

# Résonance magnétique nucléaire (RMN) du $^{13}\text{C}$ haute résolution en phase solide

TP Cesire

Mona Dentler,  
Sabine Engelhardt et Laura Hilpert

Université Joseph Fourier, CEA Grenoble  
7 décembre 2011

Le but de ce TP Cesire est de comprendre comment faire spectre des solides à l'aide d'une RMN. On le sait déjà très bien faire pour une solution, mais pour un solide il y a quelques problèmes. Un solide est inhomogène et il y a la force dipolaire qui dérange la mesure, car les atomes sont fortement couplés. En solution cette force se moyenne à zéro. Comment alors obtenir un bon spectre d'un solide ? D'abord nous avons appris un peu de la théorie d'une RMN et surtout les solutions pour faire une RMN d'un solide pour ensuite les vérifier en mesurant.

# Table des matières

<b>1 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)</b>	<b>3</b>
1.1 Fonctionnement d'une RMN . . . . .	3
1.2 RMN d'une solution . . . . .	3
1.3 Problématique d'un RMN d'un solide . . . . .	4
1.4 Solutions . . . . .	4
1.4.1 Découplage dipolaire . . . . .	4
1.4.2 Rotation de l'angle magique . . . . .	5
1.4.3 Polarisation croisée . . . . .	5
<b>2 Dispositif expérimental</b>	<b>6</b>
2.1 Montage expérimental . . . . .	6
2.2 Préliminaire . . . . .	6
2.3 Influence des paramètres sur la mesure . . . . .	7
2.3.1 Nombre de scans . . . . .	7
2.3.2 Fréquence de la rotation . . . . .	7
2.3.3 Temps de contact . . . . .	7
2.3.4 Puissance des signaux . . . . .	7
<b>3 Glycerine</b>	<b>7</b>
3.1 Rotation de l'angle magique . . . . .	7
3.2 Temps de contact . . . . .	9
3.3 Puissance de Hartmann-Hahn . . . . .	9
<b>4 Graines de salade</b>	<b>9</b>
4.1 Condition liquide . . . . .	9
4.2 CP masse . . . . .	10
4.3 DEPT? . . . . .	11
4.4 2D-Spektrum . . . . .	11
<b>5 Cellulose</b>	<b>12</b>
5.1 Spectre $^{13}\text{C}$ . . . . .	12
5.2 Spectre H . . . . .	12
5.3 Spin-diffusion . . . . .	13
5.4 Inadequate . . . . .	13
5.5 Hetcore . . . . .	14
<b>6 Conclusion</b>	<b>15</b>

# 1 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

## 1.1 Fonctionnement d'une RMN

La RMN use la résonance de spin des noyaux atomiques. L'échantillon est mis dans un champ magnétique  $B_0$  externe pour avoir les moments magnétiques des atomes parallèle ou anti-parallèle au  $B_0$ . Par conséquent le moment magnétique d'un atome tourne autour cette direction avec la fréquence de Larmor  $\omega_L = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$  avec  $\gamma$  le rapport gyromagnétique.  $\omega_L$  est spécifique pour chaque matériel, à cause du moment angulaire de l'atome. Le champ magnétique est donc augmenté dans cette direction, mais cette augmentation est à peine mesurable, alors on use une autre méthode.

Une onde électro-magnétique (em) avec la fréquence  $\omega_L$  en grandeur des ondes radio est envoyé à l'échantillon. Les moments magnétiques commencent à basculer car l'onde em leur donne l'énergie qui est nécessaire. Normalement on arrête l'onde quand les spins sont à  $90^\circ$  par rapport au  $B_0$ . Dans cette direction on peut mesurer le champ magnétique  $M$  causé par les moments magnétique qui est perpendiculaire au  $B_0$ .

Si on arrête l'onde em les moments magnétique se remettent en position originale. Cette relaxation est dû à l'interaction spin-spin et à l'interaction de spin-atome. Le temps de relaxation est différent pour chaque matériel et en mesurant le changement de  $M$  on peut y déduire le temps de relaxation.

La sensibilité d'une RMN est

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k \cdot T}\right) = \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \propto B_0$$

donc proportionnel à la grandeur de  $B_0$  et antiproportionnel à la température de l'échantillon.

L'atome le plus simple de détecter est l'Hydrogène H. Cet atome a un moment magnétique très fort et donc il est facile à tourner par l'onde em.

## 1.2 RMN d'une solution

Avec cette dispositif on peut faire un spectre très précise d'une solution. Une solution est isotrope donc il n'y a pas des interactions qui dérangent la mesure. On obtient des spectre avec des pics très précis et grand.

## 1.3 Problématique d'un RMN d'un solide

Si on essaie de faire un spectre avec ce dispositif, on ne voit qu'un ou plusieurs signaux très large et de faible hauteur. Avec ce dispositif la distinction entre les atomes ou plutôt les raies du spectre des différents éléments n'est plus possible. Ce chevauchement est provoqué par le déplacement chimique causé par les électrons des cortège électronique d'un atome et par les interactions dipolaires. En plus un solide est anisotrope donc à chaque l'angle on trouve un autre ordre des atomes. Un autre problème c'est la couplage dipolaire entre les atomes qui provoque une relaxation assez vite qui est difficile à mesurer.

La temps de mesure augment car le  $^{13}\text{C}$  n'est pas très sensible, par conséquence on a besoin d'une onde en plus longue pour basculer le moment magnétique du  $^{13}\text{C}$ .

## 1.4 Solutions

Car nous avons fait des RMN du  $^{13}\text{C}$ , nous présentons les solutions pour cet isotope. Il y a trois aspects différents :

1. La découplage dipolaire pour éliminer les interactions dipolaires.
2. La rotation à l'angle magique pour éviter l'anisotropie.
3. La polarisation croisée pour augmenter la sensibilité du  $^{13}\text{C}$ .

### 1.4.1 Découplage dipolaire

Le champ effectif pour le spin d'un atome est

$$B_{eff} = B_0 + B_{couplage}$$

avec  $B_{couplage}$  le champ local autour d'atome causé par les interactions dipolaire et scalaires entre les atomes. Par une onde en de haute puissance les couplages entre H et  $^{13}\text{C}$  sont éliminés car l'H est plus sensible que le  $^{13}\text{C}$  et on se débarrasse de l'aimantation  $H$  d'H. La découplage est très important pendant le temps de mesure la relaxation de  $^{13}\text{C}$ . On peut aussi appliquer une impulsion de  $90^\circ$  et ensuite changer la phase de l'onde par  $\pi/2$  pour garder le moment magnétique perpendiculaire d'H (spin-lock), alors le couplage dipolaire est éliminé.

### 1.4.2 Rotation de l'angle magique

On trouve pour l'aimantation

$$H_{\sigma} = \hbar H_0 \gamma I_z \left( \frac{1}{2} \sin(2\alpha) \text{tr}(\sigma) + \frac{1}{2} (3 \cos^2 \alpha - 1) \sum_i \sigma_i \sin^2 \beta_i \cdot \cos(2(\omega_r t + \Phi_i)) \right)$$

$$H_{\sigma}(t) = \hbar H_0 \gamma I_z \left( \frac{1}{2} \sin(2\alpha) \sum_i \sigma_i \sin(2\beta_i) \cos(\omega_r t + \Phi_i) + \frac{1}{2} \sin^2 \alpha \sum_i \sigma_i \sin^2 \beta_i \cdot \cos(2(\omega_r t + \Phi_i)) \right)$$

Avec  $\alpha = 54,7^\circ$  donc  $3 \cos^2 \alpha - 1 = 0$  entre l'échantillon et  $B_0$  on se débarrasse du second terme de la première équation. C'est à dire que les interactions dipolaires et quadrupolaire et l'effet de l'anisotropie de déplacement chimique sont éliminés. Une rotation suffisamment vite élimine la dépendance du temps du deuxième équation. Avec une rotation trop lente il y a plusieurs raies avec une distance égale à la vitesse de la rotation. Le raie le plus grand n'doit pas être celui du vrai signal.

### 1.4.3 Polarisation croisée

Pour diminuer la temps de mesure on transmet les moments magnétiques des H aux  $^{13}\text{C}$ . Une impulsion de  $90^\circ$  bascule le moment magnétique d'H et après le spin-lock le fixe pour un certain temps. Avec la condition de Hartman-Hahn

$$\omega_C = \omega_H$$

$$\Rightarrow \gamma_c H_C = \gamma_H H_H$$

le moment magnétique est transféré. Le temps de contact pendant laquelle on met la condition Hartman-Hahn doit être ni trop court ni trop long pour obtenir l'aimantation la plus grande pour le  $^{13}\text{C}$ .

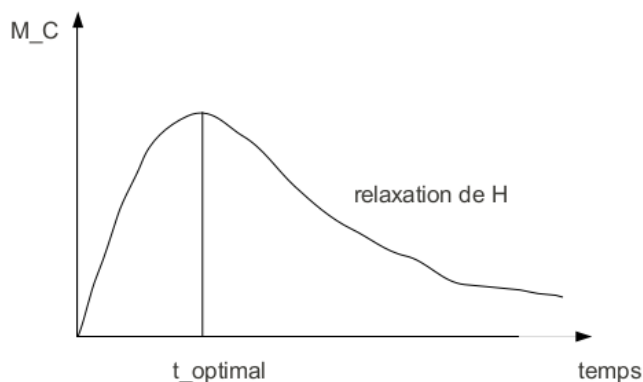


FIGURE 1: Aimantation de  $^{13}\text{C}$  en fonction de la temps de contact

Après quelque temps l'H se relaxe et donc l'aimantation de  $^{13}\text{C}$  se diminue car moins d'aimantation est transmise et le  $^{13}\text{C}$  se relaxe à son tour.

## 2 Dispositif expérimental

### 2.1 Montage expérimental

Nous avons utilisé deux différents dispositifs expérimentaux, leur seule différence est que celui pour la mesure de la cellulose donne la possibilité des mesures plus précises.

Le dispositif se compose d'un électroaimant pour le champ magnétique extérieur dans lequel se trouve l'échantillon. L'échantillon est mis dans un petit rotor avec peu d'air pour ne pas déranger la mesure. Ce rotor est placé dans la bobine qui se trouve à l'intérieur refroidi du électroaimant. Cette bobine émet et sonde des ondes radio en même temps.

On peut choisir la fréquence de la rotation et le reste de la mesure est dirigé par l'ordinateur. Les données sont directement transférées à l'ordinateur pour donner la possibilité d'y faire une transformation de Fourier des données pour obtenir le spectre.

Le deuxième dispositif donne la possibilité de mesurer plus précisément à cause de deux choses :

- L'intérieur est plus froid, donc il y a moins de dérangement
- La rotation est plus vite, alors la structure est plus homogène

## 2.2 Préliminaire

Pour voir que l'échantillon est bien placé et le dispositif est bien calibré il faut d'abord faire un «wob». Ça veut dire qu'on regarde l'énergie absorbée en fonction de la fréquence. On connaît la fréquence des atomes de l'échantillon qu'on veut mesurer, ici nous avons utilisé la fréquence pour le  $^{13}\text{C}$  et la fréquence pour le H. Cette fréquence envoyée sur l'échantillon est observée que le système absorbe l'énergie sauf à la fréquence où on veut mesurer.

Si on ne fait pas cela avant la mesure on peut avoir deux choses qu'on ne veut pas. Premièrement on ne voit rien pendant la mesure car la réponse, donc la fréquence de la réponse, est absorbée et deuxièmement ce qu'on veut surtout pas il y a la possibilité que l'énergie non absorbée détruit la sonde, parce qu'elle est trop grande.

## 2.3 Influence des paramètres sur la mesure

### 2.3.1 Nombre de scans

La différence signal/ bruit est proportionnelle à  $\sqrt{ns}$ , donc pour améliorer le résultat par deux il faut avoir un nombre de scans  $nd$  4 fois plus grand.

### 2.3.2 Fréquence de la rotation

### 2.3.3 Temps de contact

### 2.3.4 Puissance des signaux

## 3 Glycerine

Nous avons fait ces expériences pour vérifier les différentes théories pour obtenir un beau spectre.

### 3.1 Rotation de l'angle magique

La première expérience était de changer la fréquence de la rotation de l'angle magique. On a dit que le solide semble plus homogène le plus vite il est tourné. Nous avons fait une mesure avec une rotation à 4 kHz, puis 3 kHz, 2 kHz, 1 kHz, 0,75 kHz, 0,5 kHz, 0,2 kHz et sans rotation. Dès la mesure de 0,75 kHz nous avons augmenté le nombre de scans de 4 à 16 pour obtenir un meilleur spectre.

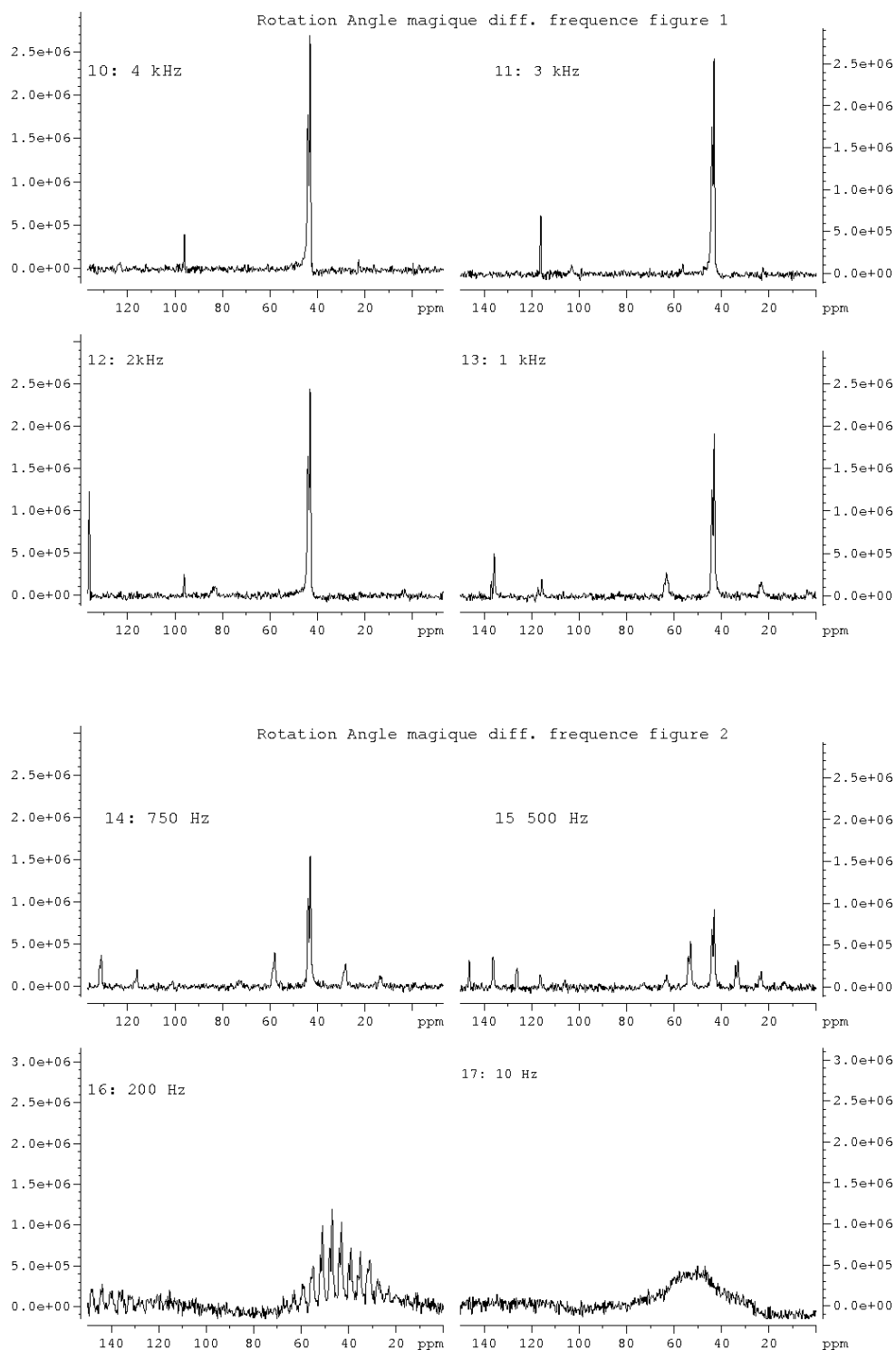


FIGURE 2: Les spectres pour les différents fréquences.



**Interprétation** On voit bien dans les spectres de la figure 2 à la p. 8 que les signaux qu'on veut obtenir se diminuent proportionnellement à la fréquence de la rotation. C'est à cause du nombre de pics qui augmente. Le même nombre de signaux est détecté, mais ils sont distribués sur différents pics. Dans le premier spectre avec 4 kHz on ne voit que les deux pics fins assez grands de TODO quelle valeur ? C et C. Dans le deuxième spectre on voit déjà plusieurs autres pics, les bandes rotationnelles. On sait que ce sont des bandes rotationnelles car la distance entre le signal vrai et ses bandes rotationnelles est  $d = n \cdot f_{rot}$  avec  $f_{rot}$  la fréquence de la rotation de l'angle magique. Dans le dernier spectre on ne voit rien. Il n'y a qu'un pic très large avec le maximum même pas à la position correcte. Le deuxième pic, le plus petit, n'est plus vu.

**Conclusion** Donc nous avons vu que c'est vrai quand diminuent les artefacts causés par le déplacement chimique du solide avec la rotation de l'angle magique.

### 3.2 Temps de contact

Le temps de contact c'est le temps pendant laquelle on transfère l'aimantation de  $90^\circ$  des atomes d'H aux atomes de C.

### 3.3 Puissance de Hartmann-Hahn

## 4 Graines de salade

### 4.1 Condition liquide

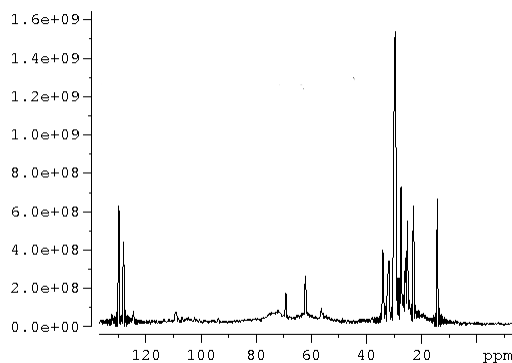


FIGURE 3: graine de salade : condition liquide

## 4.2 CP masse

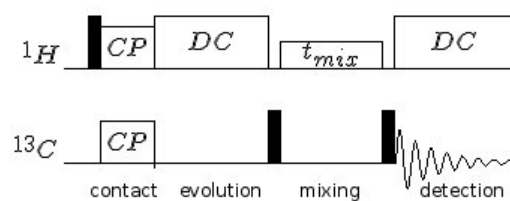


FIGURE 4: séquence de réalisation de  $^{13}\text{C}$  -  $^{13}\text{C}$  dipolaire couplage dans des conditions CP/MAS

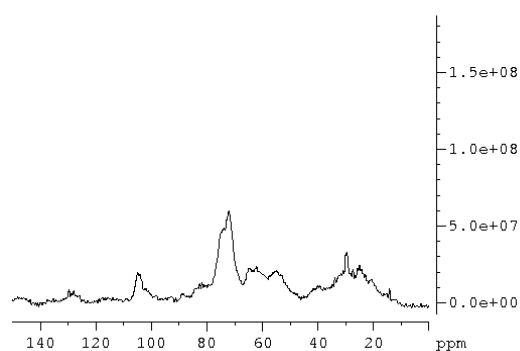


FIGURE 5: graine de salade : CP masse



FIGURE 6: graine de salade : sans rotation en angle magique

FIGURE 7: graine de salade : sans découplage

### 4.3 DEPT ?

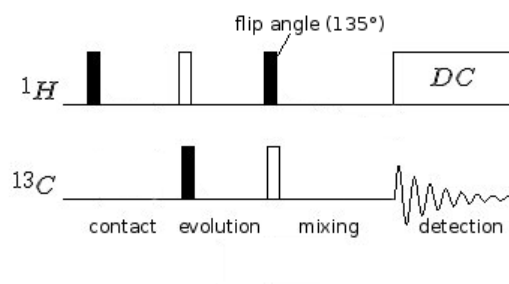


FIGURE 8: sequence DEPT

### 4.4 2D-Spektrum

wie Dept, aber Entkopplung glaube ich später

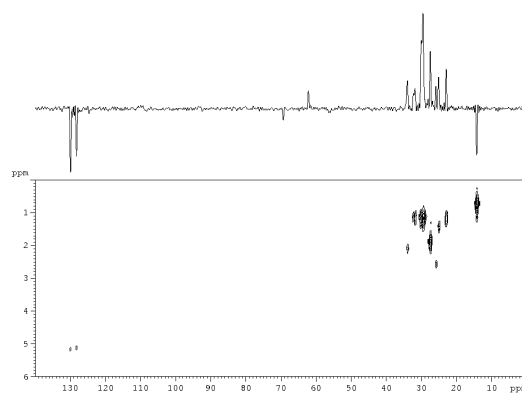


FIGURE 9: DEPT 2D

## 5 Cellulose

### 5.1 Spectre $^{13}\text{C}$

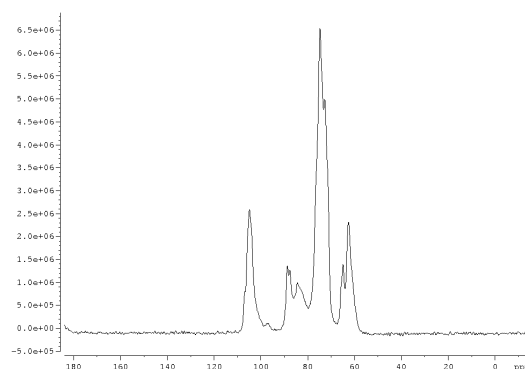


FIGURE 10: spectre du  $^{13}\text{C}$ , les pics en centre ne sont pas définis. On va arriver une meilleure définition avec des méthodes différentes suivantes  
nicht erkennbar was was ist, am Ende Spektrum nochmal zeigen +beschriftet

### 5.2 Spectre H

Wasser peak und Artefakt, bandes rotationelles

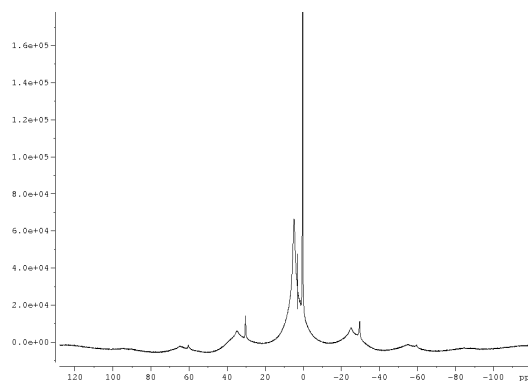


FIGURE 11: spectre H avec un artefact et un pic d'eau liquide

## 5.3 Spin-diffusion

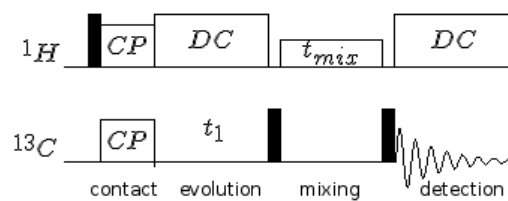


FIGURE 12: sequence de réalisation de 2D -  $^{13}\text{C}$  -  $^{13}\text{C}$  dipolaire couplage experiment

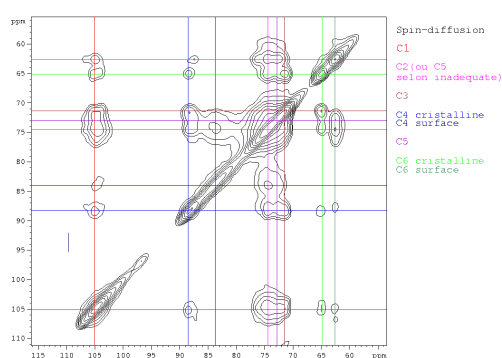


FIGURE 13: proton driven spin-diffusion :  $^{13}\text{C}$  -  $^{13}\text{C}$  dipolaire couplage experiment

## 5.4 Inadequate

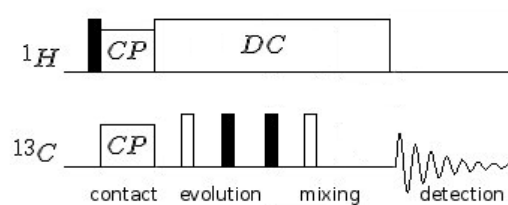
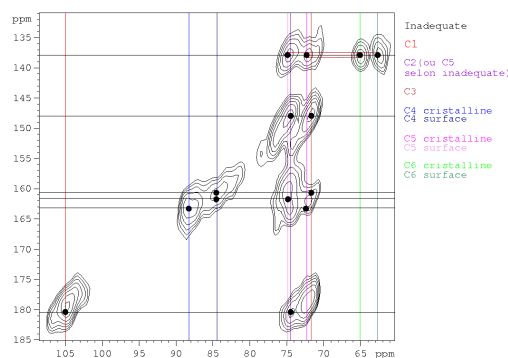
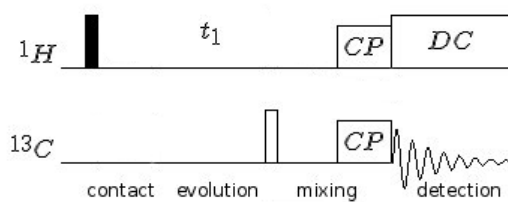
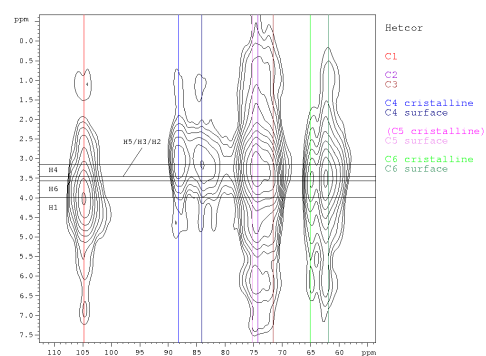


FIGURE 14: sequence de réalisation de  $^{13}\text{C}$  -  $^{13}\text{C}$  J-couplage experiment

FIGURE 15: 2D-INADEQUATE :  $^{13}\text{C}$  -  $^{13}\text{C}$  J-couplage

## 5.5 Hetcore

abgeschnitten Spinning sidebands, noch da fehler wegen zu kurz gemessen = Signal abgeschnitten

FIGURE 16: sequence de réalisation de  $^1\text{H}$  -  $^{13}\text{C}$  couplage transfert experimentFIGURE 17: 2D-HETCOR : H -  $^{13}\text{C}$  couplage

## 6 Conclusion