

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
12 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 dipolaire	4
1.4.2 Rotation de l'angle magique	5
1.4.3 Polarisation croisée	5
2 Dispositif expérimental	6
2.1 Montage expérimental	6
2.2 Préliminaire	7
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
3 Glycerine	8
3.1 Rotation de l'angle magique	8
3.2 Temps de contact	10
3.3 Puissance de Hartmann-Hahn	10
4 Graines de salade	14
4.1 Condition liquide	14
4.2 CP/MAS	14
4.3 DEPT	15
4.4 Spectre 2D	16
4.5 Conclusion	16
5 Cellulose	16
5.1 Spectre ^{13}C	16
5.2 Spectre H	17
5.3 Spin-diffusion	17
5.4 Inadequate	19
5.5 Hetcore	20
6 Conclusion	21

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 à B_0 . A cause du moment angulaire de l'atome son moment magnétique tourne autour cette direction avec la fréquence de Larmor $\omega_L = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$, qui est spécifique pour chaque matériel, avec γ le rapport gyromagnétique. Le champ magnétique est donc augmenté au direction de B_0 , mais cette augmentation est à peine mesurable, car B_0 est très grand, 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 nécessaire. Normalement on arrête l'onde quand les spins sont à 90° par rapport à B_0 . Dans cette direction on peut facilement mesurer le champ magnétique M , causé par les moments magnétiques, qui se trouve perpendiculaire à 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 à l'aide d'une bobine, on peut l'y déduire et ensuite le matériel. Pour ne pas déranger la mesure suivant il faut attendre cet temps pour que les moments magnétiques soient dans la même position originale pour ne pas mesurer du bruit.

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 pour une mesure plus précise on a besoin d'un B_0 plus fort et/ou une température de l'échantillon plus basse. Augmenter B_0 est très difficile, alors normalement on essaie de refroidir l'échantillon.

L'atome le plus simple de détecter est l'Hydrogène (H). Cet atome a un moment magnétique très fort, donc il est facile à tourner par l'onde em et son temps de relaxation est assez court ce qui permet de faire des mesures sans un grand retard.

1.2 RMN d'une solution

Avec un dispositif similaire on peut faire un spectre très précis d'une solution à cause de l'isotropie de la solution. Il n'y a pas des défauts causés par des interactions entre les atomes donc on obtient des spectres avec des pics très précis et larges.

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 larges et de faible hauteur, alors une distinction entre les atomes ou plutôt les raies du spectre des différents éléments n'est pas possible. Ce chevauchement est provoqué par le déplacement chimique causé par les électrons des cortèges électroniques des atomes et par les interactions dipolaires. Cette couplage dipolaire entre les atomes provoque en plus une relaxation assez vite, qui est difficile à mesurer. En outre un solide est anisotrope ça veut dire qu'on trouve sous chaque angle un autre ordre des atomes.

Le moment magnétique du ^{13}C est petit, donc on a besoin d'une onde em plus longue pour le basculer par 90° et par conséquence le temps de mesure augmente.

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. Par une onde em de haute puissance les couplages entre H et ^{13}C sont éliminés car l'H est plus sensible que le ^{13}C et on se débarrasse de l'aimantation H d'H. Le découplage est très important pendant le temps de mesure de la relaxation de ^{13}C . On peut aussi appliquer une impulsion de 90° 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 quadrupolaires et l'effet de l'anisotropie du 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 haute entre eux n'est pas nécessairement le vrai signal.

1.4.3 Polarisation croisée

Pour diminuer le temps de mesure on use l'aimantation causée par les moments magnétiques des H pour basculer les moments magnétiques du ^{13}C . Une impulsion de 90° bascule le moment magnétique d'H et après le spin-lock le fixe pour un certain temps. Avec la condition de Hartman-Hahn

$$\omega_C = \omega_H$$

$$\Rightarrow \gamma_C H_C = \gamma_H H_H$$

l'aimantation est transférée. 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}C , comme on voit dans la figure 1. On y va très bien l'augmentation de l'aimantation perpendiculaire de ^{13}C à cause de la condition Hartman-Hahn. Après quelque temps l'H se relaxe et donc l'aimantation de ^{13}C se diminue car moins d'aimantation est transmise et le ^{13}C se relaxe à son tour.

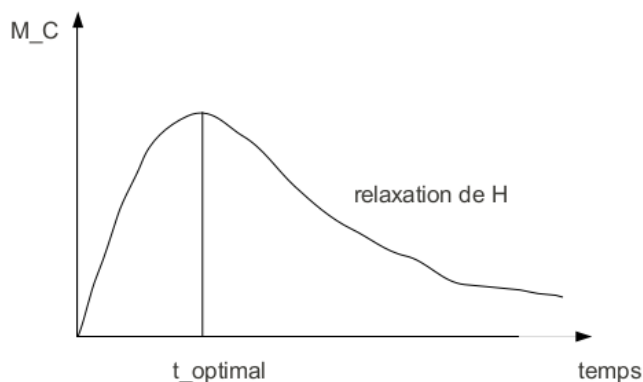


FIGURE 1: Aimantation de ^{13}C en fonction du temps de contact

2 Dispositif expérimental

2.1 Montage expérimental

Nous avons utilisé deux différents dispositifs expérimentaux, leur seule différence est que le deuxième, celui pour les mesures de la cellulose, donne des résultats plus précis car il est plus neuf.

Chacun des dispositifs se consiste d'un électroaimant pour réaliser le champ magnétique extérieur B_0 dans lequel se trouve l'échantillon. L'échantillon est mis, avec peu d'air pour ne pas obtenir du bruit, dans un petit rotateur. Celui est placé dans une bobine, qui se trouve à l'intérieur refroidi du électroaimant. Cette bobine est émetteur et sonde des ondes radios en même temps. Le rotateur se tourne sous l'angle magique. La fréquence de la rotation est choisie directement, la mesure elle-même est dirigée par l'ordinateur, où un logiciel permet de choisir les autres paramètres. Les données sont directement transférées à l'ordinateur pour donner la possibilité d'y faire une transformation Fourier des données pour obtenir le spectre.

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

- L'intérieur est plus froid, donc le RMN est plus précis
- La rotation peut être plus vite à cause d'un rotateur plus petit, alors la structure ressemble plus homogène

2.2 Préliminaire

Pour voir que l'échantillon est bien placé et le dispositif bien calibré, il faut d'abord faire un «wob». Ça veut dire qu'on regarde l'énergie absorbé en fonction de la fréquence. On connaît la fréquence des atomes de l'échantillon, qui on veut mesurer, ici les fréquences du ^{13}C et de l' H . En envoyant la fréquence sur l'échantillon, on observe, que le système absorbe l'énergie, sauf l'énergie qui correspond à la fréquence qu'on veut mesurer.

En ne pas faisant le «wob»avant la mesure, on peut avoir deux problèmes. Premièrement on ne voit rien pendant la mesure, car la réponse, donc la fréquence de la réponse, est absorbé et deuxièmement il y a la possibilité que l'énergie pas absorbée est trop grand et détruit la sonde.

2.3 Influence des paramètres sur la mesure

Les premières mesures, que nous avons fait, avaient pour but de varier les paramètres suivants et voir si la théorie est vraie.

2.3.1 Nombre de scans

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

2.3.2 Fréquence de la rotation

Si la fréquence est trop petit, on devait obtenir des bandes rotanionelles dans le spectre du distance égale à la fréquence de la rotation. En plus le signal vraie se diminue à cause du nombre de raies plus grand.

2.3.3 Temps de contact

Comme on a vu dans la figure 1, il y a une temps de contact optimale. Une temps de contact plus long ou plus court donne des signaux plus petits.

2.3.4 Puissance des signaux

En changeant la puissance des signaux on change les conditions Hartman-Hahn. Donc l'aimantation des ^{13}C est moins grand autour de la puissance optimale.

3 Glycerine

Nous avons fait ces expériences pour vérifier les différents aspects présentés pour obtenir le meilleur spectre. La valeur de départ était déjà la meilleure pour chaque des paramètres. En les changeant nous avons les vérifier.

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.

Interprétation On voit bien dans les spectres de la figure 2 à la p. 9 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 détectés, 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 C_1 et C_2 . Dans le deuxième spectre on voit déjà plusieurs autres pics, les bandes rotationnelles. La distance entre le signal vraie 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 Nous avons vu que les artefacts causés par le déplacement chimique du solide avec la rotation de l'angle magique. En plus une rotation trop lente donne des artefacts, les bandes rotationnelles, et diminue le signal vraie.

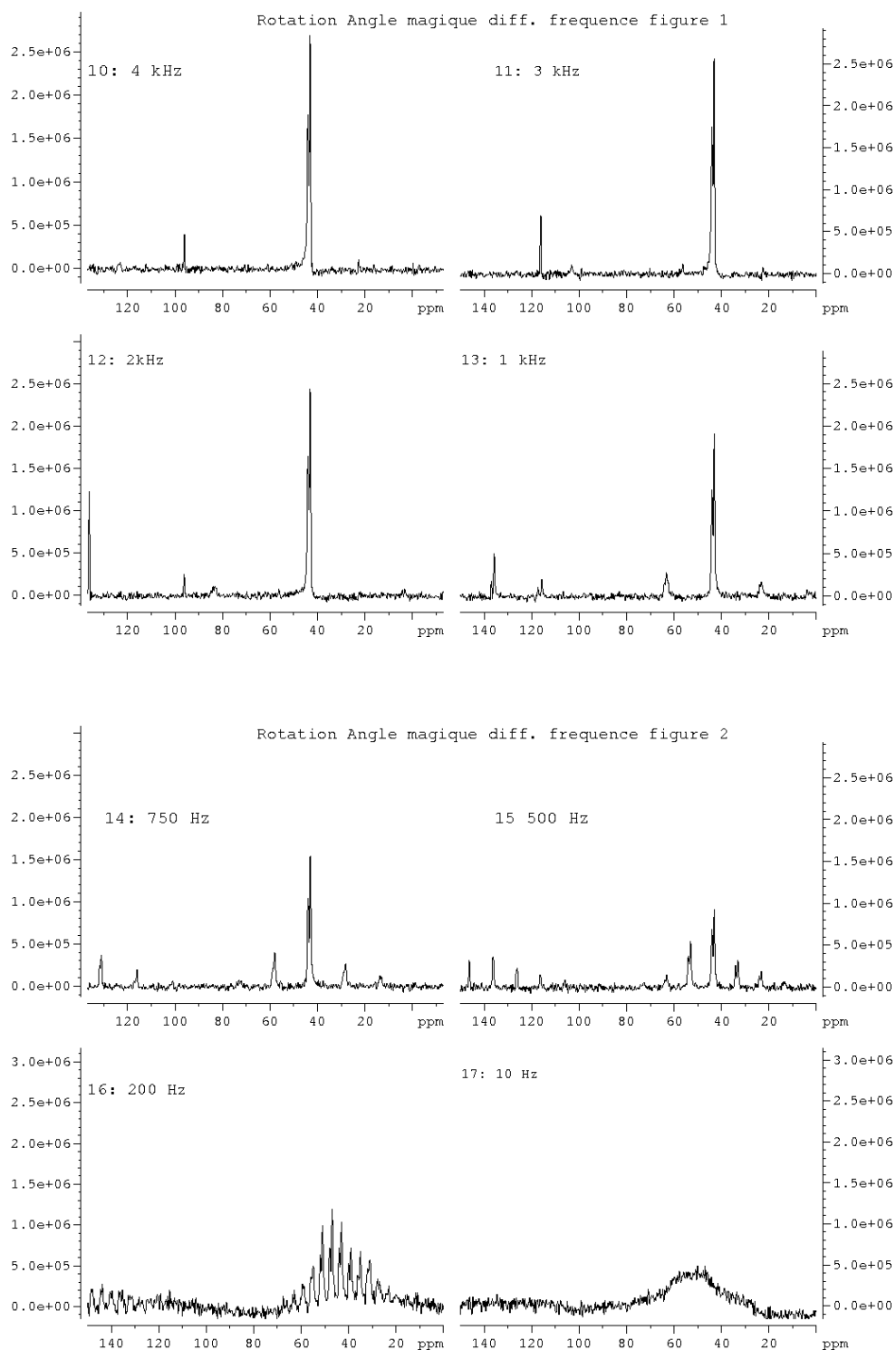


FIGURE 2: Les spectres pour les différents fréquences

3.2 Temps de contact

Le temps de contact c'est le temps pendant laquelle on transfère l'aimantation de 90° des atomes d'H aux atomes de C. Nous avons mesurer 10 différents temps de contact.

Interprétation Nous avons retrouvé le temps de contact optimal 2 ns. En plus nous avons retrouvé la forme attendue de la variation du temps de contact. Le grandeur du signal est proportionnel à l'aimantation transféré. L'aimantation M transféré augmente ensuite très vite en augmentant le temps du contact, après un certain temps M se diminue peu à peu à cause de la relaxation.

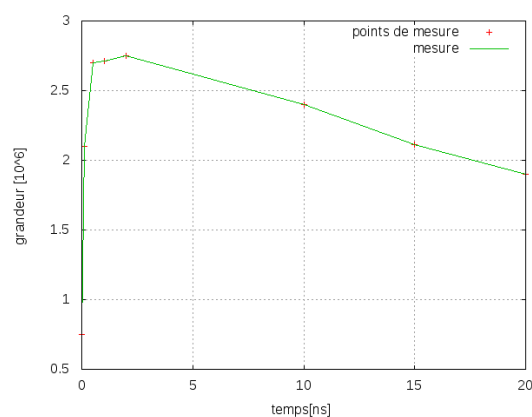


FIGURE 3: Grandeur des raies en fonction du temps de contact

Les spectres sont présentés dans la figure 4 à la page ??.

Conclusion Nous avons vu que le temps de contact est important pour obtenir un signal grand. La relation entre le temps de contact et le transfert de l'aimantation est vérifiée. Nous avons pas suffisamment de points de mesure après le temps idéal pour vérifier que le signal se diminue avec le temps de relaxation d'H.

3.3 Puissance de Hartmann-Hahn

TODO Erklärung

Interprétation

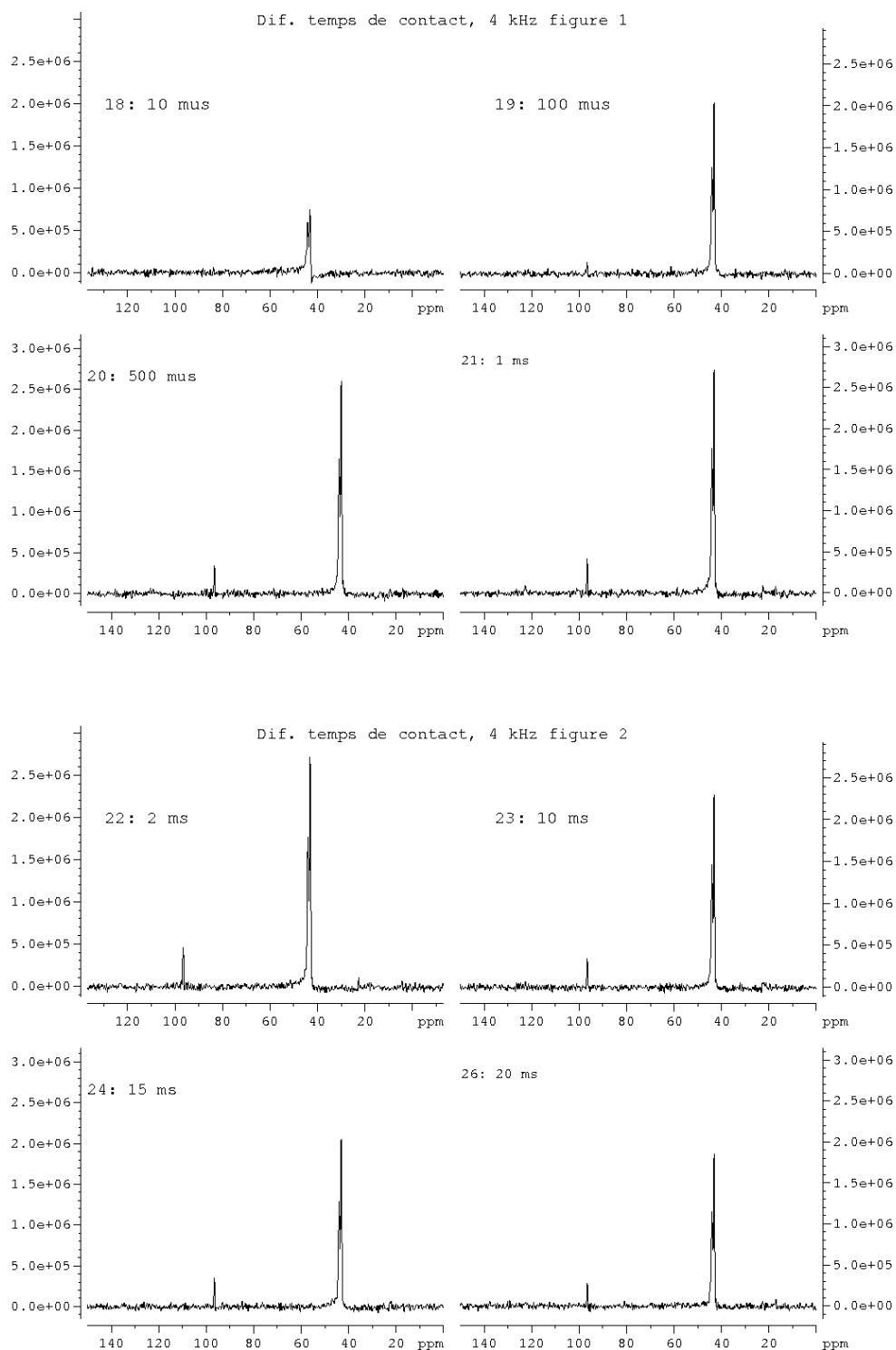
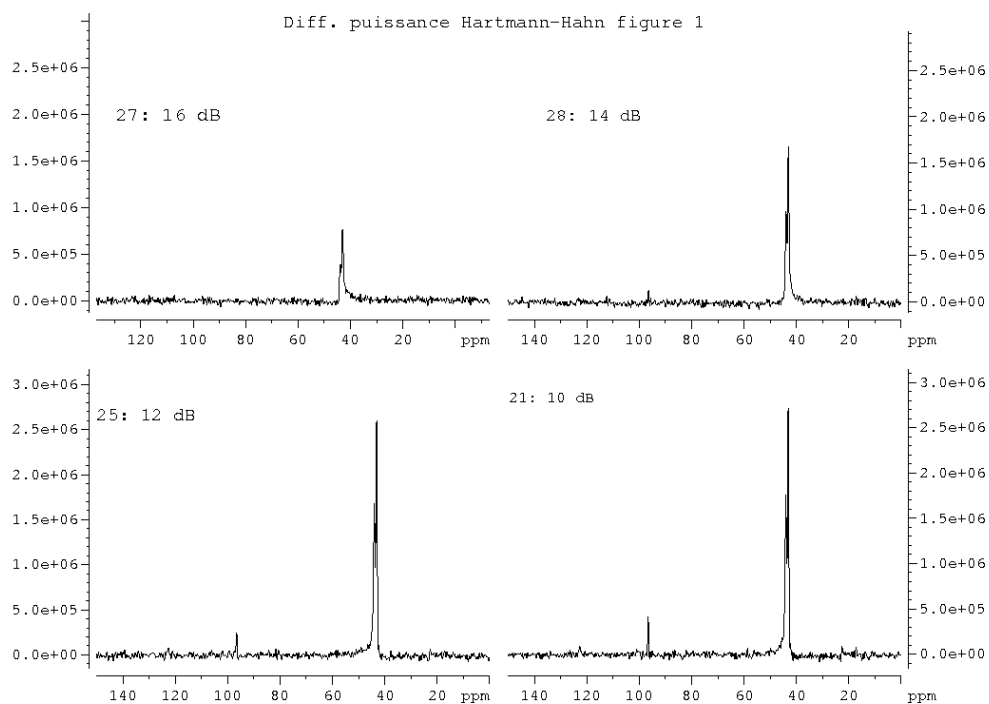


FIGURE 4: Les spectres pour les différents temps de contact



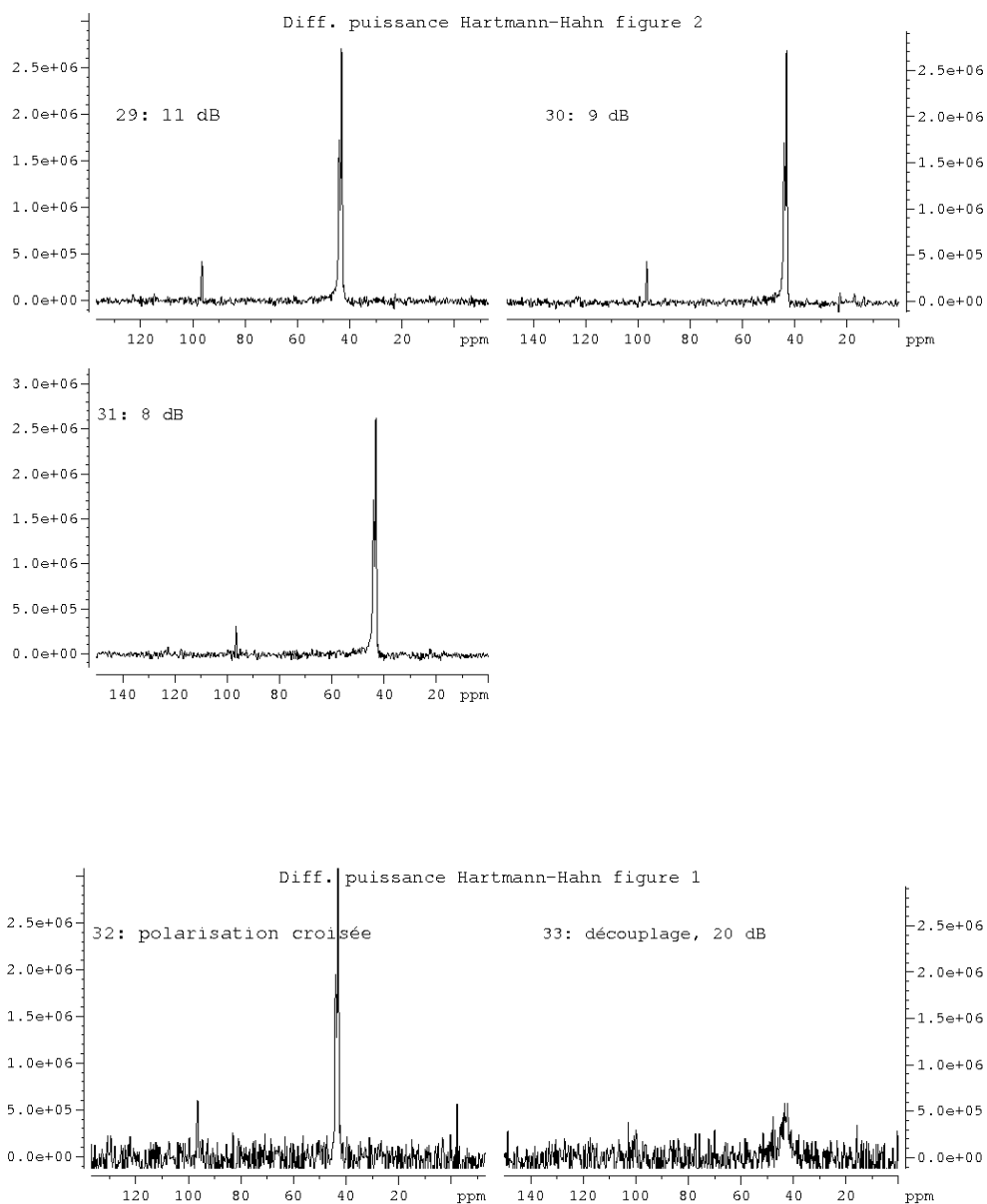


FIGURE 5: Les spectres pour les différents puissances

Conclusion

4 Graines de salade

Maintenant nous faisons des spectres des graines de salade. C'est particulièrement intéressant, parce qu'il y a une phase liquide et une phase solide dans les graines. On obtient donc des spectres différents pour l'expérience sous condition liquide et pour celui sous conditions adaptées aux échantillons solides.

4.1 Condition liquide

L'expérience à condition liquide montre le spectre suivant :

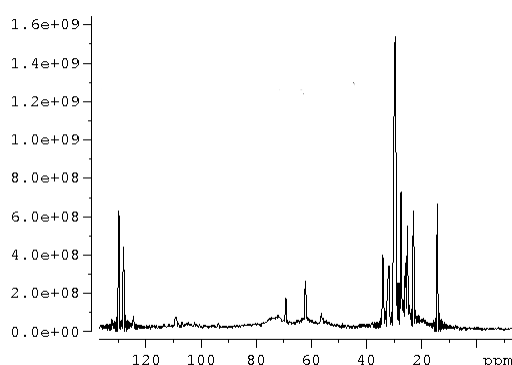


FIGURE 6: graine de salade : condition liquide

La phase liquide se compose principalement des lipides et peut-être aussi de l'eau.

4.2 CP/MAS

Pour obtenir un bon spectre d'un échantillon solide il faut, comme expliqué avant, appliquer quelques conditions spéciales. D'abord nous avons appliqué les conditions CP/MAS ça veut dire avec la polarisation croisée et la rotation de l'angle magique. La séquence de impulsions et le résultat sont donnés ci-dessous.

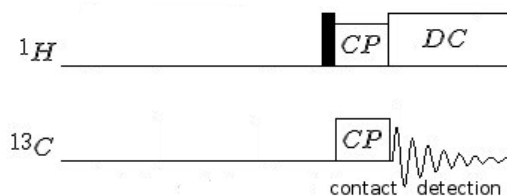


FIGURE 7: Séquence de la réalisation de ^{13}C - ^{13}C dipolaire couplage dans des conditions CP/MAS

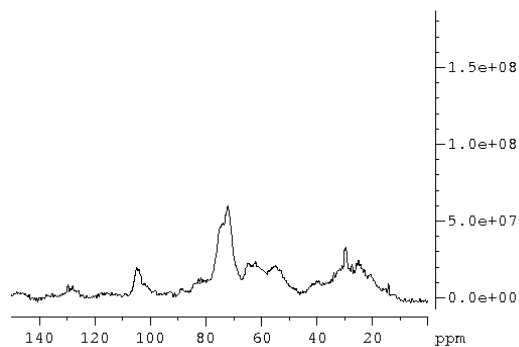


FIGURE 8: Graines de salade : CP/MAS

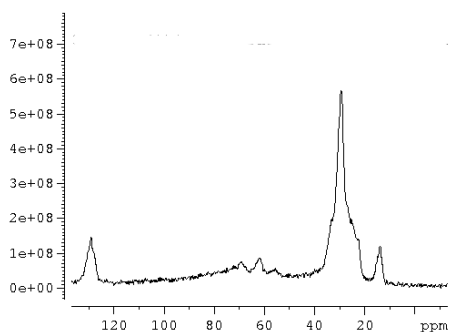


FIGURE 9: Graines de salade : sans rotation de l'angle magique

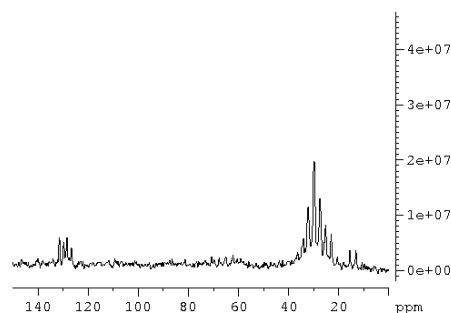


FIGURE 10: Graines de salade : sans découplage

4.3 DEPT

Dans l'expérience DEPT on transfère la polarisation des protons liés directement à un carbone dans ce-lui. Avec ça on peut distinguer entre des carbones avec 1,2,3 ou 4 protons directement liés, c'est-à-dire on va voir les groupes $\text{C}-\text{H}_3$, $\text{C}-\text{H}_2$ et $\text{C}-\text{H}_1$. Pour arriver à ça, on utilise la séquence suivante, l'aspect le plus important c'est flip angle. Nous avons réalisé une mesure 2D avec DEPT.

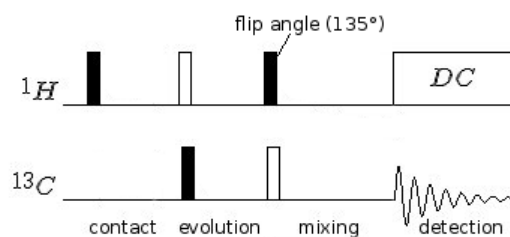


FIGURE 11: sequence DEPT

4.4 Spectre 2D

On peut aussi appliquer cette technique à 2D (la technique 2D sera expliquée ci-dessous), le C–H₁ va faire deux pics, le C–H₂ trois pics, mais versé à le bas, C–H₃ va faire quatre pics.

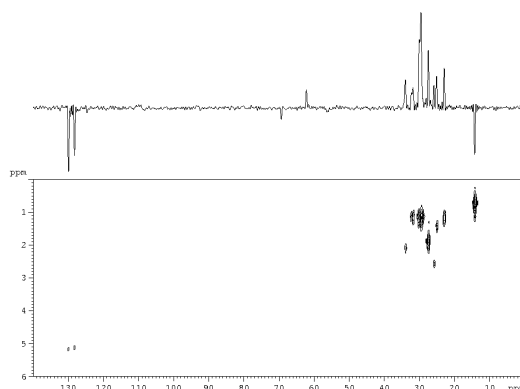


FIGURE 12: DEPT 2D

4.5 Conclusion

TODO was sieht man daran?

5 Cellulose

5.1 Spectre ¹³C

Une première idée pour comprendre la structure de la cellulose, c'est de faire un spectre 1D du carbone. On trouve qu'on peut distinguer le C₁ et le C₆, mais pas les

autres carbones qui sont présentés par les pics en centre. Nous avons utilisé les méthodes suivantes pour améliorer notre résultat.

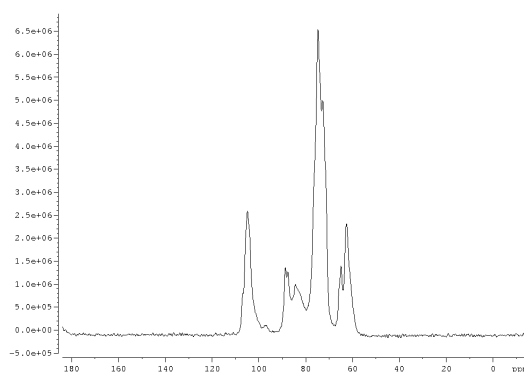


FIGURE 13: Spectre du ^{13}C

5.2 Spectre H

Puis nous avons fait un spectre de l'H. On observe juste un vrai pic qui est une superposition des pics différents de l'H, mais encore des bandes rotationnelles aux multiples de la fréquence de la rotation. Le pic très fort correspond à l'eau, une liquide, dans l'échantillon.

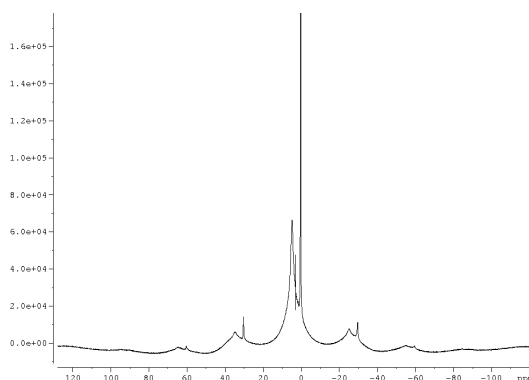


FIGURE 14: Spectre d'H avec des artefacts

5.3 Spin-diffusion

Comme montré ci-dessus les spectres 1D ne proposent pas toujours une bonne définition des pics. Pour améliorer la distinction tout de même, on ajoute une autre

dimension. La deuxième dimension découle d'un temps virtuel t_1 , l'attente après le spin était transféré entre les protons et carbones. Ceux-ci sont découplés, mais le moment magnétique du carbon se tourne avec le fréquence Lamor. Parce que le détecteur enregistre seulement la part du moment magnétique dans une direction particulière l'amplitude de l'aimantation est modulée sinusoïdale. Après on laisse commuter l'aimantation des carbones et finalement on détecte le signal. Au bout du compte il faut faire une deuxième transformation Fourier pour reobtenir le temps t_1 codé dans l'amplitude du signal.

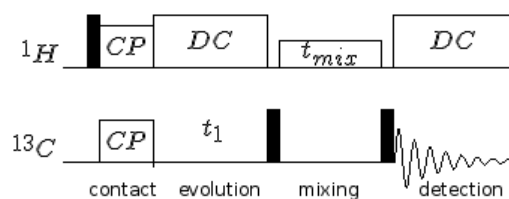


FIGURE 15: Séquence de réalisation de 2D - ^{13}C - ^{13}C dipolaire couplage experiment

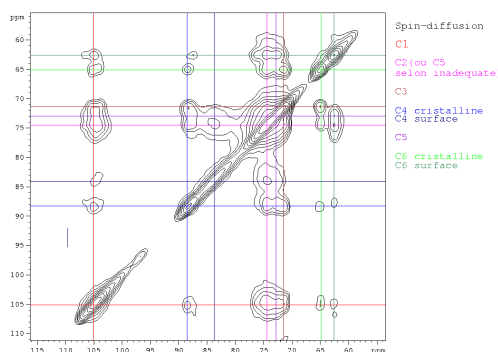


FIGURE 16: Proton driven spin-diffusion : ^{13}C - ^{13}C dipolaire couplage experiment

Dans le spectre ^{13}C en 1D figure 13 nous avons vu les différents pics du carbone dans le cellulose. Il y avait un pic à gauche, le C_1 , et un pic à droite, le C_6 , mais on ne peut pas distinguer les pics en centre. A cause de cela nous avons fait une mesure en deux dimensions pour identifier les autres pics. Les pics en diagonale sont les C et les petits crosspeaks à côté de la diagonale montrent les interactions avec les C proches à cause de l'interaction dipolaire. Premièrement nous savons que le premier pic en diagonal chez 105 ppm est le C_1 et le dernier pic en diagonal chez 62,5 ppm est le C_6 . Alors nous avons fait des traits horizontaux et verticaux entre les deux pics pour voir mieux avec quels ils interagissent et pour chaque C que nous avons défini, nous

avons fait de nouveau les traits. Nous savons de [1] qu'il y a un C_6 cristalline et un C_6 surface pour le C_6 et à cause de cela nous pouvons dire que C_6 surface est chez 22,5 ppm et le C_6 cristalline est chez 65 ppm. A la prochaine on doit voir avec quels autres carbons le C_6 et le C_1 interagissent selon le spectre. Pour le C_1 on trouve 5 crosspeak et on a une très grande crosspeak qui est probablement l'interaction avec C_5 et C_2 parce que ces deux sont les plus proches. Il faut que ces réflexions soient fait pour chaque pic en diagonal. En plus nous avons aussi fait la mesure «Inadequate» et avec ce mesure nous pouvons dire un après l'autre quels sont les C en diagonal.

5.4 Inadequate

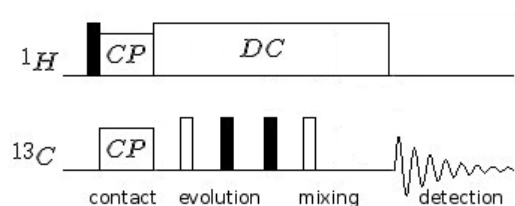
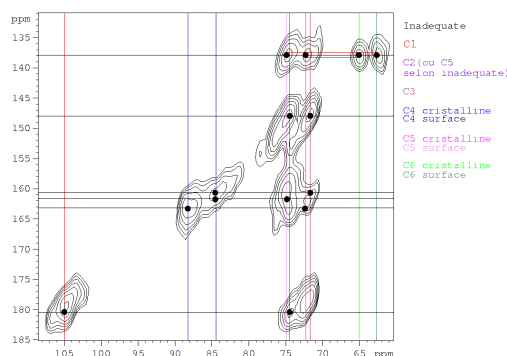


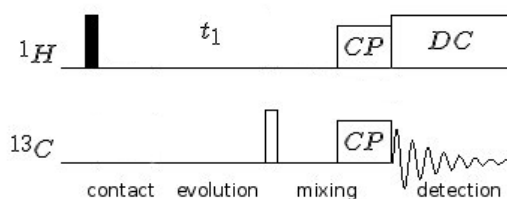
FIGURE 17: Séquence de réalisation de ^{13}C - ^{13}C J-couplage experiment

Chez la mesure Inadequate nous n'avons pas l'interaction dipolaire mais le J couplage. C'est à dire que les crosspeaks qu'on peut voir sont des interactions entre deux C qui ont une relation directe. Alors le C_1 a seulement une large crosspeak, mais le C_1 a deux relations directes, une relation avec C_2 et une autre relation avec C_5 . Nous avons cette information de la structure de cellulose [1]. Nous ne sommes pas vraiment sûre si la position 74,5 ppm correspond à C_5 ou C_2 . On sait que le C_6 a seulement une relation directe avec le C_5 alors on peut dire que le C_5 surface est environ 72,1 ppm et le C_5 cristalline est environ 74,9 ppm. On peut voir que le C_5 cristalline et le C_2 sont très proches alors il est très difficile de différencier entre les deux. Nous avons comparé la mesure Inadequate avec la mesure spin diffusion et nous avons trouvé les autres C.

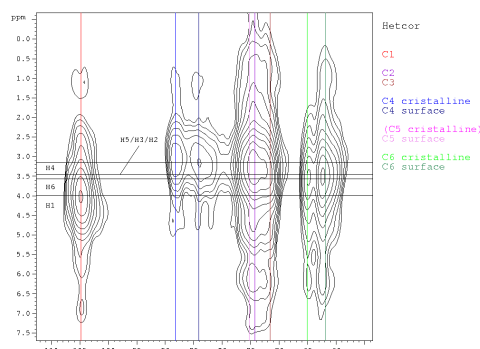
FIGURE 18: 2D-INADEQUATE : ^{13}C - ^{13}C J-couplage

5.5 Hetcore

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

FIGURE 19: sequence de réalisation de ^1H - ^{13}C couplage transfert experiment

Maintenant nous savons où sont les différents C. En plus nous voulons savoir où les H sont exactement parce que avec la mesure en 1 dimension nous n'avons reçu qu'un très large pic pour les H. A cause de cela nous avons aussi fait une mesure avec un couplage H-C en 2 dimensions. Nous avons tracé des traits verticaux entre les positions des différents pics et aussi des traits horizontaux par des pics communs des différents C. On peut dire que le plus grand pic à la position de C_1 est le H_1 et parce qu'il y a aussi deux grands pics au C_6 surface et au C_6 cristalline on peut dire que c'est le H_6 . Nous pouvons voir deux différents pics au C_4 cristalline et au C_4 surface donc nous pouvons dire que c'est le H_4 , mais au C_2 , au C_3 et au C_5 , il y a seulement un grand pic et à cause de cela nous ne pouvons pas dire exactement où sont le H_2 , H_3 et le H_5 .

FIGURE 20: 2D-HETCOR : H - ^{13}C couplage

6 Conclusion

Références

- [1] wer wars wer wars. einfuegen. Technical report, CEA Grenoble, eintragen.

Table des figures

1	Aimantation de ^{13}C en fonction du temps de contact	6
2	Les spectres pour les différents fréquences	9
3	Grandeur des raies en fonction du temps de contact	10
4	Les spectres pour les différents temps de contact	11
5	Les spectres pour les différents puissances	13
6	graine de salade : condition liquide	14
7	Séquence de la réalisation de ^{13}C - ^{13}C dipolaire couplage dans des conditions CP/MAS	14
8	Graines de salade : CP/MAS	15
9	Graines de salade : sans rotation de l'angle magique	15
10	Graines de salade : sans découplage	15
11	sequence DEPT	16
12	DEPT 2D	16
13	Spectre du ^{13}C	17
14	Spectre d'H avec des artefacts	17
15	Séquence de réalisation de 2D - ^{13}C - ^{13}C dipolaire couplage experiment	18

16	Proton driven spin-diffusion : ^{13}C - ^{13}C dipolaire couplage experiment	18
17	Séquence de réalisation de ^{13}C - ^{13}C J-couplage experiment	19
18	2D-INADEQUATE : ^{13}C - ^{13}C J-couplage	20
19	sequence de réalisation de ^1H - ^{13}C couplage transfert experiment . . .	20
20	2D-HETCOR : H - ^{13}C couplage	21