



HAL
open science

Résonance magnétique nucléaire du soufre-33 : application à la caractérisation des élastomères vulcanisés

Thomas Poumeyrol

► **To cite this version:**

Thomas Poumeyrol. Résonance magnétique nucléaire du soufre-33 : application à la caractérisation des élastomères vulcanisés. Autre. Université d'Orléans, 2013. Français. NNT : 2013ORLE2075 . tel-01126882

HAL Id: tel-01126882

<https://theses.hal.science/tel-01126882>

Submitted on 6 Mar 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITÉ D'ORLÉANS



ÉCOLE DOCTORALE
ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

LABORATOIRE CEMHTI – UPR3079 CNRS

THÈSE présentée par :
Thomas POUMEYROL

soutenue le : **20 décembre 2013**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Sciences des Matériaux

Résonance Magnétique Nucléaire du soufre-33 :
Application à la caractérisation des
élastomères vulcanisés

THÈSE dirigée par :
Dominique MASSIOT
Franck FAYON

Directeur de Recherche, CNRS-CEMHTI (Orléans)
Chargé de Recherche, CNRS-CEMHTI (Orléans)

RAPPORTEURS :
Piotr TEKELY
Christian FERNANDEZ

Directeur de Recherche, Ecole Normale Supérieure (Paris)
Professeur, Université de Caen

JURY :
Christian BONHOMME
Thibault CHARPENTIER
Sylvain MICHALLAND
Nicolas MALICKI

Professeur, Université Pierre et Marie Curie (Paris),
Président du jury
Ingénieur-Chercheur, CEA Saclay
Manufacture Française des Pneumatiques Michelin
Manufacture Française des Pneumatiques Michelin

REMERCIEMENTS

Ce manuscrit est le fruit d'une collaboration entre le Centre de Technologies Michelin et le laboratoire CEMHTI d'Orléans (UPR3079 du CNRS). Il est également pour moi l'aboutissement d'une reprise d'étude après sept années passées dans le service de Spectroscopie Moléculaire du Centre de Technologies Michelin.

Ces travaux ont été dirigés par Dominique MASSIOT, Directeur de Recherche, d'abord directeur du CEMHTI puis directeur de l'Institut de Chimie du CNRS, et encadrés par Franck FAYON, Chargé de Recherche. Je tiens donc tout d'abord à remercier très chaleureusement Dominique et Franck pour avoir accepté que je sois l'étudiant en charge de ce sujet. Merci pour votre accueil au laboratoire et pour avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires au bon déroulement de ce travail. Merci à Dominique pour sa disponibilité, l'aide apportée au processing des données acquises, et l'attention portée à mon travail. Merci à Franck pour avoir autant partagé ses connaissances, sa passion pour la recherche, pour m'avoir permis de participer à autant de conférences, et m'avoir offert l'opportunité de travailler sur d'autres sujets de recherches. Merci aussi pour ta bonne humeur et tous les bons moments passés !

Le résultat de ces travaux n'aurait également pas vu le jour sans la confiance que m'ont accordée de nombreuses personnes pour me permettre de reprendre les études et de faire cette thèse dans de bonnes conditions. J'aimerais exprimer toute ma reconnaissance à

Nicolas MALICKI, responsable du service de spectroscopie moléculaire, pour avoir su m'écouter et tout mettre en œuvre pour que cette démarche aboutisse. Merci à Nicolas d'avoir initié ces travaux, de l'intérêt porté à ceux-ci, et surtout de la confiance qu'il m'a témoigné ! J'aimerais également remercier chaleureusement Brigitte CHAUVIN, Sylvain MICHALLAND, Emmanuelle DOUCE, Jean-Michel FAVROT, Marc DANIEL, Christine BENARD et tous ceux qui ont soutenu cette démarche originale. Merci également à Nathalie COSTE, pour son écoute, l'attention portée au déroulement de la thèse, et son soutien depuis mon arrivée au Centre de Technologies jusqu'à la soutenance de thèse !

Je tiens à remercier tout particulièrement Piotr TEKELY, Directeur de Recherche à l'Ecole Normale Supérieure, et Christian FERNANDEZ, Professeur à l'université de CAEN, de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être rapporteurs de ce manuscrit, ainsi que Christian BONHOMME, Thibault CHARPENTIER, Sylvain MICHALLAND et Nicolas MALICKI de m'avoir honoré de leur présence à la soutenance en acceptant participer au jury.

Ces quelques mots sont également pour moi l'occasion de remercier tous les membres de l'équipe RMN avec qui j'ai passé ces dernières années. Je pense en particulier aux trois ingénieurs Vincent SAROU-KANIAN, Pierre FLORIAN et Aydar RAKHMATULLIN qui m'ont souvent dépanné et aidé ! Merci notamment à Vincent pour toutes les adaptations de matériel qui ont fortement contribué aux résultats de ces travaux. Merci à Sylvain CADARS, Elodie SALAGER, Catherine BESSADA, Valérie MONTOUILLOUT, Michaël DESCHAMPS, Nadia PELLERIN et Encarnacion RAYMUNDO. Merci à tous pour toute l'aide que vous m'avez offerte, et les nombreuses discussions qui m'ont beaucoup apporté. Merci aussi à Cédric DUEE pour avoir partagé le même bureau pendant quasiment toute la durée de la thèse et pour tes nombreuses distractions ! Je voudrais également remercier Mathieu ALLIX, Emmanuel VERON et Cécile GENEVOIS pour leur disponibilité, leur aide et leurs réponses à mes questions de cristallographie et de microscopie. Merci également à Mathieu, François, Didier et Sylvain pour les escapades sportives qui furent malheureusement trop peu nombreuses... Enfin, j'aimerais remercier l'ensemble des membres du laboratoire pour leur accueil et leur sympathie. Je garderai un souvenir inoubliable des quatre années passées en votre compagnie !

Ces années passées au CEMHTI m'ont aussi donné l'opportunité de rencontrer et d'échanger avec de nombreux chercheurs, soit lors de leur visite au laboratoire, soit lors de conférences. Beaucoup d'entre eux m'ont aiguillé, conseillé, au cours de discussions enrichissantes. Je voudrais donc les remercier pour avoir partagé si volontiers leurs connaissances. Merci Laurent LE POLLES, Ulrich SCHELLER, Thibault CHARPENTIER,

Christian BONHOMME, Christian FERNANDEZ, David L. BRYCE, Jonathan YATES, Jay H. BALTISBERGER, Philip J. GRANDINETTI et Thomas VOSEGAARD.

Je souhaiterais également remercier les personnes qui m'ont apporté leur aide pour la confection des matériaux ou pour mener les premiers calculs sur des structures modèles d'élastomères vulcanisés. Merci à José AURAUJO DA SILVA, Aurore CROCHET, Arnaud RODRIGUES, Benoit DE GAUDEMARIS, et Laurent PETITJEAN.

D'un point de vue plus personnel, j'aimerais remercier Sylvain MAYER pour sa présence à la soutenance. Je voudrais surtout remercier mes parents pour m'avoir toujours soutenu et encouragé, et pour s'être déplacé pour la soutenance malgré des circonstances difficiles. Enfin, j'aimerais remercier ma compagne Bérénice pour avoir supporté (ou savouré !?) ces longues périodes d'absences.

A tous, Merci !

A mon Grand-Père,

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 : Présentation du sujet	5
1.1. Elastomères et vulcanisation	6
1.1.1. Elastomères utilisés en caoutchouterie.....	6
1.1.2. Propriétés des élastomères non réticulés	7
1.1.3. Vulcanisation des élastomères	10
1.2. Caractérisation des réseaux de vulcanisation.....	14
1.2.1. Caractérisation de la densité de réticulation.....	14
1.2.2. Caractérisation structurale des réseaux de vulcanisation	16
1.3. RMN du Soufre-33 dans la littérature.....	21
1.3.1. RMN du Soufre-33 en phase liquide.....	22
1.3.2. RMN du Soufre-33 dans les matériaux solides.....	26
1.3.3. Calcul des paramètres RMN du Soufre-33	33
1.4. Conclusion	37
CHAPITRE 2 : Principes de Résonance Magnétique Nucléaire	39
2.1. Principes généraux	39
2.1.1. Description classique.....	40
2.1.2. Description quantique	45
2.2. Interactions rencontrées	58
2.2.1. Interaction de déplacement chimique.....	60
2.2.2. Interactions de couplage spin-spin indirect (ou couplage J).....	62
2.2.3. Interactions de couplage spin-spin direct (ou couplage dipolaire).....	63

2.2.4.	Interaction quadripolaire électrique	65
2.3.	Résonance Magnétique Nucléaire dans les solides	68
2.3.1.	Spectres de poudre	68
2.3.2.	RMN Haute Résolution	72
2.3.3.	Nutation des noyaux quadripolaires	77
CHAPITRE 3 : Méthodes d'acquisition pour l'observation du Soufre-33.....		79
3.1.	Echo de Hahn	80
3.2.	Gains en sensibilité	83
3.2.1.	Acquisition de trains d'échos	83
3.2.2.	Manipulation des populations des transitions satellites	86
3.3.	Composés protonnés	90
3.3.1.	Effets des interactions dipolaires $^{33}\text{S}-^1\text{H}$	90
3.3.1.	Polarisation Croisée.....	91
3.4.	Cas des spectres larges	94
3.4.1.	Variation de la fréquence d'excitation	95
3.4.2.	Impulsions large bande.....	96
3.5.	Simulations de spectres de poudre	99
CHAPITRE 4 : Etude de l'environnement chimique du soufre par RMN en abondance naturelle pour quelques composés modèles.....		103
4.1.	Mesure des paramètres expérimentaux de quelques composés modèles	104
4.1.1.	Sulfate d'ammonium	105
4.1.2.	Sulfate de potassium.....	107
4.1.3.	Sulfate de calcium anhydre	108
4.1.4.	Sulfate de zinc monohydraté	110
4.1.5.	Diméthyl sulfone	111
4.1.6.	Pyrosulfite de potassium	114
4.1.7.	Conclusion.....	116
4.2.	Calculs premier principe des paramètres RMN	117
4.2.1.	Théorie de la fonctionnelle de la Densité.....	118
4.2.2.	Approche Cluster.....	120
4.2.3.	Approche périodique	121
4.3.	Application des calculs aux composés soufrés modèles	122
4.3.1.	Validation du pseudo-potentiel du soufre	123

4.3.2.	Calcul des paramètres RMN des composés modèles	127
4.3.3.	Calibration.....	137
4.4.	Conclusion	142
CHAPITRE 5 : Etude d'élastomères vulcanisés		143
5.1.	Confection des échantillons	143
5.1.1.	Analyses préliminaires	144
5.1.2.	Détermination des conditions de vulcanisation.....	146
5.1.3.	Description des échantillons étudiés	152
5.2.	DFT et RMN du soufre-33 appliqués aux élastomères vulcanisés	153
5.2.1.	Calculs des paramètres RMN de structures modèles des vulcanisats	153
5.2.2.	RMN ³³ S des élastomères vulcanisés	155
5.3.	Conclusion	161
CHAPITRE 6 : Etude du Soufre élémentaire		163
6.1.	RMN ³³ S du soufre élémentaire	164
6.1.1.	Travaux antérieurs.....	164
6.1.2.	Calculs des paramètres RMN du soufre élémentaire	165
6.1.3.	Observations à température ambiante	166
6.2.	Mise en évidence d'effets de dynamique.....	169
6.3.	RMN ³³ S du soufre élémentaire à basse température	171
6.3.1.	Acquisition à basse température.....	171
6.3.2.	Simulation du spectre de poudre du soufre élémentaire	174
6.4.	Résonance Quadripolaire Nucléaire.....	175
6.4.1.	Principes de RQN.....	176
6.4.2.	Résonance Quadripolaire Nucléaire du soufre élémentaire	178
6.5.	Conclusion	181
CONCLUSION GÉNÉRALE		185
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES		189
ANNEXE 1 : Conditions expérimentales		207
ANNEXE 2 : Sulfate d'ammonium.....		211
ANNEXE 3 : Description des échantillons		213
ANNEXE 4 : Choix de la base de calcul.....		221

INTRODUCTION

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire CEMHTI d'Orléans (UPR3079 du CNRS) et le Centre de Technologies Michelin de Ladoux à Clermont-Ferrand.

L'utilisation des élastomères en pneumatique impose une réticulation chimique de ces polymères par vulcanisation. Bien que ce procédé de réticulation au soufre soit très largement utilisé dans l'industrie du caoutchouc, et que sa découverte date de plus de 170 ans, les mécanismes chimiques mis en jeu au cours de la réaction sont encore peu connus. Une meilleure compréhension de ces mécanismes nécessite une caractérisation fiable de la structure chimique des réseaux de vulcanisation formés.

Parmi les techniques de caractérisation disponibles, la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) apporte de précieuses informations sur l'environnement chimique local des atomes. Depuis le début des années 1970,¹ les environnements chimiques du carbone et de l'hydrogène dans les vulcanisats sont régulièrement étudiés par RMN.^{2,3} Bien qu'assez controversées, ces études permettent d'approcher la structure chimique de la chaîne d'élastomère et des motifs structuraux modifiés par la vulcanisation. Dans les élastomères vulcanisés, le soufre peut former soit des ponts polysulfures en se liant à deux chaînes d'élastomères, soit des motifs « pendants » ou des « cycles » s'il ne se lie qu'à une seule chaîne. La caractérisation de ces environnements du soufre est plus délicate. Compléter ces

recherches par l'étude de l'environnement chimique local du soufre par RMN pourrait alors permettre de déterminer la structure chimique complète du réseau formé par vulcanisation.

Malheureusement, le seul isotope du soufre actif en RMN, le soufre-33, a des caractéristiques intrinsèques qui rendent l'étude de son environnement chimique local très difficile. Du fait des difficultés liées à son observation, très peu de travaux portant sur l'observation du soufre-33 par RMN dans des matériaux solides sont répertoriés dans la littérature (seulement 15 publications lorsque nous avons débuté ces travaux). Cette faible quantité de travaux reportés dans la littérature rend l'attribution des signaux observés très délicate. Cependant, l'augmentation des champs magnétiques statiques utilisés en RMN et les développements méthodologiques récents permettent aujourd'hui l'étude par RMN de noyaux dont la détection est réputée très difficile.⁴ De plus, le développement récent de méthodes de calcul premier principe des paramètres RMN permet d'attribuer les signaux observés par RMN à un environnement chimique.

Dans ces travaux, nous avons utilisé et combiné les moyens instrumentaux et les méthodes d'acquisition les plus avancés, ainsi que les calculs premier principe des paramètres RMN pour tenter de caractériser l'environnement chimique local du soufre dans les élastomères vulcanisés.

Ce manuscrit comporte six chapitres. Dans le premier, nous exposons le contexte dans lequel s'inscrit ce sujet, et ses enjeux. Les élastomères utilisés dans l'industrie du pneumatique, leurs propriétés, et la réaction de vulcanisation y sont détaillés. Nous listons également les principales méthodes utilisées dans la littérature pour caractériser les réseaux formés par la vulcanisation, et nous proposons une revue des travaux réalisés dans la littérature portant sur la Résonance Magnétique Nucléaire du Soufre-33.

Le second chapitre décrit les principes généraux de la Résonance Magnétique Nucléaire, les interactions rencontrées, ainsi que les particularités de la RMN dans les solides.

Les différentes méthodes d'acquisition mises en œuvre au cours de ces travaux sont détaillées dans le troisième chapitre. Nous y abordons notamment les méthodes permettant d'augmenter la sensibilité, et d'acquérir des spectres larges.

Dans un quatrième chapitre, nous exposons la mise en œuvre des méthodes détaillées dans les chapitres précédents pour l'observation et la caractérisation de l'environnement chimique local du soufre dans une série de composés modèles. Parallèlement à ces observations expérimentales, nous évaluons l'apport des calculs premier principe pour l'attribution des signaux de résonance observés en comparant les résultats de l'expérience à ceux obtenus par le calcul. Le principe de ces calculs est également décrit dans ce chapitre.

Le cinquième chapitre est consacré à l'étude d'élastomères vulcanisés. Les résultats expérimentaux obtenus par RMN du soufre-33 y sont détaillés et sont comparés aux résultats obtenus par calcul premier principe pour des modèles structuraux, représentatifs de réseaux de vulcanisation.

Enfin, le dernier chapitre de ce manuscrit décrit l'acquisition de spectres RMN du soufre-33 extrêmement larges, dans le cas du soufre élémentaire. Les solutions proposées pour l'acquisition de ces spectres RMN à très haut champ magnétique sont complétées par une étude par RMN à champ nul (ou Résonance Quadripolaire Nucléaire).

CHAPITRE 1 :

Présentation du sujet

Les polymères utilisés dans l'industrie du pneumatique sont des élastomères qui se distinguent des autres polymères par une température de transition vitreuse T_g basse (très inférieure à la température d'utilisation), et des propriétés élastiques stables après une réticulation chimique.

Dans ce premier chapitre, nous proposons de décrire dans un premier temps quelques élastomères utilisés dans l'industrie du caoutchouc, leurs propriétés, ainsi que le procédé de réticulation chimique le plus couramment utilisé dans l'industrie : la vulcanisation. Dans un second temps, nous aborderons les moyens de caractérisation disponibles pour décrire les réseaux tridimensionnels formés par la réticulation chimique au soufre, à l'échelle macroscopique, et à une échelle plus locale. Nous verrons que les moyens de caractérisation utilisés jusqu'aujourd'hui sont insuffisants pour décrire précisément la structure des réseaux de réticulation à une échelle moléculaire. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), qui s'avère être la seule technique permettant une caractérisation directe de la structure de ces matériaux amorphes, a été largement utilisée pour étudier l'environnement chimique des atomes de carbone des chaînes hydrocarbonées et déterminer la structure de ces chaînes après réticulation. Malgré de nombreuses études, la structure moléculaire des chaînes réticulées ainsi que les mécanismes de la vulcanisation restent très controversés. La structure locale des ponts soufrés liant les chaînes de polymère reste notamment peu connue. Dans ce cadre,

l'étude de l'environnement chimique du soufre par RMN pourrait apporter de précieuses informations sur la structure moléculaire des réseaux d'élastomères vulcanisés. Dans une dernière partie, nous proposons donc une revue des travaux publiés dans la littérature concernant la Résonance Magnétique Nucléaire du soufre-33.

1.1. Elastomères et vulcanisation

1.1.1. Elastomères utilisés en caoutchouterie

Parmi les polymères qui peuvent être réticulés chimiquement et dont la température de transition vitreuse satisfait aux conditions d'usage des pneumatiques, les plus utilisés sont brièvement décrits dans ce paragraphe.

Les élastomères d'origine synthétique les plus couramment utilisés sont les homopolymères polyisoprène (PI) et polybutadiène (PB), et le copolymère de styrène et butadiène (SBR). Ces élastomères sont formés par polymérisation des monomères isoprènes et butadiènes respectivement pour le polyisoprène et le polybutadiène. Les différents types de polymérisation ne seront pas détaillés ici. La polymérisation des monomères diéniques conduit à des motifs de type (1,2), (3,4), ou (1,4), détaillés dans le *Tableau 1-1* page 9 pour chaque polymère. Le SBR est lui issu de la copolymérisation du butadiène et du styrène. L'enchaînement de ces motifs est le plus souvent statistique, et la proportion de chaque motif constituant le polymère définit sa microstructure.

Le caoutchouc naturel tient encore une part très importante dans la formulation des produits de haute spécialité. Il provient de la coagulation du latex d'hévéa et est constitué quasi exclusivement de motifs polyisoprène 1,4-cis.

En plus de leur microstructure, les élastomères sont également décrits par leur macrostructure, c'est-à-dire par la masse molaire moyenne (en poids M_w ou en nombre M_n) des chaînes de polymère, et leur architecture définie par la fonctionnalité.

La flexibilité autour des liaisons simples des motifs unités constituant ces polymères leur confère de très nombreuses conformations possibles. La conformation des chaînes dans le polymère amorphe ne suit aucune règle d'organisation et est complètement aléatoire. Pour un échantillon contenant un grand nombre de chaînes, elles-mêmes constituées d'un grand nombre de motifs unités, cette conformation aléatoire conduit à l'enchevêtrement des chaînes entre elles. L'organisation spatiale d'un échantillon de polymère la plus probable

statistiquement est représentée schématiquement par une pelote statistique telle que présentée en *Figure 1-1*. La masse molaire entre enchevêtrements M_e , est définie telle que $M_e = \frac{M}{n_e}$, où M représente la masse molaire moyenne des chaînes du polymère et n_e le nombre moyen d'enchevêtrements par chaîne.



Figure 1-1 : Représentation schématique d'un polymère non réticulé sous forme de pelote statistique (Figure extraite de la référence 5)

1.1.2. Propriétés des élastomères non réticulés

Les propriétés mécaniques d'un polymère⁶ peuvent être suivies de façon simplifiée par la mesure du module élastique, dit module d'Young. Ce module d'Young E est défini comme le coefficient de proportionnalité entre la contrainte σ appliquée au matériau (compression ou élongation) et sa déformation ε , tels que :

$$\sigma = E \varepsilon$$

avec $\sigma = \frac{K}{A_0}$ et $\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$

où Δl représente l'allongement ($l-l_0$) d'une éprouvette parallélépipédique de longueur l_0 et de section A_0 , soumise à une force K .

La particularité des matériaux polymères est de présenter une très forte variation de ce module en fonction de la température. Cette sensibilité à la température est schématisée par la *Figure 1-2* dans le cas de polymères amorphes non réticulés. A basse température, le matériau polymère est à l'état vitreux : son module est haut (environ 10^9 Pa), le matériau est dur et cassant. Une diminution brusque du module se produit à la température de transition vitreuse T_g du polymère, fixée par sa microstructure et sa macrostructure, et dépendante de la fréquence de sollicitation ou de la durée d'observation.⁶ A cette température, le polymère devient un liquide visqueux si sa masse molaire est inférieure à la masse entre enchevêtrements M_e . Dans le cas de polymères de plus forte masse molaire, les

enchevêtrements constituent des points de contraintes ponctuels qui empêchent l'écoulement du polymère au-delà de la température de transition vitreuse. Le module d'Young décroît brutalement à la température de transition vitreuse jusqu'à environ 10^6 Pa, puis varie peu avec l'augmentation de la température pour former un « plateau caoutchoutique ». Dans cet état, le matériau a des propriétés élastiques qui résultent de la rotation autour des liaisons, de la variation des angles de liaison et des distances d'équilibre entre atomes, limitées par les enchevêtrements. Le module au plateau caoutchoutique dépend de la masse entre enchevêtrements M_e , qui peut d'ailleurs être déterminée à partir de la mesure de ce module.⁵ Ce plateau prend fin lorsque la température est suffisante pour permettre le désenchevêtrement des chaînes et l'écoulement du polymère. L'étendue de ce plateau et donc la température d'écoulement du polymère sont dépendants de la macrostructure du polymère pour une microstructure donnée.

Le diagramme d'état d'un polymère amorphe non réticulé, schématisé en *Figure 1-2*, montre donc trois états distincts qui sont fonction de la température et de la masse molaire des chaînes pour une fréquence ou une durée d'observation donnée.

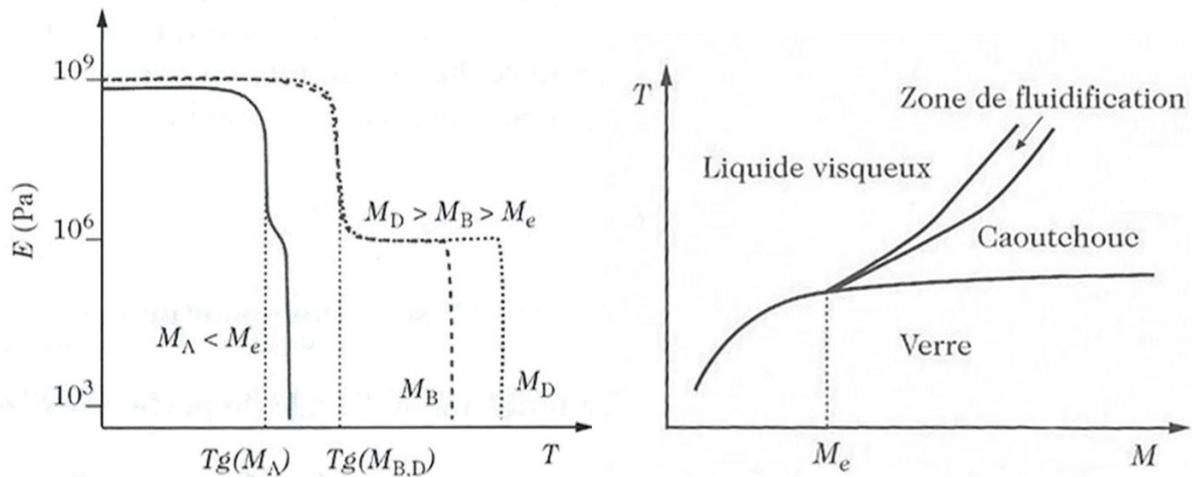


Figure 1-2 : Représentations schématiques de l'évolution du module d'Young en fonction de la température de polymères de différentes masses (à gauche), et du diagramme d'états d'un polymère non réticulé (à droite).

(Figure extraite de la référence 5)

Les élastomères possèdent donc des propriétés élastiques à des températures supérieures à leur température de transition vitreuse. Cependant, la sensibilité de ces propriétés à la variation de température est trop importante, et l'élasticité reste insuffisante pour une application fiable des élastomères en caoutchouterie.

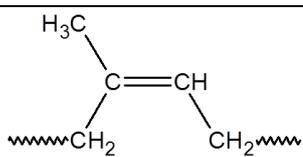
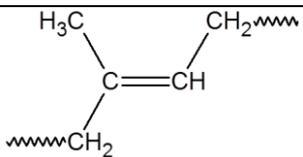
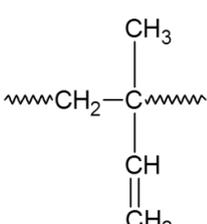
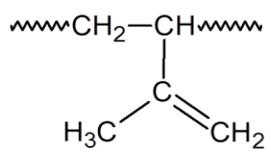
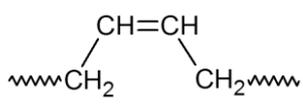
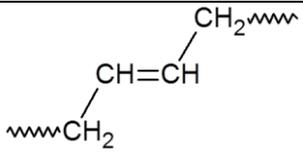
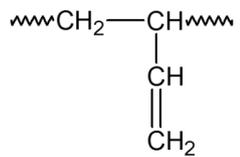
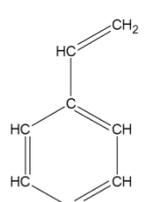
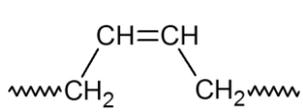
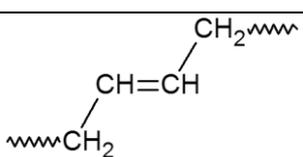
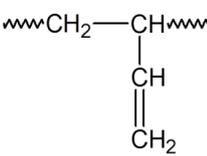
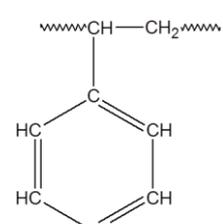
Polymère	Monomère	Motifs	
Polyisoprène (PI)	$\begin{array}{c} \text{5} \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}_1=\text{C}_2-\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{4} \end{array}$ Isoprène	 <p>PI 1-4 cis</p>	 <p>PI 1-4 trans</p>
		 <p>PI 1-2</p>	 <p>PI 3-4</p>
Polybutadiène (PB)	$\text{H}_2\text{C}_1=\text{CH}_2-\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ Butadiène	 <p>PB 1-4 cis</p>	 <p>PB 1-4 trans</p>
		 <p>PB 1-2</p>	
Poly(butadiène -stat-styrène) (SBR : Styrene Butadiene Rubber)	$\text{H}_2\text{C}_1=\text{CH}_2-\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ Butadiène  Styène	 <p>PB 1-4 cis</p>	 <p>PB 1-4 trans</p>
		 <p>PB 1-2</p>	 <p>PS</p>

Tableau 1-1 : Polymères les plus courants dans l'industrie du caoutchouc

1.1.3. Vulcanisation des élastomères

L'utilisation du caoutchouc naturel daterait des civilisations dites « précolombiennes » et a connu un fort essor au début du XIX^e siècle, notamment pour l'imperméabilisation des tissus. Le principal inconvénient du caoutchouc naturel était sa mauvaise stabilité à la température puisqu'il était dur, cassant, et se fissurait par temps froid, alors qu'il devenait collant et malodorant par temps chaud. Ces inconvénients ont longtemps été le point limitant au développement industriel du caoutchouc. Pour étendre les applications possibles, de nombreux travaux ont alors été menés pour tenter de le stabiliser. La première réaction de vulcanisation est le plus souvent attribuée à Charles Goodyear en 1839. Selon certains, celui-ci aurait fait tomber accidentellement un morceau de caoutchouc imprégné de soufre dans un four chaud, alors que selon sa propre autobiographie,⁷ cette découverte serait issue d'une recherche rigoureuse. Le premier brevet décrivant le procédé de vulcanisation est déposé par Thomas Hancock en 1844. Cette réticulation chimique au soufre permet de lier les chaînes macromoléculaires entre elles et de former un réseau tridimensionnel, tel que schématisé par la *Figure 1-3*. Le matériau devient insoluble, perd sa thermoplasticité et gagne en élasticité. Il peut alors subir d'importantes déformations, complètement réversibles. La modification des propriétés des élastomères apportée par la réticulation est illustrée par l'évolution du module d'Young en fonction de la température et le diagramme d'état d'un polymère réticulé schématisés en *Figure 1-4*.

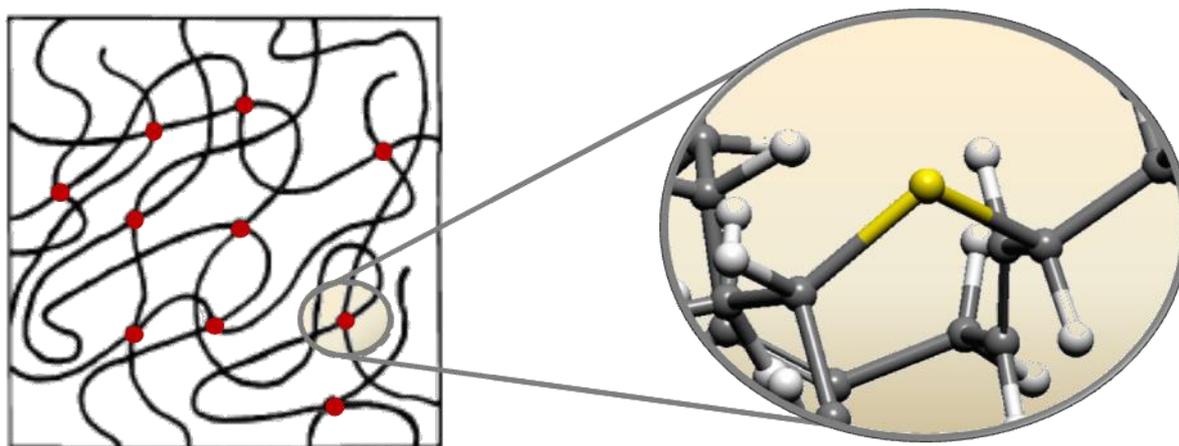


Figure 1-3 : représentations schématiques d'un polymère réticulé au soufre à l'échelle macroscopique (à gauche), où les cercles rouges représentent les points de réticulation chimique, et à l'échelle microscopique (à droite), où un atome de soufre relie deux chaînes de polymère.

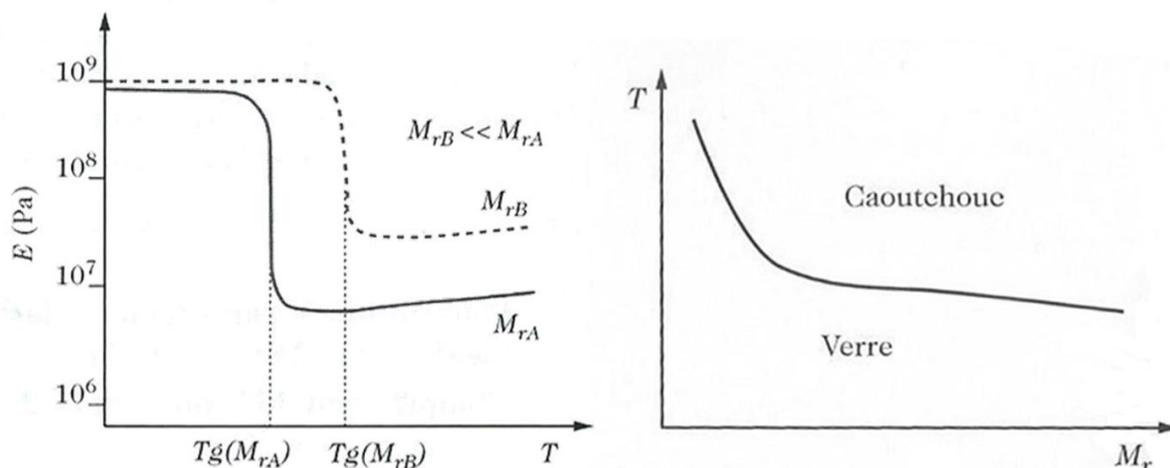


Figure 1-4 : Représentations schématiques de l'évolution du module d'Young en fonction de la température de polymères réticulés (de différentes masses entre points de réticulation M_r), et du diagramme d'états d'un polymère réticulé.

(Figure extraite de la référence 5)

L'évolution du module d'Young en fonction de la température montre le passage d'un état vitreux à un état caoutchoutique à la température de transition vitreuse. Cette température de transition vitreuse et le module au plateau caoutchoutique sont dépendants de la masse molaire entre points de réticulation. Contrairement au cas de l'élastomère non réticulé, l'écoulement du polymère n'est plus observé, si bien que le plateau caoutchoutique perdure à haute température jusqu'à la décomposition du matériau. Le diagramme d'état d'un élastomère réticulé ne montre alors plus que deux états distincts : l'état vitreux et l'état caoutchoutique.⁵

Une caractéristique de cette réaction de vulcanisation par le soufre seul est sa cinétique très lente : 8 à 10 parts massiques de soufre pour cent parts massiques d'élastomère (unité pce utilisée en caoutchouterie), et plusieurs heures de réaction à une température minimale de 140°C sont nécessaires à la réticulation. En 1906, il a été découvert que l'ajout de molécules aminées augmente la vitesse de la réaction et améliore les propriétés du vulcanisat.⁸ Ces accélérateurs organiques permettent de réduire le temps de vulcanisation à quelques minutes et ont largement contribué au développement industriel des matériaux élastomériques. D'autres fonctions ont par la suite été proposées, toujours dans le but d'accélérer la réaction et d'améliorer les propriétés du matériau. Le problème était alors de mettre en forme l'objet en caoutchouc avant sa réticulation. Les recherches ont conduit plus tard aux agents accélérateurs à effet retardé : le 2-mercaptobenzothiazole (MBT) et le 2,2'-dithiobisbenzothiazole (MBTS).

Ces composés permettent une vulcanisation rapide, après une « phase retard » qui autorise la mise en forme de l'objet à réticuler.

En parallèle, il a été observé que l'incorporation d'un couple de composés dits « activateurs », comprenant l'oxyde de zinc et un acide gras saturé, permet également d'améliorer la cinétique de vulcanisation et les propriétés du matériau formé.

Aujourd'hui encore, une formulation courante en caoutchouterie comprend du soufre, un accélérateur à effet retardé, comme le N-cyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide (CBS), et un couple activateur composé d'acide stéarique et d'oxyde de zinc.

Alors que ce procédé de réticulation chimique est très largement utilisé depuis plus de 170 ans et qu'il est encore aujourd'hui le procédé de réticulation le plus répandu, les mécanismes réactionnels mis en jeu et la structure des matériaux formés sont encore très controversés. Le caractère ionique ou radicalaire de la réaction, par exemple, est encore discuté.^{9,10}

Bien que les rôles respectifs de l'accélérateur et du couple activateur restent mal connus, il paraît vraisemblable que l'oxyde de zinc et le benzothiazole réagissent ensemble en incorporant du soufre S₈ pour former un intermédiaire « activé ».⁵ De nombreuses structures de cette espèce zincique sont proposées dans la littérature.^{11,12} A notre connaissance, ces structures n'ont jamais été mises en évidence. Cet intermédiaire réagirait alors avec les hydrogènes allyliques des polydiènes pour créer la réticulation. Le rôle de l'acide stéarique serait d'accroître la solubilité de l'intermédiaire réactionnel dans le polymère en complexant l'atome de zinc sous la forme de stéarate.⁵ Un exemple de mécanisme réactionnel sans activateur proposé par Aubert Y. Coran est présenté en *Figure 1-5*.¹²

D'un point de vue expérimental, il apparaît clairement que de nombreuses propriétés du matériau réticulé sont dépendantes de la densité de réticulation et du type de ponts soufre formés. L'évolution de certaines de ces propriétés en fonction de la densité de réticulation est schématisée en *Figure 1-6*. Ce schéma montre que le module d'élasticité (ou d'Young) est une fonction croissante de la densité de réticulation. La résistance du matériau à la fatigue et à la déchirabilité augmente dans un premier temps avec la densification du réseau de réticulation, présente un maximum, puis décroît. La résistance à la rupture du matériau suit une évolution comparable à celle de la résistance à la fatigue et à la déchirabilité, avec un maximum observé pour une densité de réticulation plus élevée. L'évolution de l'hystérèse est une fonction décroissante de la densité de réticulation.

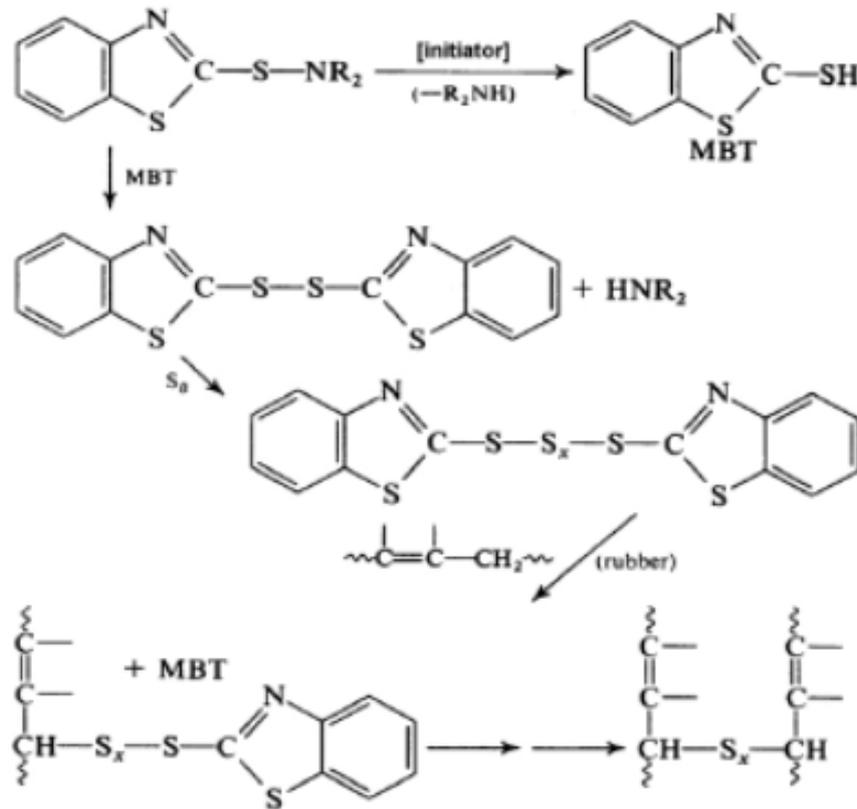


Figure 1-5 : Mécanisme de vulcanisation sans activateurs proposé dans la référence 12

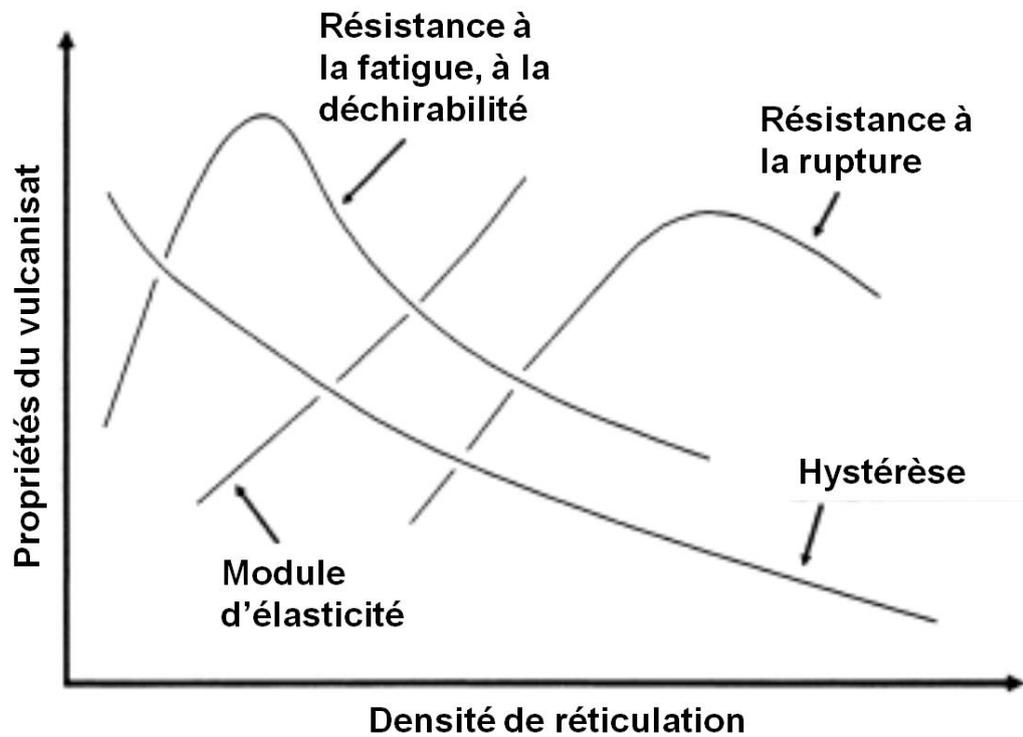


Figure 1-6 : Evolution des propriétés d'un élastomère vulcanisé en fonction de la densité de réticulation (Figure adaptée de la référence 12)

Malgré le manque de connaissance des mécanismes de vulcanisation et des produits de cette réaction, un savoir faire acquis à partir de développements empiriques permet aux caoutchoutiers d'ajuster la formulation et les conditions de vulcanisation afin d'adapter les propriétés du matériau à l'application visée.

Cependant, une meilleure compréhension de la structure des matériaux formés et des mécanismes mis en jeu au cours de la vulcanisation paraît essentielle pour le développement de nouveaux matériaux réticulés. Une meilleure connaissance structurale des vulcanisats permettrait d'établir une relation entre la structure chimique du matériau et ses propriétés mécaniques, et pourrait aboutir à un outil prédictif qui permettrait d'adapter plus finement et d'optimiser la structure chimique du matériau réticulé aux performances mécaniques visées.

1.2. Caractérisation des réseaux de vulcanisation

Nous proposons dans cette partie un résumé des méthodes destinées à la caractérisation des réseaux de vulcanisation. Celles-ci sont réparties en deux catégories : les méthodes qui conduisent à une caractérisation de la densité de réticulation des matériaux, et celles permettant une caractérisation de la structure chimique des réseaux à une échelle plus locale.

1.2.1. Caractérisation de la densité de réticulation

Du fait de l'insolubilité des élastomères après réticulation, les techniques courantes de caractérisation de la macrostructure des polymères, telle que la chromatographie d'exclusion stérique, ne sont pas utilisables.

De nombreux travaux ont eu pour but de déterminer la densité de réticulation d'un vulcanisat par des mesures mécaniques qui appliquent la théorie statistique de l'élasticité caoutchoutique.¹³ La constante d'élasticité C_1 , déterminée à partir de la mesure de l'allongement λ en fonction de la contrainte F appliquée à une éprouvette constituée du matériau réticulé, peut être reliée à la masse molaire moyenne entre points de réticulation $\langle M_c \rangle$ pour un réseau idéal (c'est-à-dire sans bouts de chaîne, avec une distribution de masse molaire entre points de réticulation supposée gaussienne, et une conformation de chaînes supposée affine) ou pour de faibles déformations via la relation :¹⁴

$$2C_1 = F(\lambda - \lambda^{-2})^{-1} = \rho RT \langle M_c \rangle^{-1}$$

où ρ est la masse volumique du réseau, R la constante des gaz parfaits et T la température.

Pour un réseau réel, ou pour de fortes déformations, une correction a été apportée par Mooney¹⁵ et Rivlin¹⁶, telle que la force appliquée est reliée à l'allongement via la relation :

$$F = 2(C_1 + C_2\lambda^{-1})(\lambda - \lambda^{-2})$$

où C_2 est un paramètre d'interaction inter-chaînes qui tend vers 0 si la mesure est faite en milieu gonflé avec un bon solvant du polymère.

Une des méthodes les plus utilisées pour déterminer la densité de réticulation d'un vulcanisat est la mesure du taux de gonflement de celui-ci dans un solvant. Ces mesures s'appuient sur les travaux de Flory et Rehner¹⁷⁻¹⁹ qui ont montré qu'il est possible de relier la densité de réticulation au gonflement à l'équilibre du vulcanisat dans un solvant :

$$-\left[\ln(1-\phi_r) + \phi_r + \chi\phi_r^2\right] = \rho V_0 \langle M_c \rangle^{-1} (\phi_r^{1/3} - \phi_r/2)$$

où ϕ_r représente la fraction volumique de polymère dans le gel gonflé, χ est le paramètre d'interaction solvant-polymère, ρ la densité du polymère réticulé et V_0 est le volume molaire du solvant utilisé.

Le principal inconvénient de cette approche est sa dépendance au paramètre χ qui doit être déterminé par une méthode indépendante, et qui est dépendant du niveau de réticulation du polymère dans le cas de la réticulation au soufre.¹⁴ Une utilisation quantitative de cette méthode a souvent été critiquée^{20,21} et d'autres modèles ont été proposés.^{22,23} Une étude récente montre que la détermination précise de la densité de réticulation par gonflement est impossible, notamment du fait de la forte incertitude sur le paramètre χ et de la forte dépendance de la densité de réticulation mesurée en fonction du modèle utilisé.²⁴

La Résonance Magnétique Nucléaire du proton appliquée à des températures supérieures à la température de transition vitreuse a également montré de fortes potentialités pour l'étude de la densité de réticulation des réseaux de vulcanisation. Plusieurs approches peuvent être utilisées et ont toutes pour but d'estimer l'interaction dipolaire homonucléaire résiduelle entre tous les protons du réseau. La persistance de ces interactions dans les élastomères à des températures supérieures à la température de transition vitreuse provient de la moyenne incomplète des interactions anisotropes par les mouvements moléculaires locaux. En effet, les mouvements coopératifs de grande amplitude des chaînes sont limités par des contraintes topologiques, telles que les enchevêtrements ou les points de réticulation chimique, dont la quantité influe directement sur l'intensité de l'interaction dipolaire

résiduelle. Celle-ci peut être estimée à partir de mesures de la relaxation transversale de l'aimantation,²⁵⁻²⁷ de l'échange d'aimantation entre protons,²⁸ ou encore à partir de la dynamique d'excitation de cohérences multi-quanta.²⁹⁻³³

L'expérience la plus simple permettant de mettre en évidence des différences d'interactions dipolaire résiduelle est la mesure du temps de relaxation de l'aimantation transversale par des expériences d'échos de Hahn. Cependant, la décroissance de l'aimantation transversale dans le cas des élastomères vulcanisés est complexe, si bien que l'expression analytique couramment utilisée ne permet pas de la décrire avec fiabilité et d'extraire des paramètres structuraux pertinents.³⁴ La mesure de la dynamique d'excitation des cohérences multi-quanta semble plus fiable puisque la méthode proposée³⁵ permet de s'affranchir du signal des protons qui ne contribuent pas à l'interaction dipolaire résiduelle, tel que le signal des protons provenant des défauts du réseau (parties non réticulées du polymère). Cette méthode a pour avantage de donner accès à une distribution de couplages dipolaires résiduels, permettant ainsi de déterminer la densité de réticulation du réseau et son hétérogénéité.

D'autres méthodes, comme la diffusion de neutrons aux petits angles,³⁶ ont encore été utilisées pour mesurer la densité de réticulation des polymères réticulés. Toutes ces méthodes apportent une réponse à la caractérisation des réseaux de vulcanisation, souvent corrélée aux propriétés mécaniques des matériaux. Cependant, elles n'apportent pas d'informations sur la structure chimique locale du réseau, nécessaires à une meilleure compréhension des mécanismes de la réticulation.

1.2.2. Caractérisation structurale des réseaux de vulcanisation

La réticulation chimique des polymères limite les possibilités d'utilisation de nombreuses techniques de caractérisation structurale, à cause de l'insolubilité des réseaux formés. De plus, les méthodes de diffraction ne peuvent être utilisées pour ces matériaux amorphes, et la faible quantité de motifs structuraux modifiés lors de la vulcanisation approche des limites de sensibilité des techniques de caractérisation structurale. Parmi les méthodes de caractérisation qui permettent d'apporter des informations sur la structure chimique des réseaux de vulcanisation nous distinguons ici trois types d'approches : la caractérisation de systèmes modèles, l'utilisation d'agents chimiques permettant des attaques

sélectives, et les méthodes de caractérisation directe permettant la résolution des environnements chimiques locaux.

1.2.2.a. Caractérisation de systèmes modèles

Afin d'élucider les mécanismes de la réaction de vulcanisation et les produits de cette réaction, une première approche consiste à étudier la vulcanisation de systèmes modèles.³⁷⁻⁴² Ceux-ci sont composés d'alcènes de très faible masse molaire, tel que le 2-méthylpentène,^{37,43} le 2,3-diméthyl-2-butène^{39-41,44} ou le squalène,⁴² et ont pour avantage de conserver la solubilité du système après réaction. Les techniques courantes de caractérisation structurale en solution autorisent alors un suivi des espèces au cours de la réaction. Bien que la représentativité des polymères de hautes masses molaires par ces systèmes modèles de très faible masse molaire soit discutable, de nombreux mécanismes de vulcanisation proposés dans la littérature s'appuient sur le résultat de ces caractérisations.^{9,10,12,45}

1.2.2.b. Attaques chimiques sélectives

Une autre approche consiste à utiliser des agents chimiques qui réagissent de façon sélective avec les ponts polysulfures ou disulfures de façon à les réduire en ponts di- ou monosulfures. L'utilisation de la triphénylphosphine, par exemple, a été documentée pour réduire les ponts polysulfures ou disulfures en fonction de la concentration et du temps de réaction.^{14,46,47} Cependant, le réseau est le plus souvent caractérisé après ces attaques chimiques par les méthodes de gonflement décrites au paragraphe précédent. Or, le réseau ayant été modifié au cours du traitement, le paramètre d'interaction polymère-solvant est lui-même modifié, et les résultats de gonflement obtenus sur le matériau initial et le matériau attaqué ne sont plus strictement comparables. Des caractérisations structurales du produit des attaques n'ont pu être menées que sur des systèmes modèles solubles. Une distribution du nombre d'atome de soufre impliqué dans les liaisons peut à priori être obtenue, mais ne reste que partiellement quantitative et permet difficilement de différencier les ponts mono-sulfures des ponts carbone-carbone.

1.2.2.c. Résolution des environnements chimiques locaux

La caractérisation des réseaux de vulcanisation à partir de spectroscopies permettant de caractériser directement l'environnement chimique local des atomes semble plus

appropriée. Les spectroscopies UV, IR et Raman ont d'abord été utilisées, mais avec un succès limité.⁴⁸⁻⁵¹

En outre, les progrès de la Résonance Magnétique Nucléaire ont permis à J. Schaefer de montrer que l'utilisation de la rotation à l'angle magique pour l'acquisition de spectres RMN du carbone-13 en phase solide d'élastomères vulcanisés et chargés conduit à des spectres résolus.^{52,53} La position des signaux observés est caractéristique de l'environnement chimique des carbones et permet de distinguer les différentes conformations des motifs du polymère.¹

Le groupe de Jack L. Koenig, qui a été le principal contributeur à l'étude structurale des réseaux de vulcanisation depuis le début des années 1970,^{51,54-61} a alors délaissé la spectroscopie Raman pour poursuivre l'étude des vulcanisats à partir de la spectroscopie RMN du carbone-13.^{62,63} La principale difficulté de ces études par RMN réside dans la faible quantité de motifs structuraux modifiés par la vulcanisation et la très faible abondance naturelle de l'isotope observable du carbone (1,1%). Par manque de sensibilité, seules des acquisitions à une dimension peuvent être réalisées. Les spectres acquis montrent de nombreux signaux caractéristiques des modifications structurales induites par la vulcanisation, dont l'attribution à un environnement chimique n'est pas aisée. Koenig et al. ont choisi d'attribuer ces signaux à partir de calculs empiriques de déplacements chimiques par incréments.⁶³ Un exemple de spectre obtenu et des motifs structuraux observés sont présentés respectivement en *Figure 1-7* et *Figure 1-8*. A partir de ces observations, la vulcanisation de plusieurs élastomères (caoutchouc naturel, polybutadiène, butyl, SBR), l'effet de différents agents accélérateurs et de charges sur les motifs structuraux formés ont été étudiés.^{3,62-86} Cependant, la fiabilité des attributions a été contestée⁸⁷ et celles-ci ont été modifiées à de multiples reprises.^{74,75}

Dans une moindre mesure, la structure des réseaux de vulcanisation a également été étudiée par W. Gronski et al. par RMN du carbone-13,⁸⁷⁻⁸⁹ puis plus récemment par S. Kawahara et al.⁹⁰⁻⁹⁷ Ces derniers ont attribués les signaux observés à partir d'expériences de corrélation en solution réalisées sur des systèmes modèles (PI de bas poids moléculaire vulcanisé). Les résultats de ces deux groupes sont en désaccord avec ceux présentés par le groupe de Koenig.

D'après tous ces travaux, il paraît possible d'élucider la structure des motifs du polymère modifiés par la vulcanisation, ainsi que de différencier les carbones liés à un ou plusieurs atomes de soufre. De notre point de vue, l'utilisation de hauts champs magnétiques et de méthodes avancées de RMN haute résolution devraient permettre d'éclaircir les

divergences observées dans la littérature, et d'aboutir à une caractérisation fine des motifs hydrocarbonés formés lors de la vulcanisation, y compris dans le matériau solide.

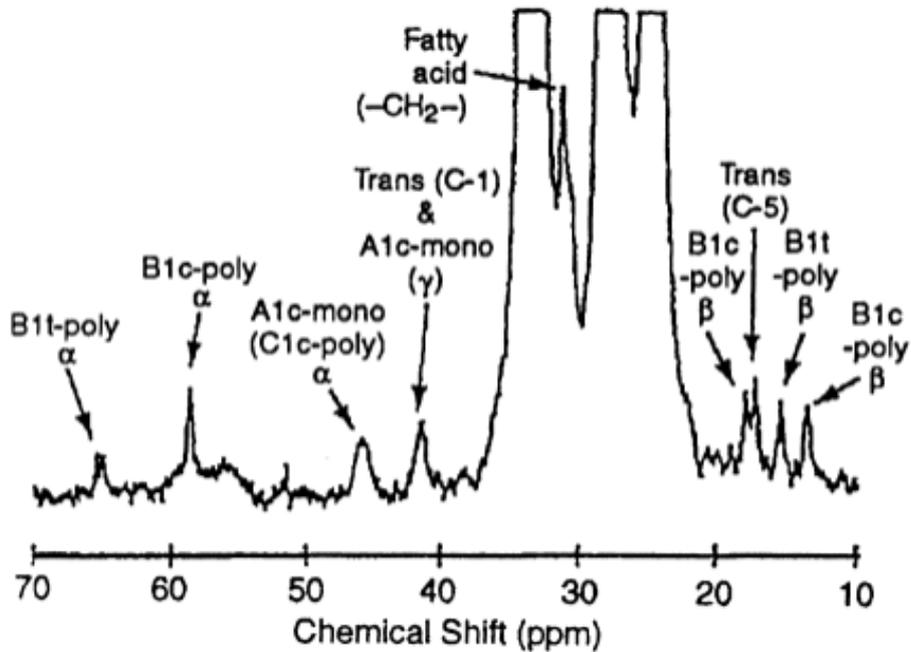


Figure 1-7 : Exemple de spectre RMN ^{13}C acquis en phase solide d'un caoutchouc naturel vulcanisé et chargé au noir de carbone, accompagné de ses attributions (extrait de la référence 3)

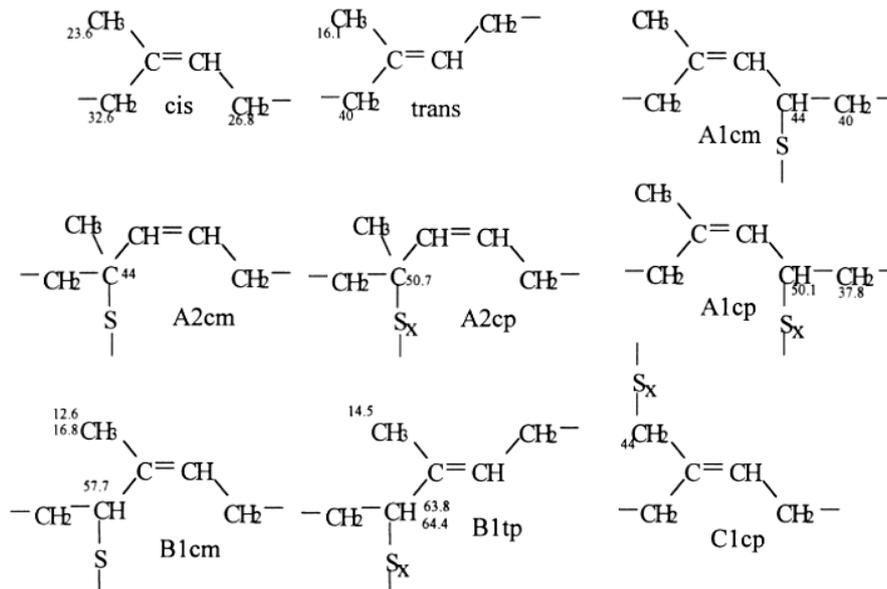


Figure 1-8 : Motifs structuraux proposés par Koenig et al., accompagnés des déplacements chimiques isotropes calculés (extrait de la référence 3).

En revanche, il paraît plus difficile de connaître le nombre d'atomes de soufre impliqués, et de savoir si le soufre lié au polymère conduit à un point de réticulation en participant à la jonction de deux chaînes de polymères, ou bien s'il forme des boucles en participant à des liaisons intra-chaînes, ou des groupes pendants qui n'apportent pas d'élasticité au matériau. Différents environnements chimiques du soufre peuvent être observés sur les propositions de structures schématisées par Koenig en *Figure 1-9*.⁹⁸

L'étude de l'environnement chimique du soufre par Résonance Magnétique Nucléaire pourrait alors apporter de précieuses informations sur la structure du réseau formé lors de la vulcanisation. Nous proposons dans la dernière partie de ce chapitre un état des lieux de la Résonance Magnétique Nucléaire du soufre dans la littérature.

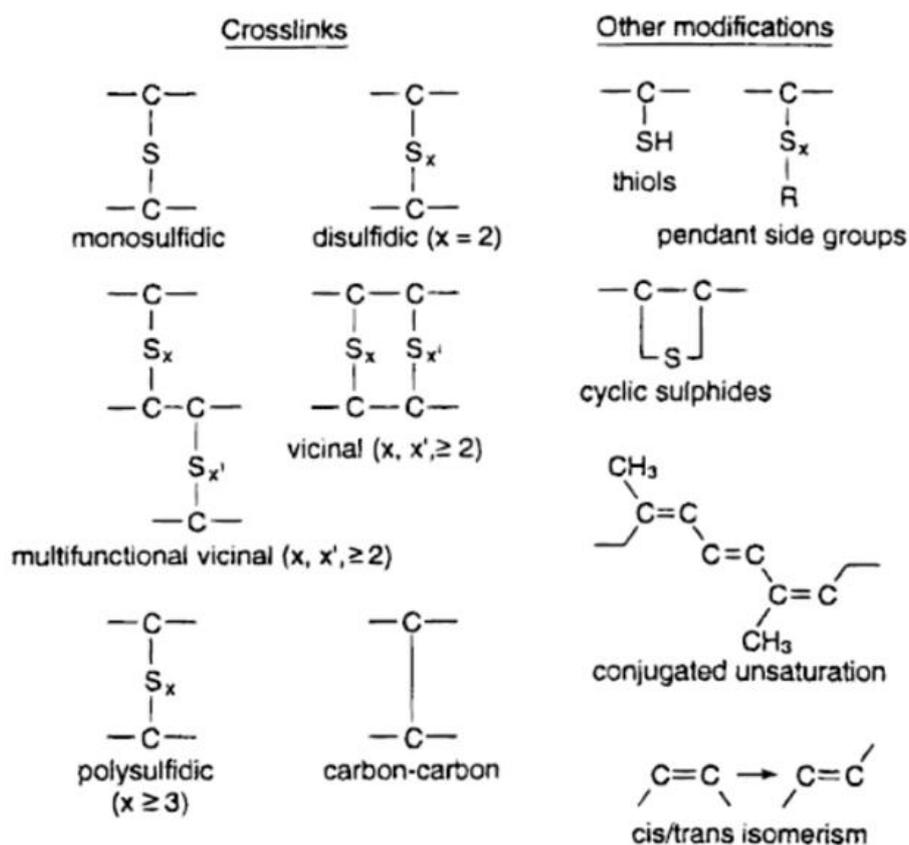


Figure 1-9 : Représentation schématique de différentes structures susceptibles d'être formées lors de la vulcanisation (extrait de la référence 98)

1.3. RMN du Soufre-33 dans la littérature

La forte abondance de l'élément soufre sur Terre et dans l'univers (un des dix éléments les plus abondants), son importance en géochimie, biochimie, pétrochimie ou encore en chimie des matériaux rendent l'étude de son environnement chimique particulièrement intéressante.

Le soufre-33 est le seul isotope du soufre de spin nucléaire non nul, et de fait, le seul observable en RMN. Malheureusement, les propriétés de cet isotope⁹⁹ de spin nucléaire 3/2, de faible rapport gyromagnétique ($2,055685 \cdot 10^7 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$) et dont l'abondance naturelle n'est que de 0,76 %, ¹⁰⁰ rendent son observation par RMN peu favorable puisque sa réceptivité est près de 60000 fois inférieure à celle du proton et près de dix fois inférieure à celle du carbone-13. De plus, lorsque le soufre n'a pas un environnement chimique de symétrie sphérique, son moment quadripolaire électrique relativement fort ($-67,8 \text{ mb}$)¹⁰¹ a pour conséquence une relaxation de l'aimantation très rapide dans les liquides et une très forte distribution en fréquence des signaux de résonance sur les spectres de poudre des matériaux solides. Par ces propriétés très peu favorables, le soufre-33 est souvent considéré comme un des isotopes les plus difficiles à détecter par RMN.¹⁰² Malgré cela, dès 1951, soit seulement cinq ans après la découverte de la Résonance Magnétique Nucléaire par Bloch¹⁰³⁻¹⁰⁵ et Purcell,¹⁰⁶ l'observation du premier signal de soufre-33 dans le disulfure de carbone par Dharmatti et Weaver¹⁰⁷ a permis de mesurer le moment magnétique de cet isotope.

Si ce noyau suscite un intérêt certain, avec pas moins de quatre articles de revue proposés dans la littérature,^{102,108-110} les difficultés à l'observer se traduisent par une faible quantité de travaux publiés. La majorité de ces travaux concernent l'observation du soufre-33 en phase liquide (liquide pur ou en solution), et moins d'une trentaine de travaux concernent la RMN du soufre-33 dans des matériaux solides. Du fait de ces difficultés expérimentales, il n'a pas été possible d'accumuler un nombre de données suffisant pour établir des règles claires permettant de relier les paramètres mesurés par RMN à l'environnement chimique du soufre. Ainsi depuis les années 1970, un nombre relativement conséquent de travaux portant sur le calcul *ab initio* de ces paramètres a été publié.

Nous proposons dans les trois paragraphes suivants un bref état des lieux de ces travaux.

1.3.1. RMN du Soufre-33 en phase liquide

La RMN des noyaux quadripolaires de basse fréquence est la plupart du temps problématique d'un point de vue expérimental. En phase liquide, en plus des difficultés liées à la faible réceptivité du soufre, son moment quadripolaire électrique relativement fort conduit à des temps de relaxation extrêmement courts. Pour ce type de noyau, l'interaction entre le moment quadripolaire et le gradient de champ électrique est modulée par les réorientations moléculaires induites par le mouvement brownien. Lorsque l'environnement électronique autour du soufre n'est pas de symétrie sphérique, la relaxation quadripolaire devient le principal mécanisme de relaxation. Dans la limite du rétrécissement extrême ($\omega_0\tau_c \ll 1$) les temps de relaxation longitudinale T_1 et transversale T_2 sont tels que :¹¹¹

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \frac{3\pi^2}{40} \frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \left(\frac{e^2 q_{zz} Q}{h}\right)^2 \tau_c \quad (1.1)$$

où I est le nombre quantique de spin nucléaire, η le paramètre d'asymétrie du tenseur de gradient de champ électrique, eQ le moment quadripolaire électrique, $eq_{zz}=V_{zz}$, et τ_c le temps de corrélation défini comme le temps nécessaire à une réorientation de 1 radian autour d'un axe quelconque.

D'après cette expression reliant les temps de relaxation à la symétrie de l'environnement chimique et à la vitesse de réorientation du composé étudié, seuls les composés pour lesquels les temps de corrélation sont suffisamment courts et dans lesquels le soufre a un environnement proche de la symétrie sphérique ($eq_{zz} \approx 0$ et $\eta \approx 0$) ont des temps de relaxation suffisamment longs pour être observés par RMN. Au contraire, des composés dans un milieu visqueux et pour lesquels le noyau quadripolaire a un environnement électronique asymétrique ont des temps de relaxation si courts que le fort élargissement des signaux (inversement proportionnel au temps de relaxation T_2) les rend difficilement observables.

La détection du signal des noyaux de faible rapport gyromagnétique, et donc de faible fréquence de résonance, est également sujette à des problèmes expérimentaux spécifiques puisqu'à basse fréquence, un signal parasite généralement appelé *acoustic ringing* se superpose à celui du signal de précession libre du noyau étudié. Ce signal parasite peut avoir plusieurs origines comme des vibrations acoustiques provenant de la bobine, des câbles et des filtres, un signal RMN provenant des matériaux de la sonde, ou encore d'une tension résiduelle provenant d'impulsions non idéales. La superposition de ce signal à celui du signal

RMN recherché conduit à une forte déformation de la ligne de base qui dégrade considérablement la détection des signaux larges. Les différentes causes possibles de ce signal parasite et les solutions pour s'en affranchir ont été détaillées et discutées par I. P. Gerathanassis.¹¹² Parmi les solutions proposées, on peut noter la manipulation mathématique des données digitalisées (apodisation du signal temporel par différentes fonctions, suppression des premiers points de la FID,...), l'utilisation de séquences d'impulsions (écho de spin, séquences d'impulsion *RIDE* pour *Ring Down Elimination*,¹⁰⁸ *ACOUSTIC*¹¹³ pour *Alternate Compound One-eighties Used to Suppress Transients In the Coil*,...), ou bien l'augmentation du temps mort entre la fin de l'impulsion radiofréquence et l'ouverture du détecteur, illustré par la *Figure 1-10*. La plupart de ces solutions supposent cependant un temps de relaxation transversale suffisamment long par rapport à la durée de vie du signal parasite pour pouvoir être appliquées sans être pénalisées par une perte d'intensité de signal trop importante.

Le soufre-33 cumule à la fois un moment quadripolaire relativement fort, une faible fréquence de résonance et une faible réceptivité. La Résonance Magnétique Nucléaire de ce noyau en phase liquide combine et exacerbe les difficultés expérimentales énumérées précédemment. L'observation d'une aimantation de faible intensité et de décroissance très rapide, à laquelle se superpose un signal parasite, est souvent très délicate, comme illustré sur la *Figure 1-10*.

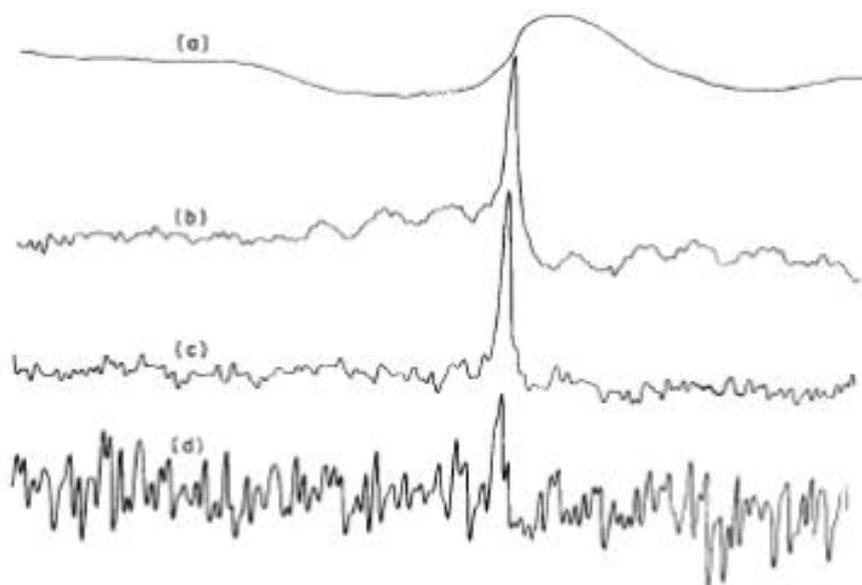


Figure 1-10 : Effets de l'augmentation du temps mort entre la fin de l'impulsion radiofréquence et l'ouverture du détecteur sur le spectre RMN ³³S du CS₂ acquis à 2,1 T. Les délais utilisés sont 100us (a), 500us (b), 1ms (c) et 3ms (d).

(Figure extraite de la référence 109)

Ces difficultés se traduisent dans la littérature par une assez faible variété de composés observés puisque la majorité de ceux-ci sont des composés pour lesquels les temps de relaxation transversale sont suffisamment longs et les signaux RMN suffisamment fins, c'est-à-dire des composés constitués de molécules de petite taille (mouvements en solution rapides, i.e. τ_c court) dans lesquels l'environnement chimique autour du soufre est très symétrique. Les sulfates en solution, ainsi que les composés organiques portant des fonctions sulfones, acides sulfoniques et sulfonates, pour lesquels l'environnement électronique autour du soufre est de haute symétrie, ont été les plus étudiés. Les largeurs de raies de résonance reportées dans la littérature varient de quelques Hertz pour les sulfates en solution à plusieurs centaines d'hertz pour des unités moléculaires plus volumineuses constituées de fonctions sulfones. L'acquisition des spectres RMN ^{33}S de composés portant des fonctions sulfoxydes, sulfures ou thiols, pour lesquels l'environnement électronique autour du soufre est asymétrique, est beaucoup plus rare et se limite à des molécules de taille très faible (τ_c court). La largeur des raies de résonance de tels composés excède le plus souvent quelques kilohertz, même pour des petites molécules telles que le butanethiol (2100 Hz)¹⁰⁸, le thiophénol PhSH (7000 Hz),¹¹⁴ le disulfure de diéthyle (10600 Hz)¹¹⁴ ou le thioanisole PhSCH₃ (19800 Hz).¹¹⁴ Les signaux deviennent souvent inobservables avec l'augmentation de la taille des molécules.

Un exemple de spectres RMN ^{33}S obtenus à 7,0 T pour le sulfure d'éthylène, le sulfoxyde d'éthylène et l'éthylène sulfone, pour lesquels la largeur des signaux associés à ces trois composés est respectivement de 4.2 kHz, 6,5 kHz et 200 Hz, est présenté en *Figure 1-11*. Cependant, la majorité des publications ne montrent pas les spectres acquis, et laissent persister un doute concernant la qualité des données expérimentales.

Toutes ces difficultés expérimentales ont évidemment nui à la fiabilité des résultats répertoriés dans la littérature qui peuvent souvent être très différents pour un même composé du fait du faible rapport signal / bruit des spectres obtenus et de la forte largeur des raies de résonance. Un exemple est l'observation du soufre élémentaire en solution dans CS₂¹¹⁵ qui a ensuite été attribué à un artefact instrumental.¹¹⁶

Du fait des relaxations très rapides et de la forte largeur des signaux, les mesures de couplage spin-spin répertoriées dans la littérature sont extrêmement rares. Des couplages $^2\text{J}(^{33}\text{S}, ^1\text{H})$ ont été mis en évidence pour le diméthyl sulfone, le sulfolane et le butadiène sulfone.¹¹⁷ Les valeurs de ces couplages ont ensuite été estimées respectivement à 3 et 4,5 Hz pour le diméthyl sulfone¹¹⁸ et le sulfolane¹¹⁹ et mesurées à 6 Hz pour le butadiène sulfone.¹⁰⁸ Ces couplages sont évidemment beaucoup trop faibles pour imaginer un transfert de polarisation du proton vers le soufre via les couplages spin-spin. Le seul composé pour lequel

des couplages scalaires exploitables ont été mesurés est l'hexafluorure de soufre pour lequel des couplages supérieurs à 250 Hz (variable en fonction des conditions de mesure) sont publiés.^{120,121} Ce composé est d'ailleurs le seul pour lequel des expériences de double résonance avec des transferts multi-quanta ont été menées en phase gaz,^{120,121} et dans des cristaux liquides.¹²⁰

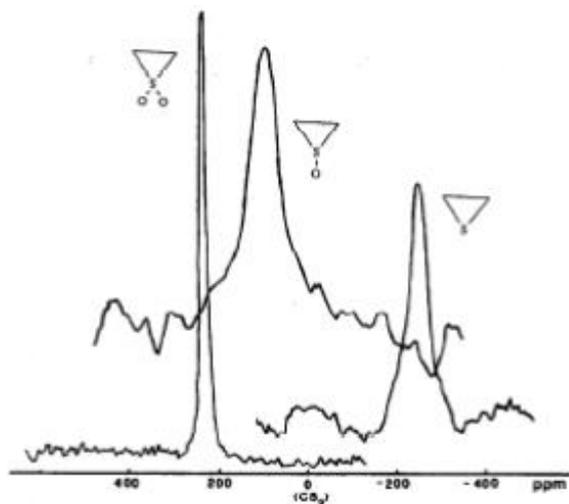


Figure 1-11 : Spectres RMN ^{33}S acquis à 7,0 T pour le sulfure d'éthylène, le sulfoxyde d'éthylène et l'éthylène sulfone liquides. Ces spectres sont acquis par l'utilisation d'un écho avec une sonde de gros volume (15 mm de diamètre) et plusieurs millions d'accumulations.

(Figure extraite de la référence 110)

Malgré tous ces inconvénients, la RMN du soufre-33 en phase liquide a pu trouver quelques applications comme l'identification de fonctions de molécules organiques,¹²²⁻¹²⁴ l'étude d'interactions intermoléculaires via la mesure des temps de relaxation,¹²⁵⁻¹²⁷ la mesure de constantes d'acidité d'acides sulfoniques,^{128,129} la détection de taurine dans des tissus biologiques¹³⁰⁻¹³² (avec développement d'une cryo-sonde de 10 mm de diamètre dédiée à l'observation du soufre),^{131,132} la détection et l'identification des composés soufrés dans les charbons et les pétroles,^{133,134} ou encore l'étude de l'équilibre $2\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ dans des sels fondus.¹³⁵ Une comparaison des spectres de ^{39}K , ^{17}O et ^{33}S obtenus dans cette dernière étude est proposée en *Figure 1-12*. Cette comparaison illustre les difficultés associées à l'enregistrement de spectres RMN de soufre-33 dans les liquides : malgré une abondance naturelle 19 fois supérieure à celle de l'oxygène-17, et un nombre d'accumulations pour l'enregistrement des spectres de ^{33}S deux à huit fois supérieur à celui utilisé pour l'acquisition des spectres de ^{17}O , de fortes différences de rapport signal / bruit sont observées entre les spectres de ces deux isotopes.

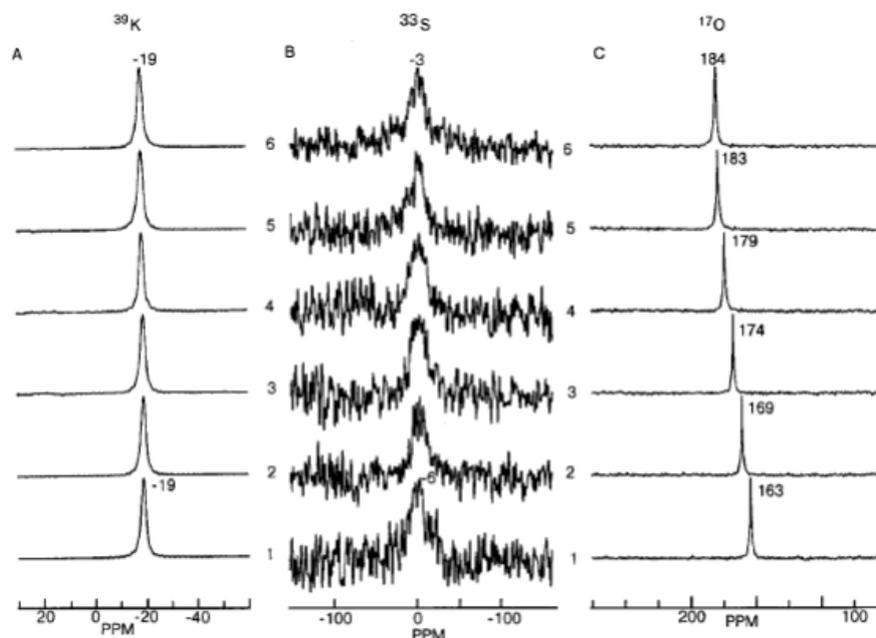


Figure 1-12 : Comparaison des spectres RMN de ^{39}K , ^{33}S et ^{17}O en abondance naturelle acquis à 9,4 T pour différentes compositions de sels fondus variant de KHSO_4 (1) à $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (6) (Figure extraite de la référence 135)

Dans l'objectif de caractériser les réseaux de vulcanisation par RMN du soufre-33, l'analyse de systèmes modèles soufrés et solubles n'est donc pas envisageable puisque la taille de ces systèmes conduirait à une relaxation de l'aimantation trop rapide pour être observée.

1.3.2. RMN du Soufre-33 dans les matériaux solides

Dans les solides, l'interaction anisotrope entre le moment quadripolaire et les gradients de champs électriques des sites de symétrie non sphérique se manifeste par un élargissement important des raies de résonance des spectres de poudres. Les difficultés liées à la faible réceptivité du soufre-33 et son faible rapport gyromagnétique sont donc accentuées par la forte distribution en fréquence des raies de résonance. En conséquence, bien que des signaux de soufre-33 aient été détectés très tôt dans des matériaux solides,^{115,136,137} le nombre d'articles traitant de ce sujet est resté inférieur à la dizaine jusqu'au début des années 2000, et n'atteint à ce jour que le nombre de 25, dont les 10 derniers ont été publiés au cours des travaux de cette thèse.

La première observation du soufre-33 dans un matériau solide date de 1965 dans un monocristal de CdS ,¹³⁸ où le soufre a été observé de façon indirecte via le cadmium-113. En

utilisant l'expérience de double résonance dans le référentiel tournant proposée par Hartmann et Hahn,¹³⁹ T. Kushida et A. H. Silver ont observé une perte d'aimantation du ^{113}Cd caractéristique d'un transfert de polarisation du ^{113}Cd vers ^{33}S .

La première observation directe du soufre dans un matériau solide a été conduite par C. Karr et H. F. Schultz qui ont obtenu des signaux de résonance de très faible intensité dans la pyrrhotite (Fe_{1-x}S) et le sulfure de zinc sous sa forme sphalérite (structure de type blende).¹¹⁵ Le sulfure de zinc est d'ailleurs le composé dont le spectre RMN ^{33}S a été le plus souvent acquis^{115,116,140-144} du fait de la symétrie de l'environnement électronique autour du soufre dans cette structure et donc de la très faible largeur des raies de résonance. Jusqu'en 1986, la RMN du soufre-33 dans les solides a été focalisée presque exclusivement sur ce composé. H. Eckert et J. P. Yesinowski ont ensuite profité du gain en intensité des champs magnétiques, des développements de l'instrumentation et des méthodes d'acquisition pour enregistrer les spectres d'une série de sulfates et sulfures en abondance naturelle à un champ magnétique de 11,7 T, encore peu courant à cette période.¹⁴¹ En utilisant des impulsions sélectives de la transition centrale et une séquence d'impulsion RIDE incluant des impulsions composites, afin de diminuer les effets d'« *acoustic ringing* » tout en conservant une bande passante satisfaisante, les auteurs ont démontré les possibilités de la RMN ^{33}S dans les solides pour l'étude de l'environnement chimique du soufre. Les spectres acquis montrent notamment que les déplacements chimiques isotropes des sulfures couvrent une très grande gamme spectrale, et que les sulfates peuvent être différenciés par leur couplage quadripolaire et la forme de raie obtenue.

Malgré ces résultats encourageants, ce n'est que dix ans plus tard que W. A. Daunch et P. L. Rinaldi ont montré l'apport de la rotation à l'angle magique associée aux hauts champs magnétiques (14,1 T) à l'étude du soufre par RMN.¹⁴² Un gain souvent supérieur à un facteur dix sur la largeur des raies de résonance de la transition centrale de sulfates et sulfures est relevé par rapport aux largeurs mesurées dix ans plus tôt par H. Eckert et J. P. Yesinowski.

A partir de 2003, la meilleure accessibilité des hauts champs magnétiques, l'apparition de très hauts champs magnétiques (≥ 17.6 T), les progrès de l'instrumentation et le développement de nouvelles méthodologies d'acquisition conduisent à un regain d'intérêt pour l'étude de ce noyau par RMN dans les solides. Ainsi, plus des deux tiers des travaux concernant la RMN du soufre-33 dans les solides publiés à ce jour sont parus au cours de la dernière décennie.^{143,145-160}

P.L. Rinaldi et al. ont poursuivi les travaux débutés en 1996 en étudiant à nouveau une série de sulfures¹⁴³ puis de sulfates,¹⁴⁶ en statique et en rotation à l'angle magique, avec des

champs magnétiques variant de 4.7 à 17.6 et 18.8 T. L'apport des hauts champs magnétiques et de la rotation à l'angle magique pour l'étude des sulfates est illustré en *Figure 1-13* par la comparaison des spectres du sulfate de césium acquis en statique dans un champ magnétique de 11,7 T et en MAS à 6 kHz dans un champ magnétique de 17,6 T.

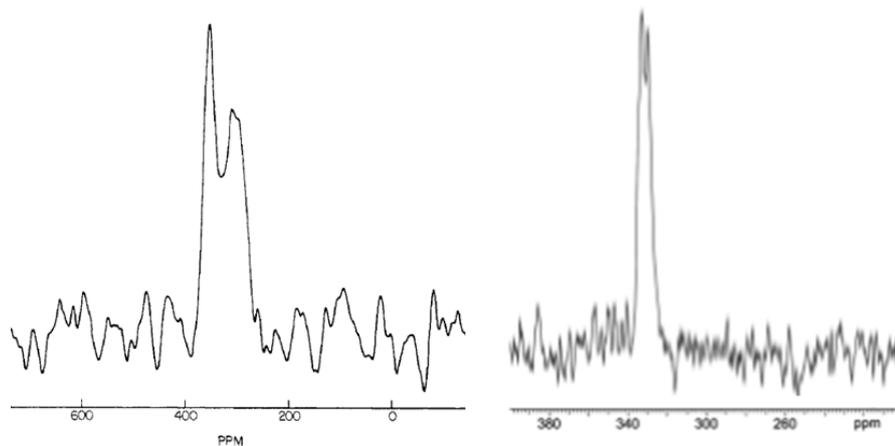


Figure 1-13 : Spectres RMN ^{33}S de Cs_2SO_4 acquis en statique dans un champ magnétique de 11,7 T et en MAS à 6 kHz dans un champ magnétique de 17,6 T.
(Spectres extraits des références 141 et 146)

H.J. Jakobsen et al.^{148-150,152,155} ont mis à profit leur progrès acquis avec l'observation de l'azote-14 en MAS et l'exploitation de son peigne de bande de rotation. La fréquence de résonance de cet isotope étant très proche de celle du soufre-33, les améliorations expérimentales apportées en RMN de l'azote-14 et leur expérience de la simulation du peigne de bandes de rotation leur a permis d'étudier l'environnement chimique du soufre via l'acquisition et l'analyse soit du spectre complet (comprenant la transition centrale et les transitions satellites), soit du spectre de la transition centrale du soufre-33 dans les aluns $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ et $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,¹⁴⁸ et des tetrathiometallates.^{149,152,155} Ce même groupe de recherche a également évalué les gains en sensibilité obtenus sur des spectres de soufre-33 en rotation à l'angle magique par l'utilisation d'impulsions adiabatiques d'inversion des transitions satellites.¹⁵⁰

M.E. Smith et al. ont utilisé la RMN du soufre-33 pour tenter de déterminer la spéciation du soufre dans des verres de silicate.^{145,160} Les méthodes de gain en sensibilité par manipulation des transitions satellites (saturation par le RAPT, inversion par impulsions adiabatiques) et par acquisition d'un train d'écho QCPMG ont également été évaluées sur des verres de silicates.¹⁵³

Plusieurs travaux du *Steacie Institute for Molecular Sciences* à Ottawa ont montré la possibilité d'acquérir des spectres de soufre-33 en abondance naturelle dans des composés où le soufre à un environnement plus asymétrique par l'utilisation de très hauts champs magnétiques (21,1 T) et de la méthode de gain en sensibilité QCPMG.^{154,156,157} La RMN du soufre-33 a également été employée pour l'étude de deux polymorphes du sulfate de magnésium,¹⁵⁹ et l'étude de la taurine via des calculs DFT et une optimisation des impulsions par *Optimal Control Theory*.¹⁵⁸ Ce groupe a également testé la limite de sensibilité du soufre-33 en RMN via l'acquisition du spectre ultra large du soufre élémentaire enrichi en soufre-33 à 21,1 T.¹⁵⁷

Enfin, Z. Gan et al. ont évalué l'applicabilité de la RMN du soufre-33 à très haut champ magnétique (19,6 T) à la chimie des ciments.¹⁴⁷ Ils montrent que les sulfates présents dans ces matériaux pourraient être différenciés par la forme caractéristique de leurs raies de résonance à condition que la faible sensibilité du soufre-33 soit compensée par un enrichissement isotopique.

En plus des applications de la RMN du soufre-33 à la chimie des matériaux, on peut relever quelques publications utilisant cet isotope pour mesurer des propriétés physiques de matériaux, telles que la mesure du couplage hyperfin et de la température de Curie de α -MnS paramagnétique,¹³⁶ ou l'étude de la résonance magnétique en champ nul de EuS ferromagnétique.^{137,151}

Ces quelques travaux, conduits pour la plupart par des spécialistes de la Résonance Magnétique Nucléaire des noyaux quadripolaires de faible sensibilité, nous apportent de précieuses informations pour nos propres travaux.

Contrairement au cas des liquides, les temps de relaxation longitudinale observés dans les solides peuvent être relativement longs^{142,143,146} (jusqu'à 45 s mesuré pour CaSO₄). Les délais de recyclage nécessaires au retour à l'équilibre de l'aimantation entre deux accumulations consécutives devront donc être suffisamment longs, ce qui pénalisera encore la réceptivité de ce noyau.

Les spectres publiés dans ces travaux concernent pour la plupart des composés dans lesquels le soufre a un environnement chimique symétrique, donnant lieu à des couplages quadripolaires relativement faibles. La majorité de ces travaux consistent en l'acquisition en rotation à l'angle magique de spectres de la transition centrale, où l'anisotropie de déplacement chimique est moyennée à zéro. Les paramètres d'interaction quadripolaire et le déplacement chimique isotrope sont alors accessibles par simulation de la transition centrale affectée par les termes de second ordre de l'interaction quadripolaire.¹⁴⁵⁻¹⁴⁷ Pour certains

composés, les couplages quadripolaires sont si faibles que la transition centrale du spectre n'est pas affectée. Les paramètres RMN caractéristiques de l'environnement chimique doivent alors être mesurés via l'acquisition et l'analyse du peigne de bande de rotation des transitions satellites.¹⁴⁸ Des mesures précises du déplacement chimique isotrope et des paramètres caractéristiques de l'interaction quadripolaire peuvent être ainsi obtenues. Dans le cas particulier des tetrathiometallates,^{149,152} où trois sites soufre possèdent un très faible couplage quadripolaire (< 1 MHz) et une forte anisotropie de déplacement chimique (> 350 ppm), tous les paramètres caractéristiques des tenseurs de gradient de champ électrique et de déplacement chimique, ainsi que leur orientation relative ont pu être mesurés à partir d'un seul spectre MAS.¹⁴⁹ Dans ce cas particulier, illustré par la *Figure 1-14*, l'analyse de tels spectres a permis de mesurer l'anisotropie de déplacement chimique à partir des bandes de rotations de la transition centrale, et l'interaction quadripolaire à partir des bandes de rotation des transitions satellites. Dans ces études, il faut noter la qualité des acquisitions et des simulations de spectres pour la mesure de ces paramètres : la symétrie du peigne de bandes de rotation des transitions satellites est très dépendante de paramètres instrumentaux et extrêmement difficile à obtenir.

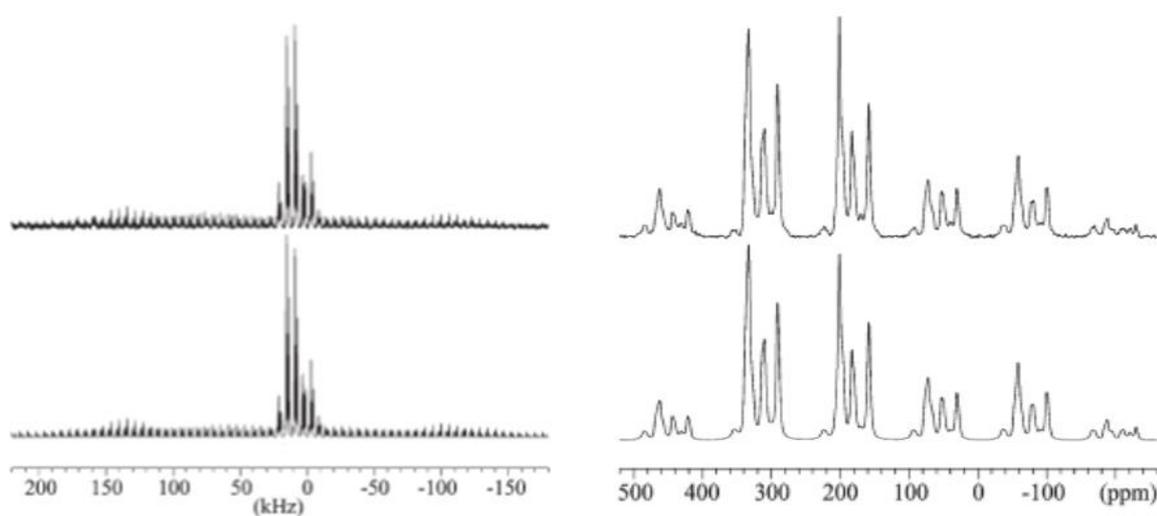


Figure 1-14 : Spectres RMN ^{33}S de $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ acquis en rotation à l'angle magique à 6 kHz dans un champ magnétique de 14,1 T (en haut), et les spectres simulés (en bas). Les spectres de gauche représentent la transition centrale et le peigne de bande de rotation des transitions satellites, et les spectres de droite sont des agrandissements des mêmes spectres ne montrant que la transition centrale. (Figure adaptée de la référence 149)

La plupart des composés étudiés ont donc un environnement autour du soufre pour lequel la symétrie donne lieu à une constante de couplage quadripolaire inférieure à 2 MHz.

Les spectres de composés pour lesquels l'environnement autour du soufre s'éloigne de la symétrie sphérique, et donc de couplage quadripolaire plus fort sont beaucoup plus rares. Des environnements asymétriques n'ont d'ailleurs souvent pas pu être observés en utilisant des méthodes classiques d'acquisitions : seul le site soufre central des thiosulfates $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a été détecté, les sulfites et pyrosulfites Na_2SO_3 , NaHSO_3 et $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ n'ont montré qu'un signal d'écho dont le temps de vie est très court et la Transformée de Fourier conduit à des raies très larges convoluées par le profil d'excitation de l'impulsion.¹⁴⁵ Seuls les signaux de sulfates ont été observés dans des silicates alors que d'autres méthodes de mesure montrent la présence d'espèces soufrées de plus forts degrés d'oxydation.¹⁶⁰ L'écart à une symétrie sphérique de l'environnement chimique se manifeste par une forte interaction quadripolaire et une forte distribution en fréquence des signaux de résonance. La réceptivité est de fait diminuée, et des méthodes de gains en sensibilité telles que la manipulation des transitions satellites doivent être utilisées pour compenser la faible réceptivité de ce noyau.^{150,152,153,156,158,159}

Quelques études ont toutefois traité de composés dans lesquels l'environnement autour du soufre est plus asymétrique, et dont les constantes de couplage quadripolaire sont supérieures à 4 MHz.^{154,156} Face à de tels couplages, les raies de résonance de la transition centrale sont extrêmement larges, si bien que de très hauts champs magnétiques sont nécessaires pour limiter les élargissements de second ordre, de gros volumes d'échantillon pour maximiser le nombre de noyaux observables (les auteurs de la référence 154 ont même pressé les poudres sous forme de pastille pour remplir un rotor 7 mm), et le signal doit être acquis via l'enregistrement de trains d'échos QCPMG¹⁶¹ pour palier à nouveau au manque de sensibilité. L'inconvénient de ce type d'acquisition est le spectre de « spikelet » obtenu après transformée de Fourier du train d'échos, et dont l'enveloppe reproduit la forme de la raie de résonance habituellement obtenue. L'écart en fréquence entre les spikelets est inversement proportionnel à la durée des échos acquis et n'offre pas une résolution suffisante pour procéder à une analyse fine des formes de raies de résonance. L'acquisition de ces spectres permet le plus souvent de mesurer de manière approximative le déplacement chimique isotrope et les paramètres de l'interaction quadripolaire, en négligeant les effets liés à l'anisotropie de déplacement chimique.^{154,156} Un exemple de spectres RMN ^{33}S acquis dans ces conditions pour 2H-MoS_2 ¹⁵⁴ et $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ¹⁵⁶ est proposé en *Figure 1-15*. Dans le cas de forts couplages quadripolaires, les raies de résonance peuvent être si larges que, même à très haut champ magnétique, la bande passante des impulsions est souvent insuffisante pour exciter en une seule fois toute la gamme de fréquences sur laquelle s'étale le signal. Ce signal doit donc

être acquis en plusieurs fois en faisant varier d'un incrément constant la fréquence d'excitation (Variable Offset Cumulative Spectra).¹⁶² Une alternative à cette multiplication des expériences a été proposée avec l'utilisation d'impulsions modulées en fréquence dans le but d'élargir la bande passante des impulsions radio-fréquence.¹⁶³ Ce type d'impulsion a notamment été appliqué au soufre-33 où le soufre élémentaire enrichi en isotope 33 a été étudié dans le but d'évaluer la limite de sensibilité de ce noyau en RMN.¹⁵⁷ Le spectre obtenu pour ce composé est présenté en *Figure 1-16*.

L'application de la RMN du soufre dans les solides a de réelles problématiques matériaux ne compte que peu d'exemples dans la littérature,^{145,147,160} et ceux-ci n'ont parfois pas été très concluants.¹⁶⁰ Toutefois, le développement des aimants supraconducteurs de très hauts champs magnétiques et les progrès méthodologiques de ces dernières années pour pallier au manque de sensibilité de cet isotope et élargir la bande passante des impulsions permet d'envisager l'étude de l'environnement chimique de ce noyau dans des matériaux. L'étude d'environnements asymétriques (spectres larges), et/ou de matériaux dans lesquels le soufre est très dilué nécessite cependant un enrichissement isotopique pour réduire la durée des expériences à des temps raisonnables (de quelques heures à quelques jours).

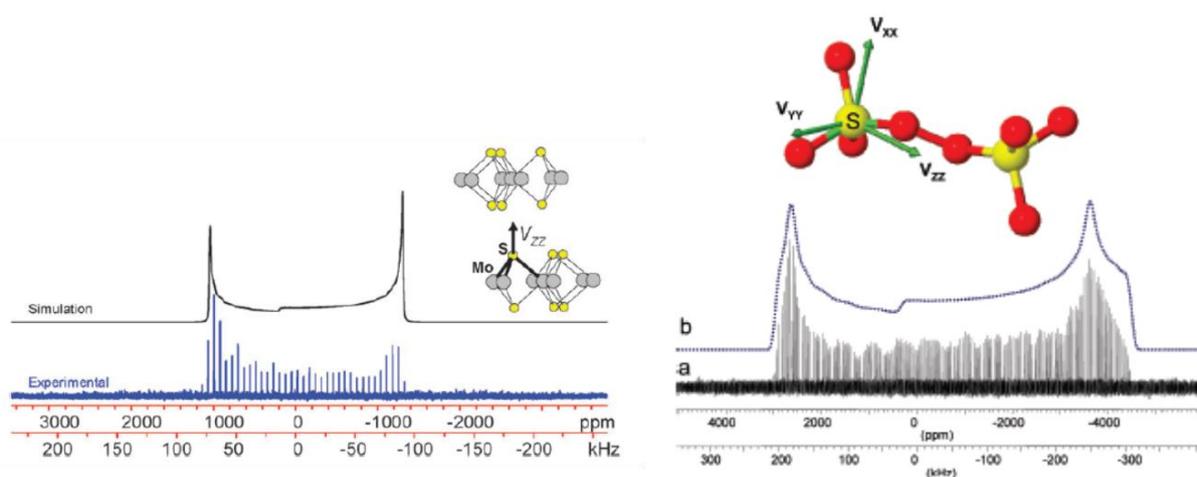


Figure 1-15 : Spectres RMN ^{33}S statiques de 2H-MoS_2 et $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ acquis en statique à partir d'une expérience QCPMG dans un champ magnétique de 21,1 T, et leurs simulations.

(Figure extraite des références 154 et 156)

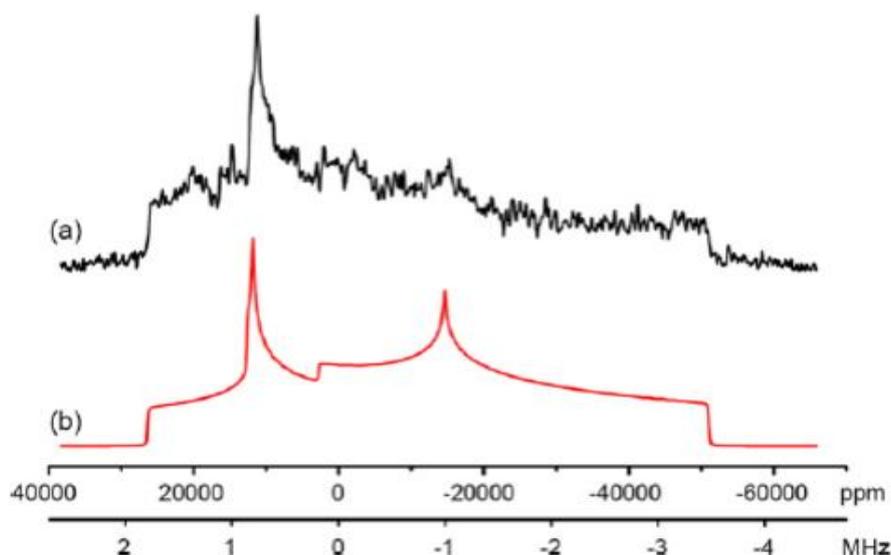


Figure 1-16 : Spectre RMN ^{33}S du soufre élémentaire acquis avec des impulsions modulées en fréquence (WURST) dans un champ magnétique de 21,1 T, et sa simulation.

(Figure extraite de la référence 157)

1.3.3. Calcul des paramètres RMN du Soufre-33

Peu après la découverte de la Résonance Magnétique Nucléaire, des calculs théoriques des interactions observées ont été menés pour relier les paramètres mesurés à la structure des molécules observées. Des calculs semi-empiriques ont d'abord permis par exemple de calculer les susceptibilités et l'écrantage magnétiques,¹⁶⁴⁻¹⁶⁸ ou de relier les constantes de couplage scalaire $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})$ à la géométrie des molécules (angles de torsion) pour établir par exemple la célèbre équation de Karplus.^{67,68} La résolution du problème de dépendance de jauge avec l'introduction des méthodes de calcul du tenseur d'écran GIAO (Gauge Including Atomic Orbitals)¹⁶⁹ et IGLO (Individual Gauge for Localized Orbitals),¹⁷⁰ ainsi que le développement des méthodes de calcul *ab-initio* et premier principe (i.e. DFT, Density Functional Theory) ont rendu le calcul des paramètres RMN de plus en plus populaire au cours des trente dernières années. Deux approches différentes se distinguent pour ces calculs : une approche de type « cluster » qui traite le système étudié comme un arrangement atomique de dimension finie en phase gaz, et une approche périodique qui traite le système étudié comme un cristal de dimension infinie. Ces deux approches ont été appliquées aux calculs des paramètres RMN du soufre-33. Les deux paragraphes suivant proposent un résumé des travaux publiés dans la littérature utilisant ces deux approches de calcul.

1.3.3.a. Approche cluster

Cette approche a été largement appliquée au calcul des paramètres RMN du soufre-33.^{119,129,146,156,171-190} L'écrantage électronique, les couplages scalaires et les gradients de champ électrique ont été calculés via cette approche.

De nombreux articles ont porté sur le calcul de l'écrantage électronique et sa comparaison avec les déplacements chimiques isotropes mesurés en phase liquide ou en phase gaz.^{129,171-181,183,185,186,189} En règle générale, quel que soit le niveau d'approximation théorique utilisé, la corrélation entre l'écrantage électronique du soufre-33 calculé et le déplacement chimique isotrope expérimental est satisfaisante à condition qu'une base de calcul suffisamment étendue soit utilisée, avec au moins deux fonctions de polarisation.¹⁷⁴ Dans le cas de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), la composante paramagnétique de l'écrantage électronique tend à être surestimée du fait que les niveaux d'énergie des états excités dont elle dépend sont eux sous-estimés. Une solution à ce problème a été proposée par D.B. Chesnut avec l'application d'un facteur correctif (déterminé de façon empirique) à la composante paramagnétique de l'écrantage électronique.¹⁸⁵ La méthode de calcul de l'écrantage la plus couramment utilisée est la méthode GIAO qui est souvent préférée aux méthodes à orbitales localisées, telle que IGLO, car elle permet une convergence plus rapide du paramètre calculé vis-à-vis de la taille de la base de calcul utilisée.¹⁷⁶

Ces calculs ont cependant pour inconvénient d'approximer le système étudié à une molécule ou un fragment de molécule isolé (cluster en phase gaz) pour lesquels les interactions intermoléculaires ne sont pas prises en compte pour le calcul de l'écrantage. La fonction d'onde proche du noyau étant nécessaire pour le calcul de la composante diamagnétique de l'écrantage électronique, les orbitales de tous les électrons doivent être calculées, ce qui limite la taille des systèmes pouvant être étudiés. De plus, la faible disponibilité des déplacements chimiques isotropes expérimentaux en phase gaz, ou même en phase liquide, associée à leurs fortes incertitudes de mesure (du fait des fortes largeurs de raies et de la faible sensibilité) limitent les comparaisons entre l'expérience et le calcul.

La variation des couplages scalaires $^1J(X-H)$ des molécules H_mX-YH_n avec $X, Y = ^{15}N, ^{17}O, ^{31}P, ^{33}S$ en fonction des angles de torsion a été étudiée par calculs *ab initio*.^{188,190} Les valeurs calculées pour les couplages $^1J(S-S)$ varient de 0,4 à 11,1 Hz, celles pour les couplages $^1J(S-O)$ varient de -6,0 à 7,4 Hz, les couplages $^1J(S-N)$ varient de 4,2 à 15,1 Hz et les couplages $^1J(S-P)$ varient de -47,7 à -18,1 Hz lorsque les angles de torsion évoluent de 0 à 180°. Des couplages $^1J(S-C)$ de -5,7 à -6,3 Hz ont également été calculés pour la molécule

CH₃-SH lorsque l'angle de torsion varie entre 0 et 60°. Ces deux articles nous apprennent donc que les couplages scalaires attendus pour de telles molécules où le soufre est impliqué sont relativement faibles. Dans le cas des élastomères réticulés, les couplages ¹J(S-S) et ¹J(S-C) seront donc difficiles à observer et à exploiter dans des expériences de transfert de polarisation.

Les gradients de champ électrique responsables de l'interaction quadripolaire ont également été largement étudiés par des approches cluster de calculs *ab initio*.^{119,129,146,156,175,179,180,182,184,189} W.C. Bailey et al. ont calculé les gradients de champ électrique d'une série de douze composés soufrés pour lesquels les constantes de couplage quadripolaire avaient été mesurées en phase gaz par spectroscopie micro-ondes.¹⁸² Ils montrent dans cet article qu'un calcul précis du gradient de champ électrique du soufre-33 ne peut être obtenu qu'avec la prise en compte de la corrélation électronique et l'utilisation d'une base de calcul étendue. La meilleure corrélation entre les gradients de champ électrique calculés et les constantes de couplage quadripolaire mesurées est obtenue à partir de calculs DFT utilisant une fonctionnelle hybride B3LYP et une base de calcul 6-311G(3df,3p). Pour les douze molécules étudiées dans cet article et pour le thiazole étudié dans les mêmes conditions,¹⁸⁴ les constantes de couplages et les valeurs propres du tenseur de gradients de champ électrique calculées sont en parfait accord avec l'expérience.

R. Musio et O. Sciacovelli ont étudié l'effet de différents substituants de l'éthanesulfonate sur le couplage quadripolaire du soufre. Les gradients de champ électrique ont été calculés par DFT avec une fonctionnelle B3LYP et une base 6-311G++(2d,p), et comparés aux couplages quadripolaires déduits de la mesure de la largeur à mi-hauteur des signaux RMN de soufre-33 en solution via l'équation (1.1) (largeur à mi-hauteur $LW = \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}$). La détermination du couplage quadripolaire via cette relation impose des approximations sur η (supposé égal à 0) et sur τ_c qui est approximé égal au temps de corrélation d'une sphère de volume égal au volume moléculaire après optimisation de géométrie (relation de Debye-Stokes-Einstein). Bien qu'il existe une bonne corrélation entre les couplages quadripolaires calculés et mesurés, les auteurs montrent de fortes différences entre le calcul et l'expérience puisque la droite de corrélation a une ordonnée à l'origine de -5.54 MHz. L'absence de prise en compte des effets du solvant dans ce type de calcul pourrait être à l'origine de cette différence entre calcul et expérience.

Dans les solides, cette approche « cluster » a été utilisée pour calculer les gradients de champ électrique du soufre dans le sulfate, le bisulfate, le pyrosulfate et le persulfate de

potassium.¹⁵⁶ De nouveau, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité a été appliquée avec une fonctionnelle hybride B3LYP. La construction d'un arrangement atomique de dimension finie caractéristique de l'environnement chimique du soufre dans le cristal peut s'avérer assez complexe. A partir d'une structure cristalline, les auteurs ont construit un cluster sphérique de 8,5 Å de rayon avec l'atome de soufre d'intérêt placé au centre de la sphère. Les orbitales électroniques du soufre d'intérêt sont calculées dans une base 6-311G(2d,2p), et la taille de la base affectée à chaque atome diminue avec la distance qui le sépare de l'atome de soufre placé au centre de la sphère. Pour calculer les gradients de champ électrique 14000 charges ponctuelles ont été ajoutées au cluster dans un rayon de 40 Å et placées de façon à reproduire le potentiel de Madelung de l'atome de soufre d'intérêt. Mis à part pour le sulfate de potassium pour lequel le couplage quadripolaire calculé est plus de deux fois inférieur à celui mesuré par RMN en phase solide, les couplages quadripolaires calculés pour les trois autres structures correspondent assez bien aux couplages quadripolaires mesurés.

Les couplages quadripolaires mesurés en phase gaz par spectroscopie micro-ondes semblent donc bien reproduits par le calcul, alors que ceux mesurés en phase liquide semblent plus difficiles à prédire. La présence d'interactions intermoléculaires avec les molécules de solvant, souvent non prises en compte, et les difficultés à mesurer un couplage quadripolaire à partir d'une largeur de raie ou d'un temps de relaxation (du fait que le coefficient de corrélation τ_c est souvent inconnu) constituent certainement une part importante du désaccord entre le calcul et l'expérience dans les liquides.¹⁷⁹ Dans les solides, la complexité de la construction d'un cluster représentatif de l'environnement chimique dans le cristal rend ce type de calcul peu accessible et très consommateur en temps de calcul, du fait des nombreuses optimisations nécessaires.

Ces calculs de gradients de champ électrique ont toutefois été appliqués pour estimer l'observabilité de certaines molécules en solution par RMN du soufre-33. Ils ont également permis l'identification du site de protonation ou déprotonation d'acides et bases polyfonctionnelles.^{179,180}

1.3.3.b. Approche périodique

Plus récemment, des méthodes de calcul des paramètres RMN particulièrement adaptées au cas des solides périodiques ont été proposées.¹⁹¹ Ces méthodes PAW (Projector Augmented-Wave) et GIPAW (Gauge-Including Projector Augmented-Wave) utilisent des bases d'ondes planes, des conditions périodiques aux limites, et une approximation

d'électrons de cœur gelés, qui permettent une meilleure prise en compte des interactions intermoléculaires ou à longue distance, ne pose plus de problèmes pour la définition d'un arrangement atomique représentatif d'un système solide périodique, et demandent des ressources de calcul plus raisonnables du fait que le calcul n'est réalisé que pour les électrons de valence d'une seule maille. Ces méthodes de calculs ont été appliquées très récemment au calcul des paramètres RMN du soufre-33.^{154,156,158,159} Une corrélation linéaire entre le couplage quadripolaire calculé et mesuré a été montrée pour une série de sulfures de métaux de transitions,¹⁵⁴ et les interactions quadripolaire et de déplacement chimique ont été calculées et comparées à l'expérience pour une série de sulfate, bisulfate, pyrosulfate et persulfate de potassium.¹⁵⁶ Une combinaison de calculs périodiques et d'expérience RMN ont été appliqués aux deux polymorphes de basse température du sulfate de magnésium,¹⁵⁹ et enfin ces calculs ont été appliqués à la taurine et ont permis d'optimiser des impulsions modulées en amplitude et en phase afin d'acquérir le spectre RMN ³³S de la taurine via l'utilisation de la méthode « Optimal Control Theory ».¹⁵⁸

Dans ces quatre exemples proposés dans la littérature, les calculs PAW et GIPAW sont en assez bon accord avec l'expérience. On peut noter cependant une assez forte sensibilité des paramètres calculés à la structure cristallographique choisie pour mener le calcul.

1.4. Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre que bien que la vulcanisation des caoutchoucs soit largement pratiquée depuis plus de 170 ans, les mécanismes et les produits de la réaction sont peu connus. L'insolubilité du matériau, son caractère amorphe, et la faible quantité de motifs structuraux modifiés par la vulcanisation compliquent fortement son analyse structurale à une échelle moléculaire ou atomique. Bien que la Résonance Magnétique Nucléaire du carbone-13 semble permettre de suivre la modification structurale de la chaîne hydrocarbonée, il n'existe pas à ce jour de technique de caractérisation fiable qui conduise à la structure complète du réseau de vulcanisation. Suivre l'environnement chimique du soufre par Résonance Magnétique Nucléaire pourrait alors être une source d'informations structurales et une aide précieuse à la compréhension des mécanismes de réticulation.

Cependant, l'étude bibliographique concernant la Résonance Magnétique du soufre-33 nous montre que l'observation de ce noyau peut s'avérer extrêmement difficile. L'étude en

solution de systèmes solubles, modèles d'élastomères vulcanisés, conduirait à une relaxation quadripolaire rapide de l'aimantation qui rendrait le signal inobservable. Seule la Résonance Magnétique Nucléaire en phase solide pourra être utilisée pour cette étude. La faible réceptivité du soufre-33, due à son faible rapport gyromagnétique et aux forts élargissements quadripolaires de second ordre, sa faible abondance naturelle, et la faible quantité de soufre incorporée lors de la confection des mélanges caoutchoutiques, sont néanmoins très peu favorables à l'observation de ce noyau par RMN dans les élastomères vulcanisés. Ces difficultés imposent un enrichissement isotopique des échantillons étudiés et l'utilisation de méthodes d'acquisition spécifiques destinées à augmenter la sensibilité. De plus, du fait de la faible quantité de données disponibles dans la littérature, les calculs premiers principes de paramètres RMN devront être utilisés pour tenter de relier les observations expérimentales à un environnement chimique donné.

Le chapitre suivant a pour but d'exposer les principes généraux de la Résonance Magnétique Nucléaire.

CHAPITRE 2 :

Principes de Résonance Magnétique Nucléaire

2.1. Principes généraux

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une spectroscopie sélective, non-destructive et quantitative qui permet de caractériser très précisément l'environnement local des atomes dont le noyau possède un nombre quantique de spin non nul. Depuis sa découverte, la RMN a pris une place très importante parmi les techniques de caractérisation en chimie, en physique, en biologie ou encore en médecine avec l'Imagerie par Résonance Magnétique, si bien que de nombreux prix Nobel ont été décernés pour la découverte et le développement de la technique.

Celle-ci repose sur l'observation des propriétés magnétiques des noyaux atomiques. Dans l'état fondamental, de nombreux isotopes possèdent un moment angulaire de spin $\hbar\vec{I}$, et par conséquent, un moment dipolaire magnétique $\vec{\mu}$ proportionnel au moment angulaire de spin tel que :

$$\vec{\mu} = \gamma\hbar\vec{I} \quad (2.1)$$

où γ est le rapport de proportionnalité (propre à chaque isotope) entre le moment angulaire de spin et le moment dipolaire magnétique, appelé rapport gyromagnétique, et \hbar la constante de Planck divisée par 2π .

La découverte de la Résonance Magnétique Nucléaire par I. I. Rabi en 1938, lui a permis de mesurer les propriétés magnétiques des noyaux par une méthode de jet atomique où il observait l'absorption d'un rayonnement électromagnétique en présence d'un champ magnétique. Cette découverte a été récompensée en 1944 par le prix de Nobel de physique.

Les premières observations de Résonance Magnétique Nucléaire à l'état condensé ont eu lieu de façon simultanée, mais indépendante, par deux équipes de recherche américaines à la fin de l'année 1945.^{105,106} Bien qu'ayant observés le même phénomène, les deux équipes de recherche en font une description conceptuelle complètement différente. E. M. Purcell, H. C. Torrey et R. V. Pound du *Massachusetts Institute of Technology* ont décrit leur observation comme une absorption résonante d'énergie radiofréquence due à la transition entre deux niveaux d'énergie Zeeman quantifiés. La seconde équipe de recherche, constituée de F. Bloch, W. W. Hansen et M. Packard de l'Université de Stanford, a décrit l'observation d'une force électromotrice aux bornes d'une bobine, induite par la précession d'une polarisation paramagnétique macroscopique. Les travaux de F. Bloch et E. M. Purcell ont également été récompensés par le prix Nobel de physique en 1952.

Ces deux descriptions du même phénomène de Résonance Magnétique Nucléaire seront utilisées ci-après pour introduire les principes de la technique.

2.1.1. Description classique

Cette description classique, par opposition à la description quantique, a été proposée par F. Bloch pour expliquer le phénomène observé.¹⁰³

2.1.1.a. Mouvement d'un moment dipolaire magnétique dans un champ magnétique

L'énergie E d'un moment dipolaire magnétique $\vec{\mu}$ placé dans un champ magnétique \vec{B}_0 , est :

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \quad (2.2)$$

En conséquence, le moment magnétique subit un couple de force $\vec{\mu} \wedge \vec{B}_0$ égal à la vitesse de changement d'orientation de son moment angulaire :¹⁹²

$$\hbar \frac{d\vec{I}}{dt} = \vec{\mu} \wedge \vec{B}_0 \quad (2.3)$$

La combinaison des relations (2.1) et (2.3) montre que le mouvement d'un moment magnétique $\vec{\mu}$ dans un champ magnétique \vec{B}_0 est décrit par l'équation :

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \wedge \vec{B}_0 \quad (2.4)$$

Cette dernière relation décrit un mouvement de précession du moment magnétique $\vec{\mu}$ autour du champ \vec{B}_0 à une fréquence $\omega_0 = -\gamma B_0$, appelée fréquence de Larmor, tel qu'illustré par la *Figure 2-1*.

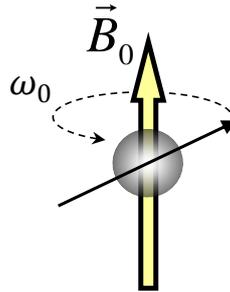


Figure 2-1 : Précession d'un moment magnétique autour du champ magnétique statique \vec{B}_0

2.1.1.b. Polarisation paramagnétique macroscopique

Le cas du moment magnétique isolé décrit jusqu'à maintenant n'est évidemment pas concevable dans un milieu, appelé le « réseau », où l'agitation thermique, la présence et le mouvement des noyaux et des électrons environnants vont influencer sur celui-ci. Cette interaction spin-réseau tend à établir un équilibre thermique entre le système de spin et le réseau, si bien qu'à cet équilibre, il existe une aimantation macroscopique longitudinale \vec{M}_0 parallèle à \vec{B}_0 , telle que :¹⁹²

$$M_0 = \frac{N\gamma^2 \hbar^2 I(I+1)B_0}{3kT} \quad (2.5)$$

où N est le nombre de noyaux du système, k la constante de Boltzmann, et T la température du système.

L'évolution de l'aimantation nucléaire vers cet état d'équilibre a été décrite par F. Bloch comme exponentielle, avec deux constantes de temps : T_1 pour l'évolution de la composante longitudinale, et T_2 pour l'évolution de la composante transversale au champ magnétique principal.¹⁹³

2.1.1.c. Résonance

L'application d'un champ électromagnétique oscillant \vec{B}_1 polarisé de façon perpendiculaire au champ statique tel que $\vec{B}_1(t) = 2B_1 \cos(\omega t)$ peut être décomposé en deux champs d'amplitude B_1 tournant autour de \vec{B}_0 à des fréquences opposées $\pm\omega$. En se plaçant dans un référentiel tournant à la fréquence ω de même signe que ω_0 (dépendant du signe du rapport gyromagnétique du noyau observé), le champ \vec{B}_1 oscillant à la fréquence ω apparaît statique. La superposition de ce champ \vec{B}_1 au champ statique \vec{B}_0 conduit alors à un champ effectif \vec{B}_{eff} autour duquel l'aimantation macroscopique précesse. Ce champ effectif peut être

décrit tel que :

$$\vec{B}_{eff} = \left(B_0 + \frac{\omega}{\gamma} \right) \vec{k} + B_1 \vec{i} \quad (2.6)$$

où les vecteurs \vec{k} et \vec{i} sont les vecteurs unitaires respectifs de l'axe (Oz) parallèle à \vec{B}_0 du repère du laboratoire ($Oxyz$), et de l'axe (Ox') du référentiel tournant ($Ox'y'z$).¹⁹²

L'orientation du champ effectif, exprimé par l'angle θ entre le champ effectif et le champ statique \vec{B}_0 suit alors la relation :

$$\tan \theta = \frac{B_1}{B_0 - (\omega/\gamma)} = \frac{\omega_1}{\omega_0 - \omega} \quad \text{avec } \omega_1 = \gamma B_1 \quad (2.7)$$

Du fait que l'amplitude du champ B_1 est très faible devant le champ statique B_0 , celui-ci n'a une influence sur l'orientation du champ effectif que lorsque la différence $|\omega_0 - \omega|$ est comparable à ω_1 . Ceci est le phénomène de résonance.

2.1.1.d. RMN à balayage

L'expérience originale décrite par F. Bloch^{103,104} consiste à appliquer un champ magnétique oscillant d'amplitude B_1 et de pulsation ω constantes, polarisé suivant l'axe (Ox). Celui-ci est superposé à un champ magnétique principal d'intensité B_0 variable et orienté suivant (Oz). Lorsque l'amplitude du champ magnétique B_0 approche de la condition de résonance $|\gamma|B_0 = \omega$, l'orientation de l'aimantation M est déviée de son orientation initiale suivant l'axe (Oz). Dans le cas d'un balayage rapide du champ B_0 par rapport au temps de relaxation T_1 , les composantes transversales $M_{x,y}$ et longitudinale M_z de l'aimantation peuvent être décrites dans le référentiel tournant comme :

$$M_x = M \frac{\cos(\omega t)}{(1 + \delta^2)^{1/2}} \quad M_y = \pm M \frac{\sin(\omega t)}{(1 + \delta^2)^{1/2}} \quad M_z = M \frac{\delta}{(1 + \delta^2)^{1/2}} \quad (2.8)$$

avec
$$\delta = \cotan \theta = \frac{B_0 - (\omega/\gamma)}{B_1} \quad (2.9)$$

D'après ces relations, l'aimantation est orientée suivant la direction parallèle à \vec{B}_0 lorsque $B_0 - (\omega/\gamma) \gg B_1$, suivant la direction perpendiculaire à \vec{B}_0 lorsque $\gamma B_0 = \omega$, et suivant la direction antiparallèle à \vec{B}_0 lorsque $B_0 - (\omega/\gamma) \ll B_1$. Au passage de la résonance, la précession de l'aimantation nucléaire macroscopique autour du champ B_0 (dans le référentiel du laboratoire) induit une tension aux bornes d'une bobine placée autour de l'échantillon, comme le schématise la *Figure 2-2*.

Le même phénomène peut être décrit avec un champ magnétique principal statique, et un balayage de la pulsation ω .

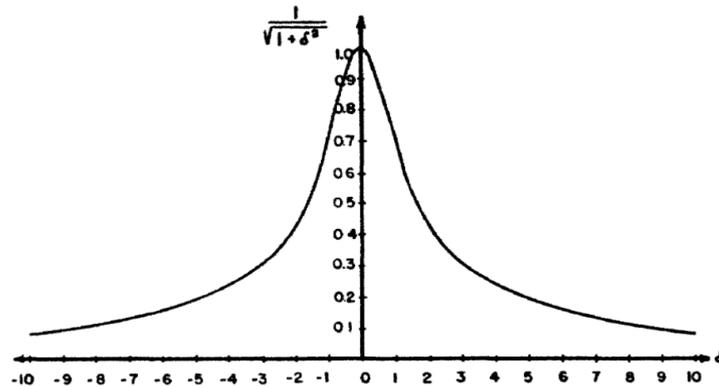


Figure 2-2 : Représentation schématique de l'évolution du terme $(1 + \delta^2)^{-1/2}$ proportionnel à l'amplitude de la tension aux bornes de la bobine de détection dans le cas d'un passage rapide au travers de la condition de résonance ; Figure extraite de la référence 103.

2.1.1.e. RMN pulsée à transformée de Fourier

L'application de la transformée de Fourier à la Résonance Magnétique Nucléaire¹⁹⁴ a permis des gains en sensibilité considérables et a très fortement contribué au développement de la technique.

Depuis, le dispositif expérimental comprend un champ magnétique statique \vec{B}_0 d'intensité constante, et des champs radiofréquence pulsés de courte durée sont utilisés pour

dévier l'aimantation macroscopique de son orientation d'équilibre. Le retour à l'équilibre thermique de l'aimantation est décrit par les équations de Bloch :¹⁹²

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (2.10)$$

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = -\frac{M_{x,y}}{T_2} \quad (2.11)$$

Dans un champ magnétique statique d'intensité B_0 , une impulsion de champ radiofréquence en résonance et de durée finie τ dévie l'aimantation macroscopique d'un angle $\theta = \gamma B_1 \tau = \omega_1 \tau$ par rapport à son orientation d'équilibre. Après l'impulsion de champ radiofréquence, les évolutions des composantes longitudinale M_z et transversales $M_{x,y}$ dans le référentiel du laboratoire sont décrites par les relations :¹⁹³

$$M_x = M_0 \sin \theta \cos \omega_0 t \exp(-t/T_2) \quad (2.12)$$

$$M_y = M_0 \sin \theta \sin \omega_0 t \exp(-t/T_2) \quad (2.13)$$

$$M_z = M_0 \{1 - (1 - \cos \theta) \exp(-t/T_1)\} \quad (2.14)$$

La précession des composantes transversales de l'aimantation macroscopique induit une force électromotrice aux bornes d'une bobine placée autour de l'échantillon et orientée de façon parallèle à l'axe (Ox). Cette force électromotrice est proportionnelle à la composante transversale de l'aimantation M_x . L'enregistrement de celle-ci nous permet d'obtenir le signal de précession libre (FID, pour *Free Induction Decay*), puis un spectre RMN par transformée de Fourier de celui-ci.

L'avantage de la RMN pulsée à transformée de Fourier est de pouvoir répéter les impulsions de champ radiofréquence et d'accumuler le signal induit par le retour à l'équilibre de l'aimantation. Cette méthode a permis des gains en sensibilité estimés à un facteur dix ou plus, et des gains en temps d'un facteur 100 pour atteindre le même niveau de sensibilité par rapport à la RMN à balayage utilisée auparavant.¹⁹⁴ Le signal obtenu par RMN à transformée de Fourier et sa comparaison à celui obtenu par RMN à balayage avec un même temps d'expérience sont proposés en *Figure 2-3*.

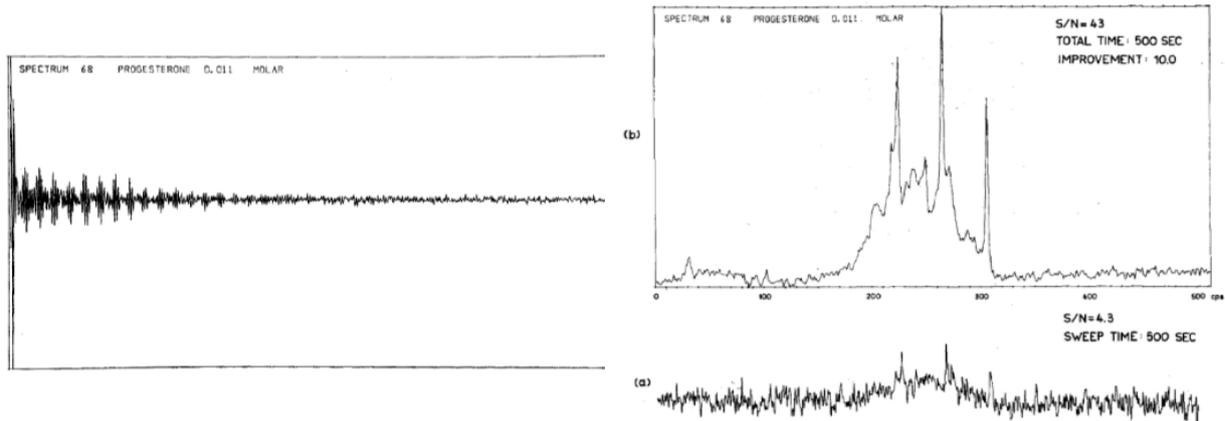


Figure 2-3 : Signal de précession libre (à gauche) et sa transformée de Fourier (à droite (b)). La FID est le résultat de 500 accumulations successives sur une solution de progesterone à 0,011 M dans l'hexafluorobenzene. Le spectre obtenu par transformée de Fourier est comparé à celui obtenu par RMN à balayage (à droite (a)) pour un temps d'expérience de 500 s. ; Figure extraite et adaptée de la référence 194.

2.1.2. Description quantique

Cette approche quantique est celle employée par l'équipe de E. M. Purcell pour décrire leurs observations.

A l'énergie d'interaction Zeeman entre le champ magnétique \vec{B}_0 et le moment dipolaire magnétique $\vec{\mu}$, mentionnée dans l'équation (2.2), correspond dans une approche quantique l'opérateur Hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}_0$:

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\hbar\gamma B_0 \hat{I}_z \quad (2.15)$$

où l'opérateur de spin \hat{I}_z est la composante suivant l'axe (Oz) du moment angulaire de spin I dans le repère du laboratoire ($Oxyz$) dont l'axe (Oz) est parallèle au champ statique \vec{B}_0 . Le produit $-\gamma B_0$ est la fréquence de Larmor ω_0 .

2.1.2.a. Cas d'un spin isolé

Dans le cas d'un spin isolé, l'Hamiltonien total $\hat{\mathcal{H}}$ est égal à l'Hamiltonien Zeeman $\hat{\mathcal{H}}_0$ puisque la seule interaction qu'il subit est celle du champ magnétique statique B_0 . Les vecteurs propres de $\hat{\mathcal{H}}$ sont les fonctions d'ondes décrivant les états propres du système de

spin isolé dans le champ magnétique B_0 . Ceux-ci sont notées $|I, m\rangle$, où I est le nombre quantique de spin, et m le nombre quantique magnétique. Ce nombre quantique magnétique m peut prendre $2I+1$ valeurs variant de $-I$ à $+I$ par pas de une unité.

Les valeurs propres de $\hat{\mathcal{H}}$ sont les énergies associées aux différents états propres du moment magnétique. Ces valeurs propres sont obtenues à partir de l'équation aux valeurs propres :

$$\hat{\mathcal{H}}|I, m\rangle = E_{I, m}|I, m\rangle \quad (2.16)$$

où la valeur propre $E_{I, m}$ est l'énergie associée à l'état $|I, m\rangle$ et a pour valeur :

$$E_{I, m} = -\hbar\gamma B_0 m \quad (2.17)$$

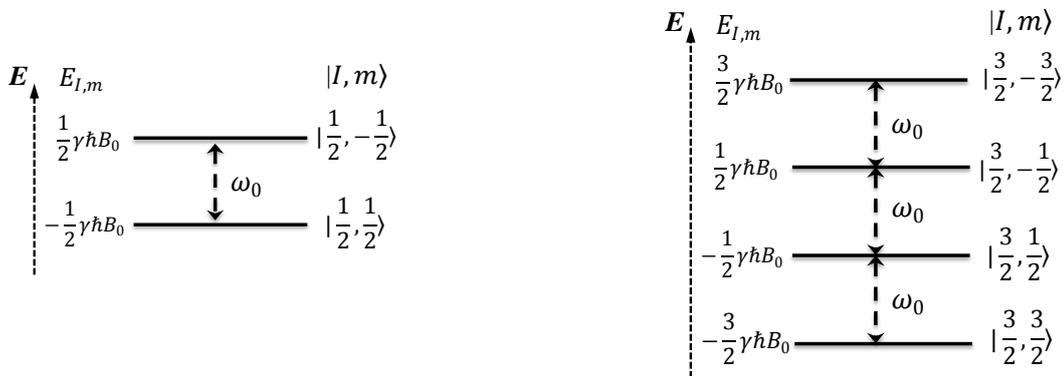


Figure 2-4 : Représentation des niveaux d'énergie Zeeman d'un spin isolé $I=1/2$ (à gauche) et $I=3/2$ (à droite) en interaction avec un champ magnétique

L'état quantique du moment magnétique de spin isolé ne correspond pas obligatoirement à un des états propres $|I, m\rangle$ de $\hat{\mathcal{H}}$ et s'exprime alors par une superposition d'état. La fonction d'état $|\psi(t)\rangle$ peut être développée dans un espace vectoriel de dimension finie pour tenir compte de cette superposition d'état. Cet espace vectoriel est appelé l'espace de Hilbert. La fonction d'état $|\psi(t)\rangle$ peut être exprimée dans cet espace par une combinaison linéaire de vecteurs d'état:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{i=1}^n c_i(t) |i\rangle \quad , \text{ avec } \sum_{i=1}^n |c_i|^2 = 1 \quad (2.18)$$

Les coefficients de superposition c_i sont des nombres complexes et expriment la probabilité $|c_i|^2$ d'obtenir la valeur propre $E_{I, m}$ lors d'une mesure de l'observable $\hat{\mathcal{H}}$. La dimension de l'espace de Hilbert vaut $n = (2I + 1)^N$, avec N le nombre de noyaux de spin I du

système étudié. La dépendance temporelle de $|\psi(t)\rangle$ est alors exprimée par la dépendance temporelle des coefficients de superposition c_i .

Pour un spin $\frac{1}{2}$ isolé, en notant respectivement $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$ les vecteurs propres $\left|\frac{1}{2}; \frac{1}{2}\right\rangle$ et $\left|\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}\right\rangle$, la fonction d'état $|\psi(t)\rangle$ peut alors s'exprimer comme une combinaison linéaire des deux vecteurs d'état $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$:

$$|\psi(t)\rangle = c_\alpha(t)|\alpha\rangle + c_\beta(t)|\beta\rangle \quad (2.19)$$

2.1.2.b. Cas d'un ensemble de spins

Si une telle démarche est possible pour un système à un ou quelques spins, la description quantique d'un échantillon réel, contenant un nombre de spins de l'ordre de grandeur du nombre d'Avogadro N_A , n'est pas envisageable puisque le nombre de dimensions de l'espace de Hilbert devient $n = (2I + 1)^{N_A}$.

(i) Opérateur densité

Pour décrire un ensemble de spins, on doit alors faire appel à l'opérateur densité $\rho(t)$ tel que :

$$\rho(t) = \sum_k p_k |\psi^k(t)\rangle \langle \psi^k(t)| = \sum_k p_k \sum_i \sum_j c_i^k(t) c_j^{k*}(t) |i\rangle \langle j| \quad (2.20)$$

où p_k désigne la probabilité qu'un système de spins de l'ensemble se trouve dans un des états possibles $|\psi^k(t)\rangle$, $\sum_k p_k = 1$, et $\rho_k(t) = |\psi^k(t)\rangle \langle \psi^k(t)|$ est l'opérateur densité d'un système de spin de l'ensemble.

Du fait des propriétés de linéarité de l'opérateur densité ρ , il peut être exprimé comme une moyenne d'ensemble des opérateurs ρ_k :

$$\rho(t) = \sum_i \sum_j \overline{c_i(t) c_j^*(t)} |i\rangle \langle j| \quad (2.21)$$

où le terme $\overline{c_i(t) c_j^*(t)}$ désigne la moyenne d'ensemble des expressions quadratiques $c_i^k(t) c_j^{k*}(t)$. Ces expressions sont les éléments de la matrice densité.

Ainsi, pour un ensemble de spins $\frac{1}{2}$ isolés dont $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$ sont les vecteurs propres du système, l'opérateur densité $\rho(t)$ est :

$$\rho(t) = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)| = \begin{pmatrix} \rho_{\alpha\alpha} & \rho_{\alpha\beta} \\ \rho_{\beta\alpha} & \rho_{\beta\beta} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \overline{c_\alpha(t)c_\alpha^*(t)} & \overline{c_\alpha(t)c_\beta^*(t)} \\ \overline{c_\beta(t)c_\alpha^*(t)} & \overline{c_\beta(t)c_\beta^*(t)} \end{pmatrix} \quad (2.22)$$

(ii) Populations et cohérences

Les éléments diagonaux $\rho_{\alpha\alpha}$ et $\rho_{\beta\beta}$ de la matrice densité sont une somme de nombres réels et désignent les *populations* respectives des états $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$. La trace de la matrice densité est $Tr\{\rho(t)\} = 1$.

Les éléments non diagonaux $\rho_{\alpha\beta}$ et $\rho_{\beta\alpha}$ de la matrice densité font apparaitre les termes croisés $c_\alpha^k(t)c_\beta^{k*}(t)$ et $c_\beta^k(t)c_\alpha^{k*}(t)$. Ceux-ci sont des nombres complexes et traduisent les effets d'interférence entre les états $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$, qui peuvent apparaitre lorsque l'état $|\psi^k(t)\rangle$ est une superposition linéaire cohérente de ces états. Lorsque la moyenne d'ensemble de ces termes croisés est non nulle, il subsiste une certaine cohérence entre ces états. Les éléments non diagonaux $\rho_{\alpha\beta}$ et $\rho_{\beta\alpha}$ sont donc nommés des *cohérences*.

(iii) Opérateur densité à l'équilibre thermique

A l'équilibre thermique à une température T , l'opérateur densité d'un ensemble de spins isolés placés dans un champ magnétique B_0 est donné par la relation :

$$\rho_{eq} = \frac{\exp(-\hbar\mathcal{H}_0/kT)}{Tr\{\exp(-\hbar\mathcal{H}_0/kT)\}} \quad (2.23)$$

Dans le cas des hautes températures, les termes exponentiels peuvent être réduits à leur développement limité au premier ordre :

$$\rho_{eq} \approx \frac{1 - \hbar\mathcal{H}_0/kT}{Tr(1 - \hbar\mathcal{H}_0/kT)} \quad (2.24)$$

Du fait que la trace de \mathcal{H}_0 est nulle, et que la trace de la matrice identité est égale au nombre de dimension de l'espace de Hilbert du système, la relation (2.24) peut être simplifiée :

$$\rho_{eq} \approx \frac{1 - \hbar\hat{\mathcal{H}}_0}{(2I+1)kT} \approx \frac{1}{(2I+1)kT} - \frac{\hbar\hat{\mathcal{H}}_0}{(2I+1)kT} \quad (2.25)$$

En combinant cette dernière relation à l'équation (2.15), celle-ci devient :

$$\rho_{eq} \approx \frac{1}{(2I+1)kT} + \frac{\hbar^2 \gamma B_0}{(2I+1)kT} \hat{I}_z \quad (2.26)$$

Du fait que la matrice identité ne participe pas à l'évolution du système, l'expression peut encore être simplifiée :

$$\rho_{eq} \approx \frac{\hbar^2 \gamma B_0}{(2I+1)kT} \hat{I}_z \quad (2.27)$$

L'opérateur densité d'un ensemble de spins à l'équilibre thermique dans un champ magnétique B_0 est donc proportionnel à l'opérateur \hat{I}_z . Par la suite on omettra le terme scalaire $\frac{\hbar^2 \gamma B_0}{(2I+1)kT}$ et on admettra que l'opérateur densité à l'équilibre thermique est

$$\text{équivalent à l'opérateur } \hat{I}_z : \quad \rho_{eq} \approx \hat{I}_z \quad (2.28)$$

(iv) Evolution temporelle de l'opérateur densité

L'évolution temporelle d'un système se spin isolé suit l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$\frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = -i \hat{\mathcal{H}}(t) |\psi(t)\rangle \quad (2.29)$$

où $\hat{\mathcal{H}}$ est l'opérateur énergie du système (exprimé en unité de pulsation)

L'équation du mouvement de l'opérateur densité peut être déduite de cette dernière équation :

$$\frac{d}{dt} \rho(t) = -i [\hat{\mathcal{H}}(t), \rho(t)] \quad (2.30)$$

Cette équation différentielle est l'équation de Liouville-Von Neumann. Elle admet pour solution générale :

$$\rho(t) = U(t) \rho(0) U^{-1}(t) \quad (2.31)$$

où l'opérateur unitaire $U(t)$ est appelé propagateur ou opérateur d'évolution. Il permet de calculer l'opérateur densité à tout instant t . Dans le cas d'un Hamiltonien indépendant du temps, le propagateur U peut être écrit :

$$U = \exp\left(-i \frac{\hat{\mathcal{H}}}{\hbar} t\right) \quad (2.32)$$

Ces équations montrent que l'évolution de l'opérateur densité pendant une durée t dépend directement de l'Hamiltonien qui agit sur le système au cours de cette durée. Pour décrire l'évolution de l'opérateur densité au cours d'une expérience RMN, nous distinguerons plusieurs types d'évolution : les périodes sous évolution libre, les évolutions sous impulsion de champ radiofréquence, et les évolutions sous couplage.

Pour faciliter la représentation de cette évolution, il est pratique de développer l'opérateur densité dans une base d'opérateurs orthogonaux. En choisissant comme base les opérateurs \hat{I}_x , \hat{I}_y , et \hat{I}_z , composantes respectives du moment angulaire I suivant les axes x , y , et z , l'opérateur densité peut être écrit comme une combinaison linéaire de ces trois opérateurs :

$$\rho(t) = a_x(t)\hat{I}_x + a_y(t)\hat{I}_y + a_z(t)\hat{I}_z \quad (2.33)$$

Nous proposons ci-dessous de décrire une expérience à simple impulsion à l'aide de l'opérateur densité.

Evolution sous impulsion :

Nous supposons un ensemble de spins I , non couplés, à l'équilibre thermodynamique dans un champ magnétique statique d'intensité B_0 . La relation (2.28) obtenue au paragraphe (iii) montre que l'opérateur densité à l'équilibre est proportionnel à l'opérateur \hat{I}_z :

$$\rho(0) = \rho_{eq} \approx \hat{I}_z \quad (2.34)$$

A ce système à l'équilibre, on applique pendant une durée t_p un champ radiofréquence d'amplitude $2B_1$, de fréquence ω_{RF} et de phase φ_{RF} , tel que $\vec{B}_1(t) = 2B_1 \cos(\omega_{RF} t + \varphi_{RF})$. On rappelle que seule la composante tournante de $\vec{B}_1(t)$ de fréquence ω_{RF} de même signe que ω_0 interagit avec le système. On suppose l'impulsion « dure » (i.e. la précession de l'aimantation autour du champ statique est négligeable pendant la durée de l'impulsion), et en résonance ($\omega_{RF} = \omega_0$). L'Hamiltonien correspondant à cette perturbation dans le référentiel tournant est :

$$\hat{\mathcal{H}}_{RF} = -\hbar\gamma B_1 (\hat{I}_x \cos \varphi_{RF} + \hat{I}_y \sin \varphi_{RF}) \quad (2.35)$$

avec $\gamma B_1 = \omega_1$.

L'opérateur densité à la fin de l'impulsion peut être déterminé via les relations (2.31)

et (2.32) :

$$\rho(t_p) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{\mathcal{H}}_{RF} t_p\right) \rho(0) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{\mathcal{H}}_{RF} t_p\right)$$

$$\rho(t_p) = \exp\left\{i\omega_1 t_p (\hat{I}_x \cos \varphi_{RF} + \hat{I}_y \sin \varphi_{RF})\right\} \hat{I}_z \exp\left\{-i\omega_1 t_p (\hat{I}_x \cos \varphi_{RF} + \hat{I}_y \sin \varphi_{RF})\right\}$$

$$\rho(t_p) = \cos(\omega_1 t_p) \hat{I}_z + \sin(\omega_1 t_p) \left\{-\cos \varphi_{RF} \hat{I}_y + \sin \varphi_{RF} \hat{I}_x\right\} \quad (2.36)$$

Dans le cas d'une impulsion de durée t_p telle que $\omega_1 t_p = \pi/2$, la composante longitudinale de la matrice densité est nulle, alors que la composante transversale est maximale :

$$\rho(t_p) = \sin \varphi_{RF} \hat{I}_x - \cos \varphi_{RF} \hat{I}_y \quad (2.37)$$

Dans le cas d'une impulsion de durée t_p telle que $\omega_1 t_p = \pi$, le signe de la matrice densité est inversé :

$$\rho(t_p) = -\hat{I}_z \quad (2.38)$$

Périodes sous évolution libre :

Après l'impulsion de champ radiofréquence, le système est sous la seule influence du champ statique B_0 . L'Hamiltonien agissant pendant cette période d'évolution libre est $\hat{\mathcal{H}}_0 = -\hbar\Omega_0\hat{I}_z$, où $\Omega_0 = \omega_0 - \omega_{RF}$ est la fréquence de précession dans le référentiel tournant. L'opérateur densité pendant la période t_2 de précession libre est donc :

$$\rho(t_2) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{\mathcal{H}}_0 t_2\right)\rho(t_p)\exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{\mathcal{H}}_0 t_2\right) \quad (2.39)$$

$$\rho(t_2) = \exp(i\Omega_0 t_2 \hat{I}_z)\rho(t_p)\exp(-i\Omega_0 t_2 \hat{I}_z)$$

avec $\rho(t_p) = \cos(\omega_1 t_p)\hat{I}_z + \sin(\omega_1 t_p)\{-\cos\varphi_{RF}\hat{I}_y + \sin\varphi_{RF}\hat{I}_x\}$

$$\begin{aligned} \rho(t_2) = & \cos(\omega_1 t_p)\hat{I}_z \\ & + \sin(\omega_1 t_p)\{\sin\varphi_{RF}\sin\Omega_0 t_2 - \cos\varphi_{RF}\cos\Omega_0 t_2\}\hat{I}_y \\ & + \sin(\omega_1 t_p)\{\sin\varphi_{RF}\cos\Omega_0 t_2 + \cos\varphi_{RF}\sin\Omega_0 t_2\}\hat{I}_x \end{aligned} \quad (2.40)$$

Cette dernière expression montre que la composante longitudinale de la matrice densité n'est pas affectée pendant les périodes d'évolution libre, alors que les composantes transversales \hat{I}_x et \hat{I}_y précessent autour du champ magnétique statique B_0 à la fréquence Ω_0 . L'expression (2.40) peut également être exprimée en fonction des opérateurs de montée \hat{I}_+ et de descente \hat{I}_- :

$$\begin{aligned} \rho(t_2) = & \cos(\omega_1 t_p)\hat{I}_z \\ & - \frac{1}{2i}\sin(\omega_1 t_p)e^{-i(\varphi_{RF} + \Omega_0 t_2)}\hat{I}_+ \\ & + \frac{1}{2i}\sin(\omega_1 t_p)e^{i(\varphi_{RF} + \Omega_0 t_2)}\hat{I}_- \end{aligned} \quad (2.41)$$

avec $\hat{I}_\pm = \hat{I}_x \pm i\hat{I}_y$

(v) Observable et mesure du signal en RMN

La matrice densité contient toutes les informations nécessaires au calcul de n'importe quelle observable. La valeur moyenne d'une observable A dans un état $|\psi(t)\rangle$ et à un instant t

peut être déterminée par la relation : $\langle A \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$, car ψ est normalisée

$$\langle A \rangle = Tr \{ \hat{A} \rho(t) \} \quad (2.42)$$

Le signal mesuré en RMN est un signal complexe détecté en quadrature pendant la période d'évolution libre t_2 . Celui-ci est proportionnel à la valeur moyenne de l'observable $\langle \hat{I}_+ \rangle$, tel que :¹⁹⁵

$$s(t_2) \sim 2i \langle \hat{I}_+ \rangle e^{-i\varphi_R} \quad (2.43)$$

où φ_R est la phase du récepteur et $\langle \hat{I}_+ \rangle$ vaut :

$$\langle \hat{I}_+ \rangle = Tr \{ \hat{I}_+ \rho(t_2) \} \quad (2.44)$$

avec l'opérateur densité $\rho(t_2)$ décrit par l'expression (2.41).

Du fait que $Tr \{ \hat{I}_\pm \hat{I}_\pm \} = Tr \{ \hat{I}_\pm \hat{I}_z \} = 0$, seule la composante de $\rho(t_2)$ proportionnelle à l'opérateur \hat{I}_- est enregistrée :

$$s(t_2) \sim \sin(\omega_p t_p) e^{i(\varphi_{RF} + \Omega_0 t_2)} e^{-i\varphi_R} \quad (2.45)$$

où la propriété $Tr \{ \hat{I}_\pm \hat{I}_\mp \} = (2I(I+1)(2I+1))/3 = 1$ pour $I=1/2$ a été utilisée.

En choisissant une durée d'impulsion t_p telle que $\omega_p t_p = \pi/2$, et en fixant la phase du récepteur φ_R égale à la phase de l'impulsion φ_{RF} , l'expression du signal enregistré devient :

$$s(t_2) = s(0) e^{i\Omega_0 t_2} = s(0) \{ \cos(\Omega_0 t_2) + i \sin(\Omega_0 t_2) \} \quad (2.46)$$

où $s(0)$ contient le terme scalaire de la relation (2.27).

Cette dernière expression décrit la précession de l'aimantation autour de l'axe z à une fréquence Ω_0 pendant la durée de précession libre. En pratique, l'aimantation basculée dans le plan ne précesse pas indéfiniment dans le plan d'observation comme le décrit l'opérateur densité densité $\rho(t_2)$, mais décroît au cours du temps du fait des phénomènes de relaxation.

La décroissance de l'aimantation transversale¹⁹⁶ est liée au fait que les moments magnétiques de spin mis hors de leur état d'équilibre par l'impulsion de champ

radiofréquence reviennent dans leur position d'équilibre sous l'influence de la fluctuation des champs locaux due aux vibrations de réseau. Ce retour à l'équilibre de l'aimantation macroscopique est la relaxation longitudinale évoquée au paragraphe 2.1.1.b.

La seconde cause de cette décroissance est due à la perte de cohérence des moments magnétiques de spin. Au temps $t=0$ après l'impulsion radiofréquence, la présence d'une aimantation macroscopique dans la direction perpendiculaire à B_0 est due au fait que les moments magnétiques de spins des noyaux de même environnement chimique précèdent en phase autour de B_0 puisque leur fréquence de précession est identique. Cependant, la fluctuation des interactions entre spins nucléaires voisins provoque une fluctuation du champ local perçu par chaque moment magnétique. Cette fluctuation de champs locaux provoque des fluctuations des fréquences de résonance, qui conduisent à une perte de cohérence de phase des moments magnétiques des noyaux de même environnement chimique. Cette perte de cohérence est la relaxation transversale caractérisée par la constante de temps T_2 .

Une autre cause de la décroissance de l'aimantation dans le plan transversal est la présence d'inhomogénéités du champ statique B_0 , qui provoque des différences de fréquence de précession des moments magnétiques de noyaux de même environnement chimique placés à des points différents de l'espace. Ces différences induisent une défocalisation des moments magnétiques, et donc une contribution supplémentaire à la décroissance de l'aimantation transversale qui sera notée $1/\gamma\Delta B_0$.

La décroissance « apparente » de l'aimantation transversale est donc caractérisée par une constante de temps T_2^* qui est inversement proportionnelle à la largeur de la raie de résonance :

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \gamma\Delta B_0 \quad (2.47)$$

Dans le cas d'échantillons solides, la largeur de raie devient proportionnelle à :

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \text{élargissements inhomogènes} \quad (2.48)$$

avec :

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2} + D \quad (2.49)$$

où D représente les élargissements homogènes liés aux fluctuations aléatoires de champs locaux, tels que l'interaction dipolaire homonucléaire pour un ensemble de spins abondants.

Les élargissements inhomogènes comprennent les élargissements liés aux inhomogénéités du champ B_0 , ainsi que ceux liés aux interactions anisotropes inhomogènes au

sens de Maricq et Waugh¹⁹⁷ (l'anisotropie de déplacement chimique, l'interaction quadripolaire, l'interaction dipolaire hétéronucléaire, l'interaction dipolaire homonucléaire pour une paire de spin) pour les échantillons polycristallins.

Ce phénomène de relaxation peut être approximé comme un amortissement de type exponentiel et peut être pris en compte dans l'expression (2.46) :

$$s(t_2) = s(0) \{ \cos(\Omega_0 t_2) + i \sin(\Omega_0 t_2) \} \exp(-t_2/T_2)$$

L'enregistrement de $s(t_2)$ permet d'obtenir le signal de précession libre (ou *FID* : *Free Induction decay*), à partir duquel une Transformée de Fourier fournira un spectre en fréquence.

L'expérience décrite dans ce paragraphe peut être résumée par le schéma de la *Figure 2-5*.

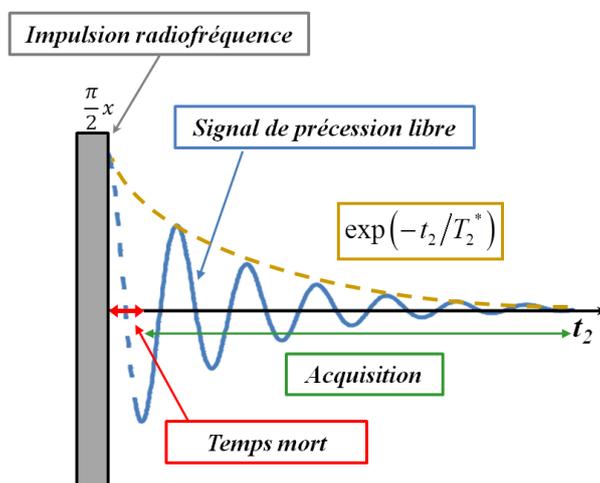


Figure 2-5 : Schéma d'une expérience RMN simple impulsion.

Une impulsion radiofréquence orientée suivant l'axe x permet de basculer l'aimantation d'un angle $\pi/2$ autour de l'axe x (donc dans le plan d'observation). L'acquisition du signal débute après un délai de quelques μs , nommé « temps mort ».

(vi) Ordre de cohérence et sélection du chemin de cohérence

Ordre de cohérence et chemin de cohérence :

Au paragraphe 2.1.2.b(ii), nous avons introduit la notion de cohérences dans le cas de spins $1/2$ non couplés. Celles-ci traduisent les effets d'interférence entre les états $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$, qui peuvent apparaître lorsque l'état $|\psi^k(t)\rangle$ est une superposition linéaire cohérente de ces états. Elles sont représentées par les éléments non diagonaux $\rho_{\alpha\beta}$ et $\rho_{\beta\alpha}$ de la matrice densité. Dans

le cas de spins $\frac{1}{2}$ non couplés, les notions de populations et cohérences peuvent être facilement reliées à aux aimantations longitudinale et transversale.

Dans le cas de systèmes plus complexes, constitués de plusieurs spins $\frac{1}{2}$ couplés ou de spins supérieurs à $\frac{1}{2}$, la notion de cohérence peut être généralisée aux effets d'interférence entre deux états propres $|r\rangle$ et $|s\rangle$ avec une différence de nombre quantique $p_{rs} = m_r - m_s$, qui représente l'ordre de la cohérence. Pour un système de N spins I couplés, l'ordre de cohérence p peut prendre des valeurs entières comprises entre $-2NI$ et $+2NI$ et permet de distinguer les cohérences 0 quantum ($p=0$), simple quantum ($p=1$), et multi quanta ($p>1$). Cette distinction peut être faite en exprimant l'opérateur densité sous la forme d'une combinaison linéaire d'opérateurs \hat{I}_+ , \hat{I}_- et \hat{I}_z , ou de produits d'opérateurs $\hat{I}_\pm^j \hat{I}_\pm^k$, puisqu'un opérateur \hat{I}_z correspond à un ordre de cohérence $p=0$ ou à une population, un opérateur \hat{I}_\pm correspond à un ordre de cohérence $p=\pm 1$, un opérateur $\hat{I}_\pm^j \hat{I}_\pm^k$ correspond à un ordre de cohérence $p=\pm 2$, etc... Les différentes cohérences sont générées par une séquence d'impulsions et de délais d'évolutions. Les ordres de cohérence suivis par le système de spins au cours de cette séquence d'« impulsions-évolutions » sont décrits par un chemin de cohérence. Ce chemin de cohérence débute nécessairement par l'ordre de cohérence $p=0$, correspondant à l'équilibre thermique, et se termine par convention par le niveau de cohérence $p=-1$, correspondant à la détection de l'observable $\langle \hat{I}_+ \rangle$. En principe, une impulsion peut induire un transfert d'une cohérence vers tous les ordres de cohérences possibles, alors qu'un délai d'évolution libre ne modifie pas l'ordre de la cohérence. Les différents chemins de cohérence possibles pour une séquence de deux impulsions appliquée à un système de spin $\frac{1}{2}$ isolés sont présentés sur la *Figure 2-6*. Seuls les trois chemins de cohérence présentés en *Figure 2-6 (a), (b) et (c)* sont observables.

Sélection d'un chemin de cohérence :

Une cohérence entre les états propres $|r\rangle$ et $|s\rangle$ a pour propriété d'acquérir une phase dépendante de son ordre p sous rotation autour de l'axe Oz :

$$\begin{aligned} \exp(-i\varphi \hat{I}_z) |r\rangle \langle s| \exp(i\varphi \hat{I}_z) &= \exp(-im_r \varphi) |r\rangle \langle s| \exp(im_s \varphi) \\ &= |r\rangle \langle s| \exp(-ip_{rs} \varphi) \end{aligned} \quad (2.50)$$

En conséquence, un délai d'évolution libre ne modifie pas l'ordre de la cohérence mais induit l'acquisition d'une phase dépendante de l'ordre de cohérence :

$$\rho^p \xrightarrow{\varphi_i} \rho^p \exp(-ip\varphi)$$

Une impulsion de phase nulle qui induit un changement d'ordre de cohérence $\Delta p = p_{r's'} - p_{rs}$, conduit à l'acquisition d'une phase $-\Delta p \times \Delta\varphi_{RF}$ de la cohérence si la phase de l'impulsion est modifiée d'un angle $\Delta\varphi_{RF}$.

Cette propriété signifie que les composantes qui suivent un chemin de cohérence différent seront marquées d'une phase différente. Après une séquence d'« impulsions-évolutions », le signal détecté est la somme de tous les chemins de cohérence qui terminent sur le niveau -1 avec la phase correspondante :

$$s(t) = \sum_{\Delta p} s(\varphi_{RF} = 0) \times e^{-i(\Delta p \varphi_{RF} - \varphi_R)}$$

En ajustant les phases φ_R du récepteur et φ_i des impulsions i de la séquence d'impulsion pour que le récepteur soit en phase avec le signal, il est possible de sélectionner un chemin de cohérence donné :

$$-\varphi_R = \sum_i \Delta p_i \varphi_i$$

En pratique, l'angle φ_R est défini modulo 2π , si bien que le choix d'une série de phase φ_i ne permet pas la sélection d'un chemin de cohérence unique. Une phase φ_i de l'impulsion i définie par $\varphi_i = 2\pi/N_i$ sélectionne les chemins de cohérence correspondant à des changements d'ordre de cohérence d'une valeur $\Delta p_i \pm kN_i$ avec $k=0, 1, 2, \dots$. Pour une séquence de n impulsions cyclées chacune sur N_i incréments de phase, le cyclage de phase total comportera $N_1 \times N_2 \times N_3 \times \dots \times N_n$ étapes. Le nombre d'incrément N_i doit être choisi suffisamment grand pour ne sélectionner que le chemin de cohérences d'intérêt.

Dans le cas de la séquence de deux impulsions appliquée à un système de spin $1/2$ isolés présenté *Figure 2-6*, l'observation du chemin de cohérence noté (c), correspondant à une expérience d'écho de Hahn, nécessite une phase de récepteur φ_R telle que :

$$-\varphi_R = \varphi_1 - 2\varphi_2 \tag{2.51}$$

Pour ne sélectionner que le transfert de cohérence $\Delta p_1 = +1$ et éliminer les chemins de cohérences correspondants aux transferts $\Delta p_1 = 0, -1$, le nombre d'incrément de phase N_1 doit être choisi tel que $N_1 \geq 3$, et l'incrément de phase φ_1 doit être tel que $\varphi_1 \leq 2\pi/3$. Si on suppose la détection en quadrature parfaite, la seconde impulsion n'a pas besoin d'être cyclée puisque seule l'observable $\langle \hat{I}_+ \rangle$, correspondant à la composante du signal terminant par le

niveau -1, est détectable. Dans ces conditions, l'enregistrement de l'écho de Hahn sans signal parasite peut donc être réalisé en répétant trois fois la même séquence d'impulsion, en incrémentant à chaque fois la phase φ_1 par pas de $2\pi/3$ et en réglant la phase du récepteur de sorte qu'elle respecte la relation (2.51).

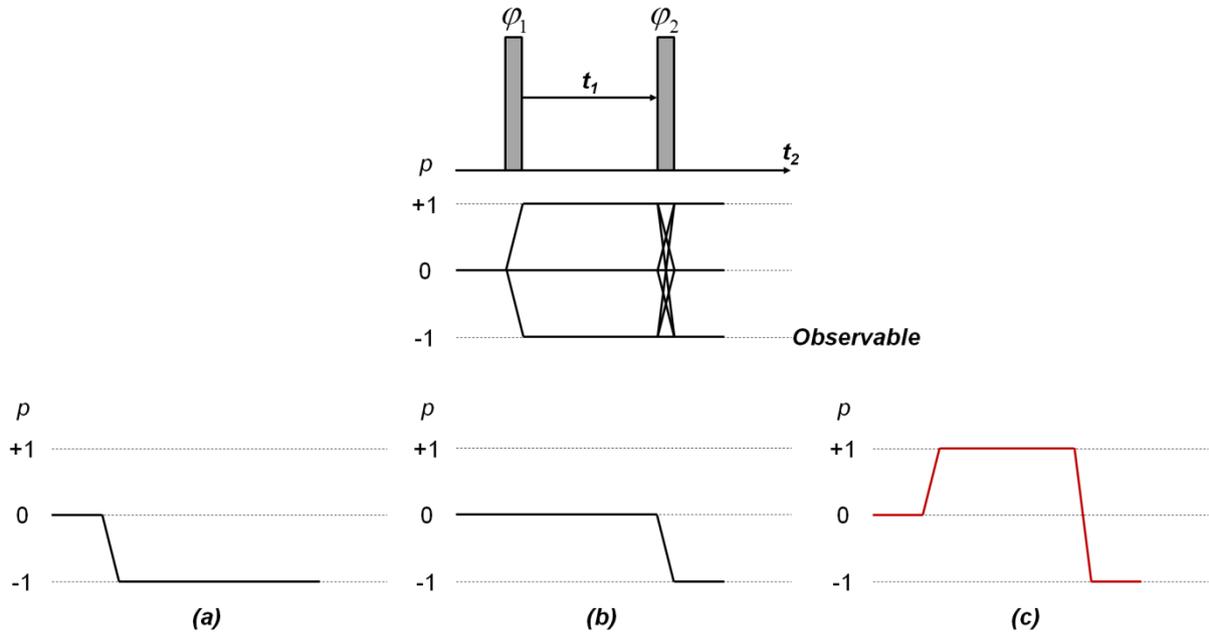


Figure 2-6 : Séquence de deux impulsions et représentation des chemins de cohérences possibles dans le cas de son application à un système de spins $\frac{1}{2}$ non couplés. Seuls les chemins de cohérences notés (a), (b) et (c) sont observables. En pratique, seize répétitions de cette séquence avec une incrémentation des phases φ_1 et φ_2 par pas de $\pi/2$ sont utilisées afin de ne sélectionner que le chemin de cohérence noté (c), correspondant à une expérience d'écho de Hahn.

En pratique, on préfère utiliser des incréments de phase multiples de $\pi/2$. De plus, pour palier à une orthogonalité du récepteur imparfaite, il est préférable de cycloper également la seconde impulsion pour ne sélectionner que le transfert de cohérence $\Delta p_2 = -2$ et éliminer les chemins de cohérences correspondants aux transferts $\Delta p_2 = +1, 0, -1$. Pour ce faire, la phase φ_2 est incrémenté par pas de $\pi/2$ pour chaque valeur de la phase φ_1 elle-même incrémentée par pas de $\pi/2$. Le chemin de cohérences noté (c) sur la Figure 2-6, peut alors être sélectionné en répétant 16 fois la séquence d'impulsion. L'efficacité des transferts de cohérence est également optimisée en adaptant la puissance et la durée des impulsions au chemin de cohérence souhaité. Dans le cas de la séquence d'impulsions présentée en Figure

2-6 appliquée à un système de spins $\frac{1}{2}$ non couplés, l'efficacité des transferts de cohérence est maximale pour des impulsions $p1$ et $p2$ correspondant respectivement à des angles de basculement de l'aimantation de $\pi/2$ et π .

2.2. Interactions rencontrées

Le cas du spin ou d'un ensemble de spins nucléaires isolés en interaction avec le champ magnétique statique, décrit jusqu'à maintenant, n'est évidemment pas concevable dans une molécule ou des systèmes ioniques à l'état condensé. La présence et le mouvement des noyaux et des électrons environnants vont induire de nouvelles interactions d'origine magnétique ou électrostatique : les interactions entre les noyaux observés et les électrons sont à l'origine des **interactions de déplacement chimique** et de **couplage J**, des interactions d'origine magnétique entre les spins sont à l'origine de l'**interaction dipolaire**, et des interactions d'origine électrostatique entre le noyau et le champ électrique environnant sont à l'origine de l'**interaction quadripolaire électrique**.

L'Hamiltonien gouvernant le système est donc la somme des Hamiltoniens correspondant à chacune des interactions :

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{RF} + \hat{\mathcal{H}}_{CS} + \hat{\mathcal{H}}_J + \hat{\mathcal{H}}_D + \hat{\mathcal{H}}_Q \quad (2.52)$$

où $\hat{\mathcal{H}}_0$ et $\hat{\mathcal{H}}_{RF}$ correspondent respectivement aux Hamiltoniens d'interaction Zeeman avec le champ statique B_0 et le champ radiofréquence B_1 , $\hat{\mathcal{H}}_{CS}$ est l'Hamiltonien qui décrit l'interaction de déplacement chimique, $\hat{\mathcal{H}}_J$ et $\hat{\mathcal{H}}_D$ sont respectivement les Hamiltoniens des interactions de couplage spin-spin indirect et direct, et $\hat{\mathcal{H}}_Q$ est l'Hamiltonien de couplage quadripolaire électrique.

Du fait que l'environnement autour d'un noyau dans une molécule n'est pas toujours de symétrie sphérique, le caractère anisotrope de ces interactions est pris en compte en exprimant celles-ci dans le référentiel du laboratoire sous la forme d'un tenseur cartésien de rang 2 :

$$\hat{\mathcal{H}}_A = \vec{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \vec{S} = \begin{pmatrix} I_x & & \\ & I_y & \\ & & I_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{pmatrix} \quad (2.53)$$

où x, y et z sont les axes du repère du laboratoire, I et S sont les spins nucléaires en interaction.

Pour chacune de ces interactions, il existe un référentiel dans lequel le tenseur représentant l'interaction est diagonal. Dans ce référentiel propre de l'interaction, noté (X, Y, Z) et constitué par les axes principaux du tenseur, celui-ci s'écrit :

$$A = \begin{pmatrix} A_{XX} & & \\ & A_{YY} & \\ & & A_{ZZ} \end{pmatrix} \quad (2.54)$$

A_{XX} , A_{YY} et A_{ZZ} sont les valeurs principales du tenseur d'écran.

L'orientation des axes principaux du tenseur dans le référentiel du laboratoire est déterminée par la structure et l'orientation de la molécule par rapport au champ statique B_0 . Une représentation schématique de ce tenseur et son orientation par rapport au champ principal B_0 , définie par les angles α et β , est proposée en *Figure 2-7*.

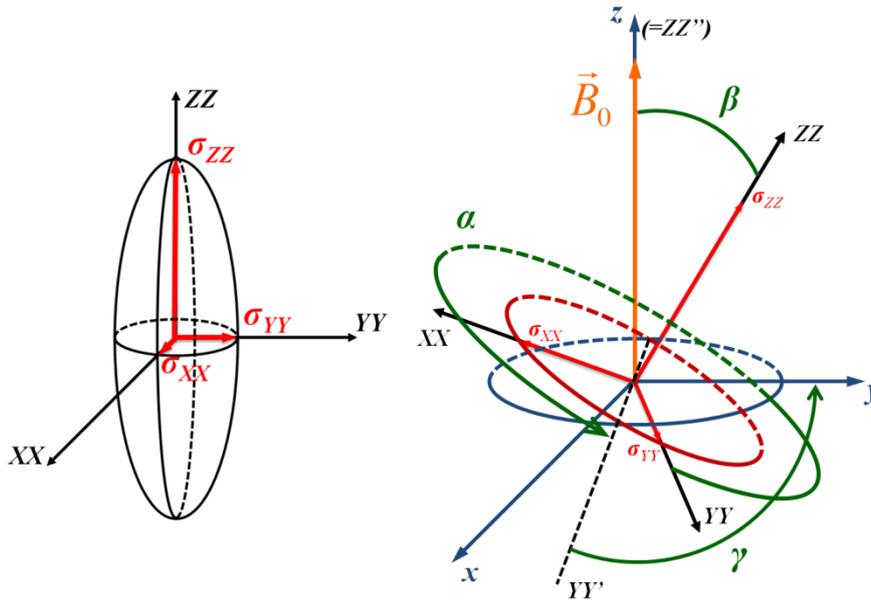


Figure 2-7 : Représentation schématique d'un tenseur d'écran électronique de symétrie axiale ($\eta_{CSA} = 0$). L'orientation des axes principaux par rapport au champ statique est définie par les angles α , β et γ permettant de passer du référentiel propre de l'interaction au référentiel du laboratoire par trois rotations successives dans le sens trigonométrique positif : une rotation d'un angle α autour de l'axe ZZ , puis d'un angle β autour de l'axe YY' et d'un angle γ autour de l'axe ZZ'' .

Dans le cas de la RMN en champ fort, toutes ces interactions sont en général très faibles devant l'interaction Zeeman décrite au paragraphe 2.1.2, et peuvent être considérées comme des perturbations apportées au système de spin en interaction avec le champ statique

B_0 . L'Hamiltonien décrivant ces interactions peut donc être tronqué au premier ou second ordre de la théorie des perturbations stationnaires, en fonction de leur ordre de grandeur, en ne conservant que les termes séculaires (qui commutent avec l'Hamiltonien Zeeman $\hat{\mathcal{H}}_0$). Nous proposons dans les paragraphes suivants une description de ces interactions.

2.2.1. Interaction de déplacement chimique

En présence du champ magnétique appliqué, la circulation orbitale des électrons autour du noyau induit un champ magnétique local tel que $\vec{B}_{induit} = -\sigma\vec{B}_0$, où σ est la constante d'écran. Le champ magnétique subi localement par le noyau est donc la somme du champ principal B_0 et du champ induit par la circulation électronique, tel que $\vec{B}_{local} = \vec{B}_0(1-\sigma)$. La constante d'écran σ peut elle même être décomposée en deux composantes distinctes : une composante diamagnétique σ_d qui dépend du champ induit par les électrons à l'état fondamental, et une composante paramagnétique σ_p qui dépend du champ induit par les électrons à l'état excité, telles que $\sigma = \sigma_d + \sigma_p$. La mesure de cet écrantage induit par les électrons environnants fournit de précieuses informations sur l'environnement chimique autour du noyau tel que le nombre de coordinance du noyau et la nature des premiers voisins.

L'interaction de déplacement chimique qui agit sur le spin I est décrite par l'Hamiltonien de déplacement chimique $\hat{\mathcal{H}}_{CS}$ tel que :

$$\hat{\mathcal{H}}_{CS} = -\hbar\gamma\hat{I} \cdot \sigma \cdot B_0 \quad (2.55)$$

Du fait que le champ statique B_0 est appliqué suivant l'axe z , seul le terme séculaire de l'Hamiltonien de déplacement chimique est retenu dans le référentiel (x, y, z) du laboratoire :

$$\hat{\mathcal{H}}_{CS} = -\hbar\gamma\hat{I}_z \cdot \sigma_{zz} \cdot B_0 \quad (2.56)$$

où σ_{zz} représente la composante du tenseur suivant l'axe z lorsque le champ B_0 est appliqué suivant z . Cette composante du tenseur est reliée aux valeurs principales du tenseur exprimé dans le référentiel propre (X, Y, Z) de l'interaction par la relation :

$$\sigma_{zz} = \sigma_{XX} \sin^2 \beta \cos^2 \alpha + \sigma_{YY} \sin^2 \beta \sin^2 \alpha + \sigma_{ZZ} \cos^2 \beta \quad (2.57)$$

Les valeurs principales du tenseur d'écran peuvent également être représentées par trois paramètres : un terme isotrope σ_{iso} , un terme anisotrope σ_{CSA} , et un paramètre d'asymétrie η_{CSA} . La convention de Haeberlen,¹⁹⁸ utilisée dans ce document est détaillée ci-dessous.

Le terme isotrope σ_{iso} est la moyenne des trois valeurs principales du tenseur :

$$\sigma_{iso} = \frac{1}{3}(\sigma_{XX} + \sigma_{YY} + \sigma_{ZZ}) \quad (2.58)$$

Les valeurs principales du tenseur sont ordonnées telles que :

$$|\sigma_{ZZ} - \sigma_{iso}| \geq |\sigma_{XX} - \sigma_{iso}| \geq |\sigma_{YY} - \sigma_{iso}| \quad (2.59)$$

L'anisotropie de l'écrantage est définie comme l'écart le plus grand à la valeur isotrope :

$$\sigma_{CSA} = \sigma_{ZZ} - \sigma_{iso} \quad (2.60)$$

L'asymétrie du tenseur est quantifiée par le paramètre η_{CSA} :

$$\eta_{CSA} = \frac{\sigma_{YY} - \sigma_{XX}}{\sigma_{ZZ} - \sigma_{iso}}, \quad \text{avec } 0 \leq \eta_{CSA} \leq 1 \quad (2.61)$$

Dans le cas d'une orientation quelconque du tenseur d'écran, l'Hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}_{CS}$ exprimé en fonction des trois paramètres introduits dans les relations (2.58), (2.60) et (2.61)

devient :

$$\hat{\mathcal{H}}_{CS} = -\hbar\gamma B_0 \left(\sigma_{iso} + \frac{\sigma_{CSA}}{2} [3\cos^2\beta - 1 - \eta \sin^2\beta \cos 2\alpha] \right) \hat{I}_z \quad (2.62)$$

La perturbation apportée par l'interaction de déplacement chimique aux niveaux d'énergie Zeeman, peut être exprimée en fréquence :

$$\omega_{CS}(\alpha, \beta) = -\omega_0 \left[\sigma_{iso} + \frac{1}{2} \sigma_{CSA} (3\cos^2\beta - 1 - \eta \sin^2\beta \cos 2\alpha) \right] \quad (2.63)$$

Il est important de remarquer que les termes isotrope et anisotrope de l'interaction sont directement proportionnels au champ appliqué B_0 . En conséquence, la différence de fréquence entre deux environnements distincts augmente, et les effets de l'anisotropie de déplacement chimique sont croissants lorsque l'intensité du champ appliqué B_0 augmente.

La fréquence de résonance effectivement observée est donc déplacée d'une faible quantité, appelée le déplacement chimique. Cette fréquence de résonance ω est la somme de la fréquence de Larmor (ω_0) et de la contribution de l'interaction de déplacement chimique :

$$\omega = \omega_0 + \omega_{CS}(\alpha, \beta) \quad (2.64)$$

La dépendance de la fréquence de résonance en fonction de l'orientation du tenseur par rapport au champ B_0 est illustrée par la *Figure 2-8* dans le cas d'un monocristal.

En pratique, pour permettre une comparaison des spectres obtenus sur des spectromètres opérant à différentes intensités de champ magnétique statique, on utilise une

échelle de déplacement chimique δ en partie par million (ppm), indépendante du champ B_0 . Ce déplacement chimique est mesuré par rapport à un signal de référence :

$$\delta_{iso} (ppm) = \frac{\omega_{iso} - \omega_{ref}}{\omega_{ref}} \cdot 10^6 = \frac{\sigma_{ref} - \sigma_{iso}}{1 - \sigma_{ref}} \cdot 10^6 \approx (\sigma_{ref} - \sigma_{iso}) \cdot 10^6 \quad (2.65)$$

$$\delta_{CSA} (ppm) = -\sigma_{CSA} \cdot 10^6 \quad (2.66)$$

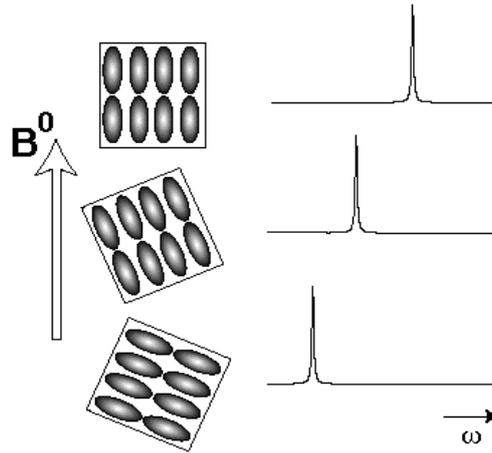


Figure 2-8 : illustration de la dépendance orientationnelle de la fréquence de résonance en fonction de l'orientation d'un monocristal par rapport au champ B_0 ; Figure extraite de la référence 195.

2.2.2. Interactions de couplage spin-spin indirect (ou couplage J)

L'interaction de couplage indirect spin-spin (ou couplage J) est une interaction qui s'établit via les électrons de liaison entre noyaux de spins non nul liés de façon covalente. L'Hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}_J$ correspondant à cette interaction est de la forme :

$$\hat{\mathcal{H}}_J = 2\pi \sum_{i < j} \hat{I}_i \cdot \mathbf{J}_{ij} \cdot \hat{I}_j \quad (2.67)$$

où \mathbf{J}_{ij} est un tenseur de second rang caractéristique du couplage indirect spin-spin entre les noyaux I_i et I_j .

Ce tenseur est composé d'une partie isotrope J_{ij}^{iso} et d'une partie anisotrope \mathbf{J}_{ij}^{aniso} , telle que :

$$\mathbf{J}_{ij} = J_{ij}^{iso} + \mathbf{J}_{ij}^{aniso} = J_{ij} \mathbf{1} + \mathbf{J}_{ij}^{aniso} \quad (2.68)$$

où J_{ij} est la constante de couplage indirect spin-spin, telle que $J_{ij} = \frac{1}{3} \text{Tr} \{ \mathbf{J}_{ij} \}$, et 1 est la matrice identité. La composante anisotrope \mathbf{J}_{ij}^{aniso} est de trace nulle.

Dans le cas de la RMN à champ fort, un traitement au premier ordre de la théorie des perturbations stationnaire conduit à l'Hamiltonien séculaire :

$$\hat{\mathcal{H}}_J = \sum_{i < j} 2\pi J_{ij} \hat{I}_i \cdot \hat{I}_j \quad (2.69)$$

La composante anisotrope du couplage J ne s'exprime que dans des cas particuliers (couplage fort, milieu anisotrope) et est difficile à mesurer indépendamment du couplage dipolaire car les deux Hamiltoniens sont de même forme.¹⁹⁹⁻²⁰²

Au contraire, la composante isotrope, aussi appelée couplage scalaire, est très utilisée en RMN puisqu'elle permet une mise en évidence directe des connectivités entre noyaux de spin non nul. Cependant, cette interaction étant très faible (généralement quelques Hertz à quelques centaines de Hertz), elle n'est souvent pas observée directement sur les raies de résonance d'échantillons solides puisque d'autres interactions plus importantes masquent cette information.

Dans le cas du soufre, les couplages scalaires mesurés et calculés étant extrêmement faibles (cf paragraphe 1.2), cette interaction ne sera pas exploitée dans la suite de ce travail.

2.2.3. Interactions de couplage spin-spin direct (ou couplage dipolaire)

L'interaction dipolaire est une interaction de couplage direct, à travers l'espace, entre les moments magnétiques de spin. Dans le cas d'un couplage dipolaire entre deux spins \vec{I} et \vec{S} , l'Hamiltonien de cette interaction est de la forme :

$$\hat{\mathcal{H}}_D = \sum \hat{I} \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{S} \quad (2.70)$$

Les éléments du tenseur $D_{\alpha\beta}$, où $\alpha, \beta = x, y, z$, sont définis tels que

$$D_{\alpha\beta} = \frac{\hbar \gamma_I \gamma_S}{r_{IS}^3} (\delta_{\alpha\beta} - 3e_\alpha e_\beta), \text{ avec } \delta_{\alpha\beta} \text{ le symbole de Kronecker, } r_{IS} \text{ la distance internucléaire,}$$

et e_α les composantes du vecteur unitaire colinéaire à \vec{r}_{IS} .

L'Hamiltonien d'interaction dipolaire entre deux noyaux I et S peut également s'écrire :

$$\hat{\mathcal{H}}_D = \frac{\mu_0}{4\pi} \hbar \gamma_I \gamma_S \left(\frac{\vec{I} \cdot \vec{S}}{r_{IS}^3} - 3 \frac{(\vec{I} \cdot \vec{r}_{IS})(\vec{S} \cdot \vec{r}_{IS})}{r_{IS}^5} \right) \quad (2.71)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_D = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\hbar \gamma_I \gamma_S}{r_{IS}^3} (A + B + C + D + E + F) \quad (2.72)$$

avec : $A = (1 - 3 \cos^2 \theta) \hat{I}_z \hat{S}_z$

$$B = -\frac{1}{4} (1 - 3 \cos^2 \theta) (\hat{I}_+ \hat{S}_- + \hat{I}_- \hat{S}_+)$$

$$C = -\frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta e^{-i\varphi} (\hat{I}_z \hat{S}_+ + \hat{I}_+ \hat{S}_z)$$

$$D = -\frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi} (\hat{I}_z \hat{S}_- + \hat{I}_- \hat{S}_z)$$

$$E = -\frac{3}{4} \sin^2 \theta e^{-2i\varphi} \hat{I}_+ \hat{S}_+$$

$$F = -\frac{3}{4} \sin^2 \theta e^{2i\varphi} \hat{I}_- \hat{S}_-$$

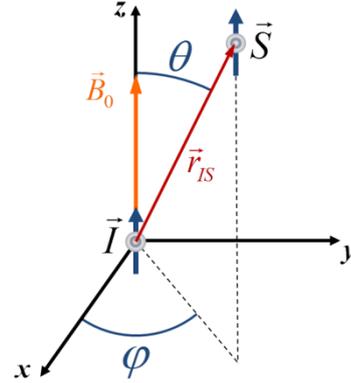


Figure 2-9 : Illustration schématique de l'orientation d'un vecteur internucléaire

\vec{r}_{IS} dans le repère du laboratoire

Dans le cas d'une interaction dipolaire hétéronucléaire, seul le terme A de l'alphabet dipolaire commute avec l'Hamiltonien Zeeman. L'Hamiltonien séculaire de l'interaction s'écrit donc :

$$\hat{\mathcal{H}}_D^{IS} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\hbar \gamma_I \gamma_S}{r_{IS}^3} (1 - 3 \cos^2 \theta) \hat{I}_z \hat{S}_z \quad (2.73)$$

Dans le cas d'une interaction dipolaire homonucléaire, les termes A et B de l'alphabet dipolaire commutent avec l'Hamiltonien Zeeman. L'Hamiltonien séculaire de l'interaction est :

$$\hat{\mathcal{H}}_D^{I_1 I_2} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_I^2 \hbar}{r_{IS}^3} (1 - 3 \cos^2 \theta) \left\{ \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} - \frac{1}{4} (\hat{I}_{1+} \hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-} \hat{I}_{2+}) \right\} \quad (2.74)$$

Cette interaction dont le tenseur est de trace nulle n'induit pas de déplacement des fréquences de résonance mais se manifeste en général par un élargissement homogène des raies de résonance en RMN du solide.

Les expressions ci-dessus montrent que l'intensité de cette interaction dépend de la distance entre les deux noyaux en interaction, ainsi que du produit de leur rapport gyromagnétique. Dans les travaux décrits ici, le faible rapport gyromagnétique du soufre-33 nous permet de négliger la contribution homonucléaire de cette interaction. Seule la contribution hétéronucléaire (en présence de protons par exemple) pourra affecter les raies de résonance du soufre-33.

2.2.4. Interaction quadripolaire électrique

Si les noyaux ne possèdent pas de moment dipolaire électrique et sont donc insensibles à un champ électrique homogène, la distribution de charge nucléaire non sphérique des noyaux dont le nombre quantique de spin est supérieur à $\frac{1}{2}$ leur confère un moment quadripolaire électrique, noté eQ . Celui-ci interagit avec les gradients de champ électrique créés par une distribution de charge non sphérique autour du noyau. Cette interaction de nature électrostatique entre le moment quadripolaire électrique nucléaire et les gradients de champ électrique est l'interaction quadripolaire. L'Hamiltonien caractéristique de cette interaction est de la forme :^{192,203-205}

$$\hat{\mathcal{H}}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \hat{I} \cdot V \cdot \hat{I} \quad (2.75)$$

où V est le tenseur de gradients de champ électrique. Chaque élément $V_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = x, y, z$) du tenseur est la dérivée seconde du potentiel électrique perçu par le noyau. Lorsqu'il est exprimé dans son système d'axes principaux, le tenseur de gradients de champ électrique est symétrique et de trace nulle :

$$V = \begin{pmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{pmatrix} \quad V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \text{ (équation de Laplace)} \quad (2.76)$$

Les valeurs principales de ce tenseur sont représentées par deux paramètres : la constante de couplage quadripolaire C_Q , et le paramètre d'asymétrie η_Q . La définition de ces paramètres est proposée ci-dessous.

Par convention, les valeurs principales du tenseur sont ordonnées telles que :

$$|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}| \quad (2.77)$$

$$C_Q = \frac{e^2 q Q}{h} \quad , \text{ avec } eq = |V_{zz}| \quad (2.78)$$

$$\eta_Q = \frac{V_{YY} - V_{XX}}{V_{ZZ}} \quad 0 \leq \eta_Q \leq 1 \quad (2.79)$$

Dans le référentiel propre de l'interaction (X, Y, Z), l'Hamiltonien d'interaction quadripolaire s'exprime par la relation :

$$\hat{\mathcal{H}}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left\{ 3I_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2) \right\} \quad (2.80)$$

Dans le cas de la RMN à champ fort en présence d'une interaction quadripolaire faible par rapport à l'interaction Zeeman, un développement au premier ordre de l'interaction dans le référentiel du laboratoire (x, y, z) conduit à l'Hamiltonien séculaire :

$$\hat{\mathcal{H}}_Q^{(1)} = \frac{e^2 q Q}{8I(2I-1)} (3I_z^2 - I(I+1)) \{ 3 \cos^2 \beta - 1 + \eta \sin^2 \beta \cos 2\alpha \} \quad (2.81)$$

L'approximation séculaire conduit à un déplacement de premier ordre des niveaux d'énergie Zeeman (valeurs propres de l'Hamiltonien $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_Q^{(1)}$). La fréquence caractéristique de la différence entre deux niveaux d'énergie Zeeman m et n est donc modifiée d'une quantité $\omega_{Q(m,n)}^{(1)}$ telle que :

$$\omega_{Q(m,n)}^{(1)} = \frac{\omega_Q}{4} (m^2 - n^2) \{ 3 \cos^2 \beta - 1 + \eta \sin^2 \beta \cos 2\alpha \} \quad (2.82)$$

$$\text{avec } \omega_Q = \frac{3C_Q}{2I(2I-1)}$$

Cette perturbation est illustrée par la *Figure 2-10* dans le cas d'un tenseur de gradients de champ électrique de symétrie axiale ($\eta_Q = 0$).

La transition centrale $+1/2 \leftrightarrow -1/2$ n'est pas affectée par l'interaction quadripolaire au premier ordre, alors que les transitions satellites $m \leftrightarrow m-1$ ($m \neq 1/2$) sont affectées et sont dépendantes de l'orientation du tenseur dans le repère du laboratoire via le terme $3 \cos^2 \beta - 1$.

Cependant, l'interaction quadripolaire est souvent si forte que les termes d'ordre supérieur de l'Hamiltonien quadripolaire doivent être pris en compte. Les effets de second ordre de l'interaction quadripolaire affectent toutes les transitions et sont décrits pour la transition centrale dans le cas statique par l'expression :

$$\omega_{Q(1/2,-1/2)}^{(2)} = -\frac{\omega_Q^2}{6\omega_0} \left\{ I(I+1) - \frac{3}{4} \right\} \{ A(\alpha, \eta) \cos^4 \beta + B(\alpha, \eta) \cos^2 \beta + C(\alpha, \eta) \} \quad (2.83)$$

avec

$$A = -\frac{27}{8} - \frac{9}{4}\eta \cos 2\alpha - \frac{3}{8}\eta^2 \cos^2 2\alpha$$

$$B = +\frac{15}{4} - \frac{1}{2}\eta^2 + 2\eta \cos 2\alpha + \frac{3}{4}\eta^2 \cos^2 2\alpha$$

$$C = -\frac{3}{8} + \frac{1}{3}\eta^2 + \frac{1}{4}\eta \cos 2\alpha - \frac{3}{8}\eta^2 \cos^2 2\alpha$$

Nous retiendrons que ces effets de second ordre de l'interaction quadripolaire sur les fréquences Zeeman sont inversement proportionnels au champ magnétique principal B_0 . Ceux-ci sont illustrés par la *Figure 2-10*, toujours dans le cas d'un tenseur de gradients de champ électrique de symétrie axiale ($\eta=0$).

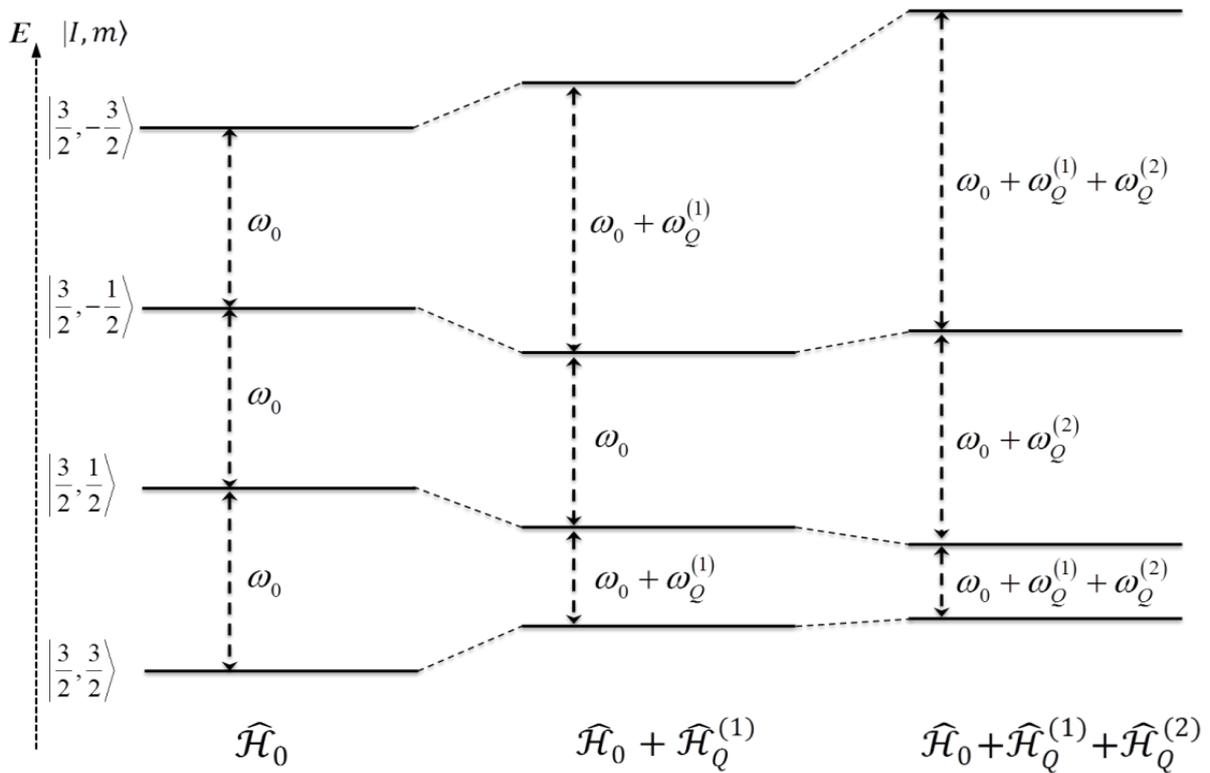


Figure 2-10 : Effets au premier et second ordre de l'interaction quadripolaire sur les niveaux d'énergie Zeeman (cas d'un tenseur de gradients de champ électrique de symétrie axiale)

Les effets de second ordre de l'interaction quadripolaire sur la fréquence Zeeman, décrits dans le cas statique par la relation (2.83), peuvent être décrits pour la transition centrale dans le cas d'une rotation à l'angle magique par l'expression suivante :

$$\omega_{Q(1/2,-1/2)}^{(2)MAS} = -\frac{\omega_Q^2}{6\omega_0} \left\{ I(I+1) - \frac{3}{4} \right\} \quad (2.84)$$

$$\left\{ A^{MAS}(\alpha, \eta) \cos^4 \beta + B^{MAS}(\alpha, \eta) \cos^2 \beta + C^{MAS}(\alpha, \eta) \right\}$$

avec

$$A^{MAS} = +\frac{21}{16} - \frac{7}{8} \eta \cos 2\alpha - \frac{7}{48} \eta^2 \cos^2 2\alpha$$

$$B^{MAS} = -\frac{9}{8} + \frac{1}{12} \eta^2 + \eta \cos 2\alpha - \frac{7}{24} \eta^2 \cos^2 2\alpha$$

$$C^{MAS} = +\frac{15}{16} - \frac{1}{8} \eta \cos 2\alpha + \frac{7}{48} \eta^2 \cos^2 2\alpha$$

Cette même expression peut également s'exprimer en fonction des polynômes de Legendre :

$$\omega_Q^{(2)} \propto \frac{(\omega_Q)^2}{\omega_0} \left[A + B P_2(\cos \beta) + C P_4(\cos \beta) \right] \quad (2.85)$$

où A représente le terme isotrope de l'interaction de second ordre, $B P_2(\cos \beta)$ et $C P_4(\cos \beta)$ représentent les termes anisotropes de rang 2 et 4 tels que :

$$P_2(\cos \beta) = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \beta - 1)$$

$$P_4(\cos \beta) = \frac{1}{8} (35 \cos^4 \beta - 30 \cos^2 \beta + 3)$$

2.3. Résonance Magnétique Nucléaire dans les solides

2.3.1. Spectres de poudre

Les interactions de déplacement chimique, de couplage dipolaire, et de couplage quadripolaire électrique énumérées au paragraphe précédent sont toutes dépendantes de l'orientation du système d'axes principaux de l'interaction par rapport au champ statique B_0 .

Dans le cas de monocristaux, la fréquence de résonance du noyau observé sera fonction de l'orientation Ω du monocristal par rapport au champ statique. Dans le cas de poudres, chaque cristallite peut adopter toutes les orientations possibles Ω avec la même probabilité. Chacun d'eux possède donc une fréquence de résonance qui lui est propre et qui dépend de son orientation dans le champ statique. La somme des contributions de chaque

crystallite conduit alors à des raies de résonances élargies qui rendent compte de la distribution d'orientation des cristallites de la poudre et de la composante anisotrope de l'interaction à l'origine de l'élargissement. La forme de la raie de résonance obtenue pour une poudre est gouvernée par la relation :

$$\bar{S}(\omega) = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^{\pi} d\beta \sin \beta \int_0^{2\pi} d\gamma S(\omega(\Omega)) \quad (2.86)$$

où les angles α , β et γ sont les angles définis par la *Figure 2-7*, et $S(\omega(\Omega))$ est le signal associé à un cristallite d'orientation Ω .

2.3.1.a. Effets d'une anisotropie de déplacement chimique

D'après la relation (2.63), la fréquence de résonance d'un noyau soumis à une interaction de déplacement chimique anisotrope est dépendante de l'orientation des axes principaux du tenseur par rapport au champ statique. La *Figure 2-11* montre un exemple de formes de raies de résonance attendues pour un spectre de poudre dominé par l'interaction de déplacement chimique anisotrope.

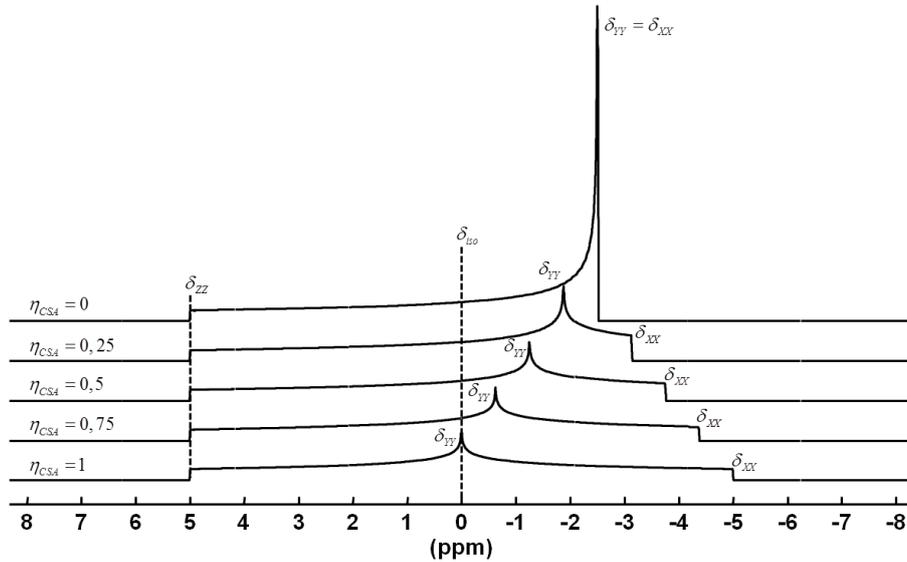


Figure 2-11 : Exemple de spectres de poudre simulés pour le proton à 17,6 T avec une anisotropie $\delta_{CSA} = 5$ ppm et $0 \leq \eta_{CSA} \leq 1$.

2.3.1.b. Effets d'un couplage quadripolaire

De même que pour le déplacement chimique, les relations (2.82) et (2.83) montrent que la fréquence de résonance d'un noyau soumis à une interaction quadripolaire de premier ou second ordre est dépendante de l'orientation du tenseur de gradients de champ électrique

par rapport au champ statique. La *Figure 2-12* illustre le spectre de poudre obtenu pour un noyau de spin $3/2$ avec un tenseur de gradients de champ électrique de symétrie axiale. Sur cette illustration, la constante de couplage quadripolaire à laquelle est soumis le noyau conduit à un élargissement quadripolaire de premier ordre n'affectant que les transitions satellites $m \leftrightarrow m-1$ ($m \neq 1/2$).

Lorsque l'interaction quadripolaire est forte, les effets de second ordre de cette interaction affectent toutes les transitions. Les raies de résonance associées aux transitions satellites sont alors souvent trop larges pour être excitées et observées correctement, et celle associée à la transition centrale $1/2 \leftrightarrow -1/2$ est affectée par des élargissements de second ordre. La *Figure 2-13* illustre les différentes formes de raies de second ordre rencontrées pour des spectres de poudre de la transition centrale dans le cas d'un noyau de spin $3/2$.

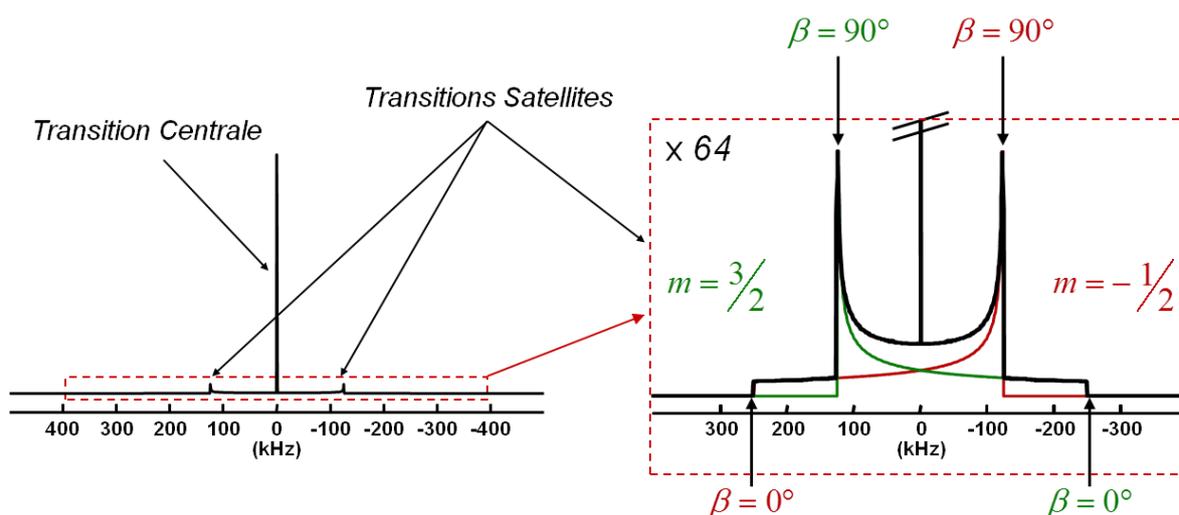
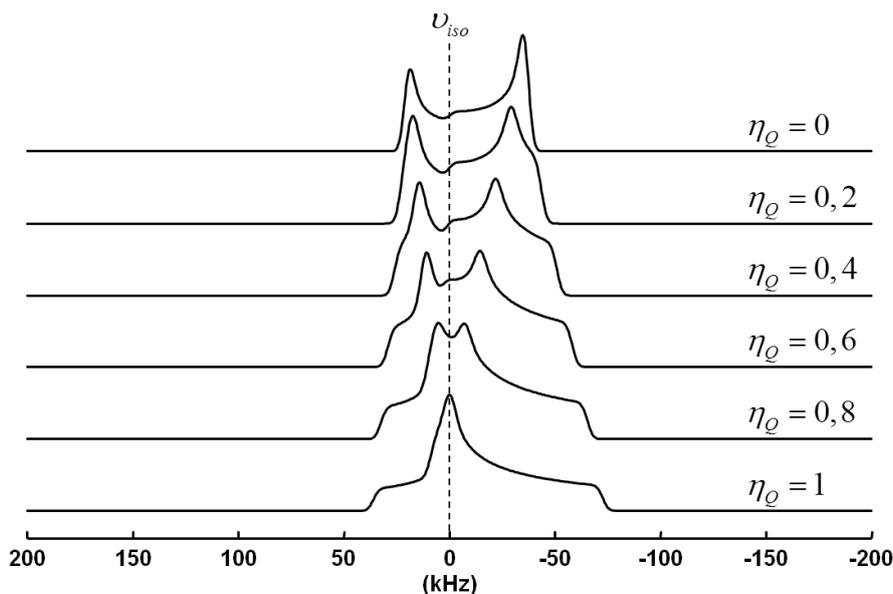


Figure 2-12 : Exemple de spectres de poudre simulés pour un noyau de spin $3/2$ avec un tenseur de symétrie axiale ($\eta=0$).

(Spectre RMN ^{33}S simulé à 17,6 T avec une constante de couplage quadripolaire $C_Q=500$ kHz)



*Figure 2-13 : Formes de raie quadripolaire de second ordre de la transition centrale d'un spin 3/2 pour différentes valeurs de η_Q ($\nu_{iso} = \omega_{iso}/2\pi$)
(Spectres RMN ^{33}S simulés avec $C_Q=5\text{ MHz}$)*

2.3.1.c. Interactions multiples

Lorsqu'un noyau est soumis simultanément à deux interactions anisotropes, la forme des raies de résonance d'un spectre de poudre est fortement influencée par l'orientation relative des deux tenseurs. Pour décrire l'orientation relative de deux tenseurs A et B, nous utilisons une rotation du référentiel propre du tenseur A qui permet d'exprimer les éléments de ce tenseur dans le référentiel propre du tenseur B. Cette rotation est définie par les angles d'Euler α , β et γ , et consiste en trois rotations successives autour des axes propres du tenseur A dans le sens trigonométrique positif : une rotation d'un angle α autour de l'axe Z_A , puis d'un angle β autour de l'axe Y_A' et d'un angle γ autour de l'axe Z_A'' . Nous avons adopté la convention utilisée par les programmes DmFit²⁰⁶ et SIMPSON²⁰⁷ pour lesquels le référentiel propre de l'interaction quadripolaire est choisi comme référentiel final de référence. Cette rotation (schématisée en *Figure 2-14*) exprime donc les éléments du tenseur de déplacement chimique dans le système d'axes propres de l'interaction quadripolaire. L'influence de l'orientation relative des tenseurs sur la forme de raie de résonance de la transition centrale d'un spectre de poudre est illustrée par la *Figure 2-15*.

Figure 2-14 : Représentation de l'orientation relative des axes principaux des tenseurs d'écran et de gradients de champ électrique.

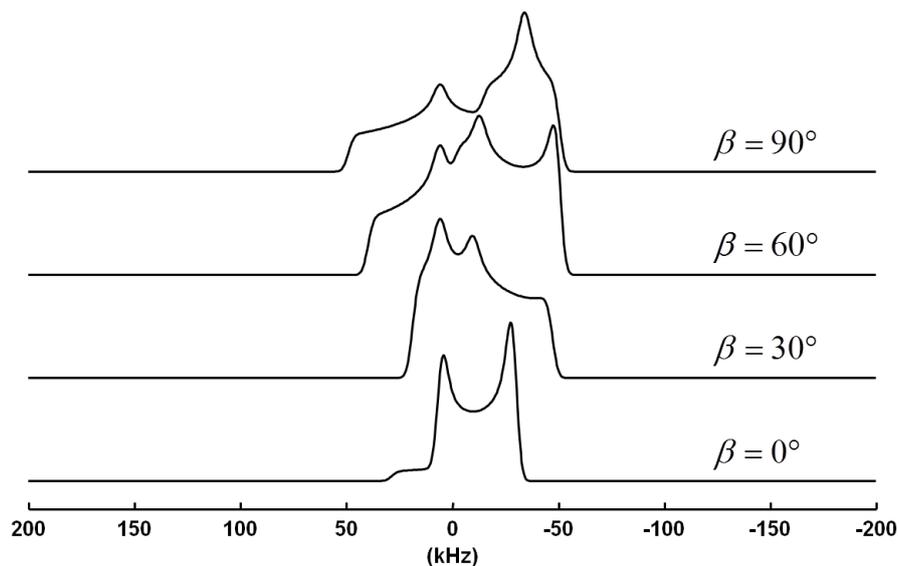
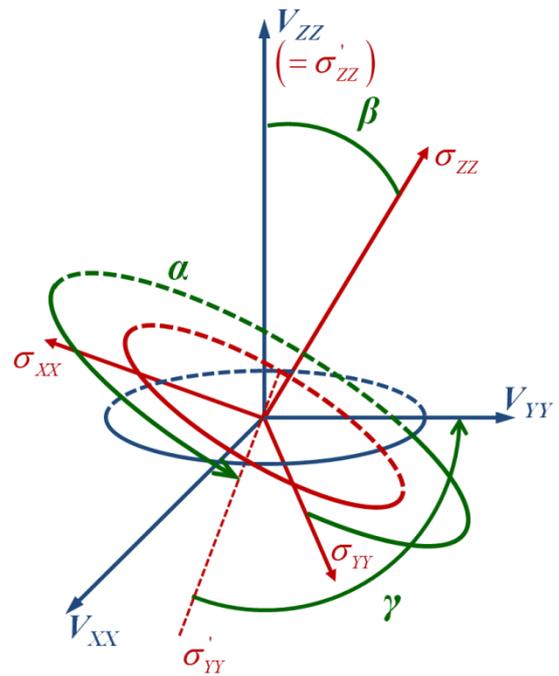


Figure 2-15 : Spectres de poudre de la transition centrale d'un noyau de spin 3/2 soumis simultanément à une anisotropie de déplacement chimique et une interaction de couplage quadripolaire, en fonction de l'orientation relative des deux tenseurs.

(Spectres RMN ^{33}S simulés à 17,6 T avec $C_Q=5$ MHz, $\eta_Q=0$, $\delta_{\text{CSA}}=500$ ppm et $\eta_{\text{CSA}}=0$)

2.3.2. RMN Haute Résolution

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que dans le cas de spectres de poudre, les interactions anisotropes dépendantes de l'orientation de leur tenseur par rapport au champ statique sont responsables d'un fort élargissement des raies de résonance. Lorsqu'il existe

plusieurs sites cristallographiques pour un même isotope, les raies de résonances élargies par les interactions anisotropes peuvent se superposer et compliquer l'analyse du spectre acquis. Des solutions pour annuler ou réduire ces élargissements ont été proposées et sont décrites dans les paragraphes suivants.

2.3.2.a. Rotation à l'angle magique

E.R. Andrew^{208,209} et I.J. Lowe²¹⁰ ont montré qu'une rotation de l'échantillon à une fréquence ω_R autour d'un axe incliné d'un angle β_R par rapport au champ magnétique rend l'orientation du tenseur de l'interaction considérée ou l'orientation des vecteurs internucléaires dépendantes du temps.

Dans le cas de l'interaction dipolaire, l'angle θ qui définit l'orientation du vecteur internucléaire par rapport au champ statique devient dépendant du temps, et le facteur $(1-3\cos^2\theta)$ des relations (2.73) et (2.74) est modulé par la rotation de l'échantillon. Le cosinus de l'angle θ peut être exprimé en fonction des angles β_R et β'_{ij} définis par la Figure

$$2-16 : \quad \cos\theta = \cos\beta_R \cos\beta'_{ij} + \sin\beta_R \sin\beta'_{ij} \cos(\omega_R t + \varphi) \quad (2.87)$$

L'Hamiltonien dipolaire hétéronucléaire de la relation (2.73) devient alors :

$$\hat{\mathcal{H}}_D^{IS}(t) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\hbar\gamma_I\gamma_S}{r_{IS}^3} \hat{I}_z \hat{S}_z \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2}(3\cos^2\beta_R - 1)(3\cos^2\beta'_{ij} - 1) \\ + \frac{3}{2} \sin 2\beta_R \sin 2\beta'_{ij} \cos(\omega_R t + \varphi) \\ + \frac{3}{2} \sin^2\beta_R \sin^2\beta'_{ij} \cos 2(\omega_R t + \varphi) \end{array} \right\} \quad (2.88)$$

Le premier terme de la parenthèse est fixe et agit comme un facteur d'échelle sur l'Hamiltonien, alors que les deux autres termes sont périodiques en ω_R et $2\omega_R$.

L'Hamiltonien moyen sur une période de rotation est donc :

$$\overline{\hat{\mathcal{H}}_D^{IS}}(t) = \frac{1}{2}(3\cos^2\beta_R - 1) \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\hbar\gamma_I\gamma_S}{r_{IS}^3} \hat{I}_z \hat{S}_z (3\cos^2\beta'_{ij} - 1) \quad (2.89)$$

Dans le cas particulier où l'angle β_R est fixé de façon à annuler le terme $(3\cos^2\beta_R - 1)$, l'interaction dipolaire est moyennée à zéro sur une période de rotation si la fréquence de rotation est supérieure à la largeur de raie induite par ces interactions sur un spectre statique. Les termes périodiques en ω_R et $2\omega_R$ sont à l'origine des bandes de rotations. Cet angle particulier est appelé l'angle magique et vaut $\beta_m = 54.74^\circ$.

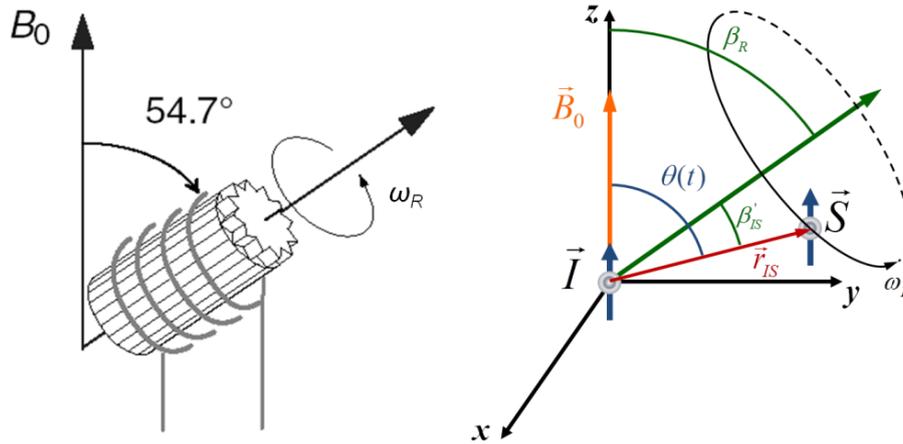


Figure 2-16 : Représentation d'un rotor en rotation à l'angle magique et des angles $\theta(t)$, β_R et β'_{ij} dans le cas d'une interaction dipolaire entre deux noyaux de spin I et S .

Dans le cas de l'interaction de déplacement chimique, le terme σ_{zz} de l'Hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}_{CS}$ (2.56) est moyenné sur une période de rotation de sorte que :

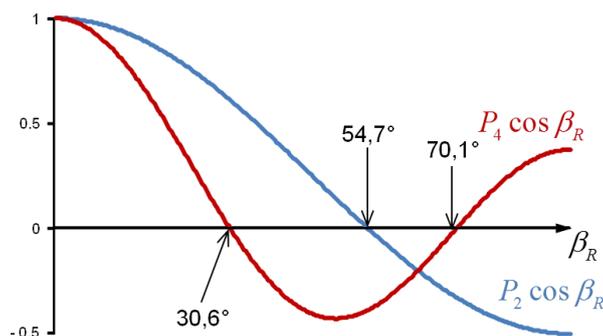
$$\bar{\sigma}_{zz} = \sigma_{iso} + \frac{1}{2} \left(3 \cos^2 \beta_R - 1 \right) \frac{\sigma_{CSA}}{2} \left(3 \cos^2 \beta - 1 - \eta \sin^2 \beta \cos 2\alpha \right) \quad (2.90)$$

où les angles α et β représentent les angles d'Euler permettant de passer du référentiel de l'interaction au référentiel du rotor.

Avec un angle $\beta_R = \beta_m$, $\bar{\sigma}_{zz}$ est réduit à sa valeur isotrope si la fréquence de rotation est suffisante. L'Hamiltonien moyen sur une période de rotation devient alors :

$$\bar{\hat{\mathcal{H}}}_{CS} = -\hbar \gamma B_0 \sigma_{iso} \hat{I}_z \quad (2.91)$$

Le premier ordre de l'interaction quadripolaire dépend d'un tenseur de trace nulle. Comme l'interaction dipolaire, le premier ordre de cette interaction peut être moyenné à zéro si la fréquence de rotation est suffisante. En outre, les termes de second ordre de l'interaction quadripolaire sont dépendants des polynômes de Legendre de degré 2 et 4. Comme le montre le *Graphique 2-1*, ces deux polynômes n'admettent pas d'angle β_R commun permettant de les annuler. Une rotation rapide de l'échantillon autour de l'angle magique ne permet d'annuler que le polynôme de degré 2, et la raie de résonance conserve un élargissement induit par le polynôme de degré 4 non moyenné, proportionnel à $P_4 \cos \beta_m = -0,39$. La *Figure 2-17* illustre l'effet de la rotation à l'angle magique à vitesse infinie sur les spectres de poudre de la transition centrale qui avaient été présentées sur la *Figure 2-13*.



Graphique 2-1 : Evolution des polynômes de Legendre P_2 et P_4 en fonction de l'angle β_R

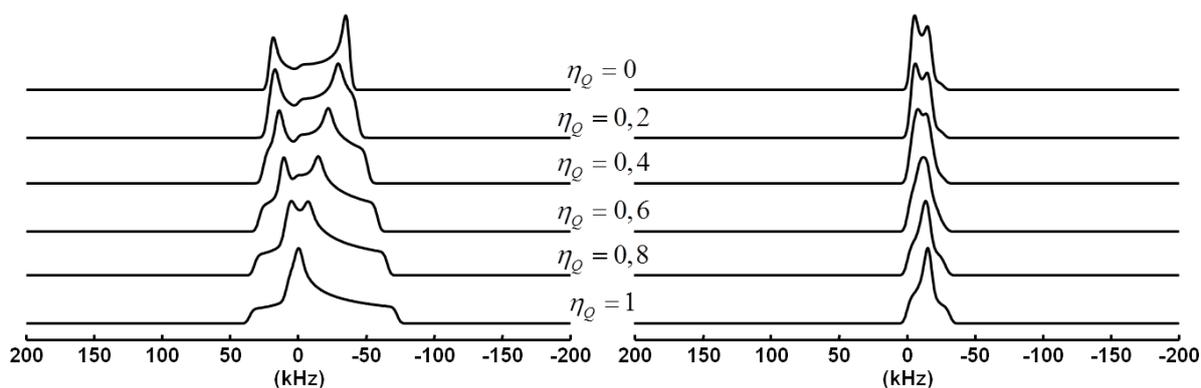


Figure 2-17 : Spectres de poudre en statique (à gauche) et MAS à vitesse infinie (à droite) de la transition centrale d'un spin $3/2$ pour différentes valeurs de η_Q .

(Spectres RMN ^{33}S simulés avec $C_Q=5\text{ MHz}$)

En pratique, la fréquence de rotation est physiquement limitée par la taille du rotor utilisé (de 7 kHz au maximum pour un diamètre de rotor de 7 mm jusqu'à plus de 100 kHz pour des rotors de diamètre inférieur à 1,3 mm), et ne permet pas toujours d'annuler complètement l'effet des couplages dipolaires ou quadripolaires qui peuvent être respectivement de l'ordre de plusieurs dizaines de kHz et de plusieurs MHz. De même, l'anisotropie de déplacement chimique étant directement proportionnelle au champ statique B_0 , elle devient de plus en plus difficile à moyenner par rotation à l'angle magique avec l'augmentation de l'intensité des champs magnétiques. Les interactions résiduelles se manifestent par l'apparition de bandes de rotation de part et d'autre de la raie principale, à des fréquences multiples de la fréquence de rotation.

2.3.2.b. Haute résolution des noyaux quadripolaires

Du fait que des spectres de haute résolution ne peuvent être obtenus par rotation à l'angle magique pour des noyaux quadripolaires de spin demi-entier affectés par des

élargissements de second ordre, différentes méthodes ont été proposées dans le but d'obtenir une meilleure résolution.

Les méthodes de Double Rotation (DOR)^{211,212} ou Dynamic-Angle Spinning (DAS)²¹³ permettent de faire tourner l'échantillon autour de deux angles de rotation différents, soit simultanément (DOR), soit alternativement (DAS), et d'obtenir des spectres haute résolution de noyaux quadripolaires de spin demi-entier. Ces deux méthodes nécessitent cependant un dispositif expérimental complexe et sont limitées à de faibles fréquences de rotation.

La méthode de haute résolution la plus utilisée pour des noyaux quadripolaires demi-entiers est la méthode *Multiple Quantum Magic Angle Spinning* (MQMAS).^{214,215} Cette méthode à deux dimensions exploite le fait que des transitions multi-quanta symétriques $m \leftrightarrow -m$ ne sont pas soumises aux élargissements de premier ordre, comme illustré par la relation (2.82), et ne sont affectées que par un élargissement de second ordre proportionnel à l'élargissement de second ordre de la transition centrale. L'expérience consiste alors à acquérir l'évolution de cohérences multi-quanta symétriques (3Q, 5Q, 7Q, ou 9 Quanta) dans une première dimension, qui est corrélée à l'évolution de la cohérence 1 quantum de la transition centrale sous rotation à l'angle magique. Il en résulte une auto-corrélation pour chaque site dont la pente dépend du facteur de proportionnalité entre les élargissements de second ordre de la transition centrale et les élargissements de second ordre de la transition multi quanta observée. Ce facteur de proportionnalité dépend de la transition observée et du nombre de spin du noyau.²¹⁶ Une opération de cisaillement sur la carte à deux dimensions acquise permet d'obtenir une carte de corrélation entre une dimension isotrope et la dimension simple quantum anisotrope de la transition centrale. La principale difficulté de cette expérience réside dans l'excitation des cohérences multi-quanta qui demande des champs radiofréquences relativement forts et difficiles à obtenir pour des noyaux de basse fréquence comme le soufre-33.

Une expérience similaire, *Satellite Transitions Magic Angle Spinning* (STMAS),²¹⁷ permet également d'obtenir une corrélation entre une dimension isotrope et la dimension simple quantum anisotrope de la transition centrale. Celle-ci exploite le fait que les élargissements de premier ordre des transitions satellites sont moyennées par la rotation à l'angle magique, et que les élargissements de second ordre sont également proportionnels à ceux de la transition centrale. L'expérience à deux dimensions consiste alors à corréler l'évolution d'une cohérence un quantum des transitions satellites à l'évolution de la cohérence un quantum de la transition centrale. De la même manière que pour l'expérience MQMAS, une carte à deux dimensions montrant pour chaque site une auto-corrélation avec une pente

dépendante du facteur de proportionnalité entre les élargissements de second ordre des transitions satellites et ceux de la transition centrale est obtenue. La principale difficulté de cette expérience réside dans le fait que les élargissements de premier ordre des transitions satellites doivent être parfaitement moyennés, ce qui implique un réglage très rigoureux de l'angle magique. D'autre part, il est nécessaire de pouvoir acquérir le peigne de bande de rotation des transitions satellites, ce qui demande des couplages quadripolaires raisonnables et un bon niveau de sensibilité.

2.3.3. Nutation des noyaux quadripolaires

Nous avons vu dans le paragraphe 2.3.1.b que dans le cas de spectres de poudre, si l'interaction quadripolaire est forte, les raies de résonance associées aux transitions satellites peuvent être si larges qu'elles sont difficiles à exciter de façon uniforme.

De plus, en présence d'une interaction quadripolaire forte, l'impulsion radiofréquence (dont la fréquence est généralement de l'ordre de plusieurs dizaines à quelques centaines de kHz) ne peut plus être considérée comme l'interaction dominante. L'interaction quadripolaire ne peut plus être négligée pendant la durée de l'impulsion, et dans ce cas, les noyaux quadripolaires présentent une réponse particulière à l'impulsion qui dépend du rapport ω_Q/ω_I .^{218,219} La Figure 2-18 présente les courbes de nutation de la transition centrale d'un noyau de spin $I=3/2$ pour différentes valeurs du rapport ω_Q/ω_I .

Ces courbes de nutation de la transition centrale permettent de distinguer deux cas limites. Le premier cas limite est celui où $\omega_Q \ll \omega_I$. Dans de telles conditions, l'interaction quadripolaire peut être négligée pendant la durée de l'impulsion, et la réponse à l'impulsion est équivalente à une rotation dans l'espace des spins telle que décrite dans le paragraphe 2.1.2.b(iv). L'impulsion est dite *non sélective* (ou *impulsion liquide*), et permet si elle est suffisamment courte d'exciter toutes les transitions.

Le second cas limite est celui où $\omega_Q \gg \omega_I$. Dans ces conditions, l'impulsion est dite *sélective de la transition centrale*, et celle-ci peut être manipulée comme *un spin 1/2 fictif* : l'intensité du signal de la transition centrale suit la relation :

$$I_{\text{Transition Centrale}} = \sin \left\{ (I + 1/2) \omega_1 t_p \right\} \quad (2.92)$$

et sa fréquence de nutation est $(I + 1/2)\omega_1$, soit $2\omega_1$ dans le cas d'un noyau de spin $3/2$. En présence d'une interaction quadripolaire forte devant l'amplitude de l'impulsion, la fréquence de nutation est donc deux fois supérieure pour un noyau de spin $I=3/2$ dans un solide par

rapport à la fréquence de nutation du même noyau dans un liquide, où l'interaction quadripolaire est moyennée à zéro par la fluctuation rapide de l'orientation du tenseur de gradients de champ électrique. La durée de l'impulsion permettant une perturbation maximale dans un solide avec une interaction quadripolaire forte par rapport au champ radiofréquence sera donc :

$$t_{90}(\text{solide}) = \frac{t_{90}(\text{liquide})}{I+1/2} \quad (2.93)$$

où $t_{90}(\text{liquide})$ est la durée d'impulsion permettant un basculement de l'aimantation de 90° , mesurée pour un composé liquide ou en solution.

Dans le régime intermédiaire à ces deux cas limites, l'évolution de l'intensité de la transition centrale en fonction de la durée d'impulsion est apériodique. Ce régime permet notamment l'excitation des transitions Multi-Quanta.

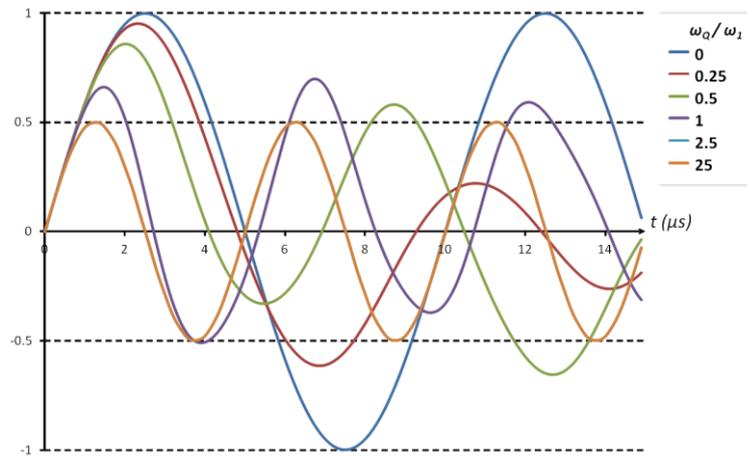


Figure 2-18 : Intensité de la transition centrale d'un noyau de spin $I=3/2$ en fonction de la durée d'impulsion pour différents rapports ω_Q/ω_1

Lorsque les signaux de plusieurs sites de fréquences quadripolaires différentes doivent être excités de façon uniforme et quantitative, seules des durées d'impulsions courtes, telles que $\sin\{(I+1/2)\omega_1 t_p\} = (I+1/2)\omega_1 t_p$, permettent d'obtenir une intensité de signal indépendante de la fréquence quadripolaire. On admet qu'une information quantitative est obtenue lorsque la durée d'impulsion est telle que :

$$t_p < \frac{\pi}{2(2I+1)} \quad (2.94)$$

Du fait de ces faibles durées d'impulsions nécessaires à l'obtention d'une information quantitative, une faible quantité d'aimantation est manipulée à chaque accumulation.

CHAPITRE 3 :

Méthodes d'acquisition pour l'observation du Soufre-33

Comme il a été montré dans le paragraphe 1.2, le seul isotope du soufre observable en RMN a pour particularités d'avoir une faible abondance naturelle, un faible rapport gyromagnétique, et un nombre quantique de spin de $3/2$ associé à un moment quadripolaire électrique relativement fort. Les propriétés intrinsèques de cet isotope conduisent donc à une très faible sensibilité en RMN, exacerbée par la distribution en fréquence des signaux de résonance, induite par des interactions quadripolaires fortes lorsque l'environnement électronique n'est pas de symétrie sphérique.

Pour palier à la faible sensibilité de l'isotope, nous utilisons des hauts champs magnétiques puisque l'aimantation macroscopique est directement proportionnelle à l'intensité du champ magnétique statique (cf relation (2.5)), et dans la mesure du possible, de gros volumes d'échantillon. Ces hauts champs magnétiques permettent également de limiter les élargissements quadripolaires de second ordre qui sont inversement proportionnels au champ statique, comme le montre la relation (2.83).

Cependant, même avec l'utilisation de hauts et très hauts champs magnétiques (jusqu'à 20,0 T), les effets d'« *acoustic ringing* » sont toujours observés, la sensibilité de l'isotope est encore faible et les élargissements quadripolaires de second ordre toujours très

conséquents. Ainsi, l'utilisation de hauts champs magnétiques et de gros volumes d'échantillons n'est pas suffisante pour acquérir des spectres de soufre-33 en abondance naturelle dans des temps d'expériences raisonnables et sans distorsions induites par les effets d'« *acoustic ringing* ».

Lors de cette étude, nous nous sommes limités dans de nombreux cas à l'observation de la transition centrale, via l'utilisation d'impulsions sélectives de cette transition, comme décrit au paragraphe 2.3.3. De plus, des méthodes d'acquisitions adaptées à l'observation de cet isotope, destinées à éliminer les effets d'« *acoustic ringing* », accroître la sensibilité et acquérir des raies de résonances larges, ont dû être utilisées. Nous proposons dans les paragraphes suivants une description des méthodes d'acquisition utilisées dans ce travail.

3.1. Echo de Hahn

En présence d'interactions fortes, les élargissements inhomogènes sont forts et la décroissance du signal de précession libre (défocalisation), évoquée au paragraphe 2.1.2.b(v), est donc rapide. Or, les impulsions radiofréquence et l'enregistrement du signal de précession libre étant assurés par une même bobine, l'acquisition du signal est impossible aussitôt après l'impulsion. Un délai de quelques μs , noté « *temps mort* » sur la *Figure 2-5*, est nécessaire entre la fin de l'impulsion et le début d'enregistrement du signal. Pendant ce délai, l'aimantation transversale décroît et une partie du signal est perdue. Cette perte de signal induit des distorsions importantes du spectre lorsque les raies sont larges (défocalisation de l'aimantation transversale rapide). Dans le cas de très forts élargissements, la totalité du signal peut avoir défocalisé pendant le temps mort.

La technique d'écho de Hahn,²²⁰ dont la séquence d'impulsion est présentée en *Figure 3-1*, permet d'éviter cette perte de signal en refocalisant les inhomogénéités du champ magnétique et les interactions linéaires par rapport à l'opérateur de spin I_z . L'origine temporelle du signal est alors décalée vers les temps positifs.^{162,221} Une analyse de l'opérateur densité d'un spin I sous évolution libre avec un offset Ω (exprimé en $rad.s^{-1}$) est proposée ci-dessous et permet de démontrer le décalage de l'origine temporelle du signal sans modification de celui-ci. Chaque étape de la séquence d'impulsion est repérée par un chiffre entre parenthèse indiqué avec la matrice densité et sur la *Figure 3-1*.

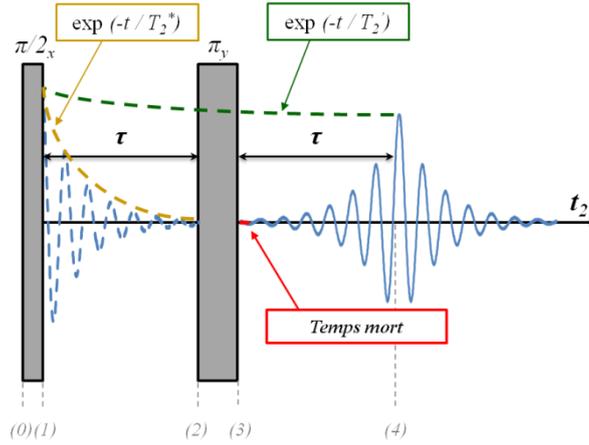


Figure 3-1 : Séquence d'impulsion d'Echo de Hahn

Le système à l'équilibre, subit une impulsion radiofréquence de durée t_p telle que $\omega_1 t_p = \pi/2$ orientée suivant l'axe x , et permet de convertir la population \hat{I}_z en cohérence un quantum $-\hat{I}_y$:

$$\rho(0) = \hat{I}_z \xrightarrow{\frac{\pi}{2}\hat{I}_x} \rho(1) = -\hat{I}_y$$

$\rho(1)$ évolue ensuite sous l'effet d'offset pendant une durée τ :

$$\rho(1) = -\hat{I}_y \xrightarrow{\Omega\tau\hat{I}_z} \rho(2) = -\cos(\Omega\tau)\hat{I}_y + \sin(\Omega\tau)\hat{I}_x$$

$\rho(2)$ subit ensuite l'effet d'une impulsion π suivant l'axe y :

$$\rho(2) = -\cos(\Omega\tau)\hat{I}_y + \sin(\Omega\tau)\hat{I}_x \xrightarrow{\pi\hat{I}_y} \rho(3) = -\cos(\Omega\tau)\hat{I}_y - \sin(\Omega\tau)\hat{I}_x$$

Puis $\rho(3)$ subit à nouveau l'effet d'offset pendant une durée τ :

$$\rho(3) = -\cos(\Omega\tau)\hat{I}_y - \sin(\Omega\tau)\hat{I}_x \xrightarrow{\Omega\tau\hat{I}_z} \rho(4)$$

où $\rho(4)$ vaut :

$$\begin{aligned} \rho(4) &= -\cos(\Omega\tau)\cos(\Omega\tau)\hat{I}_y + \cos(\Omega\tau)\sin(\Omega\tau)\hat{I}_x \\ &\quad -\sin(\Omega\tau)\cos(\Omega\tau)\hat{I}_x - \sin(\Omega\tau)\sin(\Omega\tau)\hat{I}_y \end{aligned}$$

$$\rho(4) = -\{\cos^2(\Omega\tau) + \sin^2(\Omega\tau)\}\hat{I}_y + \{\cos(\Omega\tau)\sin(\Omega\tau) - \cos(\Omega\tau)\sin(\Omega\tau)\}\hat{I}_x$$

$$\rho(4) = -\hat{I}_y$$

L'état de l'aimantation après le second délai τ (point (4)), représenté par l'opérateur densité $\rho(4) = -\hat{I}_y$, est identique à l'état de l'aimantation après l'impulsion $\pi/2$ (point (1)),

représenté par l'opérateur densité $\rho(1) = -\hat{I}_y$. L'évolution sous effet d'offset a été refocalisée, et la réapparition du signal est appelé *écho de spin*. On peut alors s'affranchir du temps mort en commençant l'acquisition à la fin du second délai τ (point (4)). Une transformée de Fourier du signal acquis à partir de cette origine de temps (le demi-écho dans ce cas) permet de s'affranchir de la correction de phase de premier ordre, nécessaire lorsque le signal est acquis après le temps mort dans une expérience à simple impulsion.

La démonstration faite ci-dessus est applicable pour les inhomogénéités de champ et pour toutes les interactions linéaires par rapport à l'opérateur de spin \hat{I}_z : le déplacement chimique, l'interaction dipolaire hétéronucléaire, et le second ordre de l'interaction quadripolaire. Toutes ces interactions sont refocalisées par un écho de Hahn. En revanche, le couplage quadripolaire de premier ordre et l'interaction dipolaire homonucléaire, qui sont bilinéaires en \hat{I}_z , ne sont pas refocalisés par un écho de Hahn.

L'analyse proposée ci-dessus néglige les effets de relaxation, comme c'était le cas au paragraphe 2.1.2.b(iv). Pendant les deux délais τ , l'aimantation transversale relaxe, mais avec une constante de temps T_2' et non plus T_2^* , car les inhomogénéités du champ magnétique et les interactions linéaires ont été refocalisées. L'amplitude de l'aimantation au début de l'acquisition est donc :

$$M_{2\tau} = M_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2'}\right) \quad (3.1)$$

où M_0 représente l'amplitude de l'aimantation à l'équilibre.

Il est également possible de débiter l'acquisition après l'impulsion π (au point (3)) et d'acquérir ainsi l'écho entier. Cette méthode permet un gain en sensibilité d'un facteur $\sqrt{2}$ par rapport à une acquisition simple impulsion si $T_2' \gg 2\tau$, de telle sorte que l'amplitude de signal $M_{2\tau}$ après les deux délais τ soit comparable à l'amplitude M_0 . De plus, l'acquisition d'un écho complet permet d'obtenir un spectre en mode d'absorption pur sans distorsion.

En combinaison avec la rotation à l'angle magique, l'acquisition d'un écho de Hahn nécessite une synchronisation de la durée τ avec la fréquence de rotation. La durée de ce délai τ doit être un multiple de la période de rotation :

$$\tau = n \times \frac{1}{\nu_R}$$

3.2. Gains en sensibilité

L'utilisation de hauts champs magnétiques et de gros volumes d'échantillons étant souvent insuffisants pour acquérir des spectres de soufre-33 en abondance naturelle dans des temps d'expériences raisonnables, nous devons avoir recours à des méthodes d'acquisition spécifiques, dont le but est d'augmenter la sensibilité. La première méthode utilisée consiste à acquérir un train d'écho. La seconde est spécifique aux noyaux quadripolaires de spin demi-entier et consiste à manipuler les populations des transitions satellites afin d'accroître la polarisation sur la transition centrale. Le principe de ces deux méthodes est exposé ci-dessous, alors qu'une méthode de gain en sensibilité dédiée aux composés hydrogénés sera présentée au paragraphe 3.3.1 (page 91).

3.2.1. Acquisition de trains d'échos

Dès 1970, A. Allerhand et D. W. Cochran ont montré que dans le cas où le temps de défocalisation T_2^* est court par rapport au temps de relaxation longitudinale T_1 , l'acquisition d'un train d'échos est plus avantageuse que l'accumulation répétée du signal après une simple impulsion, et peut conduire à des gains de sensibilité appréciables lors de l'étude de noyaux de faible sensibilité, comme le carbone-13.²²² Ce type d'acquisition dont la transformée de Fourier donne lieu à un spectre de *spikelet* a également été utilisé pour différencier les élargissements homogènes et inhomogènes.²²³

L'expérience reprend le principe de l'expérience de Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG),^{224,225} qui consiste à acquérir une série d'échos de spin avec pour but initial de mesurer les temps de relaxation T_2 en s'affranchissant des effets de diffusion dans les liquides. Cette séquence d'impulsion CPMG est constituée d'un train d'impulsions π de refocalisation. Comme les couplages homonucléaires ne sont pas refocalisés par ces impulsions π , la séquence CPMG a aussi été rapidement employée pour mettre en évidence les couplages J homonucléaire dans les liquides.²²⁶⁻²²⁹

Du fait que l'acquisition d'un écho entier permet d'augmenter la sensibilité d'un facteur $\sqrt{2}$, la séquence CPMG peut également être utilisée dans le but d'augmenter la sensibilité. L'acquisition de N échos successifs permet d'augmenter la sensibilité d'un facteur $\sqrt{2N}$ par rapport à une expérience simple impulsion, si on néglige les effets de relaxation. Le

nombre N d'échos qu'il est possible d'acquérir dépend du rapport des constantes de temps T_2^* et T_2' .

L'application de cette séquence aux noyaux quadripolaires a été baptisée *Quadrupolar-CPMG* (QCPMG).²³⁰ Dans le cas des noyaux quadripolaires de spin demi-entier, cette technique utilise des impulsions sélectives de la transition centrale permettant d'acquérir un train d'écho.^{161,231} Dans cette expérience, les interactions de déplacement chimique, de couplage dipolaire hétéronucléaire et de couplage quadripolaire de second ordre sont refocalisées à chaque écho. En revanche, les interactions spin-spin homonucléaire directe (couplage dipolaire) et indirecte (couplage J) ne sont pas refocalisées et peuvent donner lieu à une modulation du train d'écho.^{226,227} Le gain en sensibilité obtenu dépendra des phénomènes de relaxation transverse (T_2') affectant l'intensité de chaque écho.

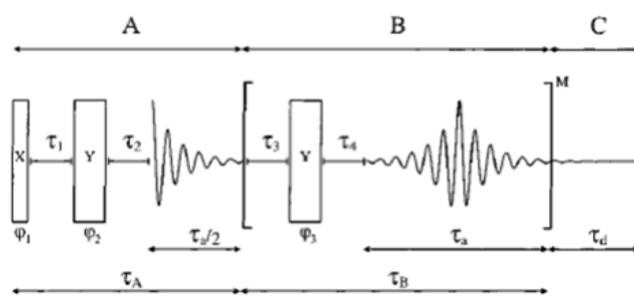


Figure 3-2 : Séquence d'impulsion QCPMG telle que proposée par F. H. Larsen et al. (Figure extraite de la référence 161)

La séquence d'impulsion utilisée par Larsen et al.,¹⁶¹ présentée en *Figure 3-2*, propose l'utilisation de différents délais inter-pulse et un début d'acquisition à partir du premier demi-écho. Les délais τ_1 et τ_2 différenciés du délai $\tau_a/2$ permettent de créer le premier écho dans un temps très court, ce qui peut être utile dans le cas où le temps de relaxation T_2' ne serait pas très long. Les délais τ_3 et τ_4 sont nécessaires au blanking de l'acquisition pendant l'impulsion π . Un cycle de phase en 8 étapes, dans lequel les phases des impulsions π de refocalisation sont alternées de 180° et décalée de $\pm 90^\circ$ par rapport à la phase de la première impulsion d'excitation $\pi/2$, est utilisé pour compenser les imperfections des impulsions π .

La transformée de Fourier du train d'échos obtenu est un spectre sous forme de peigne de raies fines dont la largeur est caractéristique des élargissements homogènes, et dont l'espacement en Hz entre deux raies fines consécutives est $1/\tau_B$. L'enveloppe formée par l'ensemble des raies du peigne est caractéristique des élargissements inhomogènes et décrit la

forme de la raie de résonance du spectre de poudre. Cependant, lorsque le signal défocalise rapidement (lorsque T_2^* est faible), le délai τ_B permettant d'enregistrer le plus grand nombre d'échos (et donc d'accroître au maximum le rapport signal sur bruit) conduit à un espacement entre les raies fines qui ne permet pas de décrire correctement la forme de raie du spectre de poudre. Nous préférons donc le plus souvent sommer les échos du train d'échos, puisque la transformée de Fourier de cette somme conduit à un spectre qui reproduit exactement la forme de la raie obtenue classiquement dans une expérience d'écho de Hahn ou une expérience à simple impulsion.²³² Afin de sommer des échos entiers, nous préférons également utiliser des délais τ identiques et débiter l'acquisition par un écho entier comme l'illustre la *Figure 3-3*. Une publication récente préconise également de débiter l'acquisition du train d'écho par un écho entier,²³³ et plusieurs publications préconisent d'exploiter le spectre issu de la somme des échos plutôt que le spectre de spikelet.^{233,234}

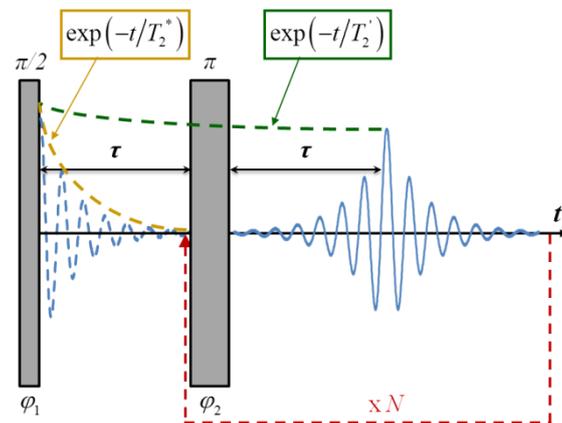


Figure 3-3 : Séquence d'impulsion QCPMG utilisée

Lorsque le temps de défocalisation T_2^* est court et le temps de perte de cohérence T_2' est long, le gain en sensibilité apporté par l'acquisition d'un train d'échos peut être conséquent du fait du grand nombre d'échos acquis. Ce gain en sensibilité est illustré par la *Figure 3-4*, où l'acquisition d'un train de 600 échos pour le sulfate de potassium conduit à un gain en rapport signal/bruit d'un facteur environ égal à 14 par rapport à la transformée de Fourier du premier écho. Ce gain en sensibilité est indispensable à l'acquisition dans des temps d'expériences raisonnables de spectres RMN du soufre-33 en abondance naturelle de composés dont l'interaction quadripolaire est forte.

Comme pour l'écho de Hahn, la combinaison de la rotation à l'angle magique avec l'acquisition par QCPMG nécessite une synchronisation de la durée entre les impulsions de

refocalisation avec la période de rotation. La durée du délai τ doit donc être un multiple de la période de rotation.

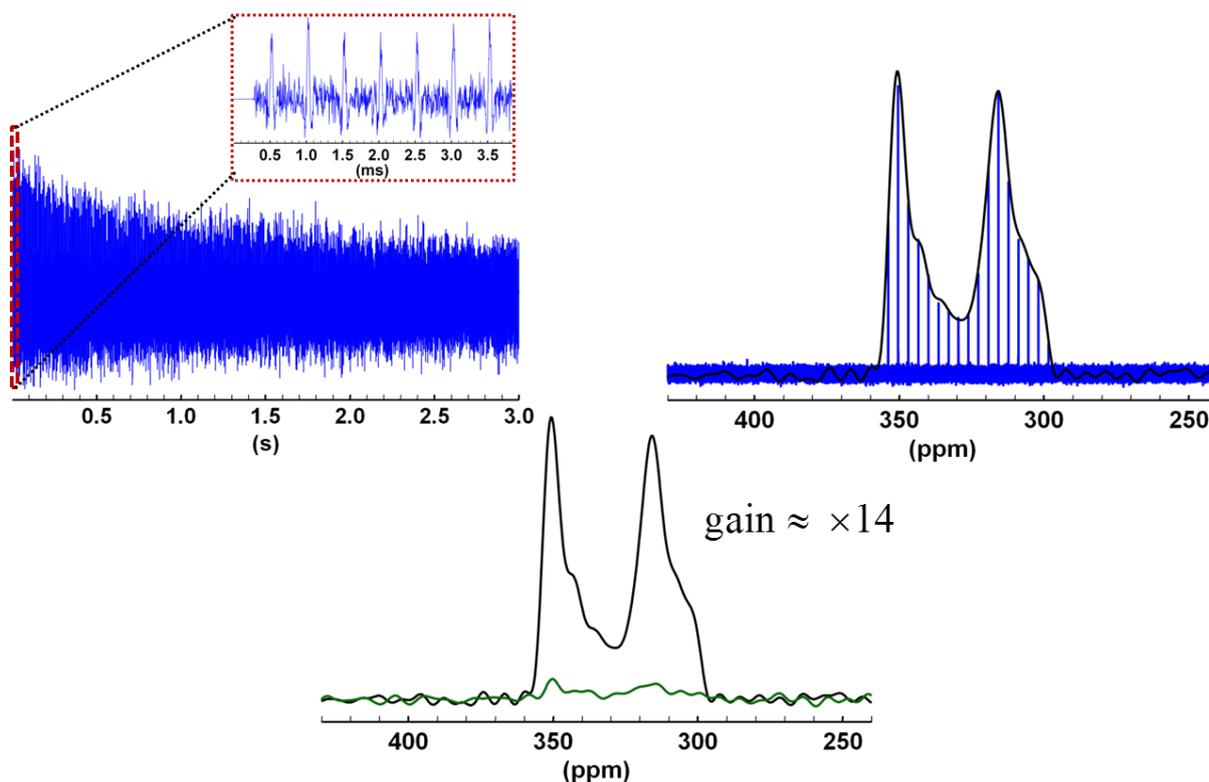


Figure 3-4 : Train d'échos acquis sur le sulfate de potassium à 17,6 T en statique (en haut à gauche), et sa transformée de Fourier (en bleu en haut à droite). La transformée de Fourier de la somme des échos est représentée en noir et comparée à la transformée de Fourier du premier écho (en vert).

3.2.2. Manipulation des populations des transitions satellites

A l'équilibre, les populations de chaque état propre $|I, m\rangle$ sont régies par la loi de distribution de Boltzmann. Les états propres de plus faible énergie sont donc les plus peuplés et la sensibilité de chaque transition est proportionnelle à l'écart de population entre deux états propres.

Dans le cas de noyaux quadripolaires de spin demi-entier, il est possible de manipuler les populations des transitions satellites afin d'augmenter la polarisation de la transition centrale. Dans le cas d'un monocristal, ces inversions de population pourraient être réalisées par des impulsions d'inversion sélectives de chaque transition. Dans le cas de poudres, la forte

dispersion en fréquence des transitions satellites rend impossible une inversion des populations par l'utilisation d'impulsion monochromatique puisque la bande passante de telles impulsions est de l'ordre de l'inverse de la durée d'impulsion. La bande passante nécessaire à l'inversion des populations des transitions satellites exige des durées d'impulsion très courtes et des puissances très élevées que les sondes de mesure ne peuvent pas supporter. Des impulsions modulées en fréquence permettent alors de balayer la gamme de fréquence des transitions satellites et d'inverser leurs populations (comme décrit au paragraphe 2.1.1.d). Cette démonstration a été faite par J. Haase et M. S. Conradi, qui ont inversé les populations de transitions satellites de l'aluminium-27 dans un monocristal et dans une poudre d' Al_2O_3 pour obtenir un gain en sensibilité d'un facteur $2I$ (soit 5 pour l'aluminium-27) sur la transition centrale en statique.²³⁵ Les transitions satellites sont inversées successivement (d'abord les transitions $5/2 \leftrightarrow 3/2$ et $3/2 \leftrightarrow 1/2$, puis les transitions $-5/2 \leftrightarrow -3/2$ et $-3/2 \leftrightarrow -1/2$) par deux balayages en fréquence, adiabatiques et successifs. Une telle inversion se produit de façon adiabatique sous trois conditions :

- si le balayage en fréquence débute à une fréquence éloignée et inférieure à la résonance et se termine également à une fréquence éloignée et supérieure à la résonance : $|\omega_{RF} - \omega_0| \gg \Delta\omega$, où ω_{RF} est la fréquence du champ radiofréquence, ω_0 la fréquence de résonance du cristallite dont la résonance doit être inversée, et $\Delta\omega$ la largeur de raie homogène de la résonance du cristallite.
- si dans le référentiel tournant la variation d'orientation du champ effectif est lente par rapport à la fréquence de précession des spins autour de celui-ci : $\omega_1^2 \gg d\omega/dt$.
- si la durée du balayage en fréquence est courte en comparaison du temps de relaxation longitudinale T_1 .

A. P. M. Kentgens et R. Verhagen ont par la suite ajouté une modulation cosinus de l'amplitude du champ radiofréquence pendant le balayage afin de balayer simultanément les fréquences de part et d'autre de la porteuse. Ainsi, les populations des transitions $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ et $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ sont inversées simultanément avec une seule impulsion adiabatique.²³⁶ Cette inversion simultanée des populations des transitions satellites a été nommée *Double Frequency Sweeps (DFS)*. L'expression de l'Hamiltonien de champ radiofréquence (de phase nulle) modulé en amplitude devient :

$$\begin{aligned}\hat{H}_{RF} &= -\hbar\gamma 2B_1 \cos(\omega_m t) \cos(\omega_{RF} t) \hat{I}_X \\ &= -\hbar\gamma B_1 \left\{ \cos(\omega_{RF} t + \omega_m t) + \cos(\omega_{RF} t - \omega_m t) \right\} \hat{I}_X\end{aligned}\quad (3.2)$$

Cette dernière expression montre que ce type d'impulsion agit simultanément sur les fréquences $\omega_{RF} + \omega_m$ et $\omega_{RF} - \omega_m$, où ω_m est la fréquence de la modulation. Si cette fréquence de modulation devient dépendante du temps telle que $\omega_m(t) = \omega_s + \frac{\omega_f - \omega_s}{\tau} t$, alors les deux composantes de l'impulsion balayent une gamme de fréquence de $\omega_{RF} \pm \omega_s$ à $\omega_{RF} \pm \omega_f$, où ω_{RF} est la fréquence de la porteuse, ω_s et ω_f sont les fréquences déterminant la plage du balayage linéaire en fréquence, et τ la durée du balayage. Dans le cas où $\omega_f > \omega_s$, le balayage est divergent, alors qu'il est convergent dans le cas où $\omega_f < \omega_s$. Les variations d'amplitude et de fréquences au cours du temps de l'impulsion, ainsi que l'inversion de populations d'un spin 3/2 sont schématisées par la *Figure 3-5*.

En statique, l'inversion des transitions satellites permet d'obtenir un gain en sensibilité sur la transition centrale proche du gain théorique $2I$.²³⁶ En MAS, une telle démarche conduit à un gain en sensibilité moindre puisque la fréquence quadripolaire de chaque cristallite varie au cours de la rotation. Il existe alors des interférences entre le balayage en fréquence et les transitions induites par la réorientation mécanique de chaque cristallite pendant la rotation à l'angle magique.^{236,237}

Depuis, d'autres méthodes de gains en sensibilité de la transition centrale ont été proposées. Celles-ci sont soit dédiées à des expériences en MAS, telle que *Rotor Assisted Population Transfer (RAPT)*,²³⁸ soit applicables pour des expériences statiques ou MAS, telles que *Hyperbolic Secant*.²³⁹⁻²⁴² Ces méthodes permettent soit une saturation des transitions satellites, conduisant à un gain de polarisation de la transition centrale d'un facteur $I+1/2$, soit une inversion des transitions satellites conduisant à un gain d'un facteur $2I$. En MAS, l'*Hyperbolic Secant* semble être la méthode la plus performante, alors qu'en statique, *DFS* et *Hyperbolic Secant* semblent avoir des performances équivalentes.

Plus récemment, il a été montré dans le cas d'expériences sous rotation à l'angle magique qu'un balayage sur une gamme de fréquence égale à la fréquence de rotation conduit à des gains de polarisation de la transition centrale plus élevés.^{243,244} Cette meilleure efficacité est due au fait que l'inversion d'une seule bande de rotation par une impulsion sélective suffit à inverser tout le peigne de bande de rotation.

Toutes ces méthodes peuvent être utilisées pour augmenter la polarisation de la transition centrale avant l'acquisition d'un écho ou d'un train d'échos. Pour des raisons de simplicité de mise en œuvre et de robustesse de la méthode, nous avons choisi dans ces travaux d'utiliser le DFS avant l'excitation sélective de la transition centrale afin de palier au manque de sensibilité du soufre-33. L'efficacité de cette technique appliquée à cet isotope est illustrée en *Figure 3-6*. Avec l'utilisation du DFS, nous avons mesuré un gain en sensibilité d'un facteur 2.7 pour le sulfate d'ammonium et 2.8 pour le sulfate de potassium, pour un gain maximum théorique d'un facteur 3 pour un spin 3/2.

La combinaison du DFS et de l'acquisition d'un train d'échos permet pour le sulfate de potassium d'atteindre un gain en rapport signal/bruit d'environ 39, soit un gain supérieur à un facteur de 1500 en temps d'acquisition. Ainsi le spectre du sulfate de potassium de la *Figure 3-6*, acquis en combinant DFS et QCPMG, a pu être enregistré à 17,6 T en seulement 50 min, alors qu'une acquisition de plus de 50 jours aurait été nécessaire pour atteindre le même niveau de rapport signal/bruit en utilisant une séquence standard d'écho de Hahn.

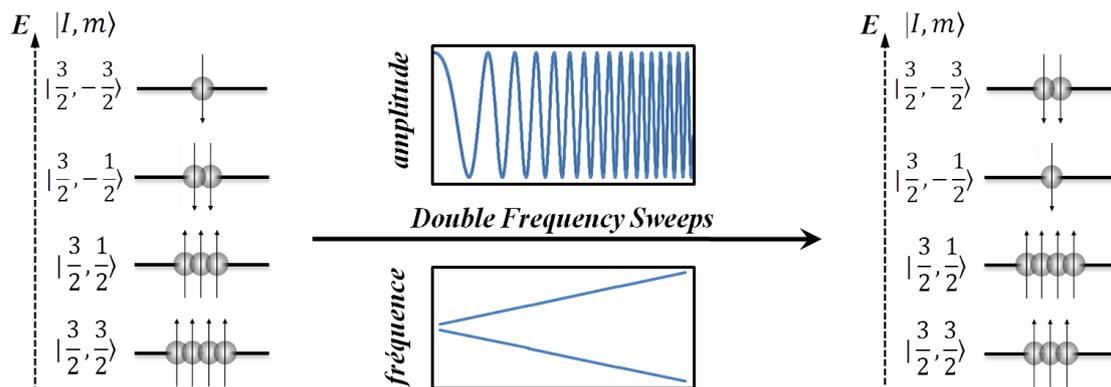


Figure 3-5 : Inversion des populations des transitions satellites par Double Frequency Sweeps pour un noyau de spin 3/2

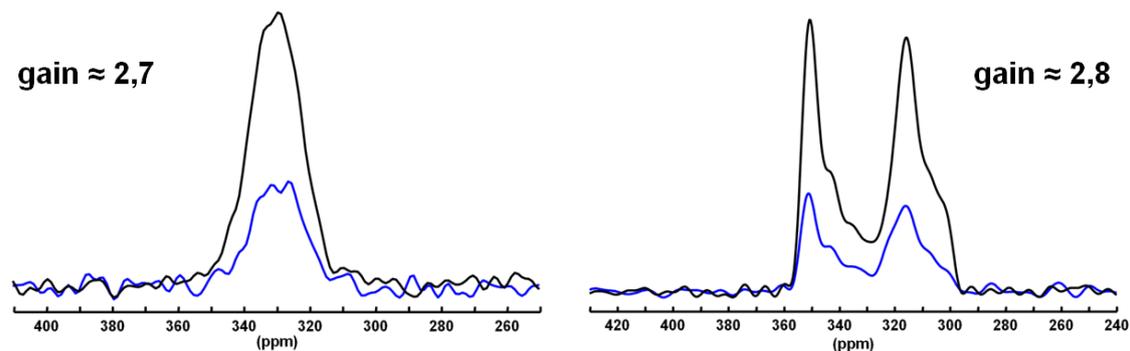


Figure 3-6 : Illustration de l'efficacité du DFS sur l'augmentation de polarisation de la transition centrale. Le DFS est utilisé avant un écho de Hahn pour le sulfate d'ammonium (à gauche) et avant l'acquisition d'un train d'échos pour le sulfate de potassium (à droite).

3.3. Composés protonnés

3.3.1. Effets des interactions dipolaires ^{33}S - ^1H

Comme le montre la relation (2.71), l'interaction de couplage dipolaire dépend du produit des rapports gyromagnétiques des deux isotopes mis en jeu dans le couplage. Bien que le rapport gyromagnétique du soufre-33 soit faible, cette interaction se manifeste sur les spectres de soufre-33 acquis en condition statique par un élargissement des raies de résonance. Celui-ci masque souvent les discontinuités caractéristiques des interactions de couplage quadripolaire et d'anisotropie de déplacement chimique. Ces élargissements sont illustrés sur la *Figure 3-7* par les spectres RMN ^{33}S de la transition centrale du sulfate d'ammonium acquis en statique à 9,4 T, avec et sans découplage des protons. La différence de forme de raie entre les deux acquisitions est caractéristique de la présence de couplages dipolaires ^{33}S - ^1H pour ce composé.

En général, les couplages ^{33}S - ^1H sont assez faibles car le rapport gyromagnétique du soufre-33 est faible. Dans certains cas, une rotation à l'angle magique peu rapide permet de moyennner ces couplages (2 kHz dans le cas des aluns $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ et $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ étudiés par Jakobsen et al.),¹⁴⁸ si bien que le découplage des protons n'est pas nécessaire dans ces conditions.

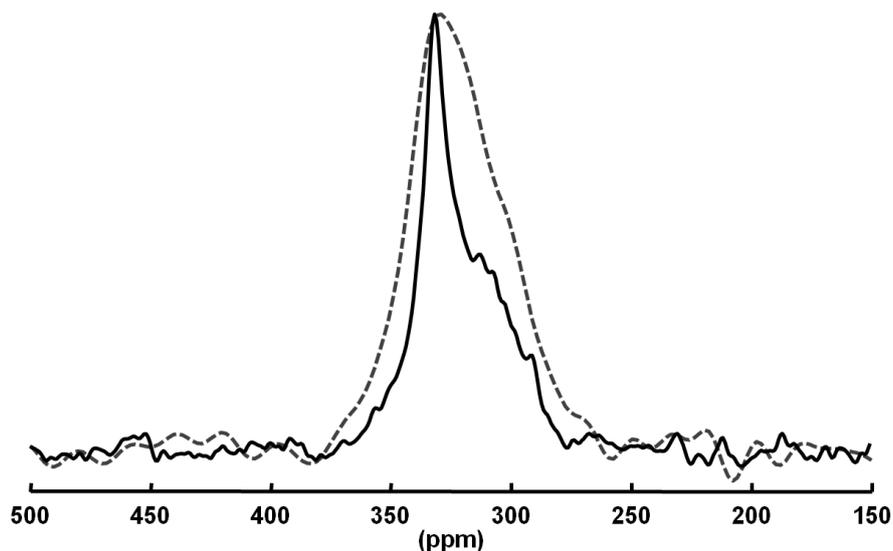


Figure 3-7 : Spectres RMN ^{33}S de la transition centrale du sulfate d'ammonium acquis en statique avec DFS à 9,4 T. Le spectre en trait plein est acquis avec découplage des protons pendant l'acquisition, alors que le spectre en pointillé est acquis sans découplage.

Un autre effet de ces couplages dipolaires entre le soufre-33 et le proton est la diminution de la durée de vie des cohérences puisque ces processus de relaxation cohérents diminuent la constante de temps T_2' .²⁴⁵ La conséquence est une diminution de l'intensité des échos acquis, voire même l'impossibilité d'enregistrer un train d'échos. Cette diminution du temps de vie des cohérences induite par les interactions dipolaires est illustrée sur la *Figure 3-8* où deux spectres du diméthylsulfone acquis par écho entier avec et sans découplage sont présentés. La plus faible intensité du spectre acquis sans découplage montre la présence de couplages dipolaires ^{33}S - ^1H , et leur influence sur la relaxation transversale.

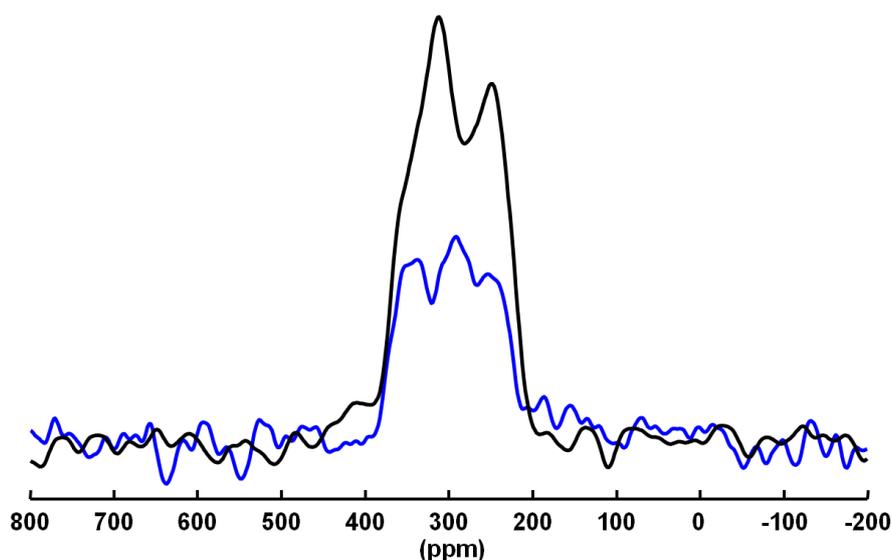


Figure 3-8 : Spectres RMN ^{33}S de la transition centrale du diméthylsulfone acquis par écho entier, en statique, avec DFS, et à 20,0 T. Le spectre en trait noir est acquis avec découplage des protons pendant l'acquisition, alors que le spectre en bleu est acquis sans découplage.

3.3.1. Polarisation Croisée

Si la présence d'interactions dipolaires est souvent préjudiciable, comme nous venons de le voir au paragraphe précédent, cette interaction peut également être utilisée pour transférer la forte polarisation des protons vers un noyau proche de plus faible réceptivité, afin d'augmenter la sensibilité lors de son observation.

Le transfert de polarisation dans le référentiel tournant d'un noyau abondant de spin I et de haut rapport gyromagnétique vers un noyau de spin S de plus faible abondance et/ou de plus faible réceptivité a été mis en évidence par Hartmann et Hahn.¹³⁹ Cette expérience de double résonance dans le référentiel tournant consiste à appliquer simultanément deux champs radiofréquences B_{1I} et B_{1S} aux fréquences de Larmor respectives des noyaux de spin

I et S . Dans le référentiel tournant, un transfert de polarisation entre les deux noyaux se produit avec une vitesse qui dépend de l'intensité des champs radiofréquence B_{1I} et B_{1S} . Cette vitesse de transfert est maximale lorsque les conditions de Hartmann-Hahn sont satisfaites :

$$\gamma_I B_{1I} = \gamma_S B_{1S} \quad (3.3)$$

Cette expérience de double résonance dans le référentiel tournant a notamment été appliquée dans le cas d'un monocristal de sulfure de cadmium, où l'observation de la diminution de polarisation du Cadmium-113 a mis en évidence un transfert de polarisation du cadmium-113 vers le soufre-33.¹³⁸

Plus tard, A. Pines, M. G Gibby et J. S. Waugh ont appliqué ce principe de transfert de polarisation dans le référentiel tournant pour augmenter la polarisation de noyaux dilués (noyaux de faible abondance naturelle ou chimiquement dilués) à partir de la forte polarisation du proton.^{246,247} Cette polarisation croisée permet un gain théorique maximal d'un

facteur η tel que :²⁴⁸

$$\eta = \frac{\gamma_I}{\gamma_S} (1 + \varepsilon)^{-1}$$

avec

$$\varepsilon = \frac{S(S+1)N_S}{I(I+1)N_I}$$

où N_S et N_I sont respectivement le nombre de noyaux de spin S et I du système.

Lors d'un transfert de polarisation du proton vers un noyau de faible abondance isotopique, ε est quasi nul et le gain de polarisation maximal théorique peut être approximé au rapport des rapports gyromagnétiques des noyaux de spin I et S :

$$\eta = \frac{\gamma_I}{\gamma_S} \quad (3.4)$$

Dans le cas d'un transfert du proton vers le soufre-33, le gain de polarisation maximum théorique pourrait atteindre un facteur $\eta = 13$. Malgré le gain conséquent de polarisation que pourrait apporter une telle expérience, il n'existe pas à notre connaissance d'exemples dans la littérature d'acquisition de spectre RMN du soufre-33 ayant tiré profit de la forte polarisation du proton via une expérience de polarisation croisée.

Pour un noyau quadripolaire de spin S demi-entier, et dans le cas limite $\omega_Q \gg \omega_I$, un transfert de polarisation efficace du proton vers la transition centrale du noyau quadripolaire doit vérifier la condition :²⁴⁹

$$\gamma_{1H} B_{1'H} = (S + 1/2) \gamma_S B_{1S} \quad (3.5)$$

Un autre avantage de cette polarisation croisée est que le délai de recyclage entre deux acquisitions successives dépend alors du temps de relaxation longitudinale du proton, souvent

plus court que celui du noyau de faible sensibilité observé. Un plus grand nombre d'acquisition peut alors être enregistré dans un même temps d'expérience par polarisation croisée que par observation directe.

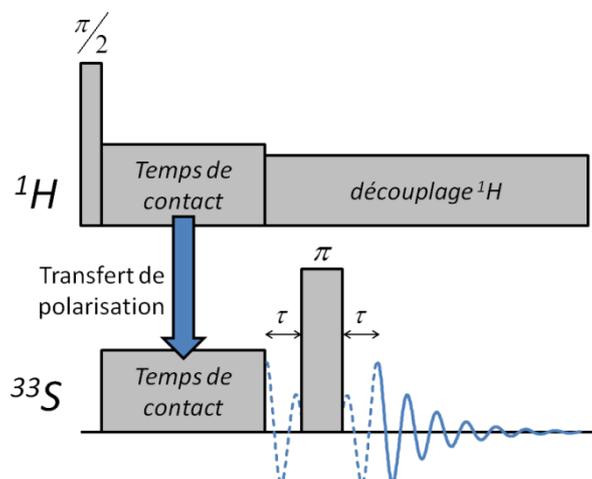


Figure 3-9 : Schématisation d'une expérience de polarisation croisée du proton vers le soufre-33, suivie d'un écho de Hahn avec début de l'acquisition au maximum d'intensité de l'écho.

Une expérience de polarisation croisée (CP) du proton vers le soufre-33 a donc été réalisée pour le diméthylsulfone. Le transfert de polarisation a été suivi d'une acquisition via un écho de Hahn afin d'obtenir un spectre en absorption de phase. L'expérience utilisée est schématisée en *Figure 3-9*. Le spectre RMN ^{33}S statique obtenu pour la transition centrale du diméthylsulfone par CP est présenté en *Figure 3-10* et comparé à celui obtenu pour le même composé avec un écho entier précédé d'une inversion des populations des transitions satellites par DFS (spectre présenté en *Figure 3-8*). La polarisation croisée permet d'enregistrer un spectre de rapport signal / bruit comparable à celui obtenu par DFS-écho en seulement 1 h contre 31 h pour ce dernier. Malgré le faible rapport gyromagnétique du soufre-33, l'interaction dipolaire hétéronucléaire ^1H - ^{33}S est suffisante pour permettre un transfert de polarisation efficace. Le gain de sensibilité apporté par ce celui-ci pourra donc être d'une aide précieuse pour l'observation du soufre-33 dans des matériaux contenant des protons.

Dans le cas d'un transfert d'aimantation par polarisation croisée en rotation à l'angle magique, la dynamique du transfert est modulée par la rotation. Les conditions de Hartmann-Hahn sont alors satisfaites lorsque :²⁵⁰

$$\gamma_I B_{1I} = \gamma_S B_{1S} \pm n \omega_R \quad \text{avec } n \text{ entier} \quad (3.6)$$

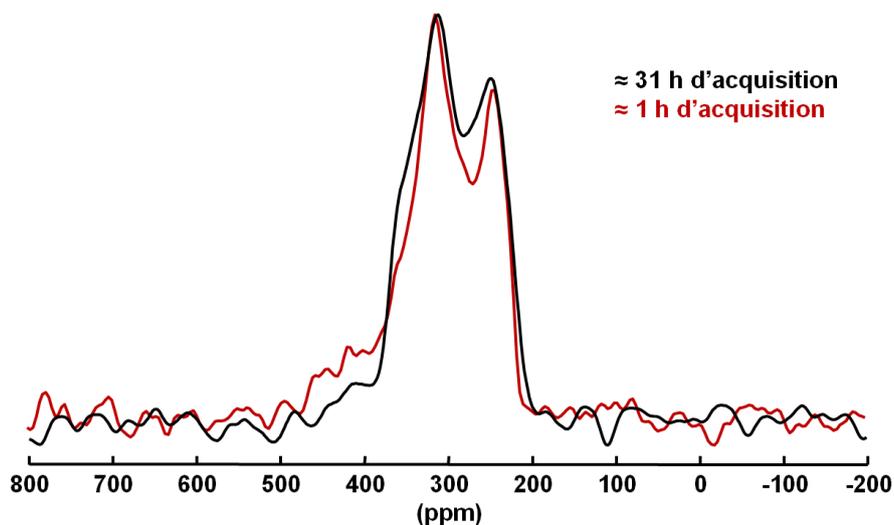


Figure 3-10 : Spectres RMN ^{33}S de la transition centrale du diméthylsulfone acquis en statique à 20,0 T avec découplage des protons pendant l'acquisition.

*spectre rouge : CP $^1\text{H} \rightarrow ^{33}\text{S}$ suivi d'une acquisition par écho de Hahn au top de l'écho
spectre noir : écho entier précédé d'une inversion des populations satellites par DFS*

3.4. Cas des spectres larges

Le nombre de spin nucléaire $3/2$ du soufre-33 et son moment quadripolaire électrique relativement fort ($-6.78 \cdot 10^{-2}$ barn)¹⁰¹ induisent un élargissement important des raies de résonance pour les spectres de poudre. Même en ne s'intéressant qu'à la transition centrale à haut champ magnétique, les élargissements observés pour des environnements éloignés d'une symétrie sphérique ont pour conséquence de diminuer encore la réceptivité de l'isotope puisque l'intensité du signal est distribuée sur une très large gamme de fréquence.

Pour de forts couplages quadripolaires, les élargissements peuvent être si importants que la bande passante des impulsions radiofréquences utilisées n'est pas suffisante pour exciter uniformément et efficacement l'ensemble du spectre de poudre de la transition centrale.

Du fait que la bande passante est inversement proportionnelle à la durée de l'impulsion, un moyen d'exciter tout le spectre de poudre pourrait être de réduire cette durée d'impulsion. Comme le soufre-33 a une faible réceptivité, des impulsions permettant un basculement de l'aimantation proche de 90° sont nécessaires. Une telle impulsion de courte durée impose l'utilisation de champs radiofréquence d'intensité très élevée qui ne peuvent pas être atteints avec notre instrumentation pour des noyaux de basse fréquence. Une réduction du

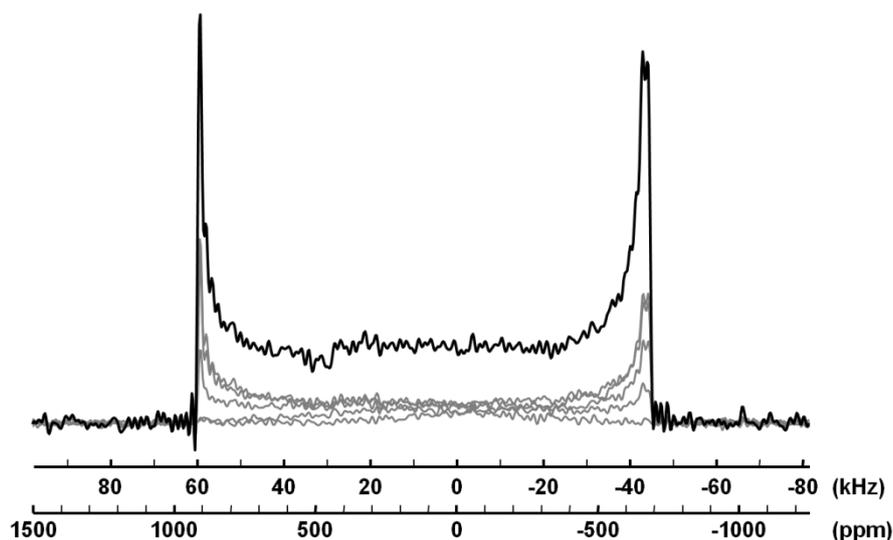
diamètre de la bobine, avec l'utilisation de micro-bobines,²⁵¹ conduirait à des champs radiofréquence plus élevés, et nous autoriserait alors à réduire la durée de l'impulsion pour augmenter la bande passante. Dans le cas de l'aluminium-27, des champs radiofréquences de 3 MHz ont pu être atteints, permettant ainsi une excitation sur une très large gamme de fréquence.²⁵¹ Cependant, l'efficacité de telles bobines semble être limitée pour les noyaux de faible rapport gyromagnétique, et le volume réduit d'échantillon serait insuffisant pour l'observation du soufre-33, comme il a déjà été démontré dans le cas du Zirconium-91.²⁵²

Nous avons alors retenu deux moyens d'enregistrer des spectres dont la largeur excède la bande passante de l'impulsion. Le premier consiste à enregistrer le spectre en plusieurs étapes en modifiant la fréquence d'excitation à chaque étape. Le second consiste à utiliser des impulsions adiabatiques permettant une excitation sur une large gamme de fréquence. Ces deux méthodes d'acquisition de spectres larges sont détaillées dans les deux paragraphes suivant.

3.4.1. Variation de la fréquence d'excitation

Lorsque la bande passante de l'impulsion est insuffisante pour exciter de façon uniforme tout le spectre de poudre, il est possible de l'enregistrer en plusieurs fois. Une première approche consiste à varier la fréquence d'excitation d'un pas quelconque (ou le champ magnétique statique en gardant la fréquence d'excitation fixe) et à reporter l'intensité du signal mesuré en fonction de la fréquence d'excitation (ou du champ magnétique statique).²⁵³ Cette méthode point par point nécessite un nombre de pas très élevé pour obtenir une résolution permettant de reproduire correctement la forme de la raie de résonance du spectre de poudre.

Une autre approche consiste à enregistrer le spectre en plusieurs fois en faisant varier d'un incrément constant la fréquence de l'impulsion. La somme des spectres acquis permet de reproduire fidèlement le spectre de poudre si l'incrément est constant et inférieur à la fréquence du champ radiofréquence utilisé.²⁵⁴ Cette méthode (VOCS : Variable Offset Cumulative Spectra)^{162,254,255} est illustrée par la *Figure 3-11* avec l'acquisition du spectre RMN ³³S statique de la transition centrale du pyrosulfite de potassium à 20,0 T. Du fait de la faible réceptivité du soufre-33 pour ce composé, la méthode VOCS a été combinée avec l'acquisition d'un train d'échos. Pour chaque sous-spectre, la transformée de Fourier de la somme des échos a d'abord été réalisée, avant de sommer les sous-spectres.



*Figure 3-11 : Spectre RMN ^{33}S VOCS du pyrosulfite de potassium $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$
 en gris : sous-spectres acquis avec un incrément constant de 31094,54 Hz, correspondant à
 un multiple de $1/2\tau$ où 2τ est l'écart entre deux impulsions π du train d'impulsions.
 en noir : somme des cinq sous-spectres (spectre VOCS)*

3.4.2. Impulsions large bande

Le balayage en fréquence tel qu'il était pratiqué pour la RMN à balayage (cf § 2.1.1.d) peut permettre de manipuler l'aimantation sur une très large gamme de fréquence. L'évolution de l'électronique utilisée en RMN a conduit à la possibilité de modifier la fréquence et la phase du champ radiofréquence dans des délais très courts, permettant ainsi des balayages en fréquence au cours d'une impulsion. Ces impulsions modulées en fréquence, dites impulsions adiabatiques, ne dépendent plus de la relation *durée d'impulsion* \times *bande passante* ≈ 1 , et permettent de contrôler l'orientation du champ effectif autour duquel précesse l'aimantation macroscopique. Une variation linéaire de l'offset du champ radiofréquence à partir d'un offset très éloigné et supérieur à la fréquence de résonance jusqu'à un offset très éloigné et inférieur à la fréquence de résonance permet de dévier le champ effectif d'une orientation parallèle vers une orientation antiparallèle au champ statique B_0 . Si les conditions d'adiabaticité énumérées au paragraphe 3.2.2 sont réunies, l'aimantation macroscopique suit le champ effectif et est donc inversée au cours du balayage en fréquence à travers la résonance.

Ces impulsions adiabatiques ont d'abord été très utilisées en RMN liquide pour découpler ou refocaliser sur de larges gammes de fréquence.^{256,257} Un exemple d'utilisation de ces impulsions a déjà été décrit au paragraphe 3.2.2 pour la manipulation des transitions satellites des noyaux quadripolaires de spin demi-entier.

Ce type d'impulsion a également été utilisé par A. P. M. Kentgens afin d'exciter les transitions centrales de noyaux quadripolaires de façon quantitative. En effectuant un demi-passage adiabatique, c'est-à-dire en arrêtant le balayage à la résonance, le champ effectif et l'aimantation macroscopique sont orientés perpendiculairement au champ statique, ce qui équivaut à basculer l'aimantation de tous les cristallites d'un angle $\pi/2$ par rapport au champ statique. A. P. M. Kentgens a ainsi montré qu'il est possible d'obtenir des spectres dont l'intensité est indépendante de la fréquence quadripolaire, et supérieure d'un facteur $(I+1/2)/\sin(2\omega_1 t_p)$ à celle obtenue avec des impulsions sélectives de courtes durées t_p .^{258,259}

S'appuyant sur les travaux de G. Bodenhausen,^{256,257} R. Bhattacharyya et L. Frydman ont ensuite montré que ces impulsions modulées en fréquence peuvent être utilisées pour former des échos sur des noyaux quadripolaires.¹⁶³ Contrairement au procédé utilisé par A. P. M. Kentgens, un balayage complet est utilisé comme impulsion d'excitation et de refocalisation. Ces impulsions doivent donc être non adiabatiques, et l'amplitude des champs radiofréquences utilisées pour l'excitation et la refocalisation doivent vérifier les conditions suivantes :

$$v_1^{exc} \approx 0.25 \times \frac{\sqrt{R_{exc}}}{(I+1/2)} \quad (3.7)$$

$$v_1^{ref} \approx 0.8 \times \frac{\sqrt{R_{ref}}}{(I+1/2)} \quad (3.8)$$

où R est la vitesse de balayage telle que $R = \frac{O_f - O_i}{\tau_p}$, avec O_i et O_f les offsets initial et final du balayage et τ_p la durée du balayage.

La résonance de chaque cristallite est atteinte durant l'impulsion à un temps $t(f)$ où la fréquence du champ radiofréquence est égale à la fréquence de résonance $f(\Omega)$ du cristallite, dépendante de son orientation $\Omega(\alpha, \beta, \gamma)$. La phase subie par l'aimantation des cristallites de fréquence de résonance $f(\Omega)$ à la fin de l'impulsion d'excitation est donc dépendante de f , et est décrite par la relation :²¹⁴

$$\phi_{exc}(f) = \left(\frac{O_i}{R_{exc}} + \tau_{exc} \right) f - \frac{f^2}{2R_{exc}} \quad (3.9)$$

De même la phase subie pendant l'impulsion de refocalisation est décrite par la relation :

$$\phi_{ref}(f) = \frac{(O_i + O_f)}{R_{ref}} f - \frac{f^2}{R_{ref}} \quad (3.10)$$

En supposant un balayage symétrique ($O_i = -O_f$), la phase du signal enregistré après une impulsion d'excitation, un délai entre impulsions τ et une impulsion de refocalisation est :

$$\begin{aligned} \phi_{tot}(f, t) &= \phi_{ref}(f) - \phi_{exc}(f) - \tau f + t f \\ \phi_{tot}(f, t) &= \left(\frac{1}{2R_{exc}} - \frac{1}{R_{ref}} \right) f^2 - \left(\frac{O_i}{R_{exc}} + \tau_{exc} + \tau - t \right) f \end{aligned} \quad (3.11)$$

La formation d'un écho simultané pour toutes les fréquences du spectre de poudre n'est donc possible que si le terme quadratique de la relation (3.11) est annulé en imposant une vitesse de balayage deux fois plus rapide lors de l'impulsion de refocalisation que pour l'impulsion d'excitation :

$$R_{ref} = 2R_{exc} \quad (3.12)$$

Dans ces conditions, un écho simultané pour toutes les fréquences $f(\Omega)$ du spectre de poudre se forme au temps t tel que :

$$\begin{aligned} t &= \frac{O_i}{R_{exc}} + \tau_{exc} + \tau \\ t &= \tau + \frac{\tau_{exc}}{2} \end{aligned} \quad \text{avec} \quad \frac{O_i}{R_{exc}} = -\frac{\tau_{exc}}{2} \quad (3.13)$$

Dans le cas où la condition (3.12) n'est pas respectée, la formation de l'écho pour chaque cristallite n'est pas simultanée, mais progressive au cours du temps. Le signal temporel obtenu est alors modulé par une phase quadratique. L'intensité de ce signal dépend de la fréquence $f(\Omega)$, et reflète la forme du spectre de poudre dans la dimension fréquentielle.

L'application des impulsions modulées en fréquence à la formation d'échos sur des noyaux quadripolaires a été étendue aux trains d'échos en utilisant un train d'impulsion WURST (*Wideband, Uniform Rate, and Smooth Truncation*).²⁶⁰⁻²⁶² L'expérience WURST-QCPMG²⁶³ permet alors d'obtenir un train d'échos pour une large gamme de fréquence. Pour cette expérience, il a été recommandé d'utiliser des vitesses de balayage égales $R_{ref} = R_{exc}$.^{233,263} La transformée de Fourier de ce train d'écho conduit alors à un spectre de spikelets dont l'amplitude est modulée par une phase quadratique. Un calcul de magnitude ou une correction de phase d'ordre 2 proposée par I. Hung et Z. Gan²³³ doivent alors être appliqués pour obtenir des spikelets en absorption.

Le gain en bande passante obtenu avec les impulsions modulées en fréquence est illustré par la *Figure 3-12*, où le spectre RMN ³³S de la transition centrale du pyrosulfite de

potassium acquis précédemment en VOCS et présenté en *Figure 3-11*, est acquis en une seule fois en utilisant l'expérience WURST-QCPMG.

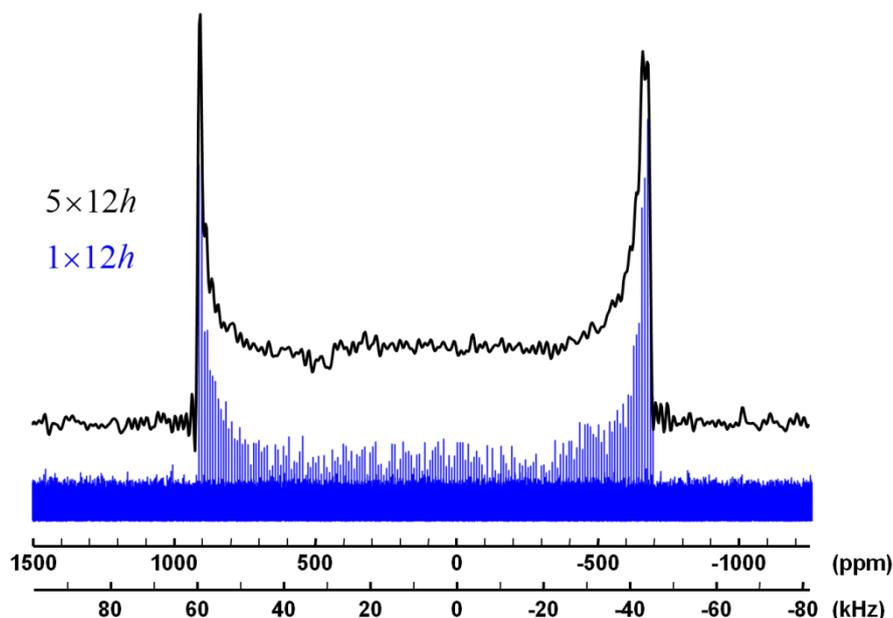


Figure 3-12 : Spectre RMN ^{33}S de la transition centrale du pyrosulfite de potassium $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ acquis avec l'expérience WURST-QCPMG (en bleu) et comparé au spectre du même composé acquis par la méthode VOCS 'en noir).

3.5. Simulations de spectres de poudre

Du fait des élargissements inhomogènes obtenus pour les spectres de poudre par RMN en phase solide, les paramètres associés aux interactions que nous cherchons à mesurer ne sont pas directement lisibles sur le spectre. Afin d'extraire les paramètres d'interactions caractéristiques de l'environnement chimique, la démarche consiste à simuler un spectre en fixant les paramètres δ_{iso} , δ_{CSA} , η_{CSA} , C_Q et η_Q , ainsi que les angles d'Euler décrivant l'orientation relative des tenseurs de déplacement chimique et de gradients de champ électrique. Ces paramètres ont été décrits au paragraphe 2.2 par les relations (2.65), (2.66) et (2.61) pour l'interaction de déplacement chimique, et les relations (2.78) et (2.79) pour l'interaction de couplage quadripolaire électrique. La convention utilisée pour les angles d'Euler est décrite au paragraphe 2.3.1.c, et est celle utilisée dans les programmes Dmfit²⁰⁶ et SIMPSON²⁰⁷. Le spectre simulé doit alors être ajusté au spectre expérimental en faisant varier les paramètres listés précédemment.

Différents programmes permettent la simulation de spectres RMN en phase solide, parmi lesquels nous pouvons différencier deux types de programmes adoptant des démarches différentes. Le premier type de programme suppose des excitations et des formes de raie idéales. Parmi ces programmes de simulation de spectres pour la RMN en phase solide, nous pouvons citer STARS,²⁶⁴ QUASAR,²⁶⁵ QUADFit,²⁶⁶ QUEST,²⁶⁷ ou encore Dmfit,²⁰⁶ programme développé au laboratoire et que nous avons utilisé pour ces travaux. Ce dernier programme permet la simulation de spectres en prenant en compte les termes séculaires des interactions, et dans différentes conditions (une ou deux dimensions, expériences statique, MAS à vitesse infinie ou finie). Les spectres simulés peuvent être ajustés à un spectre expérimental via un algorithme de minimisation de l'écart quadratique entre les spectres simulés et expérimentaux. Le second type de programme permet la simulation d'expériences RMN et du spectre résultat de l'expérience. Cette démarche consiste à calculer la dynamique de spin d'un système préalablement décrit, au cours d'une séquence d'impulsion également décrite par l'utilisateur. Un programme de simulation comme SIMPSON²⁰⁷ a l'avantage de prendre en compte les défauts expérimentaux comme les durées finies d'impulsion, les effets de l'intensité d'un champ radiofréquence sur un noyau de fréquence quadripolaire donnée, etc... L'ajustement d'un spectre simulé à un spectre expérimental est possible en variant la description du système étudié, mais très coûteux en temps du fait de la complexité de la simulation réalisée. Sauf mention contraire, les simulations de spectres réalisés dans ces travaux ont été réalisées via le programme Dmfit.²⁰⁶

La description des spectres de poudre faite au paragraphe 2.3.1 nous a montré que plusieurs interactions peuvent influencer la forme de la raie de résonance. Dans le cas d'interactions multiples, cette forme de raie est dépendante des paramètres décrivant chacune des interactions et de l'orientation relative de leurs tenseurs respectifs. Du fait du grand nombre de paramètres influents, il peut alors exister plusieurs jeux de paramètres permettant de simuler un même spectre. Pour discriminer les élargissements inhomogènes liés à l'anisotropie de déplacement chimique de ceux liés à l'interaction quadripolaire, nous nous servons du fait que les élargissements induits par l'anisotropie de déplacement chimique sont proportionnels au champ statique B_0 , alors que ceux induits par les termes de second ordre de l'interaction quadripolaire sont inversement proportionnels au champ statique B_0 . Ainsi, la simulation simultanée de deux spectres statiques acquis à deux champs magnétiques différents permet de déterminer un jeu de paramètre unique et fiable, caractéristique de l'environnement chimique étudié. Pour faciliter l'ajustement des spectres simulés aux spectres expérimentaux, nous pouvons également utiliser des spectres acquis sous rotation à l'angle

magique, pour lesquels l'interaction de déplacement chimique est moyennée à sa valeur isotrope. La modélisation de spectres acquis en MAS permet de déterminer les valeurs de déplacement chimique isotrope δ_{iso} , de la constante de couplage quadripolaire C_Q , et du paramètre d'asymétrie η_Q du tenseur de gradients de champ électrique. Ces paramètres mesurés en MAS peuvent alors être fixés pour l'ajustement des spectres statiques, en ne faisant varier que les paramètres associés aux termes anisotropes de l'interaction de déplacement chimique et les angles d'Euler.

Une telle démarche, illustrée par la *Figure 3-13*, permet d'obtenir un jeu de paramètres univoque et caractéristique de l'environnement chimique du noyau étudié.

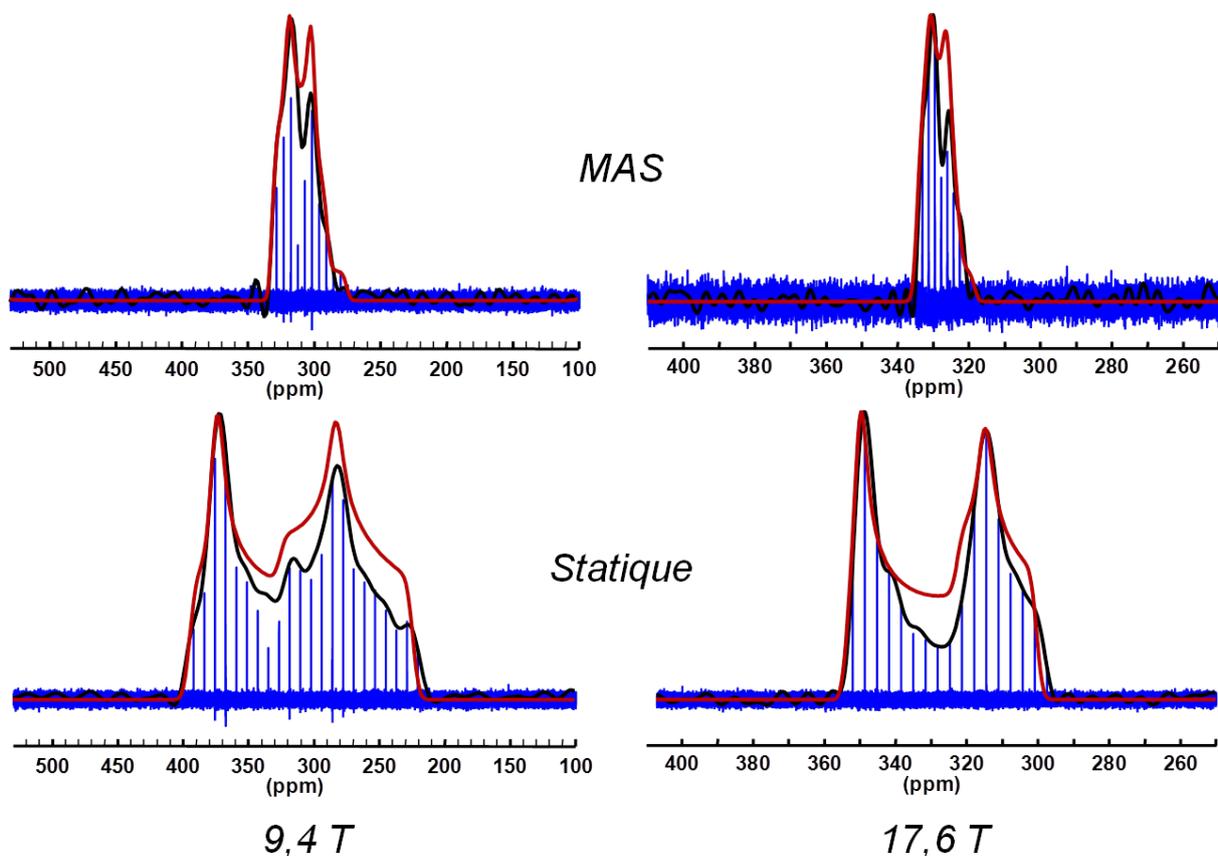


Figure 3-13 : Spectres RMN ^{33}S de la transition centrale du sulfate de potassium acquis en statique et en MAS à deux champs, par une séquence d'impulsion QCPMG, et avec une inversion préalable des populations des transitions satellites par DFS.
 en bleu : spectres de spikelets, issus de la transformée de Fourier du train d'échos
 en noir : transformée de Fourier de la somme des échos
 en rouge : simulations des spectres statiques et MAS à deux champs avec un même jeu de paramètres.

En supposant l'excitation uniforme sur toute la gamme spectrale, des écarts observés entre les formes de raies expérimentales et idéales peuvent néanmoins être observés. Ceux-ci peuvent être attribués à des imperfections expérimentales comme par exemple l'inhomogénéité du champ B_1 , l'imperfection des phases des impulsions courtes, etc... L'acquisition de spectres par train d'échos peut également conduire à des distorsions de la raie de résonance, de même que l'utilisation du DFS puisque les transitions satellites de tous les cristallites d'une poudre ne peuvent pas être inversées, notamment celles superposées aux résonances de la transition centrale de la poudre.

CHAPITRE 4 :

Etude de l'environnement chimique du soufre par RMN en abondance naturelle pour quelques composés modèles

La faible diversité de composés étudiés par RMN du soufre-33 ne permet pas d'établir de règles empiriques simples pour relier les paramètres mesurés par RMN à un environnement chimique donné. L'utilisation de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) permet alors de calculer ces paramètres RMN caractéristiques de l'environnement chimique autour du noyau à partir de la structure des composés étudiés. Ces calculs premier principe permettent alors d'établir un lien entre les paramètres mesurés par RMN et l'environnement chimique.

Dans ce chapitre, nous proposons dans une première partie de montrer que l'application des méthodes présentées au chapitre 3 permet l'acquisition de spectres RMN du soufre-33 de composés modèles en abondance naturelle, et la mesure fiable et univoque des paramètres RMN caractéristiques de l'environnement chimique autour du soufre dans ces composés.

Dans une seconde partie, nous proposons une description de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité et des deux approches permettant de calculer l'écrantage électronique et les gradients de champ électrique : une approche de type « cluster » qui traite le système étudié comme un arrangement atomique de dimension finie en phase gazeuse, et une approche périodique qui traite le système comme un cristal de dimension infinie.

La dernière partie est consacrée à la comparaison des paramètres RMN du soufre-33 mesurés expérimentalement à ceux calculés par DFT pour les composés modèles étudiés.

4.1. Mesure des paramètres expérimentaux de quelques composés modèles

Une série de six composés a été étudiée : des sulfates anhydres (sulfates d'ammonium, de potassium et de calcium), un sulfate hydraté (sulfate de zinc monohydrate), un sulfone (diméthylsulfone) et un pyrosulfite (pyrosulfite de potassium). Afin de garantir la fiabilité et l'unicité des paramètres d'interaction mesurés, l'acquisition des spectres RMN de soufre-33 a été répétée à plusieurs champs magnétiques, et dans la mesure du possible, dans des conditions statiques et en rotation à l'angle magique. Sauf dans les cas mentionnés, la manipulation des populations des transitions satellites par DFS est utilisée pour augmenter la sensibilité et réduire le temps d'expérience.

Les expériences ont été réalisées dans des champs magnétiques de 9.4, 17.6 et 20.0 T correspondant respectivement à des fréquences de Larmor $\nu_0(^{33}\text{S})$ de 30.71, 57.58 et 65.24 MHz. Les sondes de mesure utilisées sont des sondes Bruker 7 mm MAS double résonance (9.4 T), 7 mm MAS simple résonance et 4 mm MAS double résonance (17.6 T), 5 mm statique simple résonance et 4 mm MAS double résonance (20.0 T). Le champ radiofréquence des impulsions utilisées a toujours été adapté pour une excitation sélective de la transition centrale. Les déplacements chimiques isotropes sont référencés par rapport à la fréquence de résonance du CS_2 , en utilisant une solution saturée de sulfate d'ammonium comme référence secondaire ($\delta = 331,7 \text{ ppm} / \text{CS}_2$).

4.1.1. Sulfate d'ammonium

A température ambiante, le sulfate d'ammonium ((NH₄)₂SO₄) possède une structure cristalline orthorhombique de groupe d'espace *Pnam*. Dans cette structure, le soufre occupe un site cristallographique unique placé sur un plan miroir perpendiculaire à l'axe *c*.²⁶⁸

Ce composé compte parmi ceux les plus étudiés en RMN du soufre-33. Son spectre RMN ³³S a été acquis en statique à 11,7 T,¹⁴¹ et en MAS dans un champ magnétique de 14,1 T^{142,150} et 17,6 T.¹⁴⁶ A partir des spectres acquis, seuls le déplacement chimique isotrope et les paramètres C_Q et η_Q associés au couplage quadripolaire ont été mesurés. Les déplacements chimiques isotropes rapportés dans ces travaux varient de 328 à 335 ppm, alors que la constante de couplage quadripolaire C_Q varie de 540 à 590 kHz avec un paramètre d'asymétrie η_Q d'environ 0,75.

Nous avons acquis les spectres de ce composé à 9,4 et 17,6 T dans des conditions statiques et en rotation à l'angle magique. Pour ce composé, une rotation à l'angle magique à une fréquence de 6 kHz est suffisante pour supprimer les élargissements induits par les couplages dipolaires hétéronucléaires ¹H-³³S, alors qu'en condition statique l'application d'un découplage protonique est nécessaire à l'élimination de ces élargissements. Le temps de vie des cohérences T_2' est insuffisant, même sous découplage protonique, pour permettre l'acquisition d'un écho entier ou d'un train d'échos par la méthode CPMG. Dans ce cas, les signaux ont été acquis en utilisant un écho de Hahn avec un temps d'écho τ suffisant pour s'affranchir des signaux parasites (ringing acoustic). Les spectres obtenus sont présentés en *Figure 4-1*. La simulation simultanée de ces quatre spectres, comme décrit au paragraphe 3.5, nous permet de mesurer les paramètres associés aux interactions de déplacement chimique et de couplage quadripolaire :

$$\begin{array}{lll} \delta_{iso} = 333,9 \text{ ppm} & \delta_{CSA} = 10,2 \text{ ppm} & \eta_{CSA} = 0,75 \\ C_Q = 574 \text{ kHz} & \eta_Q = 0,70 & \{\alpha, \beta, \gamma\} = \{0, 0, 0\} \end{array}$$

La mesure du déplacement chimique isotrope δ_{iso} , de la constante de couplage quadripolaire C_Q et du paramètre d'asymétrie η_Q est en relativement bon accord avec les mesures publiées précédemment.^{141,142,146,150} Les mesures en condition statique à deux champs magnétiques nous permettent également de mesurer l'anisotropie du déplacement chimique δ_{CSA} , son asymétrie η_{CSA} et les angles d'Euler montrant que les tenseurs d'écrantage magnétique et de gradients de champ électrique sont coïncidents.

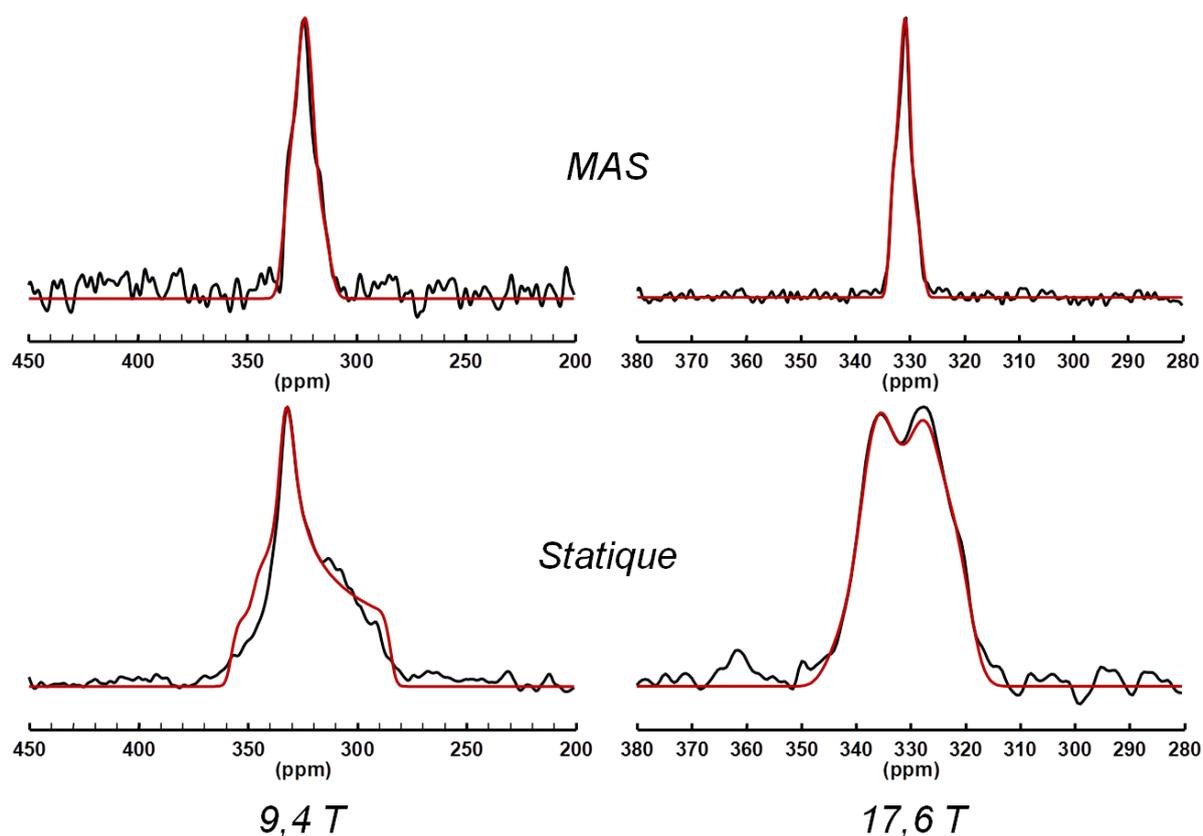


Figure 4-1 : Spectres RMN ^{33}S de la transition centrale du sulfate d'ammonium acquis en condition statique et en rotation à l'angle magique à une fréquence de 6 kHz, à des champs magnétiques de 9,4 et 17,6 T. Les spectres expérimentaux sont représentés en noir et les spectres simulés en rouge. Tous les spectres sont simulés avec un même jeu de paramètres.

Une description complète des paramètres RMN de ce composé a été proposée très récemment dans la littérature dans un article à paraître de J. A. Ripmeester et al.²⁶⁹ A partir d'un spectre MAS acquis à 21,1 T et de deux spectres statiques acquis à 11,7 et 21,1 T, les auteurs ont mesuré les paramètres suivants (ces paramètres ont été convertis dans les conventions que nous utilisons dans ce document) :

$$\begin{array}{lll}
 \delta_{iso} = 334,1 \text{ ppm} & \delta_{CSA} = -14 \text{ ppm} & \eta_{CSA} = 0,4 \\
 C_Q = 520 \text{ kHz} & \eta_Q = 0,85 & \{\alpha, \beta, \gamma\} = \{21, -90, 45\}
 \end{array}$$

Ces résultats sont en contradiction avec les paramètres que nous proposons.

4.1.2. Sulfate de potassium

La structure cristalline du sulfate de potassium (K_2SO_4) est orthorhombique avec un groupe d'espace $Pmcn$. Dans cette structure le soufre occupe un seul site cristallographique positionné sur un plan miroir perpendiculaire à l'axe a .²⁷⁰

Les spectres RMN ^{33}S de ce composé ont également été acquis à plusieurs reprises en statique à 11,7 T,¹⁴¹ et en MAS dans des champs magnétiques de 14,1^{145,150} et 17,6 T.¹⁴⁶ Une étude récente¹⁵⁶ reporte également les spectres acquis en MAS et en statique à des champs magnétiques de 9,4 et 21,1 T. Dans cette étude, des spectres statiques sont acquis par la méthode CPMG, mais ne sont pas exploités pour la mesure de l'anisotropie de déplacement chimique car les spectres obtenus sous forme de spikelets n'ont pas une résolution suffisante pour mettre en évidence toutes les discontinuités du spectre. La mesure de cette anisotropie de déplacement chimique leur impose donc d'enregistrer un nouveau spectre statique en n'utilisant qu'un écho de Hahn dont le temps d'acquisition nécessaire à l'obtention d'un rapport signal / bruit suffisant est de 34 h pour un champ magnétique de 9,4 T, malgré l'emploi du DFS. Les paramètres reportés dans cet article sont présentés ci-dessous (après conversion dans les conventions que nous utilisons dans ce document) :

$$\begin{array}{lll} \delta_{iso} = 335,7 \text{ ppm} & \delta_{CSA} = -11,7 \text{ ppm} & \eta_{CSA} = 0,3 \\ C_Q = 959 \text{ kHz} & \eta_Q = 0,42 & \{\alpha, \beta, \gamma\} = \{0, 0, 0\} \end{array}$$

D'après nos propres observations, ce composé a la particularité d'avoir un temps de vie des cohérences (T_2') extrêmement long par rapport au temps de défocalisation de l'aimantation (T_2^*). L'utilisation de la méthode d'acquisition CPMG permet alors l'enregistrement d'un très grand nombre d'échos et conduit à une augmentation de sensibilité très importante (cf paragraphe 3.2.1). Combinée avec l'utilisation du DFS, la méthode CPMG permet d'obtenir des spectres statiques de très bons rapports signal / bruit, dans des temps d'expériences de 8 h et seulement 50 min, respectivement dans des champs magnétiques de 9,4 et 17,6 T. Les spectres du sulfate de potassium acquis en condition statique et en rotation à l'angle magique à deux champs magnétiques sont présentés en *Figure 3-13* page 101. Comme montré au paragraphe 3.2.1, un processing approprié des acquisitions de trains d'échos conduit à des spectres de poudre conventionnels exploitables. Tous les paramètres caractéristiques de l'environnement chimique du soufre peuvent alors être mesurés à partir d'une simulation simultanée de ces quatre spectres :

$$\begin{array}{lll} \delta_{iso} = 335,5 \text{ ppm} & \delta_{CSA} = -12,2 \text{ ppm} & \eta_{CSA} = 0,29 \\ C_Q = 935 \text{ kHz} & \eta_Q = 0,40 & \{\alpha, \beta, \gamma\} = \{0, 0, 0\} \end{array}$$

Ces résultats sont en très bon accord avec ceux reportés dans la littérature.

4.1.3. Sulfate de calcium anhydre

Le sulfate de calcium anhydre (ou anhydrite, CaSO_4) adopte une structure orthorhombique avec un groupe d'espace *Bmmb*. La structure de ce composé contient un seul site soufre placé à l'intersection de deux plans miroirs perpendiculaires aux axes *a* et *b*, et sur un axe de symétrie d'ordre 2 parallèle à l'axe *c*.²⁷¹

Ce composé a lui aussi été étudié en statique dans un champ magnétique de 11,7 T,¹⁴¹ et en rotation à l'angle magique dans des champs magnétiques de 14,1 et 17,6 T.^{145,146} Seuls le déplacement chimique isotrope et les paramètres associés au couplage quadripolaire ont pu être déterminés. L'étude la plus récente reporte un déplacement chimique isotrope $\delta_{iso} = 327$ ppm, une constante de couplage quadripolaire $C_Q = 900$ kHz et un paramètre d'asymétrie $\eta_Q = 0.40$.

De façon analogue au sulfate de potassium, le sulfate de calcium anhydre montre un temps de vie des cohérences (T_2') extrêmement long par rapport au temps de défocalisation de l'aimantation (T_2^*). L'utilisation combinée du DFS et de la méthode CPMG permet donc d'obtenir des spectres RMN ^{33}S de très bons rapports signal / bruit, dans des temps d'expériences relativement courts. Ces spectres, acquis dans des conditions statiques et en rotation à l'angle magique, sont présentés en *Figure 4-2*. Le processing adapté aux acquisitions par train d'échos et la simulation simultanée des spectres statique et MAS acquis à deux champs magnétiques permet de mesurer les paramètres suivants :

$$\begin{array}{lll} \delta_{iso} = 325,5 \text{ ppm} & \delta_{CSA} = -12,2 \text{ ppm} & \eta_{CSA} = 0,75 \\ C_Q = 812 \text{ kHz} & \eta_Q = 0,44 & \{\alpha, \beta, \gamma\} = \{0, 0, 90\} \end{array}$$

Les travaux récents de J. A. Ripmeester et al. reportent également tous les paramètres RMN décrivant l'environnement chimique du soufre dans ce composé.²⁶⁹ Ces paramètres d'interactions sont mesurés à partir de spectres acquis en statique et MAS à un seul champ magnétique de 21,1 T. Un second spectre statique a été acquis à 9,4 T en utilisant la méthode CPMG, mais n'est pas exploité du fait du manque de résolution du spectre obtenu sous forme de spikelets. Les paramètres publiés dans cet article pour le sulfate de calcium anhydre sont présentés ci-dessous (après conversion dans les conventions que nous utilisons dans ce document) :

$$\begin{array}{lll} \delta_{iso} = 326,2 \text{ ppm} & \delta_{CSA} = 12,2 \text{ ppm} & \eta_{CSA} = 0,9 \\ C_Q = 860 \text{ kHz} & \eta_Q = 0,48 & \{\alpha, \beta, \gamma\} = \{5, 110, 5\} \end{array}$$

Ces paramètres publiés par J. A. Ripmeester et al. sont proches de nos propres résultats à l'exception d'un signe opposé pour la composante anisotrope du déplacement chimique. Cette différence de signe peut s'expliquer par le fait que dans le cas d'un paramètre d'asymétrie η_{CSA} proche de 1, la valeur principal δ_{22} du tenseur de déplacement chimique est proche de la valeur isotrope, et les différences $|\delta_{11} - \delta_{iso}|$ et $|\delta_{33} - \delta_{iso}|$ sont quasi égales. Un changement de signe de δ_{CSA} induit une permutation des valeurs principales δ_{11} et δ_{33} et une modification de l'angle d'Euler β d'un angle de 90° . Par conséquent, les paramètres mesurés par J.A. Ripmeester et al. peuvent donc être considérés en bon accord avec nos propres mesures.

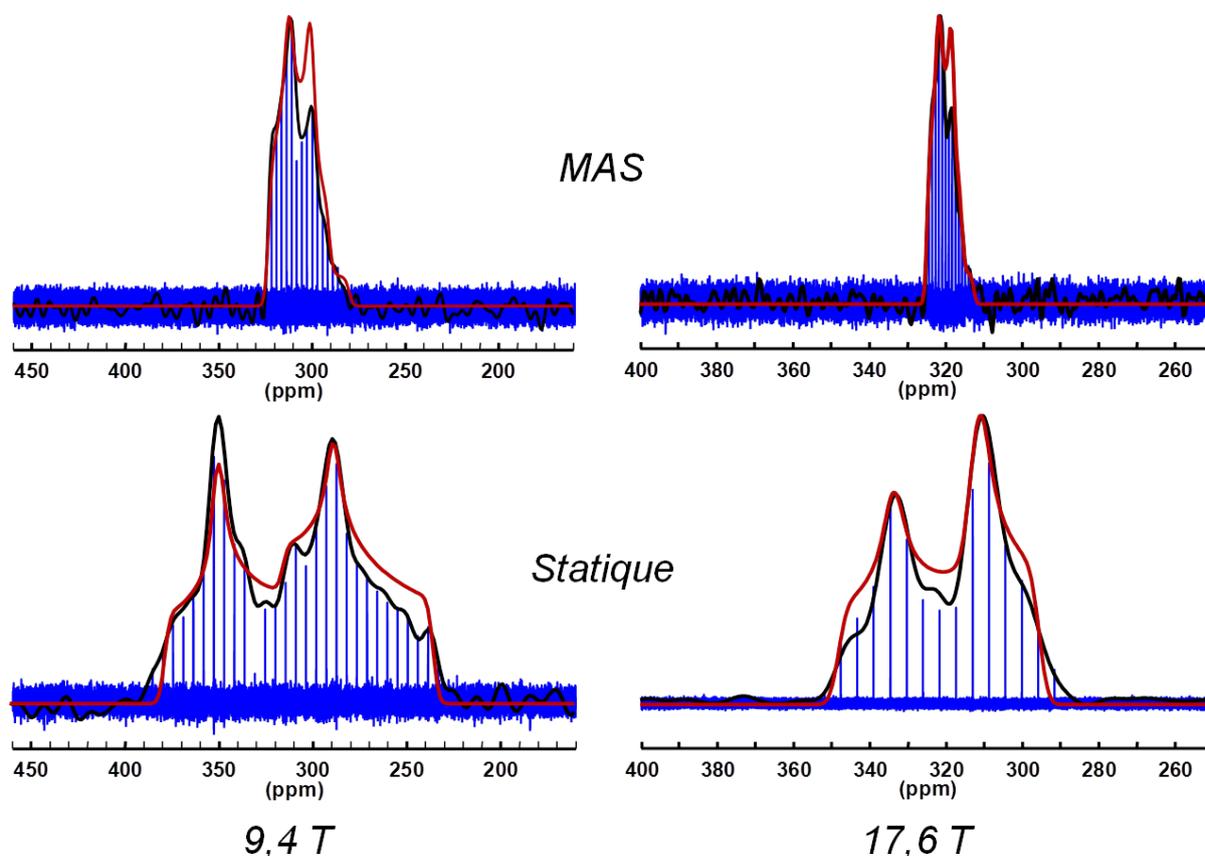


Figure 4-2 : Spectres RMN ^{33}S de la transition centrale du sulfate de calcium anhydre acquis en statique et en rotation à l'angle magique à une fréquence de 6 kHz à deux champs magnétiques, par une séquence d'impulsion QCPMG, et avec une inversion préalable des populations des transitions satellites par DFS.

en bleu : spectres de spikelets, issus de la transformée de Fourier du train d'échos

en noir : transformée de Fourier de la somme des échos

en rouge : simulations des spectres statiques et MAS à deux champs magnétiques avec un même jeu de paramètres.

4.1.4. Sulfate de zinc monohydraté

La structure cristalline du sulfate de zinc monohydraté ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) est monoclinique avec un groupe d'espace $C_{1\frac{2}{c}}1$. Cette structure contient un seul site cristallographique soufre placé sur un axe de symétrie d'ordre 2 parallèle à l'axe b .²⁷²

Pour ce composé, l'acquisition des spectres en rotation à l'angle magique à des champs magnétiques de 9,4 et 17,6 T a nécessité des temps d'expérience relativement longs (> 60 h), malgré l'utilisation du DFS et de la méthode CPMG. Dans le cas de l'acquisition dans un champ magnétique de 9,4 T à une fréquence de rotation de 6 kHz, la superposition des bandes de rotation à la bande principale de la transition centrale complique le spectre. Le spectre enregistré dans un champ magnétique de 17,6 T a été acquis en rotation à l'angle magique à une fréquence de 15 kHz et ne montre pas de bandes de rotation. Dans des conditions statiques, l'utilisation du DFS, du CPMG et du découplage des protons pendant l'acquisition n'a pas permis d'obtenir un spectre à 17,6 T. Seule une polarisation croisée des protons vers le soufre-33, suivie d'une acquisition par CPMG a permis d'enregistrer le spectre statique à 20,0 T. Cependant, la nécessité d'appliquer un découplage protonique entraîne une restriction de la durée d'acquisition et donc une limitation du nombre d'échos enregistrés, si bien que le spectre obtenu reste très bruité. Ces spectres RMN ^{33}S du sulfate de zinc monohydraté sont présentés en *Figure 4-3*.

La simulation des deux spectres acquis en rotation à l'angle magique permet de mesurer le déplacement chimique isotrope et les paramètres associés au couplage quadripolaire. Le spectre statique est trop bruité pour être simulé et donner accès à l'anisotropie de déplacement chimique. Les paramètres mesurés sont listés ci-dessous :

$$\delta_{iso} = 319,8 \text{ ppm} \qquad C_Q = 2,084 \text{ MHz} \qquad \eta_Q = 0,90$$

A notre connaissance, les spectres RMN du soufre-33 du sulfate de zinc monohydraté n'ont pas été publiés dans la littérature.

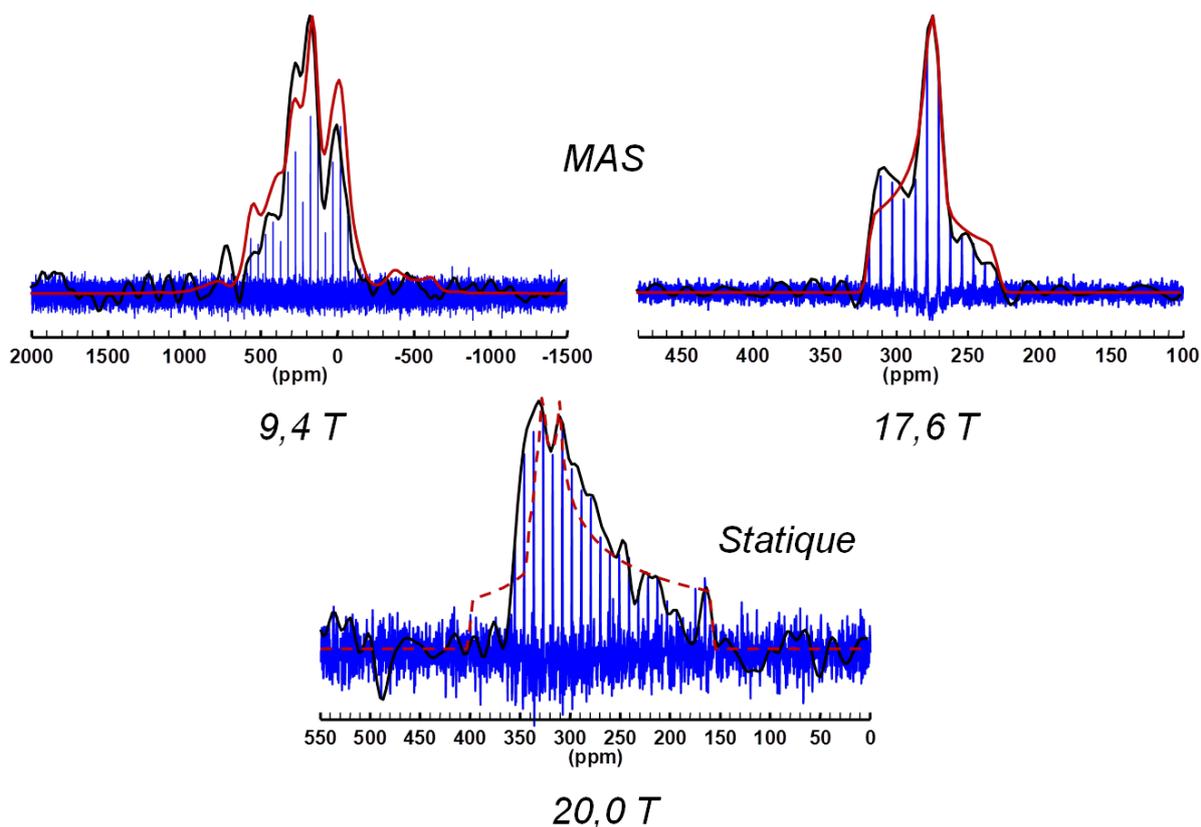


Figure 4-3 : Spectres RMN ^{33}S de la transition centrale du sulfate de zinc monohydraté acquis en statique et en rotation à l'angle magique à une fréquence de 6 kHz (9,4 T) et 15 kHz (17,6 T). Les spectres MAS sont enregistrés par une séquence d'impulsion QCPMG et une inversion préalable des populations des transitions satellites par DFS. Le spectre statique est enregistré via une polarisation croisée des protons vers le soufre-33, suivie d'une acquisition par QCPMG.

en bleu : spectres de spikelets, issus de la transformée de Fourier du train d'échos

en noir : transformée de Fourier de la somme des échos

en rouge : simulations des spectres MAS à deux champs magnétiques avec un même jeu de paramètres. Le trait en pointillé représente la simulation d'un spectre statique avec les paramètres déterminés pour les deux spectres MAS, en négligeant les effets de l'anisotropie de déplacement chimique.

4.1.5. Diméthyl sulfone

Le diméthyl sulfone est un composé moléculaire de formule chimique $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ qui cristallise dans une maille orthorhombique de groupe d'espace $Cmcm$, contenant un seul site soufre placé à l'intersection de deux plans miroirs perpendiculaires aux axes a et c , et sur un axe de symétrie d'ordre 2 parallèle à l'axe b .²⁷³ Ce composé a beaucoup été étudié par RMN

du soufre-33 en solution.^{108,118,133,274-279} Dans ces études, les déplacements chimiques isotropes reportés varient de 307 à 332 ppm en fonction du solvant utilisé pour la mise en solution du diméthyl sulfone et de la concentration de la solution étudiée. Un couplage spin-spin $^2J(^{33}\text{S}-^1\text{H})$ a également été observé et mesuré égal à 3 Hz. A notre connaissance, ce composé n'a pas été observé par RMN ^{33}S à l'état solide.

Pour ce composé, la durée de vie des cohérences n'est pas suffisante pour enregistrer un grand nombre d'échos par la méthode CPMG. Par conséquent, même avec une augmentation de la sensibilité de la transition centrale par DFS, une accumulation du signal de près de 66 h a été nécessaire à l'enregistrement du spectre RMN ^{33}S en rotation à l'angle magique dans un champ magnétique de 9.4 T, et le spectre statique dans ce même champ magnétique n'a pas pu être obtenu. L'utilisation d'un champ magnétique plus intense permet de réduire la durée d'expérience (augmentation de la sensibilité et réduction des élargissements quadripolaires de second ordre), qui reste néanmoins de l'ordre de 12 h.

En statique, la distribution en fréquence plus importante du signal (polynôme de Legendre de degré 2 non moyenné) diminue encore la sensibilité, et un découplage des protons doit être appliqué pour supprimer les couplages dipolaires hétéronucléaires $^1\text{H}-^{33}\text{S}$ qui induisent un élargissement de la raie de résonance et augmente la vitesse de relaxation transversale (cf paragraphe 3.3.1). Dans ces conditions, 31 h d'accumulation dans un champ magnétique de 20.0 T sont nécessaires à l'obtention d'un spectre de rapport signal / bruit satisfaisant. Cependant, les couplages dipolaires hétéronucléaires cités précédemment peuvent être utilisés pour augmenter la sensibilité via un transfert de polarisation du proton vers le soufre-33, permettant ainsi de réduire la durée d'acquisition d'un spectre RMN ^{33}S du diméthyl sulfone en condition statique dans un champ magnétique de 20.0 T à seulement 1 h. Les spectres acquis en rotation à l'angle magique dans un champ magnétiques de 9.4, 17.6 et 20.0 T, et les spectres acquis en condition statique dans un champ magnétique de 17.6 et 20.0 T sont présentés en *Figure 4-4*.

La simulation de ces spectres permet de mesurer tous les paramètres décrivant l'environnement chimique du soufre dans le diméthyl sulfone :

$$\begin{array}{lll} \delta_{iso} = 329,1 \text{ ppm} & \delta_{CSA} = 133,4 \text{ ppm} & \eta_{CSA} = 0,89 \\ C_Q = 2,032 \text{ MHz} & \eta_Q = 0,03 & \{\alpha, \beta, \gamma\} = \{0, 0, 0\} \end{array}$$

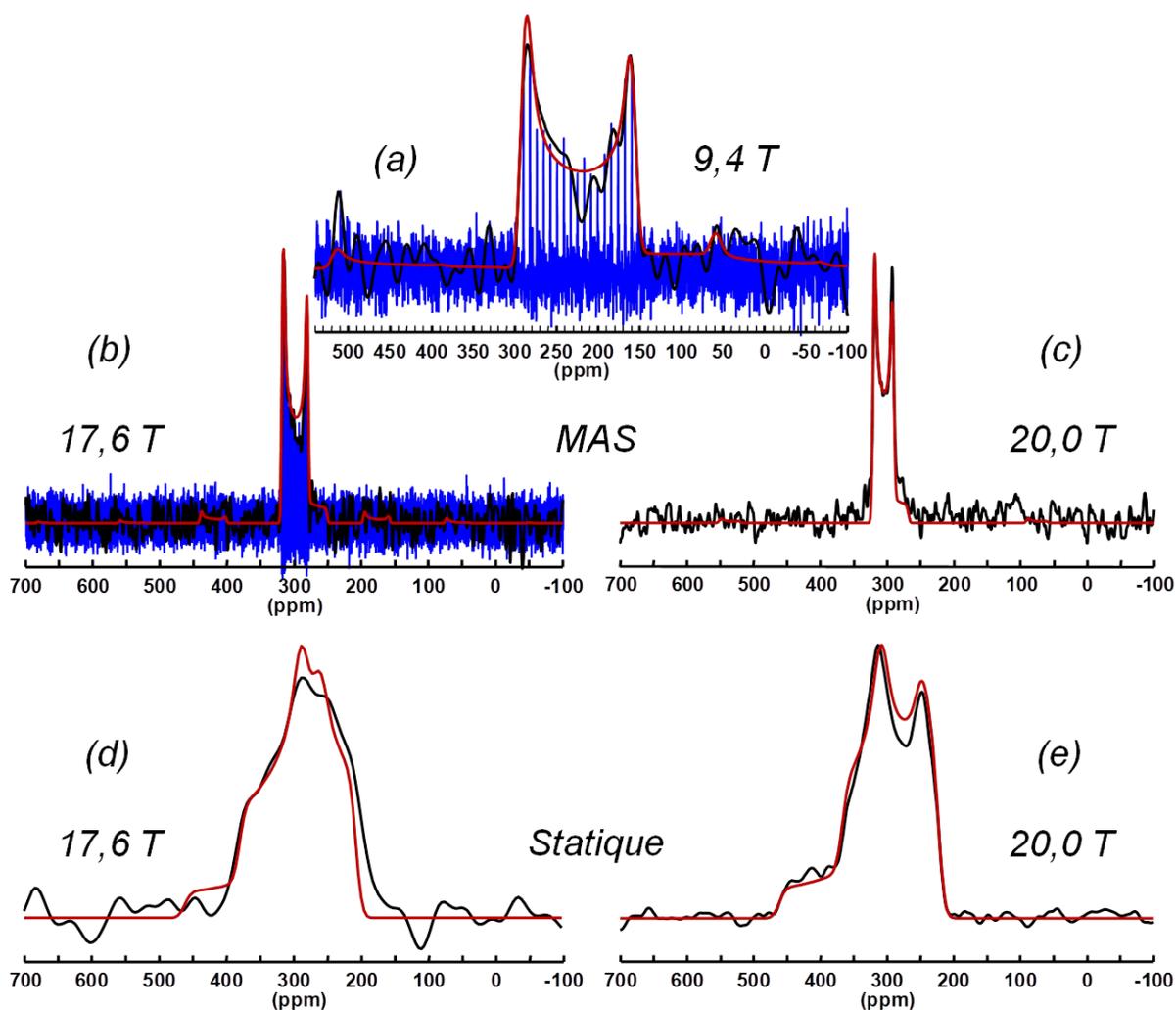


Figure 4-4 : Spectres RMN ^{33}S de la transition centrale du diméthyl sulfone acquis à différents champs magnétiques.

(a, b) : spectres MAS enregistrés par une séquence d'impulsion QCPMG et une inversion préalable des populations des transitions satellites par DFS.

en bleu : spectres de spikelets, issus de la transformée de Fourier du train d'échos

en noir : transformée de Fourier de la somme des échos

(c, d) : spectres acquis par écho de Hahn

(e) : spectre acquis par polarisation croisée $^1\text{H} \rightarrow ^{33}\text{S}$ suivi d'une acquisition par écho de Hahn

Les spectres expérimentaux sont représentés en noir, et les spectres représentés en rouge sont les simulations des spectres avec un même jeu de paramètres.

4.1.6. Pyrosulfite de potassium

Le pyrosulfite de potassium $K_2S_2O_5$ est de structure monoclinique avec un groupe d'espace $P2_1/m$. Dans cette structure, le soufre occupe deux sites cristallographiques placés sur un plan miroir perpendiculaire à l'axe b . Le plan de symétrie est formé par les deux atomes de soufre et un atome d'oxygène (S-S-O) du système moléculaire.²⁸⁰ L'environnement chimique d'un des deux sites soufre étant plus asymétrique que celui du soufre dans les sulfates, le couplage quadripolaire attendu pour ce site est relativement fort. Dans le second site cristallographique, l'environnement du soufre est très distordu. Le couplage quadripolaire attendu pour ce second site est donc très fort.

L'acquisition d'un spectre RMN de soufre-33 de ce composé a déjà été tentée en 2004 par M. E. Smith et al.¹⁴⁵ Seul un signal d'écho de très courte durée a pu être enregistré, et la transformée de Fourier de ce signal temporel a conduit à une résonance très large dont la forme était fortement influencée par le profil d'excitation. Le signal temporel enregistré est présenté en *Figure 4-5*.

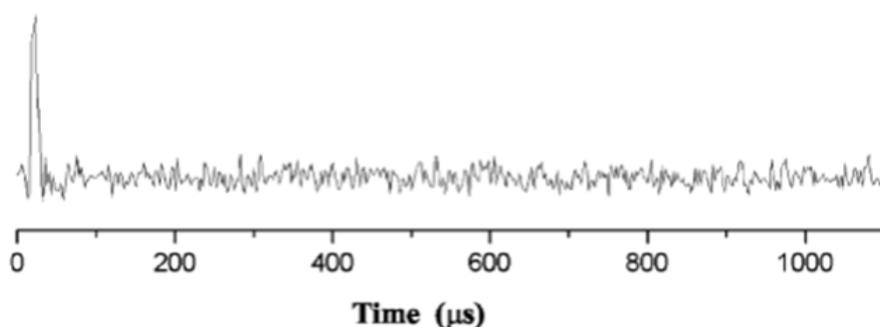


Figure 4-5 : Signal temporel d'un écho enregistré par RMN du soufre-33 à 14,1 T pour le pyrosulfite de potassium (Figure extraite et adaptée de la référence 145)

L'acquisition de spectres RMN du soufre-33 en abondance naturelle pour des environnements chimiques asymétriques donnant lieu à des couplages quadripolaires relativement forts ($C_Q > 4$ MHz) a été réalisée récemment pour les sulfures de tantale (1T-TaS₂), de tungstène (2H-WS₂) et de molybdène (2H-MoS₂),¹⁵⁴ ainsi que dans le bisulfate (KHSO₄), le pyrosulfate (K₂S₂O₇) et le persulfate (K₂S₂O₈) de potassium.¹⁵⁶ L'acquisition de ces spectres a été menée en condition statique avec une séquence d'impulsion QCPMG, et en plusieurs étapes du fait que la bande passante des impulsions est inférieure à la largeur des spectres enregistrés. A partir des spectres obtenus sous formes de spikelets, les auteurs mesurent approximativement le déplacement chimique isotrope et les paramètres associés à l'interaction quadripolaire, en négligeant les effets de la contribution anisotrope du

déplacement chimique. Pour de tels couplages quadripolaires, l'acquisition du spectre de soufre-33 en abondance naturelle par un écho de Hahn est impossible dans des temps d'expériences raisonnables. L'anisotropie de déplacement chimique n'est donc pas mesurée.

Comme pour les sulfates de potassium et de calcium, la durée de vie des cohérences du pyrosulfite de potassium est très grande, et la durée de défocalisation de l'aimantation très courte. En utilisant une expérience CPMG, un train de 2500 échos peut être enregistré (le signal temporel correspond à une durée de près de 4 s). Pour de tels couplages quadripolaires, les transitions satellites ne peuvent pas être inversées par DFS car la gamme de fréquence correspondante à ces transitions se situe en dehors de la bande passante de la sonde. De plus, la largeur de la transition centrale rend inutiles les expériences en rotation à l'angle magique qui compliqueraient le spectre du fait de la superposition des bandes de rotation à la bande principale de la transition centrale. Par ailleurs, la transition centrale ne peut pas être excitée en une seule fois par des impulsions monochromatiques, et son acquisition doit donc être réalisée soit en plusieurs étapes, comme décrit au paragraphe 3.4.1, soit par l'utilisation d'impulsions de large bande passante, décrites au paragraphe 3.4.2.

Nous avons choisi ici d'utiliser des impulsions monochromatiques et d'enregistrer le spectre statique du pyrosulfite de potassium en plusieurs étapes en changeant la fréquence d'excitation pour chacune d'elles. Ces acquisitions menées à deux champs magnétiques de 17.6 et 20.0 T n'ont permis l'observation que d'un seul site soufre de $K_2S_2O_5$, que nous attribuons au site d'environnement chimique le moins distordu. Quatre et cinq acquisitions de près de 12 h chacune, respectivement à 17.6 et 20.0 T, ont été nécessaires à l'enregistrement complet de la transition centrale de ce site soufre. Pour chaque sous-spectre acquis en CPMG, nous réalisons la transformée de Fourier de la somme des échos afin de s'affranchir du peigne de raies fines, et nous sommons ensuite les sous-spectres obtenus pour chaque fréquence d'excitation afin d'obtenir le spectre de poudre de la transition centrale du pyrosulfite de potassium. Les spectres obtenus sont présentés en *Figure 4-6*.

Au contraire des spectres présentés dans la littérature, la manière de traiter les spectres que nous proposons ici permet d'observer distinctement une discontinuité caractéristique de l'anisotropie de déplacement chimique. La simulation de ces deux spectres statiques permet donc de mesurer tous les paramètres caractéristiques de l'environnement chimique de ce site soufre du pyrosulfite de potassium :

$$\begin{array}{lll} \delta_{iso} = 360,1 \text{ ppm} & \delta_{CSA} = 94,0 \text{ ppm} & \eta_{CSA} = 0,0 \\ C_Q = 7,377 \text{ MHz} & \eta_Q = 0,01 & \{\alpha, \beta, \gamma\} = \{0, 0, 0\} \end{array}$$

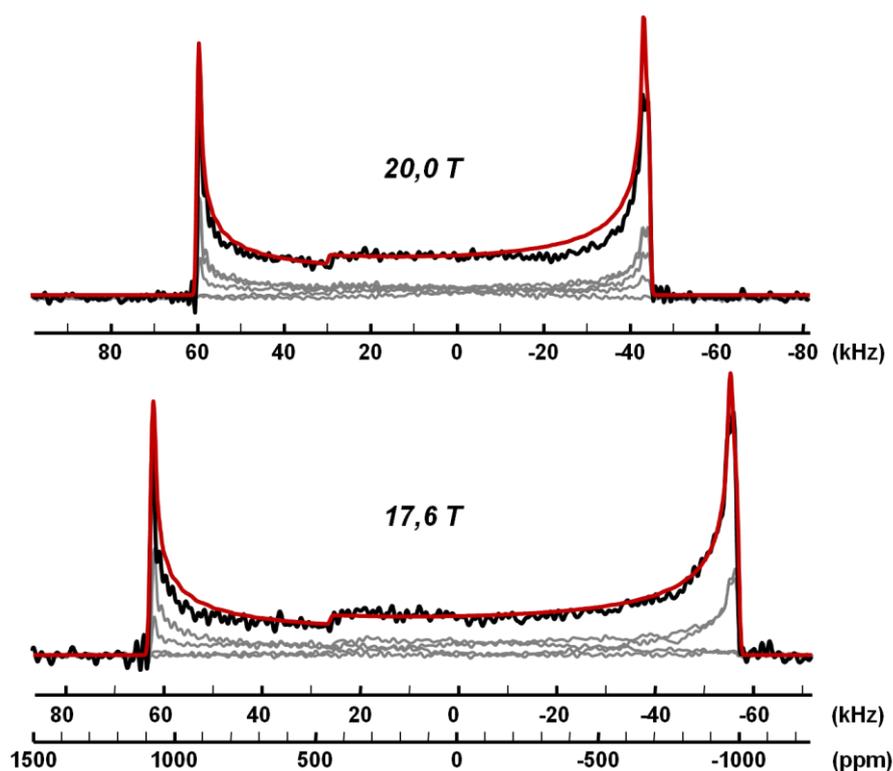


Figure 4-6 : Spectres RMN ^{33}S VOCS de la transition centrale du pyrosulfite de potassium $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ acquis dans des champs magnétiques de 17,6 et 20,0 T en condition statique. En gris sont représentés les sous-spectres acquis avec un incrément constant. En noir sont représentées les sommes des sous-spectres (spectre VOCS). La simulation des deux spectres VOCS avec un même jeu de paramètres est représentée en rouge.

4.1.7. Conclusion

L'utilisation de hauts champs magnétiques, l'emploi et la combinaison des méthodes d'augmentation de la sensibilité, telles que l'inversion des populations des transitions satellites par DFS, l'acquisition de trains d'échos par la méthode QCPMG ou la polarisation croisée des protons vers le soufre-33, permettent d'acquérir des spectres RMN du soufre-33 en abondance naturelle de composés solides où le soufre occupe des sites de différentes symétries.

L'acquisition de ces spectres en condition statique et en rotation à l'angle magique à différents champs magnétiques permet de mesurer précisément les paramètres RMN caractéristiques de l'environnement chimique local du soufre. Même dans le cas de couplages quadripolaires relativement forts, donnant lieu à des spectres de transition centrale larges, les spectres acquis par la méthode QCPMG peuvent permettre de mesurer toutes les interactions à condition d'utiliser un processing approprié.

Cependant, la mesure de ces paramètres pour des composés de structure inconnue ne permet pas de déterminer directement l'environnement chimique qui leur est associé du fait du manque d'expérience dont nous bénéficions pour ce noyau. L'utilisation des calculs premier principe des paramètres RMN peut alors permettre de faire le lien entre les paramètres mesurés par RMN et l'environnement chimique. Ce type de calcul des paramètres RMN fait l'objet du paragraphe suivant.

4.2. Calculs premier principe des paramètres RMN

Les propriétés mesurées par Résonance Magnétique Nucléaire peuvent également être calculées à partir de la description électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons.

En réponse au champ magnétique appliqué, la circulation orbitale des électrons autour du noyau induit un champ magnétique local tel que $\vec{B}_{in}(r) = -\sigma(r)\vec{B}_0$. L'intensité du champ magnétique induit par la densité de courant $j(r)$ est donnée par la loi de Biot-Savart :^{281,282}

$$B_{in}(r) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int d^3r' j(r') \times \frac{r-r'}{|r-r'|^3}$$

Le tenseur d'écran peut également être défini comme la dérivée seconde de l'énergie du système par rapport au champ magnétique B et au moment magnétique μ du noyau considéré :

$$\sigma = \frac{\partial^2 E}{\partial B \partial \mu} = \frac{\partial^2 \langle \psi | H | \psi \rangle}{\partial B \partial \mu}$$

où H est l'Hamiltonien électronique et ψ la fonction d'onde électronique.

Dans le cas de noyaux quadripolaires, les gradients de champ électrique qui interagissent avec le moment quadripolaire électrique des noyaux, sont définis par un tenseur de second rang $V_{\alpha\beta}(r)$ tel que :^{281,282}

$$V_{\alpha\beta}(r) = \frac{\partial E_\alpha(r)}{\partial r_\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \sum_\gamma \frac{\partial E_\gamma(r)}{\partial r_\gamma}$$

où α, β, γ correspondent aux coordonnées cartésiennes x, y, z , et $E_\alpha(r)$ est le champ électrique local à la position r , calculé à partir de la densité de charge $n(r)$:

$$E_\alpha(r) = \int d^3r' \frac{n(r')}{|r-r'|^3} (r_\alpha - r'_\alpha)$$

Ces deux tenseurs sont donc accessibles à partir des fonctions d'onde électronique du système étudié. L'équation de Schrödinger est donc l'équation fondamentale à résoudre pour déterminer la fonction d'onde ψ solution de l'équation et décrire la structure électronique du

système étudié. Sous l'approximation de Born-Oppenheimer, qui considère la position des noyaux atomiques fixe, l'équation de Schrödinger peut être écrite :

$$H\psi = [T + V_{el-el} + V_{ext}] \psi$$

où T est l'opérateur énergie cinétique des électrons, V_{el-el} est le potentiel d'interaction entre les électrons, et V_{ext} est un potentiel contenant le potentiel électrique ressenti par les électrons et le potentiel d'interaction des noyaux.

Des calculs *ab initio* des paramètres RMN utilisant des approches post Hartree-Fock sont utilisés. Ces approches ont pour but de déterminer directement la fonction d'onde solution de l'équation de Schrödinger, et peuvent fournir un résultat précis. Cependant, celles prenant en compte la contribution de la corrélation électronique demandent des ressources très importantes (proportionnelles à N^5 ou N^7 suivant le niveau d'approximation, où N est le nombre d'électrons du système étudié),²⁸³ si bien qu'elles sont souvent limitées au calcul de systèmes de très petite taille.

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT : Density Functional Theory) dont le but est de déterminer la densité électronique de l'état fondamental, permet de mener ces calculs pour des systèmes de taille beaucoup plus importante puisque les besoins de ressources évoluent de façon linéaire par rapport au nombre d'électrons du système étudié. Cette méthode de calcul est aujourd'hui la plus populaire pour le calcul des paramètres RMN, et est présentée dans le paragraphe suivant. Deux approches distinctes utilisant la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité seront également présentées. La première approche consiste à modéliser le système étudié par un arrangement atomique de dimension finie, et à développer les fonctions d'ondes dans une base de fonctions d'onde atomiques localisées. La seconde approche consiste à représenter le système étudié par un cristal de dimension infinie, et à développer les fonctions d'onde dans une base d'ondes planes.

4.2.1. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Le principal objectif de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) est de remplacer la détermination de la fonction d'onde multiélectronique par celle de la densité électronique notée $\rho(r)$, plus facile à traiter, et définie comme la probabilité de trouver un électron parmi les N électrons du système dans un élément de volume $d\vec{r}$ centré sur la position r .

La DFT²⁸⁴ tire ses origines du modèle de Thomas-Fermi, et a été reformulée par Hohenberg et Kohn. Ces deux derniers ont démontré que la densité électronique $\rho(r)$ de l'état fondamental d'un système détermine de manière unique le potentiel V_{ext} . Il existe alors une fonctionnelle universelle $E(\rho)$ qui exprime l'énergie en fonction de la densité électronique $\rho(r)$, valide pour tout potentiel externe V_{ext} . La fonctionnelle énergie de Hohenberg et Kohn s'écrit :

$$E_{HK}[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr$$

où le second terme représente l'interaction électron-noyau, et la fonctionnelle $F[\rho(r)]$ est définie par :

$$F[\rho(r)] = E_K[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)]$$

Dans cette dernière expression, E_K représente l'énergie cinétique des électrons sans interaction, E_H l'énergie coulombienne entre paire d'électrons (ou énergie de Hartree), et E_{XC} le terme d'échange et de corrélation électronique.

Kohn et Sham²⁸⁵ ont proposé de remplacer le système d'électrons en interaction, impossible à résoudre, par un problème d'électrons évoluant dans un potentiel externe. Cette proposition permet de reformuler l'énergie totale de Hohenberg et Kohn par l'expression suivante :

$$E_{KS}(\rho) = T_{KS}(\rho) + V_{KS}$$

où T_{KS} est l'énergie cinétique des électrons sans interaction, et V_{KS} le potentiel de Kohn-Sham.

La densité électronique ρ_{KS} est strictement égale à celle apparaissant dans la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn si le potentiel externe dans lequel les électrons se déplacent, V_{KS} (potentiel de Kohn-Sham), est défini par :

$$V_{KS}(r) = \frac{\delta}{\delta \rho(r)} \{E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)]\} = V_H(r) + \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$$

L'intérêt de cette reformulation introduite par Kohn et Sham est que l'on peut maintenant définir un Hamiltonien monoélectronique et écrire les équations de Kohn-Sham monoélectroniques qui, contrairement à l'équation de Schrödinger, peuvent être résolues :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext} + V_{KS} \right) \psi_k = \epsilon_k \psi_k$$

La résolution des équations de Kohn-Sham permet de déterminer les orbitales ψ_k qui reproduisent la densité électronique du système multiélectronique d'origine :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\psi_k(\vec{r})|^2$$

La résolution des équations de Kohn-Sham est un processus itératif : en partant d'une valeur arbitraire de départ, on calcule en boucle les valeurs de densité, potentiel et fonctions d'onde jusqu'à une situation stable où ces différentes valeurs n'évoluent plus.

Malheureusement, le terme d'échange et de corrélation ne peut pas être déterminé exactement. La résolution numérique des équations de Kohn-Sham doit donc faire intervenir des approximations et de ce fait la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ne peut pas être strictement considérée comme une méthode *ab initio* pure, mais est généralement qualifiée de méthode de calcul *premier principe*.

4.2.2. Approche Cluster

Les premiers calculs du tenseur d'écran ont été menés pour des systèmes moléculaires, qu'il est possible de modéliser en phase gazeuse à partir d'un arrangement atomique de dimension finie. Dans le cas de systèmes solides, l'arrangement atomique construit, dit « cluster », doit contenir l'atome d'intérêt au centre du cluster, et doit être de dimension suffisante pour que les propriétés calculées pour cet atome ne soient pas influencées par la surface du cluster et la façon dont celui-ci a été terminé du fait de sa dimension finie. La taille de ces clusters est néanmoins limitée par la disponibilité des ressources informatiques pour mener les calculs.

Pour ce type de calculs, les fonctions d'onde sont développées dans une base de fonctions d'onde atomiques localisées, telles que les fonctions gaussiennes utilisées dans le programme *Gaussian 03*.²⁸⁶ Celui-ci décrit les orbitales moléculaires à partir d'un ensemble de fonctions de base contractées, construites à partir d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (*LCAO*), représentées par des fonctions gaussiennes primitives.

Dans nos travaux, nous avons utilisé cette approche en tenant compte de tous les électrons du système pour calculer le tenseur d'écran à partir de la méthode GIAO.¹⁶⁹ Deux types de fonctionnelles ont été employés. La première est une fonctionnelle hybride *B3LYP*,^{287,288} dans laquelle le terme d'échange et de corrélation est approximé par une fonctionnelle dite *H-GGA* (*Hybrid-GGA functional*) qui est une combinaison linéaire entre des fonctionnelles d'échange et de corrélation *GGA* (*Generalized Gradient Approximation*) et de l'échange exact *Hartree-Fock*. La seconde est une fonctionnelle de type *PBE* (Perdew Burke Ernzerhof)²⁸⁹ avec une approximation de type *GGA*.

4.2.3. Approche périodique

Une autre approche consiste à considérer le solide comme un cristal de dimension infinie. La structure électronique peut alors être déterminée pour une maille élémentaire du cristal, et reproduite pour tout le solide par des opérations de translation suivant toutes les directions des axes cristallographiques, en utilisant les conditions périodiques aux limites.

Du fait de la périodicité de ces systèmes, les fonctions d'ondes doivent être invariantes par translation des vecteurs de la maille, et vérifier la relation :

$$\psi_n(r) = \psi_n(r + R)$$

avec $R = n \cdot a + m \cdot b + l \cdot c$, où a , b et c sont les vecteurs unitaires de la maille du système cristallin, et l , m et n des entiers. Le théorème de Bloch peut alors être appliqué aux fonctions d'onde électroniques :²⁹⁰

$$\psi_{n,k}(r) = u_{n,k}(r) \exp(ik \cdot r)$$

où $u(r)$ est une fonction radiale ayant la périodicité du système (i.e. la maille). Cette fonction radiale peut être développée dans une base constituée d'un nombre fini d'ondes planes et la fonction d'onde électronique peut alors s'écrire :

$$\psi_{n,k}(r) = \sum_G u_{n,k}(G) \exp(i(k + G) \cdot r)$$

où les vecteurs G sont des vecteurs du réseau réciproque. Le nombre de vecteurs d'onde k est en principe infini pour un système de dimension infinie. Cependant, la variation de $\psi_{n,k}$ en fonction de k devient faible lorsque l'espacement entre points k est suffisamment faible et un nombre fini de points k peut être utilisé pour échantillonner la première zone de Brillouin de l'espace réciproque dans lequel est réalisé le calcul. Afin de pouvoir résoudre le calcul numériquement, le nombre de points k est donc réduit à une grille de dimension finie, générée par la méthode de Monkhorst-Pack.²⁹¹ Ces ondes planes ont pour avantages d'être faciles à manipuler, de permettre l'utilisation des transformées de Fourier rapide, et conduisent donc à une bonne efficacité des calculs. De plus, la convergence en énergie de la structure électronique et des propriétés calculées peut être aisément testée en faisant varier le nombre d'ondes planes utilisées via un seul paramètre : l'énergie de coupure, définie par :

$$E_c = \frac{\hbar^2 (G + k)^2}{2m}$$

Les ondes planes d'énergie inférieure à l'énergie de coupure sont utilisées pour le développement des fonctions d'onde.

Cependant, la modélisation des fonctions d'ondes proches du noyau nécessite un grand nombre de fonctions de base, alors que cette région est peu sensible aux variations d'environnement chimique. Les électrons des couches internes peuvent donc être considérés gelés et les fonctions d'ondes des électrons de valence peuvent être simplifiées dans la région de cœur. La modélisation des fonctions d'ondes électroniques dans cette région proche du noyau est alors assurée par un potentiel, de sorte que les pseudo-fonctions d'ondes formées ne présentent que peu de variations dans cette région peu sensible aux variations d'environnement chimique.

L'application de ces approximations (électrons de cœur gelés, simplification des fonctions d'onde des électrons de valence par l'utilisation de pseudo-potentiels) permet alors de déterminer la structure électronique de mailles élémentaires contenant un grand nombre d'atomes. Cependant, les propriétés calculées en RMN (tenseurs de gradients de champ électrique et d'écrantage électronique) le sont au niveau du noyau. L'utilisation de ces approximations nécessite donc une reconstruction de la contribution des fonctions d'ondes réelles dans la région de cœur. La méthode PAW (Projector Augmented Wave)²⁹² permet cette reconstruction et autorise donc le calcul des gradients de champ électrique. Cette méthode de reconstruction a ensuite été étendue au calcul de l'écrantage électronique avec la prise en compte du champ magnétique externe : il s'agit de la méthode GIPAW (Gauge-Including Projector Augmented Wave).¹⁹¹

Dans cette étude, nous avons utilisé les méthodes PAW et GIPAW implémentées dans le programme CASTEP^{290,293} pour le calcul des paramètres RMN. Celui-ci modélise les fonctions d'onde électronique avec des ondes planes, utilise l'approximation d'électrons de cœur gelés et des pseudo-potentiels. Les pseudo-potentiels utilisés sont de type « ultra-soft »,²⁹⁴ et la fonctionnelle d'échange et corrélation est de type *PBE* (Perdew Burke Ernzerhof)²⁸⁹ avec une approximation de type *GGA*. Lors de ces calculs, la structure est considérée à une température de 0 K, sans aucun mouvement.

4.3. Application des calculs aux composés soufrés modèles

Les composés modèles étudiés sont des solides pour lesquels la structure cristallographique a été déterminée par des expériences de diffraction des rayons X ou de neutrons.^{268,270-273,280} Pour ces composés, la construction d'un cluster modèle de dimension suffisante pour ne plus observer l'influence de la surface sur les paramètres calculés par des

méthodes « tous électrons » n'a pas été possible puisque la taille des clusters formés conduit à des temps de calculs extrêmement longs.

L'utilisation des méthodes de calculs PAW et GIPAW via le programme CASTEP est plus adaptée au calcul des paramètres RMN pour ces structures périodiques puisque le calcul n'est réalisé que sur les électrons de valence des atomes de la maille élémentaire. Cependant, l'obtention de résultats de calcul fiables dépend de la validité du pseudo-potentiel du soufre utilisé.

Pour tous les éléments à l'exception du potassium et du calcium, les calculs périodiques des paramètres RMN de cette étude sont réalisés en utilisant les pseudo-potentiels ultra-soft (USPP) « On The Fly » proposés par le programme. Pour le calcium, nous avons utilisé un pseudo-potentiel qui inclue une correction de +3.2 eV du niveau d'énergie des orbitales 3d pour réduire l'hybridation des orbitales 3d du calcium et 2p de l'oxygène, comme proposé par M. Profeta et al.²⁹⁵ Dans le cas du potassium, nous avons utilisé le pseudo-potentiel « On The Fly » proposé par Materials Studio. La convergence en énergie du système et des paramètres calculés vis-à-vis de l'énergie de coupure et de l'échantillonnage de la zone de Brillouin a été vérifiée pour tous les composés étudiés.

Dans les paragraphes suivants, nous proposons une première étape de validation de ce pseudo-potentiel, puis la présentation des résultats de calculs obtenus pour les composés modèles étudiés. Enfin, les paramètres RMN calculés seront confrontés aux paramètres mesurés expérimentalement au paragraphe 4.1.

4.3.1. Validation du pseudo-potentiel du soufre

Les pseudo-potentiels utilisés doivent être construits de sorte que les électrons définis comme électrons de cœur et considérés gelés n'interagissent pas avec l'environnement de l'atome. Pour les électrons définis comme électrons de valence, le rayon de coupure, définissant la limite entre la région de cœur et la région de valence, doit être maximal afin de limiter le nombre de fonctions de base à utiliser pour décrire les orbitales électroniques, sans que la région définie comme région de cœur ne soit influencée par des variations d'environnement autour du soufre. Au-delà de ce rayon de coupure, la pseudo-fonction d'onde doit être identique à la fonction d'onde réelle.

Un moyen de tester la validité du pseudo-potentiel utilisé est de comparer les écrantage magnétiques calculés à partir de la méthode de calcul GIPAW à ceux calculés à partir de méthodes de calculs prenant en compte tous les électrons du système. Pour assurer la

convergence des paramètres calculés, nous devons utiliser des bases de calculs très étendues qui limitent la taille des systèmes sur lesquels cette comparaison peut être réalisée.

Nous avons donc choisi de vérifier la validité du pseudo-potentiel du soufre proposé par le programme CASTEP en comparant les valeurs d'écrantage isotropes calculées par la méthode GIPAW (Pseudo-potentiels) à celle calculées par la méthode GIAO avec une base de fonctions d'ondes localisées (« tous électrons ») pour une série de petites molécules. Celles-ci contiennent un nombre limité d'atomes et sont considérées en phase gazeuse. Les calculs « tous électrons » sont réalisés avec le programme *Gaussian 03* en utilisant la série de bases de calculs aug-pcSn (où $n=1$ représente une base simple dzêta, $n=2$ une base double dzêta, etc...) proposée par F. Jensen et disponible dans la base d'échange EMSL.²⁹⁶ Ces bases de calculs ont pour avantage de permettre une convergence de l'écrantage magnétique calculé plus rapide que les autres bases de calculs.²⁹⁷ Les calculs périodiques sont réalisés sur ces mêmes structures avec le programme CASTEP. La modélisation des molécules en phase gazeuse avec CASTEP est réalisée à partir d'une maille élémentaire cubique contenant une seule molécule. La dimension de la maille choisie ($25 \times 25 \times 25 \text{ \AA}^3$) est suffisamment grande pour éviter toute interaction de la molécule avec son image de translation. Pour les deux méthodes de calcul, une fonctionnelle d'échange et corrélation PBE a été utilisée.

Ces calculs ont été menés pour une série de 10 molécules soufrées choisies pour représenter une large gamme de déplacement chimique isotrope. La liste de ces molécules et leur géométrie est présentée dans le *Tableau 4-1*. Pour chaque molécule, l'écrantage isotrope a été calculé à partir de calculs GIAO (« tous électrons »), avec les bases de calcul aug-pcSn dont la précision augmente avec l'indice n , ainsi qu'avec la méthode GIPAW (Pseudo-potentiels) en utilisant une énergie de coupure de 600 eV. Les résultats obtenus pour ces deux méthodes et les différentes bases de calcul sont listés dans le *Tableau 4-2*.

Les valeurs d'écrantage isotrope calculées avec la méthode GIAO montrent une bonne convergence des valeurs calculées avec l'augmentation de la précision de la base de calcul pour tous les composés, à l'exception de SO_2 , S_2Cl_2 et SCl_2 pour lesquels les différences entre les valeurs calculées avec les bases de calcul aug-pcS3 et aug-pcS4 sont respectivement de 1.1, 1.2 et 2.1 ppm. La base de calcul la plus étendue (quadruple dzêta) ne semble donc pas suffisante pour atteindre une convergence complète de l'écrantage magnétique isotrope calculé pour ces composés. Une base de calcul plus étendue (quintuple dzêta) serait nécessaire, mais n'est pas disponible actuellement. Ces valeurs d'écrantage isotropes sont comparées à celles calculées avec la méthode GIPAW sur la *Figure 4-7*. Celle-ci montre une corrélation linéaire entre les valeurs calculées par les deux méthodes, avec une droite de

régression dont la pente est proche de 1 ($\approx 1,02$), l'ordonnée à l'origine d'environ -23 ppm, et un coefficient de corrélation R^2 de 0,999. Les deux méthodes de calcul produisent donc des résultats proches, avec néanmoins une erreur systématique de -23 ppm suggérée par l'équation de la régression linéaire. Cependant, une observation plus approfondie des résultats permet de remarquer que les écarts les plus importants entre les valeurs d'écrantage isotrope calculées par la méthode GIAO (« tous électrons ») et la méthode GIPAW (Pseudo-potentiels) apparaissent pour les composés où le soufre a les plus forts degrés d'oxydation (SF_6 , SO_2Cl_2 et SO_3 , de degré d'oxydation +6, et SOCl_2 et SO_2 , de degré d'oxydation +4). Le pseudo-potential du soufre proposé par CASTEP est donc probablement perfectible pour les configurations où le soufre a de forts degrés d'oxydation, mais reste néanmoins satisfaisant si on considère l'ensemble des dix molécules pour lesquelles les calculs ont été réalisés. Ce pseudo-potential sera donc utilisé sans modification pour les calculs de cette étude.

Molécule	Géométrie	Groupe ponctuel de symétrie	Longueur de liaison (Å)	Angle de liaison (degré)
H_2S	Coudée	C_{2v}	$d(\text{S-H}) = 1.345$	$(\text{H-S-H}) = 92.6$
OCS	Linéaire	$\text{C}_{\infty v}$	$d(\text{C-O}) = 1.156$ $d(\text{C-S}) = 1.567$	$(\text{O-C-S}) = 180$
CS_2	Linéaire	$\text{D}_{\infty h}$	$d(\text{C-S}) = 1.557$	$(\text{S-C-S}) = 180$
SO_2	Coudée	C_{2v}	$d(\text{S-O}) = 1.451$	$(\text{O-S-O}) = 118.2$
SO_3	Triangle plan	D_{3h}	$d(\text{S-O}) = 1.440$	$(\text{O-S-O}) = 120$ (x3)
S_2Cl_2	Coudée	C_2	$d(\text{S-S}) = 1.960$ $d(\text{S-Cl}) = 2.110$	$(\text{S-S-Cl}) = 109.0$ (x2)
SCl_2	Coudée	C_{2v}	$d(\text{S-Cl}) = 2.05$	$(\text{Cl-S-Cl}) = 103.9$
SF_6	Octaèdre	O_h	$d(\text{S-F}) = 1.590$	$(\text{F-C-F}) = 90$
SOCl_2	Pyramide trigonale	C_s	$d(\text{S-O}) = 1.450$ $d(\text{S-Cl}) = 2.129$	$(\text{O-S-Cl}) = 107.7$ (x2) $(\text{Cl-O-Cl}) = 98.2$
SO_2Cl_2	Tétraèdre	C_{2v}	$d(\text{S-O}) = 1.435$ $d(\text{S-Cl}) = 2.068$	$(\text{O-S-O}) = 122.9$ $(\text{Cl-O-Cl}) = 100.3$

Tableau 4-1 : liste et géométrie des molécules étudiées

Molécule	σ_{iso} (ppm) « tous électrons » GIAO				σ_{iso} (ppm)
	aug-pcS1	aug-pcS2	aug-pcS3	aug-pcS4	GIPAW USPP
H ₂ S	724.7	710.6	706.1	705.9	701.5
OCS	771.0	766.6	765.9	765.9	762.8
CS ₂	501.9	493.4	493.2	493.5	486.6
SO ₂	-258.2	-264.2	-265.8	-264.6	-293.2
SO ₃	88.1	66.5	58.6	58.8	25.1
S ₂ Cl ₂	-62.9	-77.2	-81.0	-79.9	-95.6
SCl ₂	-323.6	-355.0	-362.2	-360.1	-370.1
SF ₆	261.5	240.7	230.4	230.3	185.3
SOCl ₂	-156.1	-189.9	-197.3	-196.7	-226.5
SO ₂ Cl ₂	182.5	154.0	144.6	144.5	111.9

Tableau 4-2 : écrantages isotropes calculés pour la série de petites molécules, présentées dans le Tableau 4-1, à partir de méthodes GIAO « tous électrons », et GIPAW.

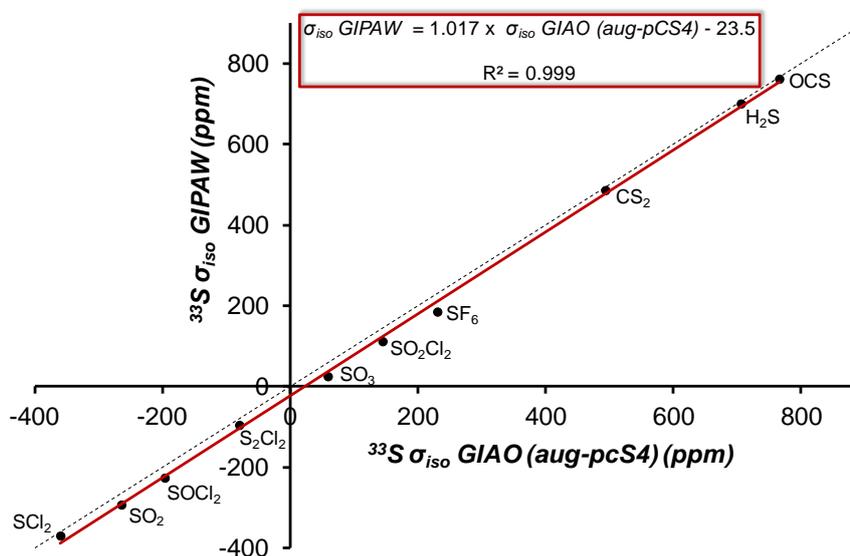


Figure 4-7 : valeurs de ^{33}S σ_{iso} calculées avec la méthode GIAO et une base de calcul aug-pcS4 en fonction des valeurs de ^{33}S σ_{iso} calculées avec la méthode GIPAW en utilisant des pseudo-potentiels USPP. La droite rouge représente la régression linéaire dont l'équation est présentée sur le graphique, la droite en pointillée représente une corrélation parfaite de pente 1 et d'ordonnée à l'origine nulle.

4.3.2. Calcul des paramètres RMN des composés modèles

Les paramètres RMN des composés modèles étudiés ont été calculés à partir des structures cristallographiques résolues par diffraction des rayons X ou de neutrons. Cependant la précision de ces structures expérimentales est souvent insuffisante (notamment la position des éléments légers) pour un calcul fiable des paramètres RMN, si bien que la géométrie de ces structures doit souvent être optimisée par calcul DFT avant de les calculer.

Dans cette partie, nous proposons d'exposer la démarche suivie, pour chaque composé étudié, afin de s'assurer de la convergence des paramètres calculés vis-à-vis de l'énergie de coupure et de l'échantillonnage de la zone de Brillouin. Nous présenterons ensuite notre choix d'optimisation de la géométrie des structures cristallographiques. Enfin, les résultats de calculs obtenus à partir de la géométrie la plus appropriée, seront confrontés aux paramètres mesurés expérimentalement.

4.3.2.a. Recherche de la convergence des paramètres calculés

Lors du calcul des paramètres RMN par les méthodes PAW et GIPAW, deux paramètres importants sont à choisir de façon rigoureuse : l'échantillonnage de la zone de Brillouin (k-spacing), et l'énergie de coupure (E_c). Pour chaque structure étudiée, il est nécessaire de vérifier la convergence de l'énergie, et des propriétés que nous cherchons à calculer vis-à-vis de ces deux paramètres. Pour chaque structure, les calculs doivent donc être répétés en diminuant l'espacement entre points k d'une part, et en augmentant l'énergie de coupure d'autre part, afin de déterminer les paramètres (nombre de points k / E_c) nécessaire pour un calcul fiable des propriétés, tout en permettant le calcul dans des durées les plus courtes possibles.

Dans notre cas, nous vérifions cette convergence pour l'énergie calculée du système, ainsi que pour l'écrantage isotrope et la constante de couplage quadripolaire. L'exemple de la recherche de convergence pour le diméthyl sulfone est proposé en *Figure 4-8*.

Pour cette structure, l'énergie calculée ne varie que d'environ $2,4 \cdot 10^{-3}$ eV lorsque l'espacement entre points k diminue de 0,1 à $0,02 \text{ \AA}^{-1}$. L'écrantage électronique isotrope et la constante de couplage quadripolaire ne varie respectivement que d'environ 0,4 ppm et 7 kHz sur cette même gamme d'espacement entre points k . La variation de l'échantillonnage de la zone de Brillouin a donc peu d'influence sur l'énergie calculée du système et sur les

paramètres RMN calculés pour cette structure, et nous avons estimé qu'un espacement entre points k de $0,04 \text{ \AA}^{-1}$ est suffisant.

La variation de l'énergie de coupure, avec un échantillonnage de la zone de Brillouin fixé à $0,04 \text{ \AA}^{-1}$, montre une forte variation de l'énergie calculée du système et des paramètres RMN. Une augmentation de l'énergie de coupure de 200 à 700 eV conduit à une diminution de l'énergie calculée de 158 eV, une diminution de l'écrantage isotrope de 57 ppm, et une variation de la constante de couplage quadripolaire entre 4,2 et 1,0 MHz avec une valeur convergée d'environ 1,8 MHz. L'ensemble des valeurs calculées semblent être convergées pour une énergie de coupure supérieure à 450 eV.

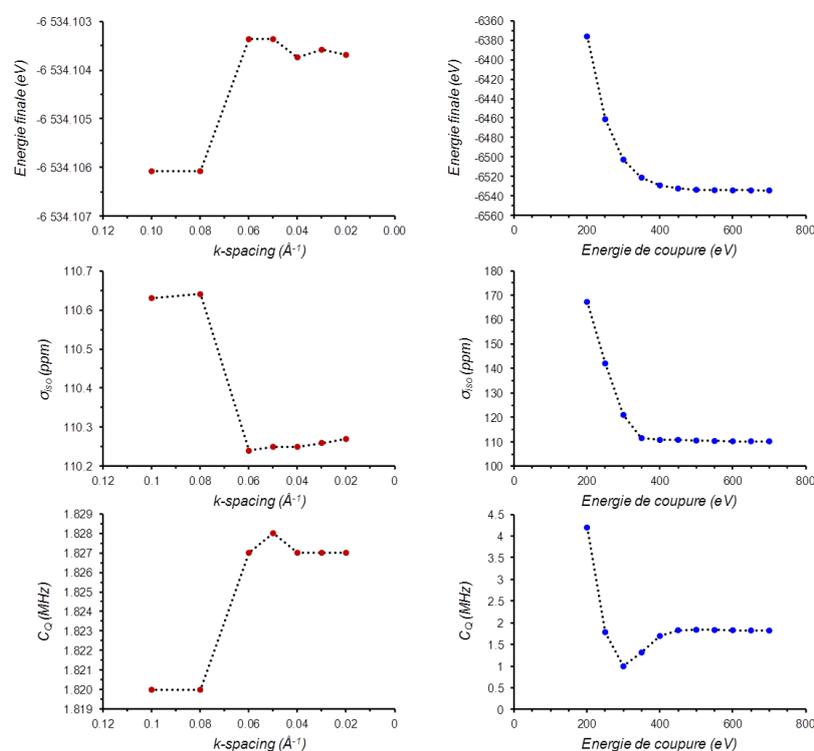


Figure 4-8 : Recherche de la convergence de l'énergie calculée du système, de l'écrantage isotrope et de la constante de couplage quadripolaire, vis-à-vis de l'échantillonnage de la zone de Brillouin (k -spacing, représenté en rouge, avec $E_c=600 \text{ eV}$) et de l'énergie de coupure (E_c , représenté en bleu, avec k -spacing= $0,04 \text{ \AA}^{-1}$) pour le diméthyl sulfone.

Pour ce composé, nous utiliserons un échantillonnage de la zone de Brillouin de $0,04 \text{ \AA}^{-1}$ et une énergie de coupure de 600 eV pour toute la démarche calculatoire (optimisation de géométrie et calculs de paramètres RMN). Ce couple de paramètre nous permet d'être certains d'obtenir des résultats de calcul convergés. Afin de s'assurer de la fiabilité des calculs réalisés, cette recherche de convergence est effectuée pour tous les composés étudiés.

4.3.2.b. Optimisation de géométrie

Nous proposons ici de comparer les paramètres RMN calculés à partir des structures cristallographiques proposées dans la littérature, à ceux calculés à partir de structures optimisées par DFT.

L'optimisation des structures cristallographiques est réalisée avec l'algorithme d'optimisation BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno). Deux types d'optimisation ont été appliqués : une optimisation des positions atomiques en fixant les paramètres de maille aux valeurs expérimentales déterminées par diffraction, et une optimisation complète en autorisant à la fois une variation des positions atomiques et des paramètres de maille. Dans les deux cas, le but est de modifier les positions atomiques et/ou les paramètres de maille pour minimiser les forces entre atomes et l'énergie du système. Le résultat des calculs de paramètres RMN obtenus à partir des structures expérimentales, de l'optimisation des positions atomiques (APO) et d'une optimisation de géométrie complète (GO_Full) est présenté dans le *Tableau 4-3*. Les valeurs calculées sont comparées à celles obtenues expérimentalement pour l'écrantage isotrope et le couplage quadripolaire respectivement sur la *Figure 4-9* et la *Figure 4-10*.

Les droites de corrélation présentées pour la comparaison entre l'écrantage isotrope calculé et le déplacement chimique isotrope mesuré ont des pentes qui varient en fonction des structures sur lesquelles les calculs sont réalisés. Les coefficients de corrélation obtenus sont respectivement de 0.941, 0.996 et 0.967 pour les structures expérimentales, les structures de positions atomiques optimisées, et les structures optimisées complètement. Pour les structures considérées, la meilleure corrélation entre valeurs d'écrantage isotrope calculées et valeurs de déplacement chimique isotrope mesurées est obtenue après optimisation des positions atomiques.

La comparaison des constantes de couplages calculées et mesurées montre également que les pentes des droites de corrélation varient en fonction des structures sur lesquelles les calculs sont réalisés. Les coefficients de régression linéaire obtenus sont peu sensibles à la structure utilisée pour le calcul (0.996, 0.997, et 0.991 respectivement pour les structures expérimentales, de positions atomiques optimisées, et optimisée complètement), et montrent que la corrélation entre valeurs calculées et valeurs expérimentales est relativement bonne quelle que soit la structure utilisée pour le calcul. La meilleure corrélation est toutefois obtenue pour la structure dont les positions atomiques ont été optimisées.

Nous retiendrons donc que la meilleure corrélation entre paramètres calculés et expérimentaux, nécessite une optimisation de la géométrie des structures expérimentales résolues par diffraction, en particulier pour l'écrantage magnétique. Une optimisation des positions atomiques en gardant les paramètres de maille fixes permet d'obtenir les meilleures corrélations entre paramètres RMN calculés et mesurés expérimentalement.

Composé	Structure	k-spacing (\AA^{-1}) / Energie de coupure (eV)	Tenseur d'écrantage magnétique			Tenseur de gradients de champ électrique	
			σ_{iso} (ppm)	σ_{CSA} (ppm)	η_{CSA}	C_Q (MHz)	η_Q
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	SCND		107.9	7.1	0.71	0.500	0.20
	APO	0.04 / 600	92.5	8.4	0.92	0.838	0.79
	GO_Full		94.7	8.8	0.81	0.926	0.23
K_2SO_4	SCXRD		102.5	13.9	0.28	0.935	0.35
	APO	0.04 / 600	91.0	13.9	0.39	0.916	0.48
	GO_Full		88.7	12.5	0.42	0.862	0.38
CaSO_4	SCXRD		107.8	12.9	0.88	0.870	0.10
	APO	0.04 / 600	104.4	-12.7	1.00	0.868	0.07
	GO_Full		97.6	12.2	0.88	0.898	0.21
$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	SCXRD		120.8	-26.3	0.90	1.869	0.85
	APO	0.04 / 600	113.1	-41.7	0.82	2.535	0.86
	GO_Full		111.6	-41.3	0.80	2.291	0.84
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$	PND		110.3	-153.2	0.89	1.827	0.08
	APO	0.04 / 600	99.9	-155.5	0.88	2.801	0.40
	GO_Full		102.9	-162.3	0.91	1.937	0.00
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$	SCXRD		-101.9	177.2	0.73	27.845	0.01
	APO		-133.8	174.4	0.89	27.044	0.03
	GO_Full	0.04 / 600	-146.6	-172.4	0.99	26.609	0.03
	SCXRD		84.4	-96.1	0.04	8.067	0.03
	APO		62.0	-92.1	0.06	9.237	0.04
	GO_Full		56.3	-90.1	0.06	9.670	0.04

Tableau 4-3 : Paramètres RMN calculés à partir des structures expérimentales et de géométries optimisées pour les 6 composés modèles.

SCND : structure résolue par diffraction de neutrons sur monocristal ;

SCXRD : structure résolue par diffraction des rayons X sur monocristal ;

PND : structure résolue par diffraction de neutrons sur poudre ;

APO : optimisation des positions atomiques ;

GO_Full : optimisation des positions atomiques et des paramètres de maille.

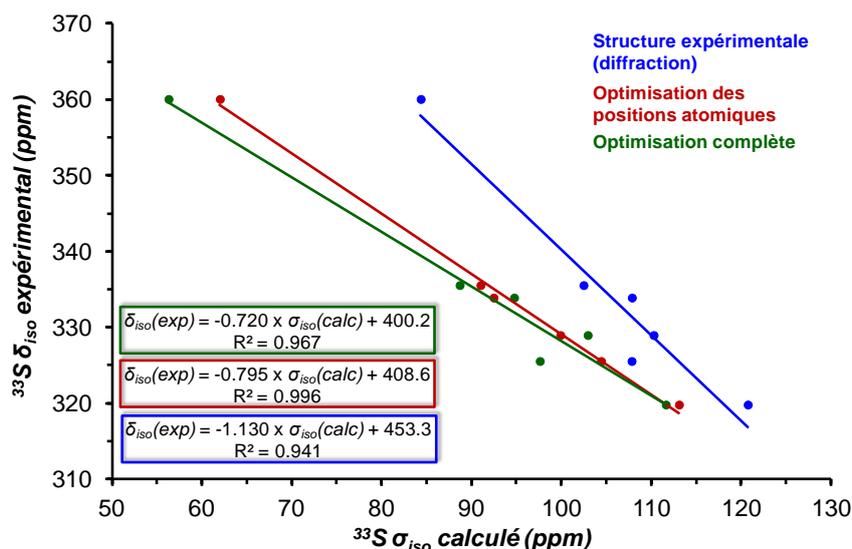


Figure 4-9 : Comparaison des valeurs calculées et mesurées expérimentalement pour l'écrantage isotrope. Les valeurs obtenues à partir des structures cristallographiques expérimentales sont représentées en bleu, celles obtenues à partir d'une optimisation des positions atomiques en rouge, et celles obtenues à partir d'une optimisation complète en vert. Les droites de régression linéaire et les équations de régressions associées sont présentées sur le graphique.

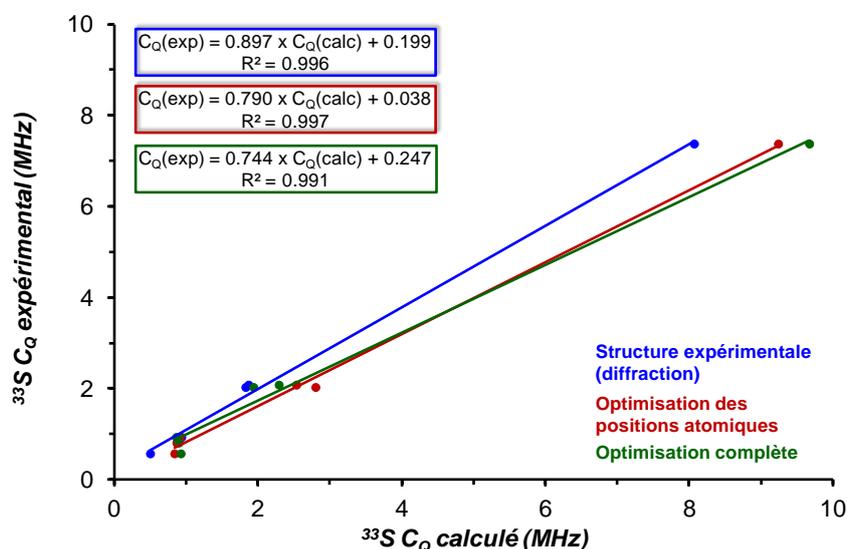


Figure 4-10 : Comparaison des valeurs calculées et mesurées expérimentalement pour le couplage quadripolaire. Les valeurs obtenues à partir des structures cristallographiques expérimentales sont représentées en bleu, celles obtenues à partir d'une optimisation des positions atomiques en rouge, et celles obtenues à partir d'une optimisation complète en vert. Les droites de régression linéaire et les équations de régressions associées sont présentées sur le graphique.

4.3.2.c. Comparaison calcul-expérience pour les composés modèles

Les résultats de calculs obtenus à partir des structures dont les positions atomiques ont été optimisées et les résultats de mesure des paramètres expérimentaux obtenus par simulations des spectres RMN ^{33}S présentés au paragraphe 4.1 sont résumés dans le *Tableau 4-4* page 138.

Parmi les deux sites soufre du pyrosulfite de potassium, un seul a pu être observé expérimentalement. Celui-ci est attribué au site dont l'environnement chimique est le plus symétrique et dont la constante de couplage quadripolaire calculée ($C_Q = 9,2$ MHz) est la plus proche de celle mesurée expérimentalement ($C_Q = 7,4$ MHz).

D'après la relation (2.65), la valeur d'écrantage isotrope doit être reliée au déplacement chimique isotrope via la relation $\delta_{iso} = -\sigma_{iso} + \sigma_{ref}$. Une corrélation idéale entre le déplacement chimique isotrope mesuré et l'écrantage isotrope calculé doit donc présenter une droite de régression linéaire de pente -1 et une ordonnée à l'origine égale à la valeur d'écrantage isotrope de la référence utilisée. Comme discuté au paragraphe précédent, la comparaison entre le déplacement chimique isotrope mesuré et l'écrantage isotrope calculé, présentée sur la *Figure 4-10*, montre bien une corrélation linéaire entre ces deux paramètres, mais avec une pente de la droite de régression différente de la valeur idéale de -1. Cet écart à une pente idéale de 1 est une observation récurrente dans la littérature pour d'autres noyaux,^{295,298,299} et a été attribué récemment aux erreurs faites sur le calcul de la largeur de bande interdite causées par l'approximation de gradients généralisés et inclus dans la fonctionnelle PBE.³⁰⁰

D'après la relation (2.66), l'écrantage et le déplacement chimique anisotropes doivent avoir des valeurs de signe opposé. Le *Tableau 4-4* montre que les valeurs σ_{CSA} calculées et δ_{CSA} mesurées sont bien de signe opposé pour K_2SO_4 , $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$, et le second site de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$, mais ont des valeurs de même signe pour CaSO_4 et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Le cas de CaSO_4 est un cas particulier où le paramètre d'asymétrie η_{CSA} est égal à 1. Pour une telle valeur du paramètre d'asymétrie, la valeur principale σ_{YY} est égale à la valeur isotrope σ_{iso} , et les différences $|\sigma_{ZZ} - \sigma_{iso}|$ et $|\sigma_{XX} - \sigma_{iso}|$ sont égales (cf illustration *Figure 2-11* dans le cas $\eta_{CSA} = 1$). Les valeurs propres σ_{ZZ} et σ_{XX} sont donc attribuées de façon arbitraire et peuvent être inversées. Les conséquences d'une inversion de ces deux valeurs propres est un changement de signe de la valeur σ_{CSA} et un angle d'Euler β modifié de 90° . Dans le cas du

sulfate d'ammonium, ce composé est soumis à des effets dynamiques importants qui ne sont pas pris en compte par les calculs GIPAW. La présence de ces effets dynamiques pour ce composé est démontrée en Annexe 2 par la modification de la forme de raie de la transition centrale du sulfate d'ammonium en fonction de la température. La comparaison des écrantages anisotropes calculés et des déplacements chimiques anisotropes mesurés, présentée sur la *Figure 4-11*, prend donc en compte une valeur σ_{CSA} du sulfate de calcium de signe opposé à celle calculée, et la valeur obtenue pour le sulfate d'ammonium n'est pas exploitée.

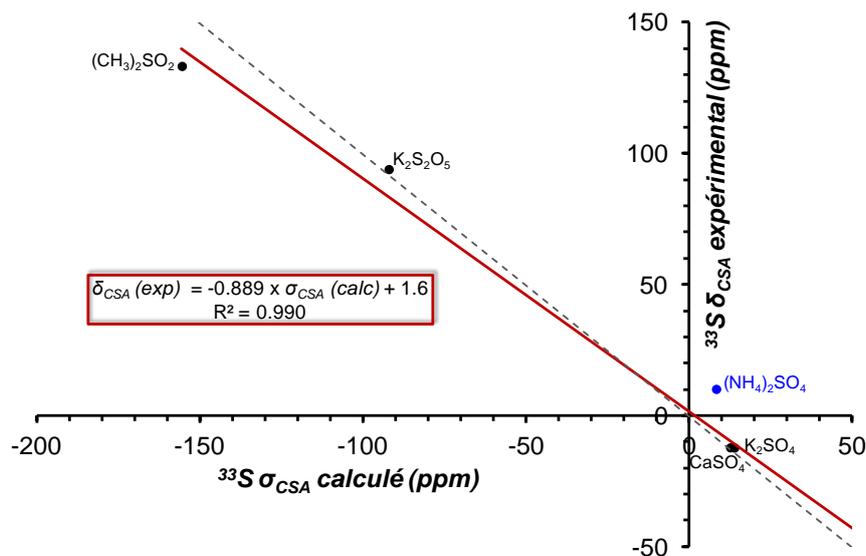


Figure 4-11 : Comparaison des valeurs calculées et mesurées expérimentalement pour l'écrantage anisotrope σ_{CSA} et le déplacement chimique anisotrope δ_{CSA} . Le point représentant le sulfate d'ammonium (en bleu) n'est pas pris en compte dans la régression linéaire (droite représentée en rouge). La droite en pointillé représente une droite de corrélation « idéale » $\delta_{CSA} = -\sigma_{CSA}$.

Du fait que l'anisotropie de déplacement chimique de $ZnSO_4 \cdot H_2O$ n'a pas pu être mesurée et que celle mesurée pour $(NH_4)_2SO_4$ n'est pas exploitable, seules quatre valeurs d'anisotropie mesurées et calculées peuvent être comparées. Cette comparaison semble montrer une corrélation linéaire entre les valeurs calculées et mesurées, mais le nombre de points n'est pas suffisant pour discuter la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite de corrélation.

La constante de couplage quadripolaire mesurée en RMN n'est pas sensible au signe du gradient de champ électrique, et est directement proportionnelle à la valeur absolue de la valeur principale V_{ZZ} du tenseur de gradients de champ électrique. En outre, le signe des

valeurs principales de ce tenseur est fourni par les calculs PAW. Seules les valeurs absolues des valeurs principales calculées et expérimentales sont donc comparées à partir de la constante de couplage quadripolaire C_Q déterminée par la relation $C_Q = eQ|V_{ZZ}|/h$. Une corrélation idéale entre les constantes de couplage quadripolaire calculées et mesurées est une droite de pente 1 et d'ordonnée à l'origine nulle. La comparaison des valeurs calculées et mesurées de la constante de couplage quadripolaire est présentée sur la *Figure 4-12*. Pour cette comparaison, les valeurs associées au sulfate d'ammonium ont une nouvelle fois été écartées du fait de la présence d'effets dynamiques non pris en compte par le calcul. Comme discuté au paragraphe précédent, une bonne corrélation entre la constante de couplage quadripolaire calculée et celle mesurée expérimentalement est obtenue. Cependant, la pente de la droite de régression linéaire diffère de la valeur idéale de 1.

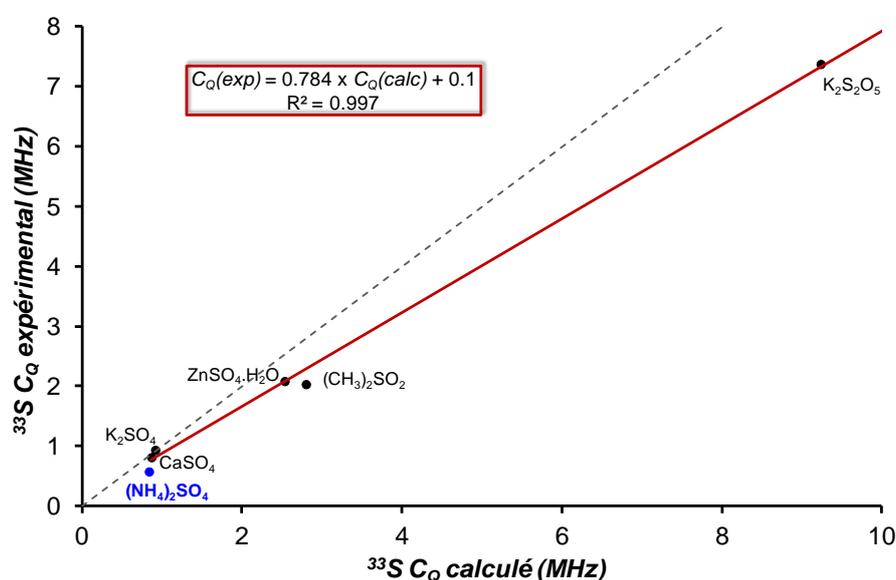


Figure 4-12 : Comparaison des valeurs de constante de couplage quadripolaire C_Q calculées et mesurées expérimentalement. Le point représentant le sulfate d'ammonium (en bleu) n'est pas pris en compte dans la régression linéaire (droite représentée en rouge). La droite en pointillé représente une droite de corrélation « idéale » d'équation $C_Q(\text{calc}) = C_Q(\text{exp})$.

Les paramètres d'asymétrie η_{CSA} et η_Q calculés et mesurés sont représentés sur la *Figure 4-13*. Celle-ci montre une forte dispersion de ces valeurs, en particulier pour le couplage quadripolaire. Cette dispersion peut s'expliquer par le fait que ces valeurs calculées dépendent des trois valeurs principales des tenseurs d'écrantage chimique et de gradients de champ électrique et cumulent donc l'incertitude sur ces trois valeurs. Il est donc préférable de

comparer les valeurs principales calculées et expérimentales σ_{XX} , σ_{YY} , et σ_{ZZ} d'une part, et V_{XX} , V_{YY} , et V_{ZZ} d'autre part, individuellement.

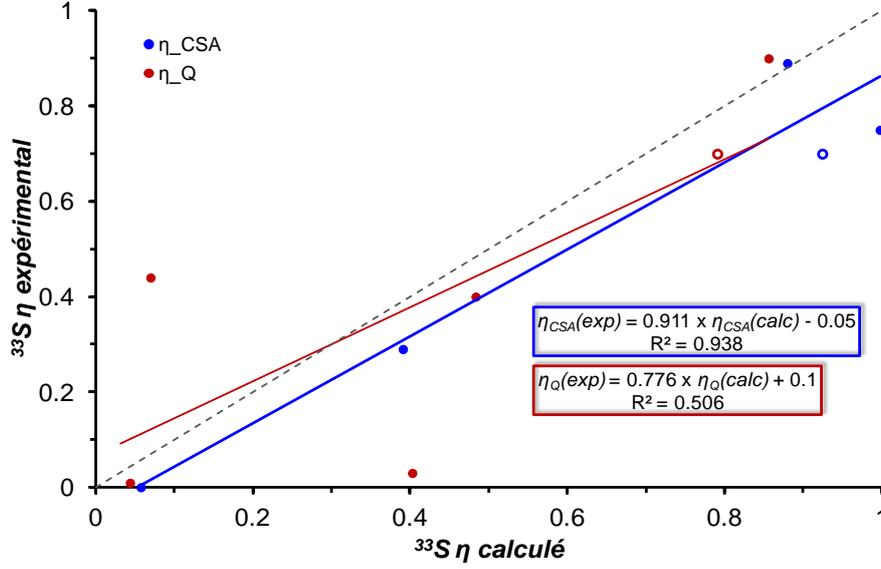


Figure 4-13 : Comparaison des valeurs de paramètre d'asymétrie η_{CSA} (en bleu) et η_Q (en rouge) calculées et mesurées expérimentalement. Les cercles vides sont associés au sulfate d'ammonium et ne sont pas pris en compte dans les régressions linéaires. La droite en pointillé représente une droite de corrélation « idéale » de pente 1 et d'ordonnée à l'origine nulle.

Les valeurs principales expérimentales du tenseur de déplacement chimique sont déduites des relations (2.58) à (2.61) :

$$\delta_{XX} = \delta_{iso} - \{\delta_{CS} (\eta_{CS} + 1)\} / 2 \quad \delta_{YY} = \delta_{iso} + \{\delta_{CS} (\eta_{CS} - 1)\} / 2 \quad \delta_{ZZ} = \delta_{iso} + \delta_{CS}$$

La comparaison de ces trois valeurs principales calculées et expérimentales est présentée sur la *Figure 4-14*. Ce graphique montre de très bonnes corrélations entre les valeurs principales σ_{XX} et δ_{XX} d'une part, et σ_{ZZ} et δ_{ZZ} d'autre part, mais une corrélation moins bonne entre les valeurs principales σ_{YY} et δ_{YY} . La mauvaise corrélation entre ces deux dernières valeurs principales explique la corrélation passable entre les paramètres η_{CSA} calculés et expérimentaux présentés sur la *Figure 4-13*.

La valeur absolue du terme V_{ZZ} expérimental est déterminée à partir de la constante de couplage quadripolaire mesurée et de la relation (2.78). Les valeurs absolues des termes V_{XX} et V_{YY} expérimentaux du tenseur de gradient de champs électriques sont également déduites des relations (2.76) à (2.79) :

$$|V_{XX}| = V_{ZZ} (\eta_Q + 1) / 2 \quad |V_{YY}| = V_{ZZ} (\eta_Q - 1) / 2$$

Les termes $|V_{ZZ}|$ calculés et expérimentaux ont déjà été comparés via la constante de couplage quadripolaire sur la *Figure 4-12*. Les termes $|V_{XX}|$ et $|V_{YY}|$ calculés et expérimentaux sont comparés sur la *Figure 4-15*. Ce graphique montre une bonne corrélation entre les termes $|V_{YY}|$ calculés et expérimentaux, et une corrélation satisfaisante pour les termes $|V_{XX}|$ calculés et expérimentaux. Alors qu'il est difficile d'établir une corrélation entre les paramètres d'asymétrie η_Q calculés et expérimentaux, les valeurs propres individuelles calculées peuvent être corrélées avec l'expérience.

Les valeurs propres individuelles des tenseurs de gradients de champ électrique et d'écrantage électronique semblent donc être prévisibles par le calcul de manière relativement satisfaisante. Cependant, l'incertitude cumulée sur les trois valeurs propres rend difficile une prédiction du paramètre d'asymétrie de ces deux tenseurs. Au contraire, les valeurs de déplacement chimique isotrope et de constante de couplage quadripolaire peuvent être prédites par les calculs PAW et GIPAW puisqu'il existe une corrélation linéaire entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées. Cependant, pour ces deux interactions et dans le cas de ces six composés modèles, la pente de la régression linéaire semble différente de la pente idéale de -1 ou 1. Le calcul ne permet donc pas de prédire directement un déplacement chimique isotrope ou un couplage quadripolaire expérimental, si bien qu'une calibration est nécessaire à cette prédiction.

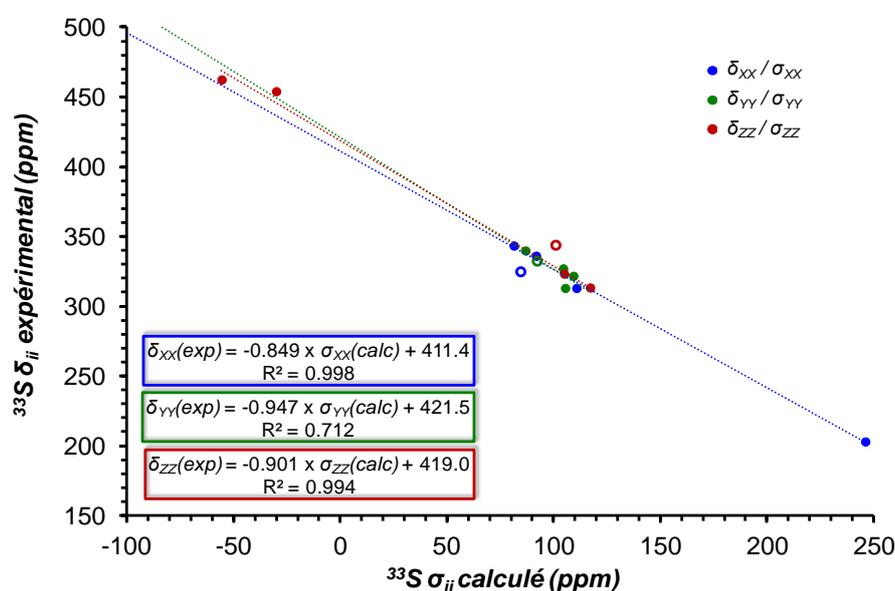


Figure 4-14 : Comparaison des valeurs principales δ_{ii} et σ_{ii} calculées et mesurées expérimentalement. Les cercles vides sont associés au sulfate d'ammonium et ne sont pas pris en compte dans les régressions linéaires. Les valeurs principales calculées σ_{XX} et σ_{ZZ} de CaSO_4 ont été interverties pour respecter l'inversion de signe.

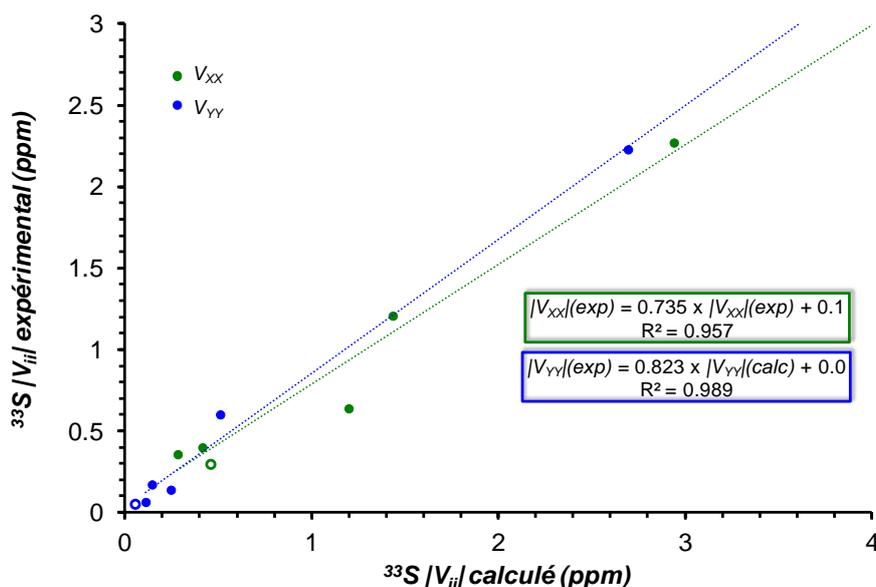


Figure 4-15 : Comparaison des valeurs principales $|V_{ii}|$ calculées et mesurées expérimentalement. Les cercles vides sont associés au sulfate d'ammonium et ne sont pas pris en compte dans les régressions linéaires.

4.3.3. Calibration

Afin d'obtenir une calibration la plus universelle possible, nous avons étendu la gamme de composés considérés en incluant les données expérimentales de la littérature en plus de nos propres données. Cependant, la quantité de données proposées dans la littérature pour le soufre-33 reste faible, et leur fiabilité est pour la plupart d'entre-elles critiquable (mesures de déplacements chimiques isotopes sans prise en compte des déplacements de second ordre de la transition centrale, mesure de l'anisotropie de déplacement chimique à un seul champ magnétique sans mesure des angles d'Euler, estimations de la constante de couplage quadripolaire à partir de la largeur de raie...). Parmi les données de la littérature, celles que nous avons retenues sont présentées dans le *Tableau 4-4* page 138. Les valeurs de la littérature associées à l'anisotropie de déplacement chimique ont été converties dans la convention que nous utilisons et définie au paragraphe 2.2.1. Les valeurs présentées sur un fond de couleur plus foncée ont été écartées des calibrations à cause de leur manque de fiabilité.

Composé	Paramètres calculés								Paramètres expérimentaux							
	k-spacing (\AA^{-1}) / Ec (eV)	écranage magnétique			Interaction quadripolaire			Angles d'Euler ($^{\circ}$)	écranage magnétique			Interaction quadripolaire			Angles d'Euler ($^{\circ}$)	Référence
		σ_{iso} (ppm)	σ_{CSA} (ppm)	η_{CSA}	C_Q (MHz)	η_Q	V_{zz} (10^{21} V.m^{-2})		σ_{iso} (ppm)	σ_{CSA} (ppm)	η_{CSA}	C_Q (MHz)	η_Q	V_{zz} (10^{21} V.m^{-2})		
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.04 / 600	92.5	8.4	0.92	0.838	0.79	-0.51	{0, 0, 150}	333.9	10.2	0.75	0.574	0.70	-0.35	{0, 0, 0}	-
K ₂ SO ₄	0.04 / 600	91.0	13.9	0.39	0.916	0.48	-0.56	{0, 0, 0}	335.5	-12.2	0.29	0.935	0.40	-0.57	{0, 0, 0}	-
CaSO ₄	0.04 / 600	104.4	-12.7	1.00	0.868	0.07	-0.53	{0, 90, 0}	325.5	-12.2	0.75	0.812	0.44	-0.50	{0, 0, 90}	-
ZnSO ₄ .H ₂ O	0.04 / 600	113.1	-41.7	0.82	2.535	0.86	-1.55	{0, 67, 0}	319.8	-	-	2.084	0.90	-1.27	-	-
(CH ₃) ₂ SO ₂	0.04 / 600	99.9	-155.5	0.88	2.801	0.40	-1.71	{0, 0, 0}	329.1	133.4	0.89	2.032	0.03	-1.24	{0, 0, 0}	-
K ₂ S ₂ O ₅	0.04 / 600	-133.8	174.4	0.89	27.044	0.03	-16.50	{90, 32, 90}	-	-	-	-	-	-	-	-
		62.0	-92.1	0.06	9.237	0.04	-5.63	{0, 5, 0}	360.1	94.0	0.00	7.377	0.01	-4.50	{0, 0, 0}	-
α -MgSO ₄	0.04 / 600	116.8	34.1	0.95	1.869	0.82	1.14	{0, 90, 0}	313.1	-34.3	1.00	2.140	0.91	1.31	{0, -90, 0}	159
β -MgSO ₄	0.04 / 600	114.9	-28.3	0.21	1.864	0.24	1.14	{90, 175, 0}	316.8	-25.1	0.00	2.000	0.11	1.22	{95, 170, 0}	159
CaS	0.04 / 600	474.6	0.0	-	0.000	-	0.00	-	-28.5	-	-	-	-	-	-	145
Li ₂ S	0.04 / 600	803.7	0.0	-	0.000	-	0.00	-	-343.9	-	-	-	-	-	-	143
MgS	0.03 / 600	590.2	0.0	-	0.000	-	0.00	-	-174.9	-	-	-	-	-	-	143
Na ₂ S	0.02 / 600	781.9	0.0	-	0.000	-	0.00	-	-339.5	-	-	-	-	-	-	143
SrS	0.04 / 600	330.2	0.0	-	0.000	-	0.00	-	43.5	-	-	-	-	-	-	143
ZnS	0.02 / 600	624.6	0.0	-	0.000	-	0.00	-	-236.5	-	-	-	-	-	-	143
PbS	0.01 / 600	750.8	0.0	-	0.000	-	0.00	-	-292.4	-	-	-	-	-	-	143
BaS	0.03 / 600	101.6	0.0	-	0.000	-	0.00	-	291.3	-	-	-	-	-	-	143
ZrS ₂	0.02 / 600	-4.6	161.2	0.00	0.194	0.02	0.12	{0, 0, 105}	435.0	-96.7	0.00	0.500	0.00	0.30	-	154
(NH ₄) ₂ WS ₄	0.04 / 600	-116.3	321.8	0.12	1.494	0.57	-0.91	{75, 13, 39}	542.3	-389.0	0.16	0.708	0.77	-0.43	{147, 10, 2}	152
		-10.1	299.1	0.28	1.526	0.80	-0.93	{0, 90, 135}	495.9	-380.0	0.05	0.531	0.08	-0.32	{53, 4, 16}	
		-16.4	273.2	0.42	1.502	0.78	-0.92	{0, 90, 140}	518.7	-396.0	0.35	0.620	0.14	-0.38	{87, 47, 73}	
(CH ₃ NH ₃) ₂ WS ₄	0.04 / 600	-91.3	324.6	0.10	1.230	0.60	0.75	{4, 99, 16}	545.3	-401.0	0.11	0.794	0.87	0.48	{5, 85, 21}	152
		-25.8	299.8	0.32	1.188	0.83	-0.72	{0, 90, 60}	473.1	-344.0	0.10	0.847	1.00	-0.52	{76, 78, 26}	
		-9.8	279.4	0.05	1.719	0.56	1.05	{90, 20, 0}	491.5	-383.0	0.25	0.965	0.40	0.59	{94, 89, 1}	
2H-WS ₂	0.03 / 600	424.0	-79.3	0.01	6.901	0.00	-4.21	{0, 0, 30}	-90.0	-	-	7.900	0.00	-4.82	-	154
2H-MoS ₂	0.01 / 600	171.8	-204.8	0.01	8.407	0.00	5.13	{0, 0, 30}	200.0	-	-	9.300	0.00	5.67	-	154

Tableau 4-4 : Paramètres RMN ³³S calculés à partir des structures de positions atomiques optimisées, et paramètres expérimentaux pour une série de composés soufrés. Les valeurs présentées sur un fond de couleur plus foncée ne sont pas prises en compte dans les corrélations de ce chapitre.

Pour tous les composés retenus, nous avons calculé par les méthodes PAW et GIPAW les tenseurs de gradients de champ électrique et d'écrantage électronique. Ces calculs sont réalisés après vérification de la convergence des données calculées en fonction de l'énergie de coupure et l'échantillonnage de la zone de Brillouin utilisés, ainsi qu'après une optimisation des positions atomiques par DFT. Seule la géométrie des sulfures (CaS, Li₂S, MgS, Na₂S, SrS, ZnS et PbS) n'a pas été optimisée car ce sont des structures de maille cubique dans lesquelles tous les atomes occupent des positions particulières. Les conditions de calculs utilisées pour chaque composé, ainsi que le résultat de ces calculs sont également présentés dans le *Tableau 4-4* page 138.

Les écrantages isotropes calculés sont comparés aux déplacements chimiques isotropes mesurés sur la *Figure 4-16*. Une droite de calibration dont la pente est proche de la valeur idéale de -1 est obtenue (-0,975), avec une ordonnée à l'origine σ_{ref} de 430,7 ppm, et un coefficient de régression R^2 de 0,990. Une calibration de l'écrantage isotrope est également proposée dans l'article à paraître de J. A. Ripmeester et al.²⁶⁹ Celle-ci a été construite à partir des écrantages calculés et des déplacements chimiques mesurés pour une série de sulfates et de sulfures. En comparant nos résultats à ceux de J. A. Ripmeester et al., nous pouvons remarquer des différences importantes concernant l'écrantage isotrope calculé pour les sulfures de plomb et de calcium (respectivement de 37,7 et 119,7 ppm). Ces divergences de résultats pourraient être attribuées à l'utilisation éventuelle d'un échantillonnage de la zone de Brillouin non convergé pour le sulfure de plomb, et d'un pseudo-potential non corrigé du calcium pour le sulfure de calcium dans les travaux de J. A. Ripmeester et al. Alors que les points associés aux valeurs calculées pour ces deux composés par J. A. Ripmeester et al. sont assez éloignés de la droite de corrélation qu'ils proposent, les points associés aux valeurs que nous avons calculées sont proches de la droite de calibration que nous proposons (ces points sont repérés sur la *Figure 4-16*). Malgré les différences observées, et une gamme de composés légèrement plus étendue dans notre cas, la calibration proposée dans cet article est très proche de celle que nous proposons : la pente de la droite de calibration est de -0,988 (contre -1,016 dans notre cas), et l'ordonnée à l'origine est de 429,0 ppm (contre 439,7 ppm dans notre cas). Ces calibrations pourraient évidemment être améliorées en considérant une gamme de données expérimentales plus large.

L'anisotropie de déplacement chimique n'a été que très rarement mesurée dans la littérature. En plus de nos cinq mesures, dont quatre seulement sont exploitables, l'anisotropie de déplacement chimique a été mesurée pour les trois sites des deux tetrathiométallates

$(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ ¹⁴⁹ et $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{WS}_4$ ¹⁵² les deux polymorphes du sulfate de magnésium,¹⁵⁹ et le sulfure de Zirconium.¹⁵⁴ Malheureusement, la fiabilité de ces mesures est limitée puisqu'elles sont issues de spectres MAS à un seul champ magnétique pour les deux premiers composés, et de spectres statiques à un seul champ magnétique pour les trois derniers. Ces valeurs d'anisotropie d'écrantage magnétique calculées et de déplacement chimique mesuré sont représentées sur la *Figure 4-17*. Ce graphique montre une corrélation approximativement linéaire, dont le coefficient de régression R^2 est de 0,983. La pente de la droite de corrélation diffère de la valeur idéale de -1 (-1,182) et l'ordonnée à l'origine est de -23,2 ppm. Cette équation de régression peut être utilisée comme calibration pour prédire approximativement une valeur expérimentale à partir d'une valeur calculée. Cette calibration pourrait être améliorée avec des données plus fiables et en plus grand nombre.

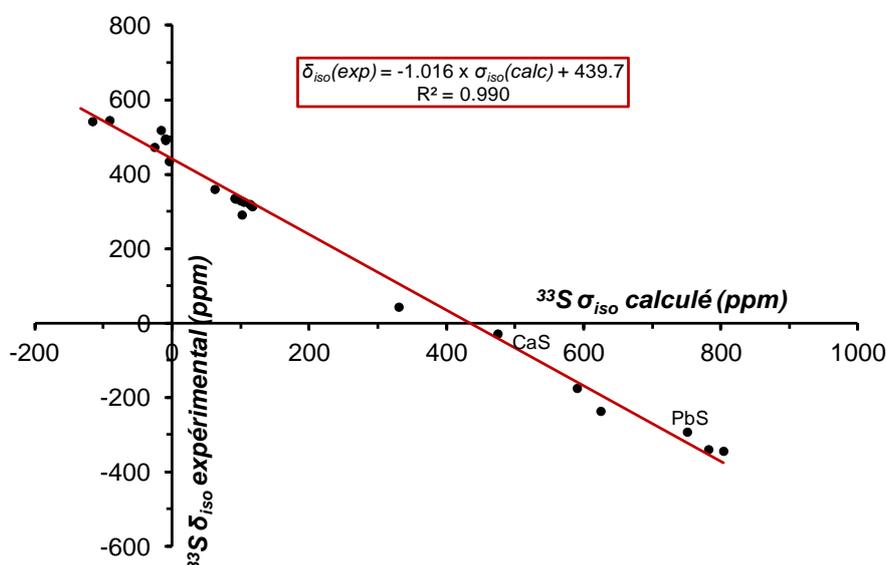


Figure 4-16 : écrantages magnétiques isotropes calculés en fonction des déplacements chimiques isotropes mesurés pour les composés répertoriés dans le Tableau 4-4. La droite rouge représente la régression linéaire dont l'équation est donnée sur le graphique.

Les constantes de couplage quadripolaire mesurées et calculées sont comparées sur la *Figure 4-18*. Ce graphique montre une corrélation dont la pente est proche de la valeur idéale de 1, mais dont le coefficient de corrélation n'est que de 0,937. D'après le Tableau 4-4, les valeurs principales calculées ne sont pas de même signe pour tous les composés étudiés. La corrélation peut donc être améliorée en attribuant au couplage quadripolaire mesuré le même signe que celui calculé. Cette comparaison est présentée en *Figure 4-18*, où les valeurs principales V_{zz} mesurées sont représentées en fonction de celles calculées. Une corrélation très proche d'une corrélation idéale est observée puisque la pente de la droite de régression est

de 0,970, et l'ordonnée à l'origine est de 0,2 $\text{V}\cdot\text{m}^{-2}$. Le couplage quadripolaire expérimental pourrait donc être prédit directement à partir du calcul du tenseur de gradients de champ électrique, sans calibration nécessaire. Cette observation mériterait également d'être confirmée avec un plus grand nombre de composés.

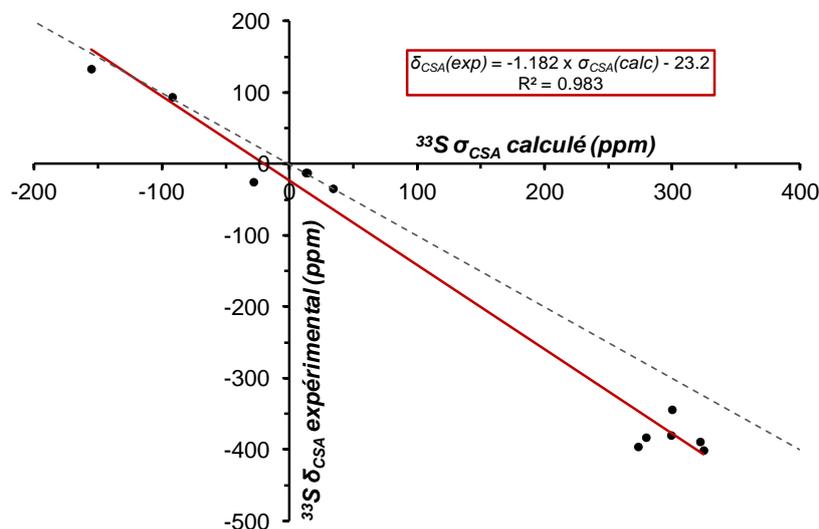


Figure 4-17 : anisotropie de l'écrantage magnétique calculée en fonction de l'anisotropie de déplacement chimique mesurée. La droite rouge représente la régression linéaire dont l'équation est donnée sur le graphique ; la droite en pointillée représente une corrélation idéale entre paramètres calculés et mesurés.

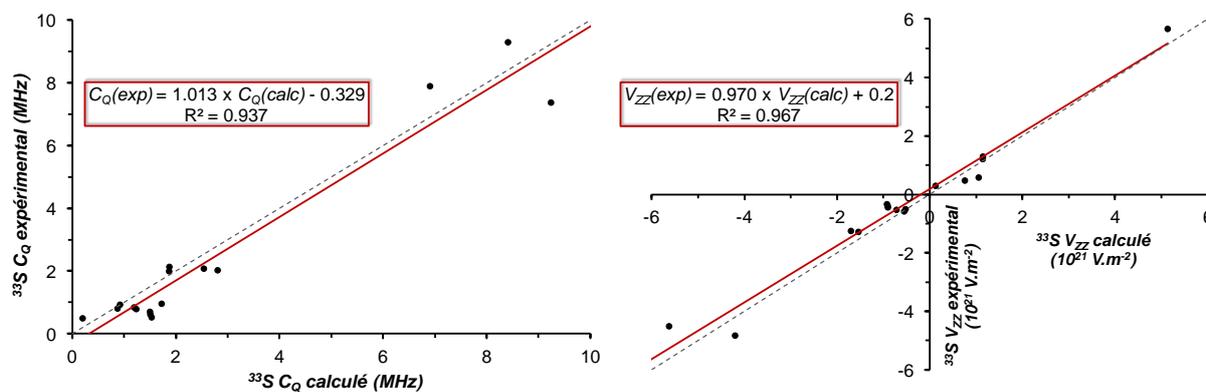


Figure 4-18 : Représentation des constantes de couplage C_Q mesurées en fonction de celles calculées (à gauche), et valeurs principales V_{ZZ} mesurées en fonction des valeurs V_{ZZ} calculées. Un signe identique à celui de la valeur V_{ZZ} calculée a été attribué à la valeur V_{ZZ} expérimentale. Les droites rouge représentent les régressions linéaires dont les équations sont données sur les graphiques ; les droites en pointillé représentent une corrélation idéale entre paramètres calculés et mesurés.

4.4. Conclusion

L'ensemble des techniques d'acquisitions dédiées aux noyaux quadripolaires de faible sensibilité, présentées au chapitre 3, nous ont permis dans ce chapitre l'enregistrement de spectres RMN du soufre-33 en abondance naturelle de six composés modèles. Un traitement du signal approprié aux expériences d'acquisition QCPMG permet d'obtenir des spectres de poudre exploitables, même pour des composés de fort couplage quadripolaire donnant lieu à des spectres larges. La simulation de ces spectres acquis dans différents champs magnétiques, dans des conditions statiques et en rotation à l'angle magique (dans le cas de composés de couplage quadripolaire modéré), permettent la mesure univoque et fiable de tous les paramètres RMN caractéristiques de l'environnement chimique autour du soufre.

Nous avons démontré dans ce chapitre que le pseudo-potential proposé pour le soufre par CASTEP est satisfaisant puisque les résultats de calculs GIPAW d'écrantage chimique sont comparables à ceux obtenus avec des méthodes « tous électrons ». Ces outils permettent de prédire de façon fiable les paramètres RMN à partir d'une structure donnée, puisqu'ils nous ont permis de corrélérer les paramètres expérimentaux et calculés pour un assez grand nombre de composés.

La combinaison des hauts champs magnétiques disponibles au CEMHTI et des méthodes de gain en sensibilité nous permettent donc d'envisager l'étude de l'environnement chimique du soufre dans les matériaux. Les calculs premier principe des paramètres RMN seront alors une aide précieuse dans l'étude des matériaux par RMN du soufre-33 soit pour prédire les paramètres à mesurer à partir d'une structure hypothétique, soit pour attribuer les signaux observés à un environnement chimique donné.

CHAPITRE 5 :

Etude d'élastomères vulcanisés

5.1. Confection des échantillons

La faible abondance naturelle de l'isotope de nombre de masse 33 du soufre, et la dilution importante de cet élément dans les formulations de caoutchouterie (quelques parts pour cent parts massiques d'élastomère, pce) conduisent à une quantité de soufre-33 trop faible pour espérer observer cet isotope par Résonance Magnétique Nucléaire en abondance naturelle. L'observation de celui-ci dans des matrices diluées implique donc un enrichissement isotopique en soufre-33.

L'incorporation des ingrédients de vulcanisation à la matrice élastomère se fait habituellement par un travail mécanique via l'utilisation d'un mélangeur horizontal à deux cylindres ou d'un mélangeur interne. Même en utilisant des mélangeurs de petite taille, la plus faible quantité de mélange qu'il est possible de préparer via ces outils est d'environ 100 grammes. Cette quantité de mélange préparée conduit à des coûts en isotope importants (le coût du soufre enrichi en isotope 33 est d'environ 8000 euros le gramme) alors que seulement quelques centaines de milligrammes au plus sont nécessaires à l'étude par RMN. De plus, il est souvent difficile de nettoyer ces mélangeurs de façon suffisante pour une démarche

analytique à l'échelle d'observation de la RMN, si bien que des impuretés peuvent être observées dans les échantillons préparés aux mélangeurs. Nous avons donc choisi de confectionner les échantillons enrichis en soufre-33 par un procédé en solution nous permettant de préparer plus facilement une quantité adéquate d'échantillon, en limitant le risque de présence d'impureté et la quantité de soufre-33 utilisée.

Au cours de ces travaux, différents échantillons ont été étudiés, comprenant des élastomères de différentes microstructure et différentes formulations de vulcanisation. Nous avons préféré débiter par l'étude d'une composition à priori la plus simple possible, constituée de polybutadiène à fort taux de motifs PB 1-4 cis et n'utilisant que le soufre comme agent de vulcanisation. Nous proposons ici de décrire à titre d'exemple la démarche adoptée pour la confection des deux premiers mélanges, qui sera appliquée ensuite pour tous les autres échantillons de l'étude.

5.1.1. Analyses préliminaires

Avant de procéder au mélangeage, une analyse structurale de l'élastomère utilisé a été menée. Pour ce faire, un spectre RMN ^1H du polybutadiène utilisé a été acquis en solution dans un mélange de disulfure de carbone et de cyclohexane deutérié $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{D}_{12}$ à 11,7 T avec une sonde BBI. L'utilisation d'un solvant deutérié est justifiée par l'asservissement du champ magnétique utilisé en RMN liquide (lock). Le spectre obtenu, présenté en *Figure 5-1*, permet d'observer les raies de résonance ^1H des motifs PB1-4 et PB1-2, ainsi que des signaux de très faible intensité qui pourraient être associés aux protons de l'antioxydant 2-méthyl-4,6-bis(octylsulfanylméthyl)phénol (*Irganox1520* sous son nom commercial). La différenciation des signaux des motifs PB1-4_{cis} et PB1-4_{trans} est difficile à partir d'un spectre RMN ^1H par manque de résolution, et nécessite l'acquisition d'un spectre RMN ^{13}C . Celui-ci a été acquis dans des conditions d'expérience différentes du spectre RMN ^1H . Afin d'augmenter la sensibilité dans le cas du carbone-13 (dont l'abondance naturelle n'est que de 1,1 %), nous avons préféré utiliser la méthode HR-MAS sur des échantillons préalablement gonflés dans un mélange $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{D}_{12}$. L'échantillon forme alors un gel dans lequel la mobilité des chaînes de polymère moyenne en partie les interactions anisotropes. La rotation de l'échantillon à l'angle magique est utilisée pour supprimer les effets des interactions anisotropes résiduelles et permet l'obtention d'un spectre constitué de raies de résonance fines, comparable à ceux obtenus pour un polymère en solution. Le spectre acquis dans un champ magnétique de 11,7 T, en rotation à l'angle magique à une fréquence de rotation de 6 kHz avec une sonde

HR-MAS 4 mm, présenté en *Figure 5-2*, permet de distinguer les signaux des motifs PB1-4_{cis}, PB1-4_{trans}, et PB1-2. La proportion relative de chaque motif de l'élastomère a été quantifiée par intégration des signaux RMN de ces deux spectres et le résultat de la quantification est proposé ci-dessous :

Motif	PB1-4 _{cis}	PB1-4 _{trans}	PB1-2
Proportion molaire relative (%)	96,8	2,6	0,6

Tableau 5-1 : Proportions relatives exprimées en % molaire des motifs du polybutadiène.

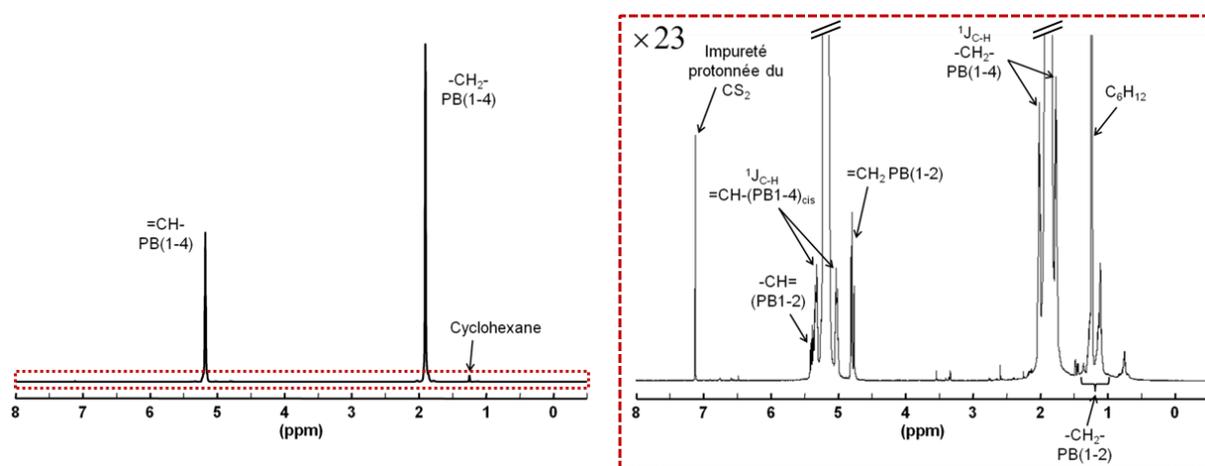


Figure 5-1 : Spectre RMN ^1H du polybutadiène en solution dans $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{D}_{12}$ acquis à 11,7T, sonde BBI 5 mm.

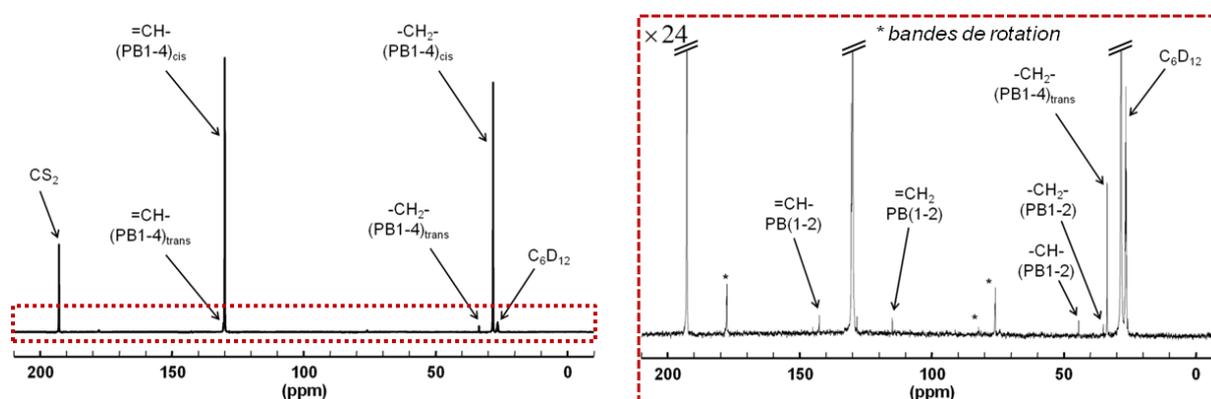


Figure 5-2 : Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du polybutadiène gonflé dans $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{D}_{12}$, acquis à 11,7 T, en rotation à l'angle magique à 6 kHz, sonde HRMAS 4 mm

5.1.2. Détermination des conditions de vulcanisation

La formulation choisie pour la préparation de ce premier échantillon est composée du polybutadiène (PB) analysé précédemment et de 10 pce de soufre. Le mélange est préparé en solution dans le dichlorométhane : le polybutadiène analysé précédemment est mis en solution dans le dichlorométhane dans un ballon tricol, sous agitation magnétique et sous flux d'azote. Une fois la solution homogène, le soufre est incorporé et le tout laissé sous agitation jusqu'à obtenir une suspension homogène. Le solvant est ensuite évaporé sous vide.

5.1.2.a. Température et temps de vulcanisation

La détermination des conditions de vulcanisation est réalisée avec du soufre non enrichi en isotope 33. En raison de l'absence d'accélérateur et d'activateur dans la formulation, la température de vulcanisation choisie est de 190°C. La cinétique de réticulation à 190°C d'une telle formulation est mesurée à l'aide d'un rhéomètre RPA (Rubber Process Analyser), qui permet de mesurer les propriétés dynamiques de l'élastomère au cours de sa réticulation. Le rhéogramme obtenu au cours de la cuisson est présenté en *Figure 5-3*. Il reporte la mesure du couple de force appliqué pour conserver une amplitude de déformation en cisaillement constante. Ce rhéogramme montre qu'à 190°C, le couple de force croît rapidement durant 30 min, puis continue à augmenter jusqu'à atteindre un maximum pour un temps de cuisson de 400 min. On observe ensuite une diminution du couple de force appliqué jusqu'à environ 1600 min, puis une nouvelle augmentation du couple jusqu'à la fin de la mesure. La première partie du rhéogramme entre 0 et 400 min correspond à la formation du réseau de vulcanisation, alors que la diminution du couple de force entre 400 et 1600 min est caractéristique de la réversion. L'augmentation du couple de force après 1600 min pourrait correspondre à une nouvelle réticulation de l'élastomère sous oxydation. L'optimum de cuisson, défini comme le temps pour lequel le couple nécessaire à la déformation est maximal, se situe donc autour de 400 min.

La réticulation des mélanges de formulation PB + 10 pce de soufre sera donc faite à 190°C pendant 390 min. Pour une telle formulation sans accélérateur de vulcanisation, la cinétique de vulcanisation est lente. Afin d'éviter l'oxydation du mélange pendant la vulcanisation, il sera préférable de réaliser la cuisson sous atmosphère inerte pour des temps de vulcanisation longs.

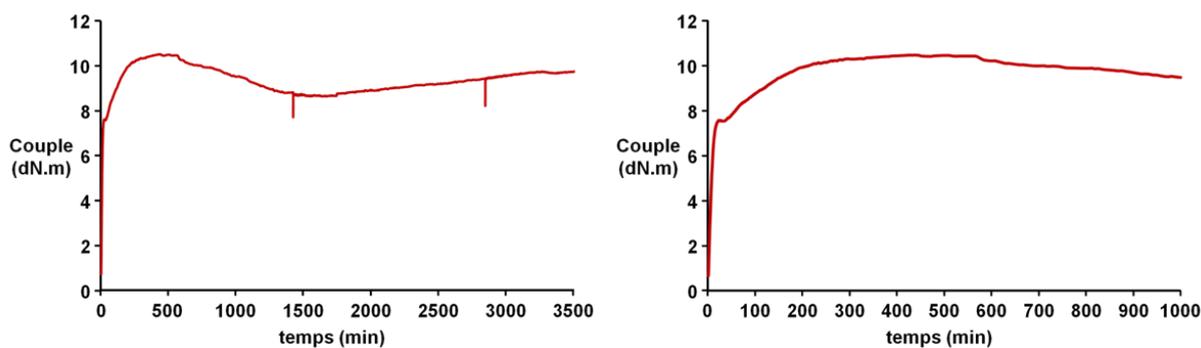


Figure 5-3 : Rhéogramme de cuisson du mélange PB + 10 pce de Soufre à 190°C

La cuisson des échantillons destinés à l'analyse par RMN est alors réalisée sur une presse hydraulique équipée de plaques chauffantes destinée habituellement à la préparation de films d'épaisseur contrôlée pour l'analyse des polymères par spectrométrie infrarouge en transmission. Le montage utilisé est placé dans un sac gonflé à l'azote, comme montré sur la *Figure 5-4*. Ce procédé nous permet la fabrication d'échantillons d'environ un gramme, ce qui limite considérablement le coût de l'enrichissement.

Les mélanges préparés seront nommés par la suite de façon à indiquer l'élastomère utilisé, la formulation (cf *Tableau 5-4* page 152), l'incorporation de soufre enrichi ou non, ainsi que la température et le temps de cuisson. Le premier mélange dont la préparation a été détaillée ci-dessus est donc nommé : *Mél.1_PB-³²S_190°C-390min.*



Figure 5-4 : montage utilisé pour la vulcanisation des élastomères sous atmosphère inerte

5.1.2.b. RMN ^1H et ^{13}C du polybutadiène vulcanisé

Les spectres RMN du proton et du carbone-13 ont été acquis pour ce premier mélange réalisé sans enrichissement et vulcanisé comme décrit ci-dessus. Les spectres de ces échantillons insolubles ont été acquis dans un champ magnétique de 11,7 T après gonflement de l'échantillon dans $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{D}_{12}$, avec une sonde HR-MAS 4 mm, et en rotation à l'angle magique à une fréquence de 6 kHz. Ils sont présentés respectivement en *Figure 5-5* et *Figure 5-6*.

Le spectre RMN ^1H montre la présence de signaux entre 2,5 et 4 ppm qui pourraient être associés aux protons de motifs formés lors de la vulcanisation, ainsi que des signaux entre 1 et 2 ppm. On peut également remarquer la présence de deux signaux supplémentaires à des déplacements chimiques proches de ceux du PB1-4_{cis}, à 5,30 et 1,94 ppm, qui pourraient être associés à la présence de motifs PB1-4_{trans}. Le spectre RMN ^{13}C permet d'observer deux signaux à 130.5 et 33.5 ppm associés aux carbones de motifs PB1-4_{trans}, ainsi que des signaux à environ 37 et 50 ppm associés à des carbones de motifs formés lors de la vulcanisation.

Ces deux spectres semblent donc montrer que le procédé utilisé pour la confection des matériaux conduit bien à une réticulation du matériau, mais également à une isomérisation de l'élastomère. La proportion relative des motifs PB1-4_{cis} et PB1-4_{trans} a été quantifiée à partir des signaux ^{13}C résolus des $-\text{CH}_2-$ à 33.5 et 28.1 ppm. Cette quantification montre que l'élastomère contient 43% de motifs en conformation trans et 57% en conformation cis, alors que cette même proportion relative de motifs PB1-4 en conformation trans n'est que de 2% sur le polybutadiène initial.

Deux autres cuissons ont été réalisées sur des mélanges de même formulation avec des temps de cuisson inférieurs à l'optimum de cuisson (10 et 35 min). Un spectre RMN ^{13}C a été acquis avant cuisson, et après 10 et 35 min de cuisson. Une superposition des spectres RMN ^{13}C acquis est proposée en *Figure 5-7* pour la gamme de déplacement chimique correspondante aux carbones aliphatiques. La proportion relative de motifs PB1-4 en conformation cis et trans mesurée à partir de chacun de ces spectres est reportée dans le *Tableau 5-2*.

Les spectres de la *Figure 5-7* et les quantifications du *Tableau 5-2* montrent une forte décroissance du taux d'isomère en conformation *cis* corrélée à une forte croissance du taux d'isomère en conformation *trans* au cours de la vulcanisation. Le traitement thermique en présence de soufre semble donc induire une isomérisation du polybutadiène. L'origine de cette isomérisation serait une scission homolytique des liaisons S-S, suivie d'une réaction

radicalaire en chaîne.³⁰¹ Cette isomérisation est favorisée par la haute température de vulcanisation appliquée et par le temps relativement long pour atteindre l'optimum de cuisson.

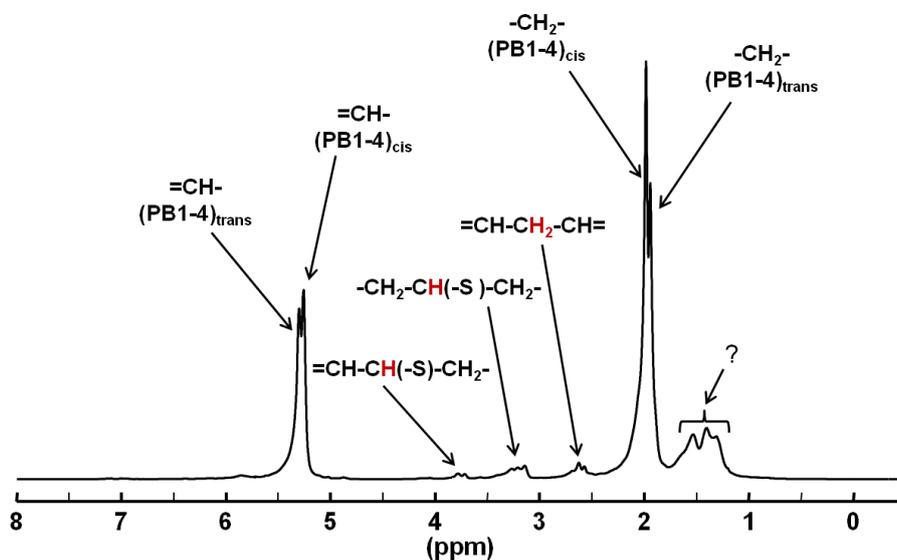


Figure 5-5 : Spectre RMN ^1H de Mél.1_PB- ^{32}S _190°C-390min gonflé dans $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{D}_{12}$, acquis à 11,7 T, en rotation à l'angle magique à 6 kHz, sonde HRMAS 4 mm

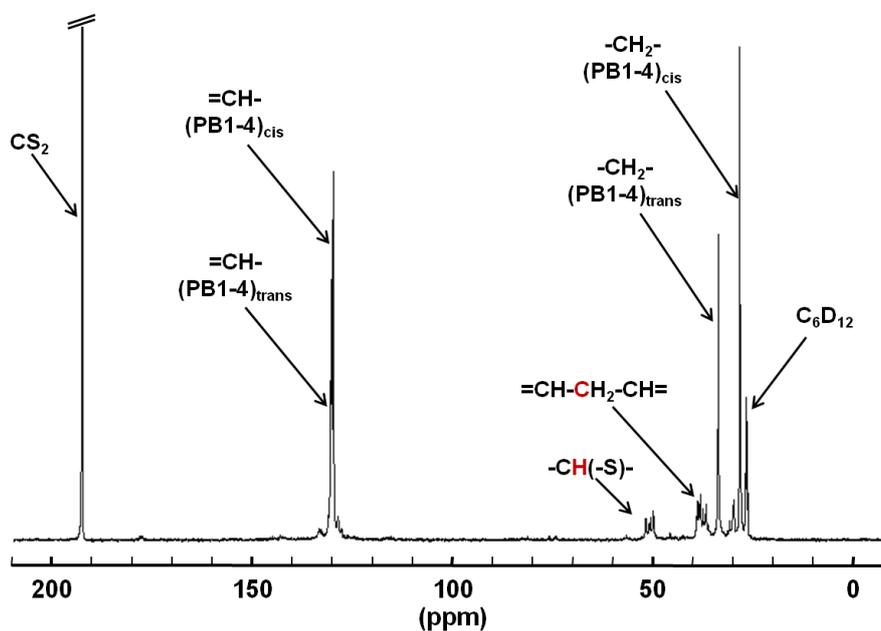


Figure 5-6 : Spectre RMN ^{13}C de Mél.1_PB- ^{32}S _190°C-390min gonflé dans $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{D}_{12}$, acquis à 11,7 T, en rotation à l'angle magique à 6 kHz, sonde HRMAS 4 mm

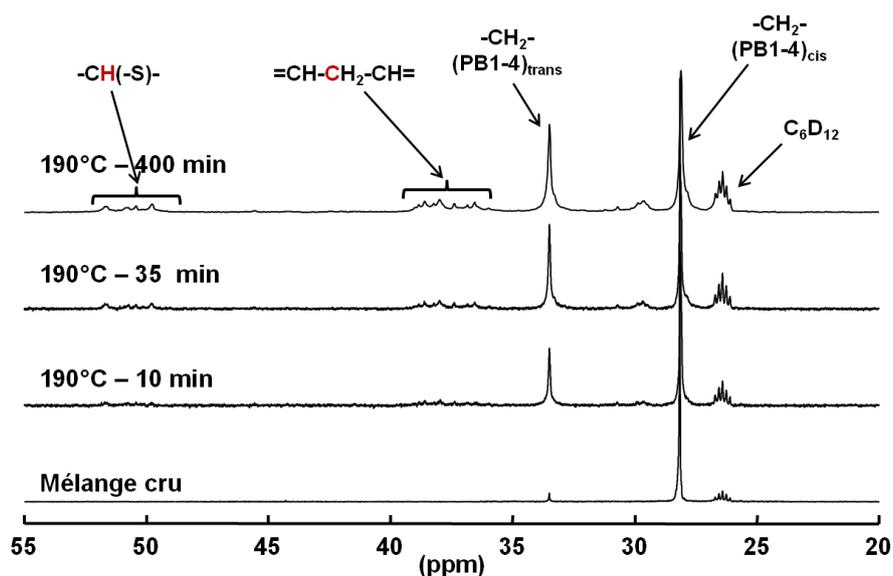


Figure 5-7 : superposition des spectres RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}_x$ acquis pour les échantillons Mél.1_PB- ^{32}S _190°C- t , avec t variant de 0 à 390 min, pour la gamme de déplacement chimique correspondante aux carbones aliphatiques.

Temps de cuisson (min)	Proportion relative de motifs PB1-4 cis / PB1-4 (%)	Proportion relative de motifs PB1-4 trans / PB1-4 (%)
0	98	2
10	68	32
35	61	39
390	57	43

Tableau 5-2 : Proportions relatives de motifs PB1-4 en conformation cis et trans dans les échantillons Mél.1_PB- ^{32}S _190°C avec des temps de cuisson variant de 0, 10, 35 et 390 min.

5.1.2.c. Limitation de l'isomérisation

Afin de limiter la complexité de la microstructure obtenue après vulcanisation, nous avons choisi de l'accélérer par ajout d'une molécule aminée : la cyclohexylamine (CHA). Le taux de CHA le plus approprié à l'accélération de la vulcanisation a été déterminé par la préparation de trois mélanges avec des taux croissants de CHA : 2.5, 5 et 10 pce. L'incorporation de cette amine permet de limiter la température du traitement thermique appliqué pour la vulcanisation à 170°C. Pour ces trois mélanges, les rhéogrammes obtenus au cours de la cuisson à 170°C sont présentés en Figure 5-8. Ceux-ci montrent que l'ajout d'une amine permet de réduire la durée du traitement thermique nécessaire pour atteindre le couple maximal, mais diminue la valeur du couple maximal atteint.

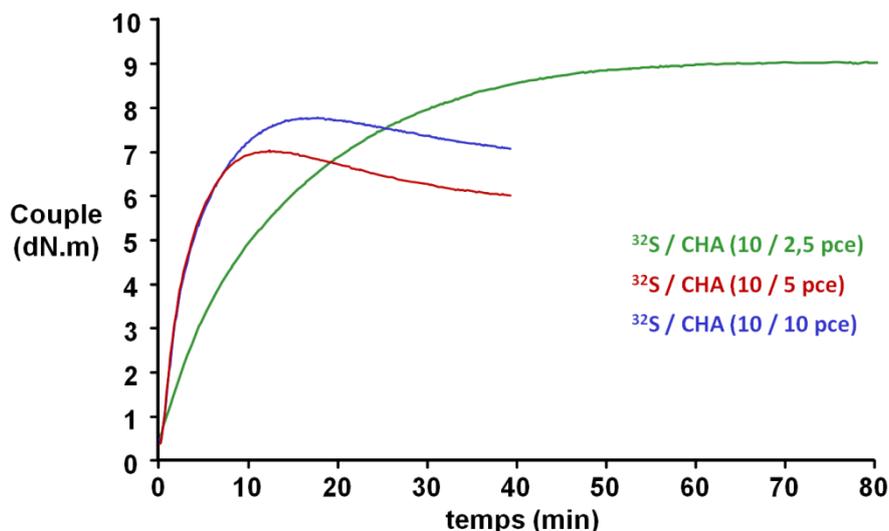


Figure 5-8 : Rhéogrammes obtenus lors de la cuisson à 170°C des mélanges aminés (avec différents taux de CHA)

Ces trois formulations ont alors subi un traitement thermique à 170°C pendant une durée correspondante à l'optimum de cuisson indiqué par les rhéogrammes de la Figure 5-8. Pour chacun de ces mélanges cuits à l'optimum de cuisson, un spectre RMN ^{13}C a été acquis dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment, les proportions relatives de chaque conformation ont été quantifiées comme précédemment et le résultat de ces quantifications est présenté dans le Tableau 5-3.

D'après ces quantifications, le taux de motifs PB1-4 en conformation *trans* formé au cours de la vulcanisation varie de 36 % avec 2,5 pce de CHA à 18 % avec 10 pce de CHA. L'incorporation de l'amine, qui permet de réduire à la fois la température et la durée du traitement thermique, conduit donc à une limitation de l'isomérisation du polybutadiène au cours de la vulcanisation.

Quantité de CHA (pce)	Proportion relative de motifs PB1-4 cis / PB1-4 (%)	Proportion relative de motifs PB1-4 trans / PB1-4 (%)
2.5	64	36
5	76	24
10	82	18

Tableau 5-3 : Proportions relatives de motifs PB1-4cis et trans pour différents taux de cyclohexylamine

Afin de réduire au mieux l'isomérisation du polybutadiène, nous choisissons donc d'ajouter 10 pce de cyclohexylamine à la première formulation. Ce mélange sera réticulé à 170°C pendant 12 min. Ce traitement thermique de courte durée ne nécessite pas l'emploi d'atmosphère inerte et peut être effectué sous air.

5.1.3. Description des échantillons étudiés

En plus des deux mélanges de polybutadiène évoqués précédemment, deux mélanges de polyisoprène (PI) et un mélange de copolymère de butadiène et de styrène (SBR pour Styrene Butadiene Rubber) ont été préparés. Pour chacun d'eux, les conditions de vulcanisation ont été déterminées au RPA avant une cuisson à l'optimum sur presse hydraulique comme décrit au paragraphe 5.1.2.a. Pour chaque mélange enrichi au soufre-33, la température de transition vitreuse est mesurée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) avec une rampe de chauffage de 20°C/min, et un spectre RMN ¹³C est acquis. La formulation de ces mélanges, l'optimum de cuisson et la température de transition vitreuse mesurés sont donnés dans le *Tableau 5-4*. Le rhéogramme de cuisson et le spectre RMN ¹³C de chaque mélange sont disponibles en *Annexe 3*.

	Elastomère	Formulation (pce)					Température et durée optimale de cuisson	Tg (°C)
		Soufre	CHA	CBS	ZnO	Acide Stéarique		
Mél.1_PB	Polybutadiène	10	-	-	-	-	190°C 390 min	-48
Mél.2_PB	Polybutadiène	10	10	-	-	-	170°C 12 min	-91
Mél.3_PI	Polyisoprène	10	10	-	-	-	170°C 29 min	-33
Mél.4_PI	Polyisoprène	4	-	1	4	2.5	150°C 20 min	-58
Mél.5_SBR	SBR	4	-	1	4	2.5	150°C 120 min	-19

Tableau 5-4 : description des échantillons étudiés

5.2. DFT et RMN du soufre-33 appliqués aux élastomères vulcanisés

Les outils présentés au chapitre 4 de ce document pour le calcul des paramètres RMN par DFT, et au chapitre 3 pour l'observation du soufre-33 par RMN ont été appliqués aux vulcanisats. Les résultats obtenus sont présentés dans les paragraphes suivants.

5.2.1. Calculs des paramètres RMN de structures modèles des vulcanisats

Afin d'estimer les paramètres RMN du soufre-33 dans un réseau de vulcanisation en utilisant les méthodes de calculs présentées précédemment, il est nécessaire dans un premier temps de construire un modèle structural représentatif de ce réseau. Dans le cas de matériaux amorphes, l'élaboration d'un modèle structural est particulièrement délicate et est fortement limitée par la taille du système qui peut être considéré (i.e. nombre d'atomes). Dans ce travail, nous avons construit à l'aide du module *Amorphous Cell* de *Materials Studio* une structure modèle du réseau désordonné dans une boîte cubique d'un volume de 2344 \AA^3 (correspondant à une arête $a = 13.47 \text{ \AA}$). Cette structure modèle, représentée sur la *Figure 5-9*, est constituée de 4 chaînes de 6 motifs PB1-4cis dont 2 sont liées entre-elles par un atome de soufre (soit un total de 247 atomes, dont 96 atomes de carbone et un atome de soufre).

Pour ce système modèle, les paramètres RMN du soufre ont été calculés en utilisant les deux méthodes présentées au chapitre 4. Dans un premier temps, nous avons employé la méthode « tous électrons ». Cette méthode est très coûteuse en temps et nécessite d'importantes ressources de calcul. Ceci nous a contraint à limiter encore la taille du système et à considérer un fragment moléculaire en phase gazeuse constitué uniquement des deux chaînes liées entre elles par l'atome de soufre (soit un total de 224 atomes) représenté également sur la *Figure 5-9*. Dans un second temps, nous avons calculé les paramètres RMN du soufre-33 via les approches PAW et GIPAW, en considérant la totalité de la boîte cubique comme la maille élémentaire d'un système périodique. Cette seconde approche est notamment utilisée pour le calcul des paramètres RMN de verres d'oxyde à partir de modèles structuraux obtenus par des méthodes de dynamique moléculaire.³⁰²⁻³⁰⁴

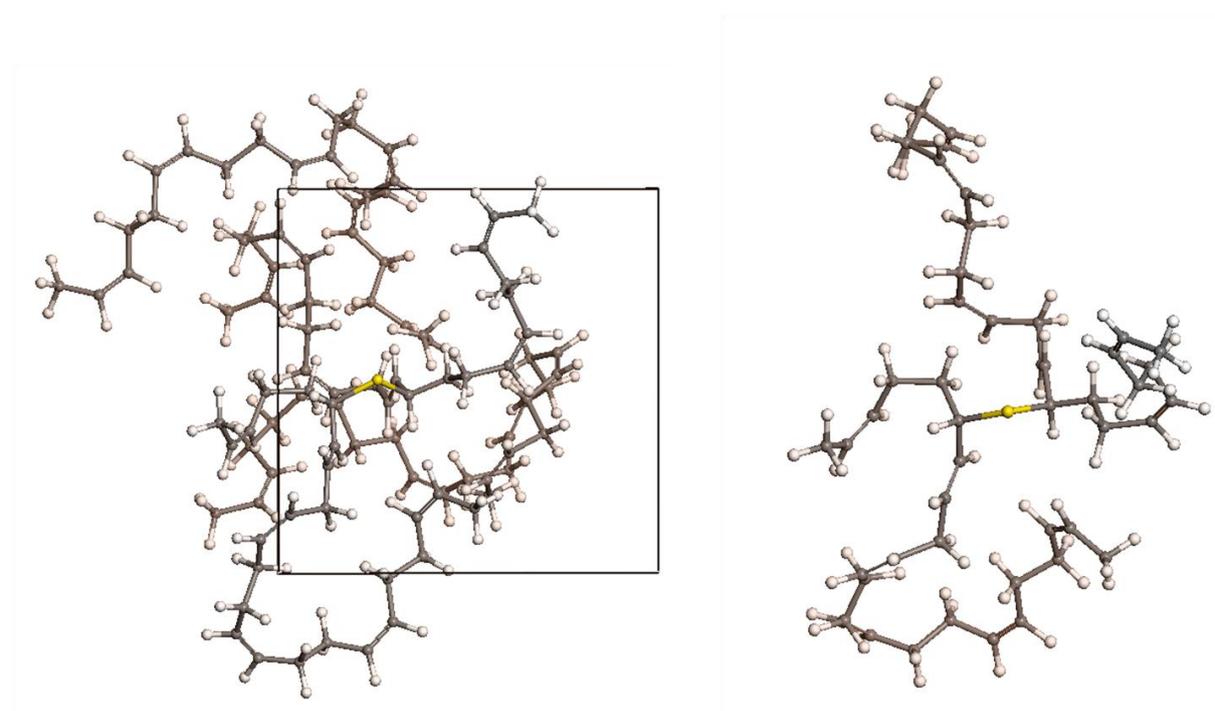


Figure 5-9 : Structure modèle du réseau de polybutadiène vulcanisé (à gauche) utilisée pour le calcul par les méthodes périodiques PAW et GIPAW et fragment moléculaire (à droite) considéré pour le calcul par la méthode « tous électrons ».

Les calculs par la méthode « tous électrons » ont été effectués avec le programme Gaussian03 en utilisant une base triple dzêta 6-311G(2df,2p). L'utilisation de cette base est justifiée par une étude préalable présentée en *Annexe 4*. Le déplacement chimique isotrope calculé est référencé par rapport à celui du CS₂ calculé dans la même base. Les calculs périodiques basés sur les méthodes PAW et GIPAW ont été effectués à l'aide du code CASTEP. L'espaceur entre points k et l'énergie de coupure utilisés pour ces calculs sont respectivement de 0,04 Å⁻¹ et 600 eV. Le déplacement chimique isotrope reporté est déterminé à partir de l'écrantage isotrope calculé avec CASTEP et de la droite de calibration établie au paragraphe 4.3.3. Le résultat de ces calculs est présenté dans le *Tableau 5-5*.

Les déplacements chimiques isotropes du soufre-33 calculés pour les modèles périodique et moléculaire (respectivement 124,8 et 163,5 ppm) sont relativement proches ainsi que les valeurs des interactions anisotropes. Les anisotropies de déplacement chimique calculées sont modérées (respectivement -173,8 et -71,4 ppm pour les calculs périodiques et « tous électrons ») alors que les constantes de couplage quadripolaire calculées sont très fortes (respectivement 48 et 42 MHz). Il est à noter que de telles valeurs de couplage quadripolaire doivent conduire à des élargissements de la raie de résonance du soufre-33 extrêmement importants pour des spectres de poudre.

	Déplacement chimique			Couplage quadripolaire	
	δ_{iso} (ppm)	δ_{CSA} (ppm)	η_{CSA}	C_Q (MHz)	η_Q
CASTEP	124,8	-173,8	0,51	42,0	0,62
Gaussian	163,5	-71,4	0,69	47,8	0,62

Tableau 5-5 : Paramètres RMN du soufre calculés par les méthodes périodiques (CASTEP) et moléculaires (Gaussian03) pour les systèmes modèles du réseau de polybutadiène vulcanisé.

Déplacement chimique			Couplage quadripolaire	
δ_{iso} (ppm)	δ_{CSA} (ppm)	η_{CSA}	C_Q (MHz)	η_Q
157,3	97,2	0,39	48,8	0,60

Tableau 5-6 : Paramètres RMN du soufre calculés par la méthode moléculaire (Gaussian03) pour un système modèle du réseau de polyisoprène vulcanisé.

Nous avons également effectué un calcul par la méthode « tous électrons » pour un fragment moléculaire constitué de deux chaînes polyisoprènes de 3 motifs PI1-4cis liées entre-elles par un atome de soufre. Les résultats de ce calcul sont donnés dans le Tableau 5-6. On observe que le déplacement chimique isotrope et les paramètres de l'interaction quadripolaire du soufre calculés pour ce fragment constitué de chaînes polyisoprènes sont proches de ceux calculés (par la même méthode) pour le fragment formé de chaînes polybutadiènes.

Ceci semble indiquer que les paramètres RMN du ^{33}S sont relativement peu influencés par la nature du motif auquel il est lié et, dans les deux cas considérés, les constantes de couplage quadripolaire calculées devraient donner lieu à de très forts élargissements des raies de résonance. Cependant, ces calculs considèrent le système à une température de 0 K. Leur limitation est donc de ne pas prendre en compte d'éventuels effets de dynamique qui pourraient moyenniser partiellement les termes anisotropes des interactions, et réduire ces élargissements.

5.2.2. RMN ^{33}S des élastomères vulcanisés

Les méthodes d'acquisition présentées au chapitre 3 ont été appliquées pour tenter d'observer le signal du soufre dans les vulcanisats. Malgré l'utilisation de la méthode CPMG, aucun signal du soufre n'est observable après 60 heures d'acquisition pour les mélanges *Mél.1_PB*, *Mél.2_PB* et *Mél.3_PI* qui ne contiennent pas de système activateur ZnO / Acide stéarique. Seules des acquisitions menées sur les mélanges *Mél.4_PI* et *Mél.5_SBR*, contenant

le couple activateur cité précédemment, ont permis d'observer un signal du soufre tel que celui présenté sur les spectres RMN ^{33}S de la *Figure 5-10* pour le mélange *Mél.4_PI*.

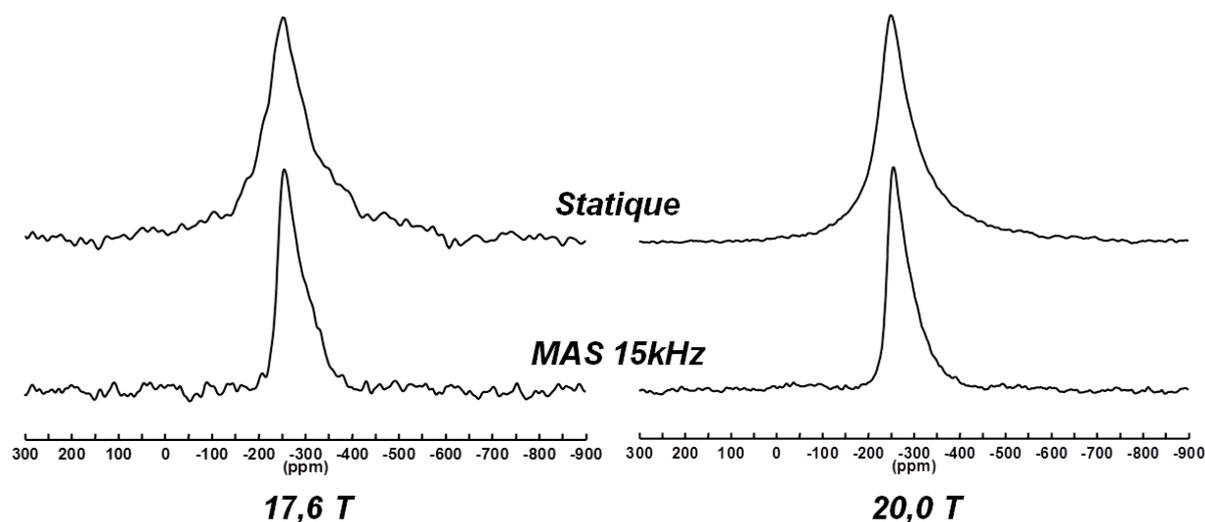


Figure 5-10 : Spectres RMN ^{33}S du mélange *Mél.4_PI* acquis en statique et en MAS à deux champs, par écho de Hahn.

Ces spectres mettent en évidence un signal centré à environ -260 ppm, dont la largeur est caractéristique de couplages quadripolaires faibles par rapport à ceux calculés pour des structures modèles de la réticulation. Il est à noter que les raies de résonance observées sur les spectres MAS ont une forme asymétrique, avec un flanc gauche (haute fréquence) abrupte et un flanc droit (basse fréquence) trainant, caractéristique d'une distribution d'interaction quadripolaire.³⁰⁵⁻³⁰⁸ Afin de simuler ces spectres, il est donc nécessaire de considérer un modèle de distribution de l'interaction quadripolaire. Le modèle que nous avons considéré dans cette étude est le « Gaussian Isotropic Model » (GIM) proposé initialement par *Czjzek*³⁰⁹ pour rendre compte des spectres Mössbauer dans des alliages métalliques amorphes et qui a été utilisé avec succès pour simuler les spectres RMN des noyaux quadripolaires (^{27}Al , ^{23}Na ,...) dans les verres d'oxydes.^{307,308} Sur la base de ce modèle, il n'est pas possible de simuler parfaitement les quatre spectres acquis en statique et en MAS à différents champs magnétiques avec un unique jeu de paramètres. De ce fait, nous avons seulement estimé approximativement le déplacement chimique isotrope ($\delta_{\text{iso}} \approx -242$ ppm) et la constante de couplage quadripolaire moyenne ($C_Q \approx 2.2$ MHz) du ^{33}S à partir de cette simulation. La prise en compte de deux contributions correspondant à deux distributions GIM ayant des paramètres différents ne permet pas d'améliorer significativement l'accord entre spectres

expérimentaux et simulés. Ces difficultés à rendre compte parfaitement des spectres expérimentaux pourraient s'expliquer soit par :

- une sous estimation des contributions spectrales associées aux plus forts couplages de la distribution qui diffèrent en fonction du champ magnétique.
- de faibles différences entre les conditions expérimentales (champ radiofréquence, temps d'écho) utilisées pour l'acquisition des spectres.
- la non validité du modèle GIM pour décrire la distribution de l'interaction quadripolaire de ^{33}S dans les réseaux de vulcanisation.

Les difficultés rencontrées pour modéliser la distribution de l'interaction quadripolaire du ^{33}S dans ce système sont également soulignées par la comparaison des spectres du ^{33}S acquis en statique à 20,0 T en utilisant un écho de Hahn et la séquence CPMG (Figure 5-11). On observe que la raie de résonance du spectre CPMG est significativement moins large que celle observée sur le spectre d'écho de Hahn. Ceci peut s'expliquer par la présence d'une distribution de temps de vie des cohérences (T_2'). De plus, cette distribution de T_2' semble être corrélée à la distribution de couplage quadripolaire, les contributions à plus fort couplage ayant des temps de relaxation T_2' plus courts.

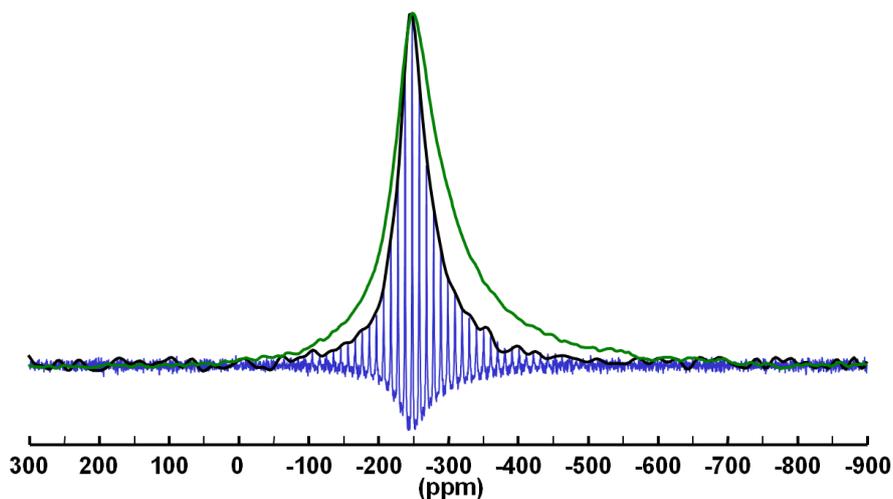


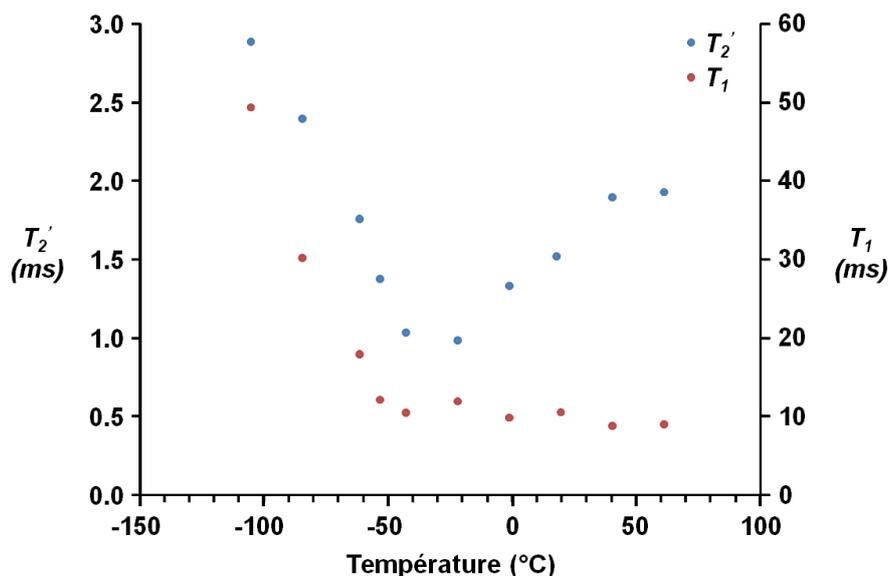
Figure 5-11: Spectres RMN ^{33}S du mélange Mél.4_PI acquis en statique à 20,0 T via un train d'écho (spectres bleu et noir) et via un écho de Hahn (spectre vert).

Comme mentionné dans le chapitre 2 (relation (2.49)), la durée de vie des cohérences T_2' mesurée avec une séquence CPMG ou d'écho de Hahn dépend à la fois du temps de relaxation transversale T_2 , et des interactions homogènes. Une distribution de la durée de vie des cohérences peut donc avoir pour origine soit des phénomènes dynamiques qui affectent le

temps de relaxation transversale T_2 , soit une distribution des interactions dipolaires homogènes. Afin de sonder la présence de phénomènes dynamiques, nous avons acquis une série de spectres RMN ^{33}S statiques à différentes températures. Du fait de la faible sensibilité du soufre-33, l'acquisition des spectres RMN par CPMG est préférée à l'acquisition par écho de Hahn, avec un délai de recyclage égal à 50 ms, suffisant pour éviter la saturation de l'aimantation à température ambiante. Les spectres obtenus par transformée de Fourier du train d'échos sont présentés en *Figure 5-12*. Ceux-ci montrent une variation de l'intensité du signal acquis ainsi qu'une variation de la largeur des spikelets. En effet, nous observons dans un premier temps une décroissance de l'intensité du signal lorsque la température est abaissée de 19 à -43°C , suivie d'une forte augmentation de l'intensité à $T = -64^\circ\text{C}$, puis une nouvelle décroissance de l'intensité lorsque la température est abaissée jusqu'à -147°C . Parallèlement à cette variation d'intensité, nous observons une forte diminution de la largeur des spikelets lorsque la température de mesure est abaissée de -43 à -64°C . Cette modification de la largeur des spikelets en fonction de la température est caractéristique d'une variation du temps de relaxation transversale T_2' (puisque cette largeur est inversement proportionnelle à celui-ci) et la variation d'intensité peut être attribuée à la variation de T_2' et/ou à une variation du temps de relaxation longitudinale T_1 .

Nous avons alors mesuré plus précisément le temps de relaxation longitudinale et le temps de déphasage transverse T_2' de l'aimantation associée à ce signal en fonction de la température. Les temps de relaxation longitudinale sont mesurés à partir d'expériences de saturation – récupération, et les temps de déphasage transverse T_2' sont mesurés à partir d'une série d'échos de Hahn avec un temps d'écho incrémenté. Ces constantes de temps mesurées en fonction de la température sont reportées sur le *Graphique 5-1*.

Sur ce *Graphique 5-1*, nous observons une diminution de T_2' de 1,9 à 1,0 ms lorsque la température diminue de 60 à -22°C , et semble présenter un minimum autour de -30°C . Nous observons ensuite une augmentation du temps T_2' de 1,0 à 2,9 ms lorsque la température diminue de -43 à -105°C . Ces observations expliquent l'élargissement des spikelets des spectres de la *Figure 5-12* entre 19 et -43°C , et la diminution de leur largeur pour des températures inférieures ou égales à -64°C .



Graphique 5-1 : Evolution des temps de relaxation T_1 (en rouge) et T_2' (en bleu) de l'aimantation ^{33}S du mélange Mél.4_PI en fonction de la température.

Le temps de relaxation longitudinale (T_1) évolue peu entre 60 et -53°C et a une valeur moyenne de 10 ms. Pour des températures inférieures, nous observons une forte croissance de la valeur de T_1 avec la diminution de température, jusqu'à 49 ms à -105°C . Cette augmentation du temps de relaxation longitudinale explique elle aussi l'évolution des spectres de la *Figure 5-12* : malgré une augmentation du temps de déphasage transverse qui aurait dû conduire à un gain croissant d'intensité du signal avec l'abaissement de la température pour des températures inférieures à -50°C , l'augmentation du temps de relaxation T_1 conduit à une saturation de l'aimantation et donc une diminution d'intensité du signal observé.

Bien que la présence de phénomènes dynamiques pourrait expliquer la forte différence entre la constante de couplage quadripolaire ^{33}S estimée expérimentalement ($C_Q \approx 2.2$ MHz) et celle calculée à 0 K pour le fragment moléculaire modèle ($C_Q \approx 48.8$ MHz), le déplacement chimique du signal observé ($\delta_{\text{iso}} \approx -242$ ppm) n'est pas cohérent avec celui calculé pour un atome de soufre impliqué dans une réticulation entre deux chaînes de polyisoprène ($\delta_{\text{iso}} \approx 157$ ppm). En revanche, cette valeur de déplacement chimique isotrope expérimentale serait concordante avec celle mesurée pour le sulfure de zinc ($\delta_{\text{iso}} = -235$ ppm),¹⁴³ ce qui pourrait suggérer que le signal observé ne correspond pas aux atomes de soufre-33 impliqués dans la réticulation du polymère.

Dans le but de connaître la proportion de noyaux ^{33}S observés sur ces spectres par rapport à la quantité de soufre-33 incorporée dans le mélange, nous avons réalisé une quantification absolue du signal. L'intensité du signal observé a été comparée à celle mesurée

pour une quantité connue de sulfate d'ammonium et rapportée à la quantité d'isotopes ^{33}S contenue dans chaque échantillon. Cette quantification absolue montre que seulement environ 20 % des noyaux de soufre-33 incorporés au mélange sont observés sur ce spectre. 80% des noyaux ^{33}S donnent donc lieu à un signal extrêmement large et inobservable dans nos conditions expérimentales. Un tel signal large, soit issu des effets de second ordre quadripolaire, soit d'origine relaxationnelle, serait plus cohérent avec les constantes de couplage quadripolaire calculées pour un atome de soufre impliqué dans la réticulation des chaînes de polymère. A titre d'exemple, les effets de second ordre quadripolaire attendus à haut champ magnétique (20.0 T) pour des couplages correspondant approximativement à ceux calculés pour les structures modèles des réseaux de vulcanisation sont illustrés en *Figure 5-13*. Le spectre simulé pour de tels couplages ($C_Q = 40$ MHz et $\eta_Q = 0,62$) est comparé au spectre expérimental du mélange *Mél.4_PI* obtenu dans un même champ magnétique, en respectant un rapport d'intensité 80 / 20 entre ces deux signaux. Cette comparaison montre que la très forte distribution en fréquence d'un tel signal conduit à des difficultés de détection par manque de sensibilité.

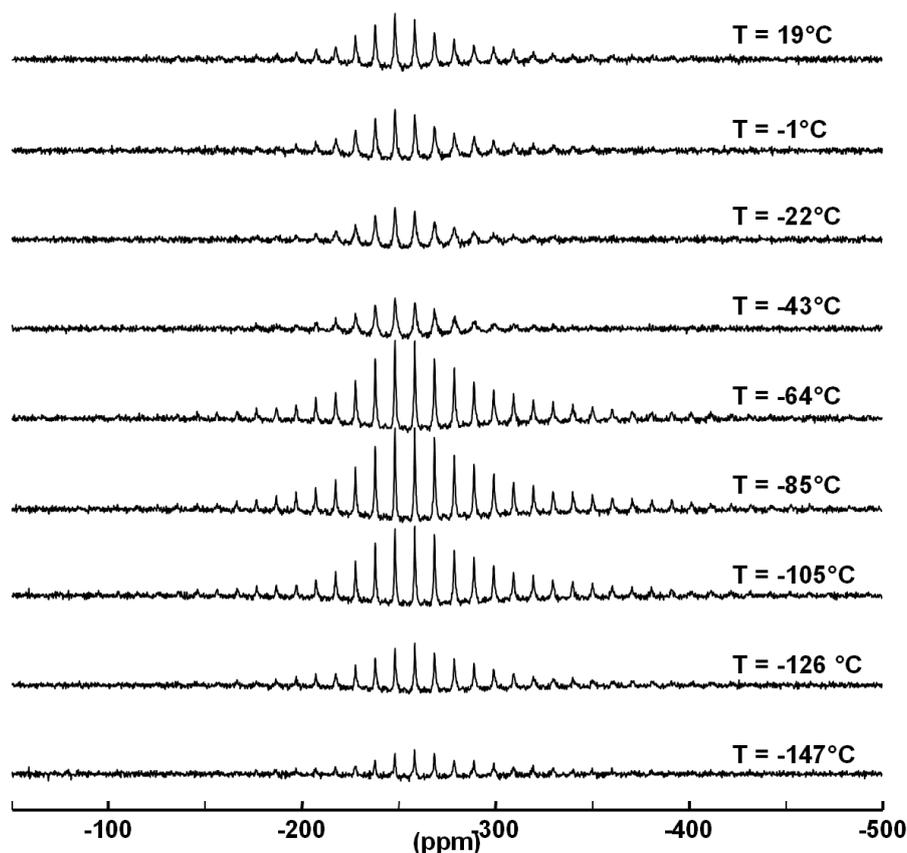


Figure 5-12 : Spectres RMN ^{33}S issus de la transformée de Fourier du train d'échos acquis en statique à 20,0 T, et à différentes températures.

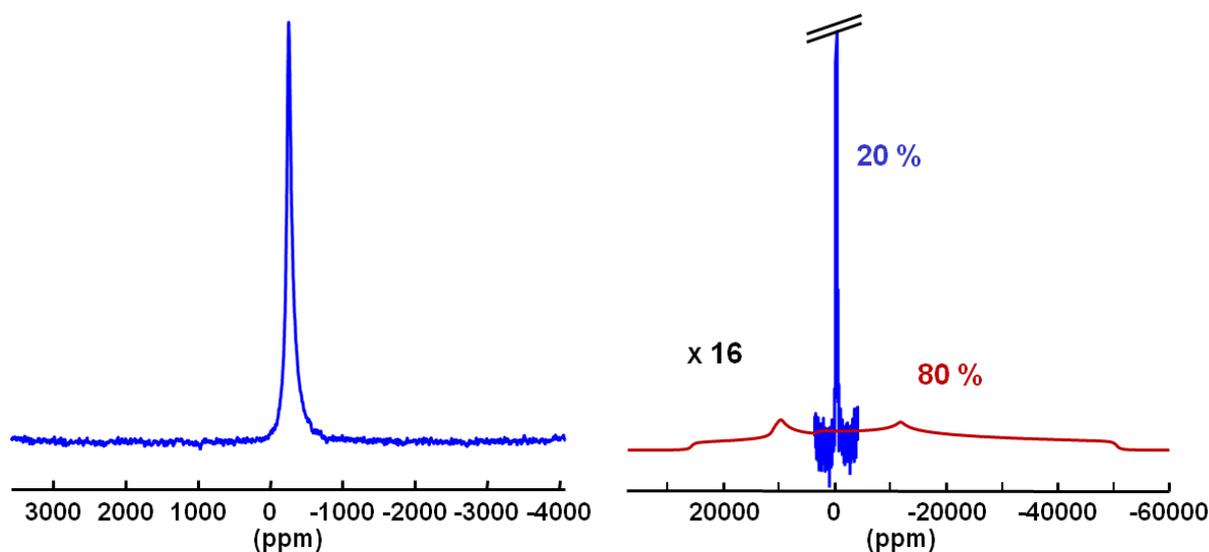


Figure 5-13 : Comparaison du spectre RMN ^{33}S acquis en statique à 20,0 T pour le mélange Mél.4_PI (en bleu) avec le spectre simulé d'un signal de paramètre $C_Q = 40$ MHz et $\eta_Q = 0,62$, représentant 80 % de l'aire totale des signaux (en rouge).

5.3. Conclusion

Les investigations menées sur les élastomères réticulés nous ont montré qu'un signal RMN du soufre-33 n'a pu être observé que pour les mélanges contenant le système activateur ZnO / Acide Stéarique. Cependant, la largeur de ce signal et le déplacement chimique isotrope mesurés sont peu concordants avec les paramètres calculés pour des noyaux soufre impliqués dans la réticulation de chaînes de polymères. D'après son déplacement chimique isotrope, le signal observé pourrait correspondre à un environnement de type ZnS. Des phénomènes dynamiques impliquant des modifications de formes de raies entre des spectres acquis par écho de Hahn et par train d'échos, ainsi qu'une variation des temps de relaxation T_1 et T_2' en fonction de la température ont été observés, mais l'origine de ces phénomènes n'a pas pu être expliquée par cette étude.

Une quantification absolue a démontré que le signal observé ne correspond qu'à 20 % des noyaux soufre incorporés dans le mélange. Nous pouvons donc supposer que 80 % des noyaux incorporés donnent lieu à un signal extrêmement large pour lequel les techniques de gain en sensibilité par manipulation des populations des transitions satellites ne peuvent pas être utilisées, et dont le temps de déphasage transverse est trop rapide pour permettre une utilisation efficace des acquisitions par train d'échos. De ce fait, ce signal est inobservable dans nos conditions expérimentales.

Dans le chapitre suivant, nous illustrerons la mise en œuvre d'autres méthodes permettant l'acquisition de signaux extrêmement larges, dans le cas du soufre élémentaire enrichi en soufre-33. Ces méthodes pourraient permettre de palier aux difficultés rencontrées dans cette étude des réseaux de vulcanisation.

CHAPITRE 6 :

Etude du Soufre élémentaire

D'après les calculs de gradients de champ électrique menés sur les structures modèles de polymères vulcanisés, le soufre en coordinence 2 peut avoir de très forts couplages quadripolaires. Les élargissements des raies de résonance dus à ces forts couplages conduisent donc à une détectabilité extrêmement difficile de ce noyau dans de tels environnements. La limite de sensibilité de ce noyau en RMN a d'ailleurs été évaluée très récemment par L.A. O'Dell et I.L. Moudrakovski qui ont acquis le spectre RMN ^{33}S de la transition centrale du soufre élémentaire enrichi en soufre-33.¹⁵⁷ La conclusion de leur étude est très pessimiste quant à la détectabilité du soufre dans des environnements asymétriques et des milieux où le soufre-33 est plus dilué que dans l'échantillon de soufre élémentaire enrichi en soufre-33 utilisé.

Le soufre est un élément qui présente une très grande variété de formes allotropiques (environ une trentaine), de type S_n cycliques ou linéaires.^{310,311} Dans des conditions normales de température et de pression, le soufre forme des cycles S_8 qui cristallisent dans une maille orthorhombique de groupe d'espace Fddd, stable jusqu'à 95°C.^{312,313} Sous cette forme alpha, la structure contient quatre sites cristallographiques, sans symétrie ponctuelle particulière. De par la coordinence du soufre dans cette structure, l'environnement électronique autour des noyaux est très asymétrique et de très forts couplages quadripolaires électriques sont attendus pour ce composé, conformément à l'étude menée par L.A. O'Dell et I.L. Moudrakovski.¹⁵⁷ Ce

composé constitue donc un bon modèle de très forts couplages quadripolaires pour la Résonance Magnétique Nucléaire du soufre-33.

Afin d'évaluer les difficultés associées à l'enregistrement de signaux si larges, nous avons également entrepris l'étude du soufre élémentaire par RMN. Ce chapitre présente dans un premier temps les résultats obtenus dans des conditions de températures similaires à celles utilisées par l'équipe canadienne. Dans un second temps, nous montrerons quels sont les effets de la température sur les temps de relaxation dans ce composé, et nous montrerons que les limites de sensibilité précédemment statuées peuvent être très largement dépassées. Enfin, la dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'application de la technique de Résonance Quadripolaire Nucléaire (RQN) à ce composé.

6.1. RMN ^{33}S du soufre élémentaire

6.1.1. Travaux antérieurs

Le soufre élémentaire a déjà suscité l'intérêt des spectroscopistes et a d'abord été étudié par RMN en solution dans CS_2 .¹¹⁵ Malheureusement, le premier signal observé n'a pas pu être reproduit et a donc été attribué à un artefact expérimental.¹¹⁶

La première observation du soufre élémentaire par RMN est donc celle publiée récemment par L.A. O'Dell et I.L. Moudrakovski.¹⁵⁷ Les deux auteurs ont acquis le spectre de la transition centrale du soufre élémentaire enrichi en soufre-33 (> 99,9 %) dans un très haut champ magnétique de 21,1 T. Bien que le champ magnétique dans cette étude soit très élevé, le spectre de la transition centrale (présenté en *Figure 6-1*) n'a pu être obtenu qu'en utilisant des impulsions modulées en fréquence (WURST) et une acquisition en 18 étapes (VOCS). Le spectre acquis est extrêmement large et s'étend sur une gamme de fréquence d'environ 5,5 MHz. On peut également noter que ce spectre est assez mal reproduit par la simulation proposée. A partir de cette simulation, et avec l'aide des calculs DFT, les auteurs ont déterminé une constante de couplage quadripolaire C_Q de 43,3 MHz avec un paramètre d'asymétrie η_Q de 0,55.

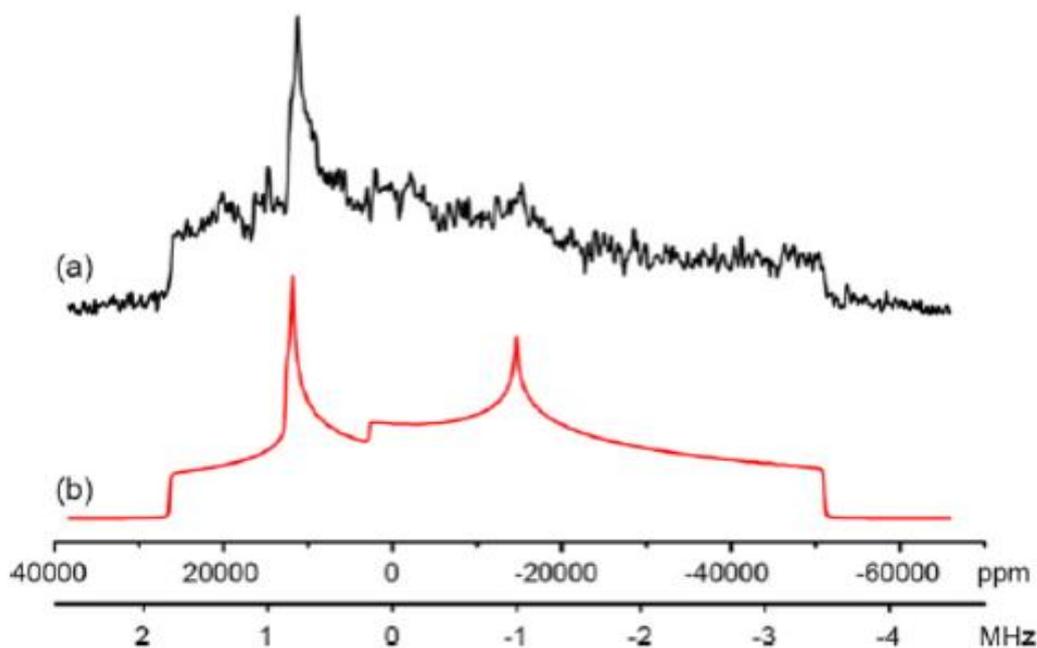


Figure 6-1 : Spectre RMN ^{33}S de la transition centrale du soufre élémentaire acquis dans un champ magnétique de 21,1 T, avec des impulsions modulées en fréquence (WURST). 18 acquisitions sont nécessaires à la reconstruction du spectre entier (a), simulé par le spectre représenté en rouge (b). (Figure extraite de la référence 157)

6.1.2. Calculs des paramètres RMN du soufre élémentaire

Dans un premier temps, nous avons cherché à évaluer les paramètres RMN de ce composé. La structure du soufre alpha a été résolue à plusieurs reprises, si bien que plusieurs structures sont disponibles dans la littérature. Nous avons choisi de mener les calculs à partir de deux structures résolues à 100 et 298 K par diffraction des rayons X sur monocristal.^{312,313} Le résultat des calculs obtenus par les méthodes PAW et GIPAW, après une optimisation des positions atomiques, est présenté dans le *Tableau 6-1*.

Les paramètres calculés pour les quatre sites du soufre-alpha sont très proches, quelle que soit la structure à partir de laquelle ils sont calculés. Les constantes de couplage quadripolaire calculées confirment les forts élargissements attendus par l'asymétrie de l'environnement. Nos résultats de calculs sont en bon accord avec ceux calculés et mesurés par L.A. O'Dell et I.L. Moudrakovski,¹⁵⁷ mais diffèrent significativement de ceux calculés pour ce même composé par des méthodes « tous électrons » Hartree-Fock avec un niveau d'approximation 6-311+G(2d,2p).¹⁸⁰ En effet, les résultats de calculs publiés par A. Bagno prédisent un gradient de champ électrique calculé $q_{zz} = 3,677 \cdot 10^{22} \text{ V} \cdot \text{m}^{-2}$, correspondant à une

constante de couplage quadripolaire de 60,3 MHz, très supérieure aux constantes de couplage quadripolaire calculées par la méthode PAW.

Structure	Site	Tenseur d'écrantage magnétique			Tenseur de gradients de champ électrique	
		δ_{iso} (ppm)	δ_{CSA} (ppm)	η_{CSA}	C_Q (MHz)	η_Q
Soufre alpha 298 K	S1	83.7	-389.8	0.50	40.433	0.55
	S2	93.6	-376.8	0.49	40.257	0.55
	S3	91.6	-377.9	0.42	40.443	0.54
	S4	87.9	-381.5	0.47	40.231	0.55
Soufre alpha 100 K	S1	82.3	-386.8	0.51	40.430	0.55
	S2	92.1	-373.6	0.44	40.416	0.54
	S3	92.4	-373.6	0.50	40.220	0.56
	S4	86.2	-378.7	0.48	40.190	0.55

Tableau 6-1 : Paramètres RMN calculés pour deux structures du Soufre alpha, après optimisation des positions atomiques, en utilisant $E_{\text{cutoff}} = 600$ eV et $k\text{-spacing} = 0.04 \text{ \AA}^{-1}$. Les déplacements chimiques isotropes ont été référencés à partir de la calibration établie au paragraphe 4.3.3.

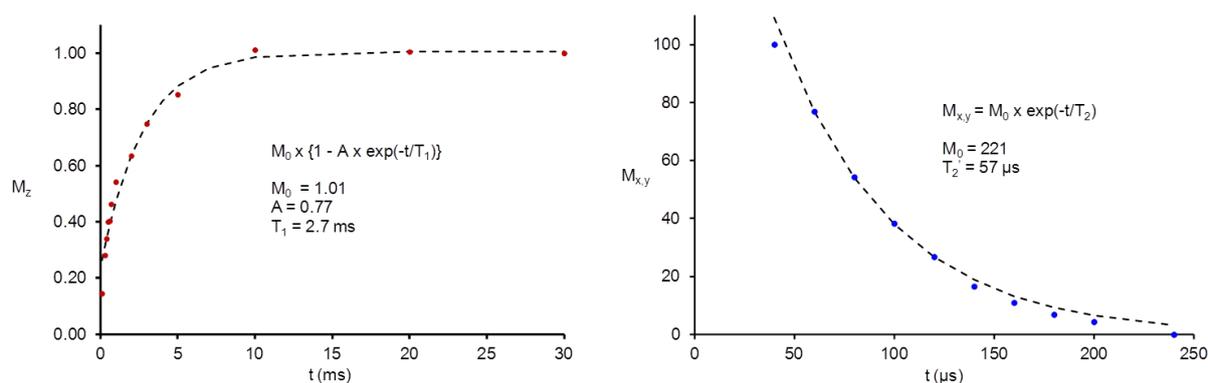
6.1.3. Observations à température ambiante

L'échantillon de soufre élémentaire que nous avons étudié est également enrichi à 99,9 % en soufre-33. Nous avons réalisé notre étude dans un champ magnétique de 20,0 T avec une sonde statique d'un diamètre de 5 mm.

Les premières expériences menées lors de l'étude de ce composé nous ont montré que le temps de relaxation T_2' est extrêmement court, si bien qu'il n'est possible d'observer un signal d'écho qu'avec un délai τ entre les deux impulsions d'une expérience d'écho de Hahn inférieur à environ 100 μs . Cette observation nous a conduit à mesurer les temps de relaxation T_1 et T_2' . Le temps de relaxation spin-réseau a été mesuré par une série d'expériences de saturation-récupération, alors que le temps de relaxation spin-spin a été mesuré par une série d'échos de Hahn dans laquelle le délai τ entre les deux impulsions 90° et 180° est incrémenté. Bien que l'évolution de l'intensité du signal au cours de ces expériences est théoriquement bi-exponentielle pour la transition centrale d'un noyau de spin 3/2, les deux constantes de temps sont généralement très proches.³¹⁴ Les décroissances longitudinale et transversale de

l'aimantation peuvent alors être simulées en ne faisant intervenir qu'une seule constante de temps T_1 et T_2 . L'évolution de l'intensité de la transition centrale au cours de ces deux expériences est représentée par le *Graphique 6-1*. Dans notre cas, les simulations mono-exponentielles de ces évolutions permettent de mesurer des constantes de temps T_1 d'environ 2,7 ms et T_2 d'environ 57 μ s.

Si ce temps de relaxation spin-réseau permet l'utilisation d'un délai de recyclage très court, et donc l'accumulation d'un très grand nombre de scans dans un temps court, le temps de relaxation spin-spin mesuré est plus problématique. L'enregistrement d'un train d'échos n'est évidemment pas envisageable, et la longue durée des impulsions modulées en fréquence (une durée de 50 μ s est utilisée par L.A. O'Dell et I.L. Moudrakovski)¹⁵⁷ devient du même ordre de grandeur que la durée de vie du signal du soufre élémentaire. La majorité du signal a donc relaxé au cours des deux impulsions d'une durée de 50 μ s nécessaires à une expérience d'échos de Hahn, et leur utilisation peut également conduire à une déformation importante des formes de raie de résonance acquises.



Graphique 6-1 : Evolution de l'intensité du signal lors des expériences de saturation-récupération et d'échos de Hahn, respectivement pour la mesure des temps de relaxation spin-réseau (à gauche) et spin-spin (à droite).

Contrairement à la stratégie précédemment adoptée par L.A. O'Dell et I.L. Moudrakovski, nous avons préféré l'utilisation d'impulsions monochromatiques de faible bande passante et de durée courte, aux impulsions modulées en fréquence, de très large bande passante et de durée longue. L'enregistrement d'un demi-écho acquis avec un délai τ de 20 μ s nécessaire à l'élimination des « ringing acoustic » est également préféré à l'acquisition d'un écho entier.

La faible bande passante des impulsions nous a donc contraints à acquérir le spectre de la transition centrale du soufre alpha en plusieurs tranches. Comme décrit au 3.4.1, l'incrément de fréquence d'excitation entre deux tranches successives doit être constant et inférieur à l'intensité du champ radiofréquence utilisé afin de reproduire correctement le spectre complet par une somme de tous les spectres acquis. Avec un incrément constant de 28 kHz, 202 tranches ont été nécessaires à l'acquisition complète du signal de la transition centrale du soufre élémentaire. L'utilisation d'un délai très court entre les deux impulsions, qui limite la perte de signal due à la relaxation, associé à un délai de recyclage court ($d_1=40$ ms), permettent d'atteindre un bon niveau de sensibilité puisqu'un rapport signal / bruit satisfaisant est obtenu en seulement 3 minutes d'accumulation par tranche. Le spectre de la transition centrale du soufre élémentaire obtenu par la somme de ces 202 sous-spectres est présenté en *Figure 6-2*. Celui-ci ne permet pas de distinguer les quatre sites cristallographiques du soufre élémentaire. Une simulation de ce spectre, en négligeant les effets d'anisotropie de déplacement chimique, permet de mesurer un déplacement chimique isotrope d'environ 280 ppm et une constante de couplage quadripolaire C_Q de 43,5 MHz associée à un paramètre d'asymétrie η_Q de 0,56. Sur cette même figure, les formes de raie expérimentale et simulée à partir des résultats de calcul premier principe menés sur la structure résolue à 298 K sont comparées. Le spectre reconstruit à partir des paramètres calculés pour les quatre sites cristallographiques ne permet de reproduire qu'approximativement la forme de raie expérimentale, et montre que la constante de couplage quadripolaire calculée est sous estimée puisque la largeur de la raie de résonance calculée est inférieure à la raie de résonance expérimentale et les singularités du spectre ne sont pas correctement positionnées.

La stratégie d'acquisition que nous avons choisie est plus contraignante que celle adoptée par L.A. O'Dell et I.L. Moudrakovski, puisqu'il est nécessaire d'accorder la sonde à chaque changement de la fréquence d'excitation. Cependant, cette stratégie nous permet de nous affranchir des importantes distorsions probablement induites par l'utilisation des impulsions modulées en fréquences sur un signal de durée de vie très courte. La forme de raie que nous avons obtenue est alors très proche de la forme de raie théorique. Seuls des artefacts, notés par un astérisque, et également observés avec une sonde vide, déforment légèrement la forme de raie expérimentale. Ceux-ci sont très certainement induits par le délai très court utilisé entre les deux impulsions de l'expérience d'écho de Hahn (20 μ s), insuffisant à l'élimination du « ringing acoustic ».

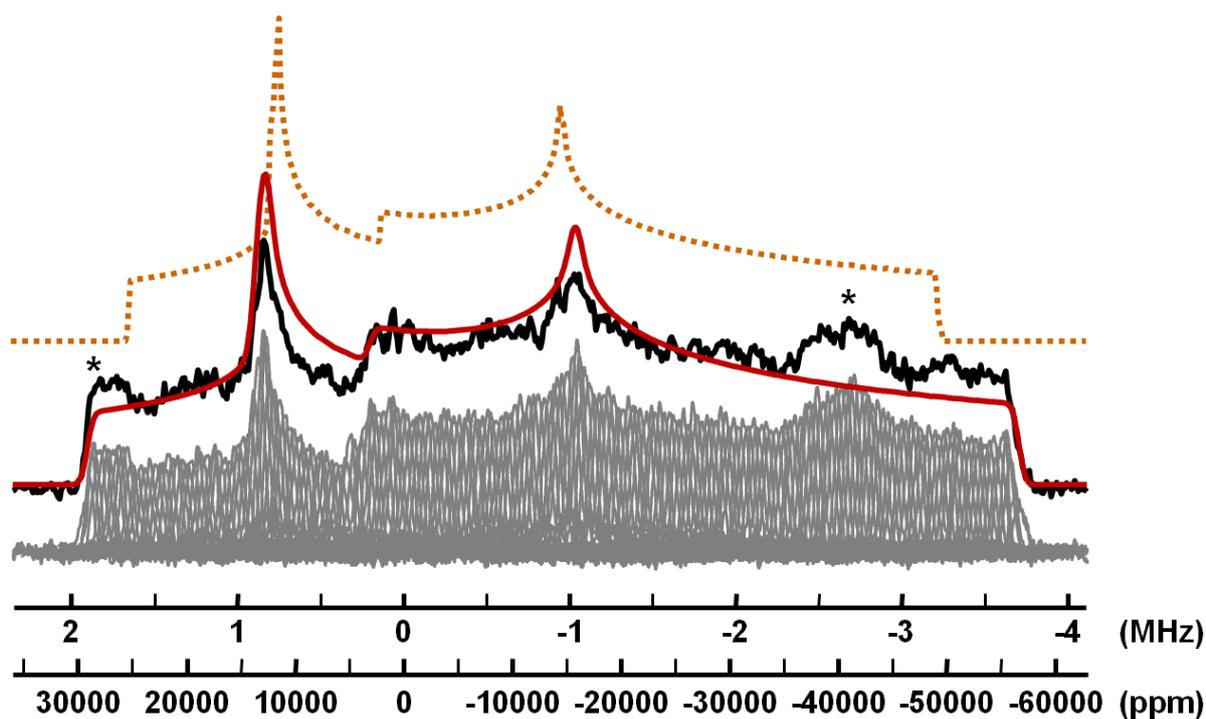


Figure 6-2 : Spectre RMN ^{33}S statique VOCS de la transition centrale du soufre élémentaire enregistré à température ambiante ; en gris : 202 sous-spectres acquis par écho de Hahn ; en noir : somme des 202 sous-spectres ; en rouge : simulation du spectre expérimental avec les paramètres $\delta_{iso}=280$ ppm, $C_Q=43,5$ MHz et $\eta_Q=0,56$; en pointillé : spectre simulé à partir des paramètres calculés pour les quatre sites cristallographiques de la structure par les méthodes PAW et GIPAW sur la structure résolue à 298 K ; les astérisques montrent un signal parasite également observé sans échantillon.

6.2. Mise en évidence d'effets de dynamique

Des relaxations si rapides de l'aimantation peuvent avoir pour origine des fluctuations de gradients de champ électrique induites par des mouvements moléculaires. Une variation de la température de mesure doit alors conduire à une modification de la fréquence des fluctuations et donc à un changement des vitesses de relaxation de l'aimantation. Une diminution de la température de seulement 10 degrés par rapport à la température ambiante conduit d'ailleurs à de très fortes modifications des vitesses de relaxation puisque l'acquisition d'un train d'une dizaine d'échos devient possible, alors qu'un seul écho est péniblement enregistré à la température ambiante.

Nous avons donc mesuré à nouveau les temps de relaxation spin-réseau et spin-spin en variant la température de mesure. Pour ces expériences, la variation de température de

l'échantillon est calibrée à partir de la variation du déplacement chimique isotrope du nitrate de plomb qui est utilisé comme thermomètre interne.³¹⁵ Les temps de relaxation T_1 et T_2' sont mesurés pour les températures proches de l'ambiante par des expériences de saturation-récupération et des séries d'échos de Hahn en incrémentant le délai τ entre les deux impulsions, comme décrit dans le paragraphe précédent. Dans le cas des températures pour lesquelles le temps de relaxation transversale est suffisamment long, celui-ci est mesuré à partir d'expériences CPMG, pour lesquelles la largeur à mi-hauteur des raies fines obtenues par transformée de Fourier du train d'écho est proportionnelle au temps de relaxation T_2' . La largeur à mi-hauteur est mesurée à partir de la simulation de la raie fine en résonance par une lorentzienne, comme représenté par la *Figure 6-3*. Les valeurs mesurées sont reportées dans le *Tableau 6-2*, et représentées en fonction de l'inverse de la température sur le *Graphique 6-2*.

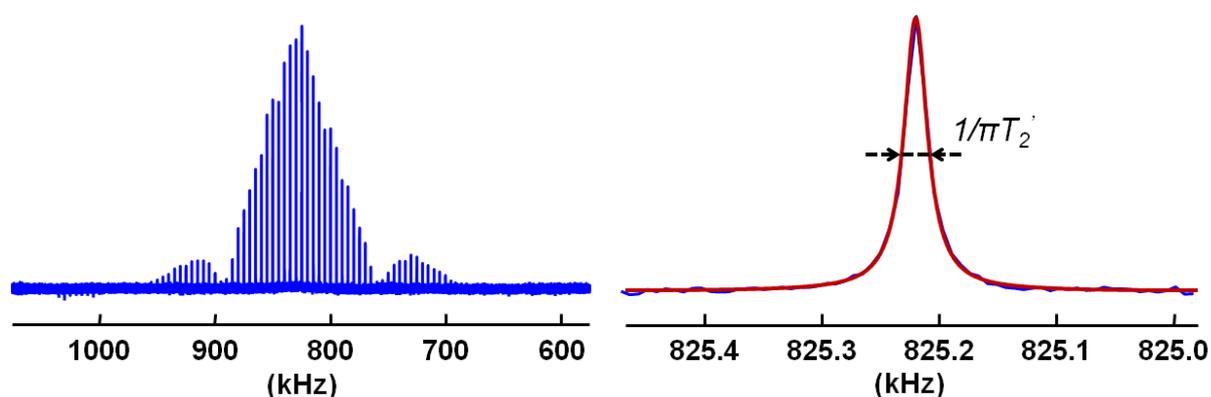


Figure 6-3 : Mesure du temps de relaxation transversale T_2' à partir de la largeur à mi-hauteur des raies fines obtenues par transformée de Fourier du train d'échos. En bleu sont représentés les spectres expérimentaux, et en rouge la simulation.

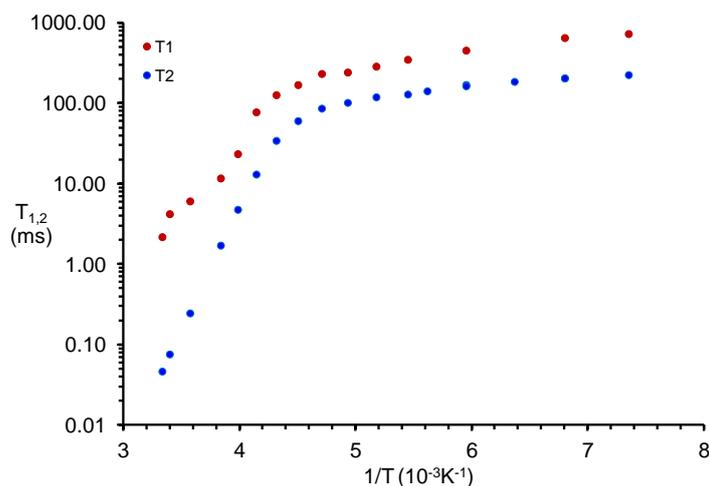
Les temps de relaxation longitudinale et transversale montrent des évolutions comparables en fonction de la température de l'échantillon. Une augmentation très forte de ces temps de relaxation est d'abord observée en diminuant la température depuis 27°C jusqu'à environ -45°C, puis les temps de relaxation T_1 et T_2' continuent à croître de façon plus modérée en diminuant la température jusqu'à -137°C. A notre connaissance, ce changement de comportement autour de -45°C ne correspond à aucune transition de phase du soufre élémentaire. En abaissant la température de 27°C à -137°C, une augmentation de plus de trois ordres de grandeur (x 4850) est observée pour le temps de relaxation transversale. Pour cette même variation de température, le temps de relaxation longitudinale augmente également, mais dans une moindre mesure puisqu'il ne s'accroît que de deux ordres de grandeur (x 330).

Cette très forte sensibilité des temps de relaxation à la température de l'échantillon peut être induite par la très forte interaction quadripolaire du soufre. Le mécanisme de relaxation serait donc d'origine quadripolaire, et pourrait être dû à la fluctuation des gradients de champ électrique induite par des mouvements des cycles S_8 .

Température (°C)	T_2' (ms)	T_1 (ms)
27	0.05	1.8
21	0.08	3.5
7	0.25	5.1
-12	1.71	9.8
-22	4.78	19.6
-32	13.10	64.8
-41	34.37	105.9
-51	60.52	141.4
-61	86.50	194.4
-70	102.02	202.6
-80	119.67	239.9
-90	129.39	291.8
-95	142.10	-
-105	170.22	-
-105	164.08	379.4
-116	186.15	-
-126	205.36	543.8
-126	205.36	-
-137	225.75	609.7

Tableau 6-2 : Temps de relaxation

T_1 et T_2' mesurés à différentes températures.



Graphique 6-2 : Représentation des temps de relaxation

T_1 et T_2' mesurés en fonction de $1/T$.

6.3. RMN ^{33}S du soufre élémentaire à basse température

6.3.1. Acquisition à basse température

Abaisser la température du soufre élémentaire permet une forte augmentation du temps de relaxation transversale. Cette modification de la dynamique de relaxation peut être mise à profit pour enregistrer un train d'échos dont le nombre d'échos contenus dépend de la température de l'échantillon. La Figure 6-4 illustre l'augmentation du nombre d'échos acquis avec la diminution de la température. Alors qu'un seul écho peut être acquis à température ambiante, près de 4000 échos sont enregistrés à une température de -137°C . L'acquisition de ce grand nombre d'échos conduit alors à des gains de sensibilité considérables. La comparaison des intensités intégrées du signal obtenu en fonction de la température montre un

gain de sensibilité d'environ un facteur 1200 entre les températures de 0°C, où seulement 5 échos peuvent être enregistrés pendant environ 2 ms, et -137°C, où près de 4000 échos sont enregistrés pendant près de 1,6 s.

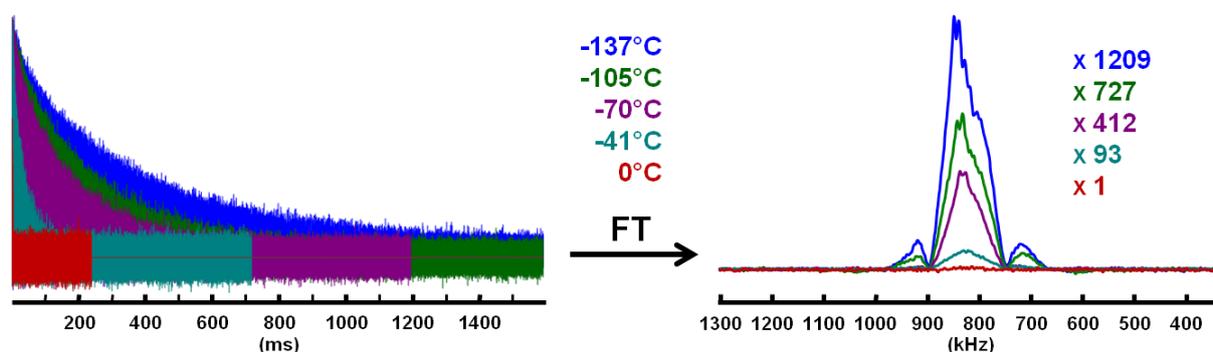


Figure 6-4 : Illustration de l'augmentation du nombre d'échos enregistrés et des gains de sensibilité obtenus par CPMG par diminution de la température. Les spectres sont obtenus par transformée de Fourier de la somme des échos enregistrés.

Cet allongement du temps de relaxation transversale autorise également l'utilisation des impulsions modulées en fréquence, sans introduction de fortes distorsions des formes de raies puisque le temps de vie de l'aimantation est long à basse température par rapport à la durée des impulsions. L'utilisation de ces impulsions permet d'élargir la bande passante de l'excitation, qui devient limitée non plus par la durée de l'impulsion, mais par la bande passante de la sonde. Nous avons donc modifié le facteur de qualité de la sonde afin de pouvoir utiliser des impulsions WURST avec un balayage en fréquence de 1 MHz. Ceci rend possible l'enregistrement de la transition centrale du soufre élémentaire en seulement 13 étapes contre plus de 200 avec des impulsions courtes de faible bande passante.

L'association de ces impulsions modulées en fréquence et de la méthode d'acquisition CPMG conduit à un gain de temps très important qui nous a permis d'acquérir le spectre de la transition centrale du soufre élémentaire à -105°C, présenté en *Figure 6-5*, en seulement un peu plus de 2 heures (130 min). A cette température, 3000 échos peuvent être enregistrés pour chaque accumulation et le délai de recyclage nécessaire au retour à l'équilibre de l'aimantation entre deux accumulations successives est encore court (< 2 s). De par la forme de la bande passante des impulsions WURST, les différentes tranches ne peuvent pas être sommées pour reproduire les spectres de la transition centrale. Une projection de l'intensité du signal sur toute la gamme de fréquence acquise (skyline projection) reproduit alors le spectre de poudre de la transition centrale.

Le spectre de la *Figure 6-5* montre également une intensité de signal non nulle autour de la transition centrale qui correspond au signal des transitions satellites. Avec le niveau de sensibilité atteint à basse température, il est donc possible d'acquérir le spectre complet du soufre élémentaire. Celui-ci a été enregistré et est présenté en *Figure 6-6*. L'observation des transitions satellites ne permet pas de distinguer les quatre environnements du soufre dans cette structure. Ce spectre s'étend sur une largeur de 44 MHz et nécessite l'acquisition de 90 sous-spectres pour reproduire le spectre de poudre de la transition centrale et des transitions satellites. L'acquisition de ce spectre extrêmement large dans un temps d'expérience raisonnable (15 h d'acquisition) démontre que la limite de sensibilité précédemment statuée est très largement dépassée puisque les signaux de faible intensité des transitions satellites sont clairement observables. Pour de telles largeurs de spectre, la dépendance en fréquence de la répartition des populations de Boltzmann devient observable, et se manifeste par une variation de l'intensité des transitions satellites sur la gamme de fréquence observée. Sur ce spectre de poudre complet, les intensités des contributions de plus haute (~ 87 MHz) et de plus basse fréquences (~ 43 MHz), associées à certaines orientations de cristallites des transitions satellites, diffèrent d'un facteur 2 (cf relation (2.5) page 41).

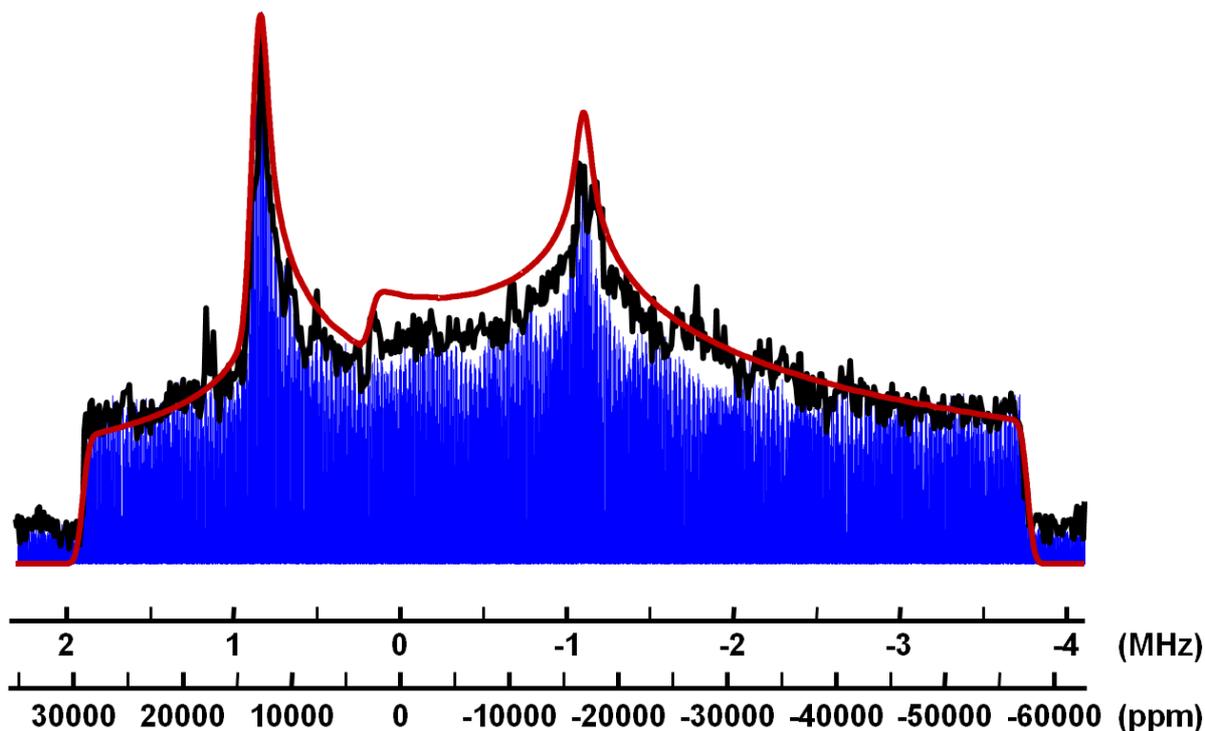


Figure 6-5 : Spectre RMN ^{33}S de la transition centrale du soufre élémentaire acquis à -105°C par WUSRT-QCPMG.²⁶³ En bleu : superposition des 13 sous-spectres acquis ; en noir : projection de l'intensité de sous-spectres (skyline projection) ; en rouge : simulation du spectre expérimental avec les paramètres $\delta_{iso}=280$ ppm, $C_Q=44,0$ MHz et $\eta_Q=0,56$.

6.3.2. Simulation du spectre de poudre du soufre élémentaire

Le spectre de la transition centrale du soufre élémentaire acquis à -105°C , et présenté en *Figure 6-5*, ne peut pas être simulé avec les paramètres mesurés à partir du spectre acquis à température ambiante. Une simulation correcte de ce spectre expérimental nécessite d'augmenter légèrement la constante de couplage quadripolaire C_Q de 43,5 MHz à 44,0 MHz en conservant le paramètre d'asymétrie η_Q égal à 0,56 et le déplacement chimique isotrope δ_{iso} égal à 280 ppm.

En utilisant les paramètres mesurés pour la transition centrale, la position des discontinuités des transitions satellites du spectre, présenté en *Figure 6-6*, ne peut pas être simulée de façon satisfaisante à partir d'un modèle faisant l'approximation de RMN à champ fort, c'est-à-dire en ne développant les interactions qu'au premier et second ordre de la théorie des perturbations stationnaires. Pour un couplage quadripolaire si fort, le rapport entre la fréquence de Larmor et la fréquence quadripolaire ω_0/ω_Q n'est que d'environ 3 malgré le très haut champ magnétique de 20,0 T utilisé. Dans ces conditions, l'interaction Zeeman ne peut plus être considérée comme l'interaction principale, et l'interaction quadripolaire ne peut plus être traitée que comme une perturbation de l'interaction Zeeman. Un programme de simulation exacte, QUEST (QUadripolar Exact SofTware),²⁶⁷ a été développé très récemment pour la simulation sans approximation des spectres de Résonance Magnétique et de Résonance Quadripolaire Nucléaire. La simulation d'un spectre à partir du traitement exact de l'Hamiltonien Zeeman-Quadripolaire et des paramètres mesurés précédemment pour la transition centrale, reproduit alors exactement les positions des discontinuités des transitions satellites de notre spectre expérimental. Le bon accord entre le spectre simulé et le spectre expérimental confirme les paramètres mesurés précédemment à partir du spectre de la transition centrale seule, et illustre la contribution de termes d'ordre supérieurs aux termes de second ordre. Suite à une discussion autour de ces résultats avec les auteurs du programme de simulation QUEST, celui-ci prend également en compte la variation des populations de Boltzmann en fonction de la fréquence. On notera que le spectre simulé reproduit alors parfaitement les variations des intensités à plus haute et plus basse fréquences des transitions satellites.

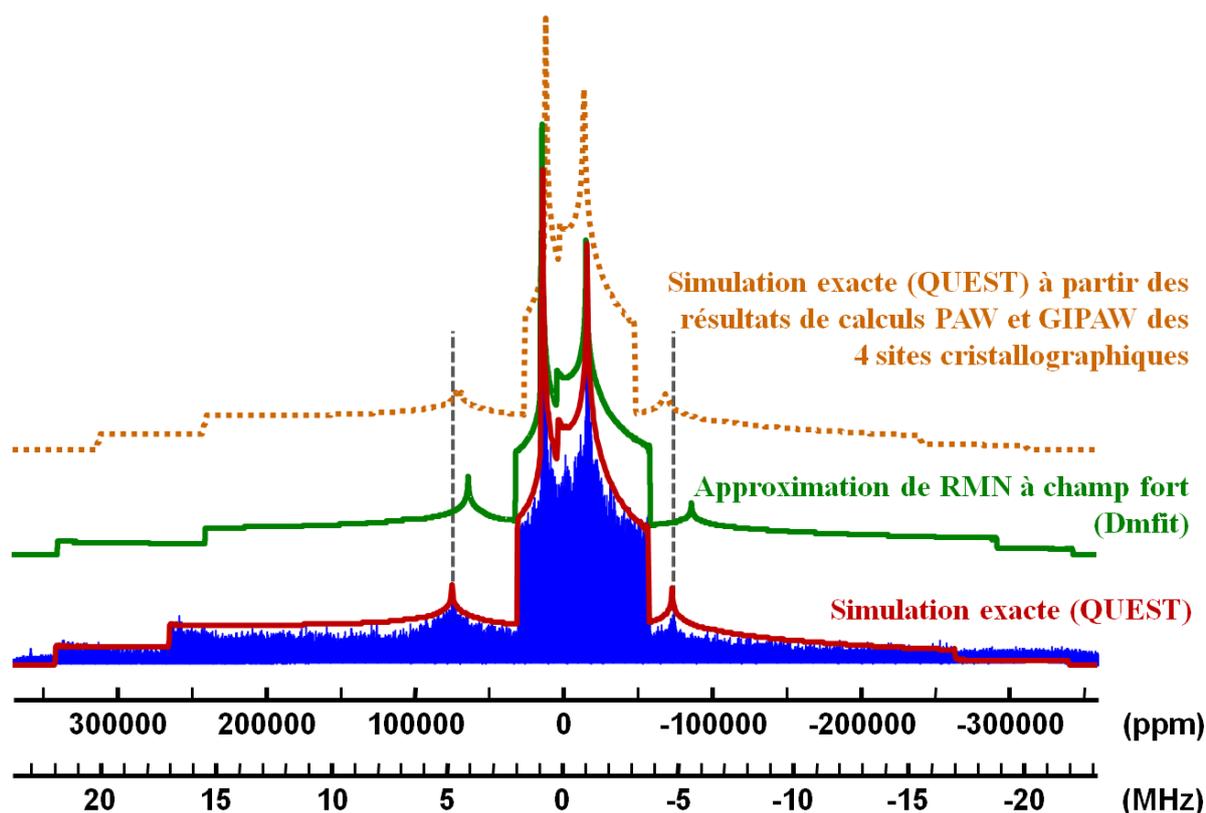


Figure 6-6 : Spectre RMN ^{33}S de la transition centrale et des transitions satellites du soufre élémentaire acquis à -105°C par WUSRT-QCPMG.²⁶³ En bleu : superposition de 91 sous-spectres (skyline projection) ; en vert : simulation du spectre expérimental sous l'approximation de RMN à champ fort (Dmfit)²⁰⁶ ; en rouge : simulation exacte du spectre expérimental (QUEST)²⁶⁷ ; Ces deux simulations utilisent les paramètres $\delta_{\text{iso}}=280$ ppm, $C_Q=44,0$ MHz et $\eta_Q=0,56$; en pointillé : simulation exacte à partir des paramètres calculés par les méthodes PAW et GIPAW sur la structure résolue à 100 K.

6.4. Résonance Quadripolaire Nucléaire

Peu après la découverte de la Résonance Magnétique Nucléaire, H.G. Dehmelt et H. Krüger ont enregistré les premiers spectres de Résonance Quadripolaire Nucléaire, ou RMN à champ nul, de composés iodés.³¹⁶ Cette technique permet la mesure des fréquences quadripolaires de noyaux de spin supérieur à $\frac{1}{2}$ dans les solides, et est particulièrement adaptée aux noyaux de très forts moments quadripolaires électriques comme l'iode-125, le chlore-35 et -37, le brome-79 et -81, etc. Bien que la découverte de la RQN ait fait suite à celle de la RMN, ces deux techniques ont connu un essor très différent, si bien qu'à notre connaissance, il n'existe pas aujourd'hui de spectromètre commercial de Résonance

Quadripolaire Nucléaire. La technique suscite toutefois un regain d'intérêt ces dernières années pour la détection de molécules azotées, via l'azote-14. Cette détection est notamment appliquée à la recherche d'explosifs ou de drogues dans les aéroports, et fait l'objet de développement pour la détection de mines anti-personnelles.³¹⁷

Dans le cas du soufre élémentaire, les aimants supraconducteurs de plus hauts champs magnétiques disponibles n'étant pas suffisant pour satisfaire l'approximation de RMN à champ fort, nous avons voulu évaluer l'apport de la Résonance Quadripolaire Nucléaire pour l'étude de l'environnement chimique du soufre. Le spectre du soufre élémentaire a d'ailleurs été un des premiers acquis en RQN par H.G Dehmelt en 1953.³¹⁸ Ce spectre, présenté en *Figure 6-7*, constitue à notre connaissance le seul spectre RQN de soufre-33 de la littérature.

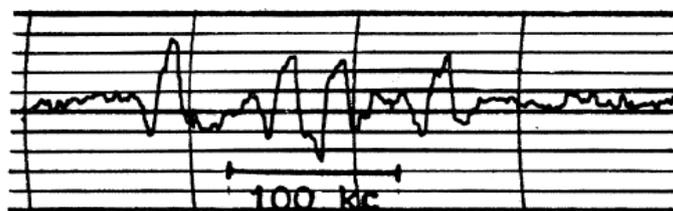


Figure 6-7 : Spectre RQN du soufre élémentaire enregistré par H.G Dehmelt
(Figure extraite de la référence 318).

6.4.1. Principes de RQN

Les principes de la Résonance Quadripolaire Nucléaire sont très similaires à ceux de la Résonance Magnétique Nucléaire, puisque les deux techniques reposent sur l'excitation et la détection de cohérences entre deux états propres $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$ du système étudié.

En l'absence de champ magnétique appliqué, l'interaction quadripolaire est l'interaction principale, et l'Hamiltonien du système est :

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left\{ 3I_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2) \right\}$$

Dans le cas d'un tenseur de gradient de champ électrique de symétrie axiale ($\eta = 0$), les valeurs propres de $\hat{\mathcal{H}}$ associées aux états propres $|I, m\rangle$ sont données par la relation :¹⁹²

$$E_m = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \{ 3m^2 - I(I+1) \}$$

Ainsi, il n'existe que deux niveaux d'énergie possibles pour un noyau de spin $3/2$, puisque les états propres $\left| \frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2} \right\rangle$ d'une part, et $\left| \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle$ d'autre part sont dégénérés, comme illustré par la *Figure 6-8*.

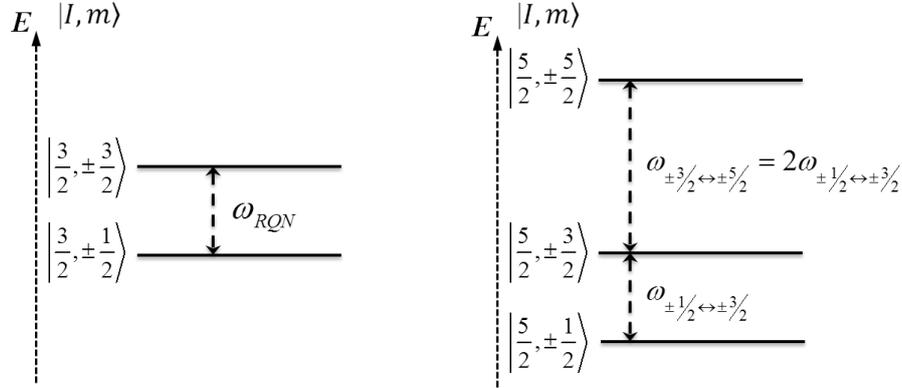


Figure 6-8 : Représentation des niveaux d'énergie d'un spin $I=3/2$ (à gauche) et $I=5/2$ (à droite) en champ magnétique nul, pour un tenseur de gradients de champ électrique de symétrie axiale ($\eta = 0$.)

Il n'existe alors qu'une transition possible entre ces deux états, dont la fréquence caractéristique pour un tenseur de gradient de champ électrique de symétrie quelconque est :

$$\nu_{\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2} = \frac{e^2 q Q}{2h} \sqrt{1 + \frac{1}{3} \eta^2} = \frac{C_Q}{2} \sqrt{1 + \frac{1}{3} \eta^2} \quad (6.1)$$

La mesure de cette fréquence par RQN ne permet donc pas de déterminer à la fois la constante de couplage quadripolaire C_Q et le paramètre d'asymétrie η pour un noyau de spin $3/2$, mais donne accès au produit quadripolaire $P_Q = C_Q \sqrt{1 + \frac{1}{3} \eta^2} = 2\nu_{\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2}$.

Au contraire, dans le cas d'un noyau de spin $5/2$, il existe trois niveaux d'énergies possibles, et deux transitions entre ces états, dont les fréquences caractéristiques sont :

$$\nu_{\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2} \simeq \frac{3C_Q}{20} \left(1 + \frac{54}{59} \eta^2 \right) \quad \text{et} \quad \nu_{\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2} \simeq \frac{3C_Q}{10} \left(1 + \frac{11}{59} \eta^2 \right)$$

Contrairement aux noyaux de spin $3/2$, la constante de couplage quadripolaire C_Q et le paramètre d'asymétrie η peuvent être obtenus par la mesure des deux fréquences de résonance pour un noyau de spin $5/2$:

$$\frac{\nu_{\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2}}{\nu_{\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2}} \simeq 2 \left(1 - \frac{35}{27} \eta^2 \right)$$

6.4.2. Résonance Quadripolaire Nucléaire du soufre élémentaire

D'après la relation (6.1) et les résultats obtenus par RMN, les fréquences attendues en RQN pour le soufre élémentaire sont approximativement de 22,859 MHz à température ambiante. Ces fréquences de résonance peuvent donc être observées en utilisant l'instrumentation de RMN, et en prenant soin de placer la sonde et l'échantillon le plus loin possible de l'aimant. La forte interaction quadripolaire du soufre élémentaire est pour cette technique un avantage puisque la sensibilité est directement proportionnelle à la fréquence quadripolaire.

Le spectre de RQN du soufre élémentaire a été acquis par une série d'expériences d'écho de Hahn, et est présenté en *Figure 6-9*. La difficulté de ces acquisitions réside dans la très faible bande passante de l'impulsion par rapport à la gamme de fréquence à explorer. Le spectre RQN du soufre élémentaire a donc été acquis en plusieurs étapes (méthode VOCS). Les temps de relaxation extrêmement courts en RQN nous ont permis d'enregistrer ce spectre en environ 4 minutes d'acquisition (8 acquisitions de 30 secondes). Ce spectre est composé de quatre raies de résonance résolues d'environ 8 kHz de large, qui correspondent aux quatre sites cristallographiques du soufre alpha. Ces quatre environnements chimiques peuvent donc être différenciés par leur fréquence quadripolaire en RQN, alors qu'il est impossible de les différencier par RMN.

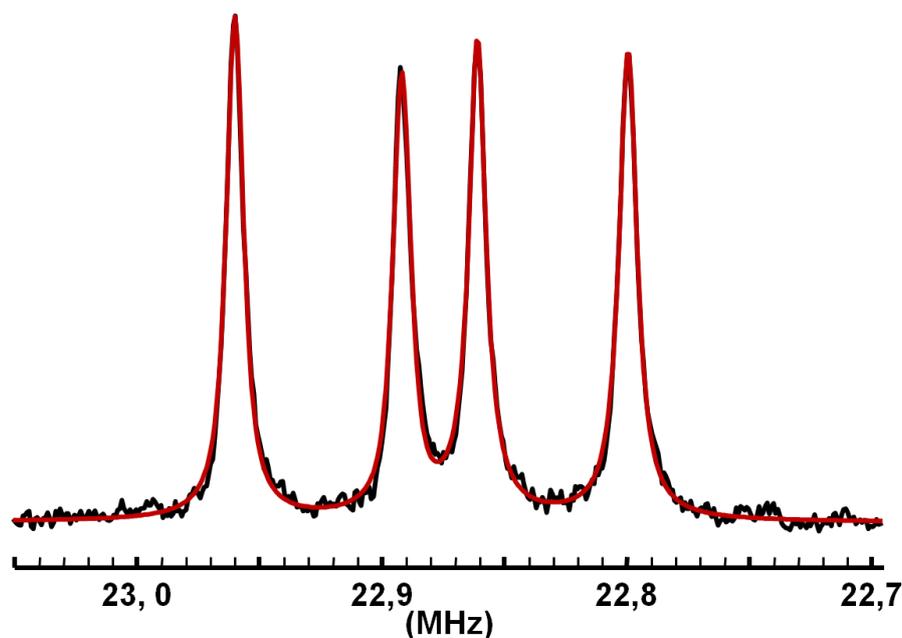


Figure 6-9 : Spectre RQN VOCS du soufre élémentaire acquis à température ambiante

Les fréquences RQN mesurées à température ambiante sont répertoriées dans le *Tableau 6-3*. La moyenne des fréquences mesurées est de 22,878 MHz, et est en très bon accord avec les valeurs moyennes des paramètres C_Q et η_Q mesurées à température ambiante par RMN $\left(\frac{C_Q}{2} \left(1 + \eta^2/3\right)^{1/2} = 22,859 \text{ MHz}\right)$.

L'acquisition de ce spectre a été répétée pour différentes températures variant de la température ambiante à -151°C . La variation de température de l'échantillon a été calibrée à partir de la variation du déplacement chimique isotrope du nitrate de plomb à 7,0 T.³¹⁵ Afin de limiter les gradients de température au sein de l'échantillon et l'élargissement des signaux de résonance observés, le volume d'échantillon a été réduit pour ces expériences à température variable. La série de spectre acquise, présentée en *Figure 6-10*, montre une augmentation des fréquences de résonance avec la diminution de la température. L'ensemble des fréquences mesurées sont répertoriées dans le *Tableau 6-3*, et leur évolution en fonction de la température est présentée par le *Graphique 6-3*. Les fréquences des quatre signaux observés par RQN suivent une évolution similaire en fonction de la température puisque la fréquence des résonances diminue lorsque la température augmente. Pour la faible gamme de température étudiée, ces évolutions peuvent être considérées linéaires.

Température (°C)	Fréquences mesurées par RQN (MHz)					Paramètres mesurés par RMN		
	S1	S2	S3	S4	$\overline{\nu_{RQN}}$	C_Q (MHz)	η_Q	$\frac{C_Q}{2} \left(1 + \frac{1}{3} \eta^2\right)^{1/2}$ (MHz)
ambiante	22.960	22.892	22.861	22.799	22.878	43.5	0.56	22.859
15	22.968	22.901	22.870	22.809	22.887	-	-	-
-3	23.009	22.938	22.911	22.848	22.927	-	-	-
-20	23.051	22.979	22.954	22.891	22.969	-	-	-
-37	23.092	23.018	22.995	22.931	23.009	-	-	-
-54	23.131	23.057	23.034	22.971	23.048	-	-	-
-71	23.169	23.093	23.073	23.008	23.086	-	-	-
-82	23.192	23.116	23.097	23.032	23.109	-	-	-
-100	23.227	23.151	23.132	23.067	23.144	-	-	-
-105	23.235	23.159	23.140	23.076	23.153	44.0	0.56	23.121
-151	23.319	23.243	23.226	23.161	23.237	-	-	-

Tableau 6-3 : Fréquences mesurées par RQN et paramètres caractéristiques du tenseur de gradient de champ électrique mesurés par RMN pour le soufre élémentaire à différentes températures.

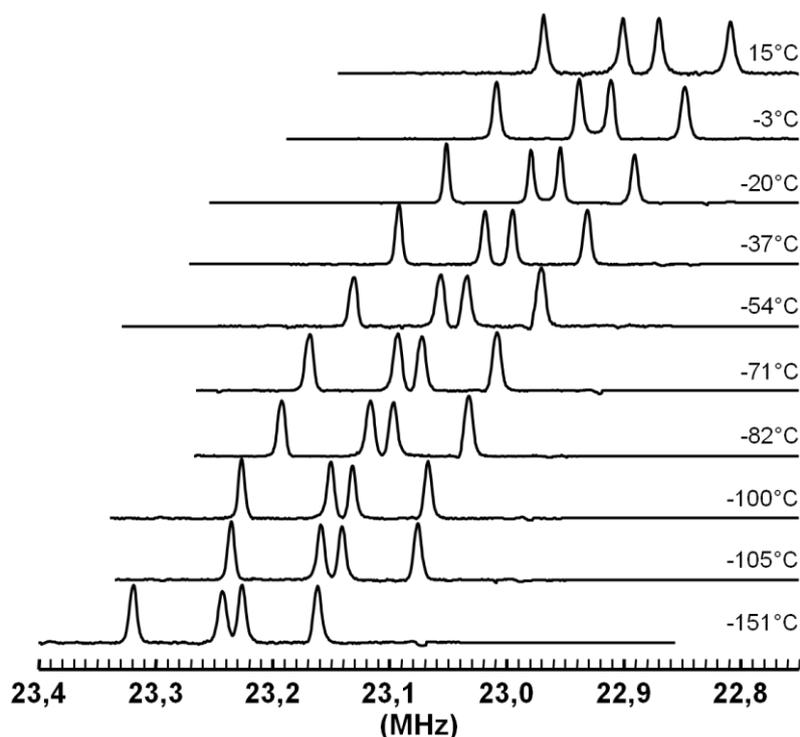
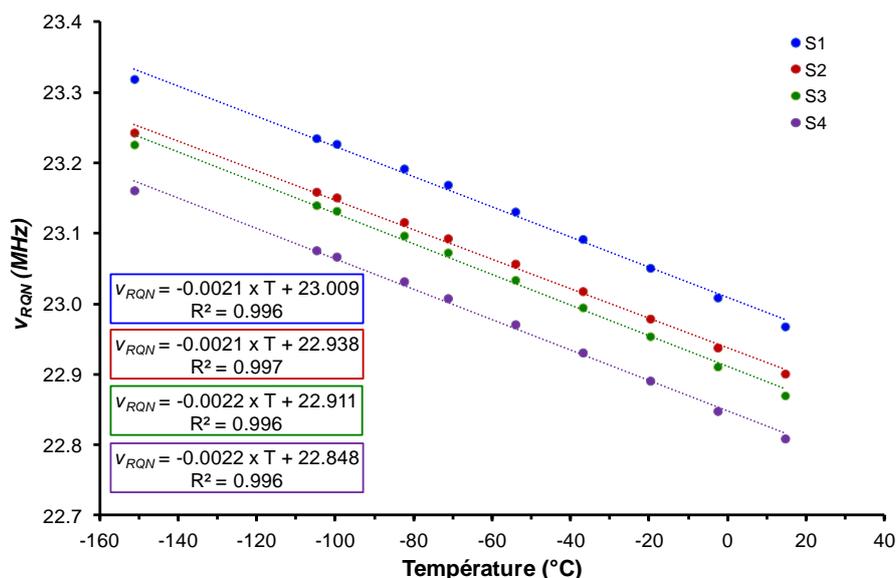


Figure 6-10 : Superpositions des spectres de RQN du soufre élémentaire acquis à différentes températures.

Cette sensibilité à la température des fréquences mesurées par RQN est conforme aux données de la littérature,³¹⁹⁻³²¹ bien que pour de plus larges gammes de température, ces évolutions ne sont en général plus linéaires.^{320,321} Cette dépendance en température est expliquée par le modèle de Bayer,^{322,323} comme le résultat de fluctuations de l'orientation du tenseur de gradient de champ électrique sous l'effet de la dynamique. Ces fluctuations, dont l'amplitude augmente avec la température, induisent une moyenne au cours du temps de la valeur propre V_{ZZ} du tenseur de gradient de champ électrique, et donc une diminution des fréquences moyennes mesurées lorsque la température augmente.

Cette augmentation du couplage quadripolaire mesuré lorsque la température diminue, est également observée sur nos mesures par RMN, puisque la différence entre les constantes de couplage quadripolaire C_Q mesurées par RMN à température ambiante et à -105°C est cohérente avec les observations faites en RQN. Comme pour la comparaison faite précédemment à température ambiante, la moyenne des fréquences mesurées à -105°C ($\overline{\nu_{RQN}} = 23,153 \text{ MHz}$) est en très bon accord avec la mesure des paramètres C_Q et η_Q faite à

cette même température par RMN $\left(\frac{C_Q}{2} (1 + \eta^2/3)^{1/2} = 23,121 \text{ MHz} \right)$.



Graphique 6-3 : Evolution des fréquences mesurées pour le soufre élémentaire par RQN en fonction de la température.

6.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié le soufre élémentaire, pour lequel il avait été statué que la limite de sensibilité de la RMN du soufre-33 avait été atteinte.¹⁵⁷

Nous avons montré que malgré les très forts élargissements quadripolaires de second ordre qui affectent la transition centrale de ce composé, l'utilisation des impulsions modulées en fréquence n'est pas la solution la mieux adaptée à cette acquisition. A température ambiante, la durée de vie du signal est courte, et ces impulsions modulées en fréquence peuvent induire une perte de sensibilité et une distorsion importante des formes de raies acquises. L'utilisation d'impulsions courtes et de faible bande passante est certes plus fastidieuse, mais conduit à un spectre dont la forme de raie reproduit avec fiabilité la forme de raie théorique.

Les temps de relaxation T_1 et T_2' de l'aimantation de ce composé sont extrêmement sensibles à la variation de température si bien qu'une diminution de la température de 137°C conduit à une augmentation de plus de trois ordres de grandeur de la durée de vie du signal T_2' . Cette augmentation permet l'utilisation efficace des méthodes d'acquisition CPMG couplées aux impulsions modulées en fréquence, et donc un gain de sensibilité et de temps d'acquisition considérable. La sensibilité atteinte autorise même l'enregistrement du spectre complet du soufre élémentaire, comprenant la transition centrale et les transitions satellites,

dans un temps d'expérience raisonnable, malgré sa largeur extrême de 44 MHz. La limite de sensibilité précédemment statuée par L.A. O'Dell et I.L. Moudrakovski avec l'enregistrement du spectre de la transition centrale de ce composé qui s'étend sur une gamme de fréquence d'environ 5,5 MHz, est donc largement dépassée puisque le spectre des transitions satellites de ce même composé, qui s'étend sur une gamme de fréquence de 44 MHz et dont l'intensité est faible par rapport à l'intensité de la transition centrale, a pu être acquis dans des temps d'expérience raisonnables.

La simulation du spectre RMN du soufre élémentaire a également montré que pour de tels couplages quadripolaires, l'approximation de RMN à champ fort n'est plus valide. Cette observation nous a conduits à l'acquisition du spectre du soufre élémentaire en RMN à champ nul, ou RQN. Ce spectre peut être acquis en seulement quelques minutes, et permet de distinguer les quatre sites cristallographiques du soufre élémentaire. La précision de la mesure des fréquences de résonance en RQN permet d'observer très clairement la variation de fréquence quadripolaire mesurée avec la modification de la température. Cette variation de fréquence quadripolaire mesurée avec le changement de température est également cohérente avec les mesures faites à deux températures par RMN.

L'étude menée sur le soufre élémentaire a démontré que la sensibilité de la RMN du soufre-33 peut permettre l'étude de l'environnement chimique du soufre dans des matériaux où le noyau est dilué et a un environnement chimique asymétrique. Cette sensibilité est cependant conditionnée par une durée de vie des cohérences suffisamment longue pour qu'un grand nombre d'échos soit acquis par la méthode CPMG.

Pour espérer observer des signaux larges caractéristiques du soufre dans les élastomères réticulés, il sera donc nécessaire d'enregistrer un train d'échos par la méthode CPMG. Les mouvements moléculaires doivent alors être figés pour éviter la fluctuation du tenseur de gradients de champ électrique susceptible d'induire des vitesses de relaxation de l'aimantation extrêmement rapides. Malheureusement, des expériences menées à basse température ($\sim -100^\circ\text{C}$) sur les élastomères réticulés de cette étude n'ont pas permis pour le moment d'observer le signal du soufre attendu.

Comme nous l'avons vu dans ce chapitre, la Résonance Quadripolaire Nucléaire est particulièrement bien adaptée à l'observation du soufre dans des environnements électroniques asymétriques. Cependant, dans le cas de composés amorphes, la distribution d'environnements induit une forte distribution des couplages quadripolaires qui conduit en RQN à un élargissement des signaux de résonance. Pour évaluer cet élargissement sur un

composé amorphe, nous avons formé du soufre polymérisé (phase μ du soufre élémentaire) à partir du soufre enrichi en soufre-33 par chauffage à une température supérieure à la température de transition T_λ (159,4°C). La transition de phase du soufre liquide au soufre polymérisé est marquée par un changement brusque de la viscosité et de la couleur de l'échantillon.³¹¹ Aucun signal du soufre polymérisé n'a pu être observé en RQN du fait de l'élargissement trop important des raies de résonance. Cette méthode très appropriée aux composés cristallins, nous semble donc inadaptée pour l'étude du soufre dans les élastomères vulcanisés qui présentent un degré de désordre structural important.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Malgré les propriétés intrinsèques du soufre-33 très peu favorables à son observation par RMN, les travaux présentés dans ce manuscrit ont montré que l'utilisation simultanée de très hauts champs magnétiques et de méthodes d'acquisition appropriées peut permettre l'étude de l'environnement chimique du soufre dans les solides par RMN. En fonction de la nature des composés étudiés, différentes méthodes conduisent à une augmentation de la sensibilité. La manipulation des populations des transitions satellites permet d'augmenter la sensibilité, la forte polarisation des protons peut être transférée au soufre-33 par polarisation croisée, et l'enregistrement de trains d'échos par la méthode CPMG conduit à des gains de sensibilité dépendants du rapport entre le temps de défocalisation T_2^* et la durée de vie des cohérences T_2' . Dans les cas les plus favorables, la combinaison de ces méthodes permet des gains de sensibilité très significatifs permettant de réduire la durée d'acquisition d'un spectre RMN de soufre-33 de plusieurs dizaines de jours à quelques dizaines de minutes.

La comparaison des paramètres RMN calculés par DFT avec les méthodes PAW et GIPAW à ceux mesurés expérimentalement nous a permis de montrer que les paramètres RMN peuvent être prédits avec fiabilité. Dans ce cadre nous proposons une corrélation permettant de relier les écrantages isotropes calculés aux déplacements chimiques isotropes référencés par rapport au sulfure de carbone.

Les gains de sensibilité atteints pour l'observation du soufre-33 par RMN, et la prédiction des paramètres RMN du soufre-33 par calculs DFT devraient donc permettre l'étude de l'environnement chimique du soufre dans de nombreux matériaux.

En plus de sa faible sensibilité, le nombre de spin de 3/2 du soufre-33 et son moment quadripolaire relativement fort induisent de très forts élargissements des raies de résonance des spectres de poudre lorsque le soufre a un environnement chimique asymétrique, comme c'est le cas par exemple pour les sulfures organiques et les molécules composées de fonctions thiols. Bien que ces élargissements diminuent très fortement la réceptivité, l'étude menée sur le soufre élémentaire a démontré que l'utilisation d'impulsions de large bande passante combinée à la méthode d'acquisition CPMG peut permettre l'étude de l'environnement chimique du soufre dans des matériaux où le soufre a un environnement asymétrique si le temps de relaxation transversale de l'aimantation est long par rapport au temps de défocalisation. Cette étude du soufre élémentaire a également montré que dans le cas de couplages extrêmement forts, les temps de relaxation sont très sensibles à la présence de mouvements moléculaires, si bien que le signal peut devenir très difficilement observable, voire inobservable.

Pour de tels environnements, nous avons montré que les couplages quadripolaires sont si forts que l'approximation de RMN à champ fort n'est plus valide, malgré l'utilisation d'un très haut champ magnétique de 20,0 T. Une augmentation du champ magnétique peut être envisagée avec l'utilisation d'aimants résistifs. Dans cette optique, les spectres RMN de la transition centrale du soufre élémentaire simulés pour des champs magnétiques de 20, 35 et 45 T sont comparés sur la *Figure 1*. De tels champs magnétiques contribueraient à une augmentation de la polarisation macroscopique et une réduction des élargissements de second ordre, inversement proportionnels au champ magnétique. Cependant, la largeur de la transition centrale reste très importante (~2,5 MHz à 45 T), si bien que les méthodes d'augmentation de la sensibilité par l'acquisition de trains d'échos (CPMG) sont toujours nécessaires. Malheureusement, les aimants résistifs capables de fournir de tels champs magnétiques n'ont pas actuellement une stabilité suffisante pour permettre l'acquisition de trains d'échos. Une alternative à la RMN pourrait alors être la Résonance Quadripolaire Nucléaire, qui comme nous l'avons montré dans le cas du soufre élémentaire, permet de distinguer des environnements chimiques très proches dans les composés cristallins. La mise en œuvre de cette technique sera largement simplifiée par la prédiction des fréquences quadripolaires par les calculs premiers principes.

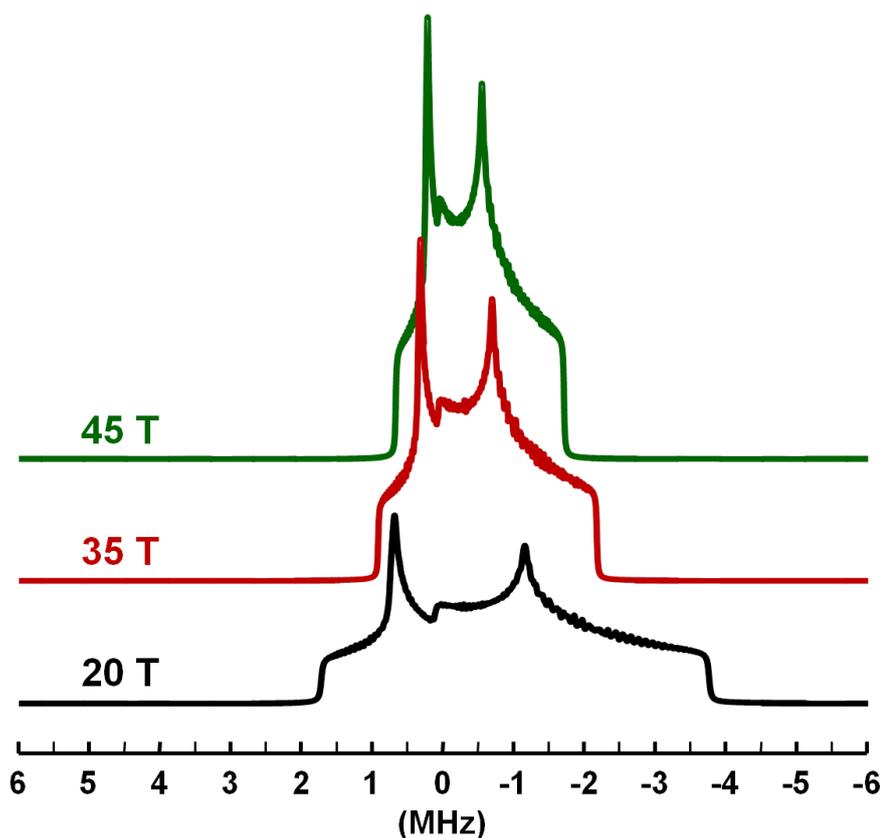


Figure 1 : Superposition des spectres de la transition centrale du soufre élémentaire simulés à des champs magnétiques de 20, 35 et 45 T.

Pour les élastomères vulcanisés que nous cherchons à caractériser, l'environnement chimique du soufre attendu est très asymétrique. Les constantes de couplage quadripolaire calculées pour le soufre dans de tels environnements sont du même ordre de grandeur que celles du soufre élémentaire. Cependant, l'étude menée sur des élastomères vulcanisés ne nous a permis d'observer qu'un signal RMN de soufre-33 dont la largeur et la position ne sont pas concordantes avec le signal attendu pour le soufre impliqué dans le réseau de vulcanisation. Le signal observé pourrait correspondre à du sulfure de zinc formé au cours de la réaction de vulcanisation. La quantification absolue du signal montre que 80 % des isotopes ^{33}S ne sont pas observés. Ceci peut s'expliquer par la présence de raies de résonance extrêmement larges ou ayant des relaxations très rapides qui ne peuvent pas être détectées dans nos conditions expérimentales. La présence de mouvements moléculaires à des températures supérieures à la température de transition vitreuse peut provoquer une relaxation très rapide de l'aimantation qui rend inefficace la méthode CPMG. La réduction de la température de l'échantillon jusqu'à -100°C n'a pas permis de détecter de signaux supplémentaires. On peut supposer que la persistance de mouvements locaux de faibles amplitudes à des températures inférieures à la température de transition vitreuse donnent lieu

également à une relaxation rapide de l'aimantation et nuisent à l'observation de ces signaux. Dans ce contexte, des expériences à très basse température et très haut champ magnétique pourraient permettre d'améliorer la détectabilité des environnements du soufre-33. Afin de prédire de manière plus réaliste les paramètres RMN du soufre-33 dans les élastomères vulcanisés, il semble également nécessaire de prendre en compte les phénomènes dynamiques dans les modèles structuraux utilisés pour la prédiction des observables RMN et de leurs signatures spectrales.

Une autre perspective pourrait être l'utilisation de la Polarisation Dynamique Nucléaire (DNP), qui permet des gains de sensibilité très importants en transférant la forte polarisation électronique de radicaux vers les noyaux. Cette technique se pratique à très basse température et semble particulièrement adaptée aux élastomères puisque ceux-ci ont la propriété de gonfler dans un solvant approprié, ce qui permettrait d'incorporer des radicaux dans tout le volume de l'échantillon. Cependant, un transfert de polarisation indirect (des radicaux vers le proton puis du proton vers le soufre-33 par polarisation croisée) ne semble pas adapté si l'on considère la largeur des raies de résonance attendues pour le soufre-33. Un transfert direct de la polarisation électronique vers le soufre-33, qui nécessite aujourd'hui certains développements technologiques, devrait être plus approprié.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 Schaefer, J. Comparisons of the Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Some Solid cis- and trans-Polyisoprenes. *Macromolecules* **5**, 427-440, (1972).
- 2 Mori, M. & Koenig, J. L. in *Annual Reports on NMR Spectroscopy* Vol. Volume 34 (eds G. A. Webb & I. Ando) 231-299 (Academic Press, 1997).
- 3 Koenig, J. L. Spectroscopic characterization of the molecular structure of elastomeric networks. *Rubber Chemistry and Technology* **73**, 385-404, (2000).
- 4 Smith, M. E. in *Annual Reports on NMR Spectroscopy* Vol. Volume 43 121-175 (Academic Press, 2001).
- 5 Halary, J.-L. & Lauprêtre, F. *De la macromolécule au matériau polymère*. (Editions Belin, 2006).
- 6 Halary, J.-L., Lauprêtre, F. & Monnerie, L. *Mécanique des matériaux polymères*. (Editions Belin, 2008).
- 7 Goodyear, C. *Gum-elastic and its varieties : with a detailed account of its applications and uses, and of the discovery of vulcanization*. (Published for the author, 1853).
- 8 Oenslager, G. Organic Accelerators. *Industrial & Engineering Chemistry* **25**, 232-237, (1933).
- 9 Choi, W. The Main Mechanism and Cross-Linking Structure for Accelerated Sulfur Vulcanization. *e-Journal of Soft Materials* **2**, 47-55, (2006).
- 10 Aprem, A. S., Joseph, K. & Thomas, S. Recent developments in crosslinking of elastomers. *Rubber Chemistry and Technology* **78**, 458-488, (2005).
- 11 Heideman, G., Datta, R. N., Noordermeer, J. W. M. & Van Baarle, B. Activators in accelerated sulfur vulcanization. *Rubber Chemistry and Technology* **77**, 512-541, (2004).
- 12 Coran, A. Y. in *Science and Technology of Rubber* (eds James E. Mark, Burak Erman, & R. Frederick Eirich) Ch. 7, 321-366 (Academic Press, 2005).
- 13 Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*. (Cornell University Press, 1953).

- 14 Saville, B. & Watson, A. A. Structural Characterization of Sulfur-Vulcanized Rubber Networks. *Rubber Chemistry and Technology* **40**, 100-148, (1967).
- 15 Mooney, M. A Theory of Large Elastic Deformation. *Journal of Applied Physics* **11**, 582-592, (1940).
- 16 Rivlin, R. S. The normal-stress coefficient in solutions of macro-molecules. *Transactions of the Faraday Society* **45**, 739-748, (1949).
- 17 Flory, P. J. Statistical Mechanics of Swelling of Network Structures. *The Journal of Chemical Physics* **18**, 108-111, (1950).
- 18 Flory, P. J. & John Rehner, J. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks I. Rubberlike Elasticity. *The Journal of Chemical Physics* **11**, 512-520, (1943).
- 19 Flory, P. J. & John Rehner, J. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling. *The Journal of Chemical Physics* **11**, 521-526, (1943).
- 20 James, H. M. & Guth, E. Theory of the Elastic Properties of Rubber. *The Journal of Chemical Physics* **11**, 455-481, (1943).
- 21 James, H. M. & Guth, E. Theory of the Increase in Rigidity of Rubber during Cure. *The Journal of Chemical Physics* **15**, 669-683, (1947).
- 22 Erman, B. & Flory, P. J. Relationships between stress, strain, and molecular constitution of polymer networks. Comparison of theory with experiments. *Macromolecules* **15**, 806-811, (1982).
- 23 Flory, P. J. & Erman, B. Theory of elasticity of polymer networks. 3. *Macromolecules* **15**, 800-806, (1982).
- 24 Valentín, J. L., Carretero-González, J., Mora-Barrantes, I., Chassé, W. & Saalwächter, K. Uncertainties in the Determination of Cross-Link Density by Equilibrium Swelling Experiments in Natural Rubber. *Macromolecules* **41**, 4717-4729, (2008).
- 25 Brereton, M. G. NMR transverse relaxation function calculated for constrained polymer chains: application to entanglements and networks. *Macromolecules* **23**, 1119-1131, (1990).
- 26 Simon, G., Baumann, K. & Gronski, W. Mc determination and molecular dynamics in crosslinked 1,4-cis-polybutadiene: a comparison of transversal proton and deuterium NMR relaxation. *Macromolecules* **25**, 3624-3628, (1992).
- 27 Hayashi, S. & Komori, Y. Determination of residual dipolar interaction from transverse ^1H NMR relaxation in elastomers. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **36**, 167-171, (2009).
- 28 Demco, D. E., Hafner, S., Fulber, C., Graf, R. & Spiess, H. W. Two-dimensional proton magnetization-exchange NMR spectroscopy in cross-linked elastomers. *The Journal of Chemical Physics* **105**, 11285-11296, (1996).
- 29 Graf, R., Heuer, A. & Spiess, H. W. Chain-Order Effects in Polymer Melts Probed by ^1H Double-Quantum NMR Spectroscopy. *Physical Review Letters* **80**, 5738, (1998).
- 30 Saalwächter, K. *et al.* ^1H multiple-quantum nuclear magnetic resonance investigations of molecular order distributions in poly(dimethylsiloxane) networks: Evidence for a linear mixing law in bimodal systems. *The Journal of Chemical Physics* **119**, 3468-3482, (2003).
- 31 Saalwächter, K., Herrero, B. & López-Manchado, M. A. Chain Order and Cross-Link Density of Elastomers As Investigated by Proton Multiple-Quantum NMR. *Macromolecules* **38**, 9650-9660, (2005).
- 32 Saalwächter, K. & Heuer, A. Chain Dynamics in Elastomers As Investigated by Proton Multiple-Quantum NMR. *Macromolecules* **39**, 3291-3303, (2006).

-
- 33 Chasse, W., Valentin, J. L., Genesky, G. D., Cohen, C. & Saalwachter, K. Precise dipolar coupling constant distribution analysis in proton multiple-quantum NMR of elastomers. *The Journal of Chemical Physics* **134**, 044907-044910, (2011).
- 34 Saalwächter, K. Artifacts in Transverse Proton NMR Relaxation Studies of Elastomers. *Macromolecules* **38**, 1508-1512, (2005).
- 35 Saalwächter, K. Proton multiple-quantum NMR for the study of chain dynamics and structural constraints in polymeric soft materials. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **51**, 1-35, (2007).
- 36 Pyckhout-Hintzen, W., Springer, T., Forster, F., Gronski, W. & Frischkorn, C. Small-angle neutron scattering investigation of a multilinked polybutadiene network crosslinked in solution. *Macromolecules* **24**, 1269-1274, (1991).
- 37 Skinner, T. D. The CBS-Accelerated Sulfuration of Natural Rubber and Cis-1,4-Polybutadiene. *Rubber Chemistry and Technology* **45**, 182-192, (1972).
- 38 Versloot, P. *et al.* Sulfur Vulcanization of Simple Model Olefins, Part V: Double Bond Isomerization during Accelerated Sulfur Vulcanization as Studied by Model Olefins. *Rubber Chemistry and Technology* **70**, 106-119, (1997).
- 39 Versloot, P. *et al.* Sulfur Vulcanization of Simple Model Olefins, Part II: Characterization and Reactivity of Intermediate Vulcanization Products of 2,3-Dimethyl-2-Butene. *Rubber Chemistry and Technology* **67**, 252-262, (1994).
- 40 Versloot, P., Haasnoot, J. G., Reedijk, J., van Duin, M. & Put, J. Sulfur Vulcanization of Simple Model Olefins Part III: Vulcanization of 2,3-Dimethyl-2-Butene in the Presence of Different Metal Complexes. *Rubber Chemistry and Technology* **67**, 263-279, (1994).
- 41 Versloot, P., Haasnoot, J. G., Reedijk, J., van Duin, M. & Put, J. Sulfur Vulcanization of Simple Model Olefins, Part IV: Vulcanizations of 2,3-Dimethyl-2-Butene with TMTD and Activated Zinc Dithiocarbamate/Xanthate Accelerators at Different Temperatures. *Rubber Chemistry and Technology* **68**, 563-572, (1995).
- 42 Vidal-Escases, E. & Borrós, S. New methodology to follow the evolution of squalene by-products during model compound vulcanization studies. *Talanta* **62**, 539-547, (2004).
- 43 Morrison, N. J. & Porter, M. Temperature Effects on the Stability of Intermediates and Crosslinks in Sulfur Vulcanization. *Rubber Chemistry and Technology* **57**, 63-85, (1984).
- 44 Versloot, P. *et al.* Sulfur Vulcanization of Simple Model Olefins, Part I: Characterization of Vulcanization Products of 2,3-Dimethyl-2-Butene. *Rubber Chemistry and Technology* **65**, 343-349, (1992).
- 45 Ghosh, P. *et al.* Sulfur vulcanization of natural rubber for benzothiazole accelerated formulations: From reaction mechanisms to a rational kinetic model. *Rubber Chemistry and Technology* **76**, 592-693, (2003).
- 46 Moore, C. G. & Trego, B. R. Structural characterization of vulcanizates. Part II. Use of triphenylphosphine to determine the structures of sulfur linkages in unaccelerated natural rubber-sulfur vulcanizate networks. *Journal of Applied Polymer Science* **5**, 299-302, (1961).
- 47 Moore, C. G. & Trego, B. R. Structural characterization of vulcanizates. Part IV. Use of triphenylphosphine and sodium di-n-butyl phosphite to determine the structures of sulfur linkages in natural rubber, cis-1,4-polyisoprene, and ethylene-propylene rubber vulcanizate networks. *Journal of Applied Polymer Science* **8**, 1957-1983, (1964).
- 48 Linnig, F. J. S., J.E. Infrared study of some structural changes in natural rubber during vulcanization. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **60**, 9, (1958).
-

- 49 Huke, D. W. & Kendall, C. E. Ultraviolet Absorption Spectroscopy in the Study of Vulcanization. *Rubber Chemistry and Technology* **37**, 709-713, (1964).
- 50 Fujimoto, K. & Wataya, K. The Study of Polymers by High-Temperature ATR Spectroscopy. *Rubber Chemistry and Technology* **43**, 860-872, (1970).
- 51 Koenig, J. L., Coleman, M. M., Shelton, J. R. & Starmer, P. H. Raman Spectrographic Studies of the Vulcanization of Rubbers. I. Raman Spectra of Vulcanized Rubbers. *Rubber Chemistry and Technology* **44**, 71-86, (1971).
- 52 Schaefer, J., Chin, S. H. & Weissman, S. I. Magic-Angle Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Filled Rubber. *Macromolecules* **5**, 798-801, (1972).
- 53 Schaefer, J. & Stejskal, E. O. Carbon-13 nuclear magnetic resonance of polymers spinning at the magic angle. *Journal of the American Chemical Society* **98**, 1031-1032, (1976).
- 54 Coleman, M. M., Shelton, J. R. & Koenig, J. L. Raman spectroscopic studies of vulcanization of rubbers. 4. Studies with 2-mercaptobenzothiazole (MBT) based vulcanization systems. *Rubber Age* **103**, 96, (1971).
- 55 Shelton, J. R., Koenig, J. L. & Coleman, M. M. Raman Spectroscopic Studies of the Vulcanization of Rubbers. II. Raman Spectroscopic Studies as a Function of Cure Time. *Rubber Chemistry and Technology* **44**, 904-913, (1971).
- 56 Coleman, M. M., Shelton, J. R. & Koenig, J. L. Raman Spectroscopic Studies of the Vulcanization of Rubbers. III. Studies of Vulcanization Systems Based on 2-Mercaptobenzothiazole. *Rubber Chemistry and Technology* **45**, 173-181, (1972).
- 57 Coleman, M. M., Shelton, J. R. & Koenig, J. L. Raman and ESR Spectroscopic Studies of Accelerator Systems. II. Thermal Degradation Vulcanizing Systems and Its Significance to Vulcanization Mechanisms. *Rubber Chemistry and Technology* **46**, 957-980, (1973).
- 58 Coleman, M. M., Shelton, J. R. & Koenig, J. L. Raman and ESR Spectroscopic Studies of Accelerator Systems. I. Raman Spectra of Thiuram Sulfides and Related Compounds. *Rubber Chemistry and Technology* **46**, 938-956, (1973).
- 59 Coleman, M. M., Shelton, J. R. & Koenig, J. L. Sulfur Vulcanization of Hydrocarbon Diene Elastomers. *Product R&D* **13**, 154-166, (1974).
- 60 Kapur, R., Shelton, R. & Koenig, J. L. Fourier-transform infrared studies of vulcanization of cis 1-4 polybutadiene. *Rubber Age* **106**, 50-50, (1974).
- 61 Chen, C. H., Koenig, J. L., Shelton, J. R. & Collins, E. A. Characterization of the Reversion Process in Accelerated Sulfur Curing of Natural Rubber. *Rubber Chemistry and Technology* **54**, 734-750, (1981).
- 62 Patterson, D. J., Koenig, J. L. & Shelton, J. R. Vulcanization Studies of Elastomers Using Solid-State Carbon-13 NMR. *Rubber Chemistry and Technology* **56**, 971-994, (1983).
- 63 Zaper, A. M. & Koenig, J. L. Solid State Carbon-13 NMR Studies of Vulcanized Elastomers. II, Sulfur Vulcanization of Natural Rubber. *Rubber Chemistry and Technology* **60**, 252-277, (1987).
- 64 Zaper, A. M. & Koenig, J. L. Solid State Carbon-13 NMR Studies of Vulcanized Elastomers. III, Accelerated Sulfur Vulcanization of Natural Rubber. *Rubber Chemistry and Technology* **60**, 278-297, (1987).
- 65 Zaper, A. M. & Koenig, J. L. Solid-state ¹³C NMR studies of vulcanized elastomers, 4. Sulfur-vulcanized polybutadiene. *Die Makromolekulare Chemie* **189**, 1239-1251, (1988).
- 66 Andreis, M., Liu, J. & Koenig, J. L. Solid-state carbon-13 NMR Studies of vulcanized elastomers. V. Observation of new structures in sulfur-vulcanized natural rubber. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **27**, 1389-1404, (1989).

- 67 Andreis, M., Liu, J. W. & Koenig, J. L. Solid-State Carbon-13 NMR Studies of Vulcanized Elastomers. VI. Relaxation in Sulfur-Vulcanized Natural Rubber. *Rubber Chemistry and Technology* **62**, 82-97, (1989).
- 68 Clough, R. S. & Koenig, J. L. Solid-State Carbon-13 NMR Studies of Vulcanized Elastomers. VII. Sulfur-Vulcanized Cis-1,4 Polybutadiene at 75.5 MHz. *Rubber Chemistry and Technology* **62**, 908-927, (1989).
- 69 Krejsa, M. R. & Koenig, J. L. Solid-State Carbon-13 Studies of Vulcanized Elastomers. VIII. Accelerated Sulfur-Vulcanized Butyl Rubber at 75.5 MHz. *Rubber Chemistry and Technology* **64**, 40-56, (1991).
- 70 Krejsa, M. R. & Koenig, J. L. Solid-State C-13 NMR Studies of Vulcanized Elastomers X. N-t-Butyl-2-Benzothiazole Sulfenamide Accelerated Sulfur Vulcanization of cis-Polyisoprene at 75.5 MHz. *Rubber Chemistry and Technology* **65**, 427-443, (1992).
- 71 Smith, S. R. & Koenig, J. L. Solid-State Carbon-13 NMR Studies of Vulcanized Elastomers. IX. TMTD-Vulcanized cis-1,4-Polybutadiene at 75.5 MHz. *Rubber Chemistry and Technology* **65**, 176-200, (1992).
- 72 Krejsa, M. R. & Koenig, J. L. Solid State Carbon-13 NMR Studies of Elastomers. XI. N-t-Butyl Benzothiazole Sulfenimide Accelerated Sulfur Vulcanization of cis-Polyisoprene at 75 MHz. *Rubber Chemistry and Technology* **66**, 73-82, (1993).
- 73 Rana, M. A. & Koenig, J. L. Solid State C-13 NMR Studies of Vulcanized Elastomers. XII. Accelerated Sulfur-Vulcanized High-Vinyl Polybutadiene. *Rubber Chemistry and Technology* **66**, 242-256, (1993).
- 74 Krejsa, M. R., Koenig, J. L. & Sullivan, A. B. Analysis of the Mechanism of N-t-Butyl-2-Benzothiazole Sulfenamide Accelerated Sulfur Vulcanization of cis-Polyisoprene. *Rubber Chemistry and Technology* **67**, 348-358, (1994).
- 75 Mori, M. & Koenig, J. L. Solid-State C-13 NMR Studies of Vulcanized Elastomers XIII. TBBS Accelerated, Sulfur-Vulcanization of Carbon Black Filled Natural Rubber. *Rubber Chemistry and Technology* **68**, 551-562, (1995).
- 76 Klei, B. & Koenig, J. L. Solid state C-13 NMR analysis of vulcanized rubbers .16. The competitive vulcanization of natural rubber and polybutadiene blends. *Rubber Chemistry and Technology* **70**, 231-242, (1997).
- 77 Mori, M. & Koenig, J. L. Solid-state C-13 NMR studies of vulcanized elastomers - XVII. Effect of carbon black grade on the network structure in natural rubber vulcanizates. *Rubber Chemistry and Technology* **70**, 671-680, (1997).
- 78 Parker, D. D. & Koenig, J. L. Solid-state C-13 NMR studies of changes in cross linked carbon structure during heating under air and nitrogen environments. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **213**, 115-PMSE, (1997).
- 79 Hill, C. M. & Koenig, J. L. Solid state carbon-13 NMR studies of silica-filled TBBS-accelerated, sulfur vulcanized, cis -1,4 polyisoprene. *Polymer Bulletin* **40**, 275-282, (1998).
- 80 Mori, M. & Koenig, J. L. Solid-State ¹³C-NMR and Equilibrium-Swelling Studies of Filled, TBBS-Accelerated Sulfur Vulcanization of Natural Rubber. *Journal of Applied Polymer Science* **70**, 1391-1399, (1998).
- 81 Parker, D. D. & Koenig, J. L. Solid-state ¹³C-NMR studies of changes in crosslinked carbon structure of natural rubber during heating under air and nitrogen environments. *Journal of Applied Polymer Science* **70**, 1371-1383, (1998).
- 82 Oh, S. J. & Koenig, J. L. Studies of peroxide curing of cis-1,4-polyisoprene/diallyl phthalate blends by spectroscopic techniques. *Rubber Chemistry and Technology* **72**, 334-342, (1999).

- 83 Oh, S. J. & Koenig, J. L. Solid-state NMR studies of cis-1,4-polyisoprene crosslinked with dicumyl peroxide in the presence of triallyl cyanurate. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **38**, 1417-1423, (2000).
- 84 Parker, D. D. & Koenig, J. L. Effect of pre-coated vs. added coupling agents on the vulcanization of silica-filled polyisoprene. *Journal of Adhesion* **73**, 299-311, (2000).
- 85 Pelliccioli, L., Mowdood, S. K., Negroni, F., Parker, D. D. & Koenig, J. L. Solid state ^{13}C NMR applied to styrene-butadiene rubbers study of the rubber vulcanized network structures. *Rubber Chemistry and Technology* **75**, 65-76, (2002).
- 86 Parker, D. D. & Koenig, J. L. Correlation of ^{13}C NMR analysis and physical testing results of natural rubber. *Rubber Chemistry and Technology* **76**, 212-219, (2003).
- 87 Gronski, W., Hasenhindl, H., Freund, B. & Wolff, S. High Resolution Solid State ^{13}C NMR Studies of the Crosslink Structure in Accelerated Sulfur Vulcanized Natural Rubber. *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **44**, 119-123, (1991).
- 88 Hoffmann, U., Gronski, W., Simon, G. & Wutzler, A. Determination of crosslink densities of carbon black filled natural rubber sulfur vulcanizates by ^{13}C NMR MAS spectroscopy and ^1H NMR transversal relaxation. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **202**, 283-293, (1992).
- 89 Gronski, W., Hoffmann, U., Simon, G., Wutzler, A. & Straube, E. Structure and Density of Crosslinks in Natural-Rubber Vulcanizates. A Combined Analysis by NMR Spectroscopy, Mechanical Measurements, and Rubber-Elastic Theory. *Rubber Chemistry and Technology* **65**, 63-77, (1992).
- 90 Sakdapipanich, J. T., Kowitteerawut, T., Tuampoemsab, S. & Kawahara, S. Structural characterization of sulfur vulcanized deproteinized natural rubber by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science* **100**, 1875-1880, (2006).
- 91 Kawahara, S., Ukawa, J., Sakai, J., Yamamoto, Y. & Isono, Y. High-resolution latex-state ^{13}C -NMR spectroscopy for natural rubber vulcanizates. *Rubber Chemistry and Technology* **80**, 751-761, (2007).
- 92 Ukawa, A., Yamamoto, Y. & Kawahara, S. Structural characterization of crosslinking points of natural rubber (E-Configuration) by latex, solution and solid state C-13 NMR spectroscopy. *Kobunshi Ronbunshu* **64**, 301-308, (2007).
- 93 Ukawa, J., Kawahara, S. & Sakai, J. Structural characterization of vulcanized natural rubber by latex state ^{13}C NMR spectroscopy. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **45**, 1003-1009, (2007).
- 94 Kawahara, S., Akabori, K., Yamamoto, Y. & Sakurai, S. Crosslinking Junctions of Vulcanized Natural Rubber Analyzed by Solid and Latex-State NMR Spectroscopy. *Kgk-Kautschuk Gummi Kunststoffe* **62**, 94-97, (2009).
- 95 Kawahara, S., Chaikumpollert, O., Sakurai, S., Yamamoto, Y. & Akabori, K. Crosslinking junctions of vulcanized natural rubber analyzed by solid-state NMR spectroscopy equipped with field-gradient-magic angle spinning probe. *Polymer* **50**, 1626-1631, (2009).
- 96 Chaikumpollert, O., Yamamoto, Y., Suchiva, K. & Kawahara, S. Mechanical properties and cross-linking structure of cross-linked natural rubber. *Polymer Journal* **44**, 772-777, (2012).
- 97 Chaikumpollert, O., Yamamoto, Y. & Kawahara, S. Structural Analysis of Crosslinking Junctions of Vulcanized Natural Rubber by Solid-state NMR Spectroscopy Equipped with Field-gradient-magic Angle Spinning Probe. *Kgk-Kautschuk Gummi Kunststoffe* **66**, 28-33, (2013).
- 98 Koenig, J. L. The Chemical Reactions of Network Structures in Elastomers. *Accounts of Chemical Research* **32**, 1-8, (1999).

- 99 Harris, R. K., Becker, E. D., De Menezes, S. M. C., Goodfellow, R. & Granger, P. NMR nomenclature. Nuclear spin properties and conventions for chemical shifts - (IUPAC recommendations 2001). *Pure and Applied Chemistry* **73**, 1795-1818, (2001).
- 100 Rosman, K. J. R. & Taylor, P. D. P. Isotopic compositions of the elements 1997. *Pure and Applied Chemistry* **70**, 217-235, (1998).
- 101 Pyykkö, P. Year-2008 nuclear quadrupole moments. *Molecular Physics* **106**, 1965 - 1974, (2008).
- 102 Musio, R. in *Annual Reports on NMR Spectroscopy* Vol. 68 (ed A. Webb Graham) 1-88 (Academic Press, 2009).
- 103 Bloch, F. Nuclear Induction. *Physical Review* **70**, 460-474, (1946).
- 104 Bloch, F., Hansen, W. W. & Packard, M. The Nuclear Induction Experiment. *Physical Review* **70**, 474-485, (1946).
- 105 Bloch, F., Hansen, W. W. & Packard, M. Nuclear Induction. *Physical Review* **69**, 127, (1946).
- 106 Purcell, E. M., Torrey, H. C. & Pound, R. V. Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid. *Physical Review* **69**, 37-38, (1946).
- 107 Dharmatti, S. S. & Weaver, H. E. The Magnetic Moment of S^{33} . *Physical Review* **83**, 845, (1951).
- 108 Belton, P. S., Cox, I. J. & Harris, R. K. Experimental Sulphur-33 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **81**, 63-75, (1985).
- 109 Hinton, J. F. in *Annual Reports on NMR Spectroscopy* Vol. 19 (ed G. A. Webb) 1-34 (Academic Press, 1987).
- 110 Barbarella, G. Sulfur-33 NMR. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **25**, 317-343, (1993).
- 111 Abragam, A. *The Principles of Nuclear Magnetism*. (Clarendon, 1964).
- 112 Gerothanassis, I. P. Methods of avoiding the effects of acoustic ringing in pulsed fourier transform nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **19**, 267-329, (1987).
- 113 Patt, S. L. Pulse strategies for the suppression of acoustic ringing. *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **49**, 161-163, (1982).
- 114 Aitken, R. A., Arumugam, S., Mesher, S. T. E. & Riddell, F. G. Natural abundance ^{33}S NMR spectroscopy. The first spectra of several major compound types. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **0**, 225-226, (2002).
- 115 Karr, C. & Schultz, H. D. Wide-Line Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Sulfur-33 in Minerals. *Spectroscopy Letters* **1**, 205-210, (1968).
- 116 Retcofsky, H. L. & Friedel, R. A. Sulfur-33 Magnetic Resonance Spectra of Selected Compounds. *Journal of the American Chemical Society* **94**, 6579-6584, (1972).
- 117 Hinton, J. F. A sulfur-33 spin-lattice relaxation time study of sulfolane, 3-sulfolene, and methylsulfone. Temperature and solvent effects. *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **59**, 469-473, (1984).
- 118 Farrar, T. C., Trost, B. M., Tang, S. L. & Springer-Wilson, S. E. Useful approach for determination of the structure of organosulfur compounds: sulfur-33 high-resolution FT-NMR. *Journal of the American Chemical Society* **107**, 262-264, (1985).
- 119 Ruessink, B. H., Van der Meer, W. J. & MacLean, C. ^{33}S quadrupole coupling tensor of sulfolane. *Journal of the American Chemical Society* **108**, 192-195, (1986).
- 120 Tervonen, H., Saunavaara, J., Ingman, L. P. & Jokisaari, J. ^{19}F Single-Quantum and ^{19}F - ^{33}S Heteronuclear Multiple-Quantum Coherence NMR of SF_6 in Thermotropic Nematogens and in the Gas Phase. *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 16232-16238, (2006).

- 121 Jackowski, K., Wilczek, M., Makulski, W. & Koźmiński, W. Effects of Intermolecular Interactions on ^{33}S Magnetic Shielding in Gaseous SF_6 . *The Journal of Physical Chemistry A* **106**, 2829-2832, (2002).
- 122 Berké, B., Chèze, C., Vercauteren, J. & Deffieux, G. Bisulfite addition to anthocyanins: revisited structures of colourless adducts. *Tetrahedron Letters* **39**, 5771-5774, (1998).
- 123 Machiguchi, T. Synthesis and isolation of troprothione: A comparative study of spectral property with tropone. *Tetrahedron* **51**, 1133-1142, (1995).
- 124 Machiguchi, T., Hasegawa, T., Otani, H., Yamabe, S. & Mizuno, H. Troprothione S-Oxide: The First Example of a Sulfine Charge Reversion (Umpolung). *Journal of the American Chemical Society* **116**, 407-408, (1994).
- 125 Belton, P. S., Cox, I. J. & Harris, R. K. Medium effects on ^{33}S NMR of inorganic sulphate. *Magnetic Resonance in Chemistry* **24**, 171-174, (1986).
- 126 French, D. C. & Crumrine, D. S. Concentration and solvent dependence of ^{33}S nuclear magnetic relaxation in benzenesulfonic acid. *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **84**, 548-553, (1989).
- 127 Murray, T. M. & Crumrine, D. S. ^{33}S and ^{17}O nuclear magnetic resonance studies of aqueous methanesulfonic and trifluoromethanesulfonic acids. *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **91**, 573-580, (1991).
- 128 Ali, A. A. M., Harris, R. K. & Belton, P. S. Sulphur-33 and oxygen-17 NMR studies of sulpholane in acetic acid and related solvents. *Magnetic Resonance in Chemistry* **28**, 318-323, (1990).
- 129 Bagno, A. & Comuzzi, C. Deprotonation of Amides and Polyfunctional Imides Probed by Heteronuclear NMR and Quantum Chemical Calculations. *European Journal of Organic Chemistry* **1999**, 287-295, (1999).
- 130 Musio, R. & Sciacovelli, O. Detection of Taurine in Biological Tissues by ^{33}S NMR Spectroscopy. *Journal of Magnetic Resonance* **153**, 259-261, (2001).
- 131 Hobo, F., Takahashi, M. & Maeda, H. ^{33}S NMR cryogenic probe for taurine detection. *Review of Scientific Instruments* **80**, 036106-036103, (2009).
- 132 Hobo, F. *et al.* ^{33}S nuclear magnetic resonance spectroscopy of biological samples obtained with a laboratory model ^{33}S cryogenic probe. *Review of Scientific Instruments* **81**, 054302-054307, (2010).
- 133 Ngassoum, M. B. *et al.* ^{33}S n.m.r.: A tool for analysis of petroleum oils. *Fuel* **65**, 142-143, (1986).
- 134 McIntyre, D. D. & Strausz, O. P. Sulphur-33 nuclear magnetic resonance of oxidized petroleum asphaltene. *Magnetic Resonance in Chemistry* **25**, 36-38, (1987).
- 135 Eriksen, K. M. *et al.* Conductivity, NMR, Thermal Measurements, and Phase Diagram of the $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ - KHSO_4 System. *The Journal of Physical Chemistry* **100**, 10771-10778, (1996).
- 136 Lee, K. S^{33} Nuclear Magnetic Resonance in Paramagnetic α - MnS . *Physical Review* **172**, 284-287, (1968).
- 137 Suzuki, H., Komaru, T., Hihara, T. & Koi, Y. Nuclear Magnetic Resonances of S^{33} and Se^{77} in EuS and EuSe . *Journal of the Physical Society of Japan* **30**, (1971).
- 138 Kushida, T. & Silver, A. H. Nuclear Magnetic Resonance in Single Crystals of CdS . *Physical Review* **137**, A1591-A1600, (1965).
- 139 Hartmann, S. R. & Hahn, E. L. Nuclear Double Resonance in the Rotating Frame. *Physical Review* **128**, 2042-2053, (1962).
- 140 Haller, M., Hertler, W. E., Lutz, O. & Nolle, A. ^{67}Zn and ^{33}S nuclear magnetic shielding in zinc chalcogenides. *Solid State Communications* **33**, 1051-1053, (1980).

- 141 Eckert, H. & Yesinowski, J. P. Sulfur-33 NMR at natural abundance in solids. *Journal of the American Chemical Society* **108**, 2140-2146, (1986).
- 142 Daunch, W. A. & Rinaldi, P. L. Natural-Abundance Solid-State ^{33}S NMR with High-Speed Magic-Angle Spinning. *Journal of Magnetic Resonance, Series A* **123**, 219-221, (1996).
- 143 Wagler, T. A., Daunch, W. A., Rinaldi, P. L. & Palmer, A. R. Solid state ^{33}S NMR of inorganic sulfides. *Journal of Magnetic Resonance* **161**, 191-197, (2003).
- 144 Bastow, T. J. & Stuart, S. N. NMR Study of the Zinc Chalcogenides (ZnX , $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). *physica status solidi (b)* **145**, 719-728, (1988).
- 145 Couch, S., Howes, A. P., Kohn, S. C. & Smith, M. E. ^{33}S solid state NMR of sulphur speciation in silicate glasses. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **26**, 203-208, (2004).
- 146 Wagler, T. A., Daunch, W. A., Panzner, M., Youngs, W. J. & Rinaldi, P. L. Solid-state ^{33}S MAS NMR of inorganic sulfates. *Journal of Magnetic Resonance* **170**, 336-344, (2004).
- 147 d'Espinose de Lacaillerie, J.-B. *et al.* Applicability of natural abundance ^{33}S solid-state NMR to cement chemistry. *Cement and Concrete Research* **36**, 1781-1783, (2006).
- 148 Jakobsen, H. J., Hove, A. R., Bildsøe, H. & Skibsted, J. Satellite transitions in natural abundance solid-state ^{33}S MAS NMR of alums - Sign change with zero-crossing of C_Q in a variable temperature study. *Journal of Magnetic Resonance* **180**, 170-177, (2006).
- 149 Jakobsen, H. J., Hove, A. R., Bildsøe, H., Skibsted, J. & Brorson, M. Advancements in natural abundance solid-state ^{33}S MAS NMR: characterization of transition-metal $\text{M}=\text{S}$ bonds in ammonium tetrathiomallates. *Chemical Communications*, 1629-1631, (2007).
- 150 Hansen, M. R., Brorson, M., Bildsøe, H., Skibsted, J. & Jakobsen, H. J. Sensitivity enhancement in natural-abundance solid-state ^{33}S MAS NMR spectroscopy employing adiabatic inversion pulses to the satellite transitions. *Journal of Magnetic Resonance* **190**, 316-326, (2008).
- 151 Bykovetz, N., Klein, J. & Lin, C. L. ^{33}S NMR measurements in ^{33}S -enriched ferromagnetic EuS and the question of power-law behaviors. *Journal of Applied Physics* **105**, 07E103-103, (2009).
- 152 Jakobsen, H. J. *et al.* New opportunities in acquisition and analysis of natural abundance complex solid-state ^{33}S MAS NMR spectra: $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{WS}_4$. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 6981-6986, (2009).
- 153 O'Dell, L. A., Klimm, K., Freitas, J. C. C., Kohn, S. C. & Smith, M. E. ^{33}S MAS NMR of a disordered sulfur-doped silicate: Signal enhancement via RAPT, QCPMG and adiabatic pulses. *Applied Magnetic Resonance* **35**, 247-259, (2009).
- 154 Sutrisno, A., Terskikh, V. V. & Huang, Y. A natural abundance ^{33}S solid-state NMR study of layered transition metal disulfides at ultrahigh magnetic field. *Chemical Communications*, 186-188, (2009).
- 155 Jakobsen, H. J. *et al.* A strategy for acquisition and analysis of complex natural abundance ^{33}S solid-state NMR spectra of a disordered tetrathio transition-metal anion. *Journal of Magnetic Resonance* **202**, 173-179, (2010).
- 156 Moudrakovski, I., Lang, S., Patchkovskii, S. & Ripmeester, J. High Field ^{33}S Solid State NMR and First-Principles Calculations in Potassium Sulfates. *Journal of Physical Chemistry A* **114**, 309-316, (2010).
- 157 O'Dell, L. A. & Moudrakovski, I. L. Testing the sensitivity limits of ^{33}S NMR: An ultra-wideline study of elemental sulfur. *Journal of Magnetic Resonance* **207**, 345-347, (2010).

- 158 O'Dell, L. A. & Ratcliffe, C. I. Crystal Structure Based Design of Signal Enhancement Schemes for Solid-State NMR of Insensitive Half-Integer Quadrupolar Nuclei. *The Journal of Physical Chemistry A* **115**, 747-752, (2011).
- 159 Pallister, P. J., Moudrakovski, I. L. & Ripmeester, J. A. High-field multinuclear solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) and first principle calculations in MgSO₄ polymorphs. *Canadian Journal of Chemistry* **89**, 1076-1086, (2011).
- 160 Klimm, K., Kohn, S. C., O'Dell, L. A., Botcharnikov, R. E. & Smith, M. E. The dissolution mechanism of sulphur in hydrous silicate melts. I: Assessment of analytical techniques in determining the sulphur speciation in iron-free to iron-poor glasses. *Chemical Geology* **322–323**, 237-249, (2012).
- 161 Larsen, F. H., Jakobsen, H. J., Ellis, P. D. & Nielsen, N. C. Sensitivity-Enhanced Quadrupolar-Echo NMR of Half-Integer Quadrupolar Nuclei. Magnitudes and Relative Orientation of Chemical Shielding and Quadrupolar Coupling Tensors. *The Journal of Physical Chemistry A* **101**, 8597-8606, (1997).
- 162 Massiot, D. *et al.* ⁷¹Ga and ⁶⁹Ga nuclear magnetic resonance study of β-Ga₂O₃: resolution of four- and six-fold coordinated Ga sites in static conditions. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **4**, 241-248, (1995).
- 163 Bhattacharyya, R. & Frydman, L. Quadrupolar nuclear magnetic resonance spectroscopy in solids using frequency-swept echoing pulses. *The Journal of Chemical Physics* **127**, 194503-194508, (2007).
- 164 Marshall, T. W. & Pople, J. A. Nuclear magnetic shielding of a hydrogen atom in an electric field. *Molecular Physics* **1**, 199-202, (1958).
- 165 Marshall, T. W. & Pople, J. A. Nuclear magnetic shielding and diamagnetic susceptibility of interacting hydrogen atoms. *Molecular Physics* **3**, 339-349, (1960).
- 166 Stevens, R. M., Pitzer, R. M. & Lipscomb, W. N. Perturbed Hartree---Fock Calculations. I. Magnetic Susceptibility and Shielding in the LiH Molecule. *The Journal of Chemical Physics* **38**, 550-560, (1963).
- 167 Karplus, M., Kern, C. W. & Lazdins, D. Shielding Anisotropies in Xenon Fluorides. *The Journal of Chemical Physics* **40**, 3738-3739, (1964).
- 168 Kolker, H. J. & Karplus, M. Theory of Nuclear Magnetic Shielding in Diatomic Molecules. *The Journal of Chemical Physics* **41**, 1259-1266, (1964).
- 169 Ditchfield, R. Self-consistent perturbation theory of diamagnetism. *Molecular Physics* **27**, 789-807, (1974).
- 170 Schindler, M. & Kutzelnigg, W. Theory of magnetic susceptibilities and NMR chemical shifts in terms of localized quantities. II. Application to some simple molecules. *The Journal of Chemical Physics* **76**, 1919-1933, (1982).
- 171 Lazzeretti, P. & Zanasi, R. Theoretical determination of the magnetic properties of HCl, H₂S, PH₃, and SiH₄ molecules. *The Journal of Chemical Physics* **72**, 6768-6776, (1980).
- 172 Chesnut, D. B. NMR chemical shift bond length derivatives of the first- and second-row hydrides. *Chemical Physics* **110**, 415-420, (1986).
- 173 Tossell, J. A., Lazzeretti, P. & Vaughan, D. J. Calculation of ³³S NMR chemical shieldings for the polysulfur ions S₂²⁻, S₄²⁺, and S₄²⁻ and for S²⁻, H₂S, HS⁻, SO₂, and SO₄²⁻. *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **73**, 334-337, (1987).
- 174 Schindler, M. Magnetic properties in terms of localized quantities. XII. Normal- and hypervalent sulfur compounds. *The Journal of Chemical Physics* **88**, 7638-7649, (1988).
- 175 Tossell, J. A. & Lazzeretti, P. Ab initio coupled Hartree--Fock calculation of the ¹⁹F and ³³S NMR parameters of SF₄. *The Journal of Chemical Physics* **88**, 7251-7252, (1988).

- 176 Wolinski, K., Hinton, J. F. & Pulay, P. Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations. *Journal of the American Chemical Society* **112**, 8251-8260, (1990).
- 177 Combariza, J. E., Barfield, M. & Enemark, J. H. Ab initio orbital studies of ^{95}Mo , ^{17}O , and ^{33}S chemical shielding in transition-metal compounds. *The Journal of Physical Chemistry* **95**, 5463-5470, (1991).
- 178 Jiao, D., Barfield, M., Combariza, J. E. & Hruba, V. J. Ab initio molecular orbital studies of the rotational barriers and the ^{33}S and ^{13}C chemical shieldings for dimethyl disulfide. *Journal of the American Chemical Society* **114**, 3639-3643, (1992).
- 179 Bagno, A. & Scorrano, G. Site of Ionization of Polyfunctional Bases and Acids. 2. Ab Initio Electric Field Gradients at Nitrogen, Oxygen, Phosphorus, and Sulfur in Neutral and Ionized Forms. *The Journal of Physical Chemistry* **100**, 1545-1553, (1996).
- 180 Bagno, A. Ab initio calculation of NMR properties (shielding and electric field gradient) of ^{33}S in sulfur compounds. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **418**, 243-255, (1997).
- 181 Alkorta, I. & Elguero, J. Ab Initio (GIAO) Calculations of Absolute Nuclear Shieldings for Representative Compounds Containing $^{1(2)}\text{H}$, $^{6(7)}\text{Li}$, ^{11}B , ^{13}C , $^{14(15)}\text{N}$, ^{17}O , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P , ^{33}S , and ^{35}Cl Nuclei. *Structural Chemistry* **9**, 187-202, (1998).
- 182 Bailey, W. C., Gonzalez, F. M. & Castiglione, J. Density functional theory and Hartree-Fock-density functional theory calculations of ^{17}O , ^{33}S , and ^{73}Ge quadrupole coupling constants. *Chemical Physics* **260**, 327-335, (2000).
- 183 Rasul, G., Prakash, G. K. S. & Olah, G. A. Protonated and Methylated Dimethyl Sulfoxide Cations and Dications. DFT/GIAO-MP2 NMR Studies and Comparison with Experimental Data¹. *The Journal of Organic Chemistry* **65**, 8786-8789, (2000).
- 184 Bailey, W. C. Calculation of ^{14}N and ^{33}S Quadrupole Coupling Constants on Optimized Molecular Structures of Thiazole. *Journal of Molecular Spectroscopy* **209**, 57-59, (2001).
- 185 Chesnut, D. B. Scaled DFT chemical shieldings. *Chemical Physics Letters* **380**, 251-257, (2003).
- 186 Chesnut, D. B. & Quin, L. D. ^{33}S NMR shieldings and chemical bonding in compounds of sulfur. *Heteroatom Chemistry* **15**, 216-224, (2004).
- 187 Stevens, F. *et al.* Level of theory study of magnetic resonance parameters of chalcogen XY^- (X, Y = O, S and Se) defects in alkali halides. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 240-249, (2005).
- 188 Del Bene, J. E. & Elguero, J. Karplus-Type Equations for $^1\text{J}(\text{X}-\text{Y})$ in Molecules $\text{H}_m\text{X}-\text{YH}_n$: (X, Y = N, O, P, S). *The Journal of Physical Chemistry A* **110**, 12543-12545, (2006).
- 189 Musio, R. & Sciacovelli, O. ^{33}S NMR spectroscopy 3. substituent effects on ^{33}S NMR parameters in 2-substituted ethanesulfonates. *Magnetic Resonance in Chemistry* **44**, 753-760, (2006).
- 190 Del Bene, J. E. & Elguero, J. Variation of One-bond X-Y Coupling Constants $^1\text{J}(\text{X}-\text{Y})$ and the Components of $^1\text{J}(\text{X}-\text{Y})$ with Rotation about the X-Y Bond for Molecules $\text{H}_m\text{X}-\text{YH}_n$, with X, Y = ^{15}N , ^{17}O , ^{31}P , ^{33}S : The Importance of Nonbonding Pairs of Electrons. *The Journal of Physical Chemistry A* **111**, 2517-2526, (2007).
- 191 Pickard, C. J. & Mauri, F. All-electron magnetic response with pseudopotentials: NMR chemical shifts. *Physical Review B* **63**, 245101, (2001).
- 192 Abragam, A. *Principles of Nuclear Magnetism*. (Clarendon Press, Oxford, 1961).
- 193 Goldman, M. *Quantum Description of High-Resolution NMR in Liquids*. (Oxford University Press, USA 1988).

- 194 Ernst, R. R. & Anderson, W. A. Application of Fourier Transform Spectroscopy to Magnetic Resonance. *Review of Scientific Instruments* **37**, 93-102, (1966).
- 195 Levitt, M. H. *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*. second edn, (John Wiley & Sons Ltd, 2008).
- 196 Fukushima, E. & Roeder, S. B. W. *Experimental Pulse NMR : A Nuts and Bolts Approach*. (Addison-Wesley Publishing Company, Inc, 1981).
- 197 Maricq, M. M. & Waugh, J. S. NMR in rotating solids. *The Journal of Chemical Physics* **70**, 3300-3316, (1979).
- 198 Harris, R. K. *et al.* Further conventions for NMR shielding and chemical shifts (IUPAC recommendations 2008). *Pure and Applied Chemistry* **80**, 59-84, (2008).
- 199 Lounila, J. & Jokisaari, J. Anisotropies in spin—spin coupling constants and chemical shifts as determined from the NMR spectra of molecules oriented by liquid crystal solvents. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **15**, 249-290, (1982).
- 200 Vaara, J., Jokisaari, J., Wasylishen, R. E. & Bryce, D. L. Spin—spin coupling tensors as determined by experiment and computational chemistry. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **41**, 233-304, (2002).
- 201 Bryce, D. L. & Wasylishen, R. E. Indirect Nuclear Spin—Spin Coupling Tensors in Diatomic Molecules: A Comparison of Results Obtained by Experiment and First Principles Calculations. *Journal of the American Chemical Society* **122**, 3197-3205, (2000).
- 202 Rabi, I. I., Zacharias, J. R., Millman, S. & Kusch, P. A New Method of Measuring Nuclear Magnetic Moment. *Physical Review* **53**, 318-318, (1938).
- 203 Mehring, M. in *Principles of High Resolution NMR in Solids* Ch. 2, 8-62 (Springer Berlin Heidelberg, 1983).
- 204 Cohen, M. H. & Reif, F. in *Solid State Physics* Vol. 5 (eds Seitz Frederick & Turnbull David) 321-438 (Academic Press, 1957).
- 205 Freude, D. & Haase, J. in *Special Applications* Vol. 29 *NMR Basic Principles and Progress* (eds Harry Pfeifer & Philip Barker) Ch. 1, 1-90 (Springer Berlin Heidelberg, 1993).
- 206 Massiot, D. *et al.* Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra. *Magnetic Resonance in Chemistry* **40**, 70-76, (2002).
- 207 Bak, M., Rasmussen, J. T. & Nielsen, N. C. SIMPSON: A General Simulation Program for Solid-State NMR Spectroscopy. *Journal of Magnetic Resonance* **147**, 296-330, (2000).
- 208 Andrew, E. R., Bradbury, A. & Eades, R. G. Removal of Dipolar Broadening of Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Solids by Specimen Rotation. *Nature* **183**, 1802-1803, (1959).
- 209 Andrew, E. R. Magic angle spinning in solid state n.m.r. spectroscopy. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **299**, 505-520, (1981).
- 210 Lowe, I. J. Free Induction Decays of Rotating Solids. *Physical Review Letters* **2**, 285-287, (1959).
- 211 Samoson, A., Lippmaa, E. & Pines, A. High resolution solid-state N.M.R. Averaging of second-order effects by means of a double-rotor *Molecular Physics* **65**, 1013-1018, (1988).
- 212 Chmelka, B. F. *et al.* Oxygen-17 NMR in solids by dynamic-angle spinning and double rotation. *Nature* **339**, 42-43, (1989).
- 213 Mueller, K. T. *et al.* Dynamic-Angle Spinning of Quadrupolar Nuclei. *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **86**, 470-487, (1990).

- 214 Frydman, L. & Harwood, J. S. Isotropic Spectra of Half-Integer Quadrupolar Spins from Bidimensional Magic-Angle Spinning NMR. *Journal of the American Chemical Society* **117**, 5367-5368, (1995).
- 215 Amoureux, J.-P., Fernandez, C. & Steuernagel, S. ZFiltering in MQMAS NMR. *Journal of Magnetic Resonance, Series A* **123**, 116-118, (1996).
- 216 Amoureux, J. P. & Fernandez, C. Triple, quintuple and higher order multiple quantum MAS NMR of quadrupolar nuclei. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **10**, 211-223, (1998).
- 217 Gan, Z. Isotropic NMR Spectra of Half-Integer Quadrupolar Nuclei Using Satellite Transitions and Magic-Angle Spinning. *Journal of the American Chemical Society* **122**, 3242-3243, (2000).
- 218 Samoson, A. & Lippmaa, E. Excitation phenomena and line intensities in high-resolution NMR powder spectra of half-integer quadrupolar nuclei. *Physical Review B* **28**, 6567-6570, (1983).
- 219 Fenzke, D., Freude, D., Fröhlich, T. & Haase, J. NMR intensity measurements of half-integer quadrupole nuclei. *Chemical Physics Letters* **111**, 171-175, (1984).
- 220 Hahn, E. L. Spin Echoes. *Physical Review* **80**, 580-594, (1950).
- 221 Dumazy, Y., Amoureux, J. P. & Fernandez, C. Theoretical and experimental study of quadrupolar echoes in solid state NMR. *Molecular Physics* **90**, 959-970, (1997).
- 222 Allerhand, A. & Cochran, D. W. Carbon-13 Fourier-Transform Nuclear Magnetic Resonance. I. Comparison of a Simple Spin-Echo Procedure with Other Methods. *Journal of the American Chemical Society* **92**, 4482-4484, (1970).
- 223 Garroway, A. N. Homogeneous and Inhomogeneous Nuclear Spin Echoes in Organic Solids: Adamantane. *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **28**, 365-371, (1977).
- 224 Carr, H. Y. & Purcell, E. M. Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments. *Physical Review* **94**, 630-638, (1954).
- 225 Meiboom, S. & Gill, D. Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times. *Review of Scientific Instruments* **29**, 688-691, (1958).
- 226 Wells, E. J. & Gutowsky, H. S. NMR Spin-Echo Trains for a Coupled Two-Spin System. *The Journal of Chemical Physics* **43**, 3414-3415, (1965).
- 227 Freeman, R. & Hill, H. D. W. High-Resolution Study of NMR Spin Echoes: "J Spectra". *The Journal of Chemical Physics* **54**, 301-313, (1971).
- 228 Vold, R. L. & Shoup, R. R. Proton Spin Echo NMR Spectra of 1,1-Difluoro-2,2-dichloroethane: Subspectral Analysis. *The Journal of Chemical Physics* **56**, 4787-4799, (1972).
- 229 Vold, R. L. & Vold, R. R. Spin-echo measurements of long-range coupling constants in some simple esters. *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **13**, 38-44, (1974).
- 230 Bloom, M. & Sternin, E. Transverse Nuclear Spin Relaxation in Phospholipid Bilayer Membranes. *Biochemistry* **26**, 2101-2105, (1987).
- 231 Larsen, F. H., Jakobsen, H. J., Ellis, P. D. & Nielsen, N. C. QCPMG-MAS NMR of Half-Integer Quadrupolar Nuclei. *Journal of Magnetic Resonance* **131**, 144-147, (1998).
- 232 Lefort, R., Wiench, J. W., Pruski, M. & Amoureux, J. P. Optimization of data acquisition and processing in Carr-Purcell-Meiboom-Gill multiple quantum magic angle spinning nuclear magnetic resonance. *The Journal of Chemical Physics* **116**, 2493-2501, (2002).
- 233 Hung, I. & Gan, Z. On the practical aspects of recording wideline QCPMG NMR spectra. *Journal of Magnetic Resonance* **204**, 256-265, (2010).

- 234 Dey, K. K., Ash, J. T., Trease, N. M. & Grandinetti, P. J. Trading sensitivity for information: Carr-Purcell-Meiboom-Gill acquisition in solid-state NMR. *The Journal of Chemical Physics* **133**, 054501-054510, (2010).
- 235 Haase, J. & Conradi, M. S. Sensitivity enhancement for NMR of the central transition of quadrupolar nuclei. *Chemical Physics Letters* **209**, 287-291, (1993).
- 236 Kentgens, A. P. M. & Verhagen, R. Advantages of double frequency sweeps in static, MAS and MQMAS NMR of spin $I=3/2$ nuclei. *Chemical Physics Letters* **300**, 435-443, (1999).
- 237 Vega, A. J. MAS NMR spin locking of half-integer quadrupolar nuclei. *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **96**, 50-68, (1992).
- 238 Yao, Z., Kwak, H.-T., Sakellariou, D., Emsley, L. & Grandinetti, P. J. Sensitivity enhancement of the central transition NMR signal of quadrupolar nuclei under magic-angle spinning. *Chemical Physics Letters* **327**, 85-90, (2000).
- 239 Siegel, R., Nakashima, T. T. & Wasylishen, R. E. Signal enhancement of NMR spectra of half-integer quadrupolar nuclei in solids using hyperbolic secant pulses. *Chemical Physics Letters* **388**, 441-445, (2004).
- 240 Siegel, R., Nakashima, T. T. & Wasylishen, R. E. Sensitivity Enhancement of NMR Spectra of Half-Integer Quadrupolar Nuclei in the Solid State via Population Transfer. *Concepts in Magnetic Resonance Part A* **26A**, 47-61, (2005).
- 241 Siegel, R., Nakashima, T. T. & Wasylishen, R. E. Sensitivity enhancement of solid-state NMR spectra of half-integer spin quadrupolar nuclei using hyperbolic secant pulses: Applications to spin-5/2 nuclei. *Chemical Physics Letters* **421**, 529-533, (2006).
- 242 Siegel, R., Nakashima, T. T. & Wasylishen, R. E. Sensitivity enhancement of NMR spectra of half-integer spin quadrupolar nuclei in solids using hyperbolic secant pulses. *Journal of Magnetic Resonance* **184**, 85-100, (2007).
- 243 Nakashima, T. T., Wasylishen, R. E., Siegel, R. & Ooms, K. J. Sensitivity enhancement of solid-state NMR spectra of half-integer spin quadrupolar nuclei: Double- or single-frequency sweeps? Insights from the hyperbolic secant experiment. *Chemical Physics Letters* **450**, 417-421, (2008).
- 244 Goswami, M., van Bentum, P. J. M. & Kentgens, A. P. M. Sensitivity enhancement in MAS NMR of half-integer quadrupolar nuclei using sideband selective double-frequency sweeps. *Canadian Journal of Chemistry* **89**, 1130-1137, (2011).
- 245 De Paëpe, G. *et al.* Transverse Dephasing Optimized Solid-State NMR Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* **125**, 13938-13939, (2003).
- 246 Pines, A., Gibby, M. G. & Waugh, J. S. Proton-Enhanced Nuclear Induction Spectroscopy. A Method for High Resolution NMR of Dilute Spins in Solids. *The Journal of Chemical Physics* **56**, 1776-1777, (1972).
- 247 Pines, A., Gibby, M. G. & Waugh, J. S. Proton-enhanced NMR of dilute spins in solids. *The Journal of Chemical Physics* **59**, 569-590, (1973).
- 248 Ernst, R. R., Bodenhausen, G. & Wokaun, A. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*. (Clarendon Press, 1990).
- 249 Vega, A. J. CP/MAS of quadrupolar $S = 3/2$ nuclei. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **1**, 17-32, (1992).
- 250 Stejskal, E. O., Schaefer, J. & Waugh, J. S. Magic-angle spinning and polarization transfer in proton-enhanced NMR. *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **28**, 105-112, (1977).
- 251 Yamauchi, K., Janssen, J. W. G. & Kentgens, A. P. M. Implementing solenoid microcoils for wide-line solid-state NMR. *Journal of Magnetic Resonance* **167**, 87-96, (2004).

- 252 Tang, J. A. *et al.* Application of static microcoils and WURST pulses for solid-state ultra-wideline NMR spectroscopy of quadrupolar nuclei. *Chemical Physics Letters* **466**, 227-234, (2008).
- 253 Rhodes, H. E., Wang, P.-K., Stokes, H. T., Slichter, C. P. & Sinfelt, J. H. NMR of platinum catalysts. I. Line shapes. *Physical Review B* **26**, 3559-3568, (1982).
- 254 Tong, Y. Y. Nuclear Spin-Echo Fourier-Transform Mapping Spectroscopy for Broad NMR Lines in Solids. *Journal of Magnetic Resonance, Series A* **119**, 22-28, (1996).
- 255 Clark, W. G., Hanson, M. E., Lefloch, F. & Segransan, P. Magnetic resonance spectral reconstruction using frequency-shifted and summed Fourier transform processing. *Review of Scientific Instruments* **66**, 2453-2464, (1995).
- 256 Bohlen, J.-M., Rey, M. & Bodenhausen, G. Refocusing with Chirped Pulses for Broadband Excitation without Phase Dispersion. *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **84**, 191-197, (1989).
- 257 Ermakov, V. L., Bohlen, J. M. & Bodenhausen, G. Improved Schemes for Refocusing with Frequency-Modulated Chirp Pulses. *Journal of Magnetic Resonance, Series A* **103**, 226-229, (1993).
- 258 Kentgens, A. P. M. Quantitative Excitation of Half-Integer Quadrupolar Nuclei by a Frequency-Stepped Adiabatic Half-Passage. *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **95**, 619-625, (1991).
- 259 Veenendaal, E. V., Meier, B. H. & Kentgens, A. P. M. Frequency stepped adiabatic passage excitation of half-integer quadrupolar spin systems. *Molecular Physics* **93**, 195-213, (1998).
- 260 Kupce, E. & Freeman, R. Adiabatic Pulses for Wideband Inversion and Broadband Decoupling. *Journal of Magnetic Resonance, Series A* **115**, 273-276, (1995).
- 261 Kupce, E. & Freeman, R. Stretched Adiabatic Pulses for Broadband Spin Inversion. *Journal of Magnetic Resonance, Series A* **117**, 246-256, (1995).
- 262 Kupce, E. & Freeman, R. Optimized Adiabatic Pulses for Wideband Spin Inversion. *Journal of Magnetic Resonance, Series A* **118**, 299-303, (1996).
- 263 O'Dell, L. A. & Schurko, R. W. QCPMG using adiabatic pulses for faster acquisition of ultra-wideline NMR spectra. *Chemical Physics Letters* **464**, 97-102, (2008).
- 264 Jakobsen, H. J., Skibsted, J., Bildsøe, H. & Nielsen, N. C. Magic-Angle Spinning NMR Spectra of Satellite Transitions for Quadrupolar Nuclei in Solids. *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **85**, 173-180, (1989).
- 265 Amoureux, J. P., Fernandez, C. & Granger, P. in *Multinuclear Magnetic Resonance in Liquids and Solids — Chemical Applications* Vol. 322 NATO ASI Series (eds Pierre Granger & RobinK Harris) Ch. 22, 409-424 (Springer Netherlands, 1990).
- 266 Kemp, T. F. & Smith, M. E. QuadFit—A new cross-platform computer program for simulation of NMR line shapes from solids with distributions of interaction parameters. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **35**, 243-252, (2009).
- 267 Perras, F. A., Widdifield, C. M. & Bryce, D. L. QUEST—QUadrupolar Exact SofTware: A fast graphical program for the exact simulation of NMR and NQR spectra for quadrupolar nuclei. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **45–46**, 36-44, (2012).
- 268 Schlemper, E. O. & Hamilton, W. C. Neutron-Diffraction Study of the Structures of Ferroelectric and Paraelectric Ammonium Sulfate. *The Journal of Chemical Physics* **44**, 4498-4509, (1966).
- 269 Pallister, P. J., Moudrakovski, I. L., Enright, G. D. & Ripmeester, J. A. Structural assessment of anhydrous sulfates with high field ³³S solid state NMR and first principles calculations. *CrystEngComm*, (2013).

- 270 Ojima, K., Nishihata, Y. & Sawada, A. Structure of Potassium Sulfate at Temperatures From 296 K Down to 15 K. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **51**, 287-293, (1995).
- 271 Morikawa, H., Minato, I., Tomita, T. & Iwai, S. Anhydrite: a Refinement. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **31**, 2164-2165, (1975).
- 272 Wildner, M. & Giester, G. The Crystal-Structures of Kieserite-Type Compounds .1. Crystal-Structures of ME(II)SO₄ H₂O (ME = Mn,Fe,Co,Ni,Zn). *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Monatshefte*, 296-306, (1991).
- 273 Ibberson, R. M. Neutron powder diffraction study of perdeuterodimethyl sulfone. *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications* **63**, O292-O294, (2007).
- 274 Faure, R., Vincent, E. J., Ruiz, J. M. & Léna, L. Sulphur-33 nuclear magnetic resonance studies of sulphur compounds with sharp resonance lines. 33S NMR spectra of some sulphones and sulphonic acids. *Organic Magnetic Resonance* **15**, 401-403, (1981).
- 275 Harris, D. L. & Evans, S. A. Sulfur-33 nuclear magnetic resonance spectroscopy of simple sulfones. Alkyl-substituent-induced chemical shift (SCS) effects. *The Journal of Organic Chemistry* **47**, 3355-3358, (1982).
- 276 Annunziata, R. & Barbarella, G. 33S chemical shifts and line widths of selected sulphones, sulphoximides, sulphimides, sulphides and sulphonium ions. *Organic Magnetic Resonance* **22**, 250-254, (1984).
- 277 Häkkinen, A. M. & Ruostesuo, P. Carbon-13, nitrogen-15, oxygen-17 and sulphur-33 NMR chemical shifts of some sulphur amides and related compounds. *Magnetic Resonance in Chemistry* **23**, 424-427, (1985).
- 278 Hoyle, J., Grossert, J. S., Hooper, D. L. & Sotheeswaran, S. Sulphur-33 nuclear magnetic resonance spectroscopy of sulphones. *Canadian Journal of Chemistry* **64**, 1581-1584, (1986).
- 279 Barbarella, G., Bongini, A., Chatgililoglu, C., Rossini, S. & Tugnoli, V. Sulfur-33 NMR of Cyclic Sulfides, Sulfoxides, and Sulfones. *Journal of Organic Chemistry* **52**, 3857-3860, (1987).
- 280 Chen, I. C. & Wang, Y. Reinvestigation of the Structure of Potassium Pyrosulfite, K₂S₂O₅. *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications* **40**, 1780-1781, (1984).
- 281 Yates, J. R. & Pickard, C. J. Computations of Magnetic Resonance Parameters for Crystalline Systems: Principles. *Encyclopedia of Magnetic Resonance*, (2009).
- 282 Bonhomme, C. *et al.* First-Principles Calculation of NMR Parameters Using the Gauge Including Projector Augmented Wave Method: A Chemist's Point of View. *Chemical Reviews* **112**, 5733-5779, (2012).
- 283 Facelli, J. C. Calculations of chemical shieldings: Theory and applications. *Concepts in Magnetic Resonance Part A* **20A**, 42-69, (2004).
- 284 Sholl, D. S. & Steckel, J. A. in *Density Functional Theory* 1-33 (John Wiley & Sons, Inc., 2009).
- 285 Kohn, W. & Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review* **140**, A1133, (1965).
- 286 Gaussian 03, Revision C.02 (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004).
- 287 Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics* **98**, 5648-5652, (1993).
- 288 Lee, C., Yang, W. & Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B* **37**, 785-789, (1988).

- 289 Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters* **77**, 3865, (1996).
- 290 Segall, M. D. *et al.* First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *Journal of Physics-Condensed Matter* **14**, 2717-2744, (2002).
- 291 Monkhorst, H. J. & Pack, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B* **13**, 5188-5192, (1976).
- 292 Van de Walle, C. G. & Blöchl, P. E. First-principles calculations of hyperfine parameters. *Physical Review B* **47**, 4244-4255, (1993).
- 293 Clark, S. J. *et al.* First principles methods using CASTEP. *Zeitschrift Fur Kristallographie* **220**, 567-570, (2005).
- 294 Yates, J. R., Pickard, C. J. & Mauri, F. Calculation of NMR chemical shifts for extended systems using ultrasoft pseudopotentials. *Physical Review B* **76**, 024401, (2007).
- 295 Profeta, M., Benoit, M., Mauri, F. & Pickard, C. J. First-Principles Calculation of the ^{17}O NMR Parameters in Ca Oxide and Ca Aluminosilicates: the Partially Covalent Nature of the Ca–O Bond, a Challenge for Density Functional Theory. *Journal of the American Chemical Society* **126**, 12628-12635, (2004).
- 296 Schuchardt, K. L. *et al.* Basis Set Exchange: A Community Database for Computational Sciences. *Journal of Chemical Information and Modeling* **47**, 1045-1052, (2007).
- 297 Jensen, F. Basis Set Convergence of Nuclear Magnetic Shielding Constants Calculated by Density Functional Methods. *Journal of Chemical Theory and Computation* **4**, 719-727, (2008).
- 298 Sadoc, A. *et al.* NMR parameters in alkali, alkaline earth and rare earth fluorides from first principle calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 18539-18550, (2011).
- 299 Widdifield, C. M. & Bryce, D. L. Solid-State ^{127}I NMR and GIPAW DFT Study of Metal Iodides and Their Hydrates: Structure, Symmetry, and Higher-Order Quadrupole-Induced Effects. *The Journal of Physical Chemistry A* **114**, 10810-10823, (2010).
- 300 Laskowski, R., Blaha, P. & Tran, F. Assessment of DFT functionals with NMR chemical shifts. *Physical Review B* **87**, 195130, (2013).
- 301 Bishop, W. A. Sulfur-induced cis-trans isomerization of polybutadiene. *Journal of Polymer Science* **55**, 827-839, (1961).
- 302 Charpentier, T., Ispas, S., Profeta, M., Mauri, F. & Pickard, C. J. First-Principles Calculation of ^{17}O , ^{29}Si , and ^{23}Na NMR Spectra of Sodium Silicate Crystals and Glasses. *The Journal of Physical Chemistry B* **108**, 4147-4161, (2004).
- 303 Pedone, A., Charpentier, T., Malavasi, G. & Menziani, M. C. New Insights into the Atomic Structure of 45S5 Bioglass by Means of Solid-State NMR Spectroscopy and Accurate First-Principles Simulations. *Chemistry of Materials* **22**, 5644-5652, (2010).
- 304 Charpentier, T. The PAW/GIPAW approach for computing NMR parameters: A new dimension added to NMR study of solids. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **40**, 1-20, (2011).
- 305 Massiot, D., Kahn-Harari, A., Michel, D., Muller, D. & Taulelle, F. Aluminium-27 MAS NMR of $\text{Al}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ and $\text{LaAlGe}_2\text{O}_7$: Two pentacoordinated aluminium environments. *Magnetic Resonance in Chemistry* **28**, S82-S88, (1990).
- 306 Massiot, D. *et al.* Structure and Dynamics of CaAl_2O_4 from Liquid to Glass: A High-Temperature ^{27}Al NMR Time-Resolved Study. *The Journal of Physical Chemistry* **99**, 16455-16459, (1995).

- 307 Neuville, D. R., Cormier, L. & Massiot, D. Al environment in tectosilicate and peraluminous glasses: A ^{27}Al MQ-MAS NMR, Raman, and XANES investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 5071-5079, (2004).
- 308 d'Espinose de Lacaillerie, J.-B., Fretigny, C. & Massiot, D. MAS NMR spectra of quadrupolar nuclei in disordered solids: The Czjzek model. *Journal of Magnetic Resonance* **192**, 244-251, (2008).
- 309 Czjzek, G. *et al.* Atomic coordination and the distribution of electric field gradients in amorphous solids. *Physical Review B* **23**, 2513-2530, (1981).
- 310 Meyer, B. Solid Allotropes of Sulfur. *Chemical Reviews* **64**, 429-451, (1964).
- 311 Meyer, B. Elemental sulfur. *Chemical Reviews* **76**, 367-388, (1976).
- 312 Coppens, P., Yang, Y. W., Blessing, R. H., Copper, W. F. & Larsen, F. K. The experimental charge distribution in sulfur containing molecules. Analysis of cyclic octasulfur at 300 and 100 K. *Journal of the American Chemical Society* **99**, 760-766, (1977).
- 313 Rettig, S. J. & Trotter, J. Refinement of the structure of orthorhombic sulfur, [alpha]-S8. *Acta Crystallographica Section C* **43**, 2260-2262, (1987).
- 314 Vega, A. J. in *eMagRes* (John Wiley & Sons, Ltd, 2007).
- 315 Bielecki, A. & Burum, D. P. Temperature Dependence of ^{207}Pb MAS Spectra of Solid Lead Nitrate. An Accurate, Sensitive Thermometer for Variable-Temperature MAS. *Journal of Magnetic Resonance, Series A* **116**, 215-220, (1995).
- 316 Dehmelt, H.-G. & Krüger, H. Kernquadrupolfrequenzen in festem Dichloräthylen. *Naturwissenschaften* **37**, 111-112, (1950).
- 317 Canet, D. & Ferrari, M. in *Explosives Detection Using Magnetic and Nuclear Resonance Techniques NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics* (eds Jacques Fraissard & Olga Lapina) Ch. 1, 1-29 (Springer Netherlands, 2009).
- 318 Dehmelt, H. G. Nuclear Quadrupole Resonance in Rhombic Sulfur and the Quadrupole Moments of S^{33} and S^{35} . *Physical Review* **91**, 313-314, (1953).
- 319 Watkins, G. D. & Pound, R. V. The Pure Nuclear Electric Quadrupole Resonance of N^{14} in Three Molecular Solids. *Physical Review* **85**, 1062-1062, (1952).
- 320 Kushida, T., Benedek, G. B. & Bloembergen, N. Dependence of the Pure Quadrupole Resonance Frequency on Pressure and Temperature. *Physical Review* **104**, 1364-1377, (1956).
- 321 Schempp, E. & Silva, P. R. P. T^4 Dependence of the Nuclear-Quadrupole Resonance Frequencies in Solids. *Physical Review B* **7**, 2983-2986, (1973).
- 322 Bayer, H. Zur Theorie der Spin-Gitterrelaxation in Molekülkristallen. *Z. Physik* **130**, 227-238, (1951).
- 323 Suits, B. in *Handbook of Applied Solid State Spectroscopy* (ed D. R. Vij) Ch. 2, 65-96 (Springer US, 2006).

ANNEXE 1 :

Conditions expérimentales

Cette annexe regroupe les conditions expérimentales utilisées pour l'acquisition des spectres présentés au chapitre 4 de ce document.

Les tableaux suivants indiquent pour chaque composé, le champ magnétique dans lequel est acquis le spectre, le diamètre de la sonde de mesure utilisée, l'emploi de la rotation à l'angle magique ou non, et la fréquence de rotation, les conditions d'acquisition, le temps d'accumulation des spectres présentés, et un rappel de la figure sur laquelle le spectre est présenté.

Les conditions d'acquisition contiennent la séquence d'impulsion utilisée (notée en italique), le délai de recyclage entre deux accumulations successives (d_1) et le nombre d'accumulations (NS). Dans le cas d'expériences *CPMG*, le nombre d'échos acquis est indiqué (N), ainsi que le délai τ défini par la *Figure 3-3* page 85. Pour les expériences utilisant une polarisation croisée (CP), le temps de contact τ_{CP} est également indiqué.

Sulfate d'ammonium, $(NH_4)_2SO_4$

Champ Magnétique	Sonde utilisée	Statique / MAS	Conditions d'acquisition	Temps d'accumulation	Figure
9.4 T	7 mm	Statique	<i>DFS-Echo avec découplage 1H</i> d1=2s ; NS=21400	12h 02min	Figure 4-1 page 106
		6 kHz	<i>DFS-Echo</i> d1=2s NS=5120	2h 52min	
17.6 T	4 mm	Statique	<i>DFS-Echo avec découplage 1H</i> d1=1s ; NS=9216	2h 44min	Figure 4-1 page 106
	7 mm	6 kHz	<i>DFS-Echo</i> d1=1s ; NS=2048	0h 36min	

Sulfate de potassium, K_2SO_4

Champ Magnétique	Sonde utilisée	Statique / MAS	Conditions d'acquisition	Temps d'accumulation	Figure
9.4 T	7 mm	Statique	<i>DFS-CPMG, N=500 ; $\tau=2ms$</i> d1=4s ; NS=3584	8h 01min	Figure 3-13 page 101
		7 kHz	<i>DFS-CPMG, N=400 ; $\tau=3ms$</i> d1=4s ; NS=1024	2h 30min	
17.6 T	7 mm	Statique	<i>DFS-CPMG, N=600 ; $\tau=2,5ms$; d1=5s ;</i> NS=384	0h 51min	Figure 3-13 page 101
		7 kHz	<i>DFS-CPMG, N=81 ; $\tau=5ms$</i> d1=30s ; NS=336	3h 21min	

Sulfate de calcium, $CaSO_4$

Champ Magnétique	Sonde utilisée	Statique / MAS	Conditions d'acquisition	Temps d'accumulation	Figure
9.4 T	7 mm	Statique	<i>DFS-CPMG, N=160 ; $\tau=3ms$</i> d1=20s ; NS=2304	15h 05min	Figure 4-2 page 109
		7 kHz	<i>DFS-CPMG, N=320 ; $\tau=6ms$</i> d1=20s ; NS=1984	15h 18min	
17.6 T	7 mm	Statique	<i>DFS-CPMG, N=810 ; $\tau=2ms$; d1=20s ;</i> NS=256	1h 39min	Figure 4-2 page 109
		7 kHz	<i>DFS-CPMG, N=65 ; $\tau=10ms$</i> d1=20s ; NS=384	2h 16min	

Sulfate de zinc monohydraté, $ZnSO_4 \cdot H_2O$

Champ Magnétique	Sonde utilisée	Statique / MAS	Conditions d'acquisition	Temps d'accumulation	Figure
9.4 T	7 mm	6 kHz	<i>DFS-CPMG</i> , N=100 ; $\tau = 333 \mu s$ d1=10s ; NS=22528	39h 26min	Figure 4-3 page 111
17.6 T	4 mm	15 kHz	<i>DFS-CPMG</i> , N=37 ; $\tau = 1,1 ms$ d1=10s ; NS=31232	87h 31min	
20.0 T	5 mm	statique	<i>CP-CPMG avec découplage 1H</i> $\tau_{CP}=4ms$; N=11 ; $\tau = 800 \mu s$ d1=3s ; NS=12288	10h 27 min	

Diméthyl Sulfone, $(CH_3)_2SO_2$

Champ Magnétique	Sonde utilisée	Statique / MAS	Conditions d'acquisition	Temps d'accumulation	Figure
9.4 T	7 mm	7 kHz	<i>DFS-CPMG</i> , N=32 ; $\tau = 2 ms$ d1=10s ; NS=23072	65h 43min	Figure 4-4 page 113
17.6 T	4 mm	statique	<i>DFS-Echo avec découplage 1H</i> d1=5s ; NS=10752	15h 04min	
	7 mm	7 kHz	<i>CPMG</i> , N=7 ; $\tau = 4 ms$ d1=10s ; NS=5632	15h 51min	
20.0 T	4 mm	statique	<i>CP-Echo avec découplage 1H</i> $\tau_{CP}=4ms$; d1=1s ; NS=12288	3h 33min	
	4 mm	15 kHz	<i>DFS-Echo</i> d1=10s ; NS=4096	11h 27min	

Pyrosulfite de potassium, $K_2S_2O_5$

Champ Magnétique	Sonde utilisée	Statique / MAS	Conditions d'acquisition	Temps d'accumulation	Figure
17.6 T	7 mm	statique	<i>CPMG</i> , N=2000 ; $\tau = 800 \mu s$ d1=10s ; NS=3174	4 x 11h 45min	Figure 4-6 page 116
			4 sous-spectres - $\Delta O1=44,748 kHz$		
20.0 T	5 mm	statique	<i>CPMG</i> , N=2500 ; $\tau = 800 \mu s$ d1=10s ; NS=2976	5 x 11h 39min	
			4 sous-spectres - $\Delta O1=31,094 kHz$		

ANNEXE 2 :

Sulfate d'ammonium

Le spectre RMN du soufre-33 de la transition centrale du sulfate d'ammonium a été acquis en condition statique et en rotation à l'angle magique dans des champs magnétiques de 9,4 et 17,6 T, et à des températures variant de 240 à 400 K. Tous les spectres ont été acquis en utilisant la séquence DFS pour augmenter la sensibilité, et un découplage protonique est appliqué pendant l'acquisition pour les spectres statiques. Pour ces expériences, la température absolue de l'échantillon en condition statique est mesurée à partir de la différence de fréquence entre les deux résonances ^1H de l'éthylène glycol,¹ et la variation de température en rotation à l'angle magique est calibrée à partir de la variation du déplacement chimique isotrope du nitrate de plomb qui est utilisé comme thermomètre interne.²

L'ensemble des spectres enregistrés est présenté sur la *Figure A2-1*. Les modifications de la forme des raies de résonance en fonction de la température mettent en évidence la présence de phénomènes dynamiques. De ce fait, il n'a pas été possible de simuler simultanément les spectres acquis en statique et en MAS à différents champs magnétiques en utilisant des formes de raies « idéales » ne prenant pas en compte ces effets dynamiques (réorientation des groupements SO_4 et NH_4). Ces effets dynamiques ne sont également pas pris en compte dans les calculs premier principe des paramètres RMN (calcul à 0 K pour un « réseau rigide »), si bien que les paramètres des interactions anisotropes de ce composé n'ont pas été considérés pour établir les corrélations décrites dans le *Chapitre 4*. La simulation de

ces spectres en prenant en compte les effets des mouvements locaux sur la forme des raies de résonance fera l'objet d'une étude en collaboration avec le Professeur Thomas Vosegaard de l'université d'Aarhus (Danemark).

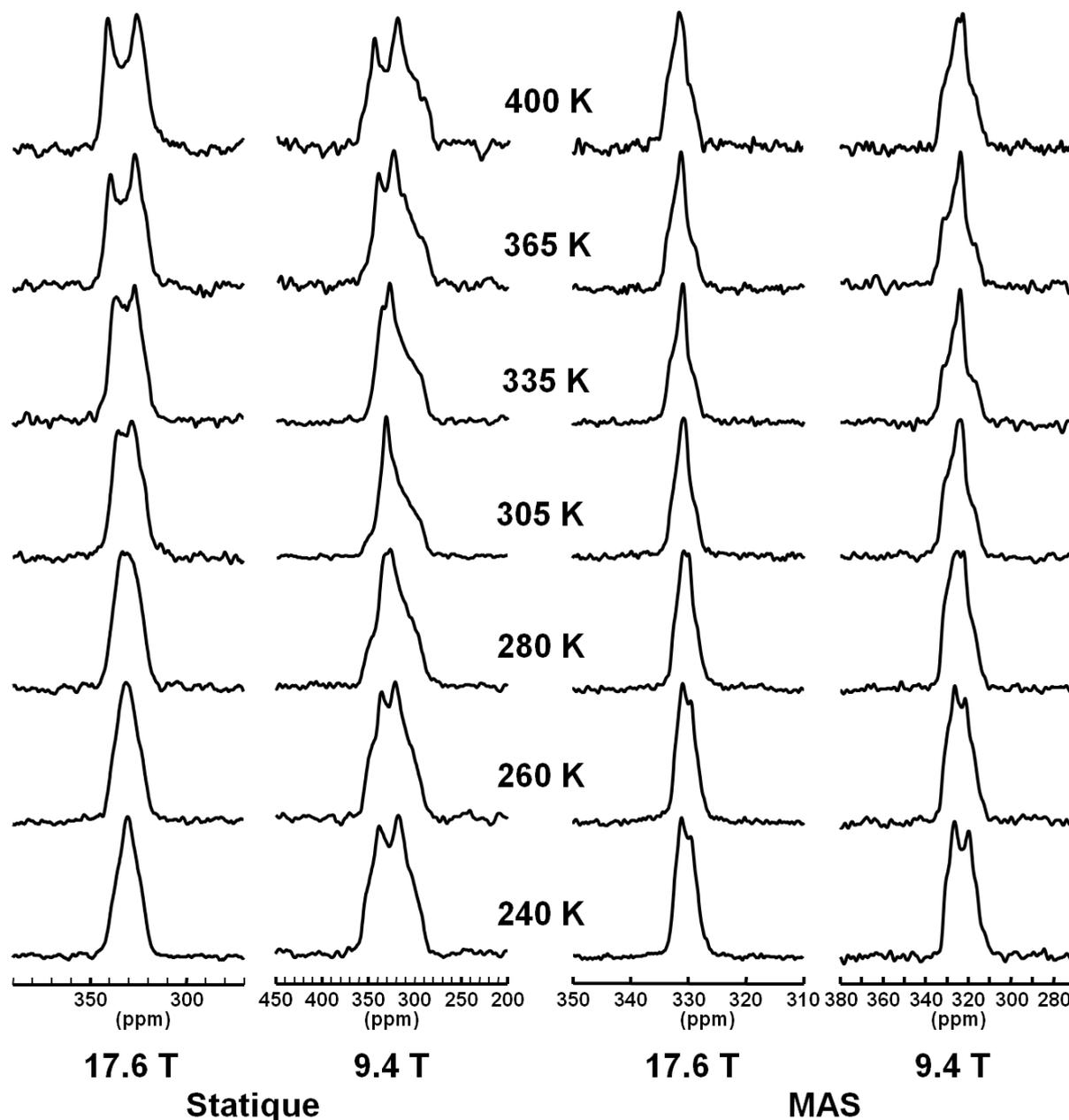


Figure A2-1 : Spectres RMN ^{33}S du sulfate d'ammonium acquis en statique et en rotation à l'angle magique à une fréquence de 5 kHz dans des champs magnétiques de 9,4 et 17,6 T, et à différentes températures.

- 1 Ammann, C., Meier, P. & Merbach, A. A simple multinuclear NMR thermometer. *Journal of Magnetic Resonance* (1969) **46**, 319-321, (1982).
- 2 Bielecki, A. & Burum, D. P. Temperature Dependence of ^{207}Pb MAS Spectra of Solid Lead Nitrate. An Accurate, Sensitive Thermometer for Variable-Temperature MAS. *Journal of Magnetic Resonance, Series A* **116**, 215-220, (1995).

ANNEXE 3 :

Description des échantillons

Le procédé utilisé pour la confection des mélanges vulcanisés à partir de soufre enrichi en isotope 33 est décrit au *Chapitre 5*. La description des mélanges confectionnés est rappelée dans le *Tableau A3-1*, et la microstructure des élastomères utilisés est donnée dans le *Tableau A3-2*.

Pour les cinq mélanges étudiés, les rhéogrammes de cuisson et les spectres RMN du carbone-13 de l'élastomère utilisé et du mélange réticulé sont présentés dans cette annexe. Les spectres RMN sont acquis dans un champ magnétique de 17.6 T, sous rotation à l'angle magique à une fréquence de 10 kHz, avec une expérience simple impulsion et un découplage des protons pendant l'acquisition.

	Elastomère	Formulation (pce)					Température et durée optimale de cuisson	Tg (°C)
		Soufre	CHA	CBS	ZnO	Acide Stéarique		
Mél.1_PB	Polybutadiène	10	-	-	-	-	190°C 390 min	-48
Mél.2_PB	Polybutadiène	10	10	-	-	-	170°C 12 min	-91
Mél.3_PI	Polyisoprène	10	10	-	-	-	170°C 29 min	-33
Mél.4_PI	Polyisoprène	4	-	1	4	2.5	150°C 20 min	-58
Mél.5_SBR	SBR	4	-	1	4	2.5	150°C 120 min	-19

Tableau A3-1 : Formulation, conditions de cuisson et température de transition vitreuse des échantillons étudiés

Polybutadiène				
Motif	PB1-4 _{cis}	PB1-4 _{trans}	PB1-2	
Proportion molaire relative (%)	96,8	2,6	0,6	

Polyisoprène				
Motif	PI3-4	PI1-2	PI1-4 _{trans}	PI1-4 _{cis}
Proportion molaire relative (%)	1.7	0.0	0.7	97.5

Styrene Butadiene Rubber				
Motif	Styrène	PB1-4 _{cis}	PB1-4 _{trans}	PB1-2
Proportion molaire relative (%)	11.1	18.5	19.4	51.0

Tableau A3-2 : Microstructure des élastomères utilisés

(i) Mél.1 PB

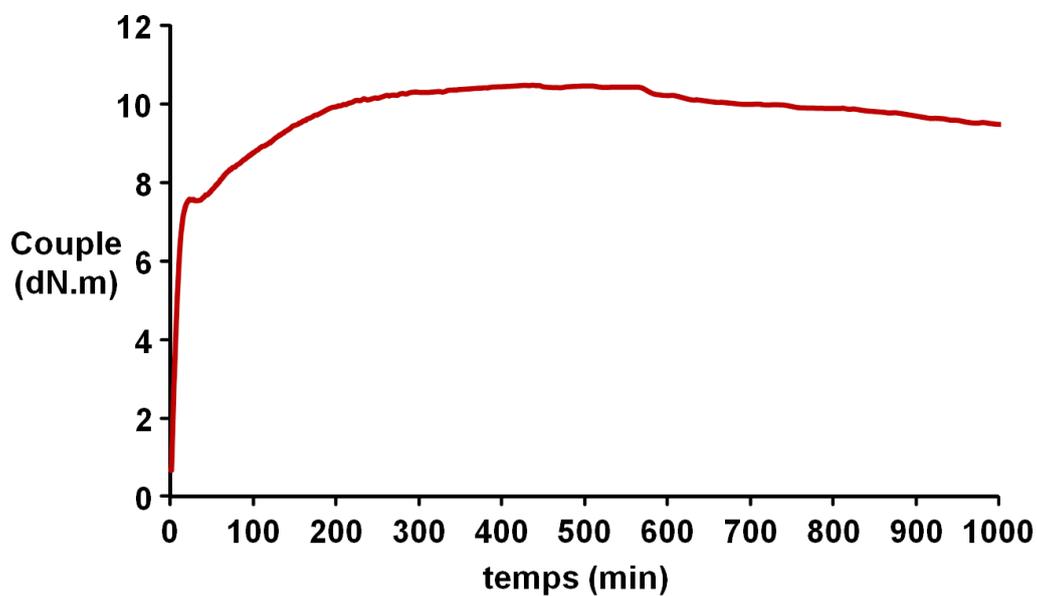


Figure A3-1 : Rhéogramme de cuisson du mélange 1 à 190°C

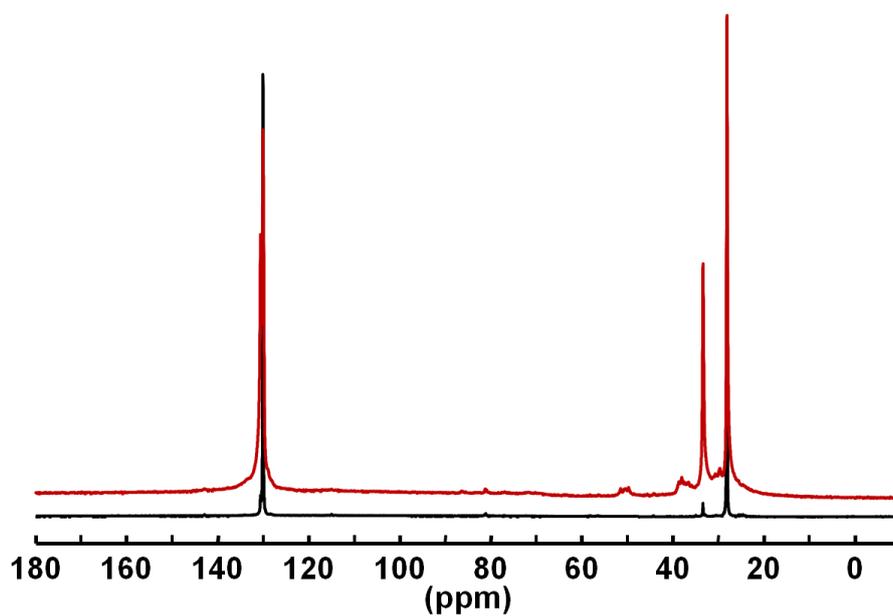


Figure A3-2 : Spectre RMN ^{13}C du Polybutadiène (en noir) et du mélange 1 après 390 minutes de cuisson à 190°C (en rouge)

(ii) Mél.2 PB

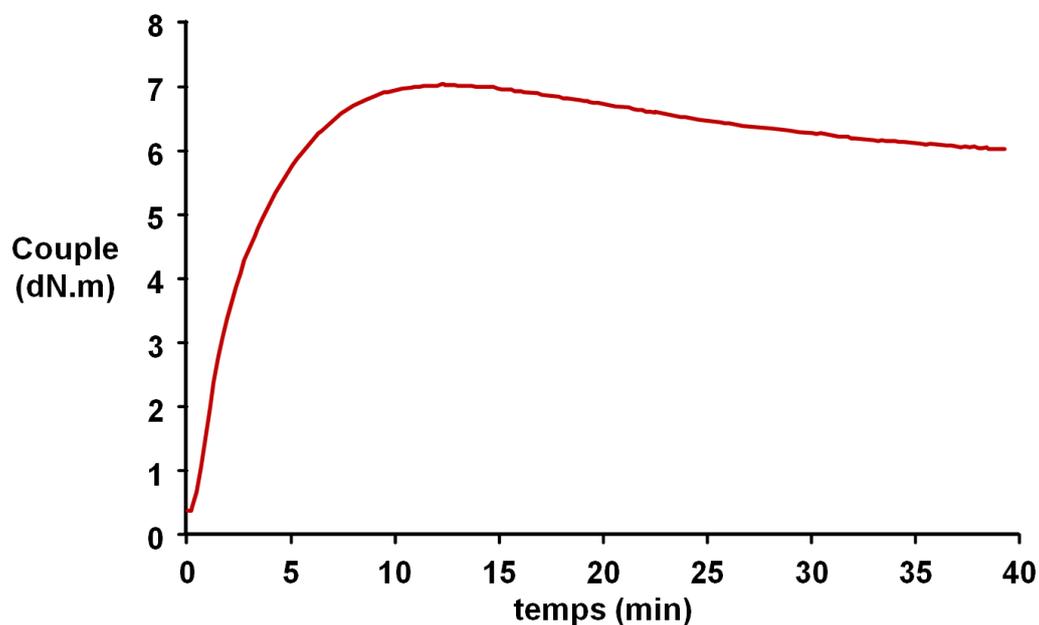


Figure A3-3 : Rhéogramme de cuisson du mélange 2 à 170°C

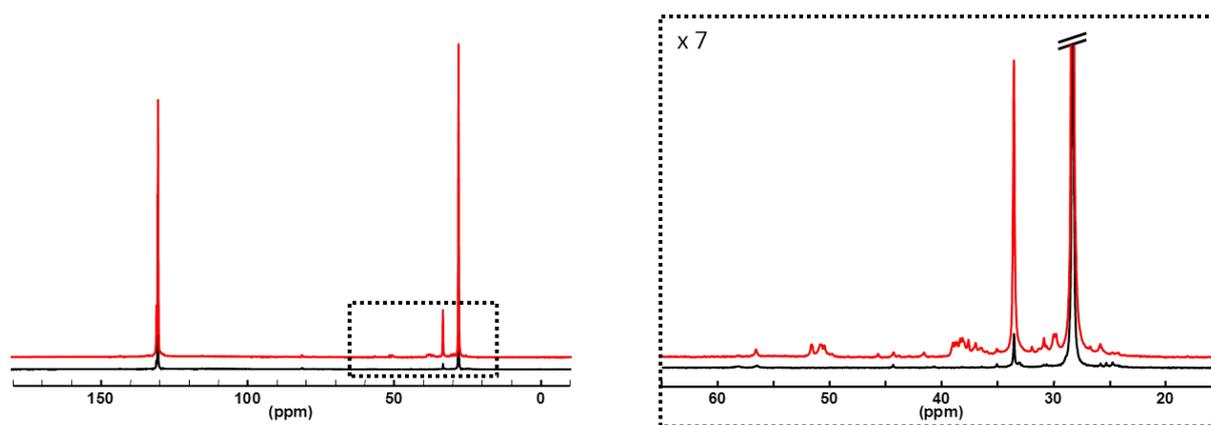


Figure A3-4 : Spectre RMN ¹³C du Polybutadiène (en noir) et du mélange 2 après 12 minutes de cuisson à 170°C (en rouge)

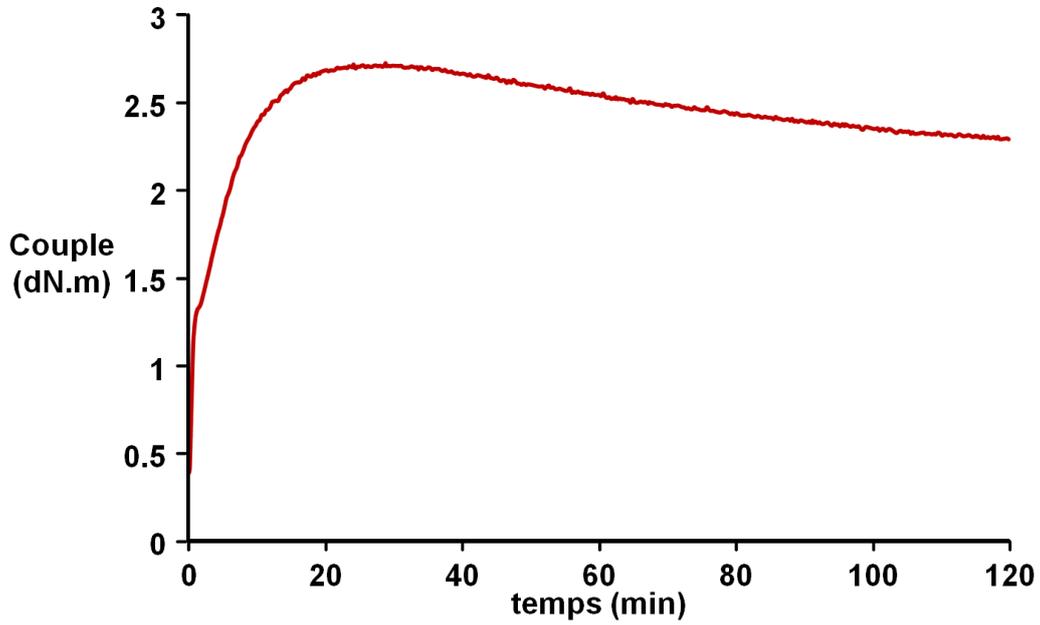
(iii) Mél.3 PI

Figure A3-5 : Rhéogramme de cuisson du mélange 3 à 170°C

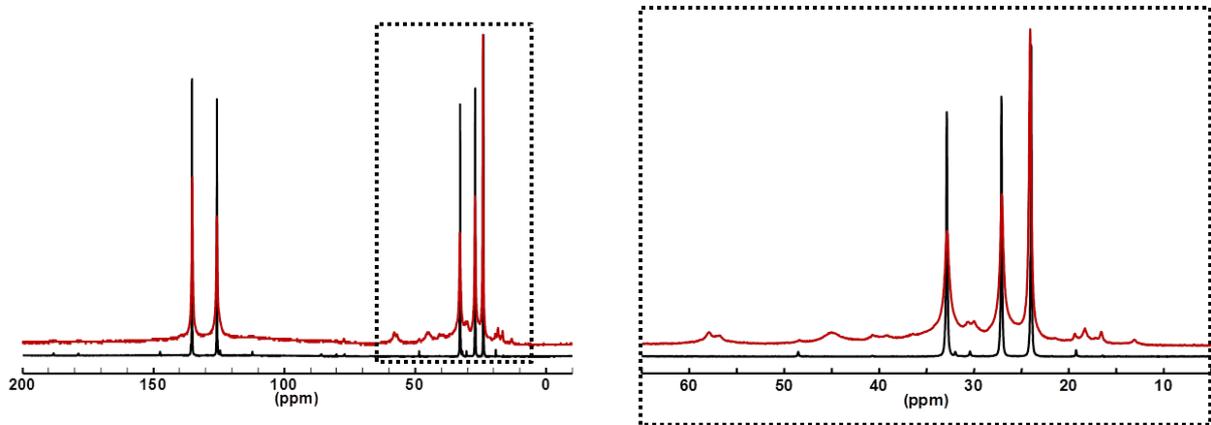


Figure A3-6 : Spectre RMN ^{13}C du Polyisoprène (en noir) et du mélange 3 après 29 minutes de cuisson à 170°C (en rouge)

(iv) Mél.4 PI

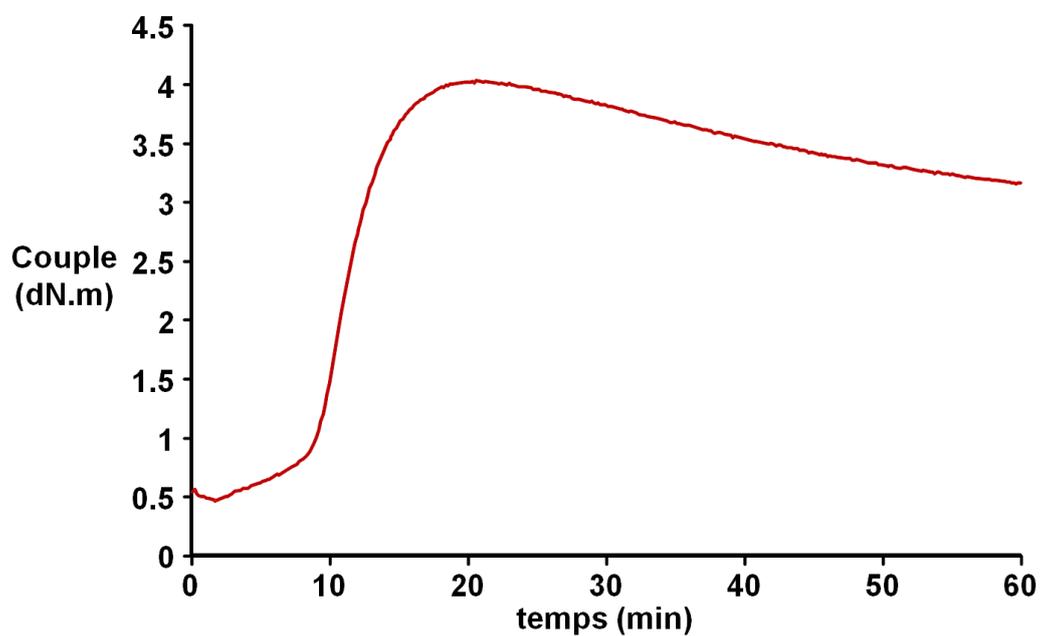


Figure A3-7 : Rhéogramme de cuisson du mélange 4 à 150°C

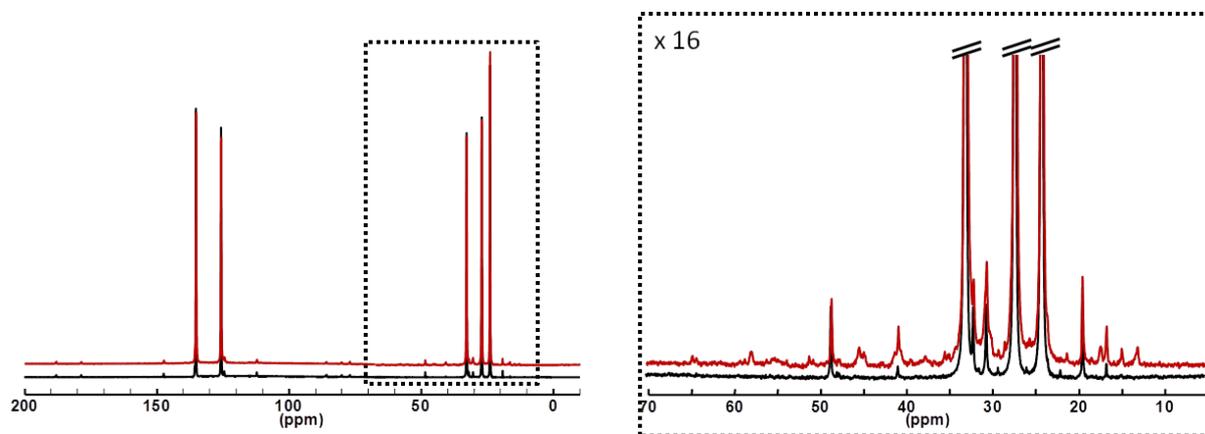


Figure A3-8 : Spectre RMN ¹³C du Polyisoprène (en noir) et du mélange 4 après 20 minutes de cuisson à 150°C (en rouge)

(v) Mél.5 SBR

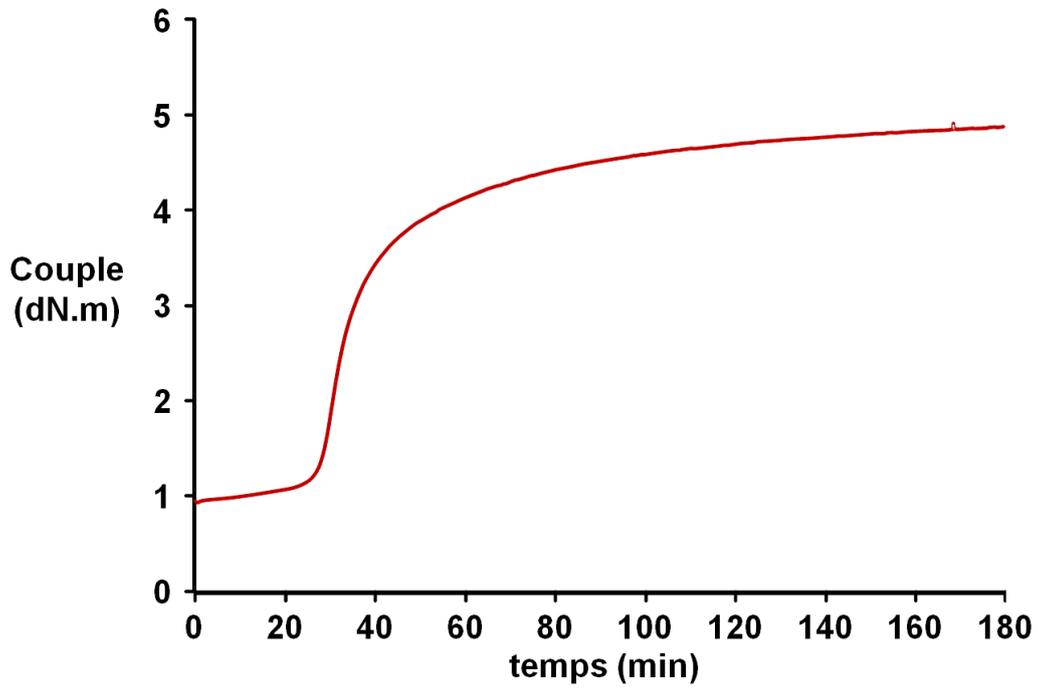


Figure A3-9 : Rhéogramme de cuisson du mélange 5 à 150°C

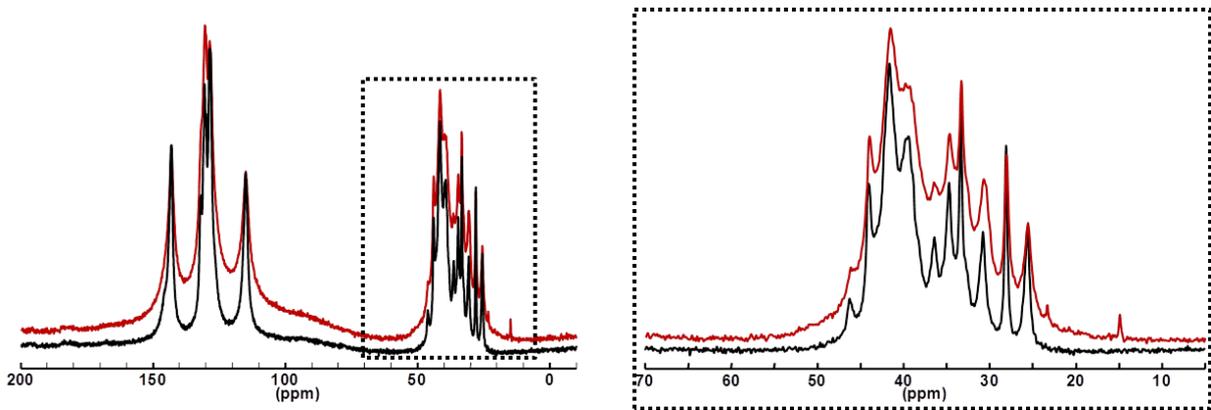


Figure A3-10 : Spectre RMN ^{13}C du Styrene-Butadiene-Rubber (en noir) et du mélange 5 après 120 minutes de cuisson à 150°C (en rouge)

ANNEXE 4 :

Choix de la base de calcul

Les calculs « tous électrons » du Chapitre 5 ont été effectués avec le programme Gaussian03 en utilisant une base de calcul triple dzêta 6-311G(2df,2p). Nous présentons dans cette annexe la démarche qui a conduit au choix de cette base pour le calcul des paramètres RMN du soufre-33.

Chaque orbitale atomique est représentée sous la forme d'une combinaison linéaire de N fonctions gaussiennes :

$$\phi_i = \sum_{j=1}^N c_{ij} \chi_j$$

où χ_j est une fonction de base gaussienne.

La base de calcul utilisée définit le nombre de fonctions gaussiennes qui décrivent les orbitales de chaque atome. Le nombre de fonctions doit être suffisant pour décrire correctement les orbitales atomiques, et ne doit pas être trop important pour limiter les temps de calcul.

La base minimale est dite « simple dzêta » et contient une seule fonction gaussienne par orbitale atomique. Une base dite « double dzêta » contient deux fonctions par orbitale et une base « triple dzêta » en contient trois.

A ces bases de calcul peuvent être ajoutées des fonctions de polarisation pour rendre compte de la distorsion des orbitales impliquées dans la formation des liaisons, ainsi que des fonctions diffuses pour décrire correctement les anions et les liaisons faibles.

Pour définir la base la mieux adaptée, nous avons calculé le déplacement chimique isotrope du soufre-33 avec les bases de Pople et les bases de Dunning¹ pour un cluster donné. Le but est de déterminer celle qui présente le meilleur compromis entre une bonne description des orbitales atomiques et un temps de calcul raisonnable.

Le cluster choisi représente un motif polyisoprène 1-4 cis greffé par une fonction thiol. A ce motif, un motif voisin a été ajouté de part et d'autre du motif greffé afin de mimer la chaîne élastomérique. Ce cluster, constitué de 15 atomes de carbone, de 26 atomes d'hydrogène et d'un atome de soufre, est représenté sur la *Figure A4-1*.

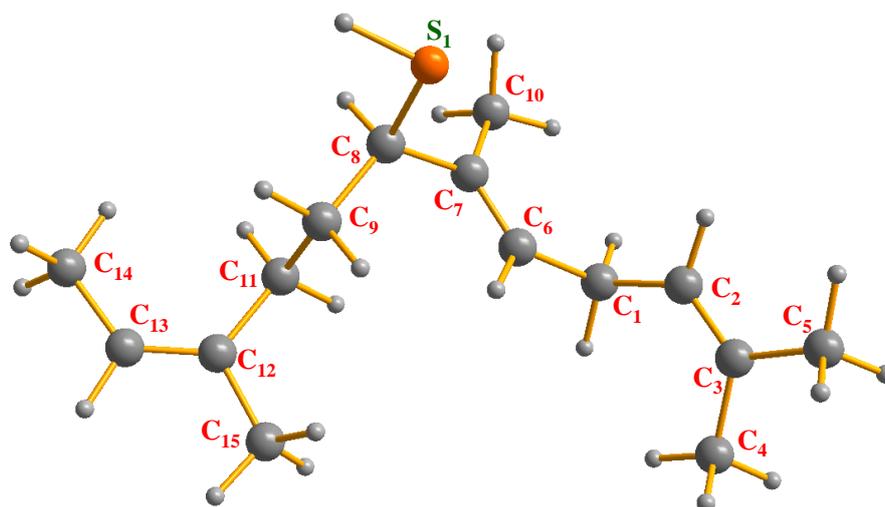


Figure A4-1 : cluster choisi pour la définition du set de base

L'ensemble des bases de calcul expérimentées sont listées dans le *Tableau A4-1*, où le nombre de fonctions gaussiennes utilisées pour la description de la densité électronique, ainsi que le temps de calcul associé à chaque base de calcul ont été reportés.

Les écrantages chimiques isotropes calculés pour le soufre-33 à partir des bases de Pople et des bases de Dunning sont présentés dans le *Tableau A4-2*. Les déplacements chimiques associés sont référencés par rapport à l'écrantage isotrope du CS₂ calculé dans la même base.

Base de calcul	nombre de gaussiennes	temps de calcul
	primitives	(heures)
3-21G	330	0.3
6-21G	390	0.3
6-31G	480	0.4
6-311G	560	0.8
6-311G(d)	656	1.6
6-311G(df)	816	4.0
6-311G(2df)	912	6.8
6-311G+(2df)	976	14.0
6-311G++(2df)	1002	17.5
6-311G(2df,2p)	1068	11.9
6-311G+(2df,2p)	1132	23.2
cc-pVDZ	750	1.9
cc-pVTZ	1336	22.2
cc-pVQZ	2494	/

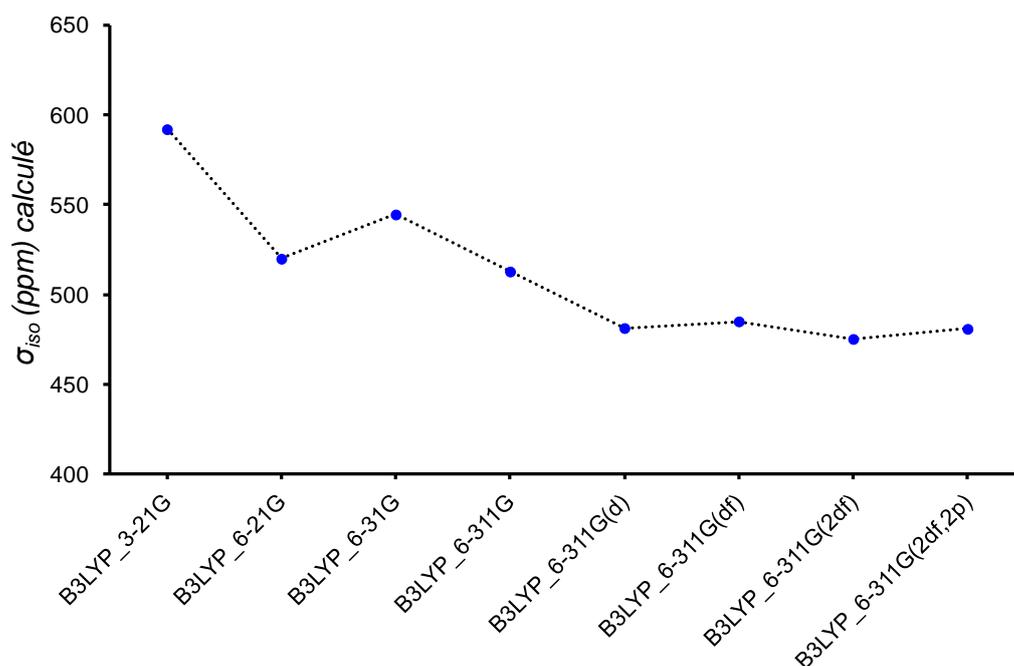
N.B. : Le temps de calcul de la base cc-pVQZ n'est pas indiqué car ce calcul a été réalisé avec un calculateur différent des autres. Du fait de son nombre de gaussiennes important, nous l'avons classé en dernière position.

Tableau A4-1 : Nombre de gaussiennes et temps de calcul associés à chaque base de calcul pour la description de la densité électronique du cluster P-SH.

Bases de Pople	σ_{iso} (ppm)		δ_{iso} (ppm)		
	+	++	+	+	++
B3LYP_3-21G	592	-	-	-22	-
B3LYP_6-21G	520	-	-	-21	-
B3LYP_6-31G	545	-	-	-11	-
B3LYP_6-311G	513	-	-	-46	-
B3LYP_6-311G(d)	481	-	-	6	-
B3LYP_6-311G(df)	485	-	-	0	-
B3LYP_6-311G(2df)	475	474	475	14	14
B3LYP_6-311G(2df,2p)	481	479	-	8	9
<i>Bases de Dunning</i>					
B3LYP_cc-pVDZ	550	-	-	-10	-
B3LYP_cc-pVTZ	514	-	-	-4	-
B3LYP_cc-pVQZ	514	-	-	6	-

Tableau A4-2: Ecrantage et déplacements chimiques du soufre-33 calculés pour le cluster présenté en Figure A4-1 pour chaque base de calcul. Les déplacements chimiques isotropes sont référencés par rapport au CS₂ calculé dans la même base, tels que $\delta_{iso} = \sigma_{iso(CS_2)} - \sigma_{iso}$.

Les signes + et ++ désignent l'utilisation de fonctions diffuses.



Graphique A4-1 : Représentation de l'écrantage chimique isotrope calculé en fonction des bases de Pople utilisées.

Le *Graphique A4-1* représente l'écrantage chimique isotrope du soufre calculé en fonction des bases de Pople utilisées. Ce graphique montre la convergence de l'écrantage isotrope du soufre calculé à partir d'une base triple dzêta utilisant au moins une fonction de polarisation. Les écrantages calculés à partir des bases de Dunning (qui contiennent des fonctions de polarisation) semblent également être convergés à partir d'une base triple dzêta (cc-pVTZ) puisque les écrantages calculés à partir d'une base triple ou quadruple dzêta sont identiques. Nous pouvons également remarquer que l'ajout de fonctions diffuses à la base de calcul n'a pas d'influence sur la valeur de l'écrantage chimique du ^{33}S puisque les bases de calcul 6-311G(2df), 6-311G+(2df) et 6-311G++(2df) conduisent à la même valeur d'écrantage chimique isotrope, alors que le temps de calcul associé à l'ajout de ces fonctions est très important (6,8 heures pour la base de calcul 6-311G(2df), contre 14,0 heures avec l'ajout d'une fonction diffuse et 17,5 heures avec deux fonctions diffuses).

L'environnement électronique des noyaux de soufre ne semblent donc pas correctement décrits avec des bases de calcul simple ou double dzêta. Une base de calcul triple dzêta ne permet une description correcte des orbitales atomiques qu'en prenant en compte la distorsion des orbitales atomiques lors de la formation des liaisons avec l'ajout de fonctions de polarisation. En outre, l'ajout de fonctions diffuses très consommatrices en temps de calcul n'a pas d'intérêt pour décrire notre système, du fait qu'il ne s'agisse pas d'une

structure ionique et qu'il n'existe pas de liaisons faibles à longue distance. Les bases de Pople triple dzêta contenant des fonctions de polarisation sont également moins consommatrices en temps de calcul que la base de Dunning cc-pVTZ. La base de calcul 6-311G(2df,2p) paraît donc présenter un bon compromis puisqu'elle contient des fonctions de polarisation qui devraient permettre une bonne description de la densité électronique du système avec des temps de calcul raisonnables.

¹ Dunning, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of Chemical Physics* **90**, 1007-1023, (1989).

Thomas POUMEYROL

Résonance Magnétique Nucléaire du soufre-33 : Application à la caractérisation des élastomères vulcanisés

Bien que la vulcanisation soit un procédé de réticulation très répandu dans l'industrie du caoutchouc, les mécanismes réactionnels mis en jeu, la structure du matériau formé, et en particulier les environnements chimiques du soufre restent mal connus. Sonder sélectivement les environnements chimiques du soufre par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) pourrait alors apporter de précieuses informations sur la structure locale du matériau. Cependant, les propriétés intrinsèques du seul isotope du soufre observable par RMN (^{33}S) rendent l'étude de son environnement chimique très délicate et nécessitent la mise en œuvre d'une méthodologie adaptée.

Les travaux présentés dans ce manuscrit montrent que l'utilisation simultanée de très hauts champs magnétiques et de méthodes d'acquisitions appropriées peut permettre l'étude de l'environnement chimique du soufre dans les solides par RMN. Des calculs premier principe des paramètres RMN ont été menés et leur comparaison à l'expérience montre qu'il est possible de prédire avec fiabilité les paramètres RMN et d'attribuer les signaux observés à une structure chimique. Les positions et les largeurs des signaux RMN de soufre-33 correspondant à des ponts soufrés ont été calculées à partir de modèles structuraux. Pour de tels environnements, les couplages quadripolaires attendus sont particulièrement forts ($C_Q > 40$ MHz), et donnent lieu à des signaux RMN extrêmement larges dont l'observabilité est évaluée via l'étude du soufre élémentaire. Dans le cas d'élastomères vulcanisés, les résultats de cette étude montrent que l'observation de l'ensemble des différents environnements chimiques du soufre nécessite a priori l'utilisation de très hauts champs magnétiques et de très basses températures.

Mots clés : RMN solide, ^{33}S , élastomères, vulcanisation, calculs premier principe

Sulfur-33 Nuclear Magnetic Resonance: Application to the characterization of vulcanized rubbers

Sulfur vulcanization is a widely used crosslinking process of elastomers in the rubber industry, but the involved chemical mechanisms and the structure of the crosslinked materials are still poorly understood. Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy, which allows selectively probing the sulfur chemical environments, can provide new information about the local structure of the crosslinked material. However, due to its intrinsic properties, the observation of the NMR active isotope of sulfur (^{33}S) is challenging in solid materials and requires the use of a specific methodology.

In this work, we show that the use of very high magnetic fields and convenient NMR methods allows studying the chemical environment of sulfur in solid materials. First principle computations of the NMR parameters have been performed and compared to experimental results. This comparison shows that the computations lead to a reliable prediction of the NMR parameters and can be used to assign the observed NMR signals to a chemical structure. The NMR parameters characteristic of sulfur atoms involved in crosslinks have been computed from structural models. For such sulfur local environments, extremely large quadrupolar coupling constants ($C_Q > 40$ MHz) and thus ultra broad resonances are expected. The NMR detection limit of sulfur environments giving rise to such very broad lines has been investigated through the ^{33}S NMR study of elemental sulfur. In the case of vulcanized rubbers, the results of this work suggest that the NMR observation of the distinct sulfur chemical environments present in the crosslinked networks requires the use of both ultra high magnetic field and very low temperature.

Keywords : solid state NMR, ^{33}S , sulfur-vulcanized rubber, first principle computations



CEMHTI - UPR3079 CNRS
Conditions Extrêmes et Matériaux :
Haute Température et Irradiation
Site Haute Température
1D avenue de la Recherche Scientifique
45071 Orléans Cedex 2

