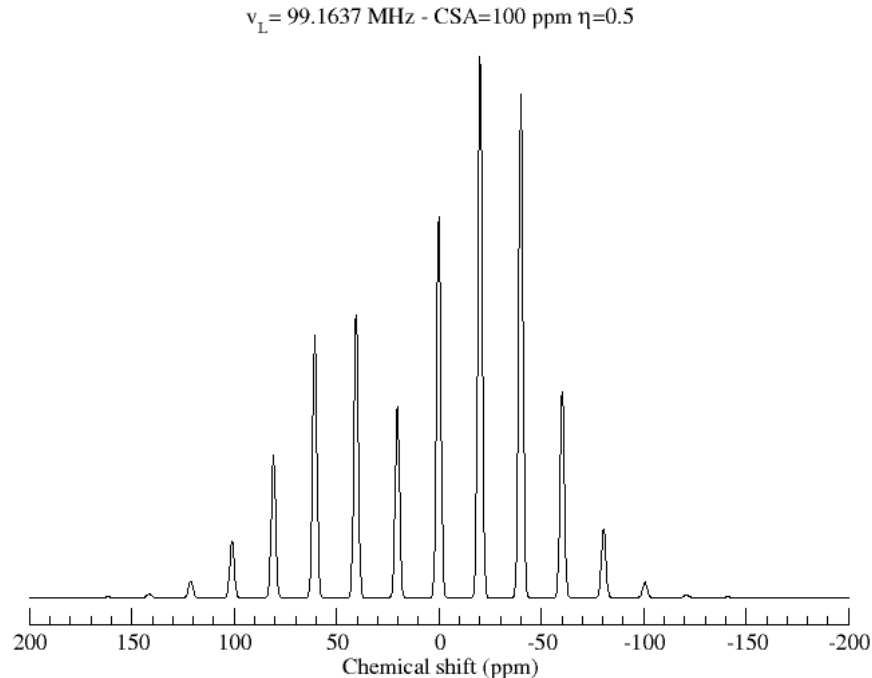


## Exercice 1 (3 pts)

Les figures 1.1 et 1.2 représentent des simulations de spectres MAS de  $^{29}\text{Si}$  en présence d'une anisotropie de déplacement chimique et enregistré à une fréquence (de Larmor) de 99.1637 MHz.

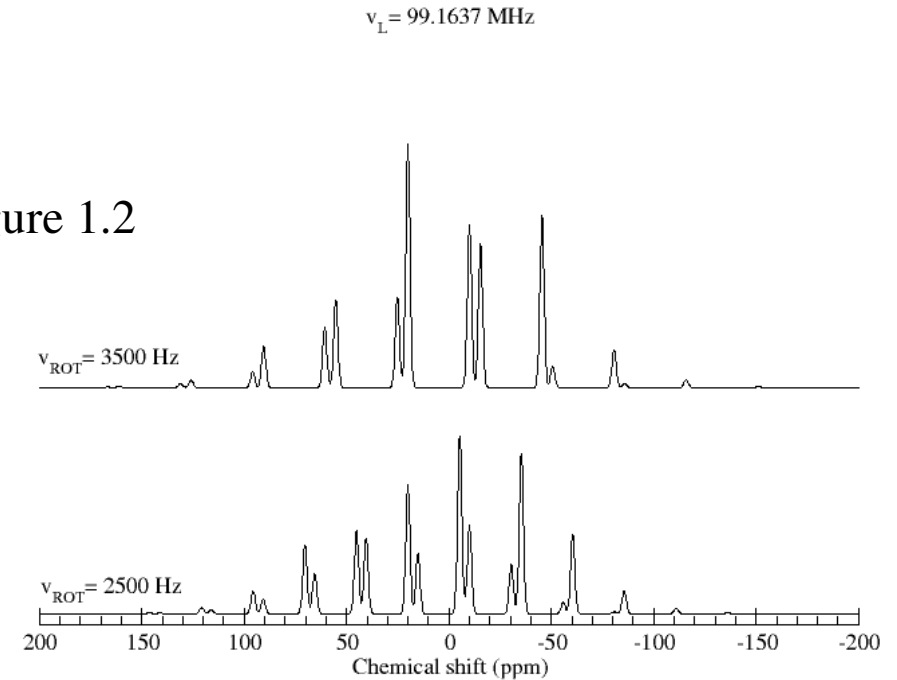
Figure 1.1



1.1) Déterminer (approximativement) la fréquence de rotation de l'échantillon de la figure 1.1.

1.2) Connaissant le rapport gyromagnétique du silicium  $g = -5.3146 \cdot 10^7 \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{Hz}$ , quel est le champ magnétique  $B_0$  ?

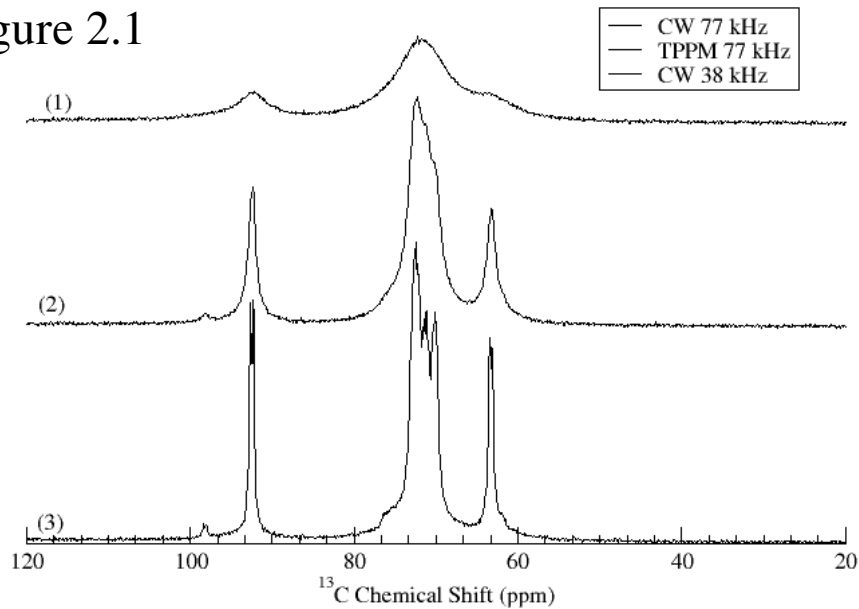
Figure 1.2



2) La figure 1.2 représente une simulation d'un spectre MAS d'un même échantillon à deux fréquences de rotation. Combien de sites pouvez-vous identifier ? Donner le déplacement chimique isotrope de chacun d'eux.

$^{13}\text{C}$  MAS NMR - U- $^{13}\text{C}$  Glucose  
 $B_0 = 11.75\text{T} - \nu_{\text{ROT}} = 12.5\text{ kHz}$

Figure 2.1



1) La figure 2.1 représente le spectre MAS du glucose ( $^{13}\text{C}$ )  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  en présence d'un découplage des protons.

a) Rappelez le rôle de ce découplage.

b) Attribuez à chacun de ces spectres le découplage correspondant indiqué sur la figure

Rappels :

CW = irradiation continue des protons

TPPM = CW+modulation en phase.

$^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  CPMAS NMR - U- $^{13}\text{C}$  Glucose  
 $B_0 = 11.75\text{T} - \nu_{\text{ROT}} = 12.5\text{ kHz}$

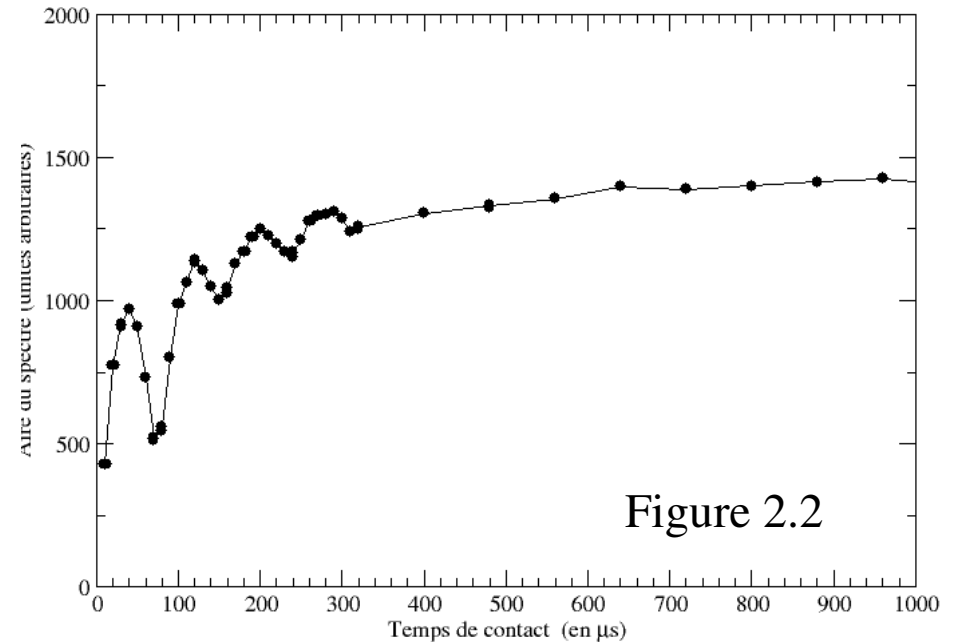


Figure 2.2

2) La figure 2.2 représente la variation de l'aire du spectre  $^{13}\text{C}$  dans une expérience de polarisation croisée (CPMAS) en fonction du temps de contact entre les deux noyaux (proton-carbone).

a) Donner la séquence de polarisation croisée.

b) Quelle est l'origine des oscillations observées? Quelle information structurale peut-on en extraire ?

c) Donner la séquence pour réaliser une carte de corrélation proton-carbone.

d) Quel temps de contact faudrait-il choisir pour acquérir une carte de corrélation proton-carbone entre plus proches voisins seulement ?

## Exercice 3 (6pts)

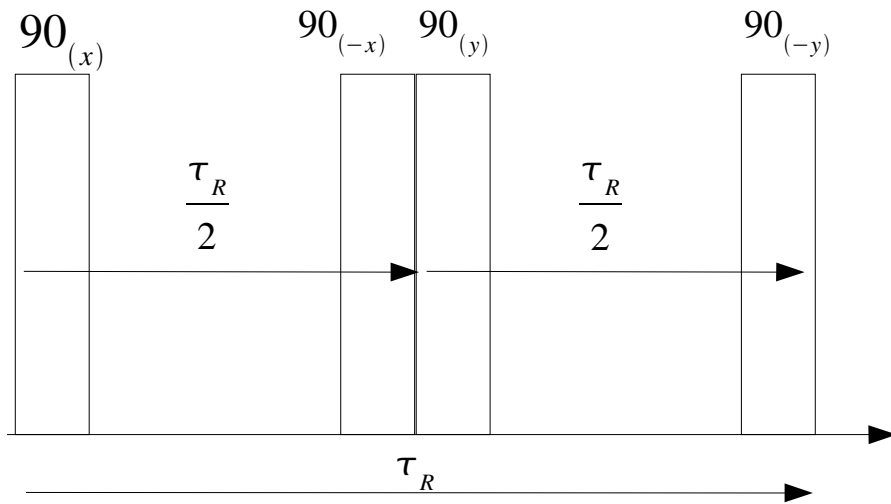


Figure 4.1

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 recoulage (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).

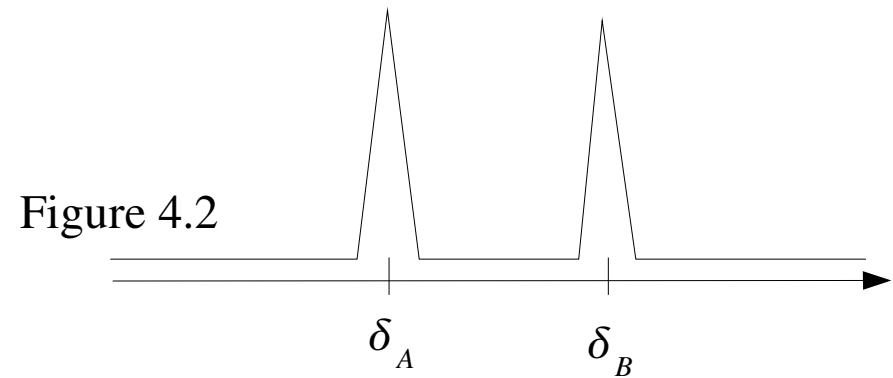


Figure 4.2

*Rappels et notations*

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

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

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

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

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

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

## Exercice 4 (8 pts)

$^1\text{H}$  MAS NMR - Adamantane  
 $B_0 = 11.75\text{T} - \nu_{\text{ROT}} = 12.5\text{ kHz}$

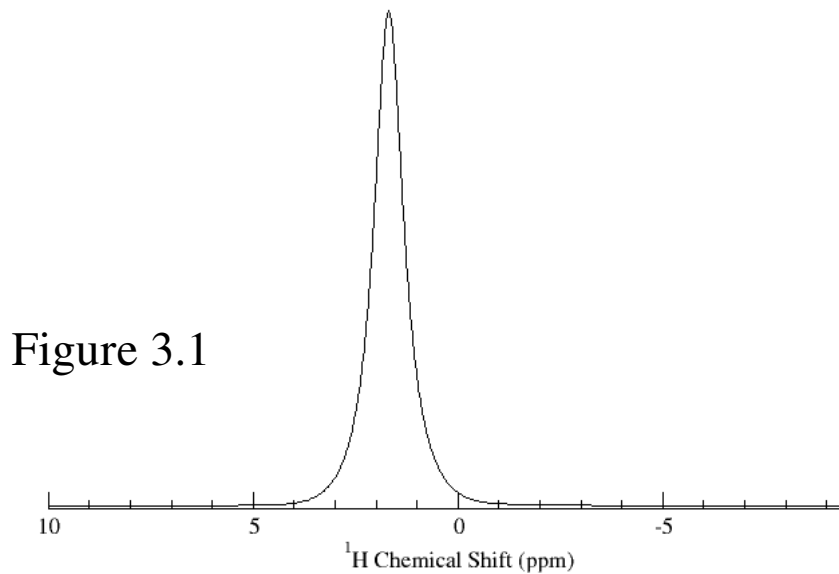


Figure 3.1

La figure 3.1 représente le spectre MAS proton de l'adamantane. La figure 3.2 représente la variation d'intensité du spectre en fonction du temps de répétition de l'acquisition ( $T_{\text{REP}}$ ) pour accumuler le signal (Figure 3.3). On note  $M_z^{(0)}$  l'aimantation avant chaque impulsion,  $M_z^{(+)}$  ( $M_x^{(+)}, M_y^{(+)}$ ) juste après l'impulsion et  $M_z^{(1)}$  à la fin du temps de répétition avant l'impulsion suivante.

1) Rappelez l'effet d'une impulsion de champ radiofréquence sur l'aimantation  $M$  des spins nucléaires ?

$^1\text{H}$  MAS NMR - Adamantane  
 $B_0 = 11.75\text{T} - \nu_{\text{ROT}} = 12.5\text{ kHz}$

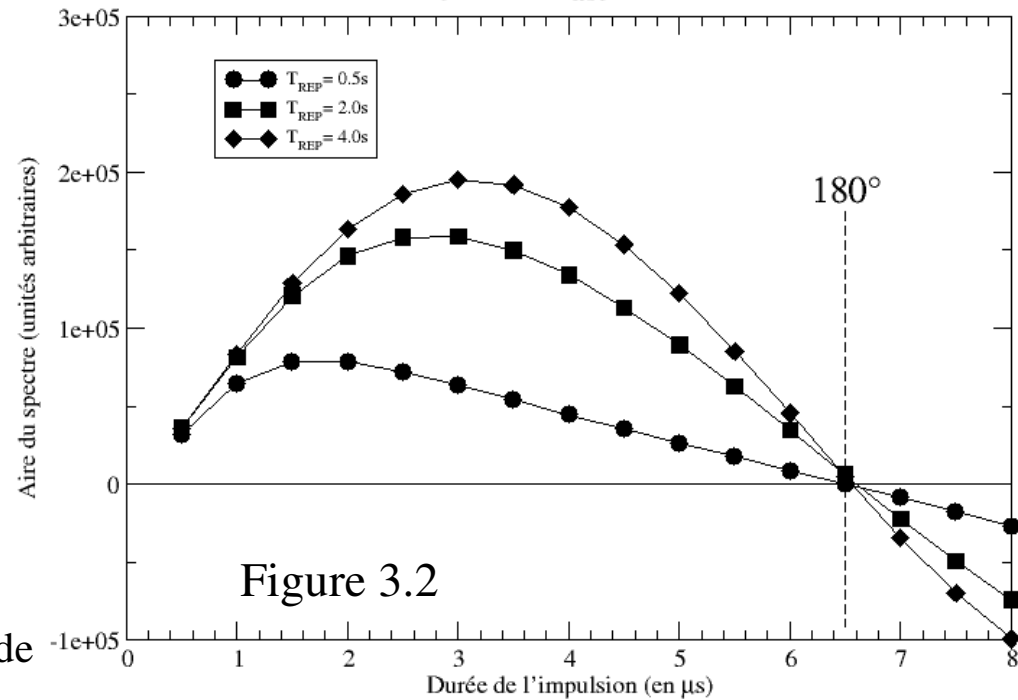


Figure 3.2

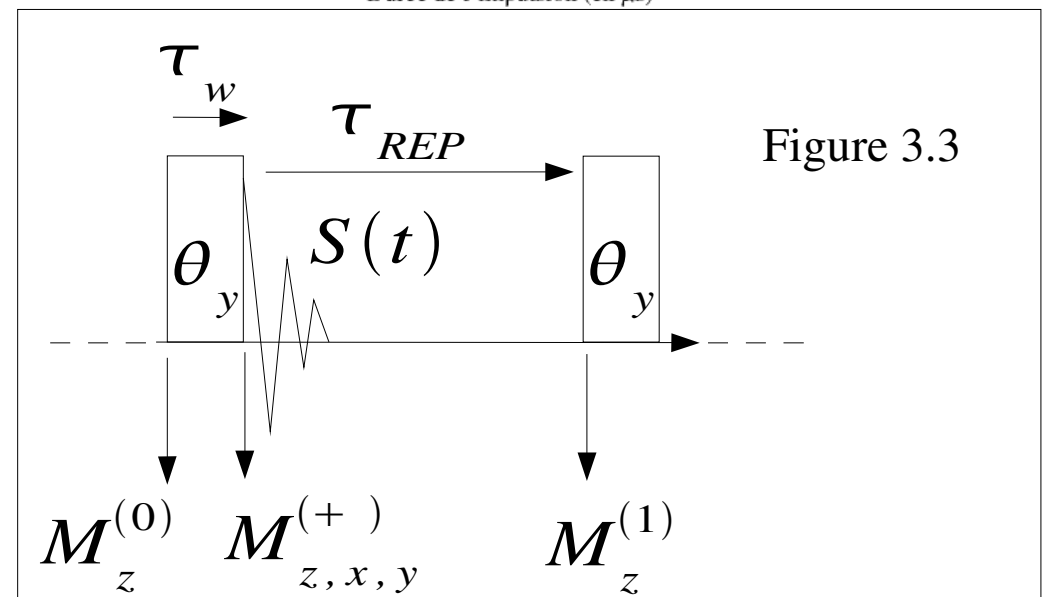


Figure 3.3

## Exercice 4 (suite)

2.1) Partant de l'aimantation  $M_Z^{(0)}$  (le long de Z), que vaut  $M_Z^{(+)}$ ,  $M_X^{(+)}$  et  $M_Y^{(+)}$  après l'impulsion d'angle  $\theta$  autour de l'axe y ? (En fonction de  $M_Z^{(0)}$  et de  $\theta$ ).  
Rappelez la relation entre l'angle de nutation  $\theta$ , la durée de l'impulsion  $T_w$  et le champ radiofréquence noté  $\nu_1$ .

2.2) A partir des données de la figures 3.2, déterminer le champ radiofréquence  $\nu_1$ .

3.1) L'évolution de l'aimantation longitudinale  $M_Z(t)$  entre les deux impulsions (pendant  $T_{REP}$ ) est donnée par l'équation de Bloch (où  $M_{eq}$  est la valeur à l'équilibre de l'aimantation des spin nucléaire) :

$$M_Z(t) = M_Z(t=0) \exp(-t/T1) + M_{eq} (1 - \exp(-t/T1))$$

Que représente le temps T1 ? En appliquant la relation ci-dessus, exprimez  $M_Z^{(1)}$  en fonction de  $M_Z^{(0)}$ ,  $M_{eq}$ ,  $\theta$  et  $q = \exp(-t/T1)$ .

3.2) En régime stationnaire ( $M_Z^{(0)} = M_Z^{(1)}$ ), montrer que

$$M_Z^{(0)} = M_{eq} (1 - q) / (1 - q \cos(\theta)).$$

3.3) En déduire l'intensité du signal détecté S ( $S = a \cdot M_X^{(+)}$ ), en fonction de  $M_{eq}$ ,  $\theta$  et  $q = \exp(-t/T1)$ .

3.4) Montrer que le signal est maximum pour  

$$\cos(\theta_{opt}) = q. \quad \text{Eq. [A]}$$

4) A partir des données de la figure 3.2 et de la relation Eq.[A], donner une valeur approchée de T1 ?

5) Quel est le meilleur angle  $\theta$  pour calibrer un champ radiofréquence ?

6) Quel temps de répétition minimal faut-il utiliser pour retrouver plus de 95% d'aimantation avant chaque impulsion ( $\theta = 90^\circ$ )