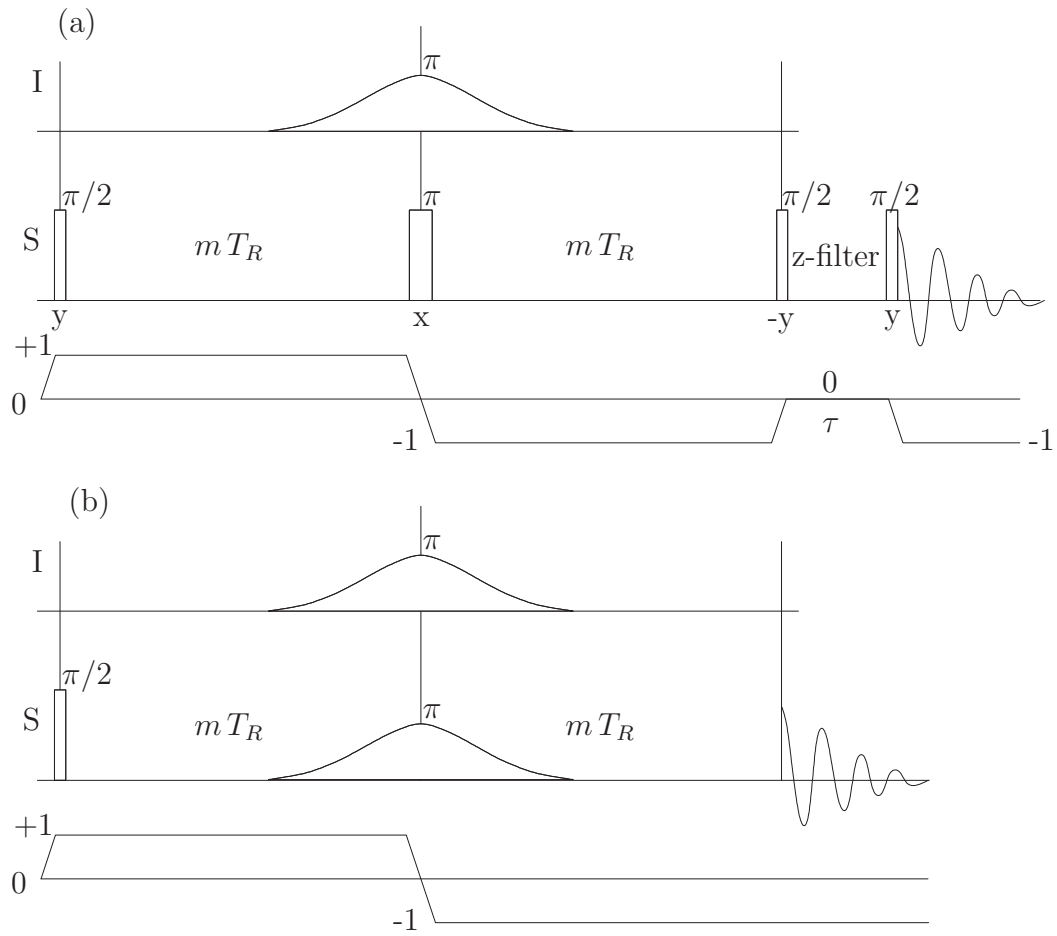
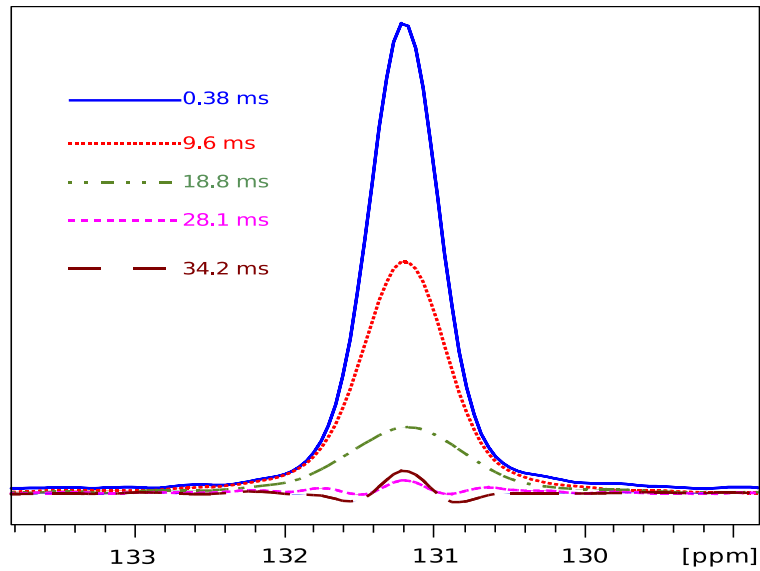
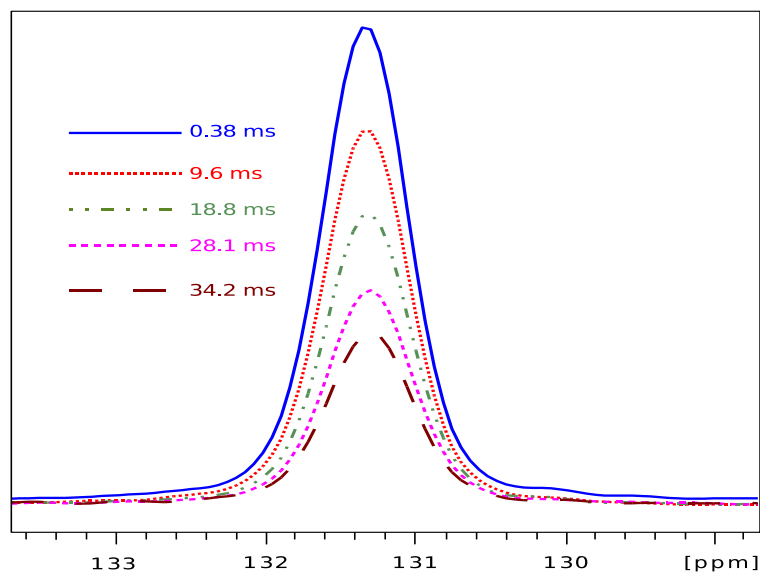


FIG. 4.19 – Modifications de la séquence de FS-J-RES afin d'éliminer les effets du couplage homonucléaire. Le filtre z (a) permet d'éliminer les distorsions spectrales. Un pulse sélectif sur S (b) permet d'annuler tous les effets du couplage J homonucléaire.



(a) Raie C6 de l'expérience FS-J-RES Signal



(b) raie C6 de l'expérience FS-J-RES Référence

FIG. 4.20 – Distorsion spectrale en FS-J-RES pour l'histidine due au déphasage hétéronucléaire. En (a) la résonance C6 est distordue dans l'expérience de signal (pulse non sélectif de $250 \mu\text{s}$ irradiant N1 et N2) ; tandis qu'en (b) la résonance ne subit qu'un effet d'échelle due au T_2 .

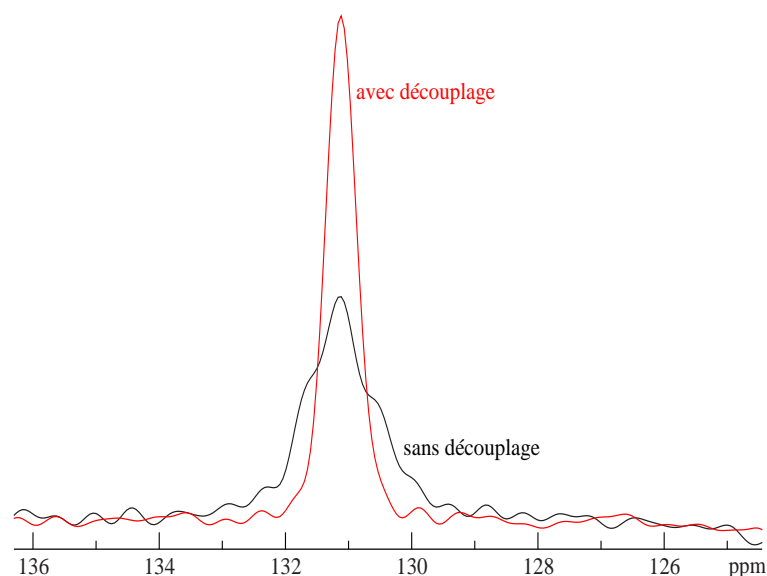


FIG. 4.21 – En FS-J-RES, sans découplage de ^{15}N pendant l’acquisition, la raie C6 de l’histidine est distordue par des termes antiphases; avec un découplage continu (cw) à 2 kHz durant l’acquisition, on obtient une résonance de forme gaussienne. Les spectres ont été obtenus pour un temps de déphasage de 13 ms, et un pulse de $250\ \mu\text{s}$ irradiant non sélectivement N1 et N2. La vitesse de rotation était de 13 kHz.

4.6 Conclusion

Il est usuel en liquide d’obtenir les couplages hétéronucléaires par la méthode J-RES basée sur la séquence de la figure 4.1-b-c-d, mais sans utilisation du signal de référence. On fait varier le temps d’évolution et l’on fait ensuite une transformée de Fourier par rapport à $2mT_R$. Cette méthode fonctionne car les T_2 sont souvent très long.

Ceci est rarement le cas en solide, surtout avec les noyaux quadripolaires [81]. En effet, les T_2 sont alors très souvent beaucoup trop courts, et on ne peut observer le signal que sur un temps d’évolution très limité. Dans ce cas, l’utilisation d’un signal de référence pour le calcul de la fraction J-RES est très importante. Celle-ci permet aussi de s’affranchir des couplages homonucléaires, des T_2 et des imperfections des pulses sur S.

L’introduction d’un pulse π sélectif sur I permet de simplifier fortement l’analyse de cette fraction J-RES. Nous avons montré que l’utilisation d’un pulse π très long (plusieurs dizaines de périodes de rotor) n’a que deux effets : un retard du maximum de la fraction J-RES et un scaling de ce maximum si la vitesse de rotation est inférieure au CSA_I .

Nous avons montré que les couplages hétéro et homonucléaires introduisent des distorsion spectrales et nous avons indiqué comment les éviter.

Lorsque l’on veut mesurer les couplages hétéronucléaires incluant un noyau quadripolaire, celui-ci doit être le noyau observé. L’utilisation d’un champ RF sélectif pour la transition centrale permet d’éliminer l’influence de l’interaction quadripolaire.

De façon générale, la méthode FS-J-RES est une méthode précise et robuste, utilisable dans les solides soumis à des T_2 qui peuvent être courts et à des J hétéronucléaires moyens ou forts ($\geq 10\ \text{Hz}$).

Chapitre 5

REDOR

Les mesures de distances inter-nucléaires dans les matériaux cristallisés sont généralement réalisées avec des techniques de diffraction (rayons X, neutron, synchrotron). Mais dans de nombreux cas ces techniques sont inefficaces. Par exemple, les rayons X ne permettent pas de mesure dans les échantillons où aucun ordre à longue distance n'existe. De plus, ils ne peuvent « voir » les atomes à faible densité électronique comme les atomes d'hydrogène parmi des atomes lourds et ne peuvent différencier les groupes isoélectroniques tels que F et OH. La diffraction neutronique est une technique très lourde et de façon générale toutes les techniques de diffraction nécessitent souvent des monocristaux difficiles à obtenir. En tant que sonde de l'environnement local, la RMN du solide permet d'obtenir de précieux indices sur la structure, très souvent complémentaires de ceux obtenus en diffraction sur poudre. L'interaction dipolaire est un moyen direct pour accéder à la mesure de distances inter-nucléaire car elle est inversement proportionnelle au cube de la distance internucléaire. Mais l'extraction d'informations quantitatives n'est pas triviale à cause du nombre important de voisins couplés. Je m'intéresserai ici exclusivement aux techniques hétéronucléaires (*i.e.* qui font intervenir des noyaux d'espèces différentes). La première technique apparue dans ce domaine pour mesurer le couplage dipolaire hétéronucléaire a été le SEDOR [82, 83, 84] (Static Echo DOuble Resonance). Cette séquence d'écho refocalise toutes les interactions "mono-spin" telles que le déplacement chimique ou son anisotropie, mais pas les couplages entre spins hétéronucléaires tels que l'interaction dipolaire ou l'interaction indirecte (couplage J) (figure 5.1). On peut noter que comme l'interaction indirecte spin-spin est

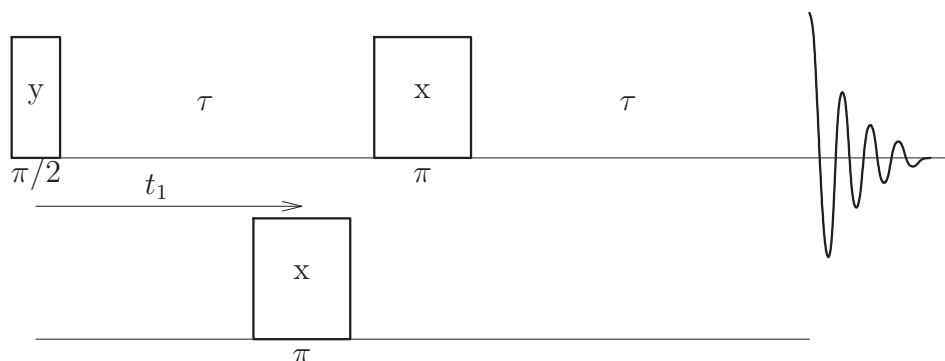


FIG. 5.1 – Séquence de pulse d'une expérience SEDOR. On observe l'évolution du signal quand t_1 varie de 0 à τ .

généralement bien plus faible que le couplage dipolaire, elle peut raisonnablement être ignorée. Il reste qu'il s'agit d'une expérience statique dont les spectres ont des largeurs très grandes. Comme la plupart des expériences utilisent la technique MAS pour améliorer la résolution des spectres, une autre séquence a été présentée par T. GUILLION et J. SHAEFFER [85] en 1989 pour réintroduire le couplage dipolaire (autrement moyenné à 0 par le MAS, voir équation 1.31) : le REDOR (Rotational Echo Double Resonance). Depuis lors, plusieurs améliorations telles que θ -REDOR [86], MS-REDOR (MultiSpin REDOR) [87] ou FS-REDOR (Frequency Selective REDOR) [88] ont été proposées. Un autre moyen de mesurer le couplage dipolaire utilise la technique de polarisation croisée [89], mais cette technique n'est pas adaptable aux noyaux quadripolaires.

Je ne m'occuperai ici que des expériences basées sur le REDOR. Pour commencer je ferai l'analyse théorique de la séquence originale du REDOR, puis je décrirai les différences introduites dans le FS-REDOR.

5.1 Le REDOR « classique »

Comme le MAS refocalise le couplage dipolaire à chaque période de rotor, un moyen de le

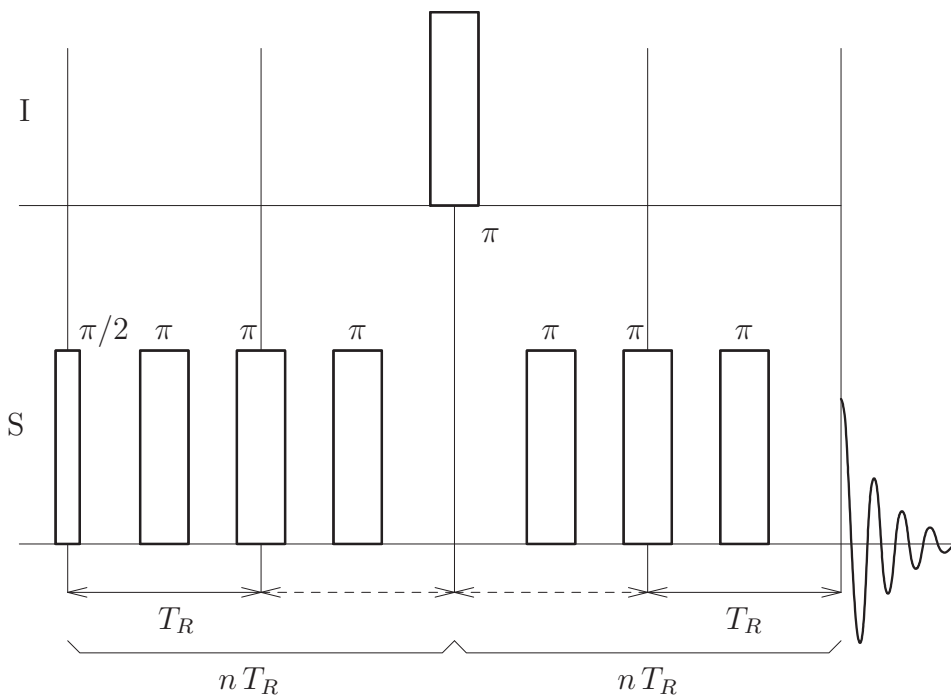


FIG. 5.2 – Exemple de séquence de pulse REDOR permettant de réintroduire l'interaction dipolaire.

réintroduire est d'utiliser des pulses synchronisés sur les périodes de rotor. Le pulse situé au milieu de chaque période de rotor sert à éviter l'annulation du déphasage dipolaire sur une période. Le pulse situé à la fin de chaque période sert à accumuler les déphasages introduits durant chaque période (figure 5.2). La séquence de pulse REDOR la plus efficace pour observer une paire constituée d'un noyau quadripolaire (S) couplé à un spin $I = \frac{1}{2}$ est montrée figure 5.3. Dans ce cas, en effet, on limite à deux le nombre de pulses sur le noyau quadripolaire.

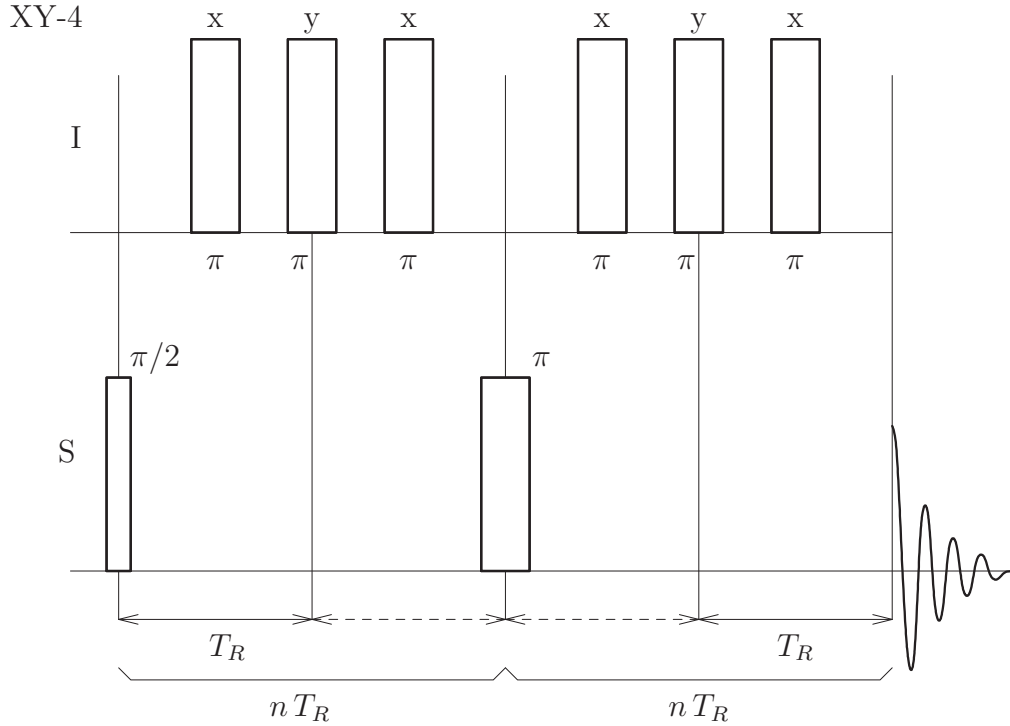


FIG. 5.3 – Séquence de pulse pour le REDOR classique utilisant le cyclage de compensation XY-4

5.1.1 Description Quantique

Nous allons considérer ici une paire isolée de spins $\frac{1}{2}$ soumis seulement au couplage dipolaire hétéronucléaire. Nous mettons de côté toutes les complications introduites par les autres interactions dans un premier temps. De plus, tous les pulses sont considérés comme parfaits (pulses δ).

Durant les pulses la matrice densité est soumise (dans notre hypothèse de pulses infiniment courts et forts) à l'interaction du champ radio fréquence (ou champ RF) seulement : $H_{RF} = \Delta\phi S_{\Phi}$ où Φ est la phase du champ RF dans le référentiel tournant $S_{\Phi} = \cos(\Phi) S_x + \sin(\Phi) S_y$ et $\Delta\phi$ l'angle de nutation produit par ce pulse (π , $\pi/2$...). Quand aucun pulse n'est envoyé, l'évolution du système est régie par l'hamiltonien (en rad/s) suivant :

$$\hat{H}(t) = \omega_S \hat{S}_z + \omega_I \hat{I}_z + \omega_I(t) \hat{I}_z + \omega_S(t) \hat{S}_z + (\omega_D(t) + \omega_J) 2 \hat{S}_z \hat{I}_z \quad (5.1)$$

avec :

$\omega_X(t)$ interaction de déplacement chimique anisotrope du spin X (voir équation 1.34 du chapitre 1.2)

ω_X interaction de déplacement chimique isotrope du spin X (voir équation 1.33 du chapitre 1.2)

$\omega_D(t) = 2\pi \frac{D}{2} [\sin^2(\beta) \cos(2(\alpha + \omega_R t)) - \sqrt{2} \sin(2\beta) \cos(\alpha + \omega_R t)]$ (voir équation 1.31 du chapitre 1.2)

$\omega_J = \pi J$ et $\omega_R = \frac{2\pi}{T_R}$

Je ne prends pas en compte l'anisotropie du couplage J. En fait, elle est formellement indiscernable du tenseur dipolaire. Donc toute mesure de D est potentiellement affectée d'une erreur due au J et la quantité effectivement mesurée est $D_{eff} = D + J_{aniso}$. C'est en fait un moyen de détecter cette interaction : connaissant la distance (par RX ou autre) entre deux spins on en déduit D puis on mesure D_{eff} et la différence donne J_{aniso} . On supposera que l'anisotropie du couplage J est négligeable dans les composés utilisés.

Dans la séquence REDOR définie à la figure 5.3, on remarque que tous les termes de l'hamiltonien de l'équation 5.1 commutent entre eux à tout instant. Cela nous permet d'effectuer l'intégrale de l'équation A.4 sans nous préoccuper de l'opérateur de Dyson. En revanche, ils ne commutent pas avec l'hamiltonien des pulses RF. L'intégration analytique doit donc se réduire au temps entre deux pulses. On obtient pour une intégration entre t et t' :

$$\begin{aligned}\hat{H}(t_1, t_2) &= \int_t^{t'} \hat{H}(t) dt \\ &= [\omega_S(t' - t) + (\Omega_S(t') - \Omega_S(t))] \hat{S}_z \\ &\quad + [\omega_I(t' - t) + (\Omega_I(t') - \Omega_I(t))] \hat{I}_z \\ &\quad + [(\Omega_D(t') - \Omega_D(t)) + \omega_J(t' - t)] 2 \hat{S}_z \hat{I}_z\end{aligned}\quad (5.2)$$

avec

$$\begin{aligned}\Omega_D(t) &= \int \omega_D(t) dt \\ &= \frac{2\pi D}{4\omega_R} \left[\sin^2(\beta) \sin(2(\alpha + \omega_R t)) - 2\sqrt{2} \sin(2\beta) \sin(\alpha + \omega_R t) \right]\end{aligned}\quad (5.3)$$

$\Omega_S(t) = \int \omega_S(t) dt$ et $\Omega_I(t) = \int \omega_I(t) dt$ s'intègrent de même.

Dans le cas général, le REDOR peut utiliser la séquence de la figure 5.4 où les pulses ne sont pas tous espacés régulièrement. Cependant, le déphasage dipolaire maximal intervient lorsqu'ils sont tous placés toutes les demi-périodes de rotor.

Soit une séquence de n pulses entre lesquels agissent n hamiltoniens H. On va noter \hat{R}_n le super-opérateur correspondant au pulse RF n et \hat{H}_n le super-opérateur correspondant à l'hamiltonien \hat{H}_n agissant entre les pulses n et $n + 1$ (voir la figure 5.5). La séquence de pulse qui fait évoluer la matrice densité (au départ à l'équilibre) donne :

$$\hat{\rho}(t) = \hat{H}_n \hat{R}_n \cdots \hat{H}_3 \hat{R}_3 \hat{H}_2 \hat{R}_2 \hat{H}_1 \hat{R}_1 \hat{\rho}_{eq}\quad (5.4)$$

On peut ré-écrire cette relation sous la forme :

$$\hat{\rho}(t) = \hat{H}'_n \cdots \hat{H}'_3 \hat{H}'_2 \hat{H}'_1 \hat{R}_n \cdots \hat{R}_3 \hat{R}_2 \hat{R}_1 \hat{\rho}_{eq}\quad (5.5)$$

avec

$$\hat{H}'_p = \hat{R}_n \hat{R}_{n-1} \cdots \hat{R}_{p+1} \hat{H}_p\quad (5.6)$$

ce qui donne par exemple dans le cas où on aurait 3 pulses et 3 délais : $\hat{H}'_1 = \hat{R}_3 \hat{R}_2 \hat{H}_1$, $\hat{H}'_2 = \hat{R}_3 \hat{H}_2$ et $\hat{H}'_3 = \hat{H}_3$.

Mise à part la symétrie par rapport au pulse 180° sur S de la séquence, cette expérience possède une particularité très intéressante : l'hamiltonien de l'équation 5.1 est invariant par

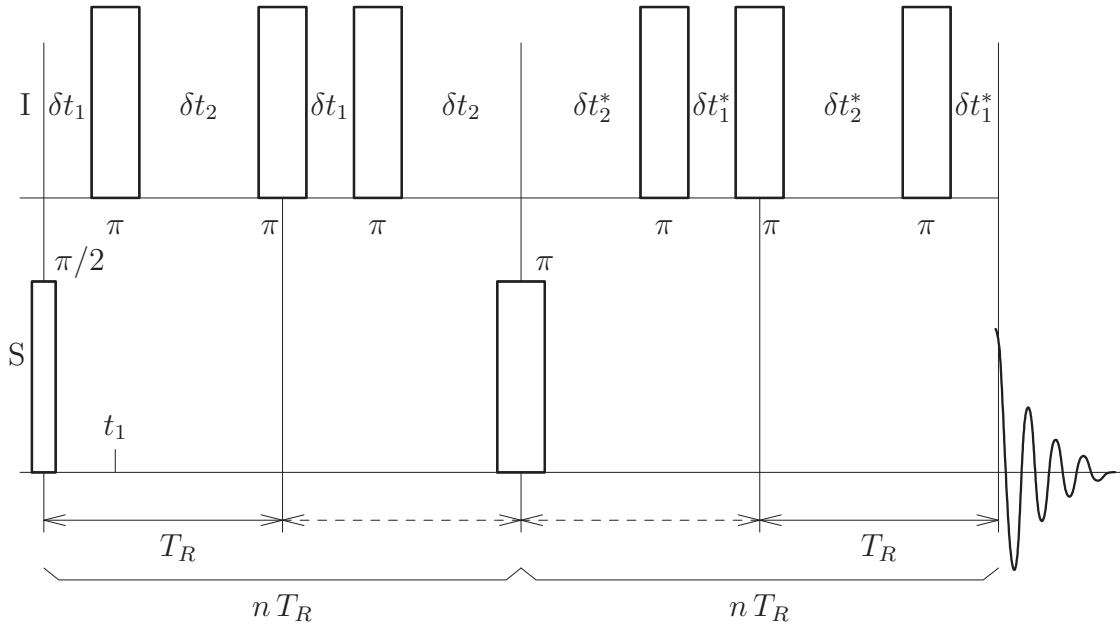


FIG. 5.4 – Cas général de la séquence REDOR : les pulses π sur le canal I ne sont pas forcément disposés au milieu des périodes de rotor.

translation de T_R . De ce fait, on identifie seulement 4 formes différentes pour les \hat{H}_n définis à la figure 5.4 :

$$\begin{aligned} \hat{H}_{t_1} &= [\omega_S \delta t_1 + (\Omega_S(t_1) - \Omega_S(0))] \hat{S}_z \\ &\quad + [\omega_I \delta t_1 + (\Omega_I(t_1) - \Omega_I(0))] \hat{I}_z \\ &\quad + [\omega_J \delta t_1 + (\Omega_D(t_1) - \Omega_D(0))] 2 \hat{S}_z \hat{I}_z \end{aligned} \quad (5.7)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_{t_2} &= [\omega_S \delta t_2 - (\Omega_S(t_1) - \Omega_S(0))] \hat{S}_z \\ &\quad + [\omega_I \delta t_2 - (\Omega_I(t_1) - \Omega_I(0))] \hat{I}_z \\ &\quad + [\omega_J \delta t_2 - (\Omega_D(t_1) - \Omega_D(0))] 2 \hat{S}_z \hat{I}_z \end{aligned} \quad (5.8)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_{t_1^*} &= [\omega_S \delta t_1 - (\Omega_S(-t_1) - \Omega_S(0))] \hat{S}_z \\ &\quad + [\omega_I \delta t_1 - (\Omega_I(-t_1) - \Omega_I(0))] \hat{I}_z \\ &\quad + [\omega_J \delta t_1 - (\Omega_D(-t_1) - \Omega_D(0))] 2 \hat{S}_z \hat{I}_z \end{aligned} \quad (5.9)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_{t_2^*} &= [\omega_S \delta t_2 + (\Omega_S(-t_1) - \Omega_S(0))] \hat{S}_z \\ &\quad + [\omega_I \delta t_2 + (\Omega_I(-t_1) - \Omega_I(0))] \hat{I}_z \\ &\quad + [\omega_J \delta t_2 + (\Omega_D(-t_1) - \Omega_D(0))] 2 \hat{S}_z \hat{I}_z \end{aligned} \quad (5.10)$$

Dans le cas du REDOR, excepté le premier pulse $\frac{\pi}{2}$ d'excitation ($\hat{R}_S^{\pi/2}$), il n'y a que 2 types de pulses : le pulse π sur S qui donne le super opérateur \hat{R}_S^π et les pulses π sur I qui donnent le

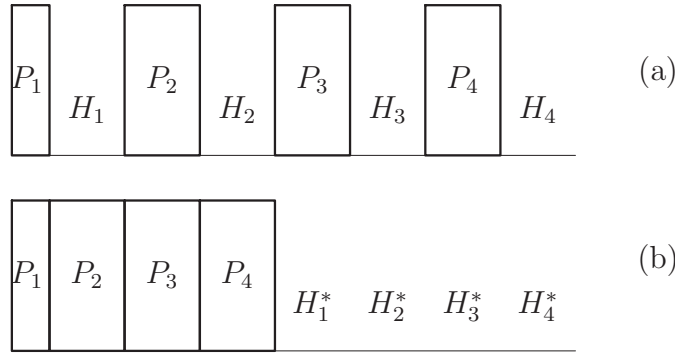


FIG. 5.5 – On peut transformer la séquence (a) en séquence (b) si l'on considère les nouveaux hamiltoniens définis par les équations 5.5 et 5.6.

super opérateur \hat{R}_I^π . Or $\hat{R}_I^\pi \hat{R}_I^\pi = \hat{1}$. Il n'y a donc que 4 termes \hat{H}'_p différents qui sont :

$$\begin{aligned}
 \hat{H}'_{t_1} &= \hat{R}_S^\pi \hat{H}_{t_1} \\
 &= -[\omega_S \delta t_1 + (\Omega_S(t_1) - \Omega_S(0))] \hat{S}_z \\
 &\quad + [\omega_I \delta t_1 + (\Omega_I(t_1) - \Omega_I(0))] \hat{I}_z \\
 &\quad - [\omega_J \delta t_1 + (\Omega_D(t_1) - \Omega_D(0))] 2 \hat{S}_z \hat{I}_z
 \end{aligned} \tag{5.11}$$

$$\begin{aligned}
 \hat{H}'_{t_2} &= \hat{R}_S^\pi \hat{R}_I^\pi \hat{H}_{t_2} = \hat{R}_I^\pi \hat{R}_S^\pi \hat{H}_{t_2} \\
 &= -[\omega_S \delta t_2 - (\Omega_S(t_1) - \Omega_S(0))] \hat{S}_z \\
 &\quad - [\omega_I \delta t_2 - (\Omega_I(t_1) - \Omega_I(0))] \hat{I}_z \\
 &\quad + [\omega_J \delta t_2 - (\Omega_D(t_1) - \Omega_D(0))] 2 \hat{S}_z \hat{I}_z
 \end{aligned} \tag{5.12}$$

$$\hat{H}'_{t_1^*} = \hat{H}_{t_1^*} \tag{5.13}$$

$$\begin{aligned}
 \hat{H}'_{t_2^*} &= \hat{R}_I^\pi \hat{H}_{t_2^*} \\
 &= [\omega_S \delta t_2 + (\Omega_S(-t_1) - \Omega_S(0))] \hat{S}_z \\
 &\quad - [\omega_I \delta t_2 + (\Omega_I(-t_1) - \Omega_I(0))] \hat{I}_z \\
 &\quad - [\omega_J \delta t_2 + (\Omega_D(-t_1) - \Omega_D(0))] 2 \hat{S}_z \hat{I}_z
 \end{aligned} \tag{5.14}$$

Tous les \hat{H}' commutent et on peut donc écrire la matrice densité finale sous la forme :

$$\begin{aligned}
 \hat{\rho}(t) &= \left(\hat{H}'_{t_1} \hat{H}'_{t_2} \hat{H}'_{t_2^*} \hat{H}'_{t_1^*} \right)^n \hat{R}_S^\pi \hat{R}_S^{\pi/2} \hat{\rho}(0) \\
 &= \left(\hat{H}'_{eq} \right)^n \hat{R}_S^{-\pi/2} \hat{\rho}(0)
 \end{aligned} \tag{5.15}$$

avec

$$\begin{aligned}\hat{H}'_{eq} &= \hat{H}'_{t_1} + \hat{H}'_{t_2} + \hat{H}'_{t_2^*} + \hat{H}'_{t_1^*} \\ &= [2\omega_I(\delta t_1 - \delta t_2) + 2(\Omega_I(t_1) - \Omega_I(-t_1))] \hat{I}_z \\ &\quad + [2(2\Omega_D(0) - \Omega_D(t_1) - \Omega_D(-t_1))] 2\hat{S}_z\hat{I}_z\end{aligned}\quad (5.16)$$

On peut enfin calculer la matrice densité à la fin de la séquence ($\hat{\rho}(0) = \hat{S}_z + \hat{I}_z$) :

$$\begin{aligned}\hat{\rho}(2nT_R) &= \hat{I}_z + \cos[2n(2\Omega_D(0) - \Omega_D(t_1) - \Omega_D(-t_1))] \hat{S}_x \\ &\quad + \sin[2n(2\Omega_D(0) - \Omega_D(t_1) - \Omega_D(-t_1))] \hat{S}_y\hat{I}_z\end{aligned}\quad (5.17)$$

On remarquera que le terme en \hat{I}_z n'a aucun effet puisqu'il commute avec $\hat{R}_S^{-\pi/2} \hat{\rho}(0) = \hat{S}_x + \hat{I}_z$. Il s'annule même complètement dans le cas où $t_1 = \frac{T_R}{2}$. Seul le terme \hat{S}_x donne un signal RMN puisque le signal est donné par $Tr(S^+ \rho(2nT_R))$. Il faut cependant faire la moyenne de poudre sur toutes les orientations des cristallites :

$$S(2nT_R) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos[2n(2\Omega_D(0) - \Omega_D(t_1) - \Omega_D(-t_1))] \sin(\beta) d\beta d\alpha \quad (5.18)$$

On constate figure 5.6 que l'effet REDOR est maximal pour $t_1 = T_R/2$. Pour cette valeur

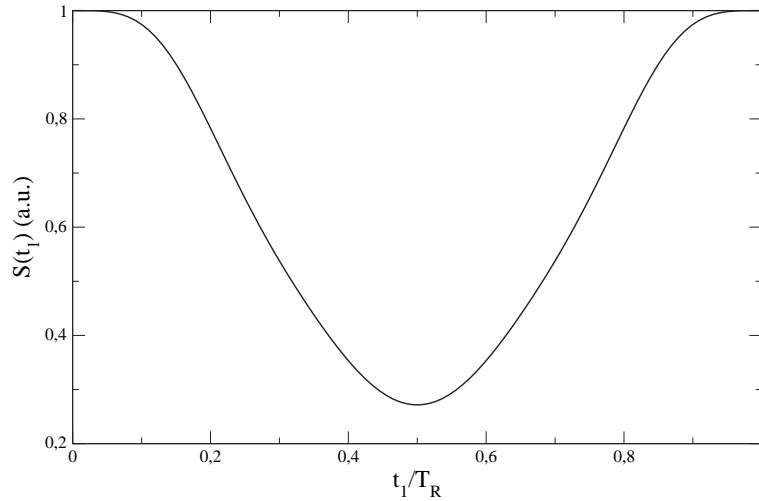


FIG. 5.6 – Évolution du signal de l'expérience REDOR pour un facteur de déphasage $2nT_R D = 1$ en fonction de la valeur du paramètre t_1 . Le déphasage dipolaire maximal intervient pour $t_1 = T_R/2$, c'est à dire quand les pulses sont également placés toutes les demi périodes de rotor. La courbe est normalisée à 1 quand le pulse n'a aucun effet de réintroduction du dipolaire c'est à dire quand il est en même temps que le pulse précédent ou suivant.

particulière on obtient une expression plus simple du signal REDOR :

$$S(2nT_R) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos[4nT_R D\sqrt{2} \sin(2\beta) \sin(\alpha)] \sin(\beta) d\beta d\alpha \quad (5.19)$$

Récemment K.T. MULLER a démontré que cette moyenne de poudre pouvait également s'exprimer à l'aide de fonctions de Bessel de première espèce [90] :

$$S(2nT_R) = \frac{\sqrt{2}}{4} \pi J_{1/4}(2\sqrt{2}DnT_R) J_{-1/4}(2\sqrt{2}DnT_R) \quad (5.20)$$

En faisant plusieurs expériences pour des valeurs de n croissantes on obtient une courbe REDOR $S(2nT_R)$. Ce signal est cependant affecté par la relaxation transverse (T_2) et par les imperfections des pulses. Afin de tracer une courbe universelle qui ne dépende plus que du couplage dipolaire on réalise une expérience de référence S_0 dont le signal est soumis aux mêmes interactions sauf le dipolaire. On trace alors la courbe

$$R(2nT_R) = \frac{S_0(2nT_R) - S(2nT_R)}{S_0(2nT_R)} = 1 - \frac{S(2nT_R)}{S_0(2nT_R)} \quad (5.21)$$

Cette fraction REDOR n'est alors affectée que par les imperfections des pulses sur I. On peut imaginer plusieurs expériences de référence. La plus communément utilisée est une simple séquence d'écho sur S. En enlevant tous les pulses sur I, l'interaction dipolaire n'est plus réintroduite. On peut également rajouter un pulse π sur I en même temps que le pulse π sur S et qui va refocaliser le couplage dipolaire à la fin de la séquence.

5.1.2 Le REDOR en pratique

5.1.2.1 Imperfection des pulses

On a vu à la section précédente (5.1.1) que le CSA et le J n'ont pas d'effet en théorie. Cependant nous avons supposé dans les calculs que les pulses sont parfaits alors qu'ils peuvent être mal réglés et ne pas correspondre parfaitement à des pulses π . C'est le cas, par exemple, si l'on se trouve hors résonance sur I. Afin de compenser ces défauts, on réalise généralement une alternance des phases des pulses sur I. Plusieurs motifs ont été étudiés [91, 92, 75, 93]. Le compromis le plus efficace est le cyclage XY-4 où les pulses sur I ont successivement les phases X, Y, X, Y.

Une autre imperfection des pulses est qu'ils n'ont pas une durée nulle, et peuvent durer une fraction non négligeable de la période de rotor. Cela a deux impacts. Tout d'abord, Griffin et col. [94] ont montré que la constante dipolaire déterminée expérimentalement (D_{eff}) devait être affectée d'un facteur correctif lié à la fraction de période de rotor occupée par les pulses π :

$$D_{eff} = D \frac{\cos(\frac{\pi}{2} \varphi)}{1 - \varphi^2} \quad (5.22)$$

avec $\varphi = \frac{2T_p}{T_R}$ et T_p étant la durée d'un pulse π . Ensuite, les pulses non parfaits ont tendance à réintroduire le CSA_I qui comme nous venons de le voir, n'affecte pas le signal REDOR avec des pulses très courts. Nous verrons ce point plus en détail à la section 5.3.

Au niveau expérimental, la mise en place d'une telle expérience est très simple. Une fois l'écho sur S optimisé, on règle les pulses sur I en maximisant l'effet REDOR c'est à dire en minimisant le signal observé pour un temps de déphasage situé avant le premier maximum.

5.1.2.2 Système avec un noyau quadripolaire et un spin 1/2

Le problème qui survient avec les spins quadripolaires est qu'il est impossible de manipuler correctement et simultanément les transitions satellites et celle centrale. Une solution simple revient à se placer dans le cadre de l'approximation de spin fictif 1/2, c'est à dire à ne manipuler que la transition centrale (CT). Dans ce cas il est impératif d'observer le spin quadripolaire (spin S) et de déphaser le spin 1/2 (I). En effet, la réintroduction totale du dipolaire nécessite l'inversion de toute la matrice densité I et les pulses π réels ne sont pas assez puissants pour inverser les transitions satellites soumises au quadripolaire au premier ordre. En revanche, en

utilisant des pulses CT-sélectifs il est possible de n'observer que la transition centrale qui se comporte comme un spin 1/2. Par pulse CT-sélectif, nous signifions ici un pulse d'intensité suffisamment faible pour ne pas irradier les transitions satellites, mais suffisamment fort pour irradier complètement la transition centrale de l'échantillon de poudre.

Si l'on souhaite déphaser les noyaux quadripolaires il faut utiliser des techniques différentes, le REAPDOR [95] ou le TRAPDOR [96], dont je ne parlerai pas ici.

On peut aussi utiliser la méthode REDOR dans le cas du deutérium [97, 98] comme spin I. Il faut alors remplacer le pulse π du milieu par un pulse $\pi/2$ composite ($17\bar{x}$, $62x$, $99\bar{x}$, $144x$) et le signal REDOR du spin S=1/2 vaut alors :

$$S(2nT_R) = \left[1 + \sqrt{2}\pi J_{1/4}(2\sqrt{2}DnT_R)J_{-1/4}(2\sqrt{2}DnT_R) + \frac{\sqrt{2}}{4}\pi J_{1/4}(4\sqrt{2}DnT_R)J_{-1/4}(4\sqrt{2}DnT_R) \right] / 6 \quad (5.23)$$

5.1.2.3 Système multispin

Dans la très grande majorité des matériaux, on ne trouve pas de paire de spin isolée telle qu'on l'a supposée jusqu'à présent. Le spin S observé est couplé à M_I spins I et l'hamiltonien décrivant ce couplage s'écrit :

$$\hat{H}(t) = \sum_i^{M_I} \omega_D^i(t) 2 I_z^i S_z \quad (5.24)$$

A partir du formalisme précédent, on déduit facilement le signal REDOR d'un tel système :

$$S(2nT_R) = \frac{1}{8\pi^2} \int d\Omega \prod_i^{M_I} \cos \left[4nT_R D_i \sqrt{2} \sin(2\beta^i) \sin(\alpha^i) \right] \quad (5.25)$$

Cette formule (5.25) a été obtenue (J. SCHAEFFER [99]) en supposant que les interactions homonucléaires (I-I) et (S-S) sont négligeables pour que tous les hamiltoniens microscopiques commutent. Comme pour chaque cristallite, les tenseurs des différentes paires sont liés par leurs orientations relatives, le système multispin forme un objet qui ne peut être positionné qu'à l'aide de trois angles d'Euler, alors qu'il suffit d'intégrer sur les angles α et β pour définir l'orientation d'une seule paire. L'intégration pour la moyenne de poudre se fait donc sur ces trois angles et l'équation 5.25 n'est alors pas utilisable directement. On se référera donc à [99] où elle est reformulée de manière plus appropriée pour une intégration numérique.

On le devine, extraire des informations de distance pour des systèmes multispins devient très vite inextricable quand le nombre de paire augmente car la courbe dépend pour chaque paire additionnelle de 4 paramètres supplémentaires (la constante D et les trois angles orientant le tenseur par rapport aux autres paires). L'article de J. Schaeffer [99] décrit en détail les expériences REDOR sur des systèmes multispins et il y traite également l'effet de la mobilité des spins. C'est pour résoudre ces difficultés d'orientation que plusieurs variantes ont été proposées. Certaines techniques comme le θ -REDOR [86], MS-REDOR [87], ou l'utilisation des seconds moments [100] essaient d'éliminer la contribution orientationnelle à la courbe REDOR. Dans une autre direction, Griffin [88] utilise le FS-REDOR afin de réduire le système de spin considéré. Je développerai dans la suite cette technique.

5.2 FS-REDOR

Le REDOR trouvant ses limitations pratiques dès que le système de spin dépasse deux paires, l'intérêt de limiter au maximum le nombre de paires intervenant dans une expérience prend tout son sens. L'objectif est de ne manipuler qu'un certain nombre de spins I en utilisant une impulsion sélective fréquemment. Ne seraient impliquées dans le signal que les paires dont le spin I est « touché » par ce pulse.

Comme on peut le constater sur la figure 5.7, la séquence de pulses sur I n'est plus symétrique et possède deux pulses en plus du REDOR classique (fig. 5.3), dont un long sélectif fréquemment. Afin de tracer la fraction FS-REDOR comme pour le REDOR classique, il nous faut

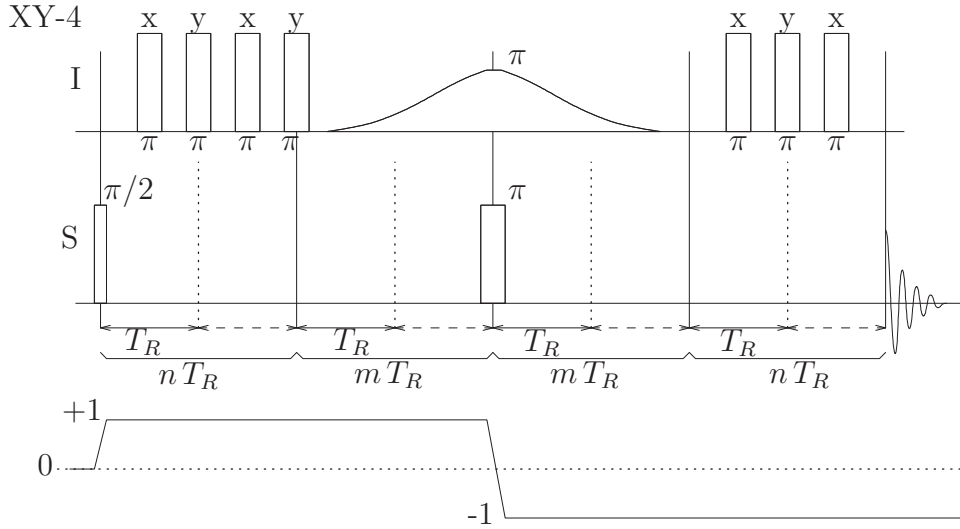


FIG. 5.7 – Séquence de pulses du FS-REDOR. Le déphasage dipolaire intervient durant $2nT_R$. On introduit $2mT_R$ périodes de rotor afin de placer le pulse sélectif long. Aucun déphasage dipolaire n'intervient durant $2mT_R$.

trouver une expérience de référence (S_r) qui refocalise le dipolaire. Nous pouvons imaginer trois configurations pour l'expérience de référence. La première consiste à enlever les pulses « durs » sur I mais pas le pulse sélectif. La seconde consiste à enlever le pulse sélectif et la troisième à enlever tous les pulses sur I. On verra dans la suite que, dans le cas parfait, les références 2 et 3 produisent le même signal. Enfin, les noyaux I non irradiés par le pulse sélectif se comportent comme si la séquence de référence 2 était utilisée.

5.2.1 Description Quantique

On suppose, comme dans le cas précédent, que tous les pulses sont parfaits (y compris celui sélectif). On peut donc appliquer le même raisonnement qu'à la sous section 5.1.1. Après les transformations d'hamiltoniens et dans le cas où $t_1 = T_R/2$, on peut écrire la matrice densité finale sous une forme similaire à l'équation 5.15 :

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(t) &= \left(\hat{H}'_{D_1} \hat{H}'_{D_2} \hat{H}'_{D_2^*} \hat{H}'_{D_1^*} \right)^n \left(\hat{H}'_{J_1} \hat{H}'_{J_1^*} \right) \hat{R}_S^\pi \hat{R}_S^{\pi/2} \hat{\rho}(0) \\ &= \hat{H}'_{eq} \hat{R}_S^{-\pi/2} \hat{\rho}(0) \end{aligned} \quad (5.26)$$

avec les différents hamiltoniens transformés agissant durant les $2n$ périodes de rotor où on met des pulses « hards » :

$$\begin{aligned}\hat{H}'_{D_1} = & - \left[\omega_S \frac{T_R}{2} + \left(\Omega_S \left(\frac{T_R}{2} \right) - \Omega_S(0) \right) \right] \hat{S}_z \\ & + \left[\omega_I \frac{T_R}{2} + \left(\Omega_I \left(\frac{T_R}{2} \right) - \Omega_I(0) \right) \right] \hat{I}_z \\ & - \left[\omega_J \frac{T_R}{2} + \left(\Omega_D \left(\frac{T_R}{2} \right) - \Omega_D(0) \right) \right] 2 \hat{S}_z \hat{I}_z\end{aligned}\quad (5.27)$$

$$\begin{aligned}\hat{H}'_{D_2} = & - \left[\omega_S \frac{T_R}{2} - \left(\Omega_S \left(\frac{T_R}{2} \right) - \Omega_S(0) \right) \right] \hat{S}_z \\ & - \left[\omega_I \frac{T_R}{2} - \left(\Omega_I \left(\frac{T_R}{2} \right) - \Omega_I(0) \right) \right] \hat{I}_z \\ & + \left[\omega_J \frac{T_R}{2} - \left(\Omega_D \left(\frac{T_R}{2} \right) - \Omega_D(0) \right) \right] 2 \hat{S}_z \hat{I}_z\end{aligned}\quad (5.28)$$

$$\begin{aligned}\hat{H}'_{D_1^*} = & \left[\omega_S \frac{T_R}{2} - \left(\Omega_S \left(\frac{T_R}{2} \right) - \Omega_S(0) \right) \right] \hat{S}_z \\ & + \left[\omega_I \frac{T_R}{2} - \left(\Omega_I \left(\frac{T_R}{2} \right) - \Omega_I(0) \right) \right] \hat{I}_z \\ & + \left[\omega_J \frac{T_R}{2} - \left(\Omega_D \left(\frac{T_R}{2} \right) - \Omega_D(0) \right) \right] 2 \hat{S}_z \hat{I}_z\end{aligned}\quad (5.29)$$

$$\begin{aligned}\hat{H}'_{t_2^*} = & \left[\omega_S \frac{T_R}{2} + \left(\Omega_S \left(\frac{T_R}{2} \right) - \Omega_S(0) \right) \right] \hat{S}_z \\ & - \left[\omega_I \frac{T_R}{2} + \left(\Omega_I \left(\frac{T_R}{2} \right) - \Omega_I(0) \right) \right] \hat{I}_z \\ & - \left[\omega_J \frac{T_R}{2} + \left(\Omega_D \left(\frac{T_R}{2} \right) - \Omega_D(0) \right) \right] 2 \hat{S}_z \hat{I}_z\end{aligned}\quad (5.30)$$

et les hamiltoniens régissant le système durant les $2m$ périodes de rotor utilisées pour placer le pulse long sélectif :

$$\hat{H}'_J = [\omega_S m T_R] \hat{S}_z + [\omega_I m T_R] \hat{I}_z + [\omega_J m T_R] 2 \hat{S}_z \hat{I}_z \quad (5.31)$$

$$\hat{H}'_{J^*} = -[\omega_S m T_R] \hat{S}_z - [\omega_I m T_R] \hat{I}_z + [\omega_J m T_R] 2 \hat{S}_z \hat{I}_z \quad (5.32)$$

Ce qui donne

$$\begin{aligned}\hat{H}'_{eq} = & \left(4n \left(\Omega_D \left(\frac{T_R}{2} \right) - \Omega_D(0) \right) + 2m \omega_J T_R \right) 2 \hat{S}_z \hat{I}_z \\ = & \left(4n T_R D \sqrt{2} \sin(2\beta) \sin(\alpha) + 2m \omega_J T_R \right) 2 \hat{S}_z \hat{I}_z\end{aligned}\quad (5.33)$$

Tous les termes dépendant du temps durant $2mT_R$ sont éliminés par le MAS puisque la séquence est entièrement synchronisée sur la période de rotor. Pour l'espèce observée S^p , on en déduit le signal d'écho S_e^p résultant de l'expérience avec irradiation sélective du noyau I_k :

$$S_e^p(2(n+m)T_R) = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \sin(\beta) d\beta \int_0^{2\pi} d\alpha \cos\left(4nT_R D\sqrt{2} \sin(2\beta) \sin(\alpha) + 2\omega_J m T_R\right) \quad (5.34)$$

Dans ce cas d'une seule paire, il est suffisant de ne réaliser l'intégration que sur les deux angles α et β .

Il est simple d'étendre ce calcul à plusieurs paires (intégration sur trois angles d'Euler comme pour l'équation 5.25) et de prendre en compte le couplage J homonucléaire S-S (celui I-I n'intervient pas). Prenons le cas où le noyau S^p subit le couplage J homonucléaire de q spins S et les couplages dipolaires et J hétéronucléaires de j spins I. On trouve :

$$S_e^p(2(n+m)T_R) = \frac{S_{homo}}{8\pi^2} \int d\Omega \prod_{i=1}^j \cos\left[4nT_R D_{S_p-I_i} \sqrt{2} \sin(2\beta_i) \sin(\alpha_i) + 2\pi J_{S_p-I_i} m T_R\right] \quad (5.35)$$

avec

$$S_{homo}(n+m) = \prod_{i=1}^q \cos(2(n+m)\pi J_{S_p-S_i} T_R) \quad (5.36)$$

Les références donnent le signal :

$$S_{r1}^p(2(n+m)T_R) = S_{homo} \prod_{i=1}^j \cos\left[2\pi J_{S_p-I_i} (n+m)T_R\right] \quad (5.37)$$

pour la référence 1 et

$$S_{r2}^p(2(n+m)T_R) = S_{homo} \quad (5.38)$$

pour les références 2 et 3.

Les différentes fractions REDOR R_1^p et R_2^p que l'on peut définir à partir de l'équation 5.21 donnent :

$$R_1^p(2(n+m)T_R) = 1 - \frac{1}{8\pi^2} \times \frac{\int d\Omega \prod_{i=1}^j \cos\left[4nT_R D_{S_p-I_i} \sqrt{2} \sin(2\beta_i) \sin(\alpha_i) + 2\pi J_{S_p-I_i} m T_R\right]}{\prod_{i=1}^j \cos\left[2\pi J_{S_p-I_i} (m+n)T_R\right]} \quad (5.39)$$

$$R_2^p(2(n+m)T_R) = 1 - \frac{1}{8\pi^2} \times \int d\Omega \prod_{i=1}^j \cos\left[4nT_R D_{S_p-I_i} \sqrt{2} \sin(2\beta_i) \sin(\alpha_i) + 2\pi J_{S_p-I_i} m T_R\right] \quad (5.40)$$

Il est intéressant de voir que dans le cas d'une seule paire ($j = 1$) on peut sortir le terme dépendant de J_{SI} de la moyenne de poudre.

$$R_1^p(2(n+m)T_R) = 1 - \frac{\cos(2\pi J_{S_p-I} m T_R)}{\cos\left[2\pi J_{S_p-I}(m+n)T_R\right]} S_{dip}(2nT_R) \quad (5.41)$$

et

$$R_2^p(2(n+m)T_R) = 1 - \cos(2\pi J_{S_p-I} m T_R) S_{dip}(2nT_R) \quad (5.42)$$

avec $S_{dip}(2nT_R)$ défini par l'équation 5.19 ou 5.20 du REDOR classique.

5.2.2 La courbe FS-REDOR expérimentale

La courbe de fraction REDOR n'est pas universelle dans le cas du FS-REDOR puisqu'elle dépend également du couplage J qui peut exister entre les différentes paires sélectionnées dans la fenêtre spectrale irradiée sur I. L'effet du J ne peut être négligé même dans les cas où $D \gg J$ car il intervient durant le temps $2mT_R$ qui peut être très long (plusieurs millisecondes) dans le cas d'un pulse sélectif et donc induire un déphasage important. Les deux types de références ne donnent pas la même allure à la courbe de fraction REDOR : la référence 1 annule l'effet du J en début de courbe ($n = 0$) mais rend la courbe REDOR dépendante de J en fonction de n . Au contraire, les références 2 et 3 donnent une courbe REDOR où l'effet du J est « constant » en fonction de n ce qui modifie la courbe REDOR en particulier à des valeurs non nulles pour $n = 0$. Une illustration expérimentale de ce phénomène est donnée à la figure 5.8. Quand un J suffisant est présent la fraction FS-REDOR 2 ne démarre pas à 0 (quand $n = 0$). En effet elle est soumise à un déphasage dû au couplage J durant $2mT_R$ comme on peut le constater dans l'équation suivante :

$$R_2^p[n = 0] = 1 - \prod_{i=1}^j \cos(2\pi J_{S_p-I_i} m T_R) \quad (5.43)$$

Je vais présenter les différences entre REDOR classique et FS-REDOR à travers les résultats expérimentaux obtenus sur le composé AlPO₄-VPI-5 présenté à la section 3.1. Nous observons ²⁷Al (spin S=5/2) après un écho utilisant des pulses sélectifs qui ne manipulent que la transition centrale et nous déphasons ³¹P (spin I=1/2).

Les expériences de REDOR et FS-REDOR ont été menées sur deux spectromètres 400 MHz (9.4 T). Le premier est un Infinity de chez Chemagnetics à Ames, Iowa (États Unis) et le second est un AVANCE de chez Bruker-Biospin à Lille. Les sondes triple résonance utilisées pour le couple ²⁷Al – ³¹P permettent des vitesses de rotation de 10 kHz à 15 kHz et des pulses 180° sur ³¹P de l'ordre de 8 μ s (62.5 kHz). Les pulses de l'écho sur ²⁷Al correspondent à un champ RF d'environ 5 kHz (pulse 90° entre 15 μ s et 20 μ s typiquement). Dans ces conditions on est sûr de ne manipuler que la transition centrale du site Al₁ ayant un $C_Q = 3.5$ MHz. Les deux autres sites Al₂ et surtout Al₃ ont des C_Q plus faibles (autour de 1 MHz) et sont peut-être manipulés moins « proprement ». Les deux sites Al₂ et Al₃ n'étant pas résolus sur un spectre 1D je ne traiterai dans la suite que le site Al₁.

5.2.2.1 Sélectivité du pulse long

Le site Al₁ possède 4 phosphores plus proches voisins qui se répartissent en 3 résonances (2 \times P₁, 1 \times P₂, 1 \times P₃) séparées de 600 Hz et 900 Hz respectivement pour P₁-P₂ et P₂-P₃. On se référera à la table 3.1 pour les distances et couplages dipolaires entre les différentes espèces.

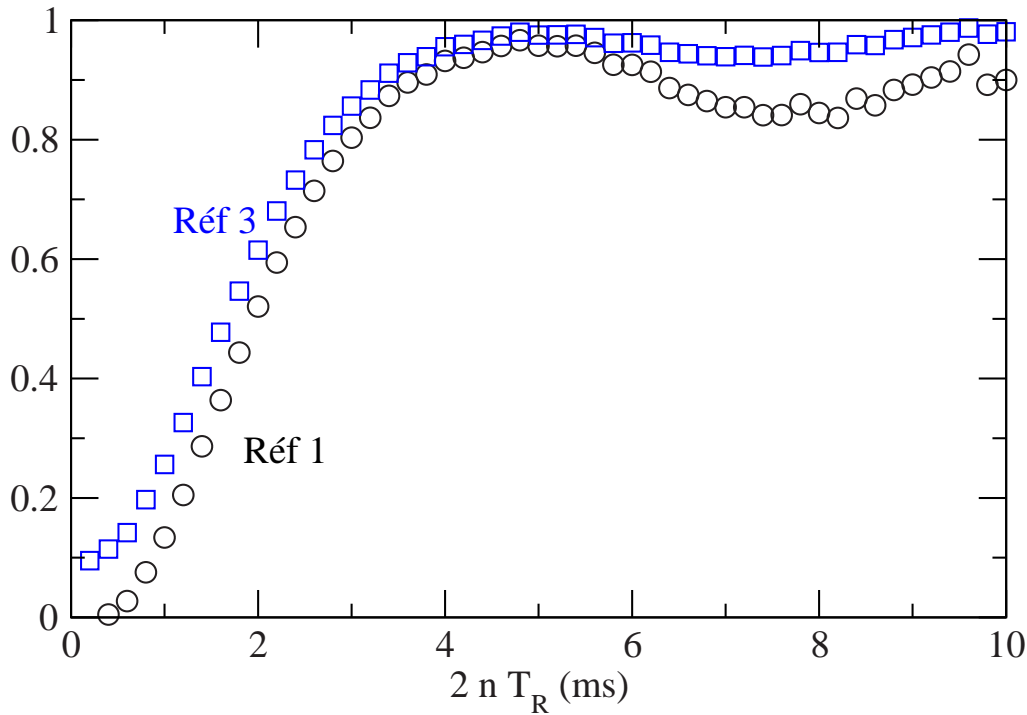
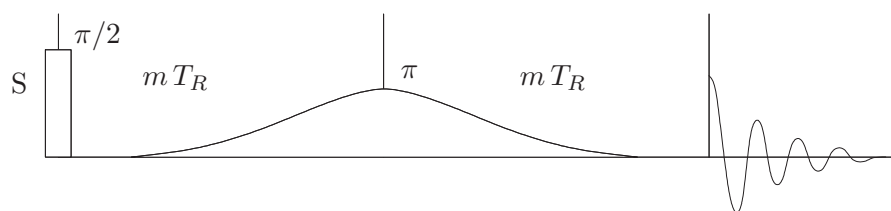


FIG. 5.8 – Effet d'un couplage J fort en FS-REDOR sur VPI-5 en observation Al_1 et déphasage P_1 . La fraction REDOR utilisant la référence 1 part de 0 tandis que celle utilisant la référence 2 ou 3 est décalée.

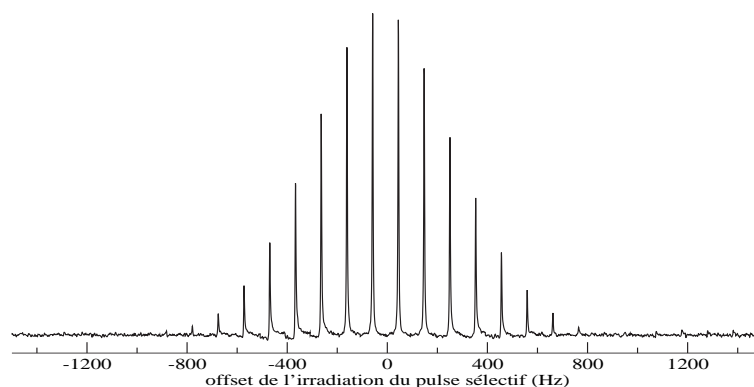
Il est donc particulièrement intéressant d'irradier sélectivement les différentes résonances puisqu'à ce moment l'analyse se réduit à considérer 3 systèmes : deux systèmes à une paire de spins couplés et un système à deux paires.

Quel est le pulse sélectif requis pour une telle expérience? Nous avons mené une analyse préliminaire sur la sélectivité d'un pulse π à l'aide d'une séquence d'écho dont le pulse de refocalisation était sélectif, sur un échantillon liquide de H_3PO_4 . La figure 5.9 montre que l'utilisation d'un pulse gaussien produit une sélectivité gaussienne. Pour nos expériences FS-REDOR nous avons utilisé un pulse gaussien de $4250 \mu s$ tronqué à 10% (ce qui correspond à un pulse dont l'amplitude est décrite par la fonction $\exp(-[\frac{t}{\sigma}]^2)$ avec $\sigma = 1400 \mu s$). Dans une telle expérience le spectre ^{27}Al est atténué par l'effet REDOR quand le pulse sélectif est en résonance sur un phosphore. La figure 5.10 montre une série de spectres ^{27}Al où la fréquence du pulse sélectif de l'expérience FS-REDOR balaye le spectre ^{31}P . Cela confirme le bon choix du pulse.

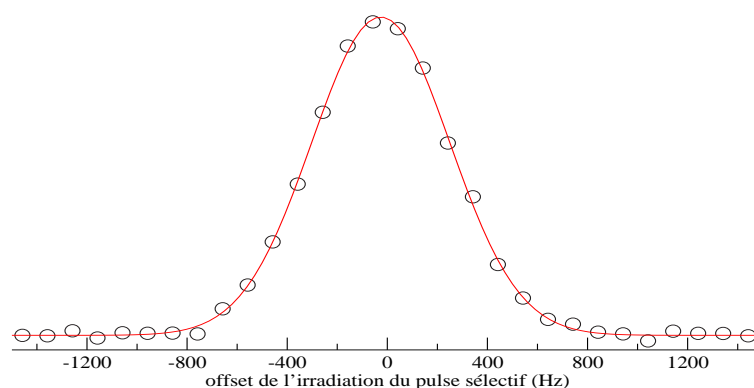
L'optimisation pratique d'une expérience FS-REDOR commence comme pour le REDOR par l'optimisation de l'écho sur le spin S observé, puis par l'optimisation des pulses « durs » sur une séquence REDOR classique. Il suffit ensuite de régler l'amplitude du pulse sélectif pour minimiser le signal de l'expérience FS-REDOR. Une autre manière de régler les pulses « durs » sur I est de maximiser le signal de la référence 2. En effet, des pulses π mal réglés réintroduisent partiellement le dipolaire alors que la théorie montre que pour des pulses parfait ce n'est pas le cas.



(a) séquence de pulse



(b) empilement de spectres



(c) Fit par une gaussienne de l'amplitude intégrée

FIG. 5.9 – Séquence d'écho sélectif permettant d'observer la sélectivité du pulse gaussien (a). Empilement de spectres ^{31}P de H_3PO_4 avec un offset du pulse sélectif ($3920 \mu\text{s}$, $\sigma = 920 \mu\text{s}$) balayant tout le spectre (b). La réponse des spins au pulse sélectif est une gaussienne (c).

5.2.2.2 Comparaison Classique Vs Sélectif

On observe, tant en REDOR classique qu'en FS-REDOR, des déformations des spectres aluminium quand on augmente le déphasage dipolaire. Ces déformations sont dues au couplage qui existe entre les tenseurs quadripolaires et dipolaires. En revanche, l'intensité intégrée des pics n'est pas affectée par ce phénomène. Ce phénomène peut être utilisé pour mesurer les orientations relatives des tenseurs [101]. Comme on peut le vérifier sur la figure 5.11 le déphasage dipolaire est beaucoup plus rapide en REDOR classique qu'en FS-REDOR. Ceci est dû au fait qu'en REDOR classique on voit l'effet de 4 paires simultanément tandis qu'en FS-REDOR on n'en

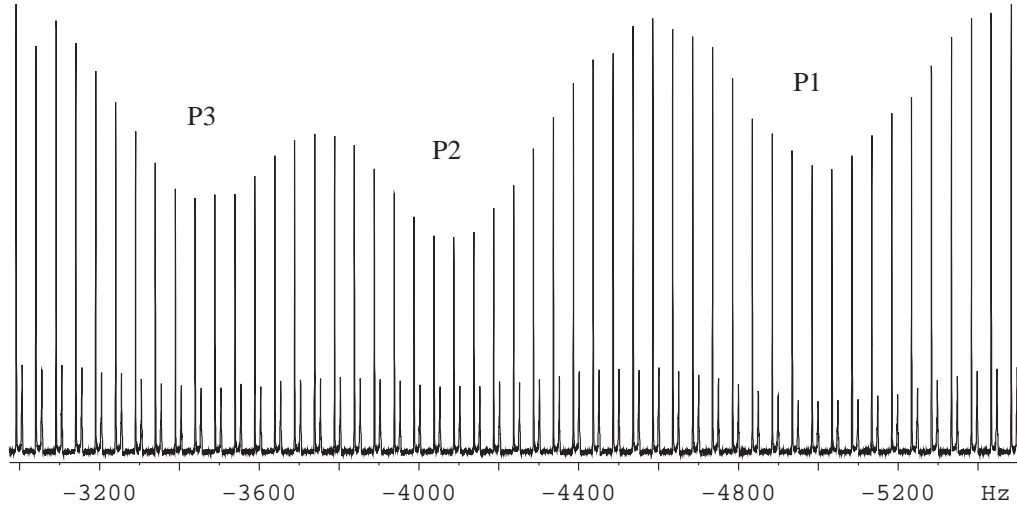


FIG. 5.10 – Manifestation de l’effet REDOR sur VPI-5 lorsque le pulse sélectif est en résonance successivement avec P₁, P₂ et P₃. Les spectres sont enregistrés pour $n = 10$ et une vitesse de rotation de 10 kHz.

voit qu’une.

L’effet du couplage J sur les références 1 et 2 (ou 3) est montré figure 5.8. Pour la paire Al₁-P₃ les deux fractions REDOR sont très similaires car le seul couplage J à considérer est très faible (15 Hz). Au contraire quand le site P₁ est sélectionné le très fort couplage des deux paires (20 et 25 Hz) se remarque sur la fraction REDOR R_3^p pour les faibles temps de déphasage. Afin de vérifier la précision de la mesure de distance par FS-REDOR avec des spins quadripolaires nous avons analysé les courbes correspondant aux paires simples Al₁-P₂ et Al₁-P₃. La mesure du couplage se fait par ajustement du paramètre D dans une simulation. La simulation permet de prendre en compte tous les paramètres expérimentaux importants comme les longueurs des pulses. Les autres paramètres intrinsèques du système comme le CSA_I ou le couplage J peuvent être mesurés séparément sur le spectre ³¹P et par la technique FS-J-RES respectivement. Les simulations ont été réalisées en utilisant PULSAR et SIMPSON [5] en introduisant des pulses de 62.5 kHz sur ³¹P et 5 kHz sur ²⁷Al, un CSA_I = 10 kHz, une vitesse $\nu_R = 10$ kHz et un couplage J_{SI} de 15 Hz. On voit sur la figure 5.12 la très bonne adéquation entre la simulation et l’expérience pour la paire isolée Al₁-P₂, pour laquelle on obtient un couplage dipolaire $D = 410 \pm 10$ Hz, soit une distance de 313 ± 3 pm; ce qui correspond aux données obtenues par rayons X. On remarquera que cette mesure a une barre d’erreur comparable à celle des RX.

La courbe correspondant à Al₁-P₃ est sensiblement identique puisque les distances sont comparables. La courbe Al₁-P₃ présente jusqu’en $2nT_R = 2.5$ ms un bon accord avec la simulation réalisée avec SIMPSON. En revanche, pour les temps longs de déphasage, le système devient un bain de spin ³¹P et non plus une paire isolée. En effet, lorsque l’on analyse la liste des P₃ non premiers voisins de Al₁, on constate que toutes les distances sont alors très similaires (tableau 5.1) et correspondent donc à des constantes dipolaires très proches.

Le logiciel SIMPSON nous a permis de simuler la courbe REDOR pour Al₁-P₃ en nous limitant aux 5 phosphores P₃ les plus proches (voir la table 5.1); la simulation d’un système plus grand prenant en effet un temps trop long. On constate (figure 5.13) que le maximum s’aplatit mais que ce n’est pas encore suffisant pour décrire entièrement la courbe expérimentale.

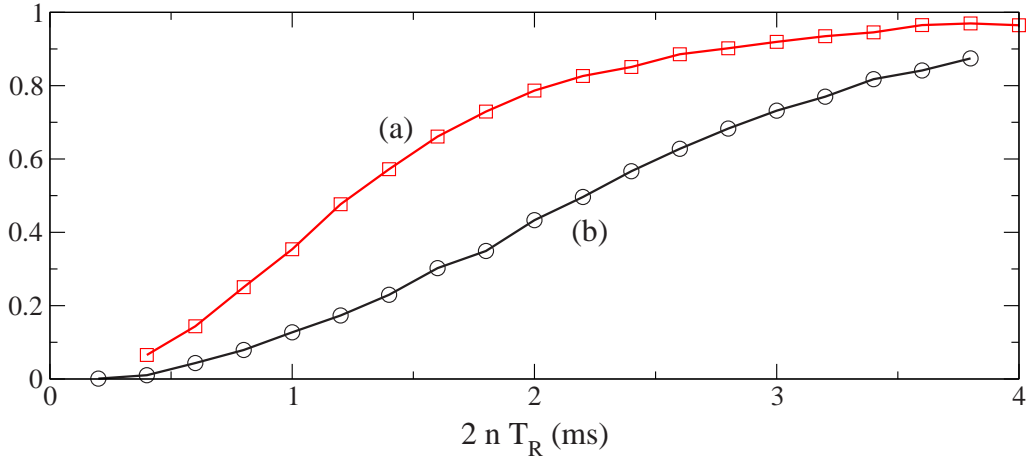


FIG. 5.11 – Fractions REDOR mesurées pour le site Al_1 utilisant le REDOR classique (a) ou le FS-REDOR avec la référence 1 (b).

5.3 Effets des pulses imparfaits

Comme on l'a vu à la section 5.2.1, dans le cas de pulses parfaits toutes les interactions anisotropes sont refocalisées au début de la période d'observation. Cela signifie que le CSA n'a pas d'influence sur le signal intégré correspondant à toutes les bandes de rotation. En revanche les intensités relatives des différentes bandes de rotation varient au cours d'une expérience REDOR et cette information permet de remonter à l'orientation relative des tenseurs dipolaires et de CSA [102]. Il en est de même avec le tenseur quadripolaire au second ordre couplé au tenseur dipolaire. L'intensité intégrée reste constante mais les variations de la forme de raie permettent de remonter à l'orientation relative du tenseur quadripolaire avec celui dipolaire [101].

En réalité, les pulses utilisés sont loin d'être parfaits. Griffin [94] a montré que si les pulses 180° « hards » occupaient une fraction non négligeable de la période de rotor, le dipolaire apparent mesuré expérimentalement (D_{eff}) était relié au dipolaire réel D par le facteur $\kappa = \frac{D_{eff}}{D} = \frac{\cos(\frac{\pi}{2}\varphi)}{1-\varphi^2}$, avec φ la fraction de la période de rotor occupée par les pulses. Dans la suite, nous allons mettre en évidence d'autres effets qui apparaissent en présence d'une forte interaction anisotrope.

Comme dans le cas du FS-J-RES (section 4.4), le CSA_I sur le spin non observé est l'interaction qui pose le plus de problèmes. Nous avons vérifié par simulations qu'un CSA_S même fort sur le spin observé ne change pas significativement le signal intégré REDOR ou FS-REDOR. De même, pour les spins quadripolaires, lorsque l'on se trouve dans l'approximation de spin fictif en utilisant un champ RF suffisamment faible, l'orientation du tenseur quadripolaire n'a pas d'influence. Au contraire, en présence de pulses non parfaits sur le spin I, le CSA_I a un effet non négligeable sur la fraction REDOR comme nous allons le voir dans la suite.

En FS-REDOR on peut distinguer deux sortes de pulses sur le canal non observé : les pulses courts (quelques micro secondes) participant au déphasage REDOR et le pulse sélectif qui peut durer plusieurs millisecondes. Il est évident que le pulse 180° sélectif est très loin d'être parfait. Nous avons déjà eu un aperçu de l'effet du pulse sélectif au chapitre 4. Dans un premier temps, nous n'allons pas considérer ce pulse comme sélectif ; c'est à dire que nous allons utiliser la même durée pour ce pulse que pour les autres. Cette expérience sera dénommée REDOR semi-classique.

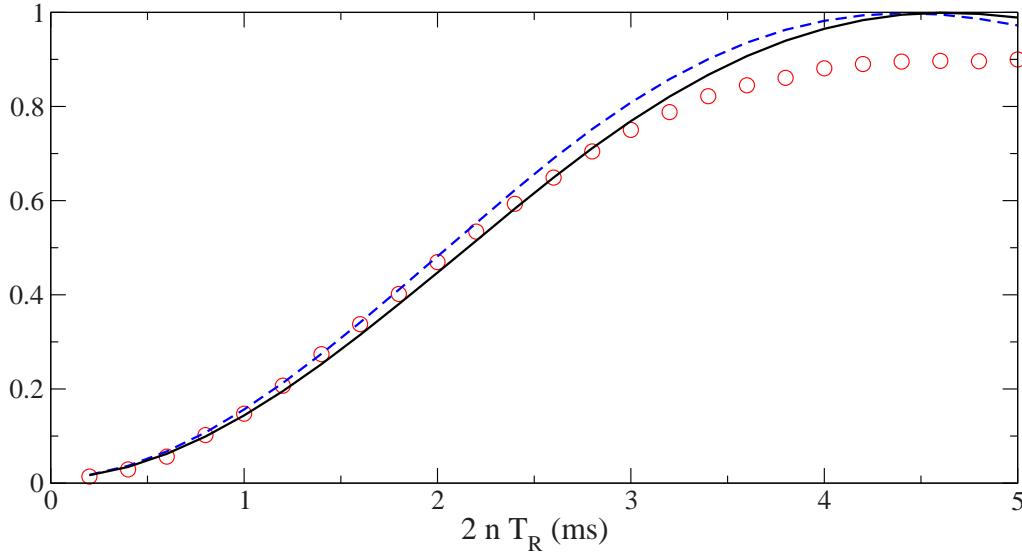


FIG. 5.12 – Estimation de la distance $\text{Al}_1\text{-P}_2$ à partir de la fraction FS-REDOR et de simulations prenant en compte tous les paramètres expérimentaux : HP 62.5 kHz, $8\mu\text{s}$; $C_Q=3.5\text{ MHz}$; $\eta_Q = 0.91$; pulse sélectif $4250\mu\text{s}$ tronqué à 10 % et CSA sur P de 69 ppm (11 kHz) et $\eta_{CS} = 0.6$. La courbe expérimentale FS-REDOR (ronds) est encadrée par les simulations avec $D = 400\text{ Hz}$ (trait continu) et $D = 420\text{ Hz}$ (traits interrompus).

Elle ne diffère du REDOR classique que par le fait qu'elle possède deux pulses supplémentaires sur le spin non observé. Les résultats du REDOR semi-classique seront donc applicables dans une large mesure au REDOR classique.

5.3.1 Paramètres de simulation

Ces simulations ont été effectuées avec SIMPSON [5] sur une séquence de REDOR semi-classique (FS-REDOR non sélectif). Nous avons considéré une paire de spins ($^{27}\text{Al}\text{-}^{31}\text{P}$) couplés par l'interaction dipolaire seule ($D=400\text{ Hz}$), donc sans couplage J . Le spectromètre de référence est un 400 MHz, ce qui correspond à des fréquences de Larmor de 104.309 MHz et 162.071 MHz pour ^{27}Al et ^{31}P respectivement. L'interaction quadripolaire reprend les caractéristiques de Al_1 dans VPI-5 : $C_Q = 3.5\text{ MHz}$, $\eta_Q = 0.91$ et bien sûr $S=5/2$. En plus de l'interaction dipolaire entre ^{27}Al et ^{31}P et de l'interaction quadripolaire sur ^{27}Al , nous avons introduit de l'anisotropie de déplacement chimique sur le spin non observé. Les valeurs sont données selon la convention de HABERLEN [4] qui est utilisée par SIMPSON et donc définies par $\text{CSA}_I = \sigma_{zz} - \sigma_{iso}$. L'asymétrie du tenseur de CSA_I est nulle par défaut. Il est usuel d'exprimer le CSA en ppm, mais nous avons choisi de le faire ici en Hz afin de simplifier les comparaisons avec la vitesse de rotation.

Les valeurs des pulses 180° non parfaits ont été prises égales à celles utilisées expérimentalement :

Canal I ^{31}P : $8\mu\text{s}$ soit un champ RF de 62.5 kHz

Canal S ^{27}Al : $33.333\mu\text{s}$ soit un champ RF de 5 kHz sélectif sur la CT.

La vitesse de rotation a été fixée à 10 kHz et tous les tenseurs sont alignés (α , β et γ nuls pour tous les tenseurs) sauf indication contraire.

paire	Al ₁ -P ₃ (Å)	constante dipolaire (Hz)
1	3.16	400
2	5.97	59
3	6.37	49
4	4.70	42
5	7.05	36
6	7.38	31
7	8.15	23
8	8.18	23
9	9.21	16
10	9.46	15
11	9.94	13

TAB. 5.1 – Liste des P₃ présents à l’intérieur d’une sphère de 10 Å d’après les données cristallographiques de rayons X [44, 45]

5.3.2 Vérification de l’approximation de spin fictif 1/2

Nous avons vérifié que les puissances de pulse sont adéquates pour nous placer dans le domaine où cette approximation est valide. La courbe FS-REDOR est identique en utilisant un noyau quadripolaire avec les paramètres quadripolaires cités précédemment et des pulses sélectifs ou en utilisant un noyau de spin 1/2 (tous les autres paramètres RMN restant identiques). Avec un spin 1/2 nous avons utilisé un champ RF de 62.5 kHz et une longueur de pulse de 8 μ s pour le pulse 180° de la séquence d’écho.

5.3.3 Effet de l’anisotropie du tenseur de déplacement chimique CSA_I

La figure 5.15 montre que le signal REDOR reste très proche de la courbe théorique correspondant à des pulses parfaits tant que le CSA_I reste inférieur à la vitesse de rotation. Les courbes avec un CSA_I de 0 Hz ou 5.3 kHz, qui correspondent à une largeur totale de raie statique de 0 ou 8 kHz respectivement, sont superposées à la courbe théorique. En revanche, la courbe avec un CSA_I de 10.7 kHz (largeur de 16 kHz environ) est déjà sensiblement différente. Au delà, on observe un minimum réduit et une forme très variable selon le CSA_I. Il est donc impossible d’interpréter une courbe REDOR sans simulation dans ces conditions.

5.3.4 Effet de l’orientation du tenseur de déplacement chimique

5.3.4.1 Cas d’un tenseur cylindrique : $\eta_\sigma = 0$

Dans le cas d’un tenseur cylindrique seul l’angle β du tenseur de CSA_I influe sur l’orientation relative des deux tenseurs (dipolaire et CSA_I). Nous avons effectué des simulations en faisant varier β pour une valeur d’anisotropie élevée (CSA_I = 21.5 kHz). On peut constater sur la figure 5.16 que le paramètre β modifie significativement le signal REDOR semi-classique pour les temps longs mais affecte peu la courbe pour les temps inférieurs à la moitié du temps correspondant au premier minimum.

Sur la figure 5.17, on peut voir que l’influence du paramètre β est particulièrement aiguë autour de $\beta = 0$.

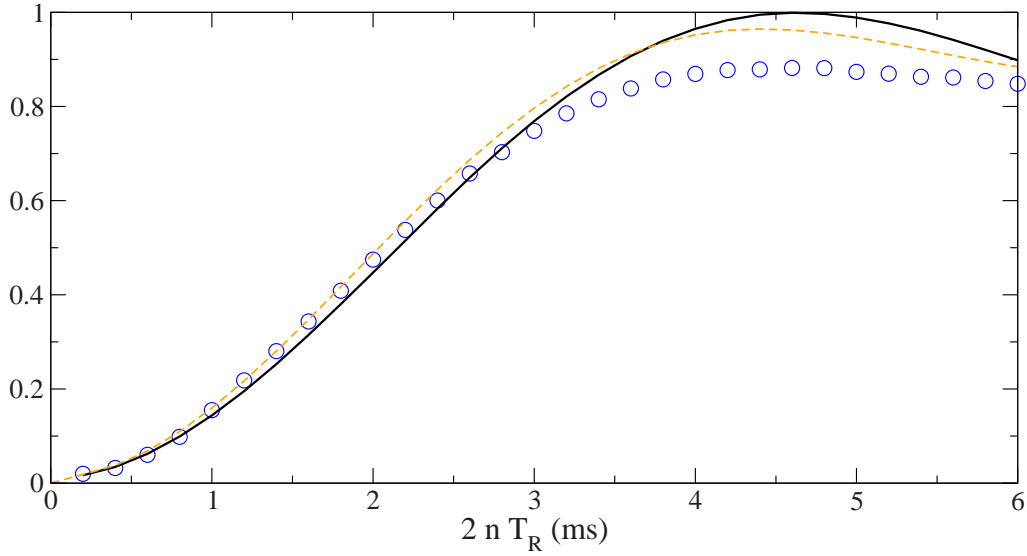


FIG. 5.13 – Estimation de la distance Al_1-P_3 à partir de la fraction FS-REDOR et de simulations prenant en compte tous les paramètres expérimentaux : HP 62.5 kHz, $8\mu s$; $C_Q=3.5$ MHz; $\eta_Q = 0.91$; pulse sélectif $4250\ \mu s$ tronqué à 10 % et CSA sur P de 69 ppm (11 kHz) et $\eta_{CS} = 0.6$. La courbe expérimentale FS-REDOR (ronds) est encadrée par la simulation utilisant le plus proche voisin (trait continu) et celle utilisant les cinq plus proches voisins (traits interrompus). Les couplages dipolaires correspondant sont dans le tableau 5.1.

5.3.4.2 Cas d'un tenseur asymétrique : $\eta_\sigma = 1$

Nous avons pris un tenseur le plus asymétrique possible ($\eta_\sigma = 1$) afin de bien mettre en évidence l'importance des effets de l'asymétrie sur le signal REDOR semi-classique. Dans ce cas, le vecteur dipolaire balaye le plan asymétrique du tenseur de CSA en faisant varier α ($\beta = 90^\circ$ fixé).

La figure 5.18 montre les variations des courbes REDOR semi-classique sous l'influence du paramètre α . On constate que l'effet global est moins important que celui du paramètre β présenté à la figure 5.16. En revanche l'ensemble de la courbe est affectée. La figure 5.19 met en évidence la faible amplitude des variations en différents point de la courbe FS-REDOR.

5.3.5 Effet de la vitesse de rotation

Pour éliminer l'effet du CSA il faut tourner plus vite que l'interaction. La figure 5.20 montre que pour une anisotropie assez forte (10.7 kHz), lorsqu'on tourne suffisamment vite la courbe du signal REDOR semi classique se rapproche de la courbe analytique. En revanche, contrairement au FS-J-RES, on remarque aussi que pour une anisotropie double (21.5 kHz) doubler la vitesse de rotation n'est pas suffisant pour éviter que la courbe ne se dégrade. En effet, il faut également prendre en compte la fraction de période occupée par les pulses. On constate sur la figure 5.21 que doubler l'anisotropie de CSA_I , la vitesse de rotation et le champ RF des pulses constitue un invariant de la courbe signal REDOR semi-classique.

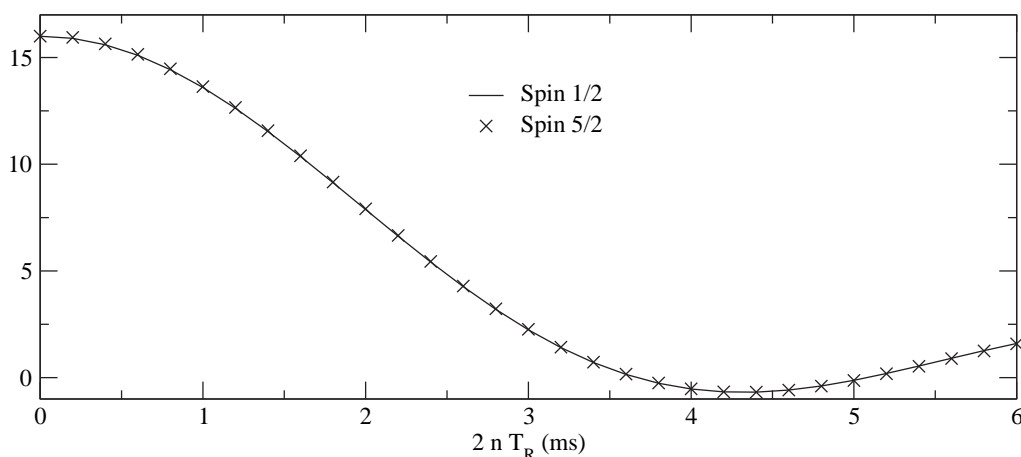


FIG. 5.14 – Vérification de l’approximation de spin fictif sur une séquence de FS-REDOR. L’approximation est bien vérifiée dans le cas d’un C_Q de 3.5 MHz et d’un champ RF de 5 kHz. On a la même courbe en utilisant un spin 1/2 et des pulses 180° de 8 μ s pour un champ RF de 62.5 kHz.

5.3.6 Effet du pulse sélectif

Nous avons considéré jusqu’à présent le REDOR semi-classique (ou FS-REDOR non sélectif). Nous allons voir maintenant quelle est la contribution d’un pulse long sélectif à la dégradation de la courbe FS-REDOR en présence d’un CSA_I fort sur le spin non observé.

Il est remarquable de constater que tant que le CSA_I n’est pas trop important l’effet du pulse sélectif reste très limité (figure 5.22). Même pour un CSA_I de 10.7 kHz pour lequel la courbe commence à s’éloigner de la courbe idéale, l’écart entre FS-REDOR et REDOR semi-classique reste négligeable. En revanche pour les valeurs plus importante d’anisotropie une différence notable apparaît.

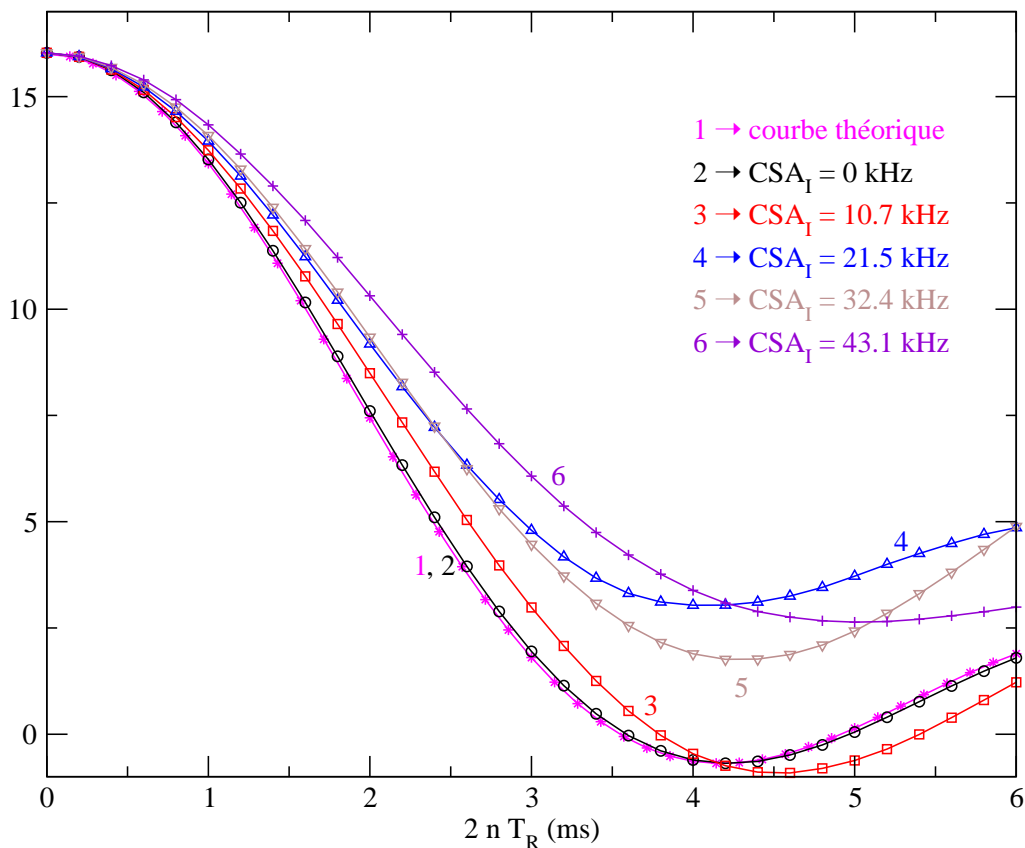
Comme c’était le cas en FS-J-RES on s’aperçoit sur la figure 5.23 que la dégradation de la courbe passe par un maximum quand la longueur du pulse sélectif est égale à période de rotor. Au delà d’une longueur égale à deux fois la période de rotor, l’effet du pulse sélectif ne change plus et toutes les courbes ayant un pulse sélectif supérieur à 200 μ s sont superposées.

5.3.7 REDOR classique

Nous avons vérifié sur quelques cas que les conclusions obtenues sur le REDOR semi-classique sont également applicables au REDOR classique. Les effets sont légèrement atténués en REDOR classique. Cela peut se comprendre de par le fait que le REDOR classique comporte deux pulses en moins pour le même temps de déphasage par rapport au REDOR semi-classique.

5.4 Les limitations

La première limitation est évidemment la sélectivité. Si le spectre I n’est pas suffisamment résolu il sera impossible de réduire le nombre de paires de spin impliquées dans le déphasage. Le domaine d’application du FS-REDOR concerne donc principalement les échantillons cristallisés (les verres étant trop distribués généralement pour donner des spectres résolus).


 FIG. 5.15 – Effet du CSA₁ sur le signal REDOR semi-classique.

La seconde limitation est également liée à la sélectivité. Plus on a besoin d'être sélectif plus le pulse gaussien doit être long. Il peut durer plusieurs millisecondes. Durant ce long laps de temps, l'aimantation observée se trouve dans le plan transverse et est donc soumise à la relaxation en T_2 . Si la relaxation est trop rapide tout le signal disponible s'évanouit. On peut remarquer que le temps utilisé pour le pulse sélectif peut être plus long que le temps d'évolution dipolaire ($2nT_r$) nécessaire à l'obtention d'une courbe REDOR complète (jusqu'au premier maximum). Il est important de préciser de quel temps de relaxation il s'agit. Ce n'est pas le T_2^* , temps de décroissance de la FID. Il s'agit très précisément de la relaxation due à toutes les interactions non refocalisées par la séquence d'écho. Ce temps peut varier avec les conditions expérimentales, en particulier avec la vitesse de rotation ou le découplage des protons. C'est le même problème que pour le FS-J-RES.

Une difficulté supplémentaire peut venir de l'approximation de spin fictif dans le cas où le spin observé est quadripolaire. En effet, si pour des spins $3/2$ ou même $5/2$ soumis à des C_Q moyens ou forts il est assez aisé de ne manipuler que la transition centrale; ceci n'est plus le cas quand le C_Q est très faible ou lorsque la valeur du spin augmente ($S = 7/2$ ou $9/2$).

Les figures 5.24 et 5.25 montrent ce qui se passe lorsque cette approximation devient fautive. On constate que pour un champ RF faible (5 kHz) la fraction REDOR reste quasi-parfaite (figure 5.25) et que le seul effet notable est une réduction de la sensibilité sur la transition centrale lorsque le C_Q diminue. En effet, les pulses ne sont alors plus optimisés pour le chemin $0 \rightarrow +1 \rightarrow -1$ sélectionné par le cyclage de phase. Il ne faut surtout pas envoyer un pulse trop

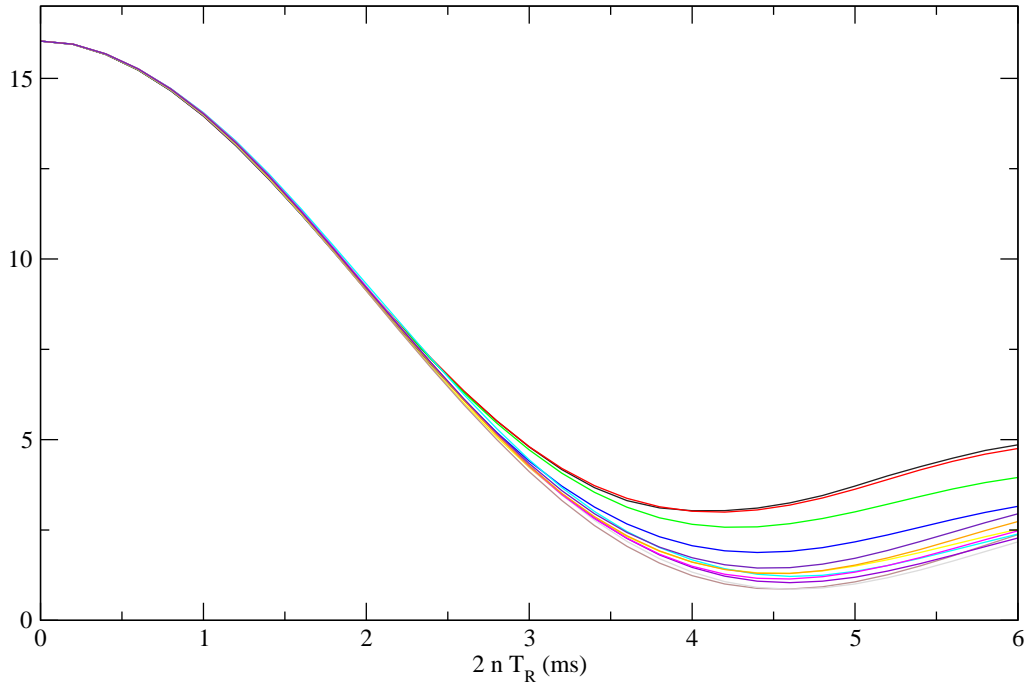


FIG. 5.16 – Effet de l’orientation du tenseur de CSA_I avec $CSA_I = 21.5$ kHz ($\eta_\sigma = 0$) sur le signal REDOR semi-classique. β varie de 0 à 90° .

puissant car alors même le cyclage n’élimine pas tous les transferts indésirables en provenance des transitions satellites (ce qui est par ailleurs exploité dans les expériences de STMAS). Cet effet important est mal compensé par la référence, ce qui conduit à une fraction REDOR très dégradée. En pratique il faut donc employer des champs RF modérés.

Enfin nous avons développé dans la section 5.3 les problèmes qui apparaissent avec l’utilisation de pulses non parfaits.

5.5 Extension à la haute résolution

La méthode donne des résultats probants pour le site Al_1 . En revanche, nous sommes limités par la résolution du spectre ^{27}Al en 1D qui ne permet pas de séparer les sites Al_2 et Al_3 . La solution consiste à faire précéder ou suivre la séquence de déphasage REDOR par une séquence haute résolution type MQMAS, STMAS ou I-STMAS. Cependant, on se retrouve confronté aux problèmes de sensibilité des deux techniques qui se conjuguent. Les combinaisons possibles sont aussi variées qu’en REDOR classique (MQ-FS-REDOR, FS-REDOR-MQMAS, MQ-t1-FS-REDOR). Malheureusement, nous avons été confrontés à des déformations des raies isotropes dans nos tentatives de MQ-FS-REDOR et nous n’avons pas eu le temps de résoudre ce problème.

5.6 Conclusion

Nous avons montré que le FS-REDOR permet des mesures très précises de distances sur des systèmes multispins, ce qui est impossible avec le REDOR classique dans les cas multispins. Pour obtenir des résultats exploitables, il faut cependant se placer dans des conditions expérimentales

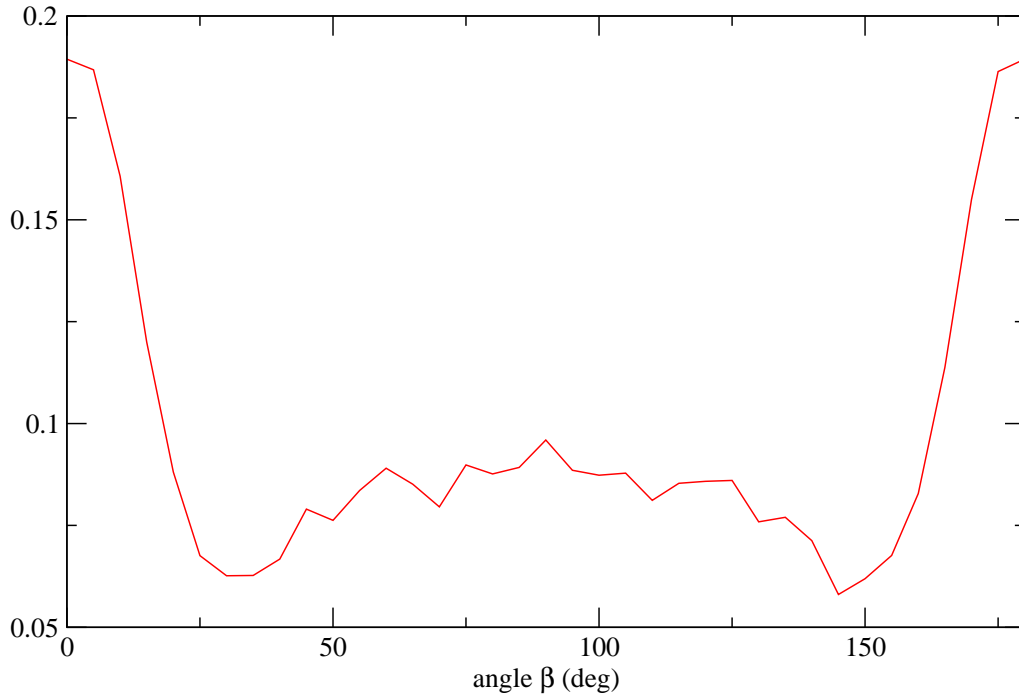


FIG. 5.17 – Effet de l’orientation du tenseur de CSA_I avec $CSA_I = 21.5$ kHz ($\eta_\sigma = 0$) sur le signal REDOR semi-classique pour $2nT_R = 4$ ms en fonction de l’angle β .

adéquates notamment vis-a-vis du CSA_I . L’idéal est de tourner plus vite que cette interaction en gardant un faible taux d’occupation des pulses par rapport à la période de rotation. Cependant les limites technologiques liées aux puissances supportées par les sondes deviennent très vite une contrainte insurmontable. L’utilisation d’un pulse sélectif long ne pose aucun problème tant que la vitesse de rotation est supérieure ou égale au CSA_I ; mais il faut éviter d’utiliser des pulses sélectifs de longueur égale à la période de rotation du rotor.

Dans le cas à une paire il est possible dans le cas idéal (sans effet de CSA_I) d’obtenir une expression avec l’effet du couplage J factorisé. La fraction REDOR peut alors complètement être décrite par une expression analytique. Néanmoins, s’il y a plusieurs paires en jeu ou si les effets de CSA_I ne sont pas négligeables, il est indispensable de réaliser des simulations pour pouvoir prendre en compte tous les effets et extraire la valeur de l’interaction dipolaire des courbes expérimentales. Nous avons vu que dans le cas de l’ $AlPO_4$ -VPI5 la précision atteinte est de l’ordre de celle des expériences de diffraction des rayons X.

Couplé à des techniques de haute résolution des noyaux quadripolaires, le FS-REDOR pourra permettre la mesure de distances caractéristiques dans l’ $AlPO_4$ -VPI5 entre Al_2 et P_3 et Al_3 et P_2 ce qui constituera une preuve directe de l’attribution des résonances des sites Al_2 et Al_3 (autrement que par des considérations de symétrie de l’environnement local).

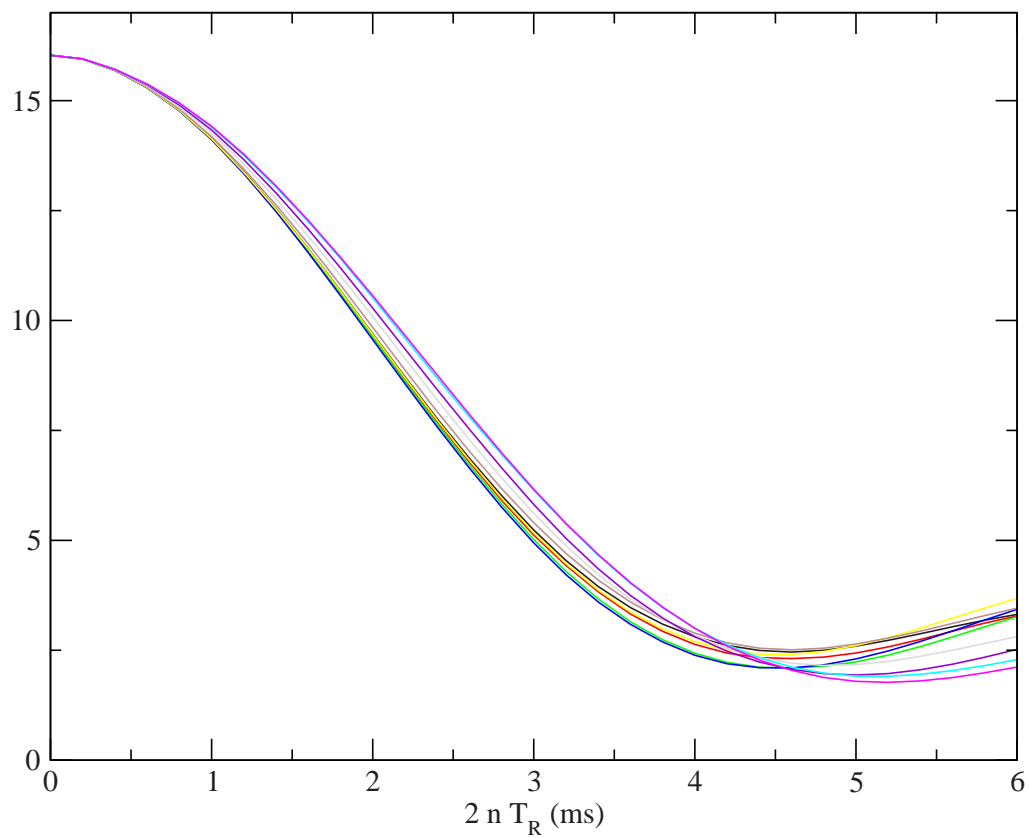


FIG. 5.18 – Effet de l'orientation du tenseur de CSA_I avec $CSA_I = 21.5$ kHz ($\eta_\sigma = 1$) sur le signal REDOR semi-classique. L'angle α varie de 0° à 90° et l'angle β est fixé à 90° .

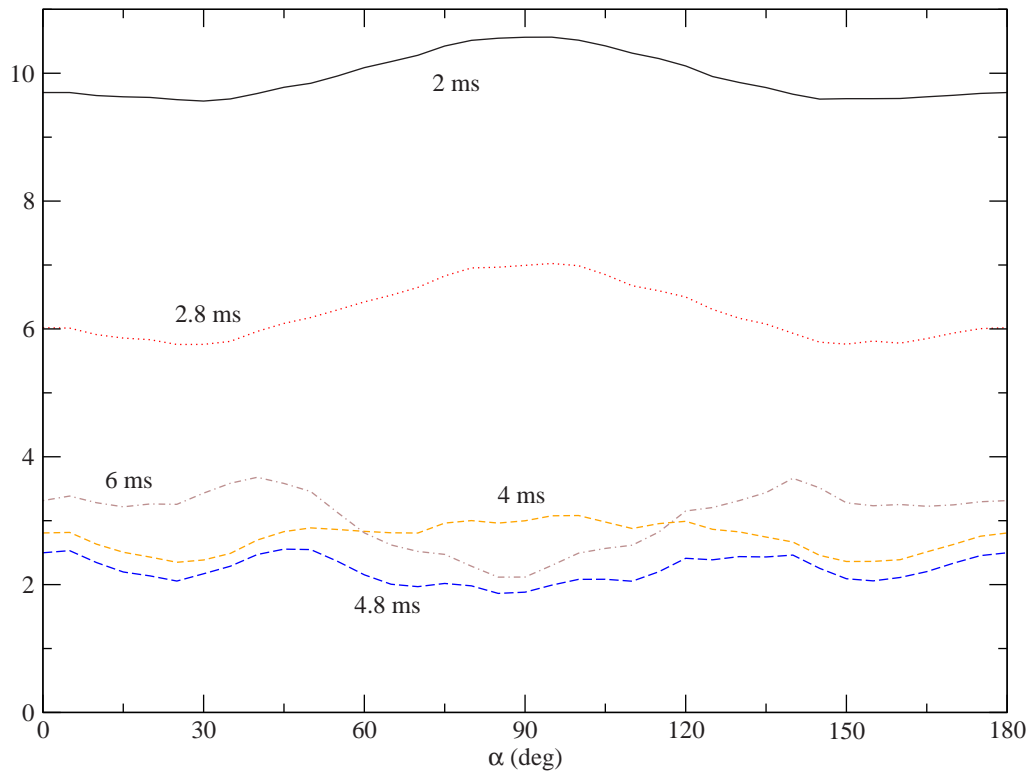


FIG. 5.19 – Effet de l’orientation du tenseur de CSA_I avec $\text{CSA}_I = 21.5 \text{ kHz}$ ($\eta_\sigma = 1$) sur le signal REDOR semi-classique. On a représenté la courbe donnant le signal pris en différents points de la courbe REDOR semi-classique (2, 2.8, 4, 4.8 et 6 ms) en fonction de l’angle α du tenseur de CSA_I . L’angle β est fixé à 90° .

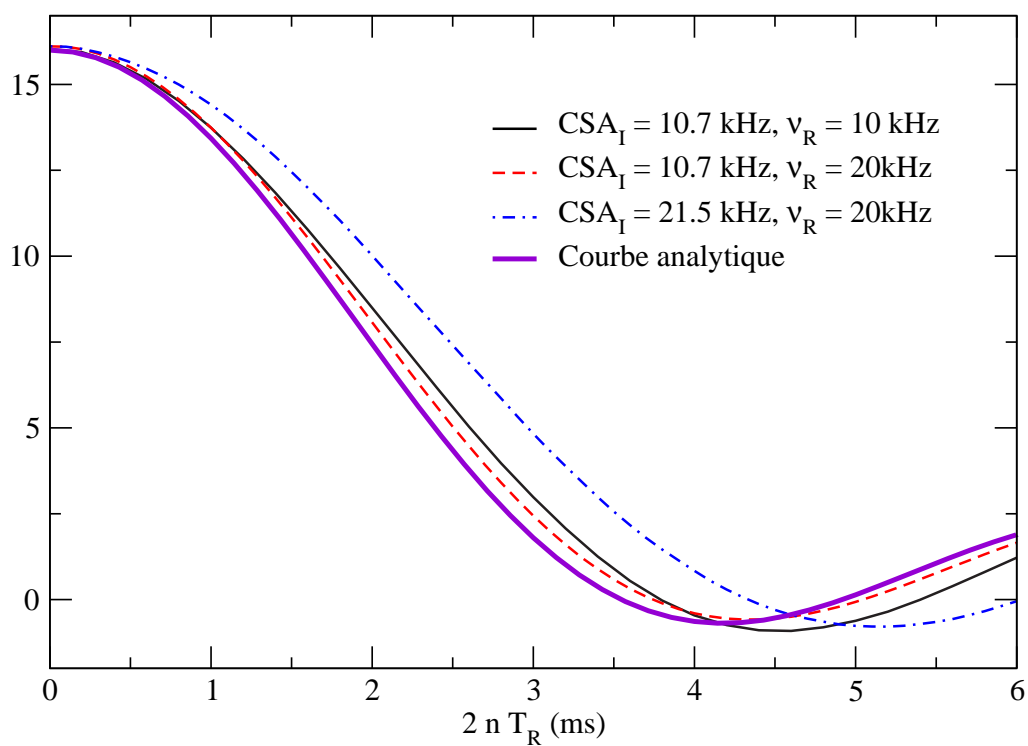


FIG. 5.20 – Courbes du signal REDOR semi-classique en fonction du temps de déphasage avec un CSA_I de 10.7 kHz et 21.5 kHz et des vitesses de rotation de 10 kHz et 20 kHz. On peut les comparer à la courbe analytique obtenue en intégrant numériquement la formule 5.19.

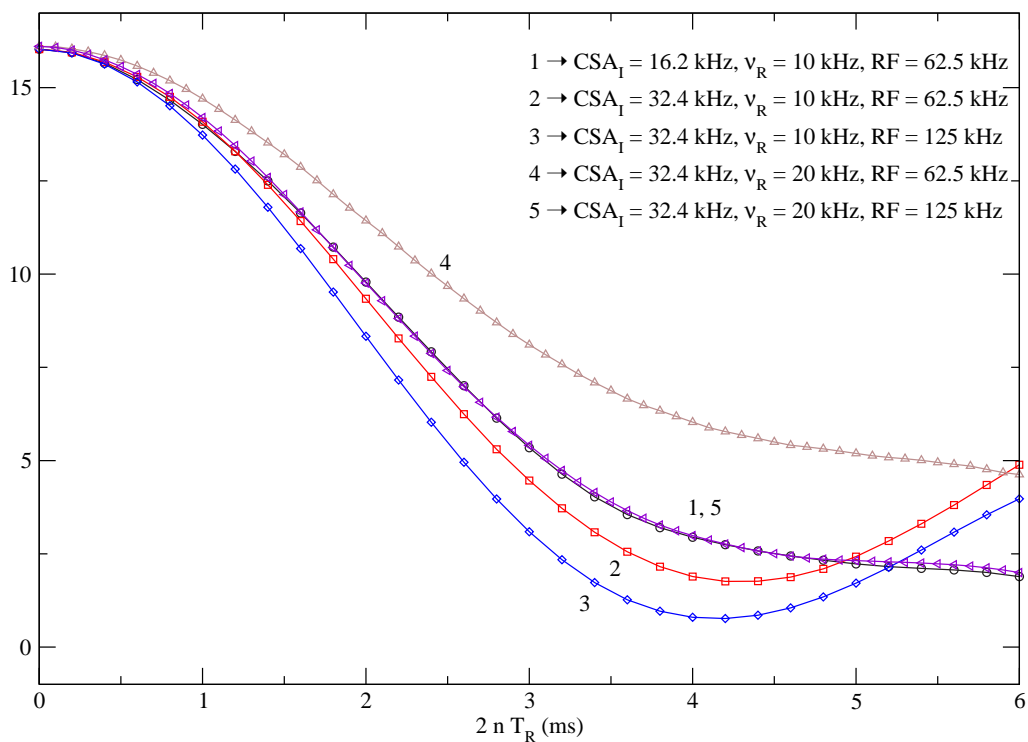


FIG. 5.21 – Courbes du signal REDOR semi-classique en fonction du temps de déphasage avec un CSA_I de 100 ppm soit 16.2 kHz et 200 ppm soit 32.4 kHz, des vitesses de rotation de 10 kHz et 20 kHz et des longueurs de pulse sur le spin non observé de 8 μs (62.5 kHz) et 4 μs (125kHz).

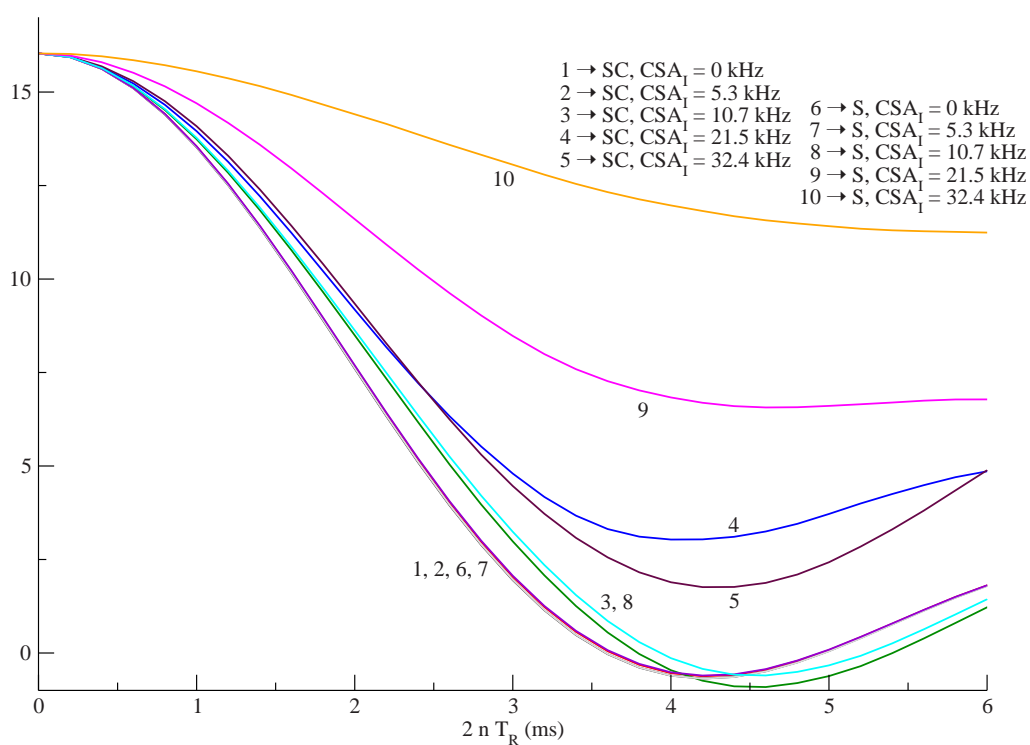


FIG. 5.22 – Étude comparée de FS-REDOR avec, au milieu, un pulse 180° sélectif de $4250 \mu s$ (S) ou de $8 \mu s$ (SC) pour des valeurs de CSA_1 de 0 kHz, 5.3 kHz, 10.7 kHz et 21.5 kHz.

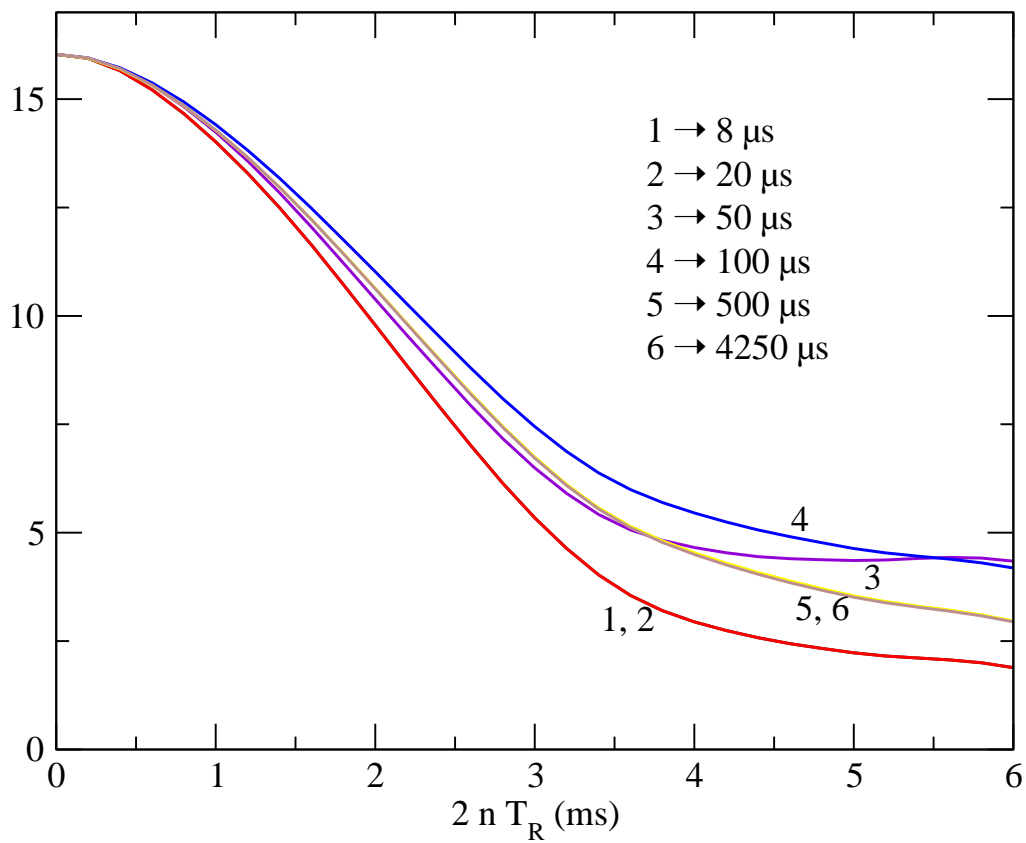


FIG. 5.23 – Effet de la longueur du pulse sélectif sur la courbe signal FS-REDOR en présence d'un $CSA_I = 16.2$ kHz.

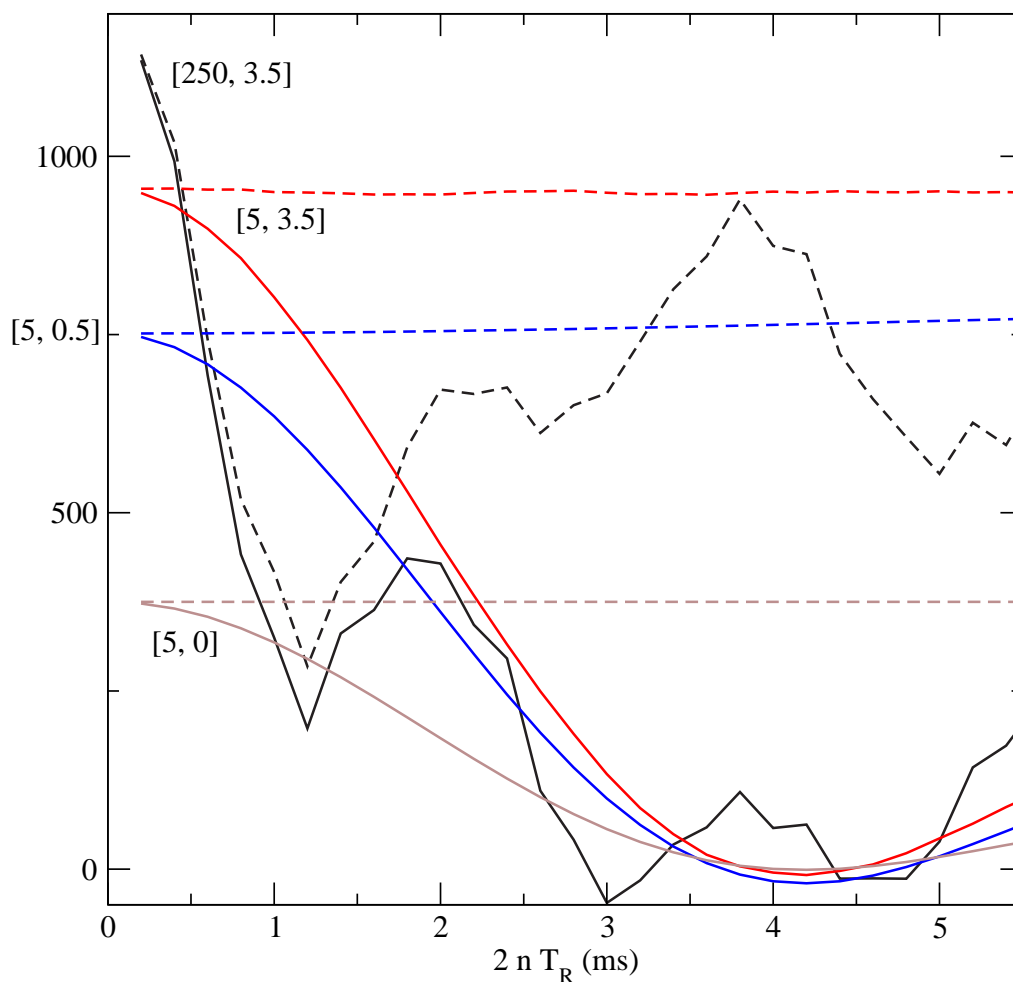


FIG. 5.24 – Simulations REDOR « classique » pour l'expérience Signal (trait continu) et Référence (traits interrompus) montrant l'effet de l'emploi de pulses forts (250 kHz) ou faibles (5 kHz) sur le noyau quadripolaire en présence de C_Q fort (3.5 MHz), faible (0.5 MHz) ou nul. Les courbes sont repérées par les paires [RF (kHz), C_Q (MHz)]. L'échelle est normalisée à 1000 lorsque la manipulation de la transition centrale est parfaite. Les simulations réalisées avec PULSAR ont les paramètres fixes suivants : spin $S = 5/2$, $\nu_S = 104$ MHz, spin $I = 1/2$, $\nu_I = 162$ MHz, couplage dipolaire $D = 400$ Hz, $\nu_R = 10$ kHz. Le cyclage de phase suit le chemin de cohérence $0 \rightarrow +1 \rightarrow -1$. Les pulses sur I sont supposés parfaits pour l'expérience signal.

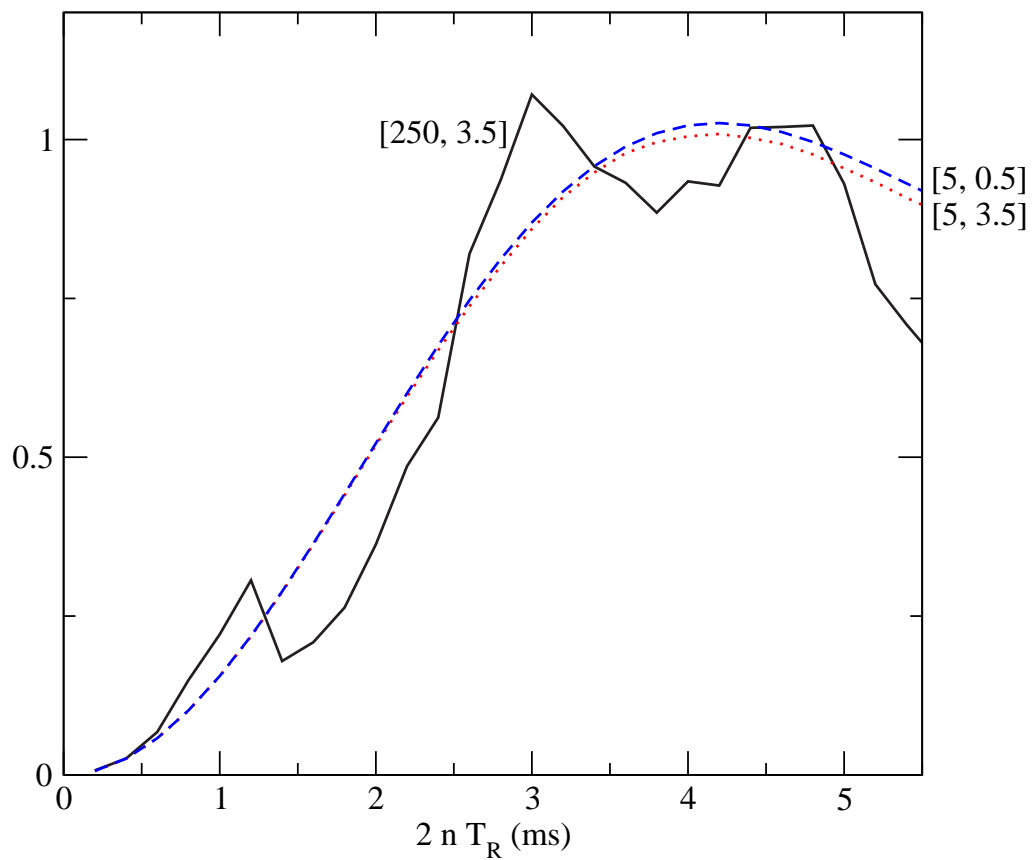


FIG. 5.25 – Fraction REDOR correspondant aux simulations de la figure 5.24. C_Q fort (3.5 MHz) ou faible (0.5 MHz) et champ RF fort (250 kHz) ou faible (5 kHz). Les courbes sont repérées par les paires [RF (kHz), C_Q (MHz)]. Les paramètres de simulation sont donnés à la figure 5.24.

Annexe A

Mécanique quantique et outils mathématiques

A.1 La matrice densité

L'évolution du système quantique dans l'état $|\psi\rangle$ est régie par l'équation de Schrödinger pour l'hamiltonien du système H :

$$i\hbar \frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad (\text{A.1})$$

La matrice densité est définie par

$$\hat{\rho}(t) = \sum_{\psi} P(\psi) |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| \quad (\text{A.2})$$

avec $P(\psi)$ la probabilité d'avoir le système décrit par la fonction d'état $|\psi(t)\rangle$ (On utilise généralement la statistique de Boltzmann). L'évolution de $\hat{\rho}(t)$ est déterminée par l'équation de Liouville von Neumann

$$\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = -i [\hat{H}, \hat{\rho}] \quad (\text{A.3})$$

qui est dérivée de l'équation de Schrödinger. La solution formelle de cette équation est :

$$\hat{\rho}(t) = \hat{T} e^{-i \int_0^t \hat{H}(t') dt'} \hat{\rho}(0) e^{i \int_0^t \hat{H}(t') dt'} \quad (\text{A.4})$$

où \hat{T} est l'opérateur de Dyson qui garantit l'ordonnancement de l'opérateur $\hat{H}(t)$ lorsqu'il ne commute pas à tout moment, et $\hat{\rho}(0)$ est la matrice densité à l'instant $t = 0$. Pour information, $e^{i \int_0^t \hat{H}(t') dt'}$ se développe de la manière suivante :

$$e^{i \int_0^t \hat{H}(t') dt'} = \prod_{n=0}^{n=t/\Delta t} e^{i \hat{H}(t_n) \Delta t} \quad (\text{A.5})$$

$\lim \Delta t \rightarrow 0$

L'opérateur de Dyson assure que les termes $e^{i \hat{H}(t_n) \Delta t}$ sont disposés dans l'ordre strictement chronologique.

On peut voir dans l'équation A.2 la nature de la matrice densité. Il s'agit d'un mélange statistique d'états quantiques. La matrice densité tient son nom de sa représentation matricielle

généralement dans la base propre des fonctions d'états quantiques $|i\rangle$. Les éléments de la matrice sont classés par niveau de quanta. Les éléments (i,j) ($\langle i|\rho|j\rangle$) à n quanta sont tels que $i - j = n$. Les éléments diagonaux $\langle i|\rho|i\rangle$ correspondent aux populations des différents niveaux d'énergie i , ce sont des éléments à 0 quanta. Les éléments non diagonaux (i,j) sont appelés cohérences car ils décrivent une superposition statistique (entre différents systèmes et non une superposition d'états quantiques définissant l'état d'un système) cohérente des états $|i\rangle$ et $|j\rangle$.

A.2 Les super-opérateurs

Je vais introduire ici le super-opérateur \hat{H} qui agit sur $\hat{\rho}$. Il s'agit simplement d'une convention d'écriture qui nous sera très utile dans la suite.

$$\hat{H}\hat{\rho}(t) = e^{-i \int_0^t \hat{H}(t') dt'} \hat{\rho}(0) e^{i \int_0^t \hat{H}(t') dt'} \quad (\text{A.6})$$

Dans le cas d'un hamiltonien indépendant du temps on a :

$$\hat{H}\hat{\rho}(t) = e^{-i \hat{H} t} \hat{\rho}(0) e^{i \hat{H} t} \quad (\text{A.7})$$

A.3 La matrice densité à l'équilibre

La matrice densité à l'équilibre d'un spin S soumis à l'hamiltonien \hat{H} est :

$$\hat{\rho}_{eq} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\hat{H}}{kT}} \quad (\text{A.8})$$

avec Z fonction de partition qui assure que $\text{Tr}(\hat{\rho}_{eq}) = 1$ soit $Z = \text{Tr}(e^{-\frac{\hat{H}}{kT}})$. Dans le cas présent $\hat{H} = -\gamma_I \hbar \hat{I}_z B_0 = -\hbar \omega_0 \hat{I}_z$. Dans le domaine de température usuel, on peut utiliser le développement limité de l'exponentielle à l'ordre 1 dans l'équation A.8 :

$$\hat{\rho}_{eq} \simeq \frac{1}{Z} (1 + \hbar \omega_0 \hat{I}_z) \quad (\text{A.9})$$

Mais on utilise en général la matrice densité réduite $\frac{\hbar \omega_0 \hat{I}_z}{Z}$. Il est même courant de ne considérer que I_z dans les systèmes à un noyau car le terme $\frac{\hbar \omega_0}{Z}$ peut être mis en facteur. La matrice densité à l'équilibre est donc diagonale puisque I_z l'est.

Annexe B

Les tenseurs sphériques irréductibles

B.1 Définition et rotation

Étant donné le nombre de changements de référentiels nécessaires lorsque l'échantillon est en rotation (3 en DOR), les calculs deviennent très fastidieux en notation cartésienne. Un tenseur ayant 9 composantes dans une base cartésienne il peut être décomposé en 9 composantes sphériques notées $V_{k,q}$ où l'indice k est caractéristique d'un niveau de symétrie et l'indice q varie de $-k$ à k . Le passage de la notation cartésienne à la notation sphérique pour un tenseur d'ordre 2 se fait grâce aux relations des équations B.1-B.6.

$$A_{0,0} = -(1/\sqrt{3})[A_{xx} + A_{yy} + A_{zz}] \quad (\text{B.1})$$

$$A_{1,0} = -(i/\sqrt{2})[A_{xy} + A_{yx}] \quad (\text{B.2})$$

$$A_{1,\pm 1} = -(1/2)[A_{zx} - A_{xz} \pm i(A_{zy} - A_{yz})] \quad (\text{B.3})$$

$$A_{2,0} = (1/\sqrt{6})[3A_{zz} - (A_{xx} + A_{yy} + A_{zz})] \quad (\text{B.4})$$

$$A_{2,\pm 1} = \mp(1/2)[A_{xz} + A_{zx} \pm i(A_{yz} - A_{zy})] \quad (\text{B.5})$$

$$A_{2,\pm 2} = (1/2)[A_{xx} - A_{yy} \pm i(A_{xy} - A_{yx})] \quad (\text{B.6})$$

L'avantage de la notation en tenseur sphérique est le suivant : pour un changement de référentiel selon les angles d'Euler (définis selon la convention de Rose [103]), un élément se transforme en une combinaison linéaire d'éléments de même niveau de symétrie k :

$$\begin{aligned} V_{k,q}^{new} &= R^{-1}(\alpha, \beta, \gamma) V_{k,q}^{old} R(\alpha, \beta, \gamma) \\ &= \sum_{q'} D_{q',q}^k(\alpha, \beta, \gamma) V_{k,q'}^{old} \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

où $D_{q',q}^k(\alpha, \beta, \gamma)$ sont les éléments de matrice de Wigner définis par

$$D_{q',q}^k(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-iq'\alpha} d_{q',q}^k(\beta) e^{-iq\gamma}$$

avec $d_{q',q}^k(\beta)$ les éléments de la matrice réduite de Wigner dont on trouvera les éléments pour $k = 2$ au tableau B.1.

Par exemple, pour exprimer un tenseur connu dans son SAP (où seuls les éléments $V_{0,0}$, $V_{2,0}$ et $V_{2,\pm 2}$ issus des éléments non diagonaux sont non nuls) dans le référentiel du laboratoire en MAS, il faut faire deux changements de référentiel : le premier entre le SAP et le référentiel du

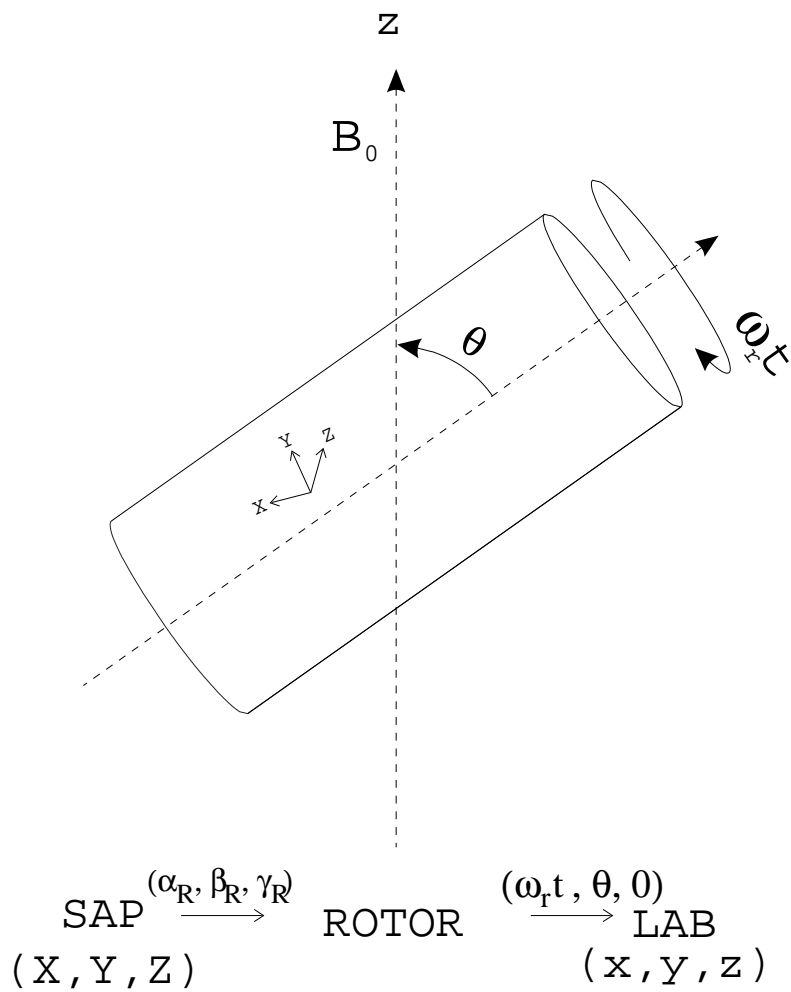


FIG. B.1 – Représentation d’une expérience MAS montrant les différents changements de référentiels.

q'	2	1	q 0	-1	-2
2	$\left(\frac{1+\cos\beta}{2}\right)^2$	$-\frac{1+\cos\beta}{2}\sin\beta$	$\sqrt{\frac{3}{8}}\sin^2\beta$	$-\frac{1-\cos\beta}{2}\sin\beta$	$\left(\frac{1-\cos\beta}{2}\right)^2$
1	$\frac{1+\cos\beta}{2}\sin\beta$	$\cos^2\beta - \frac{1-\cos\beta}{2}$	$-\sqrt{\frac{3}{8}}\sin 2\beta$	$\frac{1+\cos\beta}{2} - \cos^2\beta$	$-\frac{1-\cos\beta}{2}\sin\beta$
0	$\sqrt{\frac{3}{8}}\sin^2\beta$	$\sqrt{\frac{3}{8}}\sin 2\beta$	$\frac{3\cos^2\beta-1}{2}$	$-\sqrt{\frac{3}{8}}\sin 2\beta$	$\sqrt{\frac{3}{8}}\sin^2\beta$
-1	$\frac{1-\cos\beta}{2}\sin\beta$	$\frac{1+\cos\beta}{2} - \cos^2\beta$	$\sqrt{\frac{3}{8}}\sin 2\beta$	$\cos^2\beta - \frac{1-\cos\beta}{2}$	$-\frac{1+\cos\beta}{2}\sin\beta$
-2	$\left(\frac{1-\cos\beta}{2}\right)^2$	$\frac{1-\cos\beta}{2}\sin\beta$	$\sqrt{\frac{3}{8}}\sin^2\beta$	$\frac{1+\cos\beta}{2}\sin\beta$	$\left(\frac{1+\cos\beta}{2}\right)^2$

 TAB. B.1 – Éléments $d_{q',q}^2(\beta)$ de la matrice de rotation réduite de Wigner.

rotor ($R(\alpha_R, \beta_R, \gamma_R)$) puis passer dans le référentiel du laboratoire ($R(\omega_r t, \theta_M, 0)$). Cela s'écrit simplement

$$V_{k,0}^{Labo} = \sum_{q'=-k}^k D_{q',0}^k(\omega_r t, \theta_M, 0) V_{k,q'}^{rotor} = \sum_{q'=-k}^k D_{q',0}^k(\omega_r t, \theta_M, 0) \sum_{q''=-k}^k D_{q'',q'}^k(\alpha_R, \beta_R, \gamma_R) V_{k,q''}^{SAP}$$

qui se simplifie encore dans le cas d'un tenseur dipolaire puisqu'alors seul le terme $V_{2,0}^{SAP}$ est non nul. Cela donne alors pour le terme $V_{2,0}^{Labo}$:

$$V_{2,0}^{Labo} = \sum_{q'=-k}^k D_{q',0}^2(\omega_r t, \theta_M, 0) D_{0,q'}^2(\alpha_R, \beta_R, \gamma_R) V_{2,0}^{SAP}$$

B.2 Représentation tensorielle des opérateurs de spins

Les interactions anisotropes en RMN se présentent toutes sous la forme :

$$\hat{H} = C \mathbf{I} \bar{\mathbf{R}} \mathbf{J} \quad (\text{B.8})$$

où C est la constante de l'interaction, $\bar{\mathbf{R}}$ le tenseur spatial de l'interaction, \mathbf{I} est lié aux opérateurs de spin et \mathbf{J} est soit le même opérateur de spin (interaction quadripolaire : équation 1.18) soit un opérateur de spin différent (interaction dipolaire : équation 1.15), soit un vecteur classique (interaction de déplacement chimique : équation 1.6). L'équation B.8 peut se mettre sous la forme d'un produit scalaire de tenseurs :

$$\hat{H} = C \sum_{i,j=1}^3 R_{ij} T_{ij}$$

avec $T_{ij} = I_i J_j$.

Enfin on peut représenter l'interaction sous forme de tenseurs sphériques irréductibles en utilisant les relations B.1-B.6 :

$$\hat{H} = C \sum_{k=0}^2 \sum_{q=-k}^k (-1)^q R_{k,-q} T_{k,q}$$

On peut appliquer les rotations présentées à la section précédente soit à la partie spatiale ($R_{k,q}$) soit à la partie opérateur de spin.

Annexe C

Fichier de simulation FS-J-RES avec SIMPSON

Exemple de fichier d'entrée pour SIMPSON pour la simulation d'une expérience FS-J-RES en changeant plusieurs paramètres.

```
# The FS-JRES experiment

spinsys {
  channels 27Al 31P
  nuclei   27Al 31P 31P 31P
  shift    2 0 0 0 0 0 0
  shift    3 0 0 0 0 0 0
  shift    4 0 0 0 0 0 0
# dipole   1 2 -400 0 0 0
  jcoupling 1 2 15 0 0 0 0 0
# dipole   1 3 -345 0 85.65 0
  jcoupling 1 3 25 0 0 0 0 0
  jcoupling 1 4 25 0 0 0 0 0
# quadrupole 1 2 3.5e6 0.91 0 0 0
# shift    3 0p -42p 0.9 0 0 0
}

par {
  proton_frequency 400e6
  spin_rate        10000.0
  variable pas     1
  sw               spin_rate/pas
  np              40
  crystal_file     rep168
  gamma_angles    15
  start_operator   I1c
  detect_operator  I1c
  verbose         0100
  variable rfAl    62500.0
  variable rfP     62500.0
}
```



```

variable tPlong  8.0
variable m       10
variable sigma   1400
variable Npas    100
use_cluster     0
}

proc pulseq {} {
  global par

  maxdt 3.0
  set tA180 [expr 0.5e6/3./$par(rfA1)]
  set tA190 [expr 0.]
  set rflong [expr 0.5e6/$par(tPlong)]
  set tP12 [expr abs(($par(tPlong)-$tA180)/2.)]
  set tr2 [expr 1e6/$par(spin_rate)]
  if { $tA180 < $par(tPlong) } {
    set tr1 [expr $par(m)*1e6/$par(spin_rate)-($par(tPlong))/2.]
  } else {
    set tr1 [expr $par(m)*1e6/$par(spin_rate)-($tA180)/2.]
  }

  reset [expr 1e6/$par(spin_rate)-($tA190)/2.]
  delay [expr $par(pas)*1e6/$par(spin_rate)]
  store 1
  reset
  delay [expr 1e6/$par(spin_rate)-($tA190)/2.]
  store 3

  reset [expr 1.0e6/$par(spin_rate)+($tA190)/2.]
  delay $tr1
  set rflong [calc_G_amp $par(Npas) $par(sigma) $par(tPlong) $tA180]
  gaussian $par(Npas) $par(sigma) $rflong $par(tPlong) $par(rfA1) $tA180
# si on veut un pulse rectangulaire commenter les deux lignes ci-dessus et
# décommenter celle ci dessous
# rect $tA180 $par(tPlong) rflong rfA1
  delay $tr1
  store 2

  reset
  delay [expr $par(m)*1e6/$par(spin_rate)-($tA190+$tA180)/2.]
  pulse $tA180 $par(rfA1) x 0 x
  delay [expr $par(m)*1e6/$par(spin_rate)-($tA180)/2.]
  acq

  for {set i 1} {$i < $par(np)} {incr i} {

```

```

    reset
    prop 3
    delay [expr $par(pas)*($i-1)*$tr2]
    prop 2
    delay [expr $par(pas)*($i-1)*$tr2+$tr2]
    acq
}
}

#fonction générant un pulse rectangulaire
proc rect {tA1180 tPlong rflong rfA1 } {
    set tP12 [expr abs(($tPlong-$tA1180)/2.)]
    if { $tA1180 < $par(tPlong)} {
        pulse $tP12 0 x $rflong x
        pulse $tA1180 $par(rfA1) x $rflong x
        pulse $tP12 0 x $rflong x
    } else {
        pulse $tP12 $par(rfA1) x 0 x
        pulse $par(tPlong) $par(rfA1) x $rflong x
        pulse $tP12 $par(rfA1) x 0 x
    }
}

proc f {t g a} {
    return [expr exp(-($t/$g)*($t/$g))*$a]
}

# fonction qui calcule l'amplitude pour avoir un 180° gaussien
proc calc_G_amp {Npas sigma lgI lgS} {
    set pas [expr $lgI/$Npas]
    set sum 0

    for {set i 0} {$i<$Npas} {incr i} {
        set ampli [f [expr ($i-$Npas/2.0+0.5)*$pas] $sigma 1]
        set sum [expr $sum + $pas*$ampli]
    }

    return [expr 0.5e6/$sum]
}

#fonction générant un pulse gaussien
proc gaussian {Npas sigma ampI lgI ampS lgS} {

    set pas [expr $lgI/$Npas]

    if {($lgI<$lgS)} {

```

```

pulse [expr ($lgS-$lgI)/2.] $ampS x 0 x
for {set i 0} {$i<$Npas} {incr i} {
    set ampli [f [expr ($i-$Npas/2.0+0.5)*$pas] $sigma $ampI]
    pulse $pas $ampS x $ampli x
}
pulse [expr ($lgS-$lgI)/2.] $ampS x 0 x
} else {
for { set i 0} {$i<$Npas} {incr i} {
    set ampli [f ($i-$Npas/2.0+0.5)*$pas $sigma $ampI]
    if {( ($i+1-$Npas/2)*$pas<=-$lgS/2) || ($lgS/2<=($i-$Npas/2)*$pas) } {
        pulse $pas 0 x $ampli x
    } else {
        if {( -$lgS/2<=($i-$Npas/2)*$pas) && (($i+1-$Npas/2)*$pas<=$lgS/2) } {
            pulse $pas $ampS x $ampli x
        } elseif { (($i-$Npas/2)*$pas<-$lgS/2) && ($lgS/2<($i+1-$Npas/2)*$pas) } {
            pulse [expr ($pas-$lgS)/2] 0 x $ampli x
            pulse $lgS $ampS x $ampli x
            pulse [expr ($pas-$lgS)/2] 0 x $ampli x
        }
        if { (($i-$Npas/2)*$pas<-$lgS/2) && (($i+1-$Npas/2)*$pas<$lgS/2) } {
            pulse [expr -$lgS/2-($i-$Npas/2)*$pas] 0 x $ampli x
            pulse [expr ($i+1-$Npas/2)*$pas+$lgS/2] $ampS x $ampli x
        }
        if { (-$lgS/2<($i-$Npas/2)*$pas) && ($lgS/2<($i+1-$Npas/2)*$pas) } {
            pulse [expr $lgS/2-($i-$Npas/2)*$pas] $ampS x $ampli x
            pulse [expr ($i+1-$Npas/2)*$pas-$lgS/2] 0 x $ampli x
        }
    }
}
}
}
}

proc main {} {
    global par
    set ifile 0
    set filename $par(name)_${ifile}.res
    while { [catch { open $filename [list WRONLY CREAT EXCL]} res]} {
        incr ifile
        set filename $par(name)_${ifile}.res
    }
    # on copie dans le fichier résultat le fichier .in
    exec awk "{print \"# \" \"$0}\" \"$par(name).in\" >@ $res

    puts $res "# DATA"
    #ajouter les paramètres variables pour info
    puts $res "#PARAMETERS CS"

```

```

set count 0
foreach Jiso { 15 } {
  foreach CS { 0 10 20 30 50 70 100 150 200 300 400 500 600} {
    foreach PULSE { 4000.0 } {
      foreach speed { 10000.0 } {
        set par(m) [expr 0.003*$speed]
        set argCSA [list shift_2_iso $CS]
        set argJ [list jcoupling_1_2_iso $Jiso]
        set par(spin_rate) $speed
        set par(tPlong) $PULSE
        set par(np) [expr ceil((5.0*$par(spin_rate)/4.0/[lindex $argJ 1]-$par(m))/\
          $par(np))]
        puts "$par(np)"
        set par(sigma) [expr $PULSE/2.0/sqrt(log(10))]
        incr count
# copier les paramètres de la simulation en cours dans le fichier de résultats.
        puts $res "# $CS "
        puts "# J=$Jiso CS=$CS speed=$speed LPULSE=$PULSE expno=$count $par(np) \
          sigma=$par(sigma)"
# set tA180 [expr 0.5e6/1./$par(rfA1)]
# puts [calc_G_amp $par(Npas) $par(sigma) $par(tPlong) $tA180]

        set f [fsimpson [list $argCSA $argJ ]]
        puts $res "0 [findex $f 1 -re] [findex $f 1 -im]"
        for {set i 1} {$i < $par(np) } {incr i} {
          puts $res "[expr 2*(($i-1)*$par(np)+1+$par(m))/$par(spin_rate)] \
            [findex $f [expr $i+1] -re] [findex $f [expr $i+1] -im]"
        }
        puts $res ""
        flush $res

      }
    }
  }
}
close $res
puts "$count"
#set f [fsimpson]
#save $f test.fid
}

```


Glossaire

Glossaire des sigles utilisés.

COSY : COrrélation SpectroscopY : méthode de RMN à 2D permettant d'obtenir des connectivités moléculaires. Donne des corrélations homonucléaires par l'interaction J, elle est utilisée en RMN des liquides principalement

CP : Cross Polarisation : Polarisation Croisée

CSA : Chemical Shift Anisotropy : Anisotropie de déplacement chimique. Désigne également le tenseur associé.

DAS : DOuble Angle : méthode de haute résolution des noyaux quadripolaires utilisant la rotation de l'échantillon selon deux orientations successives.

DFS : DOuble Frequency Sweep : Balayage à deux fréquences. Séquence de pulse inversant les populations et améliorant certains transferts de cohérences pour les noyaux quadripolaires en MQMAS

DOR : DOuble Rotation : méthode de haute résolution des noyaux quadripolaires par rotation de l'échantillon simultanément selon deux axes.

FAM : Fast Amplitude Modulation : Technique de transfert de cohérence pour le MQMAS. Il en existe différentes version selon le spin considéré (3/2 ou 5/2).

FID : Free Induction Decay : décroissance de l'induction libre. Désigne le signal produit par l'échantillon dans la bobine

FS-J-RES : J-RES utilisant un pulse sélectif fr'équentiellement.

FS-REDOR : REDOR utilisant un pulse sélectif fr'équentiellement.

HMQC : Heteronuclear Multi Quanta Correlation : spectre de corrélation hétéronucléaire 2D

HSQC : Heteronuclear Single Quantum Correlation : spectre de corrélation hétéronucléaire 2D

I-STMAS : Inverse STMAS : (voir STMAS) utilise les cohérences dans l'ordre inverse du STMAS

INADEQUATE : Incredible Natural Abundance Double QUAntum Transfer Experiment : expérience 2D de corrélation homonucléaire par l'interaction J.

J-RES : J RESolved : technique 2D de résolution du couplage scalaire J.

MAS : Magic Angle Spinning : rotation à l'angle magique

MQMAS : Multi Quanta Magic Angle Spinning : Méthode 2D de haute résolution sur les noyaux quadripolaires utilisant les cohérences multi quanta (généralement 3 ou 5).

NOE, NOESY : Nuclear Overhauser Effect, NOE SpectroscopY : Donne des corrélations homonucléaires par l'interaction dipolaire résiduelle, elle est utilisée en RMN des liquides principalement

QIS : Quadripolar Induced Shift : Décalage du centre de gravité d'une raie induit par l'interaction quadripolaire

REDOR : Rotational Echo DOuble Resonance : technique de réintroduction du couplage dipolaire hétéronucléaire en MAS.

RIACT : Rotor Induced Adiabatique Transfert : Transfert Adiabatique Induit par la Rotation. Technique de transfert de cohérence pour les spins 3/2 pour le MQMAS.

SOQE : Second Order Quadripolar Effect : Effet quadripolaire au second ordre.

STMAS : Satellite Transition Magic Angle Spinning : Méthode 2D de haute résolution sur les noyaux quadripolaires utilisant les cohérences satellites du niveau à 1 quantum

TEDOR : Transfert Echo DOuble Resonance : technique de transfert d'aimantation utilisant l'interaction dipolaire grâce au REDOR

TOBSY : TOtal through Bond SpectroscopY : technique basé sur le TOCSY appliquée aux solides

TOCSY : TOtal Correlation SpectroscopY

UCR2QF : Uniform-sign Cross-peak 2 quanta Filter COSY : variante de la séquence COSY utilisée en solide.

Z-filter : Filtre Z. Transfert et stockage de l'aimantation selon l'axe Z.

Bibliographie

- [1] DUER M. *Solid-state NMR spectroscopy. Principles and applications*. Blackwell Science, 2002. 1
- [2] DUER M. *Solid-state NMR spectroscopy. Principles and applications*, chapter 1, 39. Blackwell Science, 2002. 1.1.2
- [3] HAEBERLEN H. *High resolution NMR in solids. Selective averaging*, chapter 3, 31. Academic Press, 1976. 1.1.2
- [4] HAEBERLEN H. *High resolution NMR in solids. Selective averaging*, chapter 1, 9. Academic Press, 1976. 1.1.2, 4.4.1, 5.3.1
- [5] BAK M., RASMUSSEN J. AND NIELSEN N. *J. Magn. Reson.* 147, 2 (dec 2000), p. 296. 1.1.2, 4.4, 4.4.1, 5.2.2.2, 5.3.1
- [6] BRYCE D. AND WASYLISHEN R. *Inorg. Chem.* 41, 12 (2002), pp. 3091–3101. 1.1.5
- [7] VAARA J., JOKISAARI J., WASYLISHEN R. AND BRYCE D. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 41 (dec 2002), pp. 233–304. 1.1.5
- [8] HAEBERLEN H. *High resolution NMR in solids. Selective averaging*. Academic Press, 1976. 1.2
- [9] DUER M. AND STOURTON C. *J. Magn. Reson.* 124 (1997), pp. 189–199. 1.2.2
- [10] JAKOBSEN H. *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, volume 4, 2370. Wiley, 1996. 2
- [11] SKIBSTED J., NIELSEN N., BILDSØE H. AND JAKOBSEN H. *J. Magn. Reson.* 95, 1 (oct 1991), p. 88. 2
- [12] SAMOSON A., KUNDLA E. AND LIPPMAA E. *Mol. Phys.* 49, 2 (1982), p. 350. 2
- [13] LLOR A. AND VIRLET J. *Chem. Phys. Lett.* 152 (1988), p. 248. 2
- [14] SAMOSON A., LIPPMAA E. AND PINES A. *Mol. Phys.* 65, 4 (nov 1988), p. 1013. 2
- [15] MUELLER K., SUN B., CHINGAS G., ZWANZIGER J., TERAOKA T. AND PINES A. *J. Magn. Reson.* 86, 3 (1990), p. 470. 2, 2.1.1
- [16] MUELLER K., WU Y., CHMELKA B., STEBBINS J. AND PINES A. *J. Am. Chem. Soc.* 113, 1 (1991), pp. 32–38. 2
- [17] FRYDMAN L. AND HARWOOD J. *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995), pp. 5367–68. 2
- [18] MEDEK A., HARWOOD J. AND FRYDMAN L. *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995), pp. 12779–87. 2
- [19] GAN Z. *J. Am. Chem. Soc.* 122, 13 (2000), pp. 3242–43. 2
- [20] GAN Z. *J. Chem. Phys.* 114, 26 (jun 2001), pp. 10845–53. 2, 2.1.2

- [21] HUGUENARD C., TAULELLE F., KNOTT B. AND GAN Z. *J. Magn. Reson.* 156 (2002), pp. 131–137. 2
- [22] PIKE K., ASHBROOK S. AND WIMPERIS S. *Chem. Phys. Lett.* 345 (2001), pp. 400–408. 2, 2.1.2
- [23] ASHBROOK S., ANTONIJEVIC S., BERRY A. AND WIMPERIS S. *Chem. Phys. Lett.* 364 (2002), pp. 634–642. 2
- [24] ASHBROOK S. AND WIMPERIS S. *J. Magn. Reson.* 156 (2002), pp. 269–281. 2, 2.4.1
- [25] AMOUREUX J.-P., HUGUENARD C., ENGELKE F. AND TAULELLE F. *Chem. Phys. Lett.* 356 (2002), pp. 497–504. 2, 2.1.2, 2.2
- [26] AMOUREUX J.-P. AND FERNANDEZ C. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 10 (1998), p. 211. 2.1, 2.1.1
- [27] GRANDINETTI P. *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, volume 3, 1768. Wiley, 1996. 2.1.1
- [28] AMOUREUX J.-P., FERNANDEZ C. AND FRYDMAN L. *Chem. Phys. Lett.* 259 (1996), p. 347. 2.1.1
- [29] MADHU P., GOLDBOURT A., FRYDMAN L. AND VEGA S. *Chem. Phys. Lett.* 307 (jun 1999), p. 41. 2.1.1
- [30] VOSEGAARD T., MASSIOT D. AND GRANDINETTI P. *Chem. Phys. Lett.* 326 (aug 2000), p. 454. 2.1.1
- [31] KENTGENS A. AND VERHAGEN R. *Chem. Phys. Lett.* 300 (1999), pp. 435–443. 2.1.1
- [32] IUGA D., SCHAFFER H., VERHAGEN R. AND KENTGENS A. *J. Magn. Reson.* 147, 2 (dec 2000), pp. 192–209. 2.1.1
- [33] KWAK H.-T. AND GAN Z. *J. Magn. Reson.* 164 (2003), pp. 369–372. 2.1.2
- [34] WU G., KROEKER S., WASYLISHEN R. AND GRIFFIN R. *J. Magn. Reson.* 124 (1997), pp. 237–239. 2.2
- [35] MARINELLI L. AND FRYDMAN L. *Chem. Phys. Lett.* 275 (aug 1997), p. 188. 2.3
- [36] AMOUREUX J.-P., PRUSKI M., LANG D. AND FERNANDEZ C. *J. Magn. Reson.* 131 (1998), p. 170. 2.3
- [37] MASSIOT D. *J. Magn. Reson., Ser A* 122 (1996), p. 240. 2.3
- [38] WI S., FRYDMAN V. AND FRYDMAN L. *J. Chem. Phys.* 114, 19 (may 2001), pp. 8511–19. 2.4.1
- [39] EDEN M. AND FRYDMAN L. *J. Chem. Phys.* 114, 9 (mar 2001), p. 4116. 2.4.1
- [40] MCMANUS J., KEMP-HARPER R. AND WIMPERIS S. *Chem. Phys. Lett.* 311 (sep 1999), p. 292. 2.4.1
- [41] WU G. AND YAMADA K. *Chem. Phys. Lett.* 313 (nov 1999), pp. 519–524. 2.4.1
- [42] ASHBROOK S. AND WIMPERIS S. *J. Am. Chem. Soc.* 124, 39 (2002), pp. 11602–03. 2.4.2
- [43] ASHBROOK S. AND WIMPERIS S. *J. Magn. Reson.* 162 (2003), pp. 402–416. 2.4.2
- [44] MCCUSKER L., BAERLOCHER C., JAHN E. AND BÜLOW M. *Zeolites* 11 (1991), p. 308. 3.1, 5.1
- [45] CHEETHAM G. AND HARDING M. *J. Phys. Chem.* 16 (1996), pp. 245–248. 3.1, 3.1, 5.1
- [46] KOŁODZIEJSKI W., HE H. AND KLINOWSKI J. *Chem. Phys. Lett.* 191 (mar 1992), p. 117. 3.1

-
- [47] FERNANDEZ C., MORAIS C., ROCHA J. AND PRUSKI M. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 21 (2002), pp. 61–70. 3.1
- [48] ROCHA J., KOŁODZIEJSKI W., HE H. AND KLINOWSKI J. *J. Am. Chem. Soc.* 114, 12 (1992), p. 4884. 3.1
- [49] TERA0 T., MIURA H. AND SAIKA A. *J. Chem. Phys.* 75, 3 (aug 1981), p. 1573. 4.1, 4.2
- [50] ZILM K. AND GRANT D. *J. Magn. Reson.* 48, 3 (jul 1982), pp. 524–6. 4.1
- [51] TERA0 T., MIURA H. AND SAIKA A. *J. Magn. Reson.* 49, 2 (sep 1982), pp. 365–7. 4.1
- [52] MIURA H., TERA0 T. AND SAIKA A. *J. Magn. Reson.* 68, 3 (jul 1986), pp. 593–6. 4.1
- [53] FYFE C., FENG Y., GRONDEY H., KOKOTAILO G. AND GIES H. *Chem. Rev.* 91 (1991), pp. 1525–43. 4.1
- [54] FYFE C., WONG-MOON K., HUANG Y. AND GRONDEY H. *J. Am. Chem. Soc.* 117, 41 (1995), pp. 10397–98. 4.1
- [55] KAO H.-M. AND GREY C. *J. Am. Chem. Soc.* 119, 3 (1997), pp. 627–628. 4.1
- [56] KAO H.-M. AND GREY C. *J. Magn. Reson.* 133 (1998), pp. 313–323. 4.1
- [57] SERGEYEV N., SERGEYEVA N., STRELENKO Y. AND RAYNES W. *Chem. Phys. Lett.* 277 (1997), pp. 142–146. 4.1
- [58] BALDUS M. AND MEIER B. *J. Magn. Reson., Ser A* 121 (1996), pp. 65–69. 4.1
- [59] BALDUS M., IULIUCCI R. AND MEIER B. *J. Am. Chem. Soc.* 119, 5 (1997), pp. 1121–24. 4.1
- [60] IULIUCCI R. AND MEIER B. *J. Am. Chem. Soc.* 120, 35 (1998), pp. 9059–62. 4.1
- [61] LESAGE A., AUGER C., CALDARELLI S. AND EMSLEY L. *J. Am. Chem. Soc.* 119, 33 (1997), pp. 7867–68. 4.1
- [62] LESAGE A., BARDET M. AND EMSLEY L. *J. Am. Chem. Soc.* 121, 47 (1999), pp. 10987–93. 4.1
- [63] FAYON F., SAOUT G. L., EMSLEY L. AND MASSIOT D. *Chem. Commun.* (2002), pp. 1702–03. 4.1
- [64] BROWN S., PEREZ-TORRALBA M., SANZ D., CLARAMUNT R. AND EMSLEY L. *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002), pp. 1152–53. 4.1
- [65] LESAGE A., SAKELLARIOU D., STEUERNAGEL S. AND EMSLEY L. *J. Am. Chem. Soc.* 120, 50 (1998), pp. 13194–201. 4.1
- [66] LESAGE A., CHARMONT P., STEUERNAGEL S. AND EMSLEY L. *J. Am. Chem. Soc.* 122, 40 (2000), pp. 9739–44. 4.1
- [67] LESAGE A. AND EMSLEY L. *J. Magn. Reson.* 148 (2001), pp. 449–454. 4.1
- [68] LESAGE A., STEUERNAGEL S. AND EMSLEY L. *J. Am. Chem. Soc.* 120, 28 (1998), pp. 7095–7100. 4.1, 4.2
- [69] SAKELLARIOU D., LESAGE A. AND EMSLEY L. *J. Magn. Reson.* 151 (2001), pp. 40–47. 4.1
- [70] MUELLER L., ELLIOTT D., KIM K.-C., REED C. AND BOYD P. *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002), pp. 9360–61. 4.1
- [71] KAO H.-M. AND LIH K.-H. *Inorg. Chem.* 42, 22 (2002), pp. 5644–46. 4.2
- [72] DELEVOYE L., FERNANDEZ C., MORAIS C., AMOUREUX J.-P., MONTOUILLOUT V. AND ROCHA J. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 23 (2003), pp. 1–13. 4.2

- [73] MULLER L., KUMAR A. AND ERNST R. *J. Chem. Phys.* 63, 12 (dec 1975), p. 5490. 4.2
- [74] ERNST R., BODENHAUSEN G. AND WOKAUN A. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*. Oxford University Press, 1987. 4.2
- [75] GULLION T. AND SCHAEFER J. *J. Magn. Reson.* 92, 2 (apr 1991), pp. 439–442. 4.4, 5.1.2.1
- [76] BLOMBERG F., MAURER W. AND RUTERJANS H. *J. Am. Chem. Soc.* 99, 25 (dec 1997), pp. 8149–8159. 4.5.2
- [77] ALEI M., MORGAN L., WAGEMAN W. AND WHALEY T. *J. Am. Chem. Soc.* 102, 9 (apr 1980), pp. 2881–2887. 4.5.2
- [78] MUETTERTIES E., RAKOWSKI M., HIRSEKORN F., LARSON W., BASUS V. AND ANET F. *J. Am. Chem. Soc.* 97, 5 (1975), pp. 1267–1269. 4.5.2.1
- [79] LICHTER R. AND ROBERTS J. *J. Am. Chem. Soc.* 93, 20 (oct 1971), pp. 5118–5224. 4.5.3
- [80] HARRIS J. AND MCMANUS S. *J. Am. Chem. Soc.* 96, 14 (jul 1974), pp. 4694–4696. 4.5.3
- [81] MASSIOT D., FAYON F., ALONSO B., TRÉBOSC J. AND AMOUREUX J.-P. *J. Magn. Reson.* 164 (2003), pp. 160–164. 4.6
- [82] WANG P.-K., SLICHTER C. AND SINFELT J. *Phys. Rev. Lett.* 53, 1 (jul 1984), pp. 82–85. 5
- [83] SHORE S., ANSERMET J.-P., SLICHTER C. AND SINFELT J. *Phys. Rev. Lett.* 58, 9 (mar 1987), pp. 953–956. 5
- [84] EMSHWILLER M., HAHN E. AND KAPLAN D. *Phys. Rev.* 118, 2 (apr 1960), p. 414. 5
- [85] GULLION T. AND SCHAEFER J. *J. Magn. Reson.* 81 (1989), p. 196. 5
- [86] GULLION T. AND PENNINGTON C. *Chem. Phys. Lett.* 290 (jun 1998), p. 88. 5, 5.1.2.3
- [87] LIIVAK O. AND ZAX D. *J. Chem. Phys.* 115, 1 (jul 2001), p. 402. 5, 5.1.2.3
- [88] JARONIEC C., TOUNGE B., RIENSTRA C., HERZFELD J. AND GRIFFIN R. *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999), pp. 10237–38. 5, 5.1.2.3
- [89] BERTANI P. *Mesures de distances internucléaires par résonance magnétique nucléaire du solide haute résolution*. PhD thesis, Université Louis Pasteur de Strasbourg, sep 2001. 5
- [90] MUELLER K. *J. Magn. Reson., Ser A* 113 (1995), pp. 81–93. 5.1.1
- [91] GULLION T., BAKER D. AND CONRADI M. *J. Magn. Reson.* 89, 3 (oct 1990), p. 479. 5.1.2.1
- [92] LIZAK M., GULLION T. AND CONRADI M. *J. Magn. Reson.* 91, 2 (1991), p. 254. 5.1.2.1
- [93] BAILLY A. *Étude des connectivités interatomiques dans les solides par Résonance Magnétique Nucléaire*. PhD thesis, Université des Sciences et Technologies de Lille, nov 2000. 5.1.2.1
- [94] JARONIEC C., TOUNGE B., RIENSTRA C., HERZFELD J. AND GRIFFIN R. *J. Magn. Reson.* 146 (2000), pp. 132–139. 5.1.2.1, 5.3
- [95] GULLION T. *Chem. Phys. Lett.* 246, 3 (nov 1995), pp. 325–330. 5.1.2.2
- [96] VAN ECK E., JANSSEN R., MAAS W. AND VEEMAN W. *Chem. Phys. Lett.* 174, 5 (nov 1990), p. 428. 5.1.2.2
- [97] GULLION T. *J. Magn. Reson.* 146 (2000), p. 220. 5.1.2.2
- [98] GULLION T., KISHORE R. AND ASAKURA T. *J. Am. Chem. Soc.* 125, 25 (2003), pp. 7510–11. 5.1.2.2

-
- [99] GOETZ J. AND SCHAEFER J. *J. Magn. Reson.* 127 (1997), p. 147. 5.1.2.3
- [100] CHAN J. AND ECKERT H. *J. Magn. Reson.* 147 (2000), pp. 170–178. 5.1.2.3
- [101] ZEYER M., MONTAGNE L. AND JAEGER C. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 23, 3 (may 2003), pp. 136–144. 5.2.2.2, 5.3
- [102] O’CONNOR R. AND SCHAEFER J. *J. Magn. Reson.* 154 (2002), p. 46. 5.3
- [103] ROSE M. *Elementary theory of angular momentum.* Wiley, 1957. B.1

Résumé

Nous présentons ici les dernières techniques de RMN du solide de haute résolution sur les noyaux quadripolaires telles que le MQMAS, le STMAS, l'I-STMAS et quelques unes de leurs variantes. Nous insistons sur les limitations expérimentales de chacune. Dans un deuxième temps, nous décrivons le FS-J-RES qui permet de mesurer précisément et sélectivement le couplage J hétéronucléaire entre deux noyaux dont l'un peut être quadripolaire. Nous analysons en détail l'influence du pulse long sélectif fréquentiellement notamment en présence de CSA sur le spin non observé. Cela nous permet de d'introduire une formule analytique simple qui rend compte de la plupart des paramètres expérimentaux. Enfin, nous étendons la technique de mesure sélective de couplage dipolaire FS-REDOR au cas comportant un noyau quadripolaire. Nous analysons l'effet des pulses, en particulier en présence de CSA. Des résultats expérimentaux sont présentés sur l'histidine, la glycine et l'AlPO₄ VPI5.

Mots-clés: RMN, couplage J, couplage dipolaire, noyaux quadripolaires

Abstract

We present here, the last solid state NMR techniques in high resolution for quadrupolar nuclei such as MQMAS, STMAS or I-STMAS and some of their variants. We'll insist on experimental limitations of each one. In a second time, we describe the FS-J-RES technique which allow an accurate and selective measurement of heteronuclear J coupling between two nuclei , one of which can be quadrupolar. We analyze in detail the influence of a long frequency selective pulse, particularly in the presence of CSA on non observed spin. This allows us to introduce an analytical formula that take into account most of experimental effects. Finally, we extend the FS-REDOR technique which measures selectively dipolar couplings to the case where the observed nucleus is quadrupolar. We analyze the effects of finite pulse, in particular in the presence of CSA on non observed spin. Experimental results were carried on histidine, glycine and AlPO₄ VPI5.

Keywords: NMR, J coupling, dipolar coupling, quadrupolar nuclei

