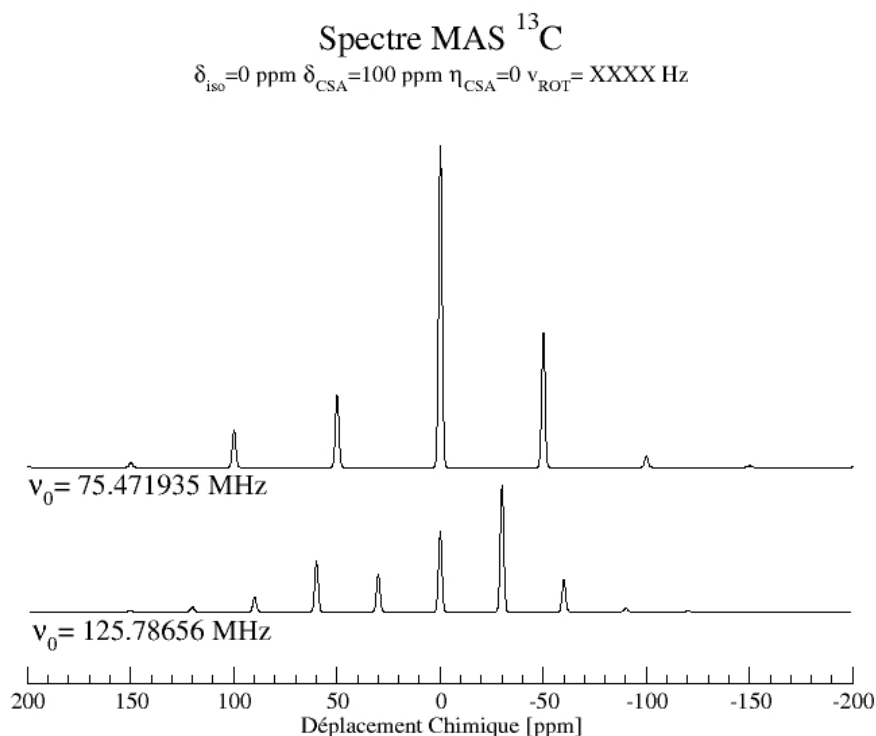


RMN du Solide – Cargèse 2013

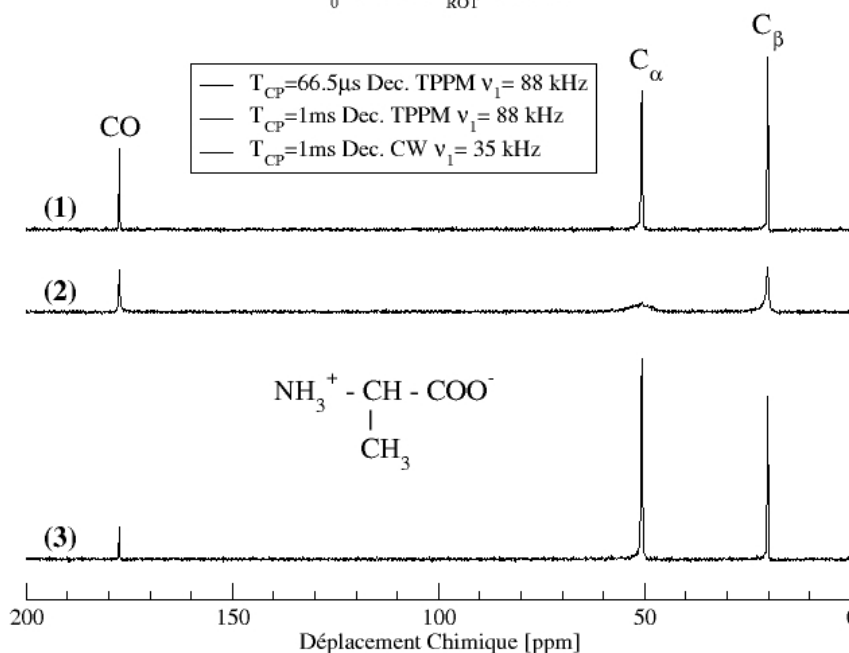
Exercice 1

Deux spectres MAS de carbone simulés à deux champs magnétiques, 11.75T et 7.05T, sont représentés sur la figure ci-dessous, gradués en ppm. Les fréquences de Larmor respectives sont indiquées ainsi que les paramètres du site considéré. Expliquer la différence entre les deux spectres et déterminer la vitesse de rotation de l'échantillon.



Spectre CPMAS ^{13}C - L-Alanine

$B_0 = 11.75$ T $\nu_{\text{ROT}} = 15$ kHz

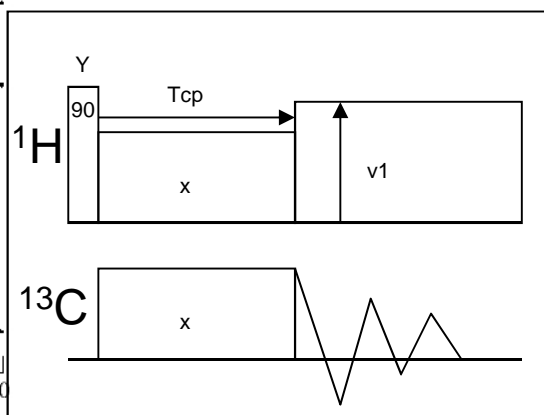


Exercice 2.1

La figure ci-contre représente les spectres MAS de l'alanine obtenus dans différentes conditions avec la séquence ci-dessous.

1) Expliquer le rôle de chaque impulsion dans cette séquence. Quelle condition doivent vérifier les champ rf des impulsions x ?

2) Retrouver les conditions d'acquisition de chaque spectre, en expliquant les différences observées.

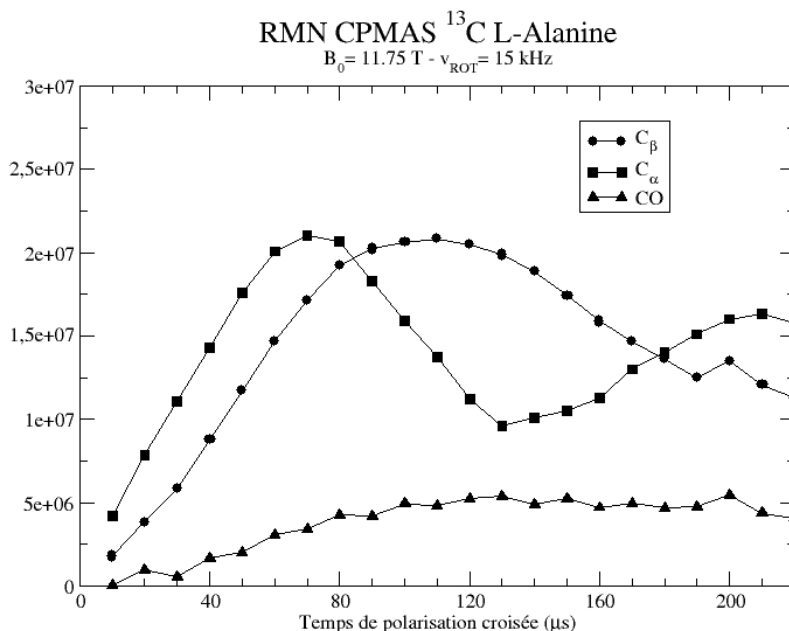


RMN du Solide – Cargèse 2013

Exercice 2.2

La figure ci-contre montre la variation d'intensité des signaux de chacun des sites de carbone de l'alanine en fonction du temps de polarisation, pour des temps courts.

- 1) Quelle est l'origine des oscillations observées ?
- 2) Quelle information peut-on en extraire ?
- 3) Expliquer les différences entre les trois sites.

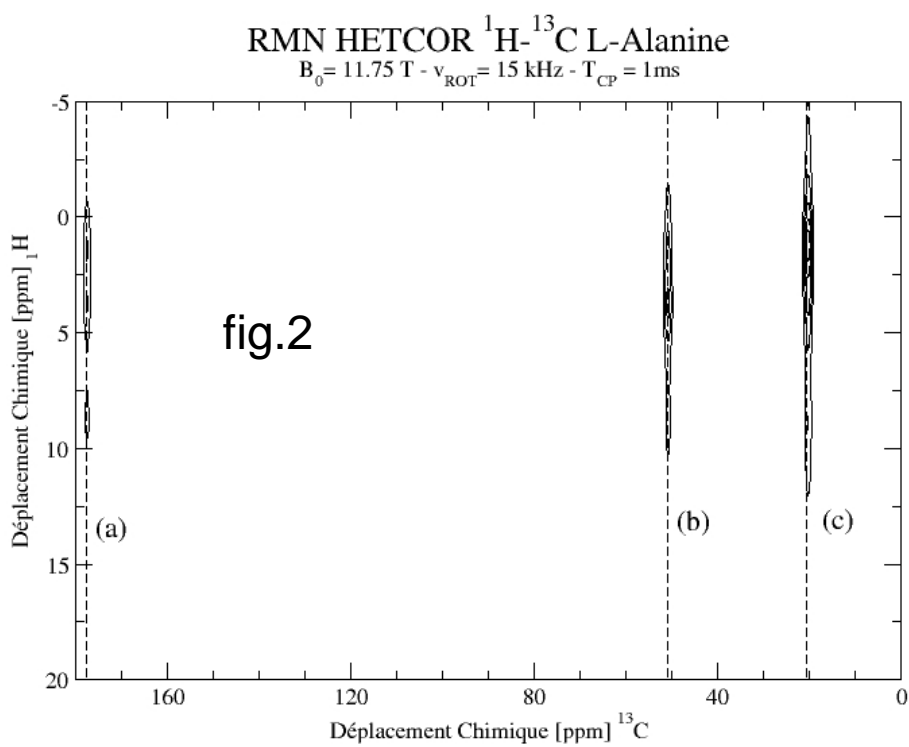
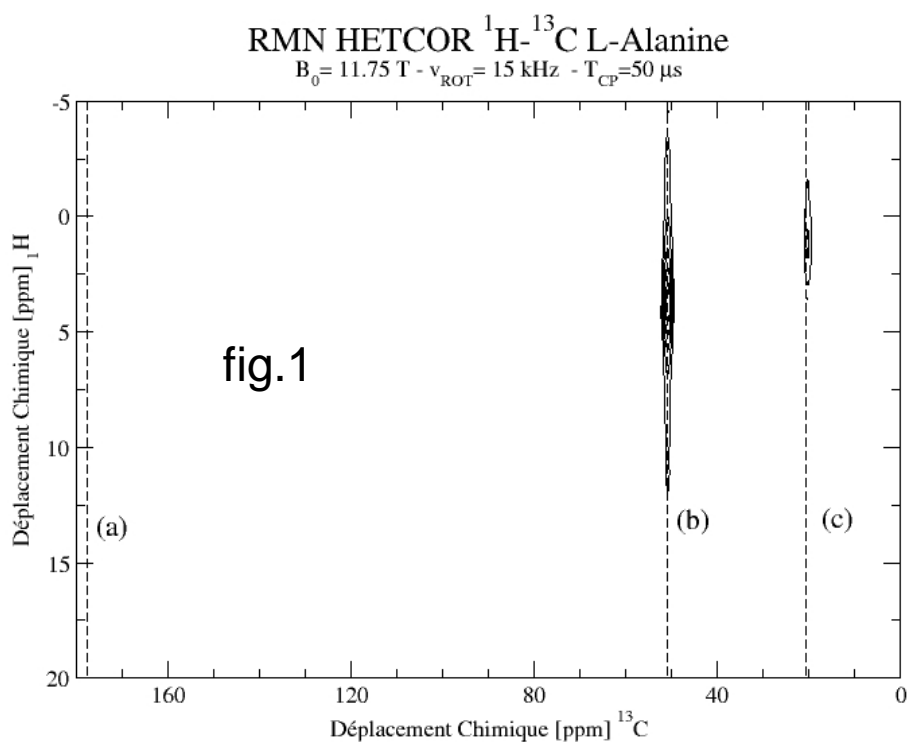


Exercice 2.3

Deux cartes de corrélation hétéronucléaire proton-carbone obtenues par polarisation croisée ont été enregistrées (fig.1 et fig.2).

- 1) Donner la séquence permettant d'obtenir ces cartes, en indiquant clairement les temps d'évolution t_1 et t_2 . Rappeler la signification des taches de corrélations observées.
- 2) Des tranches (colonnes) ont été extraites de chaque spectre à la position des trois sites carbones aux positions indiquées par les pointillés. Les spectres correspondant sont représentés à la fig.3. Expliquer l'origine de la différence entre les spectres de gauche et de droite ainsi que la variation d'intensité des sites d'un spectre à l'autre pour un même temps de CP.
- 3) Attribuer chacun des trois sites (dont on donnera la position approximative en ppm).

RMN du Solide – Cargèse 2013

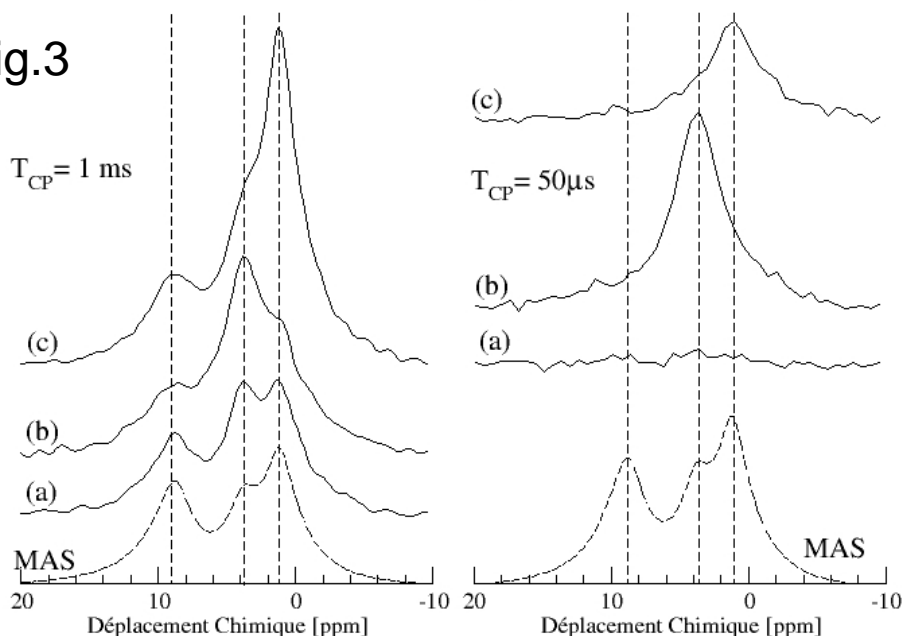


RMN du Solide – Cargèse 2013

Spectre HETCOR ^1H - ^{13}C - L-Alanine

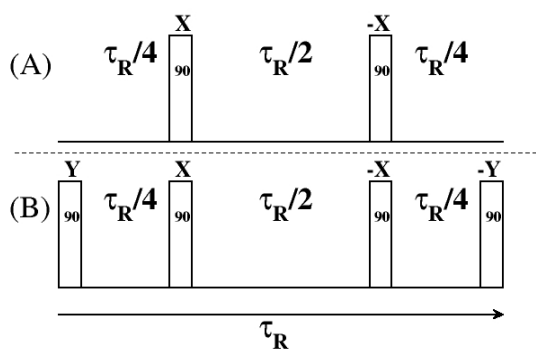
$B_0 = 11.75 \text{ T}$ $\nu_{\text{ROT}} = 15 \text{ kHz}$

fig.3



Exercice 3

- 1) Montrer graphiquement que la séquence (A) permet de recoupler les interactions dipolaires homonucléaires en présence de rotation à l'angle magique. On donnera la forme de l'Hamiltonien moyen H_a en fonction de H_{xx}, H_{yy} et/ou H_{zz} .
- 2) Comment s'exprime l'Hamiltonien H_b de (B) en fonction de H_a . En déduire que (B) permet de recoupler les interactions dipolaires homonucléaires double-quanta.
- 3) Les spectres d'un composé inconnu donne un spectre avec deux pics distincts aux positions notées δa et δb . Proposer une expérience (parmi les plusieurs possible) permettant de déterminer si ce composé est monophasique ou diphasique, à l'aide de la séquence de votre choix (A) ou (B).



RMN du Solide – Cargèse 2013

Exercice 4

La dynamique de la polarisation croisée entre les protons et les siliciums est décrite par les équations suivantes :

$$M_{\text{Si}}(\tau) = M_H(0) \times f(\tau)$$

$$f(\tau) = \frac{A}{1 - \frac{T_{\text{HSi}}}{T_{1\rho}^H}} \times \left(\exp\left(-\frac{\tau}{T_{1\rho}^H}\right) - \exp\left(-\frac{\tau}{T_{\text{HSi}}}\right) \right) \quad \text{Eq[1]}$$

A : constante, $M_H(0)$: aimantation des protons au début de la CP

T_{HSi} : temps de polarisation croisée

$T_{1\rho}^H$: temps de relaxation dans le référentiel tournant des protons

En déterminant les deux constantes de temps, il est possible de quantifier ainsi l'intensité de chaque site observé (la polarisation croisée devient une méthode quantitative). Le but de l'exercice est d'étudier une méthode (TORQUE) permettant de mesurer sans ambiguïté ces deux constantes de temps. Les expériences ont été réalisées sur un gel de silice de Fisher contenant des sites de silicium Q4 (SiO₄), Q3 (SiO₃(OH)) et Q2 (SiO₂(OH)₂).

- 1) La figure fig.3 représente les dynamiques de polarisation croisée pour chacun des sites. Justifier les différences observées.
- 2) La figure fig.1 représente la variation du signal pour chacun de ces sites obtenu dans la séquence 1. Quel paramètre est déterminé dans cet expérience ? Quel renseignement tire-t-on de cette courbe ?

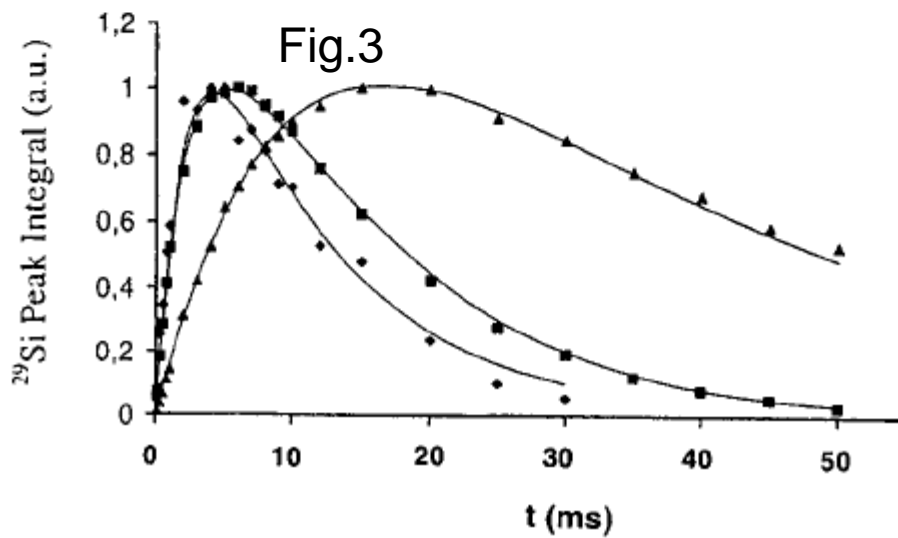
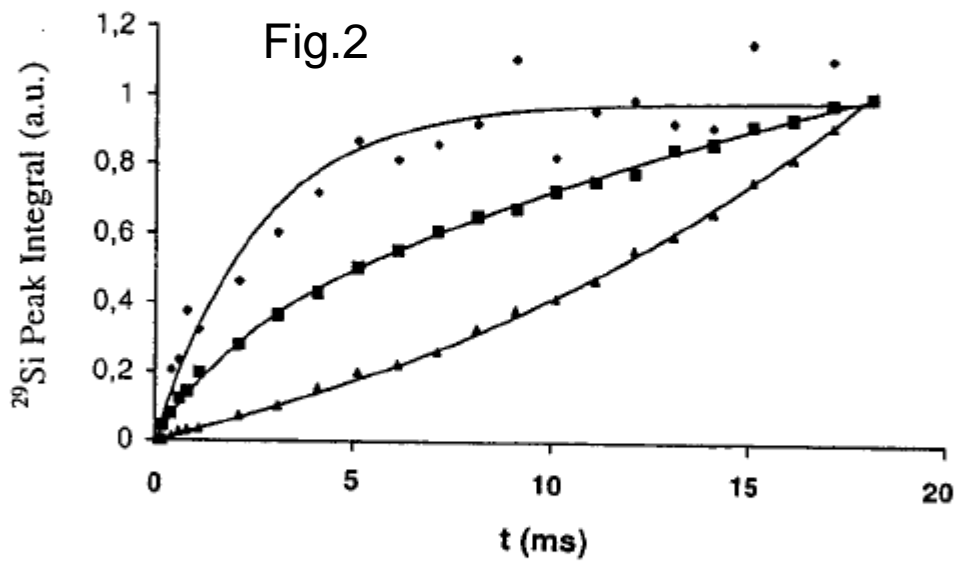
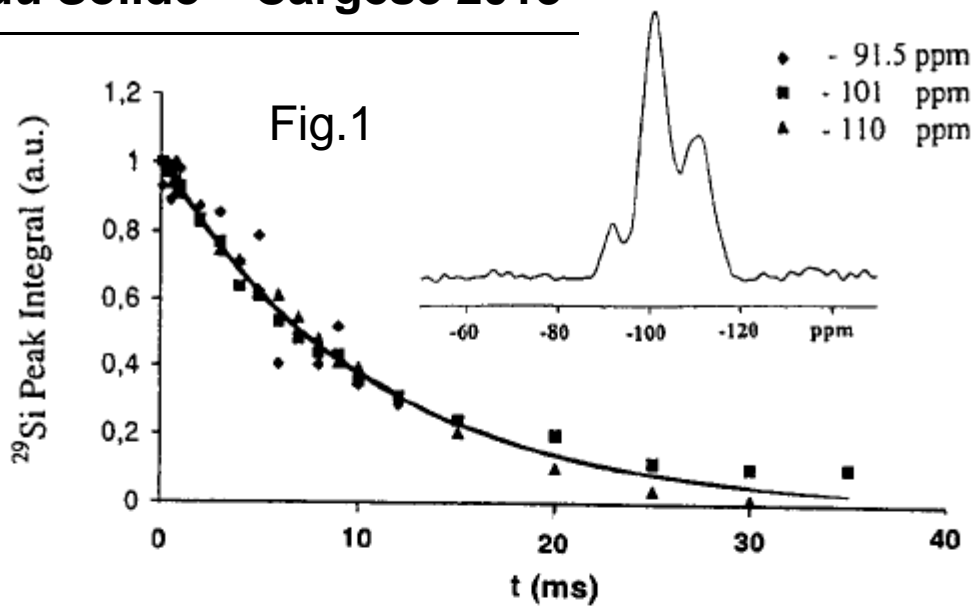
On réalise l'expérience de la séquence 2 où Δ est une durée fixée, et τ varie en 0 et Δ .

- 3) Que vaut l'aimantation des protons au début de la polarisation croisée $M_H(\Delta - \tau)$.
- 4) En déduire que la variation de l'aimantation mesurée est donnée par la relation :

$$M_{\text{Si}}(\tau) = M_H(0) \times \frac{A}{1 - \frac{T_{\text{HSi}}}{T_{1\rho}^H}} \times \exp\left(-\frac{\Delta}{T_{1\rho}^H}\right) \times (1 - \exp(-\alpha\tau)) \quad \text{avec } \alpha = \frac{1}{T_{\text{HSi}}} - \frac{1}{T_{1\rho}^H}$$

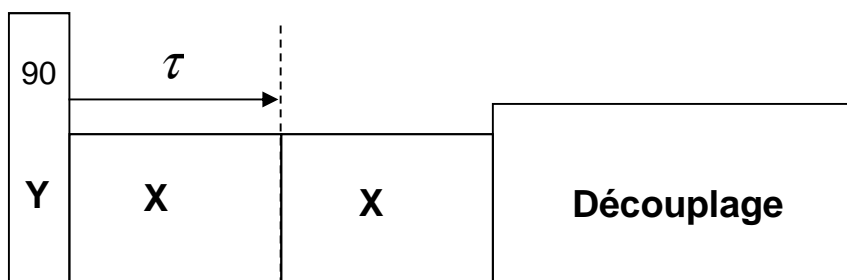
- 5) Les courbes obtenues à l'aide de cette séquence ($\Delta = 20\text{ms}$) sont représentées sur la figure fig.2. Pour chaque site de silicium, déduisez-en le signe de α . Les résultats sont-ils cohérents avec les dynamique de CP observées ?
- 6) Dans le cas des sites Q4, quelle partie de la courbe de dynamique de CP correspond au temps de polarisation croisée T_{HSi} ?

RMN du Solide – Cargèse 2013

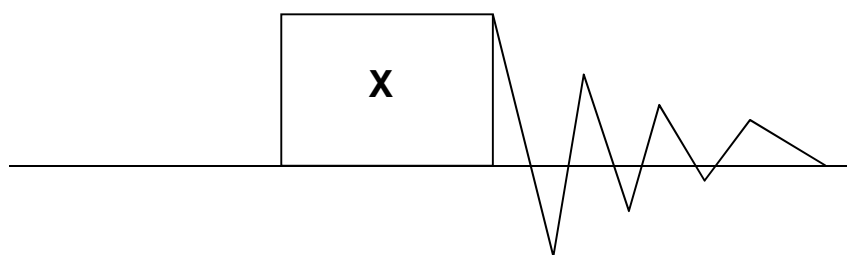


RMN du Solide – Cargèse 2013

^1H

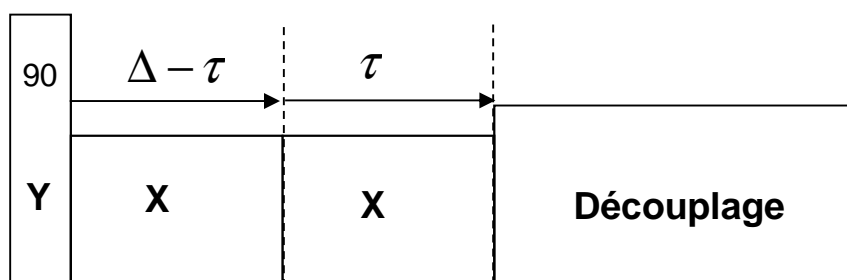


^{29}Si

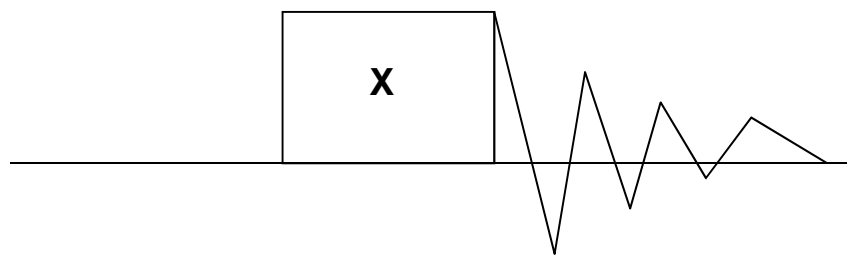


séquence 1

^1H



^{29}Si



séquence 2

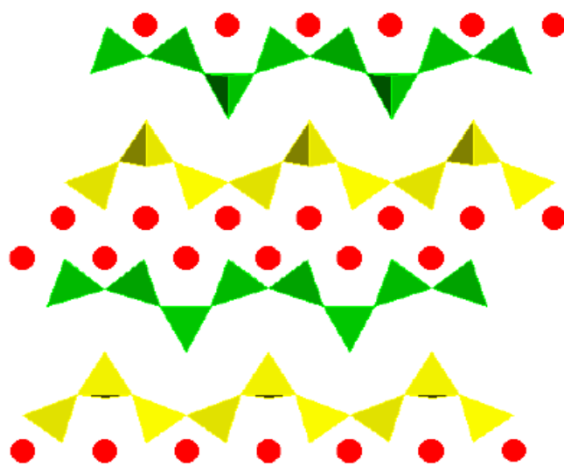
RMN du Solide –

Exercice 5

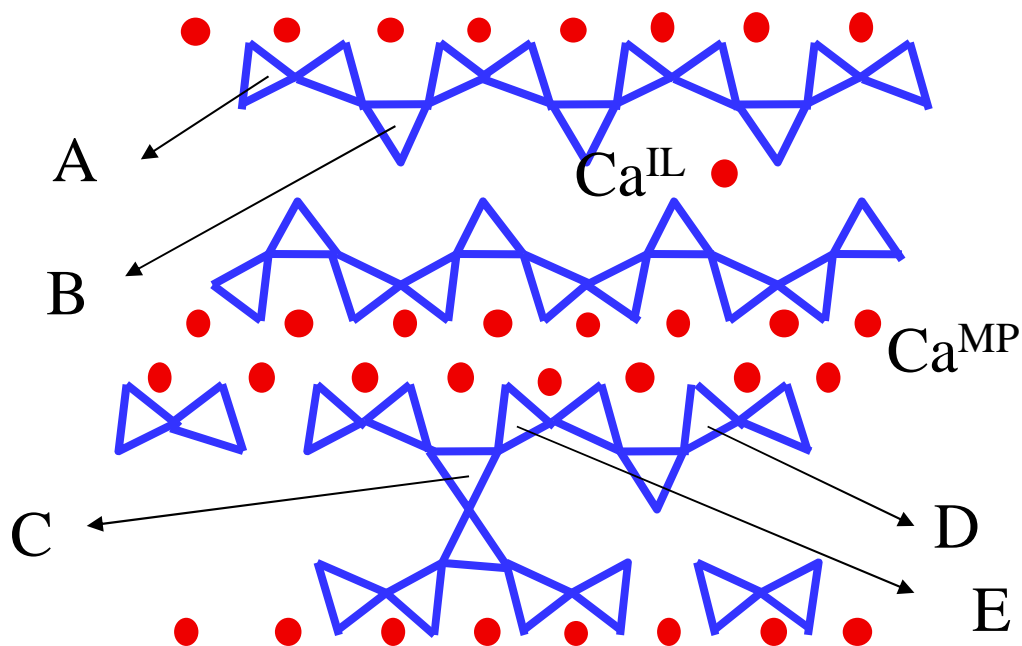
Les silicates de calcium hydratés (CSH) sont les principaux constituants des ciments. L'un des modèles de structure utilisé est celui de la tobermorite, constituée d'une alternance de plans de calcium intercalés entre des chaînes infinies de tétraèdres de silicium, et d'inter-feuillets. Les CSH, à différentes teneurs en calcium, sont modélisés par une structure de tobermorite avec des défauts représentés sur la figure ci-dessous.

- 1) À l'aide des cartes double quantique a) et b), pouvez-vous attribuer les sites A, B, C, D, E aux différentes espèces Q1, Q2, Q2p, Q2v et Q3.
- 2) Le spectre a) correspond à un échantillon dont le rapport calcium sur silicium (C/S) vaut 0.7, et b) C/S=0.9. Que déduisez-vous de ces cartes concernant la longueur moyenne des chaînes en fonction du rapport C/S ?
- 3) Sur les deux cartes, une connexion manque. Laquelle ?

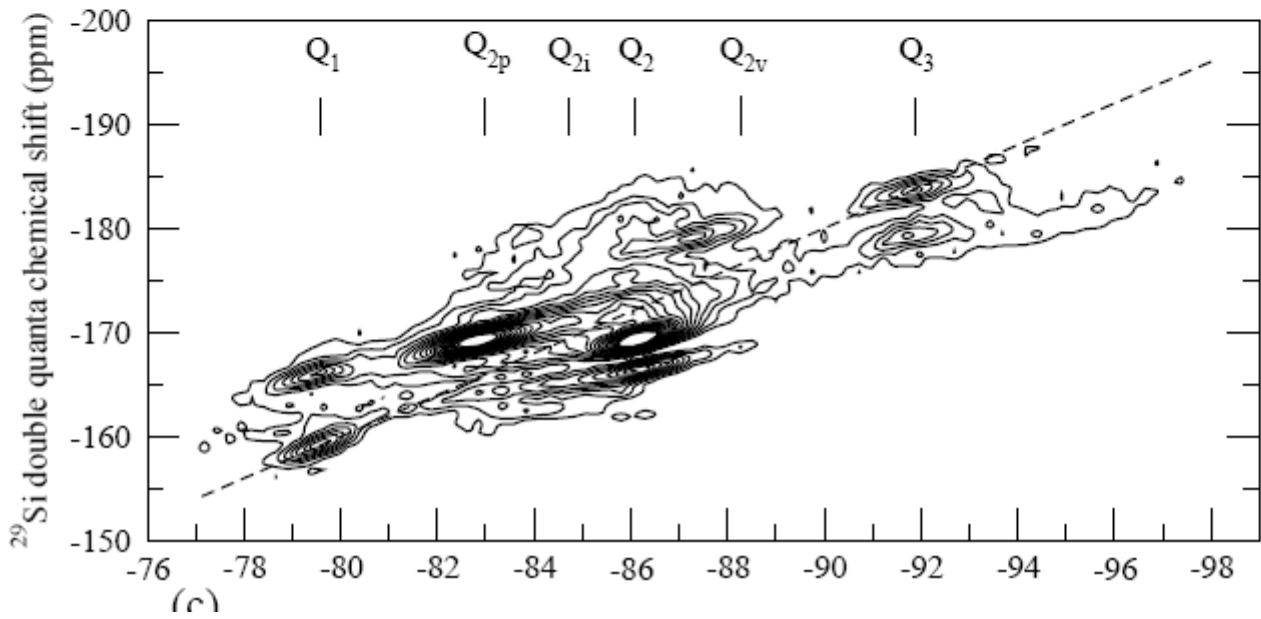
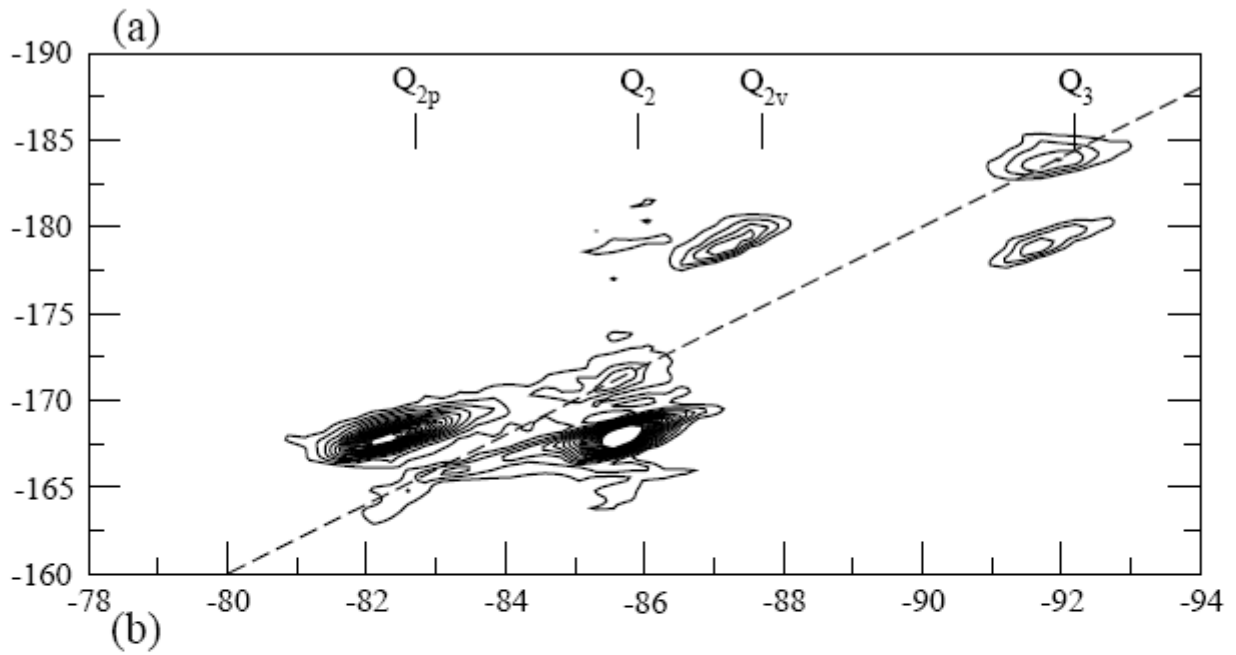
Structure de la torbermorite

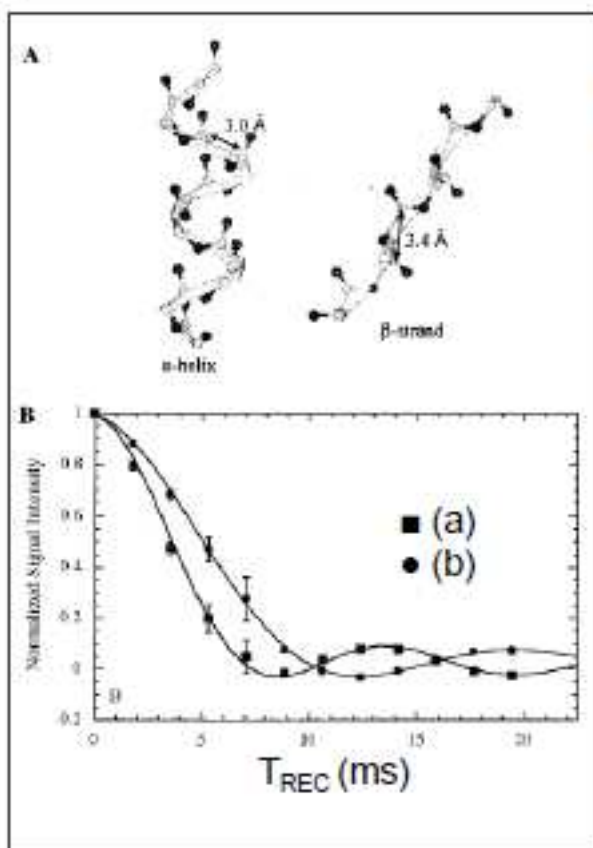


Structure d'un Silicate de Calcium hydraté



RMN du Solide – Examen 2004

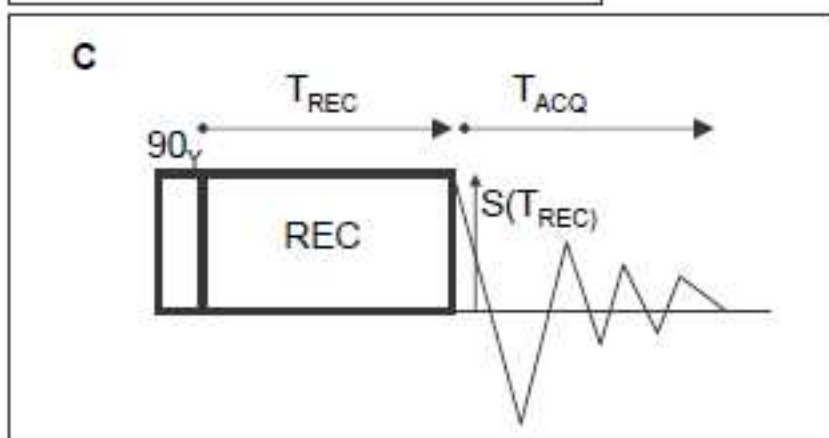




Exercice 3

La figure B représente la variation d'intensité du signal RMN, noté $S(T_{REC})$, du carbone 13 enregistré sur deux échantillons (figure A) enregistré à l'aide de la séquence (C).

- 1) Quel est le rôle de l'impulsion nommée REC ?
- 2) Attribuer les courbes (a) et (b) à chaque échantillon (hélice alpha ou feuillet beta)
- 3) Donner une séquence utilisant le séquence REC pour obtenir une carte de corrélation carbone-carbone.



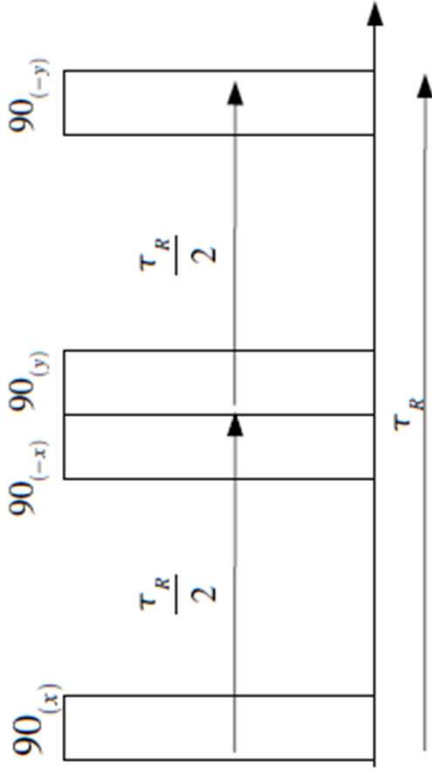


Figure 4.1

1) Montrer graphiquement (ou par le calcul) que la séquence figure 4.1 permet de réintroduire les interactions dipolaires homonucléaire. On pourra s'aider des questions suivantes :

- 1.1) Quel interaction (T_{xx}^{ij} , T_{yy}^{ij} ou T_{zz}^{ij}) est réintroduite dans la première et seconde demi-période ?
- 1.2) Quelle est la composante de $d_{00}^2(\theta_{ij}(t))$ qui contribue ?
- 1.3) Montrer que l'interaction recouplée est de type double quanta.

2) Comment utiliser cette séquence de recouplage (notée BABA) pour faire une mesure de distance entre deux noyaux ? Faire un schéma de la séquence que vous proposez.

3) On dispose d'un matériau inconnu dont le spectre RMN (obtenu par polarisation croisé et découplage des protons) donne deux raies, A et B (Figure 4.2). Proposez une expérience permettant de savoir si les deux espèces sont dans la même phase. On donnera l'allure des spectres obtenus dans les deux cas (1 ou 2 phases).

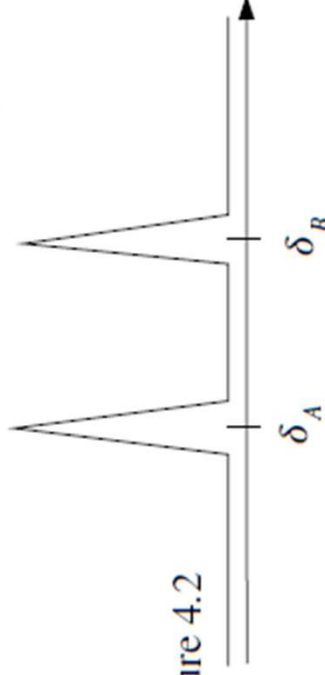


Figure 4.2

Rappels et notations

$$H_D^{ij} = \Lambda_D^{ij} \times d_{00}^2(\theta_{ij}(t)) \times T_{zz}^{ij}$$

$$T_{zz}^{ij} = \left(2 I_z^i I_z^j - I_x^i I_x^j - I_y^i I_y^j \right)$$

$$T_{xx}^{ij} = \left(2 I_x^i I_x^j - I_z^i I_z^j - I_y^i I_y^j \right)$$

$$T_{yy}^{ij} = \left(2 I_y^i I_y^j - I_x^i I_x^j - I_z^i I_z^j \right)$$

$$I_x = \frac{1}{2} (I_+ + I_-)$$

$$I_y = \frac{1}{2i} (I_+ - I_-)$$