

## Examen de Résonance Magnétique Nucléaire

Le 12 janvier 2012 (durée : 1h). Les documents et la calculatrice sont autorisés. Les parties I, II et III sont strictement indépendantes ! Le sujet comporte 4 figures.

### I- Question de synthèse.

"RMN  $^1\text{H}$  en phase solide : avantages, inconvénients et solutions pour contourner les inconvénients".

### II- La RMN du $^{31}\text{P}$ en phase solide pour la caractérisation des matériaux.

On donne les indications suivantes :

$^{31}\text{P}$  :  $I = 1/2$ , Abondance Naturelle = 100 %,  $\nu_0 = 121,0$  MHz sur "un 300 MHz".

$^{119}\text{Sn}$  :  $I = 1/2$ , Abondance Naturelle = 8,58 %,  $\nu_0 = 111,8$  MHz sur "un 300 MHz".

#### 1. Caractéristiques RMN du $^{31}\text{P}$ et de $^{119}\text{Sn}$

- Quelles interactions sont susceptibles d'intervenir dans les spectres RMN solide du  $^{31}\text{P}$  et du  $^{119}\text{Sn}$  ? En termes d'anisotropie des interactions, quelle sera la caractéristique particulière de  $^{119}\text{Sn}$  ?
- Quels effets aura la rotation à l'angle magique (MAS) sur ces interactions ?
- Quelle référence ( $\delta=0$  ppm) est utilisée pour calibrer la gamme de déplacement chimique du  $^{31}\text{P}$  ?

#### 2. Les phosphates de cérium(IV)

Les phosphates de cérium(IV) constituent une famille de composés ayant un intérêt dans le domaine des échangeurs d'ions, de la conduction protonique ou du piégeage des déchets radioactifs. La première structure a été élucidée en 2005. Il s'agit du composé  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  dont la structure est formée de feuillets denses "[ $\text{Ce}(\text{PO}_4)^+$ ] $_n$ " (contenant les sites P et P'), pontés par des groupements  $(\text{HPO}_4)^{2-}$ . L'espace interfeuillelet contient également les molécules d'eau. (cf. Figure 1).

Le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  MAS de  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  est présenté sur la Figure 2. Les expériences de polarisation croisée  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  sont également présentées sur la Figure 2 : l'intensité de chaque signal  $^{31}\text{P}$  est portée en fonction du temps de contact ("montées de polarisation").

- Rappeler brièvement le principe de l'expérience de polarisation croisée. Quel principal paramètre structural intervient sur l'efficacité de ce transfert ? Quels sont les avantages de cette expérience dans le cas particulier de  $^{31}\text{P}$  ?
- Proposez une attribution pour les 3 signaux  $^{31}\text{P}$  en vous aidant des montées de polarisation.
- Pour chaque type de groupements,  $(\text{PO}_4)^{3-}$  et  $(\text{HPO}_4)^{2-}$ , quelle est la principale source de protons pour le transfert de polarisation impliquée dans la RMN CP MAS ?

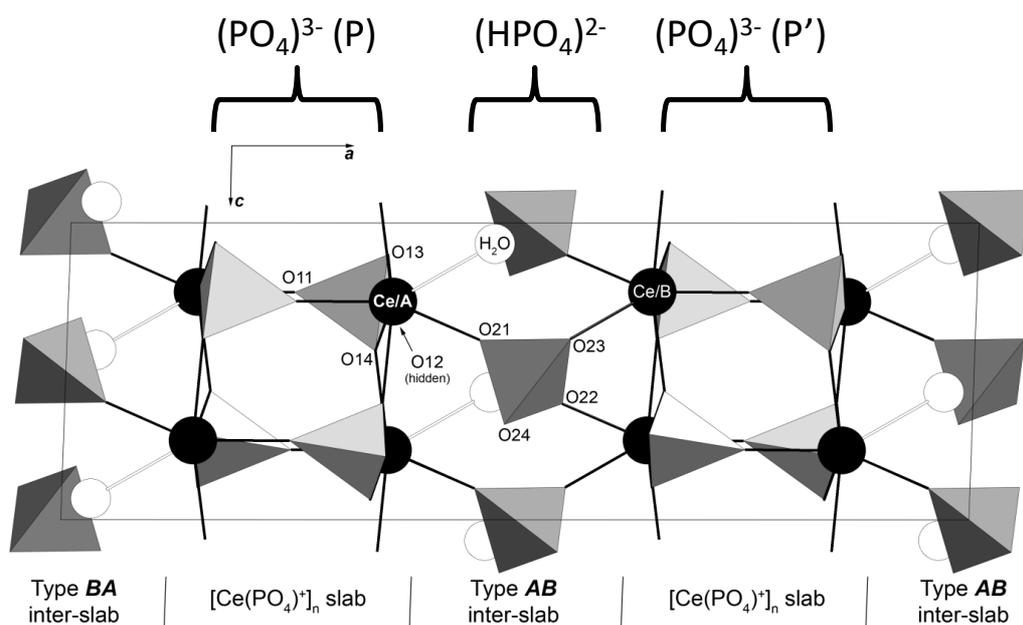
### 3. Les phosphonates de dibutyétain

Le composé  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{HO}_3\text{PMe})_2$  cristallise sous forme de dimère dont la structure est présentée sur la Figure 3. Le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  MAS + découplage  $^1\text{H}$  de  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{HO}_3\text{PMe})_2$  est présenté sur la Figure 4. Les résonances isotropes sont situées à 21.3 et 16.9 ppm.

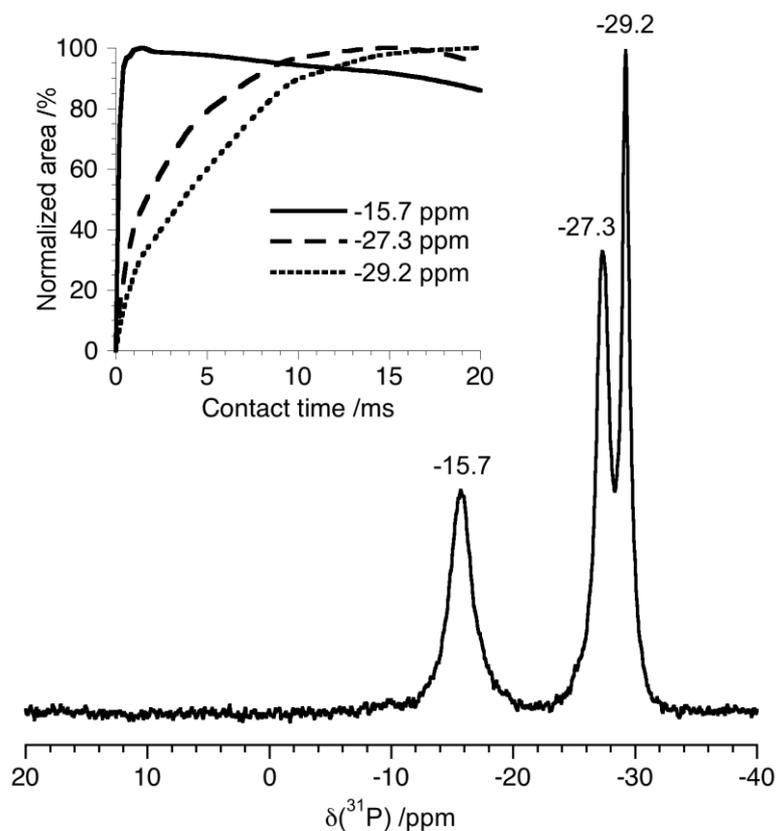
- Commenter ce spectre, en particulier au niveau des interactions qu'il met en évidence. Quelles grandeurs RMN peut-on en extraire ?
- Ce spectre ayant été enregistré sur un "300 MHz", estimez la fréquence de rotation (en Hz) de l'échantillon.
- Quelle expérience a-t-il fallu faire pour localiser les résonances isotropes ?
- Quelle modification du spectre (enregistré à la même fréquence) est attendue en l'absence de découplage du proton ?
- Proposez, en la justifiant, une attribution des signaux. On interprètera en particulier l'allure des résonances présentées **dans le zoom** de la Figure 4 (les pieds de pics indiqués par des flèches seront interprétés).

### III- RMN $^{17}\text{O}$ .

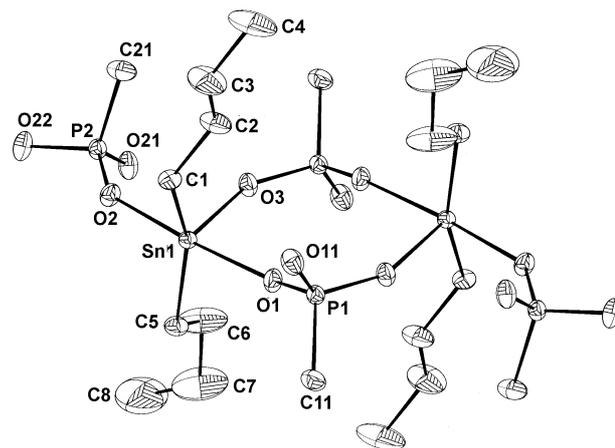
1. Pourquoi est-il difficile d'envisager une étude des phosphates et des phosphonates présentés ci-dessus par RMN  $^{17}\text{O}$  à l'état solide ? Y-a-t-il une solution envisageable ?
  2. Quelle différence fondamentale existe-t-il entre  $^{17}\text{O}$  et ( $^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P}$ ) ?
  3. Quelles seraient les techniques de haute résolution à l'état solide à mettre en œuvre, dans le cadre d'une étude par RMN  $^{17}\text{O}$  ?
-



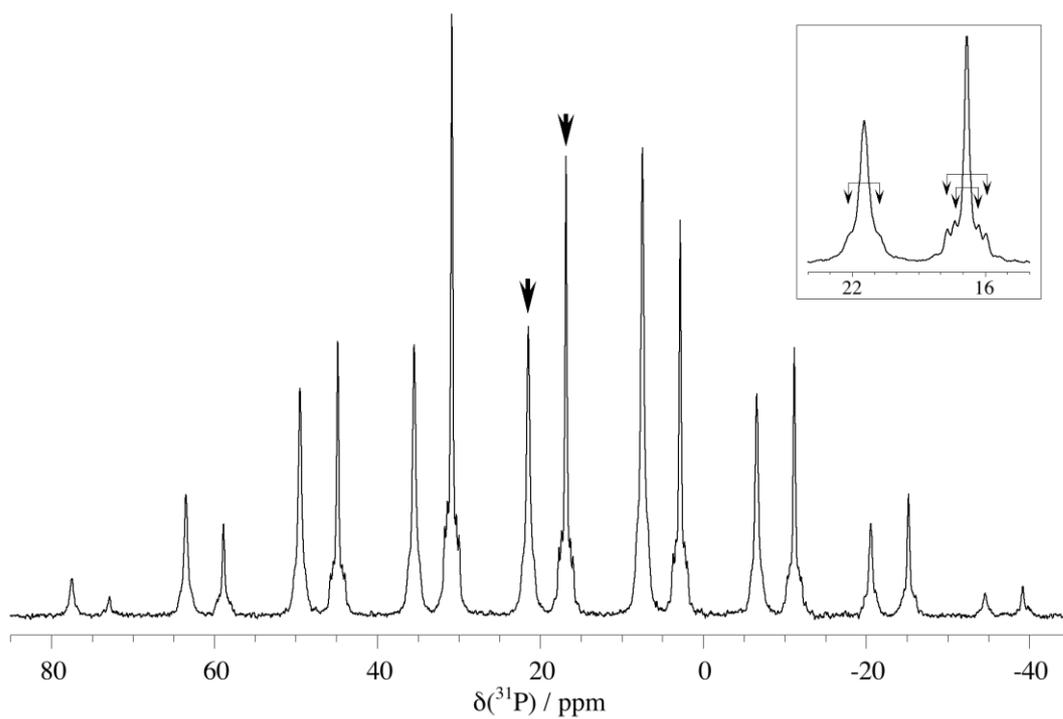
**Figure 1.** Projection (suivant  $b$ ) de la structure de  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ . Les groupements  $(\text{PO}_4)^{3-}$  et  $(\text{HPO}_4)^{2-}$  sont présentés sous forme de tétraèdres.



**Figure 2.** Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  MAS (rotation : 14 kHz) et montées de polarisation (en RMN  $^1\text{H}/^{31}\text{P}$  CP-MAS) pour  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ .



**Figure 3.** Structure moléculaire de  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{HO}_3\text{PMe})_2$ .



**Figure 4.** Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  MAS + découplage  $^1\text{H}$  de  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{HO}_3\text{PMe})_2$ . L'insert présente un zoom sur les résonances isotropes.

# UE NC 870 – Caractérisation des Matériaux – January 2013

## Solid State NMR exam (1h)

All documents and calculators are allowed. Useful supplementary data are given at the very end of the document. Advice: read the questions looking at the supplementary data.

### *Solid state NMR studies of some pathological biological materials: kidney stones*

Kidney stones ("calculs rénaux") correspond to pathological calcifications involving both inorganic and organic components. The inorganic phases correspond mainly to hydrated calcium oxalates ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (Figure 1). The organic phases correspond mainly to: proteins and triglycerides. Some kidney stones, as well as synthetic Ca oxalates, were investigated by solid state NMR at various fields and using various pulse sequences.

#### I- Generalities.

1. Cite the nuclei which can be used in the study of kidney stones by solid state NMR.
2. Evaluate briefly the advantages and drawbacks of all these nuclei in solid state NMR studies.

#### II- $^{43}\text{Ca}$ solid state NMR of synthetic calcium oxalates and kidney stones.

1. The  $^{43}\text{Ca}$  MAS NMR spectrum of synthetic  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  is presented in Figure 2a.
  - a) The spectrum was obtained in natural abundance in a reasonable amount of time by using the largest rotor available (here 7 mm) at a very high field  $B_0$  (19.8 T, "850" spectrometer). Why?
  - b) Calculate the Larmor frequency for  $^{43}\text{Ca}$ .
  - c) Typical values for  $C_Q(^{43}\text{Ca})$  are estimated to  $\approx 0.5$  MHz. Is the MAS experiment sufficient to retrieve resolution in  $^{43}\text{Ca}$  solid state NMR or should we apply more sophisticated experiments? What are these experiments?
  - d) Assign the lines of the  $^{43}\text{Ca}$  MAS spectrum? How is it possible to confirm the assignments?
2. The spectrum of a kidney stone is presented in Figure 2b. Comment the Figure.
3. Each spectrum in Figure 2 was obtained in a rather long experimental time:  $\approx 12$ h. Propose realistic solution(s) in order to decrease the experimental time.

#### III- $^{13}\text{C}$ solid state NMR of synthetic calcium oxalates and kidney stones.

1. The  $^{13}\text{C}$  CP MAS spectrum of synthetic  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  is presented in Figure 3.
  - a) Explain briefly the advantages of the CP MAS experiment.
  - b) Why do we observe several lines in the isotropic  $^{13}\text{C}$  region ( $\approx 170$  ppm)?
  - c) In the case of  $^{13}\text{C}$  in  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , what is the major anisotropic interaction to be expected? Comment on the expected magnitude of this particular interaction.

2. The  $^{13}\text{C}$  CP MAS spectra of a kidney stone are presented in Figure 4. Two contact times ( $t_{\text{CP}}$ ) have been used.

a) Why is it interesting to vary the contact time in the CP MAS experiment?

b) Some lines can be already assigned: which ones? (Figure 4b)

c) Comment on the two spectra obtained at various contact time.

3. By looking at the supplementary data, assign the remaining  $^{13}\text{C}$  lines.

4. In Figure 5, a  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  INEPT MAS spectrum of the kidney stone is presented. The INEPT MAS sequence (with detection on  $^{13}\text{C}$ ) is based on the isotropic J couplings between  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ .

a) The INEPT sequence acts here as a “filter”: indeed, a single component of the kidney stone is observed: which one?

b) Why does the sequence act as such a “filter”?

#### IV- $^1\text{H}$ solid state NMR of synthetic calcium oxalates and kidney stones.

1. What are the specificities of  $^1\text{H}$  solid state NMR?

2. What are the NMR sequences you would implement for such a study?

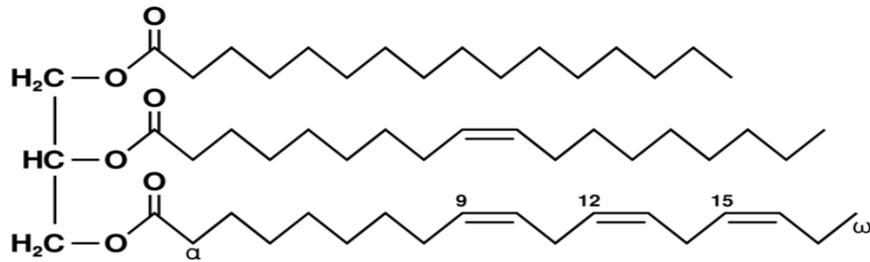
---

#### Selected NMR isotopes

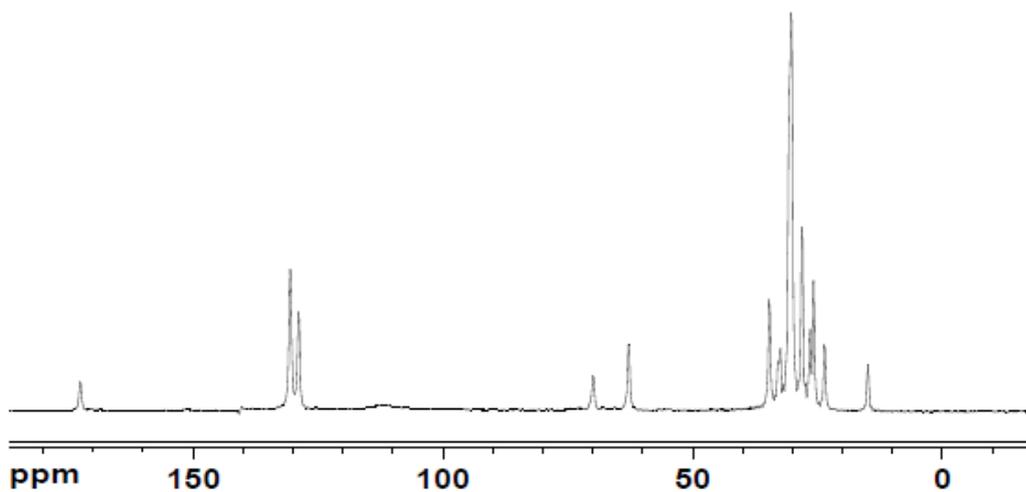
nucleus	spin	nat. abund. (%)	$ \gamma $ (a.u.)	frequency (MHz)
$^1\text{H}$	1/2	99.9	26.7522	100.00
$^{13}\text{C}$	1/2	1.1	6.7283	
$^{15}\text{N}$	1/2	0.37	2.7126	
$^{17}\text{O}$	5/2	0.037	3.6280	
$^{43}\text{Ca}$	7/2	0.145	1.8028	

## SUPPLEMENTARY DATA

Typical structure of triglycerides:



Typical  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of triglycerides:



Typical  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of a protein:

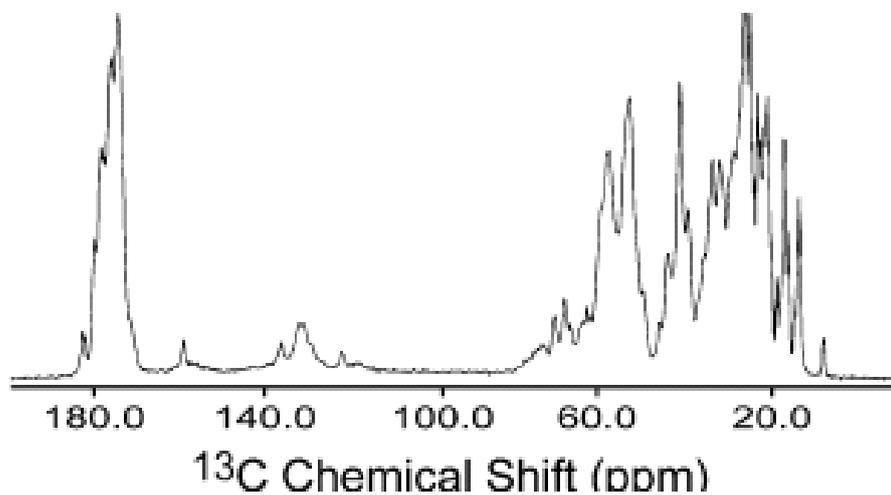


Figure 1: structure (schematic) of  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

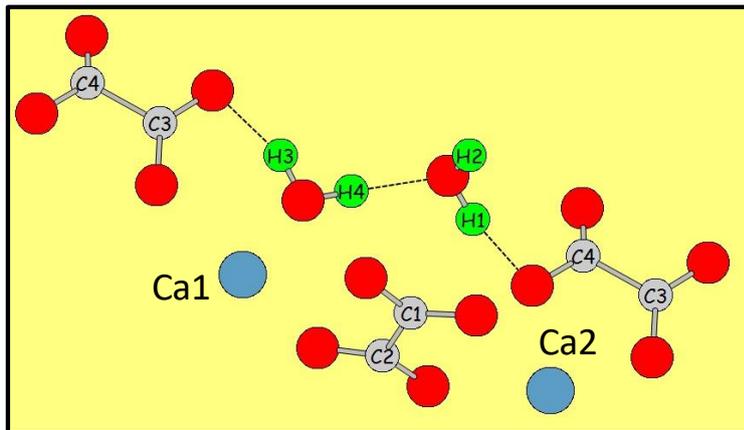


Figure 2:  $^{43}\text{Ca}$  NMR spectra of synthetic  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (a), and comparison between synthetic  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and kidney stone (b)

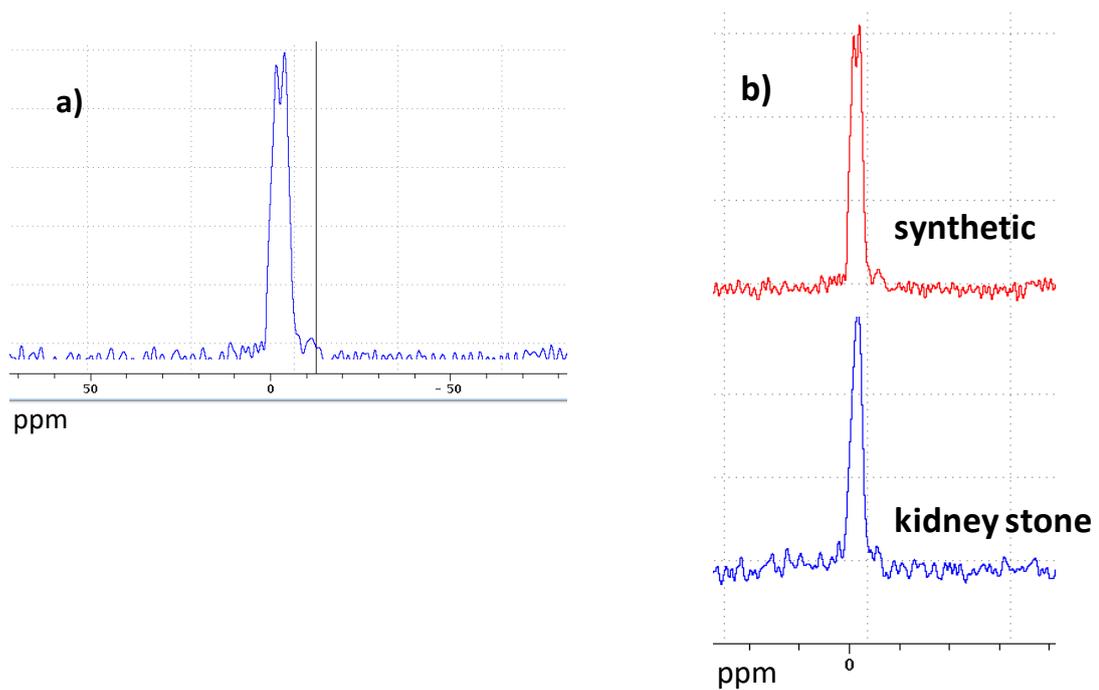


Figure 3:  $^{13}\text{C}$  CP MAS NMR spectrum of synthetic  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

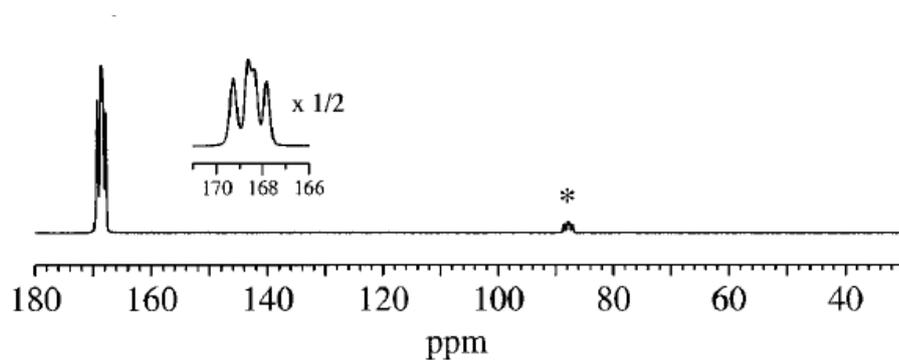


Figure 4:  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  CP MAS NMR spectra of a kidney stone at variable contact time ( $t_{\text{CP}}$ )

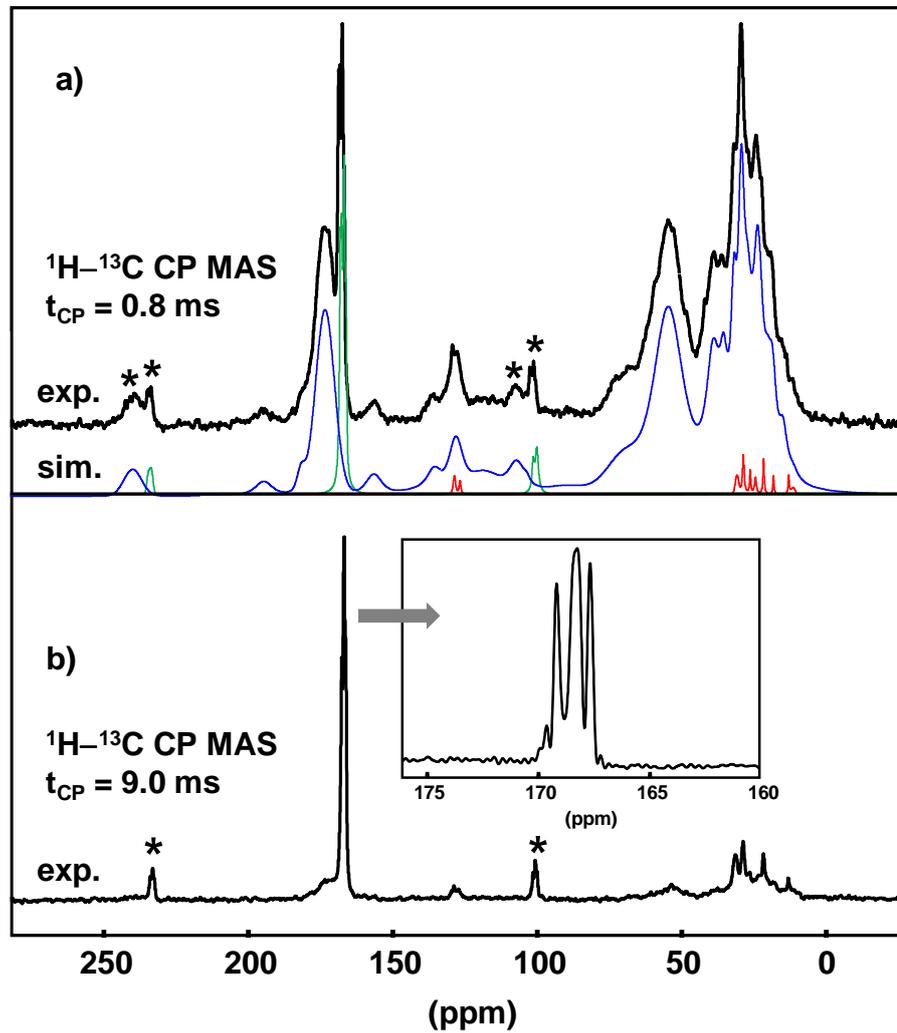
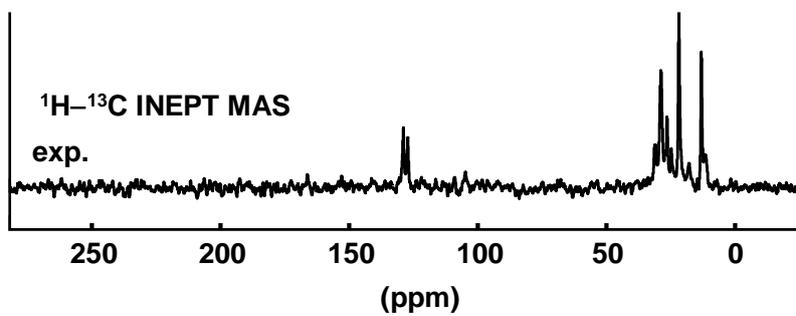


Figure 5:  $^{13}\text{C}$  INEPT MAS NMR spectrum of a kidney stone



**Solid State NMR exam (1h)**

All documents and calculators are allowed. The questions are strictly independent!

***Solid state NMR and quadrupolar nuclei***

**I- Generalities.**

Sensitivity and resolution in solid state NMR:

1. Definition of both terms.
2. What are the factors influencing *sensitivity* and *resolution* in the special case of solid state NMR.

**II- Solid state NMR studies of some quadrupolar nuclei ( $^{133}\text{Cs}$  and  $^{17}\text{O}$ ).**

**A.** Give briefly the specificities of quadrupolar nuclei in the frame of solid state NMR.

**B.**  $^{133}\text{Cs}$  NMR of pollucite,  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$  (adapted from Ashbrook *et al.*, *J. Am. Cer. Soc.*, 2005).

Pollucite is an aluminosilicate characterized by linked  $\text{SiO}_4$  and  $\text{AlO}_4$  tetrahedra (see Figure 1). In the structure, cages are present: in such cages, various cations can be inserted including *cesium*). Consequently, pollucite has been proposed for ceramic immobilization of cesium fission products. It follows that pollucite must be stable versus temperature up to  $300^\circ\text{C}$ , both in terms of structure and diffusion of  $\text{Cs}^+$  cations (indeed, such diffusion must be strongly inhibited at  $300^\circ\text{C}$ ).

1.  $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  isotopes are all characterized by non-zero spin quantum numbers. In the laboratory, only  $^{133}\text{Cs}$  NMR experiments are performed. Why?
2. What is (are) the expected strongest NMR interaction(s) for  $^{133}\text{Cs}$ ?
3. The  $^{133}\text{Cs}$  NMR spectrum of pollucite (static mode, "400 MHz" spectrometer) is presented in Figure 2.
  - a) Explain completely the observed lineshape (contributions marked by arrows in Figure 2 correspond to impurities and have not to be taken into account).
  - b) What is obviously the strongest NMR interaction in the case of pollucite?
4. In Figure 3a, four  $^{133}\text{Cs}$  NMR spectra of pollucite are presented.
  - a) The spectra were *all* obtained in static mode. One and only one experimental parameter has been modified from **A** to **D**: which one?
  - b) Explain clearly the observed modifications from **A** to **D**.
5. In Figure 3b, *calculated*  $^{133}\text{Cs}$  spectra are presented in order to quantify the results obtained in Figure 3a. The calculated spectra are given as a function of  $\nu_k$  (given here in Hz).
  - a) Give the physical signification of  $\nu_k$ .

b) Make a final interpretation of Figures 3a and 3b.

c.  $^{17}\text{O}$  NMR of glasses,  $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  (adapted from Stebbins *et al.*, *Chem. Geol.*, 1992).

Some silica derived glasses have been studied as a function of temperature by  $^{17}\text{O}$  static NMR (Figure 4).

1. Were the  $^{17}\text{O}$  spectra obtained in natural abundance?
2. At room temperature, the spectrum can be understood as the superposition of two peaks, corresponding to bridging (**bo**) and non-bridging (**nbo**) oxygens (see Figure 4).
  - a) Explain the observed lineshapes.
  - b) What are the parameters which could be obtained by simulating numerically the lineshapes?
3. Explain the evolution of the  $^{17}\text{O}$  static spectra as a function of temperature.
4. Consider a dynamical model of jumps of the  $^{17}\text{O}$  sites involving the symmetry of a *tetrahedron*. Could such a model explain the experimental observations observed in Figure 4?

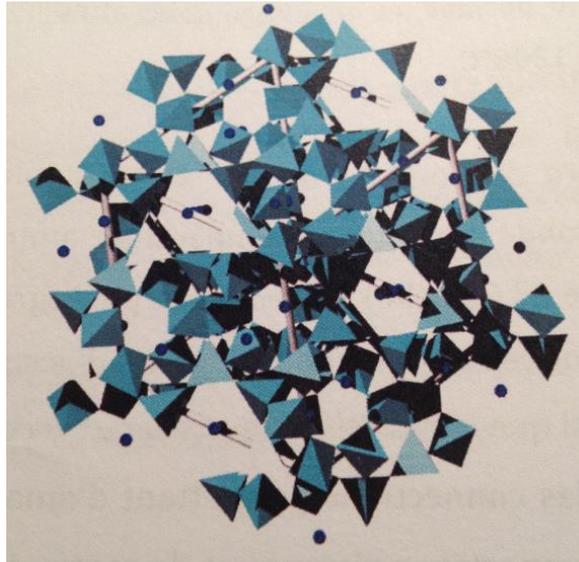
### III- Methodology applied to quadrupolar nuclei.

1. Recall the principle of the cross polarization (CP) MAS experiment.
2. In the literature, it is commonly stated that: "*CP MAS experiments are rather difficult to implement in the case of quadrupolar nuclei*". Try to explain why.

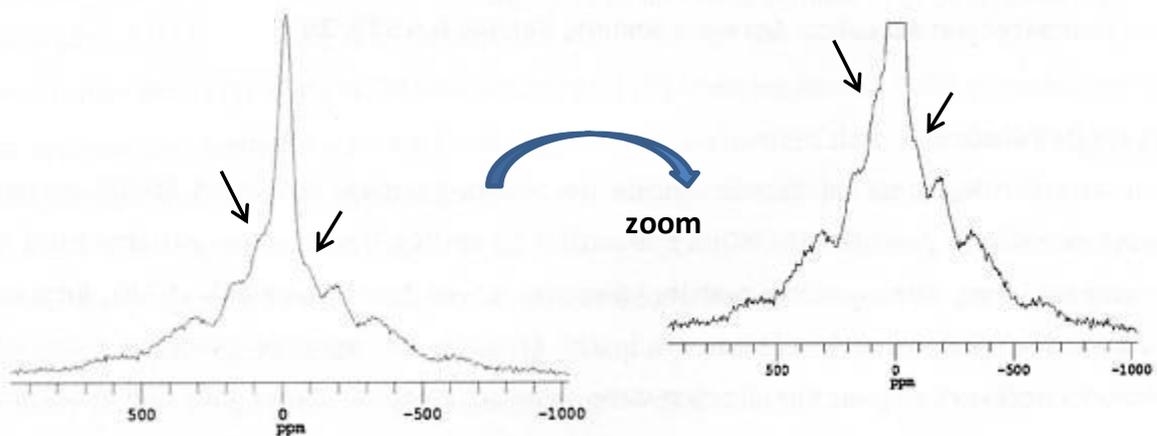
---

#### Selected NMR isotopes

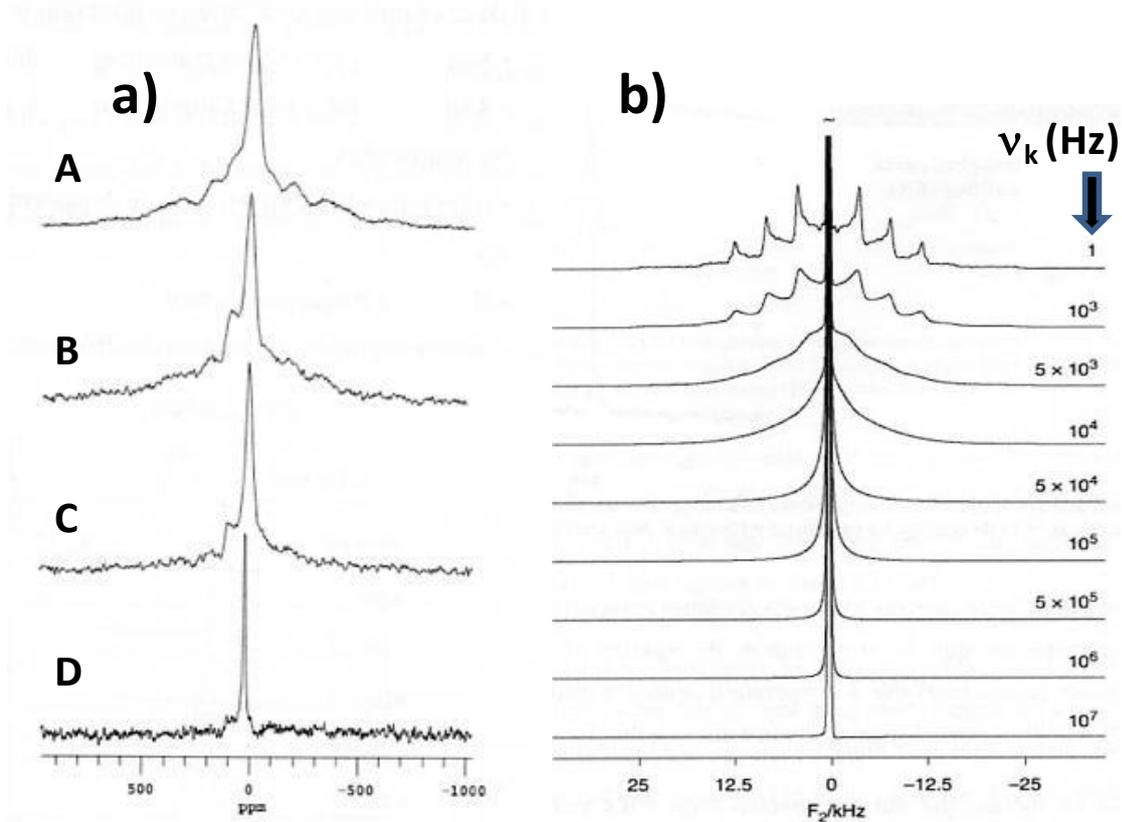
nucleus	spin	nat. abund. (%)	frequency (MHz)
$^1\text{H}$	1/2	99.9	400.00
$^{133}\text{Cs}$	7/2	100	52.48
$^{17}\text{O}$	5/2	0.037	54.24



**Figure 1 :** schematic representation of pollucite. SiO<sub>4</sub> et AlO<sub>4</sub> tetrahedra are connected. Cs<sup>+</sup> ions are represented by spheres and are inserted in the cages of the structure.

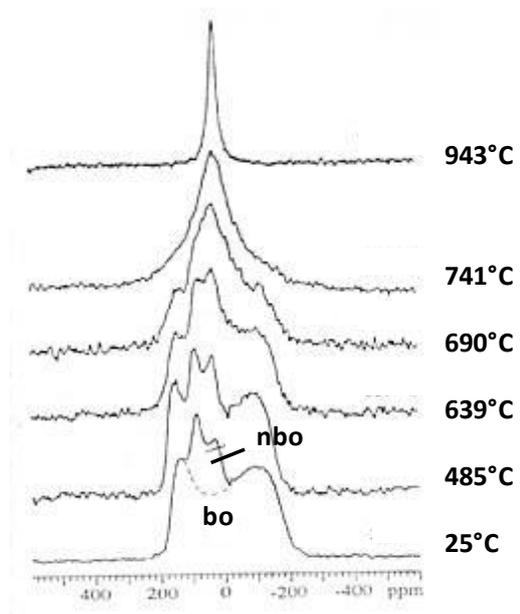


**Figure 2 :** <sup>133</sup>Cs spectrum of pollucite in static mode (« 400 MHz » spectrometer). A zoom is also presented. The small arrows indicate impurities (see the main text).



**Figure 3 :** a)  $^{133}\text{Cs}$  NMR spectra in static mode of pollucite (« 400 MHz » spectrometer). A unique parameter has been modified from A to D. b) calculated  $^{133}\text{Cs}$  spectra in static mode for variable  $\nu_k$ .

**Figure 4 :**  $^{17}\text{O}$  NMR spectra in static mode of a silica derived glass (bo: bridging oxygen ; nbo: non-bridging oxygen).



# UE 5C610 – Structure locale et périodique des matériaux – 15 Janvier 2015

## Examen de Résonance Magnétique Nucléaire (1h)

Tous les documents et calculatrices sont autorisés. Les questions sont largement indépendantes !

### ***RMN MAS et DNP CP MAS***

**I- RMN des noyaux quadripolaires en phase solide** (adapté de : NMR facility web site, University of Ottawa, Canada).

1. On analyse par RMN  $^{23}\text{Na}$  un mélange de NaCl et de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Figure 1a). Le spectre est enregistré en rotation MAS, à une fréquence de rotation,  $\nu_R$ , de 14 kHz.

a) Quelles sont les interactions RMN dont il faut tenir compte ici ?

b) Interpréter les formes de raies observées.

c) Donner une attribution à chaque raie de résonance en *justifiant la réponse*.

d) on suppose que l'expérience est réitérée à un champ magnétique de 24 T ( $\nu_R = 14$  kHz) : représenter le spectre alors obtenu.

e) on suppose que l'expérience est réitérée à  $\nu_R = 70$  kHz ( $B_0 = 11,4$  T) : représenter le spectre alors obtenu.

2. On appelle courbe *de nutation* l'évolution de l'intensité du signal  $^{23}\text{Na}$  en fonction de la durée de l'impulsion RF ( $B_1$ ) appliquée lors de l'expérience MAS (*pulse duration in  $\mu\text{sec}$*  sur la Figure 1b). On suppose que la puissance RF – ou encore l'amplitude de  $B_1$  – sont fixées. On observe que la courbe de nutation est fortement dépendante du rapport  $r = \omega_Q/\omega_1$ , où  $\omega_1$  est proportionnel à  $B_1$  et  $\omega_Q$  est proportionnel à  $C_Q$ , la constante quadripolaire (Figure 1b).

a) Lorsque  $r \ll 1$ , une sinusoïde est observée. Pourquoi ?

b) Supposons un mélange de phases comportant des sites  $^{23}\text{Na}$  caractérisés par des constantes quadripolaires variables de 0 à 8 MHz par exemple. Quelle durée d'impulsion doit-on mettre en œuvre pour obtenir un spectre  $^{23}\text{Na}$  *quantitatif* ?

c) Interpréter complètement la courbe de nutation obtenue pour le mélange de NaCl et de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Figure 1c).

### **II- DNP MAS et polarisation croisée (CP) : hydroxyapatites substituées.**

L'hydroxyapatite (HAp) est un phosphate de calcium hydroxylé de formule  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Des substitutions anioniques (en site A : phosphate, ou B : hydroxyle) peuvent être facilement mises en œuvre. De manière générale, les % massiques des substituants sont faibles, voire très faibles (quelques % au maximum).

1. Sur la Figure 2a, des spectres  $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$  DNP CP MAS d'une HAp carbonatée (anions  $\text{CO}_3^{2-}$ ) sont présentés.

a) Donner brièvement le *principe* et les *avantages* des techniques CP et DNP.

b) A quoi correspondent les deux spectres proposés ?

2. Sur la Figure 2b, une carte 2D  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  DNP CP MAS est présentée. La dimension *horizontale* correspond au spectre  $^{13}\text{C}$  DNP CP MAS ; la dimension *verticale* correspond aux corrélations *dipolaires*  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  (homonucléaires) *double quanta*.

a) Donner brièvement le principe de l'expérience BABA, abordée en cours.

b) Quelles informations structurales peut-on extraire d'une carte bidimensionnelle BABA ?

c) Quelles informations structurales peut-on extraire de la Figure 2b? (on pourra commenter le spectre  $^{13}\text{C}$  CP MAS dans un premier temps, puis la carte 2D dans son ensemble).

NB : on analysera la carte 2D comme une expérience de type BABA.

3. a) Pourquoi l'expérience DNP CP MAS est-elle particulièrement adaptée à l'étude des HAp substituées de façon très générale (on pourra par exemple envisager des *silicates*,  $\text{SiO}_4^{4-}$ , ou des *sulfates*,  $\text{SO}_4^{2-}$ , en lieu et place des *carbonates*) ?

b) Dans quel cas serait-il intéressant de mettre en place une expérience DNP CP MQ MAS ? (la réponse sera justifiée).

4. On enregistre deux spectres  $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$  CP MAS d'une HAp carbonatée, l'un à 90 K et l'autre à 293 K (le champ magnétique  $B_0$  est fixé). Dans les deux cas, la fréquence de rotation MAS (en kHz) sera supposée *faible* par rapport aux paramètres CSA  $^{13}\text{C}$ .

a) Dans le cas d'un groupement carbonates,  $\text{CO}_3^{2-}$ , le paramètre CSA associé sera-t-il *faible* ou *fort* ? (bien que de nature *qualitative*, la réponse sera justifiée).

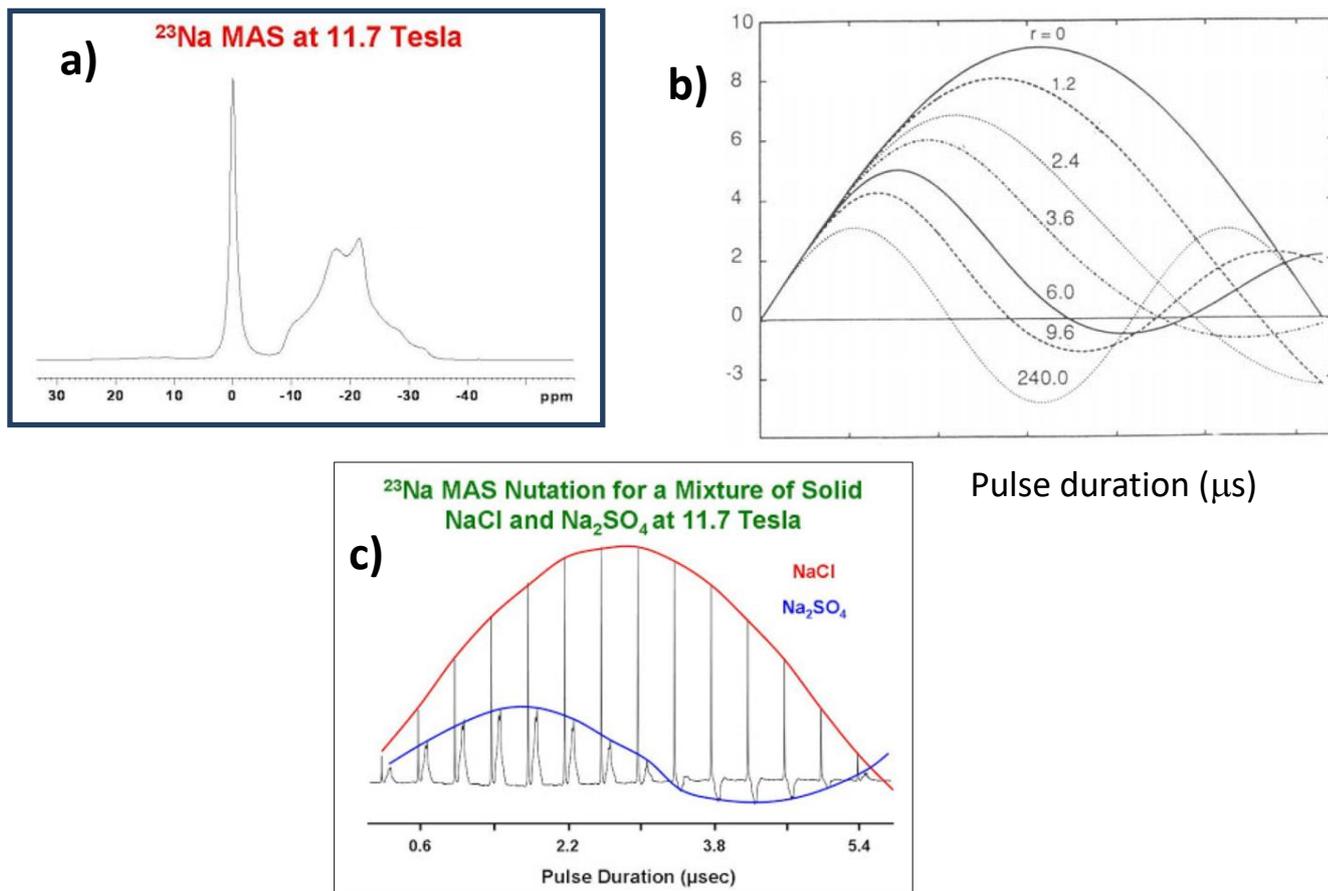
b) Doit-on s'attendre à des différences entre les deux spectres obtenus à des températures différentes ? (la réponse sera justifiée).

c) Dans quel cas, le transfert CP sera-t-il le plus efficace ? (la réponse sera justifiée).

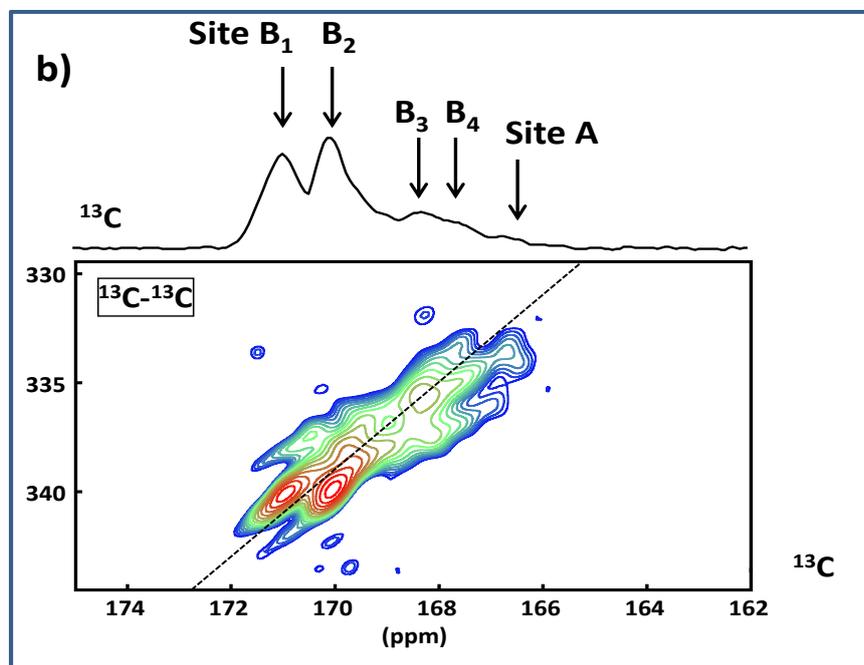
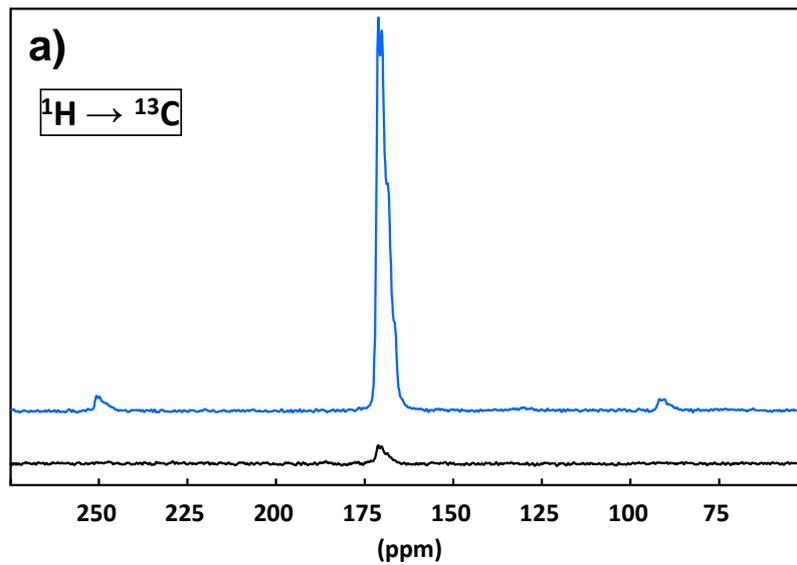
---

### Sélection d'isotopes magnétiquement actifs

noyau	spin	abond. nat. (%)	fréquence (MHz)
$^1\text{H}$	1/2	99,9	400,00
$^{23}\text{Na}$	3/2	100	105,84
$^{13}\text{C}$	1/2	1,07	100,61
$^{29}\text{Si}$	1/2	4,68	79,49
$^{33}\text{S}$	3/2	0,75	30,71



**Figure 1.** **a)** spectre  $^{23}\text{Na}$  MAS d'un mélange  $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ . **b)** courbes de *nutation* calculées, pour  $r$  variable. **c)** Courbe de nutation du mélange  $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ .



**Figure 2. a)** spectres  $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$  DNP CP MAS d'une HAp carbonatée. Les deux spectres sont obtenus dans des temps *identiques*. **b)** carte 2D  $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$  DNP CP MAS d'une HAp carbonatée.

# UE 5C610 – Structure locale et périodique des matériaux – 14 Janvier 2016

## Examen de Résonance Magnétique Nucléaire (1h) (cours de C. Bonhomme)

Seule la calculatrice de type Collège est autorisée.

Les questions sont largement indépendantes !

### I- Sensibilité en RMN (ne pas trop s'attarder sur cette question !).

1. Rappeler de manière précise la signification de la *sensibilité* en RMN.
2. Donner des solutions permettant d'augmenter la *sensibilité* en RMN du solide.

### II- Quelques caractéristiques de la RMN en phase solide.

1. Sur la **Figure 1** sont présentés plusieurs spectres  $^1\text{H}$  en mode statique de l'**indométacine** (il s'agit d'un anti-inflammatoire non stéroïdien).  
On passe d'un spectre à l'autre en modifiant **un seul** paramètre expérimental : lequel ? (*la réponse sera justifiée*).
2. Sur la **Figure 2** sont présentés des spectres  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  relatifs au chlorure de dicyclopentadienyl de zirconium, **(cp) $_2$ ZrCl $_2$**  (une fois encore, un seul paramètre varie d'un spectre à l'autre).
  - a) Donner un maximum de commentaires concernant ces spectres. On comparera en particulier l'évolution des spectres pour les deux noyaux.
  - b) Les spectres  $^{13}\text{C}$  ont été enregistrés en utilisant un découplage haute-puissance  $\{^1\text{H}\}$  : pourquoi ?
  - c) Les caractéristiques RMN des noyaux  $^{35}\text{Cl}$  et  $^{91}\text{Zr}$  sont données dans le tableau ci-dessous : commentaires.
3. Sur la **Figure 3**, le spectre MAS d'un noyau quadripolaire I est présenté.
  - a) Estimer la fréquence de rotation MAS (*la réponse sera justifiée*).
  - b) S'agit-t-il d'un noyau de spin I entier, ou demi-entier. Donner la valeur de I (*justifier la réponse*).
  - c) Suggérer quelques noyaux possibles possédant ce spin I.

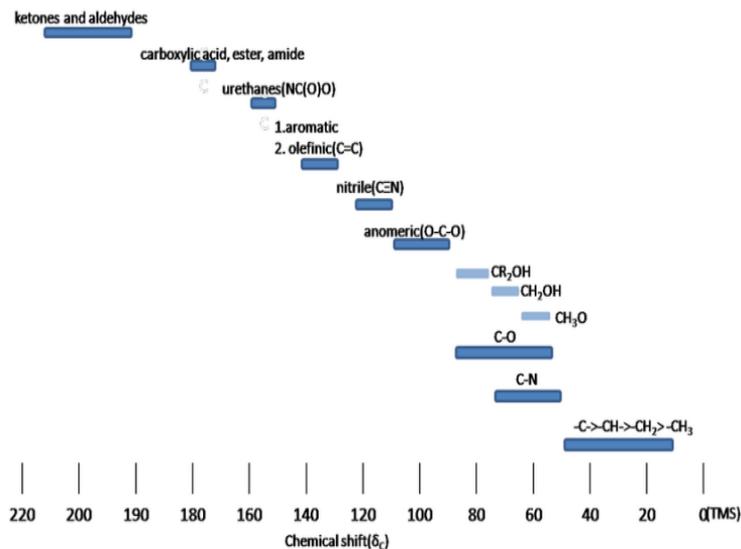
---

### Sélection d'isotopes magnétiquement actifs

noyau	spin	abond. nat. (%)	fréquence (MHz)
$^1\text{H}$	1/2	99,9	500,00
$^{35}\text{Cl}$	3/2	75,5	48,99
$^{91}\text{Zr}$	5/2	11,2	46,60

### III- Mesure de distances internucléaires par la séquence TRAPDOR CP MAS (d'après *J. Am. Chem. Soc.*, 2009).

On s'attache ici à la caractérisation du benzoate de calcium trihydraté,  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , par RMN en phase solide du  $^{43}\text{Ca}$  et du  $^{13}\text{C}$  (voir un schéma simplifié de la structure en dessous de la **Figure 6**). Dans cette structure, l'environnement du calcium est comparable à celui observé dans la *calmoduline* (protéine au calcium). Pour la synthèse, les composés de départ sont : le carbonate de calcium,  $\text{CaCO}_3$ , enrichi en  $^{43}\text{Ca}$  et l'acide benzoïque,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ . On obtient alors le benzoate de calcium trihydraté noté **1**.



**Figure 5 A/**. On donne également un certain nombre de spectres simulés en **Figure 5 B/**.

- a) Que pouvez-vous en conclure ?
  - b) A quoi correspond la notation  $\{\varphi \chi \Psi\}$  ?
  - c) Quelle sera l'action de la rotation MAS sur le spectre, en supposant ici une fréquence de rotation « infinie » ?
- 3.** Le spectre  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  CP MAS de **1** est présenté sur la **Figure 6**.
- a) Interpréter le spectre obtenu (*au préalable, on précisera le nombre de groupements benzoates indépendants du point de vue cristallographique*).
  - b) Sur la **Figure 6**, est présenté le spectre  $^{13}\text{C}$  calculé par la méthode GIPAW. Rappeler très brièvement le principe de cette approche calculatoire. Que pensez-vous des résultats obtenus ?
- 4.** La séquence TRAPDOR (TRANSfer of Population in DOuble Resonance) permet d'estimer les distances internucléaires.
- a) La séquence TRAPDOR CP MAS est présentée sur la **Figure 7**. Repérer le bloc d'impulsions CP.
  - b) On s'intéresse au canal  $^{13}\text{C}$ . Pourquoi parle-t-on ici « d'écho en polarisation croisée » ?
  - c) A quoi servent les blocs SPINAL-64 sur le canal  $^1\text{H}$  ?
  - d) Le délai entre impulsions est  $\tau = n/v_{\text{rot}}$ . (*n est un entier et  $v_{\text{rot}}$  correspond à la fréquence de rotation MAS*) : pourquoi ?
  - e) L'action des impulsions sur la voie  $^{43}\text{Ca}$  est de perturber la refocalisation de l'écho  $^{13}\text{C}$ . Il en résulte une diminution du signal  $^{13}\text{C}$ . On admet que la perturbation est d'autant plus forte que l'interaction dipolaire entre noyaux  $^{13}\text{C}$  et  $^{43}\text{Ca}$  est grande. A partir de la **Figure 8**, donner une attribution des résonances  $^{13}\text{C}$  la plus complète possible.

**1.** Le spectre  $^{43}\text{Ca}$  MAS de  $\text{CaCO}_3$  est présenté sur la **Figure 4**.

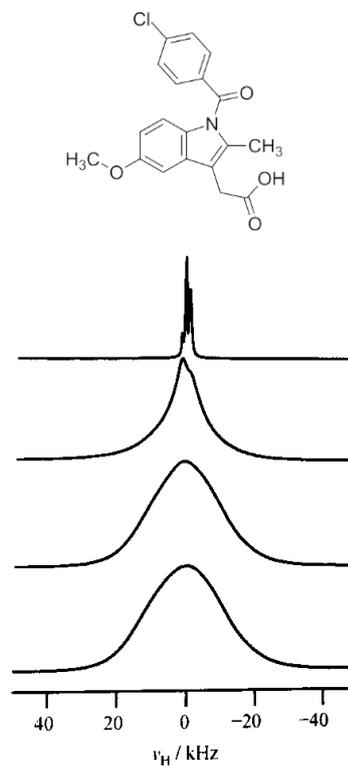
a) Analyser la forme de raie repérée par une étoile (spectre **A/**).

b) A quoi correspondent les pics présents sous la parenthèse (spectre **A/**) ?

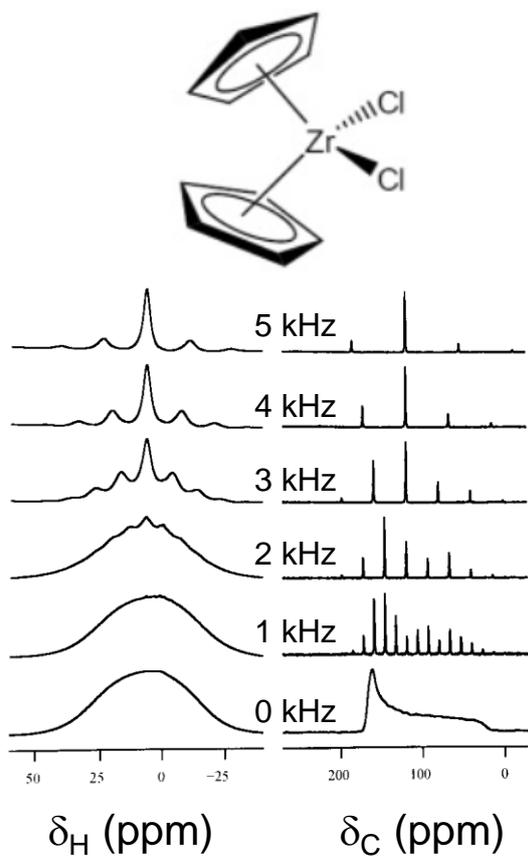
c) Entre les spectres **A/** et **B/**, un seul paramètre expérimental a été modifié : lequel ? (*la réponse sera justifiée*).

**2.** Le spectre expérimental  $^{43}\text{Ca}$  MAS en mode statique du composé **1** est présenté sur la

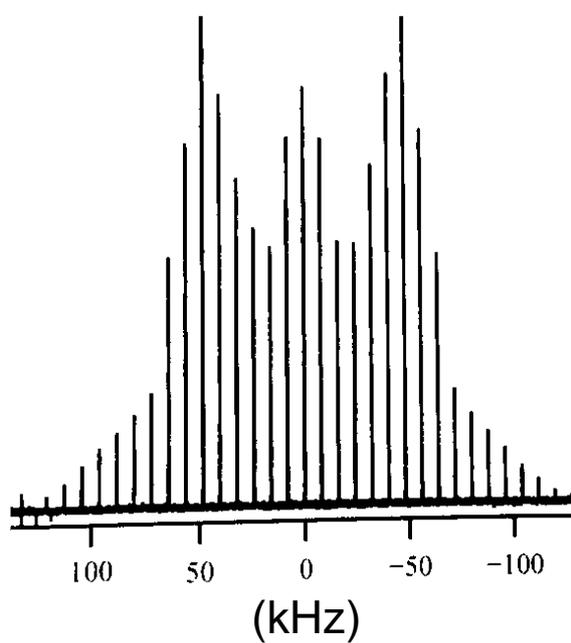
**Figure 1** : spectres  $^1\text{H}$  de l'indométacine. De bas en haut : un seul paramètre physico-chimique est modifié.



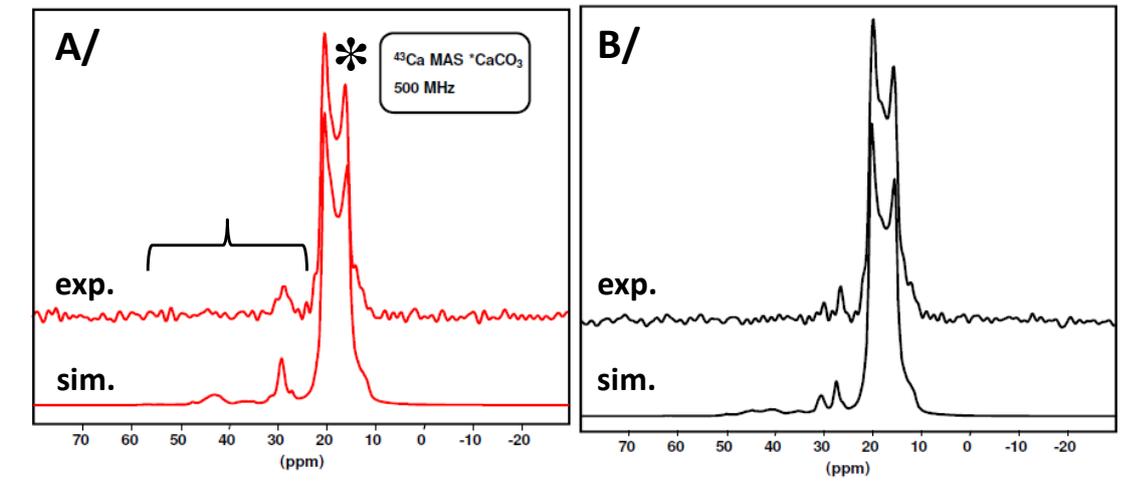
**Figure 2** : spectres  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  relatifs au chlorure de dicyclopentadienyl de zirconium,  $(\text{cp})_2\text{ZrCl}_2$ .



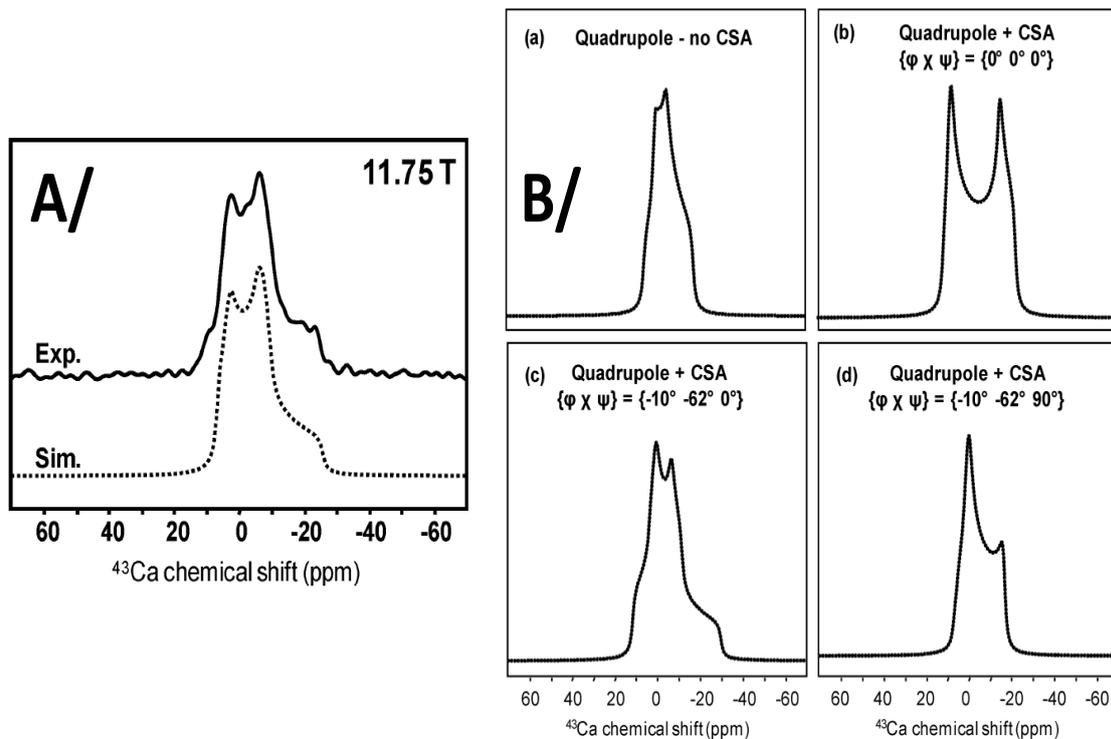
**Figure 3** : spectre MAS d'un noyau quadripolaire de spin I.



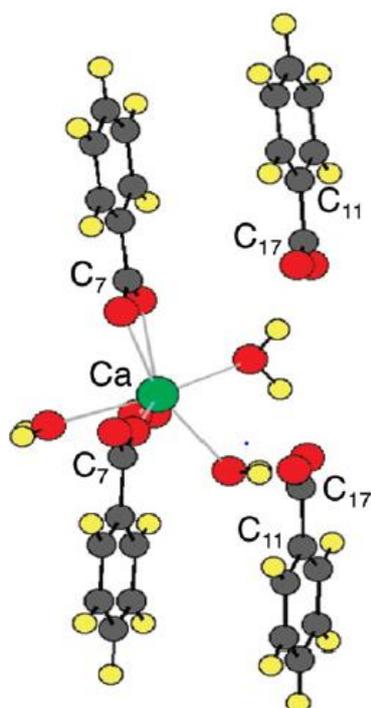
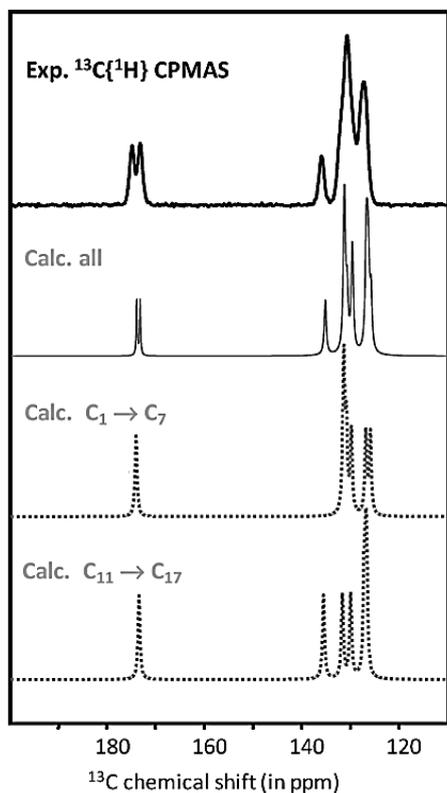
**Figure 4** : spectre  $^{43}\text{Ca}$  MAS de  $\text{CaCO}_3$ . **exp.** : spectre expérimental ; **sim.** : simulation numérique. Un paramètre (et un seul !) varie entre **A/** et **B/**.



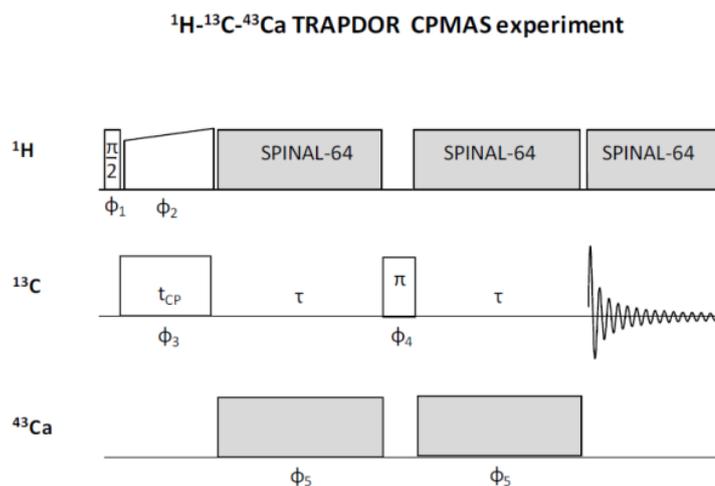
**Figure 5** : **A/** Spectre  $^{43}\text{Ca}$  en mode statique de  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . **B/** Série de simulations numériques de la transition centrale du  $^{43}\text{Ca}$ .



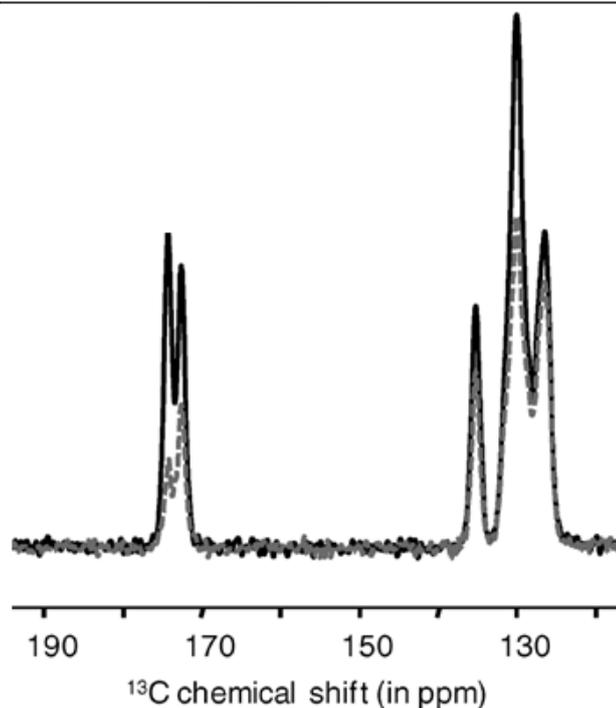
**Figure 6** : spectre (Exp.)  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  CP MAS de  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Les calculs (Calc.) sont également présentés. Code des couleurs : H en jaune ; C en gris ; O en rouge et Ca en vert. **Calc. all** : correspond à la somme des composantes  $\text{C}_1 \rightarrow \text{C}_7$  et  $\text{C}_{11} \rightarrow \text{C}_{17}$ .



**Figure 7** : séquence TRAPDOR CP MAS.



**Figure 8** : spectres  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  CP MAS (trait plein) et  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ - $^{43}\text{Ca}$  TRAPDOR CP MAS (trait pointillé) de  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .





# Examen de Résonance Magnétique Nucléaire

UE NC 610

Cours de Christian BONHOMME

Jeudi 12 janvier 2017

**Pas de document. Calculatrice de type « Collège » autorisée**

**Durée conseillée : 1 heure**

**! Les questions sont largement indépendantes !**

---

## **I- Etude de perovskites par RMN multinucléaire à l'état solide (d'après Gervais *et coll.*, 2004).**

Les structures *perovskites* sont d'une importance toute particulière dans le domaine des applications en microélectronique. Nous nous proposons d'en étudier certaines caractéristiques structurales par RMN  $^{47,49}\text{Ti}$ ,  $^{87}\text{Sr}$  et  $^{137}\text{Ba}$  en phase solide. Les échantillons étudiés ont pour formule :  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Un tableau de données est proposé à la fin de l'exercice.

### **A- RMN $^{47,49}\text{Ti}$ en mode statique.**

**1)** En quoi le titane est-il *tout à fait particulier* du point de vue de la RMN ?

**2)** Sur la **Figure 1**, le spectre  $^{47,49}\text{Ti}$  en mode statique de  $\text{SrTiO}_3$  est proposé. Par XRD, on dénombre un *unique* site cristallographique pour le titane. Interpréter complètement ce spectre : nombre de résonances et intensités relatives.

**3)** Les spectres  $^{47,49}\text{Ti}$  en mode statique de  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  ( $0 \leq x < 0,7$ ) sont également présentés sur la **Figure 1**. Pour cette gamme de valeurs de  $x$ , la cristallographie montre que le système cristallin (cubique) est conservé.

Expliquer l'évolution des spectres  $^{47,49}\text{Ti}$  pour  $x$  croissant. On interprétera en particulier la diminution notable de l'*intensité* de la résonance la plus blindée (« ppm le plus faible »).

**4)** Pour  $0,7 \leq x \leq 1$ , on observe un changement de système cristallin. Interpréter l'évolution des spectres  $^{47,49}\text{Ti}$ .

5) Donner une interprétation complète des résonances **1** et **2** constituant le spectre de BaTiO<sub>3</sub>. Quels paramètres RMN peut-on extraire du spectre simulé ?

6) Le composé obtenu de BaTiO<sub>3</sub> est alors traité thermiquement à T = 400 K : le spectre <sup>47,49</sup>Ti correspondant est donné dans l'encadré de la **Figure 1**. Interpréter la forte modification du spectre en fonction de T.

7) Dans le cas de BaTiO<sub>3</sub> « basse température », quelles techniques de RMN haute résolution en phase solide utiliseriez-vous pour moyenniser efficacement les anisotropies mises en jeu ? (les réponses seront justifiées).

### B- RMN <sup>137</sup>Ti en mode statique.

Les spectres <sup>137</sup>Ba en mode statique de Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> (0,4 ≤ x ≤ 1) sont présentés sur la **Figure 2**.

1) Donner une interprétation du spectre de BaTiO<sub>3</sub>.

2) Interpréter l'évolution du spectre pour x décroissant.

3) A droite de la **Figure 2**, un zoom du spectre obtenu pour x = 0,8 est présenté. On présente également une simulation de ce spectre. Que pouvez-vous en déduire ?

### C- RMN <sup>87</sup>Sr en mode statique.

Les spectres <sup>87</sup>Sr en mode statique de Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 0,4) sont présentés sur la **Figure 3**.

Donner une interprétation complète de l'évolution des spectres.

#### Données :

noyau	I	Abondance naturelle	Q	Fréquence de Larmor (MHz)
<sup>1</sup> H	1/2	100 %	-	600,00
<sup>47</sup> Ti	5/2	7,28	0,29	33,82
<sup>49</sup> Ti	7/2	5,51	0,24	33,84
<sup>137</sup> Ba	3/2	11,3	0,28	66,70
<sup>87</sup> Sr	9/2	7,02	0,30	25,90

## II- Sensibilité et RMN $^{87}\text{Sr}$ en mode statique.

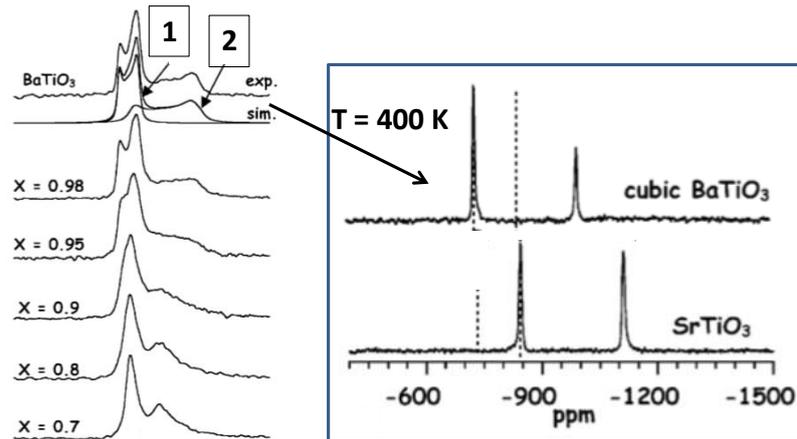
- 1) La sensibilité RMN du  $^{87}\text{Sr}$  est-elle *a priori* faible ou élevée ? (*justifier la réponse*).
  - 2) La séquence dite *CPMG* est présentée sur la **Figure 4**. Elle consiste en une succession d'impulsions  $\pi$  de façon à refocaliser une succession d'échos tout au long du FID. Quelle sera l'allure du spectre après transformation de Fourier ?
  - 3) Pourquoi impose-t-on un créneau de RF sur la voie  $^1\text{H}$  ?
  - 4) La séquence *CPMG* est appliquée à l'étude du malonate de strontium,  $\text{SrCH}_2(\text{COO})_2$  (**Figure 5**) par RMN  $^{87}\text{Sr}$  (un *seul* site  $^{87}\text{Sr}$  par XRD). On rappelle qu'il s'agit d'un spectre obtenu en mode statique. Interpréter complètement le spectre.
  - 5) le spectre *CPMG*  $^{87}\text{Sr}$  du malonate de strontium est obtenu en un temps *très faible* par rapport à celui obtenu à l'aide d'une séquence classique d'enregistrement. A votre avis, pourquoi ?
  - 6) La séquence *CPMG* peut être adaptée en mode MAS. Quel est l'intérêt dans cas ? A quel paramètre faudra-t-il faire néanmoins attention ?
- 

## III- RMN de $^{119}\text{Sn}$ en phase solide.

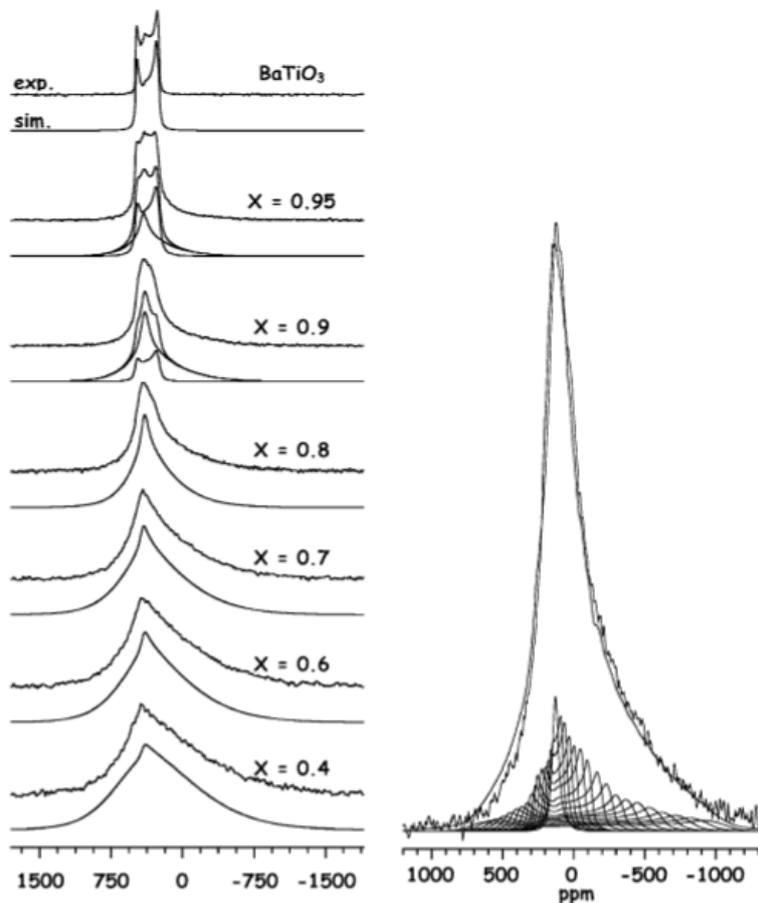
**On donne** :  $^{119}\text{Sn}$  :  $I = \frac{1}{2}$ , abondance naturelle : 8,6 %.

- 1) Sur la **Figure 6** est représenté le spectre  $^{119}\text{Sn}$  MAS de  $\text{SnO}$ . Interpréter complètement ce spectre (pour cela : **(i)** on fera un bilan des interactions potentielles au niveau du noyau  $^{119}\text{Sn}$ . **(ii)** on interprétera également les pics de très faibles intensités).
  - 2) Sur la **Figure 7** sont représentés les spectres  $^{119}\text{Sn}$  MAS de :  $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ ,  $\text{Na}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Na}_6\text{Sn}_2\text{S}_7$ ,  $\text{Na}_4\text{SnS}_4$ . Pour chaque formule, le polyèdre de coordination de Sn est donné. En justifiant vos réponses, attribuer un spectre  $^{119}\text{Sn}$  MAS à chaque formule.
- 

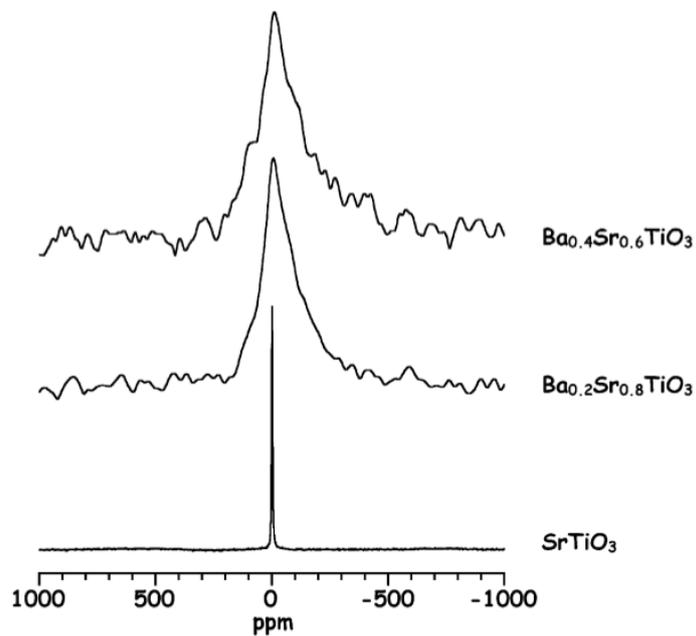
- FIN DE L'ENONCE -



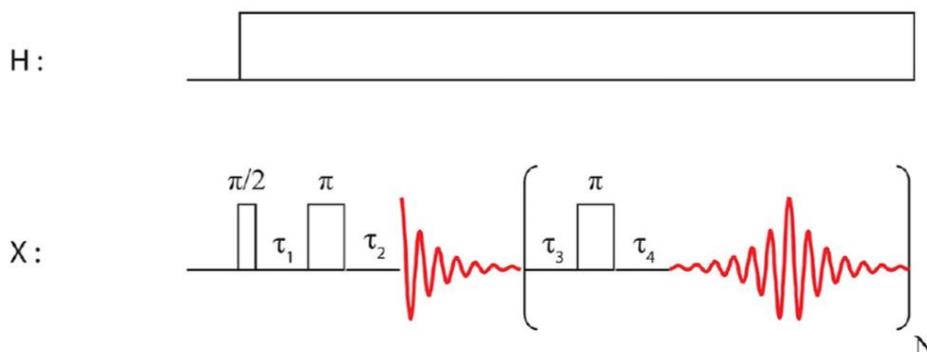
**Figure 1.** Evolution en fonction de  $x$  du spectre  $^{47,49}\text{Ti}$  (en mode statique). Encadré : spectre de  $\text{BaTiO}_3$  obtenu après traitement thermique à  $T = 400\text{ K}$ . Le spectre de  $\text{SrTiO}_3$  est ajouté pour comparaison.



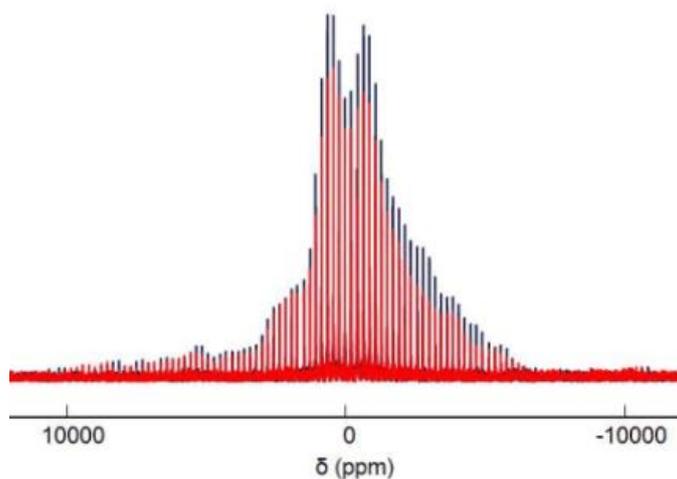
**Figure 2.** Evolution en fonction de  $x$  du spectre  $^{137}\text{Ba}$  (en mode statique). A droite : zoom du spectre et simulation du spectre obtenu pour  $x = 0,8$ .



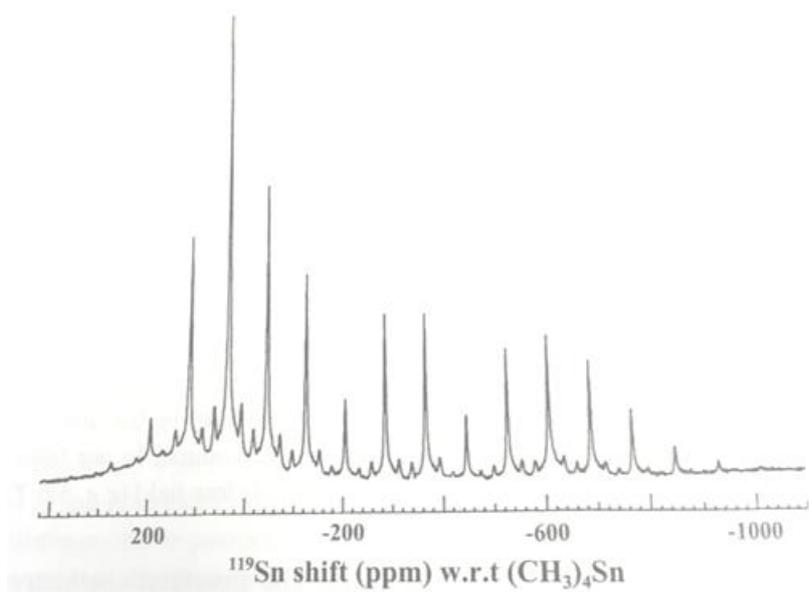
**Figure 3.** Evolution en fonction de x du spectre  $^{87}\text{Sr}$  (en mode statique).



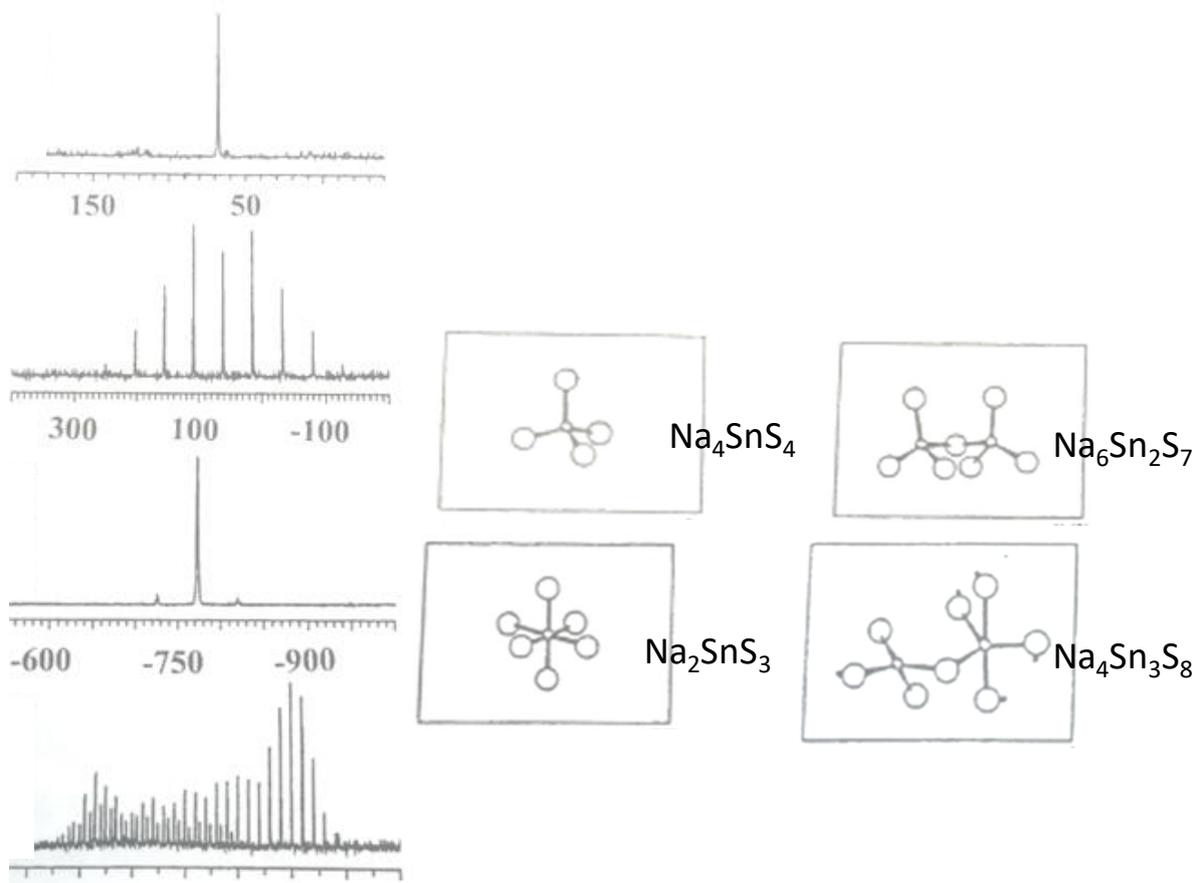
**Figure 4.** Expérience CPMG pour l'acquisition d'un FID  $^{87}\text{Sr}$  en mode statique.



**Figure 5.** Expérience CPMG appliquée au malonate de strontium,  $\text{SrCH}_2(\text{COO})_2$ . Les 2 spectres correspondent à l'optimisation de la séquence et seront considérés comme identiques.



**Figure 6.** Spectre  $^{119}\text{Sn}$  MAS de SnO.



**Figure 7.** Spectres  $^{119}\text{Sn}$  MAS de :  $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ ,  $\text{Na}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Na}_6\text{Sn}_2\text{S}_7$ ,  $\text{Na}_4\text{SnS}_4$ .  
Pour chaque formule, le polyèdre de coordination de Sn est donné.

## Nuclear Magnetic Resonance exam

UE NC 610

Christian BONHOMME's lectures

Thursday, January 17th, 2019

No document (at all). « Collège » type calculator allowed.

~ 1 hour

**! The questions are highly independent ! Numerical data are given at the end of the text.**

---

### Multinuclear solid state NMR studies of hexaniobates and tantalates (adapted from Deblonde *et al.*, 2016).

Here we study the following Lindqvist salts by solid state NMR:  $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (**2**), and  $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19}\cdot 24.5\text{H}_2\text{O}$  (**3**). The inorganic core «  $\text{M}_6\text{O}_{19}$  » is represented in **Figure 1** (NB: the protons are not represented in **Figure 1**).

#### A- RMN $^1\text{H}$ MAS at 30 kHz.

**1)** Describe very briefly the specificities of  $^1\text{H}$  solid state NMR.

**2)** In **Figure 2**, the  $^1\text{H}$  MAS and « Hahn echo »  $^1\text{H}$  MAS spectra of compound (**1**) are presented (MAS rotation frequency: 30 kHz in both cases). In **Figure 3**, the global evolution of  $\delta_{\text{iso}}(^1\text{H})$  as a function of the local H bond network (around a given proton) is given; or in other words: the minimal OH...O distance.

**a)** Give assignments for the isotropic peaks located at 6.3 and 1.9 ppm. The answer must be justified.

**b)** The Hahn echo sequence is presented as an insert in **Figure 2** (top, right). What happens during the evolution period  $\tau$  ( $= \tau_1 = \tau_2$ ) ?

**c)** Explain the differences between the  $^1\text{H}$  MAS et « Hahn echo »  $^1\text{H}$  MAS spectra?

**d)** What are the quantitative and qualitative data which can be extracted from the « Hahn echo »  $^1\text{H}$  MAS spectrum?

**3)** In **Figure 4**, the  $^1\text{H}$  MAS spectra related to compounds (**2**) and (**3**) are presented (NB: no  $^1\text{H}$  resonance is observed under 4 ppm). The experimental conditions are exactly the same as those used for compound (**1**).

Comment (in a detailed manner) on the observed differences between the  $^1\text{H}$  spectra obtained for compounds (**1**), (**2**) and (**3**).

### B- $^{93}\text{Nb}$ MAS NMR at various $B_0$ and various MAS frequencies.

The compound **(1)** has been studied by  $^{93}\text{Nb}$  MAS NMR under various experimental conditions: these conditions are systematically presented in **Figure 5** (left side).

- 1) Is  $^{93}\text{Nb}$  NMR « easy » to implement? What are the expected dominant interactions for this nucleus?
- 2) What is the meaning of the vertical grey arrows shown in **Figures 5(A)** and **5(C)** ?
- 3) Why are such arrows not precised in **Figure 5(B)**?
- 4) In **Figure 5(A)**, the insert (top, right) shows a simulation based on a unique NMR interaction. Which one?
- 5) For the spectrum **5(A)**: is the simulation presented in the insert satisfactory? If not, explain why.
- 6) Explain the differences observed between the spectra presented in **Figures 5(A)** and **5(C)**.
- 7) How many inequivalent niobium sites are expected from the simulations? Give a structural interpretation.

### C- $^{23}\text{Na}$ MAS NMR at 40 kHz.

Compound **(1)** has been studied by  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR as well (**Figure 6**).

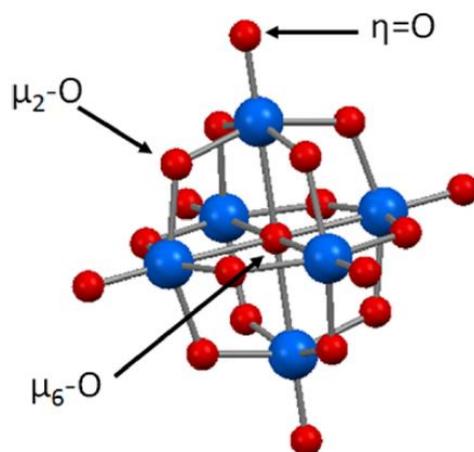
- 1) Is  $^{23}\text{Na}$  NMR « easy » to implement? What are the expected dominant interactions for this nucleus?
- 2) To which experiment is the inserted figure related? (**Figure 6**, top, right part).
- 3) A X-ray diffraction study of compound **(1)** shows the presence of 4 inequivalent sodium sites in the asymmetric unit: comments? conclusions?

#### Données :

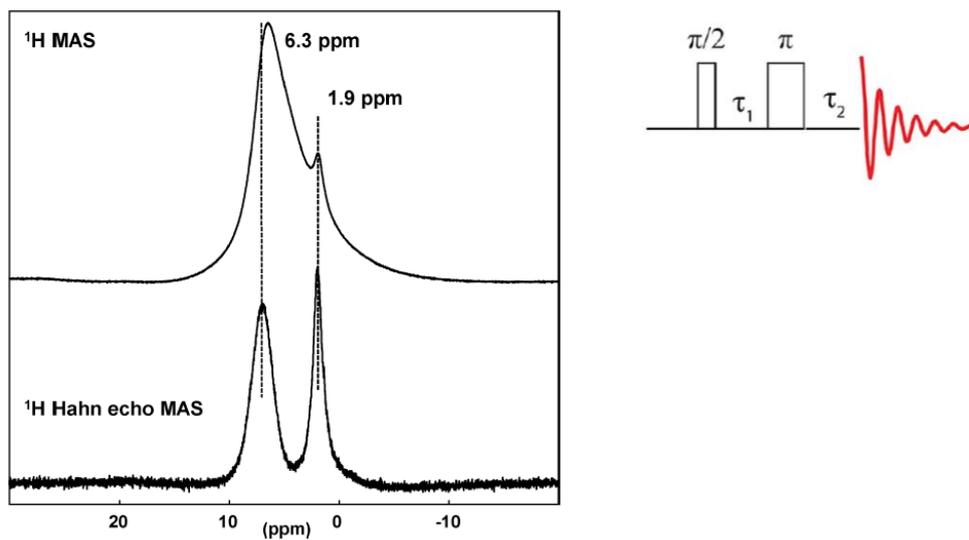
Noyau	I	Abondance naturelle	Q	Fréquence de Larmor (MHz)
$^1\text{H}$	1/2	100 %	-	700.0
$^{93}\text{Nb}$	9/2	100 %	-0.32	171.4
$^{23}\text{Na}$	3/2	100 %	0.10	185.2

---

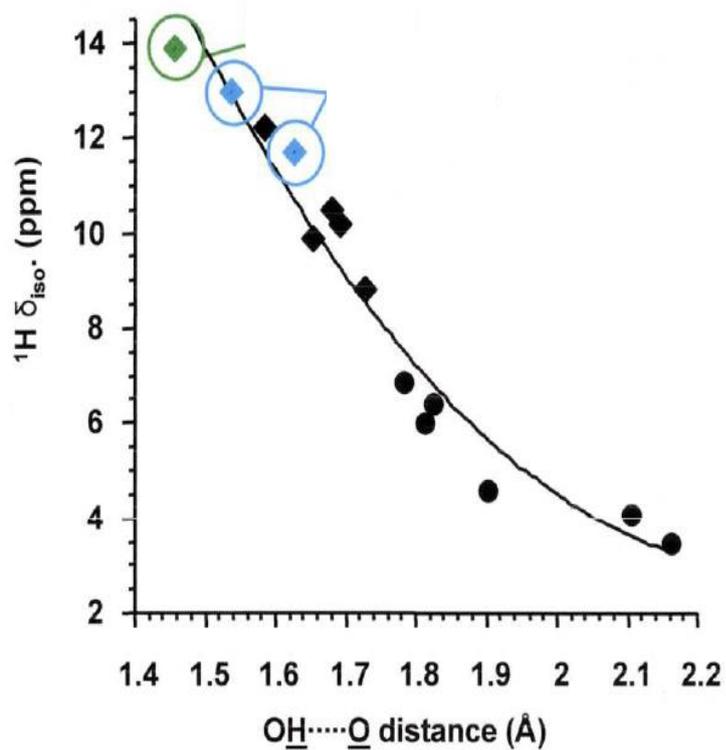
- END -



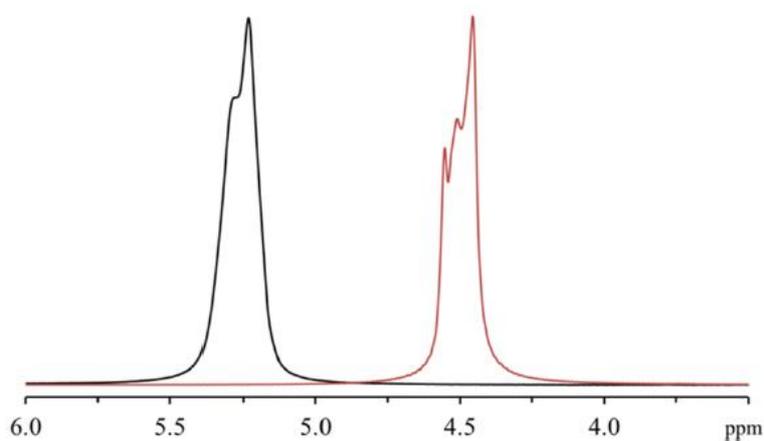
**Figure 1:** schematic representation of the «  $M_6O_{19}$  » inorganic core. O in red (with the coordination modes), Nb in blue. NB: protons are not represented.



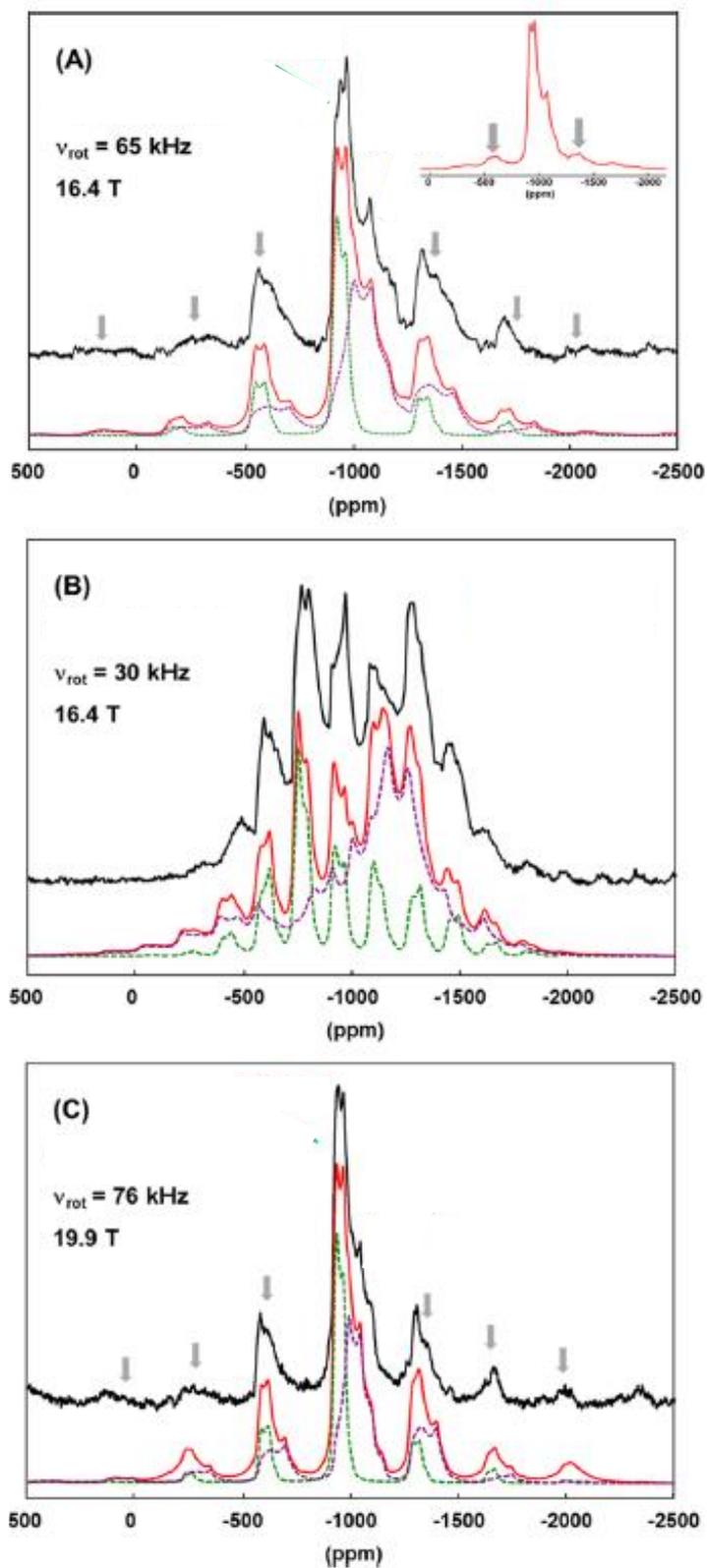
**Figure 2:**  $^1\text{H}$  MAS and « Hahn echo »  $^1\text{H}$  MAS spectra of compound **(1)** (700 MHz, MAS rotation: 30 kHz in both cases). Insert (top, right): Hahn echo pulse sequence.



**Figure 3:** influence of the H bond network on  $\delta_{\text{iso}}(^1\text{H})$ . The evolution of  $\delta_{\text{iso}}(^1\text{H})$  vs the minimal OH...O distance is presented. NB: colored elements have no particular meaning.



**Figure 4:**  $^1\text{H}$  MAS spectra of compounds **(2)** (in black) and **(3)** (in red) (700 MHz, MAS rotation: 30 kHz in both cases).



**Figure 5:** studies of compound **(1)** by  $^{93}\text{Nb}$  MAS NMR. For each spectrum, experimental conditions are indicated on the left (*i.e.* MAS rotation frequency,  $B_0$  magnetic field).

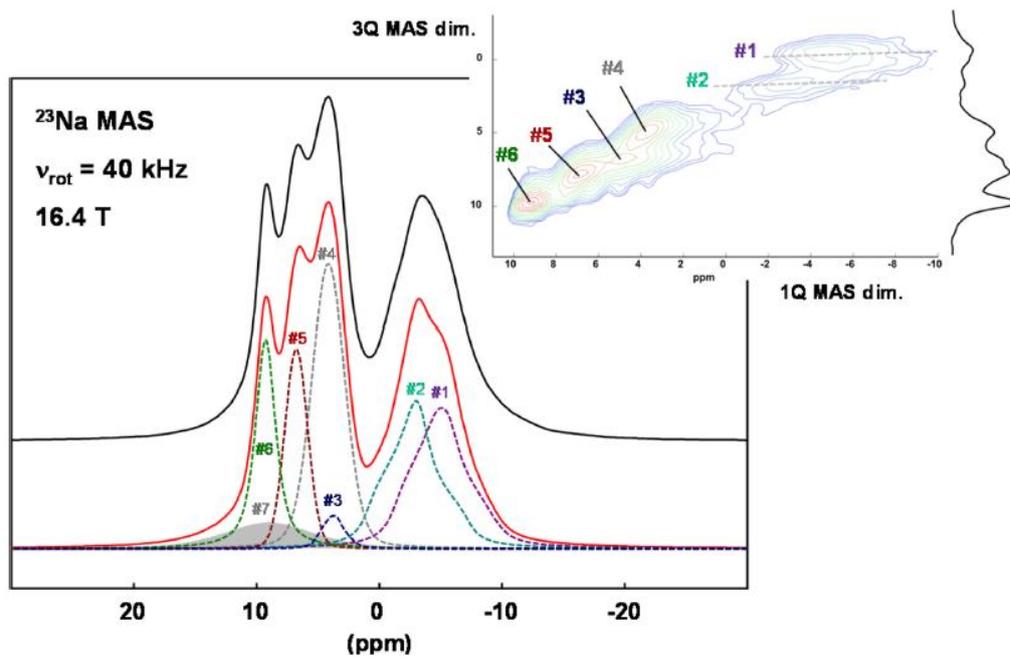


Figure 6: studies of compound (1) by  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR. MAS rotation frequency: 40 kHz.

**Examen de Résonance Magnétique Nucléaire  
UE NC 610**

**Cours de Christian BONHOMME  
Mardi 14 janvier 2020**

**Pas de document. Calculatrice de type « Collège » autorisée  
Durée conseillée : 1 heure  
! Les questions sont largement indépendantes !**

---

*Noyaux quadripolaires : études en mode statique et en rotation.*

**A- RMN du  $^{59}\text{Co}$  en phase solide : étude de certains dérivés du Co(III).**

**A-1.** La RMN du  $^{59}\text{Co}$  est-elle *a priori* facile à mettre en œuvre dans le cas des dérivés du Co(III) ? A quelles interactions RMN peut-on s'attendre dans le cas de ce noyau ?

Données : Co : Z = 27 ; $^{59}\text{Co}$ : I = 7/2 ; abondance naturelle : 100% ; $R^C = 1,56 \times 10^3$
--

**A-2.** Des spectres  $^{59}\text{Co}$  (en mode statique) relatifs à l'hexanitrocobaltate(III) de sodium,  $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ , sont présentés sur la **Figure 1** (on considère la présence d'un *unique* site Co).

**A-2-a.** Donner une interprétation de la forme de raie observée sur le spectre **(a)**.

**A-2-b.** Les spectres **(a)** → **(e)** ont été obtenus en modifiant un unique paramètre expérimental. Lequel ?

**A-2-c.** Interpréter les modifications des formes de raies **(a)** → **(e)**.

**A-3.** Quels paramètres relatifs au noyau  $^{59}\text{Co}$  de ce composé peut-on extraire de la série de spectres proposée ? (on répondra *qualitativement* à la question).

**A-4.** D'autres noyaux vous paraissent-ils intéressants dans le cadre de l'étude par RMN de ce composé ? Avantages et inconvénients de ces noyaux.

.....

**B- Utilisation du noyau  $^{27}\text{Al}$  pour l'étude de phases minérales.**

On se propose d'étudier la Zunyite  $[\text{AlO}_4.\text{Al}_{12}(\text{OH},\text{F})_{16}\text{F}_2](\text{Si}_5\text{O}_{16})\text{Cl}$  par RMN  $^{27}\text{Al}$  en phase solide. Afin de faciliter cette étude, certaines expériences concernant le polycation " $\text{Al}_{13}$ " seront analysées.

Données : $^{27}\text{Al}$ ; I = 5/2 ; abondance naturelle : 100% ; $\nu_0 = 78 \text{ MHz}$
--

**B-1.** Le spectre  $^{27}\text{Al}$  MAS d'un dérivé du polycation " $\text{Al}_{13}$ " est présenté sur la **Figure 2**. Ce polycation comporte 13 atomes d'aluminium : un atome d'aluminium central, en coordinence 4, est entouré de 12 polyèdres pour lesquels les atomes d'aluminium sont en coordinence 6.

**B-1-a.** A quelle fréquence de rotation de l'échantillon cette expérience a-t-elle été effectuée ?

**B-1-b.** Attribuer de façon définitive les deux signaux situés à  $\approx 60$  ppm et  $\approx 0$  ppm (on donnera *deux* arguments). Que peut-on déduire des élargissements très différents observés pour ces deux signaux ?

**B-2.** Sur la **Figure 3** sont présentés trois spectres RMN  $^{27}\text{Al}$  MAS de la Zunyite : les trois spectres ont été enregistrés avec la même fréquence de rotation.

**B-2-a.** Quel paramètre expérimental a-t-on fait varier (de **C** à **A**) ?

**B-2-b.** A l'aide des questions précédentes, que peut-on en déduire quant aux environnements des atomes d'aluminium dans la Zunyite ?

.....

**C- Rotation à angle variable : Variable Angle Spinning ou VAS.**

L'étude d'un noyau quadripolaire donné, en rotation rapide (infinie) pour un angle macroscopique  $\theta$  variable, est résumée sur la **Figure 4**. Seule la transition centrale est représentée : elle est élargie par des effets quadripolaires au second-ordre.

**C-1.** Quelle forme caractéristique reconnaît-on pour  $\theta = 0^\circ$  ? Conclusion ?

**C-2.** Pour  $\eta = 0$  (asymétrie nulle), quelle valeur de  $\theta$  faut-il choisir pour avoir la meilleure résolution ?

**C-3.** Pour  $\theta = 30,56^\circ$  et  $\theta = 70,12^\circ$ , quelles formes reconnaît-on ? A quoi correspondent mathématiquement ces deux valeurs ?

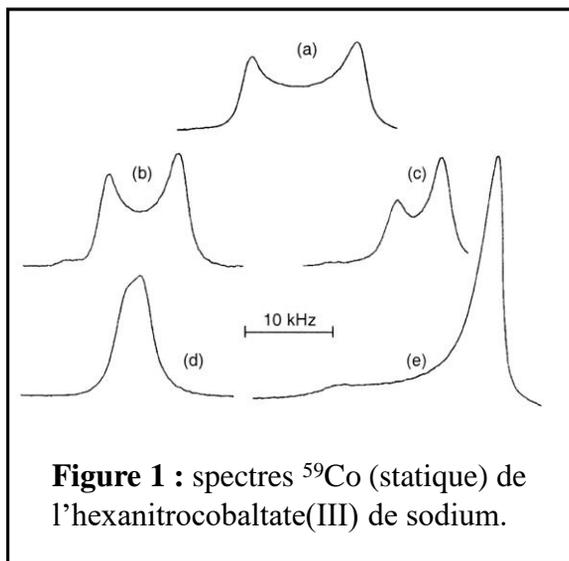
**C-4.** Dans le cas de la rotation MAS, la forme de raie est fondamentalement différente. En utilisant **C-3**, expliquer pourquoi la rotation rapide autour d'un angle unique  $\theta$  ne peut pas moyenniser complètement l'élargissement quadripolaire au second-ordre.

**C-5.** Quelles expériences faut-il envisager pour moyenniser complètement cet élargissement ?

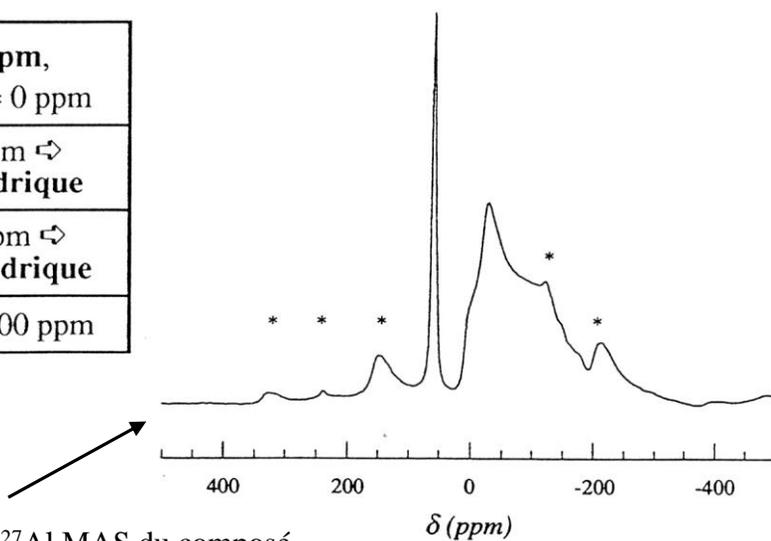
Données : Polynômes de Legendre :

$$P_2(\cos\theta) = (1/2) (3\cos^2\theta - 1)$$

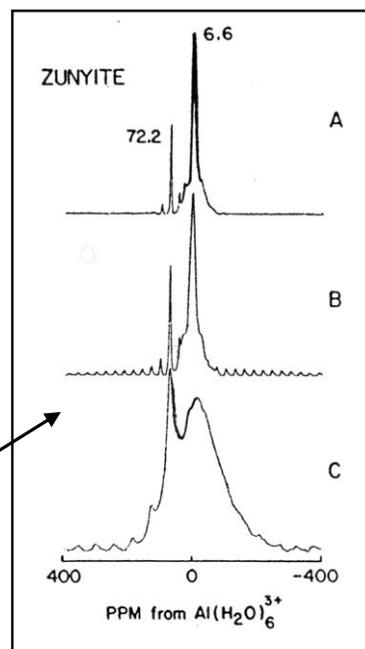
$$P_4(\cos\theta) = (1/8) (35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3)$$



$\delta(^{27}\text{Al})$ en ppm, [Al(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup> ] = 0 ppm
-20 → +20 ppm ⇔ symétrie octaédrique
+40 → +80 ppm ⇔ symétrie tétraédrique
[AlCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> ⇔ ≈ +100 ppm



**Figure 2** : spectre RMN  $^{27}\text{Al}$  MAS du composé "Al<sub>13</sub>" ( $\nu_0 = 78$  MHz). \* : bandes de rotation.



**Figure 3** : spectres RMN  $^{27}\text{Al}$  MAS de la Zunyite.

