

2. Polarisation croisée et rotation à l'angle magique

Polarisation croisée

Rotation à l'angle magique

Diffusion de spin

Références

E.O. Stejskal & J.D. Memory, *High Resolution NMR in the Solid State*, Oxford University Press, 1994

K. Schmidt-Rohr & H.W. Spiess, *Multidimensional Solid State NMR and Polymers*, Academic Press, Toronto, 1994

C.A. Fyfe, *Solid State NMR for Chemists*, C.F.C. Press, Guelph, 1983

J.L. Koenig, *Spectroscopy of Polymers*, American Chemical Society, Washington D.C., 1992

H. Günther, *La spectroscopie de RMN*, Masson, Paris, 1993

F.A. Bovey & L.W. Jelinski, *Nuclear Magnetic Resonance*, in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 10, p. 245, Wiley, N.Y., 1986

Annual Reports on NMR Spectroscopy, Academic Press.

H. Saito & I. Ando, **21**, 209 (1989)

K. Takegoshi, **30**, 97 (1995)

C. Ye, S. Ding & J. Zhou, **33**, 37 (1997)

F.P. Miknis, **33**, 207 (1997)

Progress in NMR Spectroscopy, Pergamon Press

Angew. Chem. Int. Engl., VCH Publishers, Weinheim.

R. Voelkel, **27**, 1468 (1988)

B. Blümich & H.W. Spiess, **27**, 1655 (1988)

Pourquoi la RMN à l'état solide ?

- Étudier la structure à l'état solide, très importante pour les applications des matériaux
- Caractériser les matériaux insolubles, polymères insolubles et réticulés ainsi que d'autres matériaux organiques/inorganiques insolubles

RMN à l'état solide

Signaux larges (ex. ^2H , ^{31}P)

Haute résolution

- a) Découplage dipolaire de haute puissance pour éliminer les interactions dipolaires et scalaires
- b) Rotation à l'angle magique (MAS). Anisotropie de déplacement chimique
- c) Polarisation croisée (CP) pour augmenter la sensibilité de noyaux rares

Spectroscopie RMN dans l'étude des polymères

Polarisation croisée

- Découplage dipolaire
- Transfert de polarisation
- Spin-lock et temps de contact

Rotation à l'angle magique

- Angle magique
- Vitesse de rotation
- Angle variable
- Double rotation

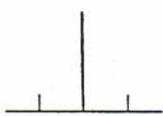
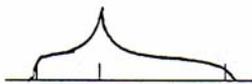
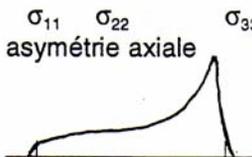
Divers sujets

- Spin-diffusion
- $T_{1\rho}$
- RMN 2D WISE, etc.
- Température variable
- Multi-noyaux

Applications

Interactions de spin nucléaire ^{13}C

Champ magnétique à 4,7T (50,3 MHz pour ^{13}C)

$H_{\text{total}} =$	$H_{\text{Zeeman}} +$	$H_{\text{dipolaire}} +$	$H_{\text{scalaire}} +$	H_{CSA}
Solution	50 MHz	0	~200 Hz 	isotrope 
État Solide	50 MHz	~50 kHz 	~200 Hz 	anisotrope spectre de poudre (jusqu'à 200 ppm)  σ_{11} σ_{22} σ_{33} asymétrie axiale  $\sigma_{11}=\sigma_{\perp}$ $\sigma_{22}=\sigma_{33}=\sigma_{\perp}$ symétrie axiale
Technique RMN utilisée		Découplage dipolaire haute puissance	Découplage dipolaire	rotation à l'angle magique

Découplage dipolaire

Un champ magnétique effectif pour un spin :

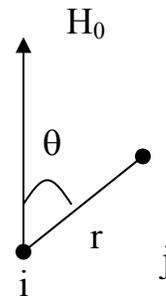
$$H_{eff} = H_0 + H_{loc}$$

H_0 : Champ magnétique appliqué

H_{loc} : Champ magnétique local à cause de couplages (interaction dipolaire ou scalaire). Il dépend de la position relative des spins et de l'orientation des spins par rapport au champ magnétique appliqué

$$H_{loc} \propto \frac{\mu}{r_{ij}^3} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

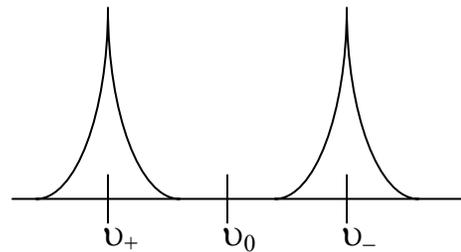
μ : moment magnétique



Pour un couplage $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$

$$\Delta \nu_{CH} = \frac{\gamma_C}{\pi} \text{ (Hz)}$$

$$\Delta \nu_{CH} = \frac{\gamma_C}{\pi} \left(\frac{\mu_Z^H}{r_{CH}^3} \right) (1 - 3 \cos^2 \theta)$$



μ_Z^H : composante Z de dipole de ^1H

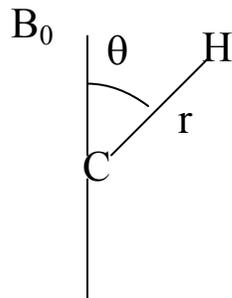
Scalaire : couplage des niveaux énergétiques de C-H. Peut être éliminé par découplage de basse puissance.

Dipolaire : élimination par découplage de haute puissance ($> 43 \text{ kHz}$

($\Delta \nu_{CH}$))

Couplage dipolaire

Direct : X-¹H (J = 125 – 250 Hz)



$$B_{loc} = \pm \frac{h}{4\pi} \gamma_H \frac{3 \cos^2 \theta_{C-H} - 1}{r_{C-H}^3}$$

Indirect : ¹H-X-¹H (J = -20 à 20 Hz)

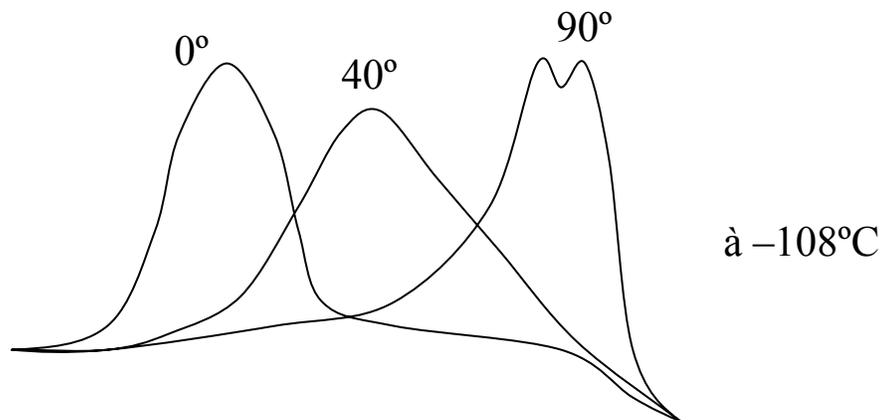
Règle de n+1

Intensités : Triangle de Pascal

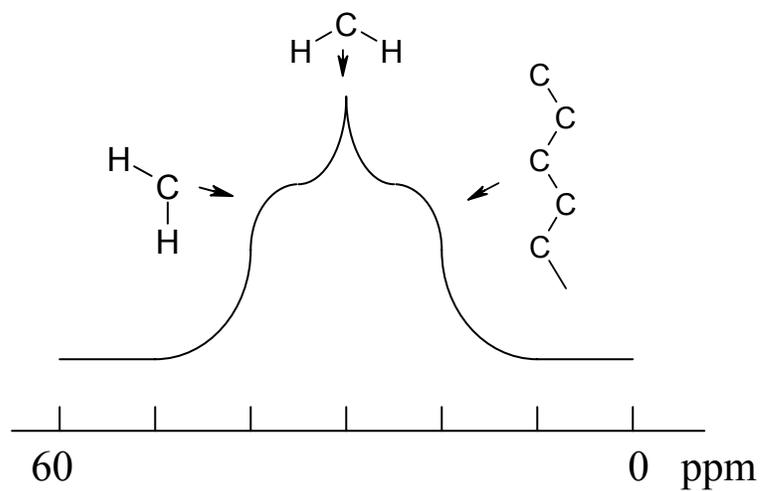
L'angle magique

Pour que $B_{loc} = 0$, il faut que $3 \cos^2 \theta - 1 = 0$

Donc, $\theta = 54,7^\circ$ (54°44')

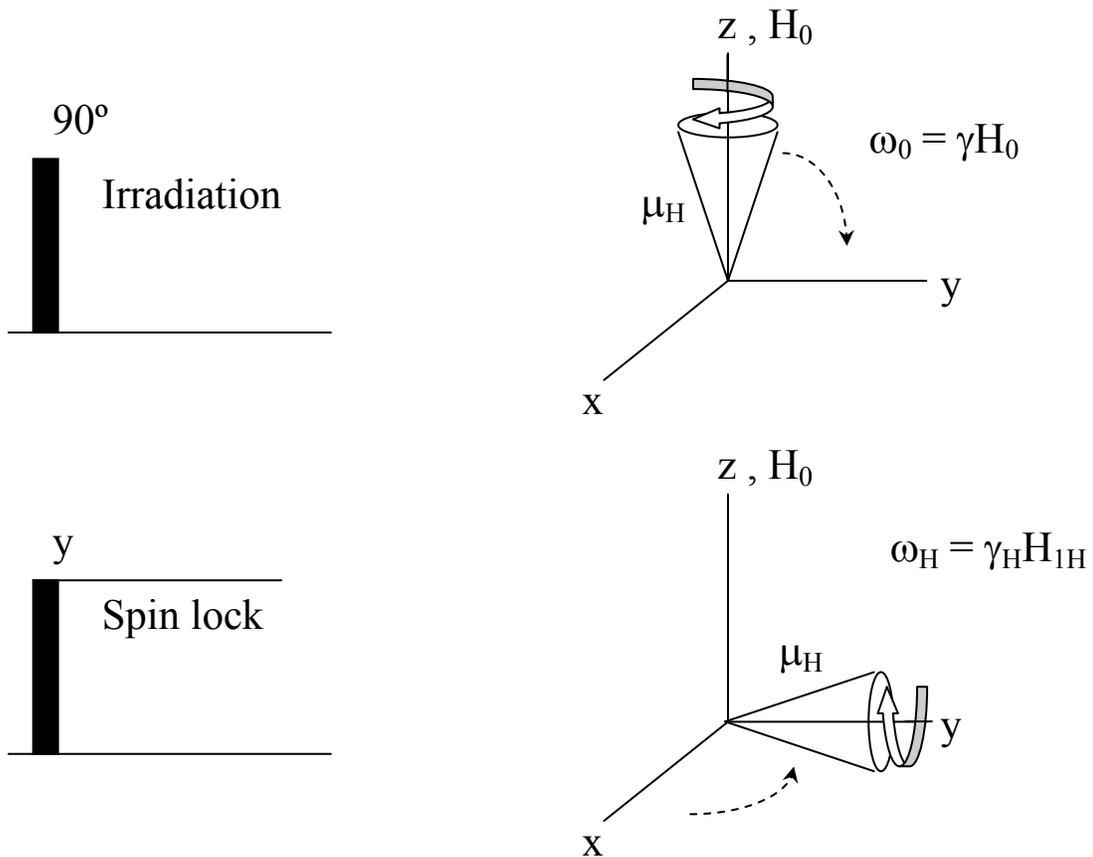


Spectre ^{19}F , Fibras orientadas de PTFE
Angles : Direcciones entre las fibras y el campo magnético



Spectre ^{13}C du PE cristallin avec découplage dipolaire

Découplage hétéronucléaire : Spin-lock $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$



- 1- Application de l'impulsion de 90°
- 2- Changement de phase du champ r.f. par $\pi/2$

Garder toujours irradiation (spin-lock)

La composante z du moment magnétique μ_H a une moyenne $\langle \mu_z^H \rangle = 0$ pour les spins ^{13}C

Le découplage dipolaire est éliminé.

Découplage homo nucléaire : $^1\text{H}-^1\text{H} \sim 2\text{-kHz}$ (rotation à l'angle magique pas si rapide)

Multi-impulsions

Modulation des états de spin

Peut réduire la largeur de 10^4 à 10^2 Hz

Ex. WAHAHA

$P_{-y} - \tau - P_{-x} - 2\tau - P_x - \tau - P_y - 2\tau - P_{-y}$

Temps de cycle 6τ

Conditions : Garder les impulsions et les délais court.

Anisotropie de déplacement chimique (CSA)

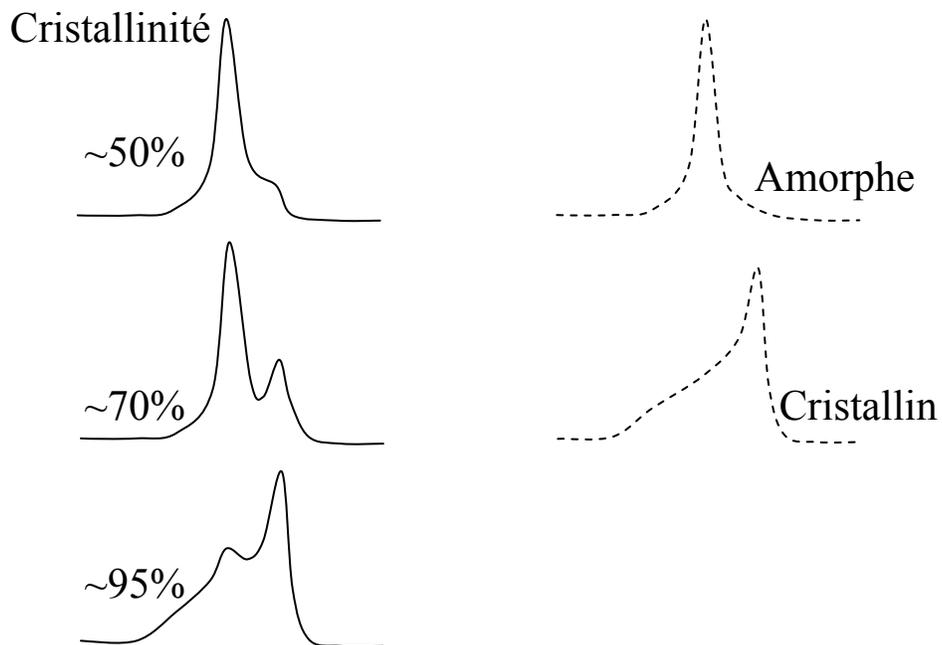
$$H_{loc} = \sigma H_0$$

σ : Tenseur CSA

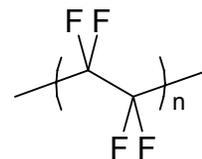
Différence : Comparer avec un noyau nu

Signaux Large: Utile dans l'étude des polymères

- Dépendance angulaire du « chemical shift shielding »
 - Fibres polymères étirées
 - Mono-cristaux
 - Orientation des molécules dans les cristaux liquides
- Analyse de spectres de poudre
 - Mouvements moléculaires
 - Cristallinité des polymères



^{19}F spectres du PTFE



Rotation à l'angle magique

Éliminer toutes les interactions magnétiques qui dépendent de $(3\cos^2\theta - 1)$

$$3\cos^2\theta - 1 = 0 \rightarrow \theta = 54,7^\circ \text{ ou } 54,74^\circ$$

- interactions dipolaires
- anisotropie de déplacement chimique
- interactions quadrupolaires

Vitesse de rotation doit être suffisamment grande pour éliminer les interactions

Ex. Champ dipolaire homonucléaire pour $^1\text{H} \sim 20 \text{ kHz}$.

Théoriquement, il peut être éliminé par MAS

Vitesse de rotation n'est pas encore assez grande

On utilise actuellement « multi pulses »

Pour ^{13}C , c'est possible!

Interactions dipolaire homonucléaire $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ est faible à cause de la distance entre les noyaux ^{13}C (abondance naturelle)

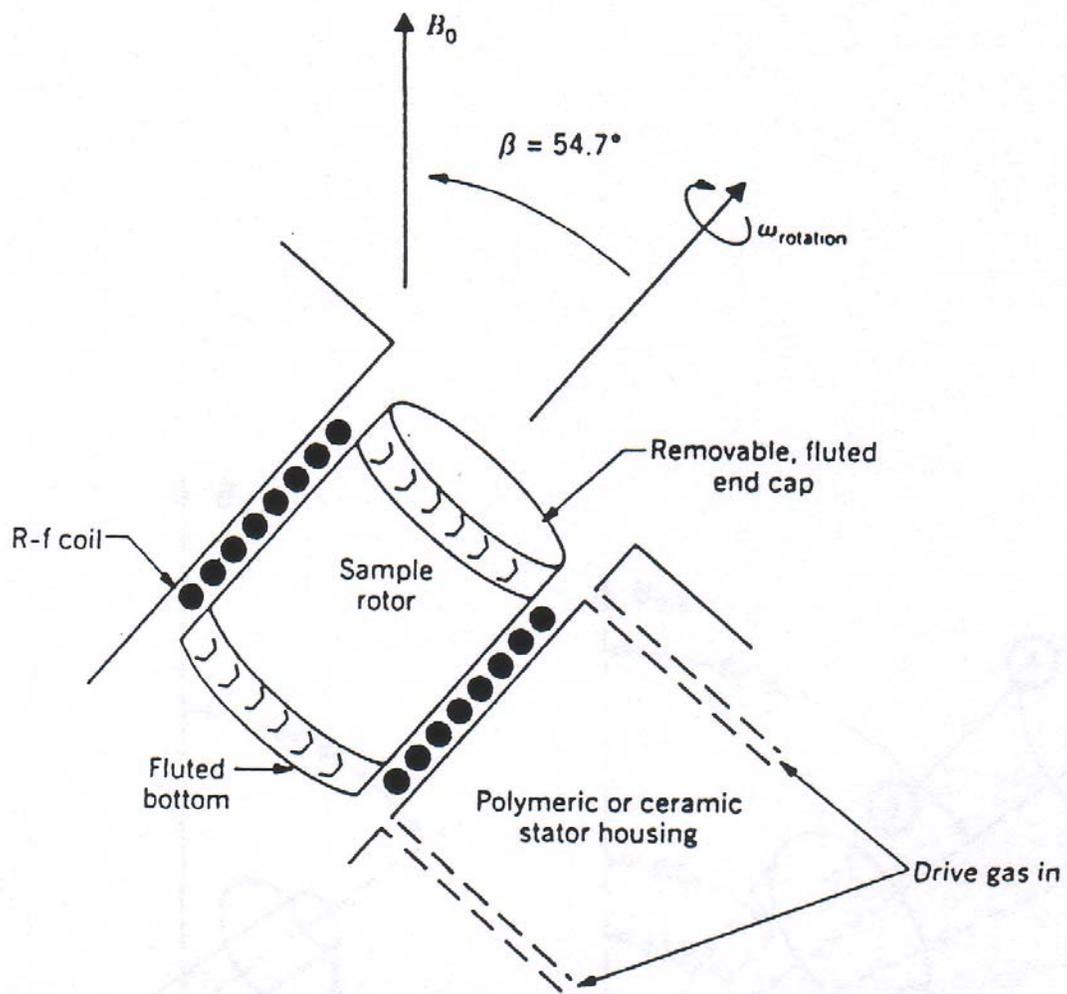
MAS lent : $V_{\text{Rotation}} < \text{CSA}$

On peut observer des bandes de rotation (spinning sidebands) espacées par les multiples de la fréquence de rotation.

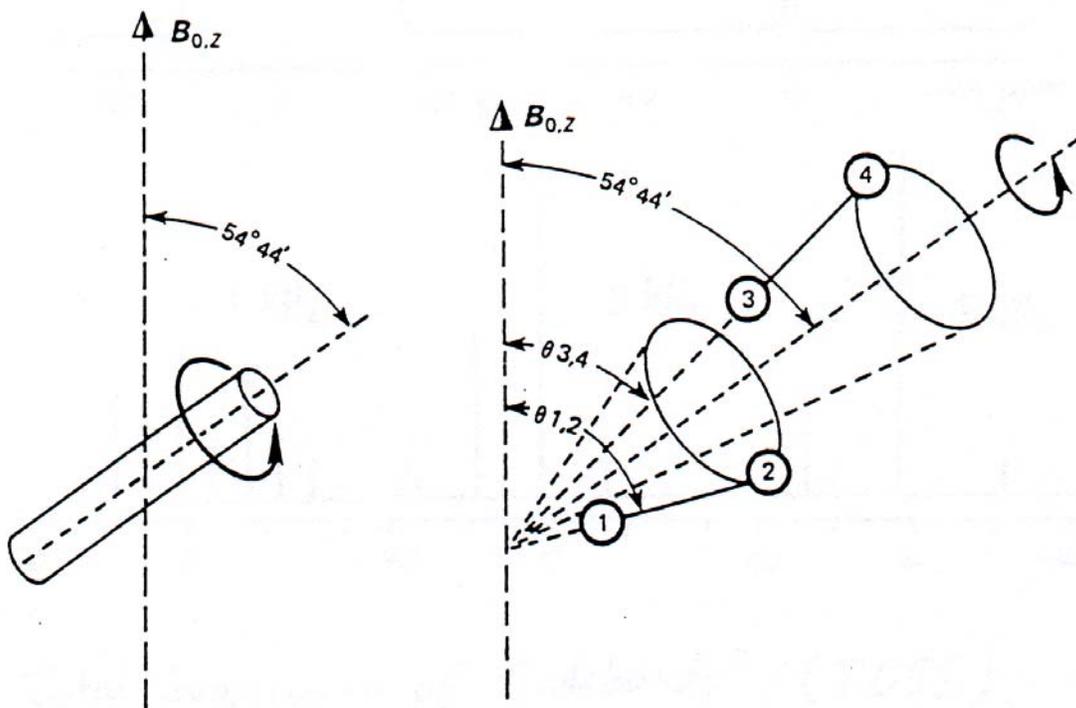
→ Étude des signaux larges

→ Difficile pour des systèmes complexes (overlapping)

Rotation à l'angle magique (Magic Angle Spinning)



Rotor: Sample container;
Stator: Housing.

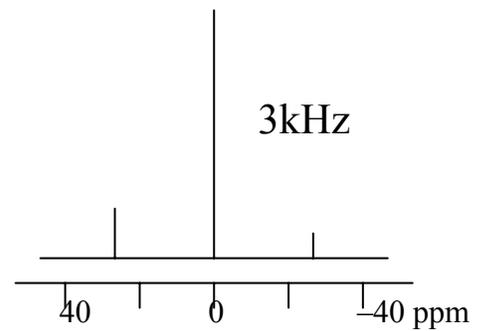
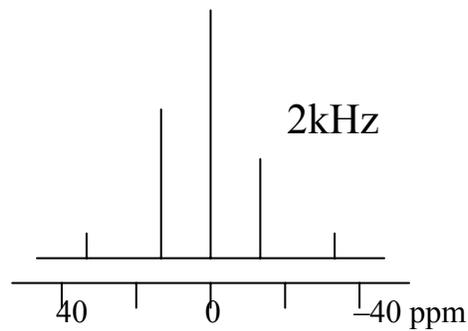
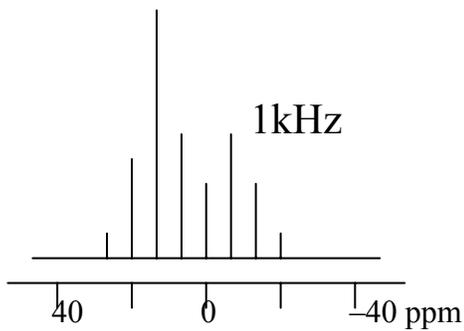
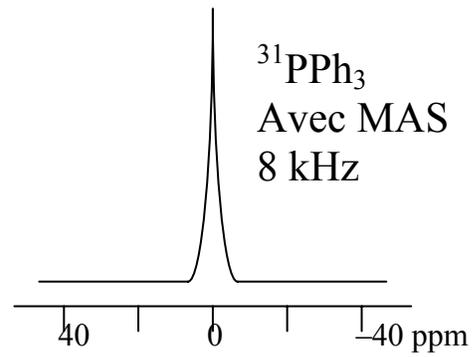
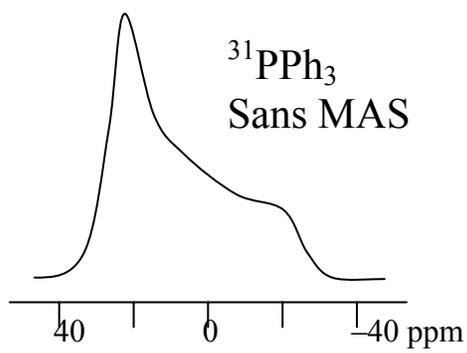


La rotation à l'angle magique donne une orientation moyenne des vecteurs internucléaires pour un angle de spin donné

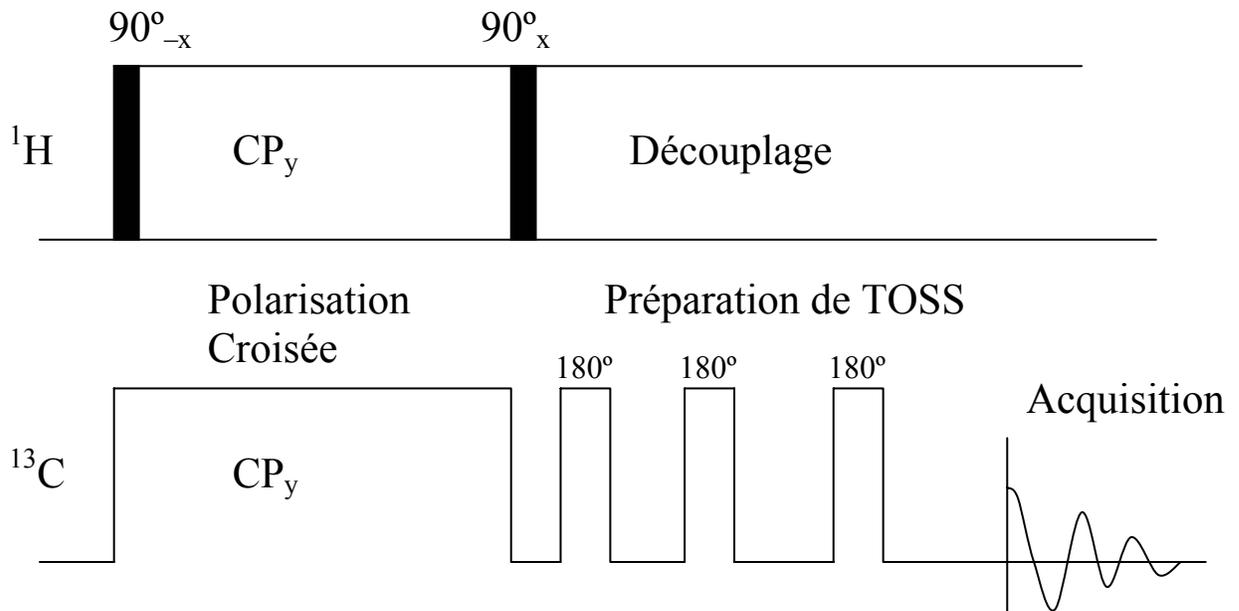
« Spinning Sidebands »

Avec ces bandes, l'attribution des signaux devient difficile.

Distance entre les bandes change avec la vitesse de rotation



« Total suppression of Sidebands » (TOSS)



Stejskal & Memory, Chap. IV.

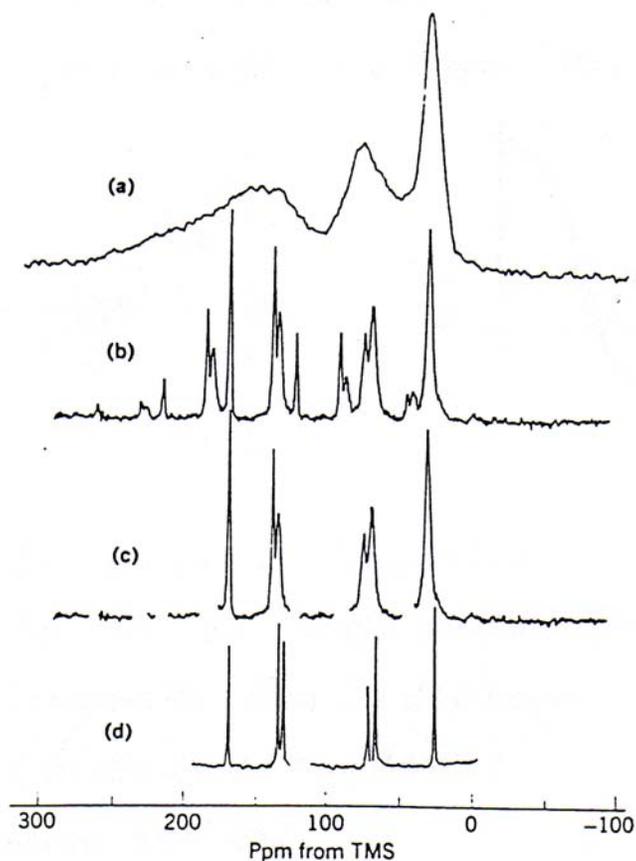
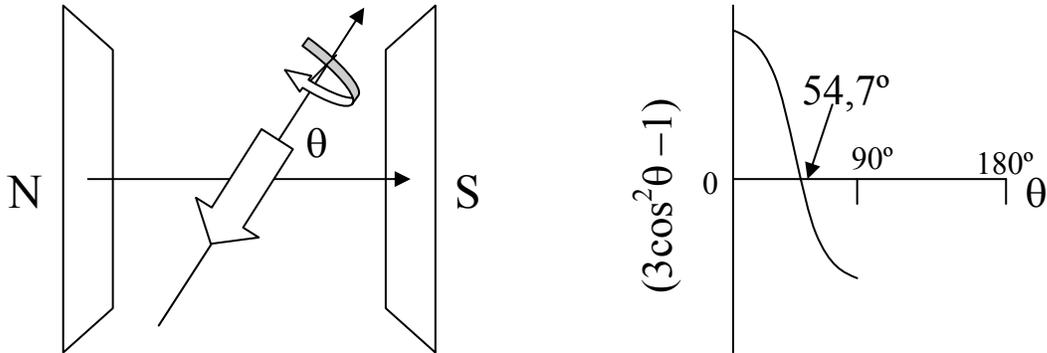


Fig. 14. ^{13}C Nmr spectra (50.3 MHz) of a Hytel copolyester (17): (a) static powder pattern of the solid polymer obtained by cross-polarization and dipolar decoupling; (b) spectrum obtained with magic-angle spinning (mas) at 2.3 kHz (contains sidebands); (c) spectrum in which sidebands have been removed; and (d) solution-state nmr spectrum of the same polymer. Courtesy of the American Chemical Society.

Bovey & Jelinski, NMR, 1986

Angle magique : très critique

Erreur de $1^\circ \rightarrow$ Élargissement de 1,02 ppm pour un CSA de 200 ppm (très commun pour ^{13}C)



Pour des cristaux et des échantillons orientés, la déviation de l'angle magique peut induire des changements dans le déplacement chimique (dépendance angulaire)

Polarisation croisée

Faible sensibilité du ^{13}C

- faible abondance naturelle
- faible γ
- long T_1

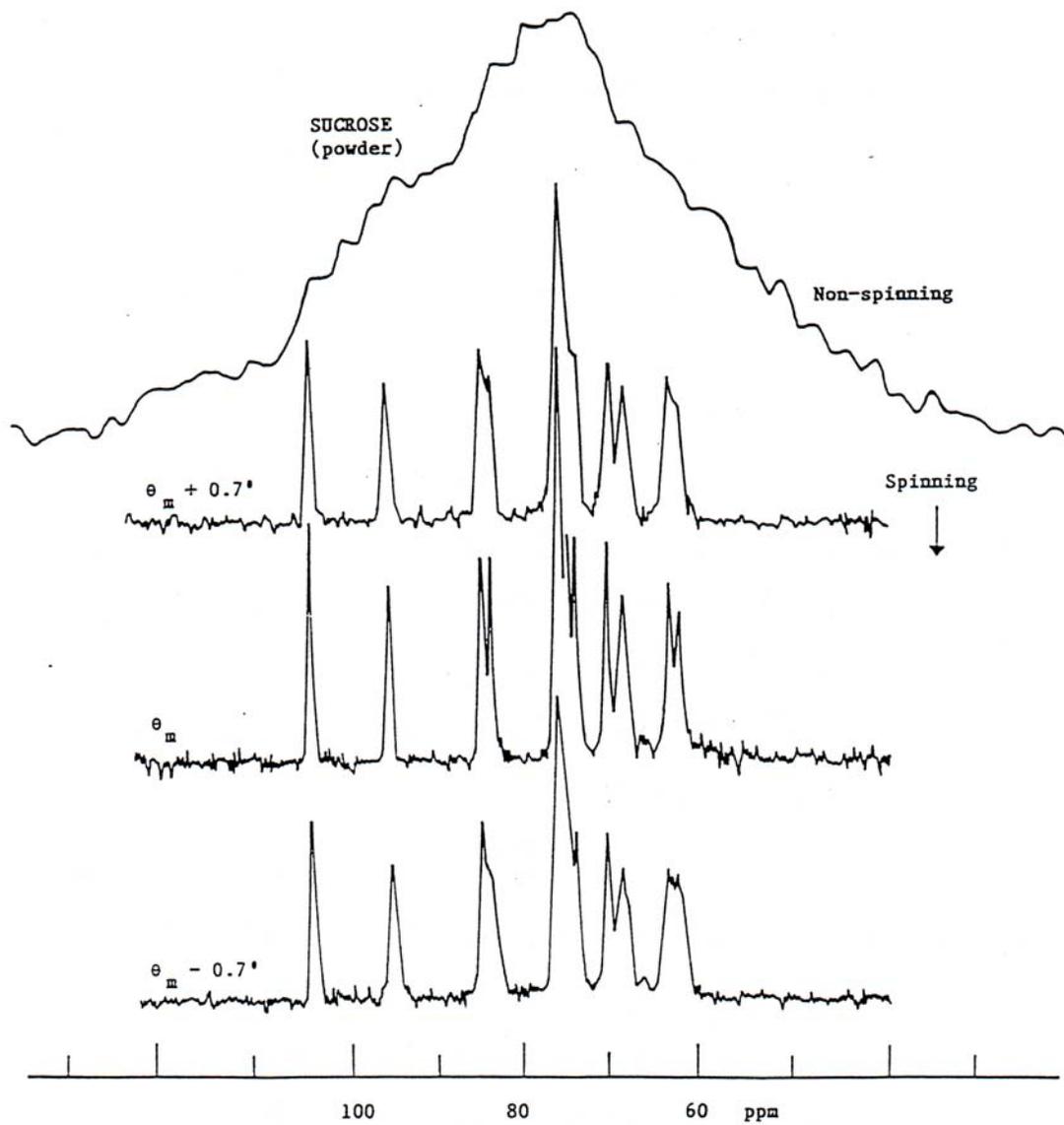
Transfert de polarisation

Transfert la polarisation importante du ^1H à un noyau faiblement polarisé comme le ^{13}C .

Un transfert parfait peut améliorer les signaux du ^{13}C par un facteur de $\frac{\gamma_H}{\gamma_C} = 4$.

Dans les solides, souvent $T_1(\text{C}) > T_1(\text{H})$.

Alors, le temps de l'acquisition du spectre diminue.



Effet de l'angle magique sur le spectre

Polarisation croisée (CP)

Une expérience de double résonance dans laquelle les niveaux énergétiques de ^1H et ^{13}C sont sous condition Hartman-Hahn dans le repère tournant.

Il y a quatre étapes :

- Polarisation de ^1H par une impulsion de 90°
- Spin-lock de ^1H
- Contact entre ^{13}C et ^1H (CP)
- Observation (acquisition)

- Pendant le spin-lock, les spins du ^1H dans le repère tournant décroissent par une constante de temps T_{1p} .

- Pour le ^{13}C , l'impulsion r.f. est ajustée pour que la condition Hartman-Hahn soit atteinte.

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

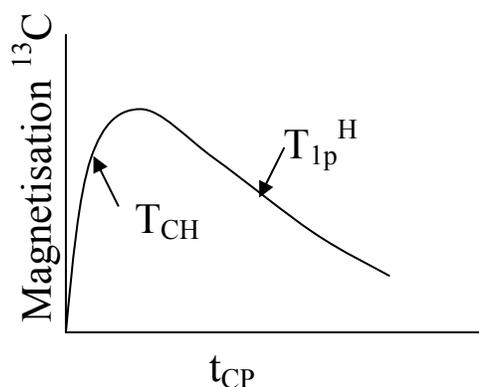
Temps de contact (CT) :

Constante de temps pour le transfert de polarisation

$T_{\text{CH}} = 15\text{-}50 \mu\text{s}$ pour CH et CH_2 (polymères)

$T_{\text{CH}} = 40\text{-}100 \mu\text{s}$ pour CH aromatique (polymères)

Ensuite, une décroissance des signaux à cause du temps de relaxation T_{1p}



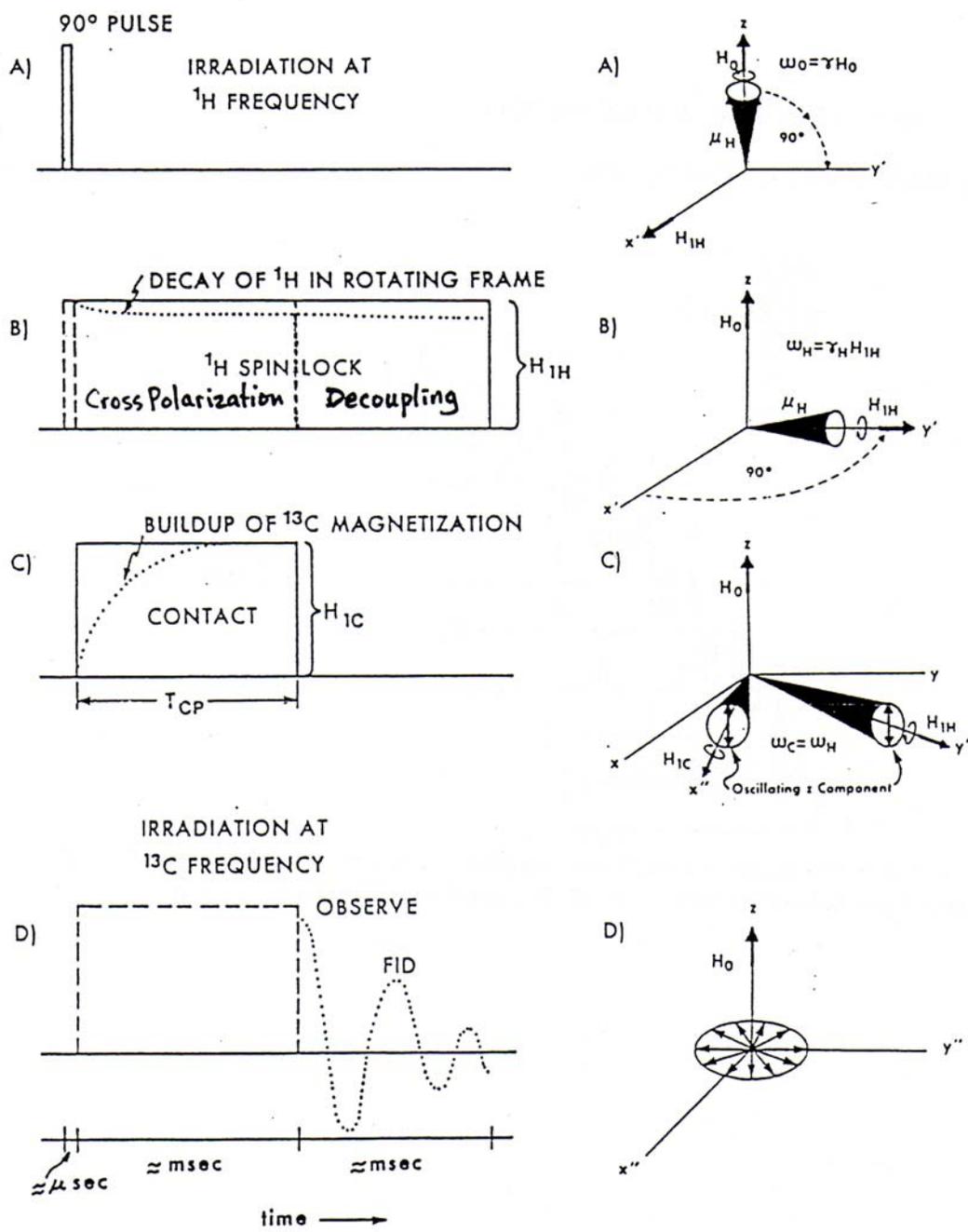


Fig. 4. Timing sequence of cross-polarization experiment: (a) polarization of ¹H in rotating frame; (b) spin locking of ¹H in rotating frame; (c) ¹³C-¹H contact under Hartmann-Hahn conditions; and (d) observation of ¹³C free induction decay. Left: timing sequence of CP experiment. Right: behaviour of nuclear spins. (Reprinted with permission from Miknis²³, © 1995, Kluwer Academic Publishers.)

Miknis et al. *Am. Lab.*, 11, 20, 1979.

Poly(métharcylate de méthyle)

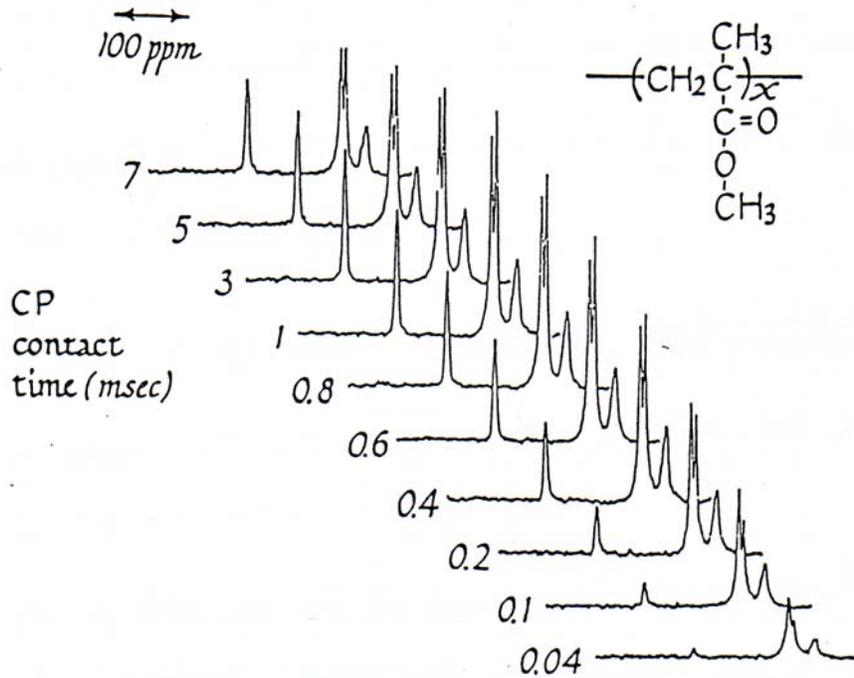


Figure II.D.7 CP spectra for varying contact times. Reprinted with permission from the American Chemical Society, *Macromolecules*, **10**, © 1977, Schaefer, Stejskal, and Buchdahl.

Question :

Quelle sorte de ^{13}C est plus efficace dans la polarisation croisée? Pourquoi?

Pour la plupart de C protonnés, $t_{\text{CP}} \sim 100 \mu\text{s}$;

Pour les C non-protonnés, $t_{\text{CP}} \sim$ quelques ms

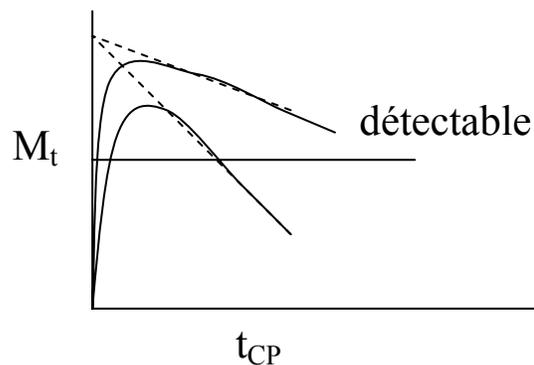
C'est possible que dans un spectre de CP, les C non-protonnés n'apparaissent pas.

Quantification des spectres CP-MAS :

À cause de CT différents, l'aire de pics n'est pas toujours comparable.

Cependant,

- Dans l'étude de la composition chimique des copolymères (une série de copolymères)
- Construire une courbe de $M_t \sim t_{\text{CP}}$
- Extrapolation de la partie T_{ip}^{H} à $t=0$
- Correction de l'intensité pour chaque C.



Souvent, les intensités sont comparables à un t_{CP} assez long.

Essayez $t_{\text{cp}} \geq 1\text{ms}$ pour des polymères.

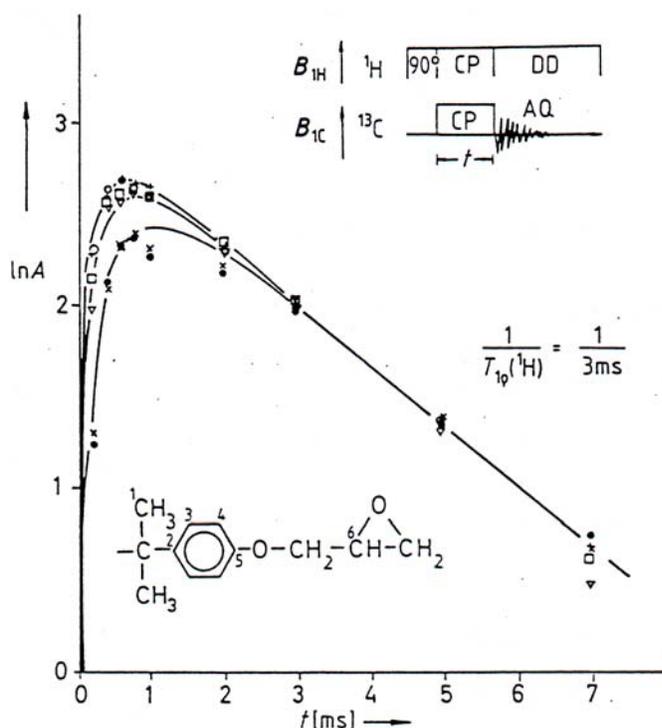


Fig. 5. Rise of the ^{13}C -NMR signal during cross polarization, for the example of an epoxy resin of bisphenol-A diglycidyl ether and diaminodiphenylmethane (0.172 epoxide units/bisphenol-A unit). The individual positions in the molecule have an individual time of build-up (cf. Table 1). In the case of long contact times, the signal amplitude declines with the common time constant $T_{1p}(^1\text{H})$ (4000 recordings in each instance, at intervals of 2 s, $\nu_r = 3850$ Hz, $\nu_{1\text{C}} = \nu_{1\text{H}} = 50$ kHz). AQ = acquisition time of the FID, \square C1, \bullet C2, $+$ C3, \circ C4, \times C5, ∇ C6.

R. Voelkel, 1988

$$M_t = M_0 \exp\left[-\frac{t_{\text{CP}}}{T_{1p}^{\text{H}}}\right] \left[1 - \exp\left(b \times \frac{t_{\text{CP}}}{T_{\text{CH}}}\right)\right] \text{ où } b = 1 - \frac{T_{\text{CH}}}{T_{1p}^{\text{H}}}$$

Condition idéale $T_{\text{CH}} \ll t_{\text{CP}} \ll T_{1p}^{\text{H}}$

Le temps de contact t_{CP} doit être ajusté au maximum de la courbe.

Pour un CT court, t_{CH} est dominant, donc M_t augmente.

Pour un CT long, T_{1p}^{H} devient important, M_t diminue.

Facteurs influençant CP :

- 1) Une admission générale

$$T_1^C > T_1^H > T_{1\rho}^H > T_{CH}$$

Sinon, CP serait inefficace.

Ex. Si $T_{1\rho}^H$ est trop court, on aura des problèmes avec la CP

- 2) CP est plus efficace pour un échantillon rigide. Mouvement de la partie mobile peut réduire les interactions dipolaires entre C–H

→ donc CP est lent

Ex. PEO $T_{1\rho}^H = 100 \mu s$, trop court. CP se fait à basse température

Ex. PE $T_{1\rho}^H = 1 ms$

- 3) CP est plus efficace dans la phase cristalline

Ex. PE cristallin : Amélioration par CP $3,5 \pm 0,2$

PE amorphe : CP 2,4 à 3,0

Raison : Dans la partie amorphe $T_{1\rho}^H$ est court, mais T_{CH} long.

T_{CH} est relié avec la force de l'interaction dipolaire

$T_{CH}(\text{rigide}) < T_{CH}(\text{flexible})$

C (non-protonés) > CH₃ (rotation) > CH₂ > CH et aromatique > CH₃

(statique)

- 4) CP peut être utilisée pour l'attribution des pics. On change T_{CP} .

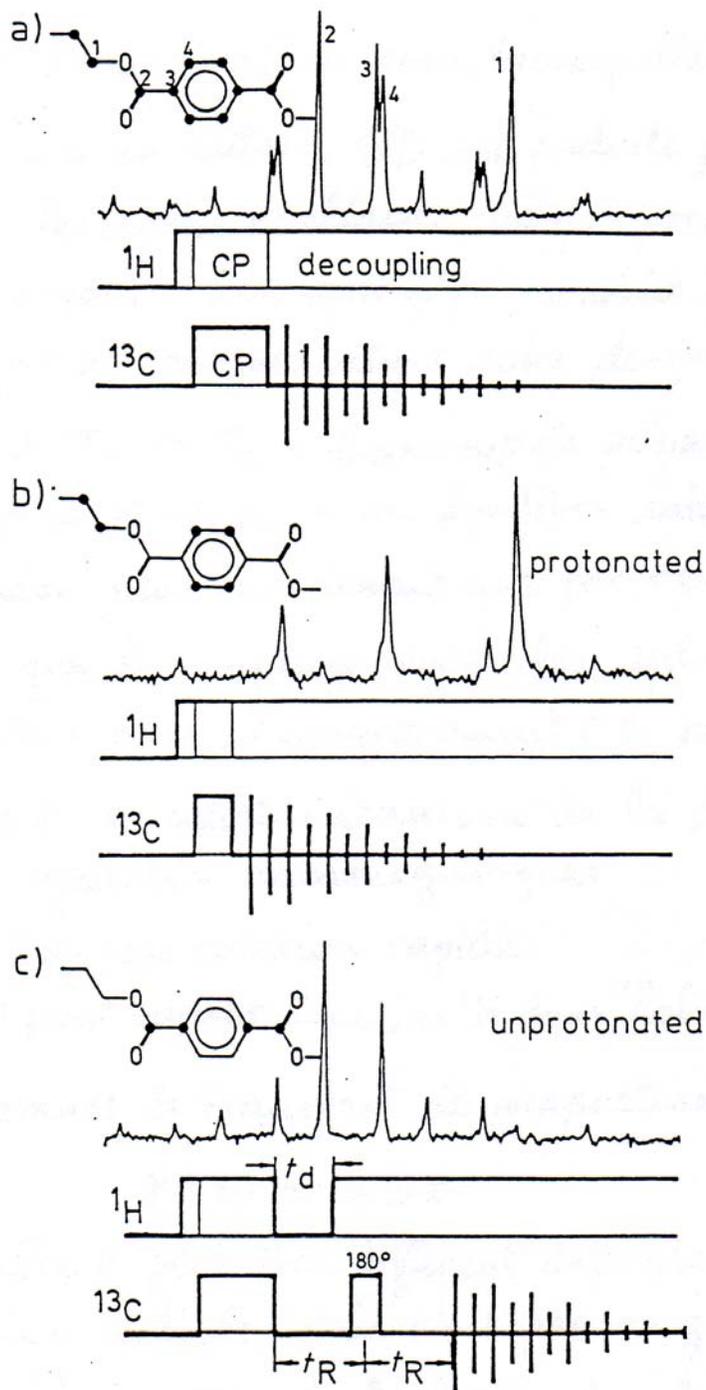


Fig. 5. The selectivity of different cross polarization schemes is illustrated on polyethylene terephthalate at room temperature at a sample rotation frequency of $\Omega_R/2\pi = 4090$ Hz. a) Polarization of protonated and unprotonated ^{13}C nuclei. b) Polarization of protonated ^{13}C nuclei. c) Polarization of unprotonated ^{13}C nuclei.

Blümich & Spiess, 1988

Diffusion de spin (SD)

C'est un mécanisme pour transporter la magnétisation d'un noyau à un autre. SD est induite par les interactions dipolaires des spins nucléaires. Ceci produit des « spin flips » entre les noyaux. Les « spin flips » conduisent à un transfert adiabatique des magnétisations entre des spins voisins.

- Quand $T_1 \gg T_2$ (valide pour beaucoup de polymères), le système de spins ^1H arrive à un équilibre interne par la diffusion de spin plus rapidement que par relaxation spin-réseau. Ceci s'explique par le fait que le couplage entre les spins ^1H est plus forte que celui avec l'environnement (le réseau).

- SD est un autre mécanisme de la relaxation
ex. impuretés paramagnétiques
 CH_3 en rotation rapide
(peut causer tous les ^1H dans un solide à avoir le même T_1)

- La distance de transfert de magnétisation à temps t

$$X^2(t) = 4Dt$$

Le chiffre 4 peut être différent dépendant du modèle utilisé (cela n'est pas un grand problème dans l'estimation de la taille du domaine)

Pour alcanes,	$D = 6,2 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$		
	$T = 1 \text{ ms}$	20 ms	1 s
	$X = 1,6 \text{ nm}$	7 nm	50 nm

Relation Assink entre D et T₂ :

$$D = \frac{2r_0^2}{T_2}$$

r₀ : rayon van der Waals. Pour ¹H, r₀ = 1,17 Å

Donc, pour un T₂ = 50 μs, D = 5,5 · 10⁻¹⁶ m²/s

Pour alcanes : D = 6,2 × 10⁻¹⁶ m²/s

Pour PET : D = 5 × 10⁻¹⁶ m²/s

Pour PS/PMMA : D ≈ 8 × 10⁻¹⁶ m²/s

Si on prend une valeur moyenne de D = 5 × 10⁻¹⁶ m²/s , <X²>^{1/2} ≈ 200 Å pour un temps de diffusion de 1 s.

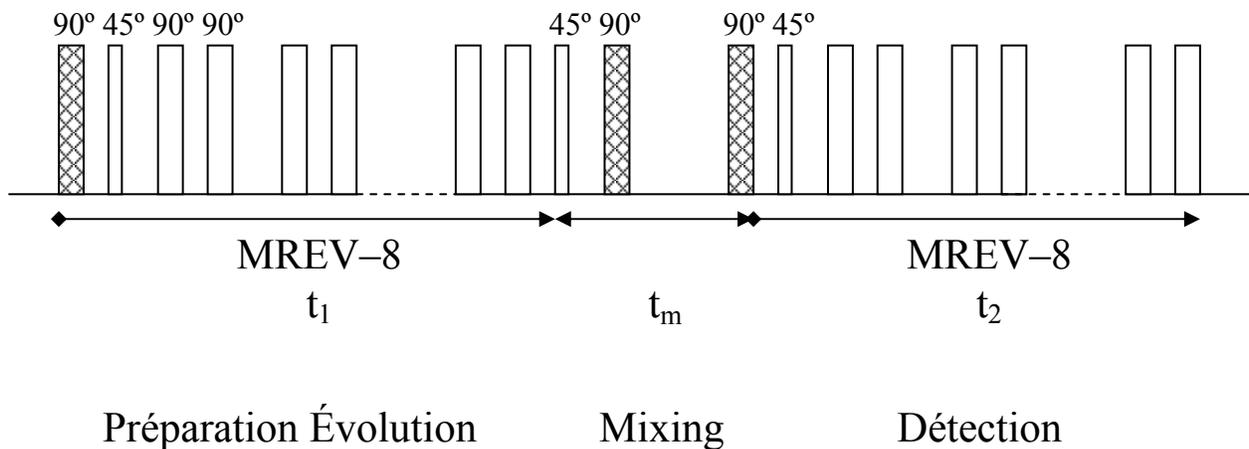
- Pour un mélange de 2 polymères, on obtient T₁ = 1 s pour les 2 polymères. On assume que le temps de diffusion est similaire à T₁ et on peut dire que la dimension du domaine est inférieure à 200 Å.
- Les valeurs typiques de T_{1ρ} ~ ms
On peut utiliser T_{1ρ} dans l'étude de domaines de quelques 10 Å → établir si un mélange est homogène ou non.

Expérience de spin diffusion

- Préparation de magnétisation non-équilibrée des spins ^1H des composantes polymères ou de différents domaines
- Temps de SD variable
- Observation et délais. Similaire à la relaxation croisée et échange chimique

Une expérience de spin-diffusion 2D

MREV-8 : Découplage par multi pulses



Pour des polymères miscibles, les pics croisés de spin-diffusion apparaissent sur le spectre 2D.

Quelques commentaires :

- L'intensité des pics en fonction du temps de SD peut être utilisée pour déterminer la grandeur du domaine
- ^1H -SD est plus vite que ^{13}C -SD par plusieurs ordres de grandeur à cause de l'abondance naturelle et γ large pour ^1H .
 ^{13}C -SD → Échantillons enrichis par ^{13}C
Quand T_1 est long
Sinon, elle est très petite et négligeable
- Des pics étroits en-dessous des pics larges = différents domaines avec différents coefficients de spin-diffusion
- SD dépend de $1/r^6$
Donc, elle donne l'information sur le voisinage immédiat → hétérogénéité des polymères.
- SD dépend de la largeur du domaine

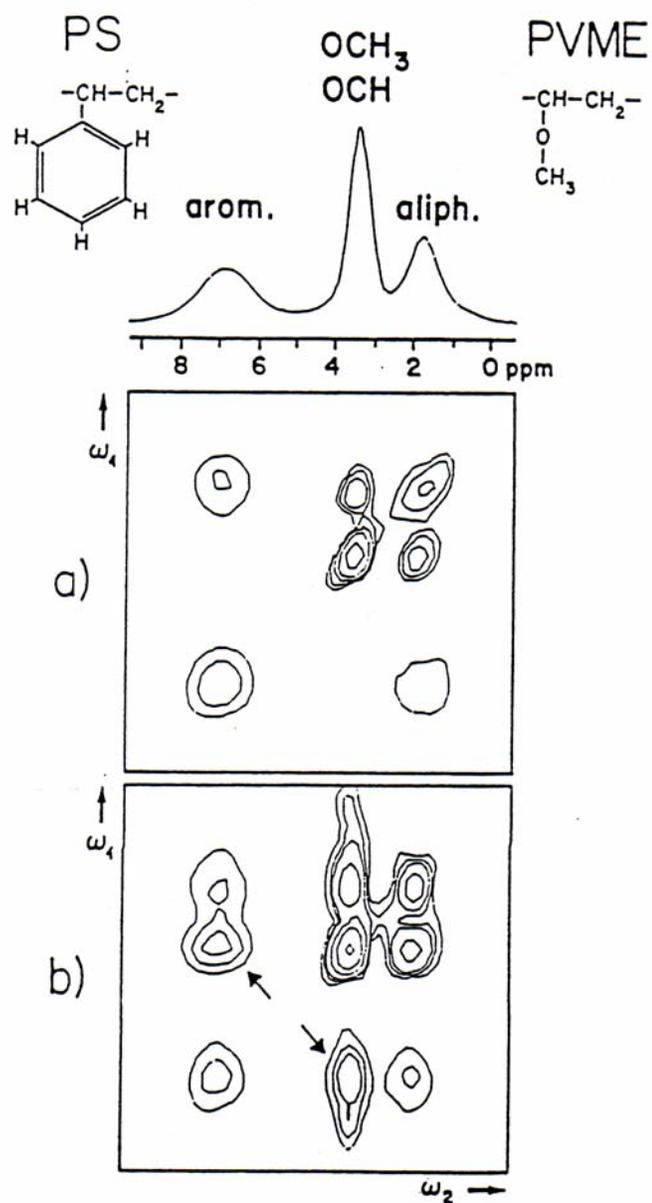
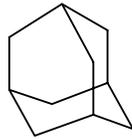


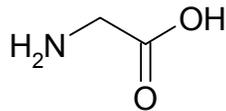
Fig. 3. Two-dimensional proton spin-diffusion spectra of PS/PVME in solids: (a) cast from chloroform; (b) cast from toluene. The mixing time is 100 ms. Interpolymer cross-peaks between aromatic protons on PS and the methine and methoxy protons on PVME are indicated by arrows. (Reprinted with permission from ref. 86a. Copyright 1985 American Chemical Society.)

Caravatti et al, *Macromolecules*, **18**, 119 (1985)

Spectroscopie RMN : Divers



- Standards : Admantane



Glycine

- Température variable
Plus difficile que dans les solutions
Petit rotor préférable
- Mesure de $T_{1\rho}$
- Spin-diffusion
Utile dans l'étude des mélanges
- Multi noyaux ^{15}N
- Double rotation DOR
Variable angle spinning VAS
Dynamic angle spinning DAS
- 2D RMN à l'état solide
Wide line separation (WISE)
- Autres