

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

TP Cesire

Mona Dentler,
Sabine Engelhardt et Laura Hilpert

Université Joseph Fourier, CEA Grenoble
5 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

1 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	3
1.1 Fonctionnement d'une RMN	3
1.2 RMN d'une solution	4
1.3 Problématique d'un RMN d'un solide	4
1.4 Solutions	4
1.4.1 Découplage	4
1.4.2 Übertragung Magnetisierung	4
1.4.3 Rotation de l'angle magique	4
1.4.4 Puissance de Hartmann-Hahn	4
2 Dispositif expérimental	4
2.1 Montage expérimental	4
2.2 Préliminaire	4
2.3 Influence des paramètres sur la mesure	5
2.3.1 Nombre de scans	5
2.3.2 Fréquence de la rotation	5
2.3.3 Temps de contact	5
2.3.4 Puissance des signaux	5
3 Glycerine	5
3.1 Rotation de l'angle magique	5
3.2 Temps de contact	7
3.3 Puissance de Hartmann-Hahn	7
4 Graines de salade	7
4.1 Condition liquide	7
4.2 CP masse	7
4.3 DEPT?	7
4.4 2D-Spektrum	7
5 Cellulose	8
5.1 Spectre ^{13}C	8
5.2 Spectre H	8
5.3 Spin-diffusion	8
5.4 Inadequate	8
5.5 Hetcore	8
6 Conclusion	8

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 γ le rapport gyromagnétique. ω_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 ω_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° par rapport au B_0 . Dans cette direction on peut mesurer le champ magnétique M causé par les moments magnétiques qui est perpendiculaire au B_0 .

Si on arrête l'onde em les moments magnétiques 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.

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

1.3 Problématique d'un RMN d'un solide

Si on essaie de faire un spectre avec ce dispositif, on ne voit presque rien. Le couplage dipolaire entre les atomes provoque une relaxation assez vite et on ne peut plus distinguer entre les différents atomes. En plus un solide est anisotrope donc à chaque angle on trouve un autre ordre des atomes.

1.4 Solutions

Car nous avons fait des RMN du ^{13}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}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'un atome causé par les interactions dipolaires et scalaires entre les atomes.

Pendant le temps de mesure on peut découpler les atomes H des atomes C en envoyant une onde RF pour fixer le moment magnétique de H perpendiculaire

1.4.2 Rotation de l'angle magique

1.4.3 Polarisation croisée

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 de 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 de l'électroaimant. Cette bobine est **Sender** 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}C et la fréquence pour le H. Cette fréquence est envoyée sur l'échantillon et on observe 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.

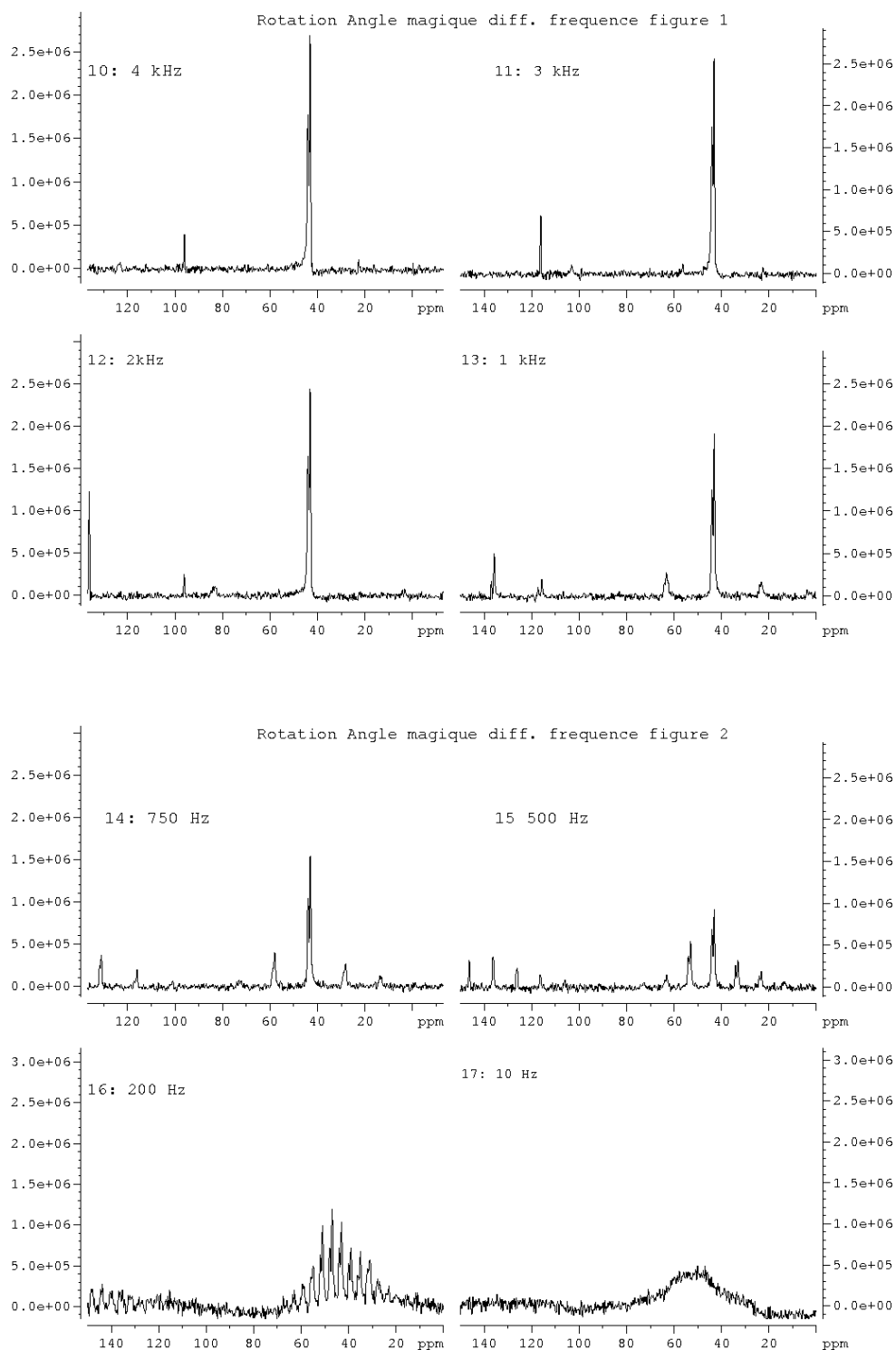


FIGURE 1: Les spectres pour les différents fréquences.

Interprétation On voit bien dans les spectres de la figure 1 à la p. 6 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. La même **Anzahl** de signaux est détectée, 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 **welche?** 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 **Abstand** 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 l'inhomogénéité **???** 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 **die Quermagnetisierung** des atomes d'H aux atomes de C.

3.3 Puissance de Hartmann-Hahn

4 Graines de salade

4.1 Condition liquide

4.2 CP masse

4.3 DEPT ?

Spektrum mit gekippten Peaks, wenn an ungerader Anzahl von Protonen, irgendwie mit Kopplung

4.4 2D-Spektrum

wie Dept, aber Entkopplung glaube ich später

5 Cellulose

5.1 Spectre ^{13}C

nicht erkennbar was was ist, am Ende Spektrum nochmal zeigen +beschriftet

5.2 Spectre H

Wasser peak und Artefakt, bandes rotationelles

5.3 Spin-diffusion

5.4 Inadequate

5.5 Hetcore

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

6 Conclusion