

Diffusion translationnelle et Résonance Magnétique Nucléaire

28 juin 2018

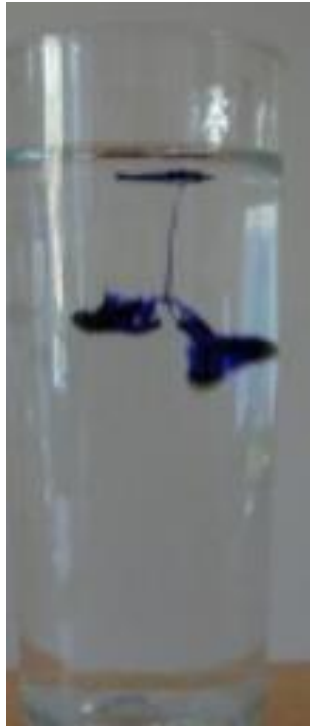
Journée Scientifique
« 80 ans du CNRS »



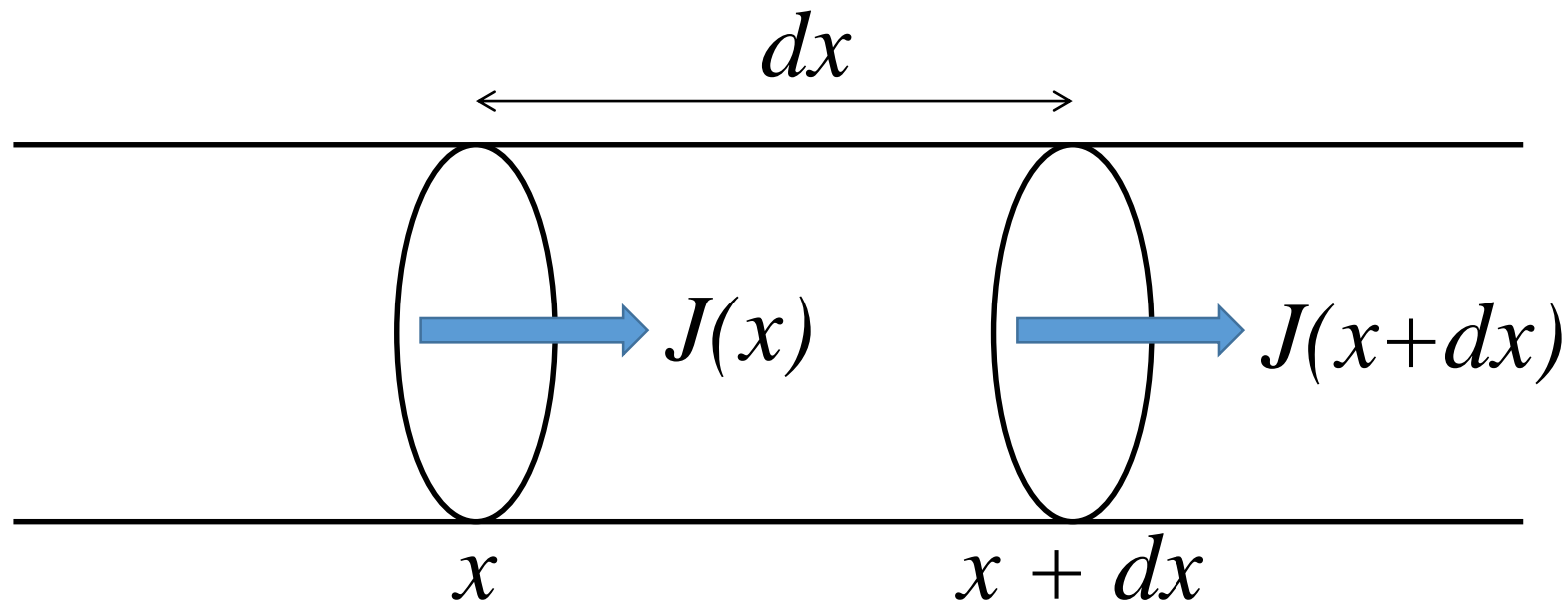
L'histoire...

- ... commence juste après la soutenance de la thèse présentée par Gérard Liger-Belair
- Le modèle de croissance des bulles dans le Champagne contient, entre autres paramètres, le coefficient de diffusion du CO_2 au sein de la phase liquide.
- Pourquoi ne pas mesurer ce coefficient de diffusion par RMN du ^{13}C ?
- Le laboratoire « Isolement, Structure, Transformations et Synthèse » de Substances Naturelles (UMR CNRS 6013) dispose du matériel nécessaire et effectue des mesures de ce type en RMN du ^1H pour l'analyse de mélanges (Diffusion-Ordered Spectroscopy, DOSY).

Diffusion, encre bleue dans l'eau



Et c'est irréversible !



c : Concentration

J : Flux

D : Coefficient de diffusion

k : Constante de Boltzman

T : Température absolue

r : Rayon hydrodynamique

μ : Viscosité dynamique

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

$$D = \frac{kT}{6\pi r \mu}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{J(x) - J(x + dx)}{dx}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{dJ}{dx}$$

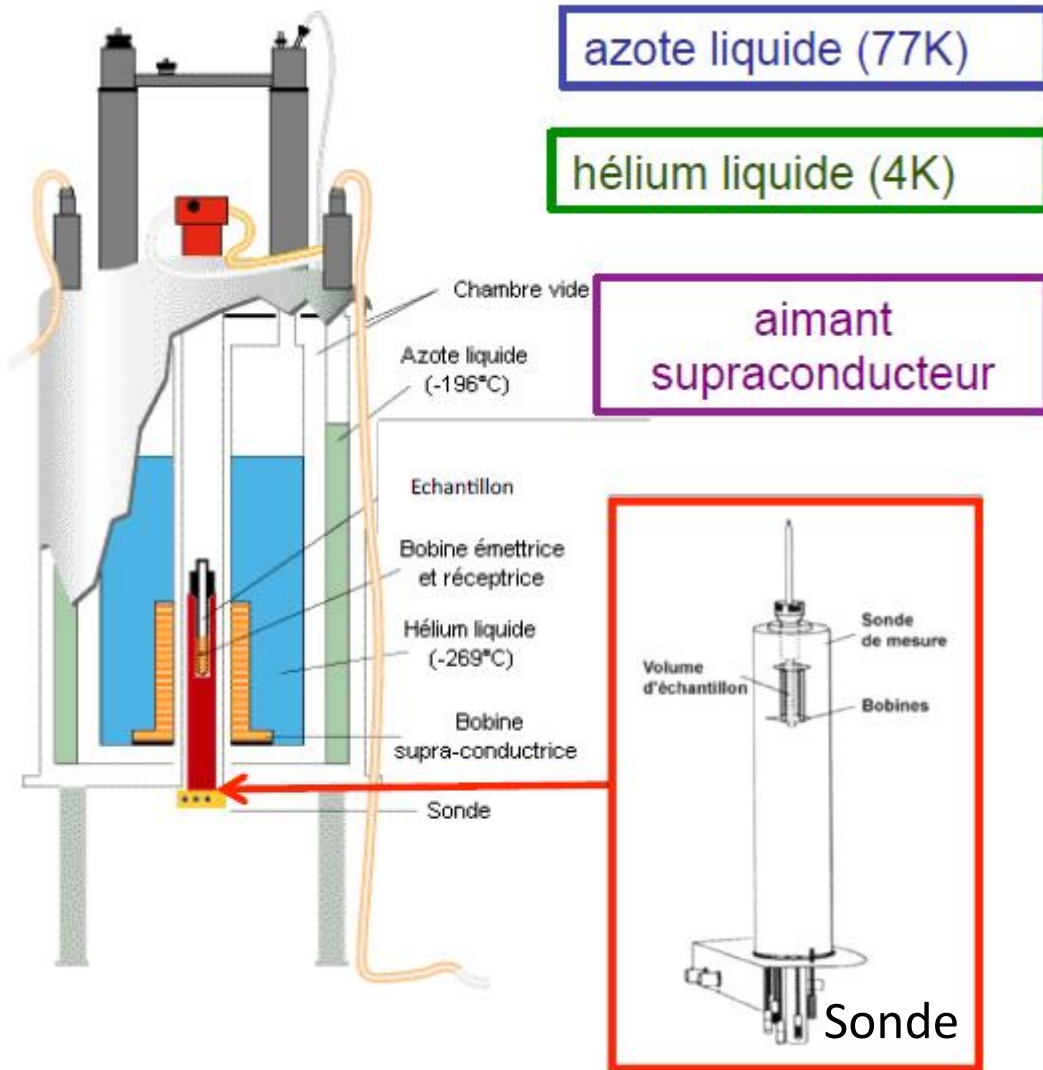
$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Spectromètre de RMN, console, aimant, sonde



Sonde

Spectromètre de RMN, aimant, échantillon liquide



Aimant



Echantillon

Cours rapide de RMN

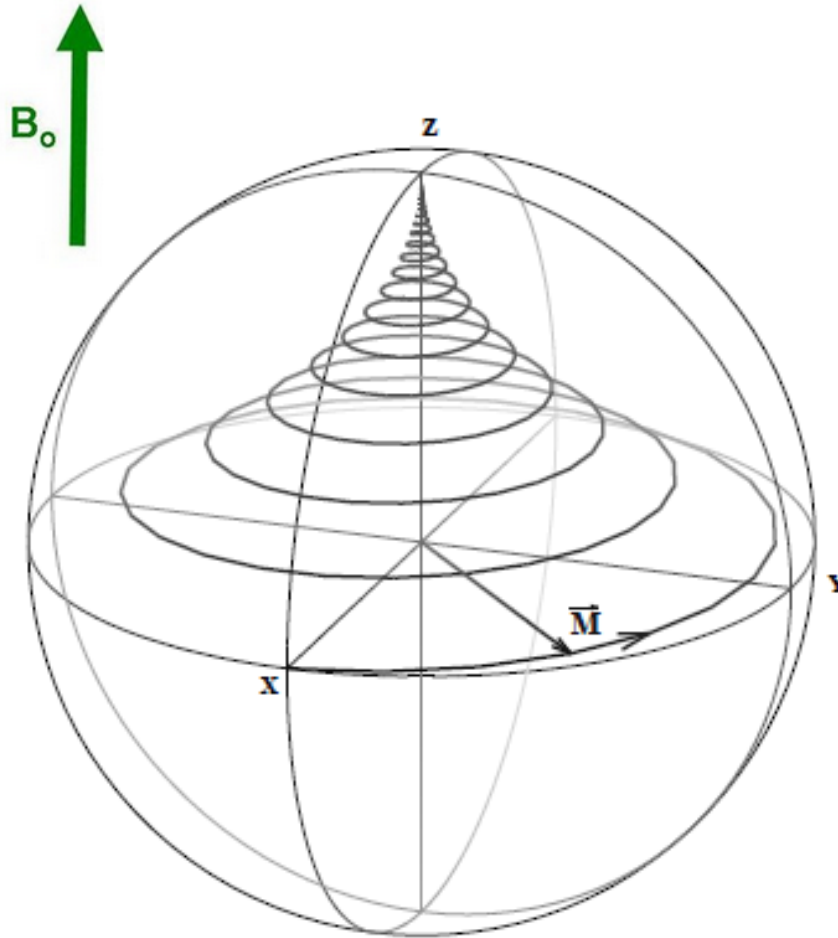
- Spectromètre de RMN

- Un aimant ($B_0 > 7$ T, typiquement, champ magnétique terrestre $\sim 50 \mu\text{T}$)
- Une sonde, interface entre l'aimant et l'échantillon à analyser
- Une console (contrôle de B_0 , émission et réception du signal de RMN, ...)
- Un ordinateur (PC, contrôle de l'électronique, traitement du signal)

- Principe de base

- Certains noyau atomiques sont des dipôles magnétiques : ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ... et sont caractérisé par un nombre quantique de spin s ($1/2, 1, 3/2, \dots$) entier ou demi-entier non nul. Ils ont aussi un rapport gyromagnétique γ .
- Placé dans le champ B_0 , les noyaux d'un échantillon acquièrent une aimantation macroscopique M^{eq} , vecteur colinéaire à B_0 .
- Si M est écarté de sa position d'équilibre, il y revient en combinant un mouvement rapide (précession) et un mouvement lent (relaxation)
- Le signal de RMN est détecté pendant le retour à l'équilibre

Cours rapide de RMN

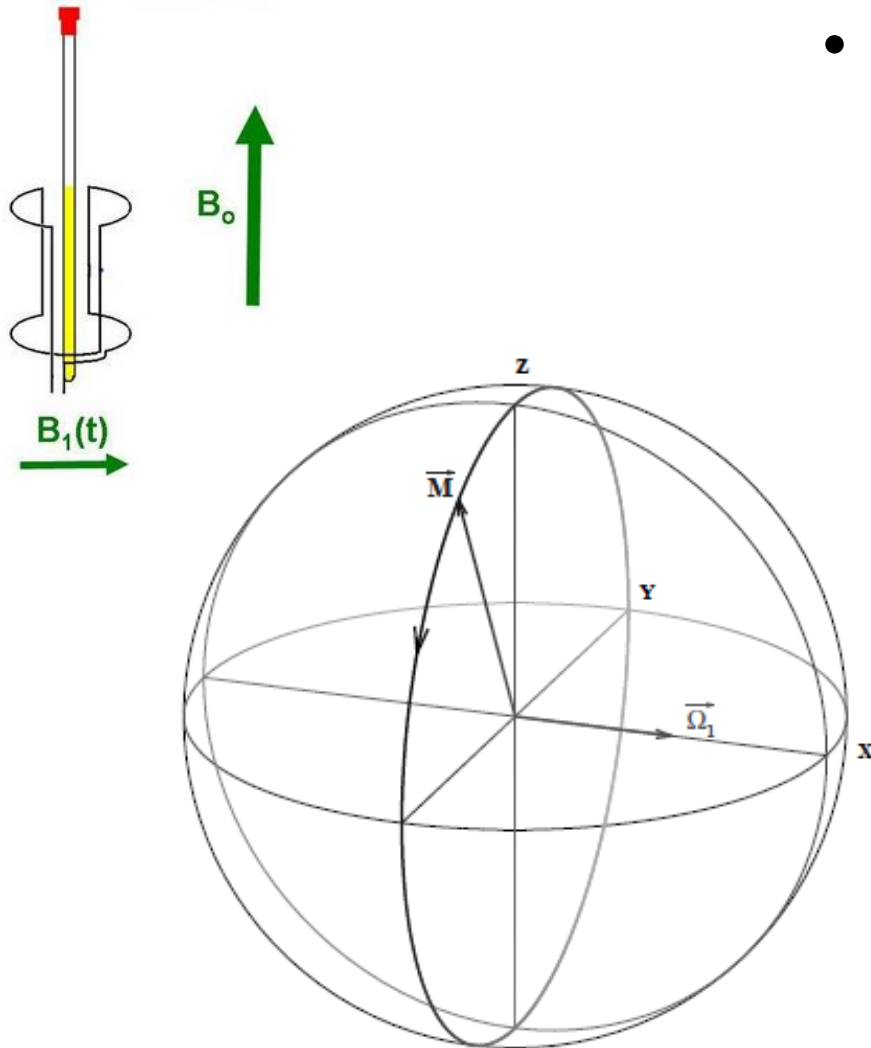


- Retour à l'équilibre de l'aimantation M
 - Rotation rapide autour de Oz à une fréquence qui ne dépend « presque » que du type de noyau et de B_0 . Fréquence de **précession de Larmor, Fréquence de résonance**.
 - La fréquence pour ^1H donne une mesure de B_0 : 500 MHz à 11,7 T soit un tour en **2 ns**. Radiofréquence.
 - Les temps caractéristiques de retour à l'équilibre (disparition de l'aimantation transversale, repousse de l'aimantation longitudinale) sont de l'ordre de **1 s**.
- Déplacement chimique
 - La fréquence de Larmor précise dépend de B_0^{local} au niveau du noyau, modifié par la présence des électrons qui s'interposent entre l'aimant et le noyau.
 - Déplacement chimique défini à partir d'une substance de référence, le tétraméthysilane $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, pour ^1H et ^{13}C .

$$\delta = \frac{\nu - \nu^{\text{TMS}}}{\nu^{\text{TMS}}} \times 10^6$$

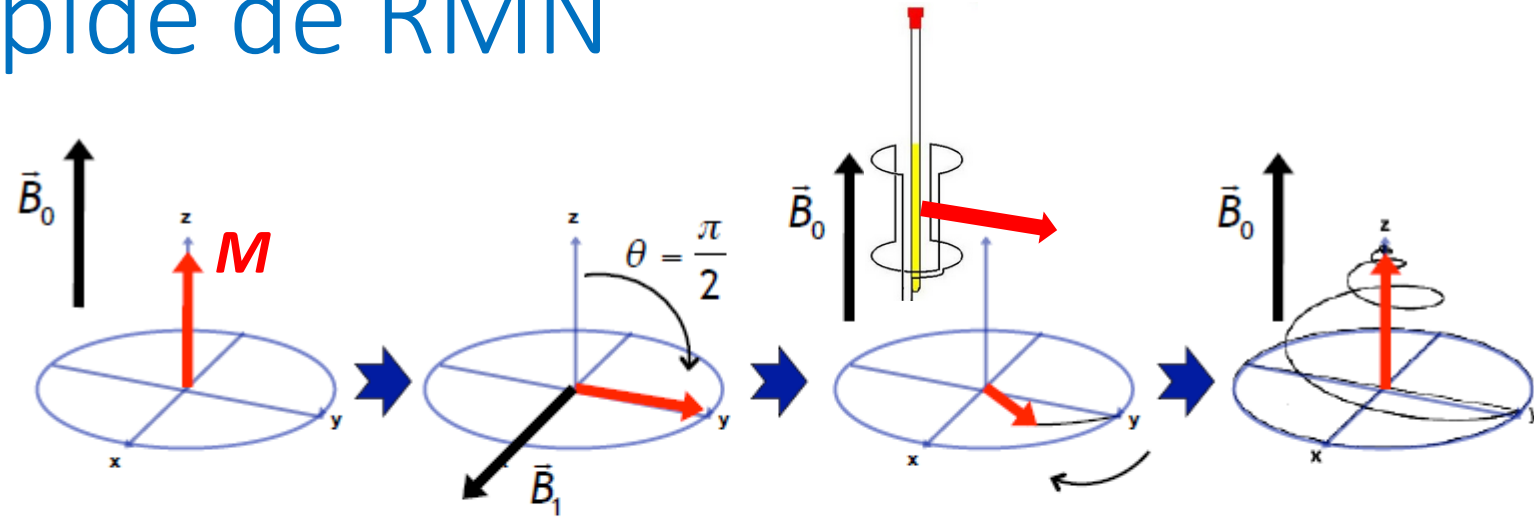
δ exprimé en ppm

Cours rapide de RMN



- Mise hors équilibre
 - Un courant alternatif dans la bobine de la sonde crée un champ alternatif \mathbf{B}_1 perpendiculaire à \mathbf{B}_0 .
 - La fréquence de variation du champ \mathbf{B}_1 (ν^{RF}) doit être voisine ou égale à celle de la précession de Larmor pour mettre \mathbf{M} en mouvement (résonance).
 - \mathbf{M} tourne autour d'un axe perpendiculaire à \mathbf{B}_0 ($\nu_1 \approx 25$ kHz) qui tourne lui-même autour de l'axe défini par \mathbf{B}_0 à la fréquence ν^{RF} .
 - Après $\approx 10 \mu\text{s}$, \mathbf{M} est perpendiculaire à \mathbf{B}_0 : impulsion à 90 degrés.
 - Après $\approx 20 \mu\text{s}$, \mathbf{M} est inversée : impulsion à 180 degrés.

Cours rapide de RMN

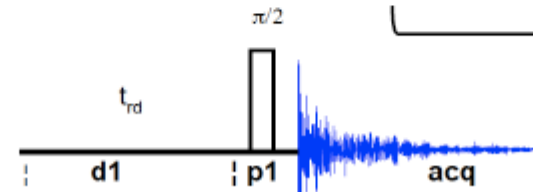


équilibre

pulse 90°

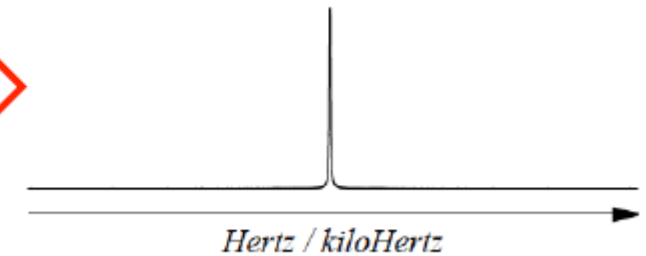
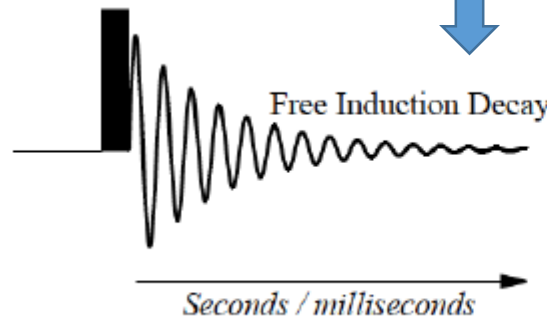
relaxation

retour équilibre

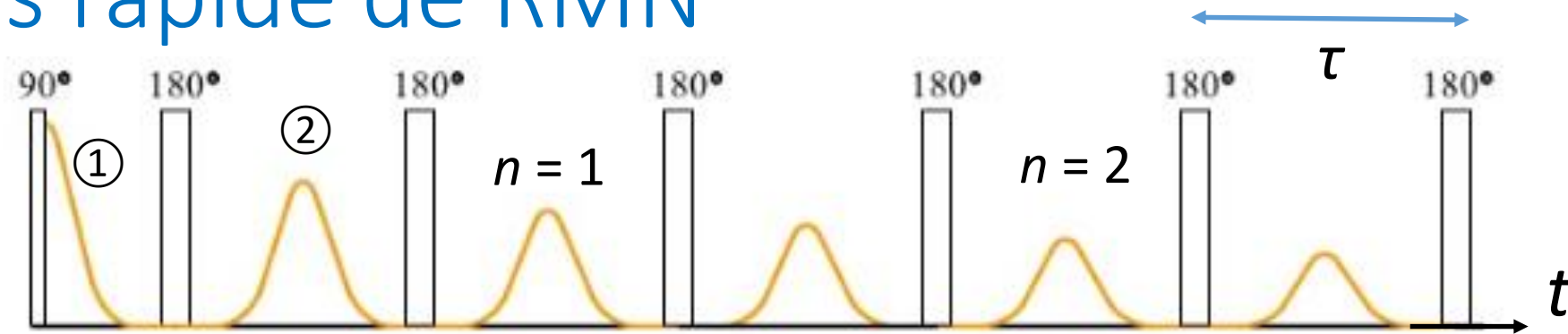


acquisition

TF : Transformation de **F**ourier



Cours rapide de RMN



- Série d'écho de spins (Séquence Carr-Purcell-Meiboom-Gill, CPMG)
 - La première décroissance ① est due à la relaxation (irréversible) et à l'inhomogénéité de \mathbf{B}_0 (réversible)
 - Au moment de l'écho de spin ② l'atténuation réversible est compensée au « sommet » de l'écho. L'atténuation irréversible est liée à la relaxation et à la diffusion révélée par la **persistance de l'inhomogénéité de \mathbf{B}_0** .

$$I(2n\tau) = I(0)e^{-2n\tau/T_2} e^{-\frac{D\gamma^2 G_0^2}{3} 2n\tau^3}$$

T_2 : temps de relaxation transversale

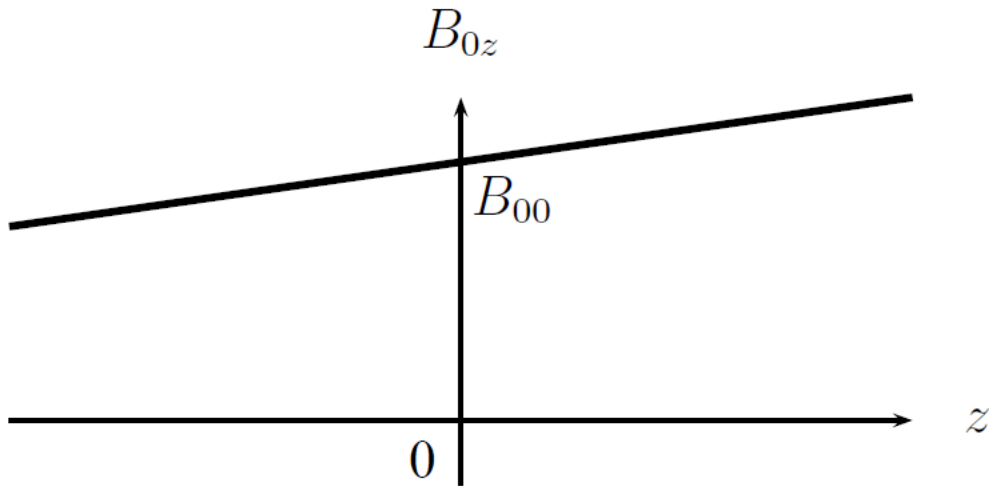
D : coefficient de diffusion (translation)

γ : rapport gyromagnétique

G_0 : gradient du champ B_0

Gradient de champ B_0 « volontaire »

- Gradient de champ de B_0 **pulsé**

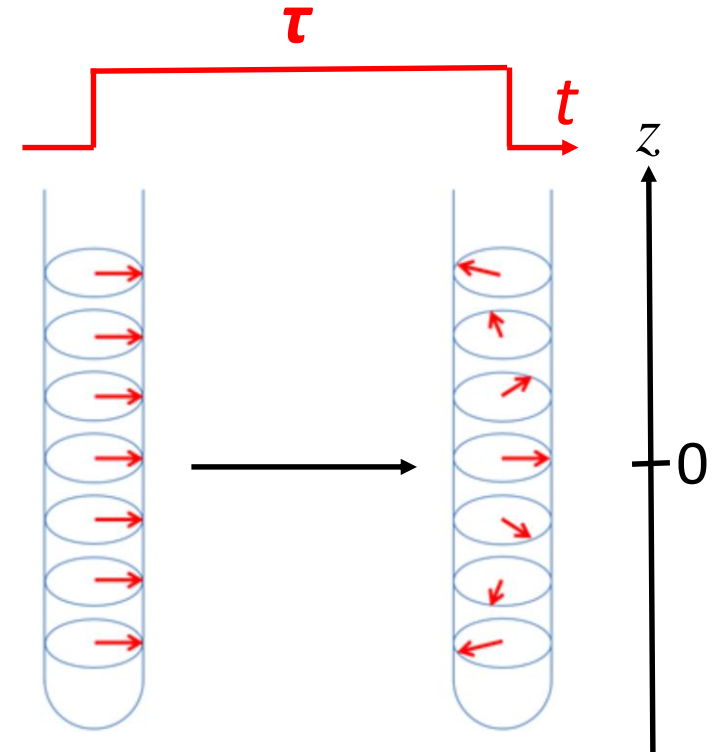


$$G = \frac{\partial B_0(z)}{\partial z}$$

Ordres de grandeur

$$G = 0,5 \text{ T.m}^{-1}$$

$$\tau = 1 \text{ ms}$$

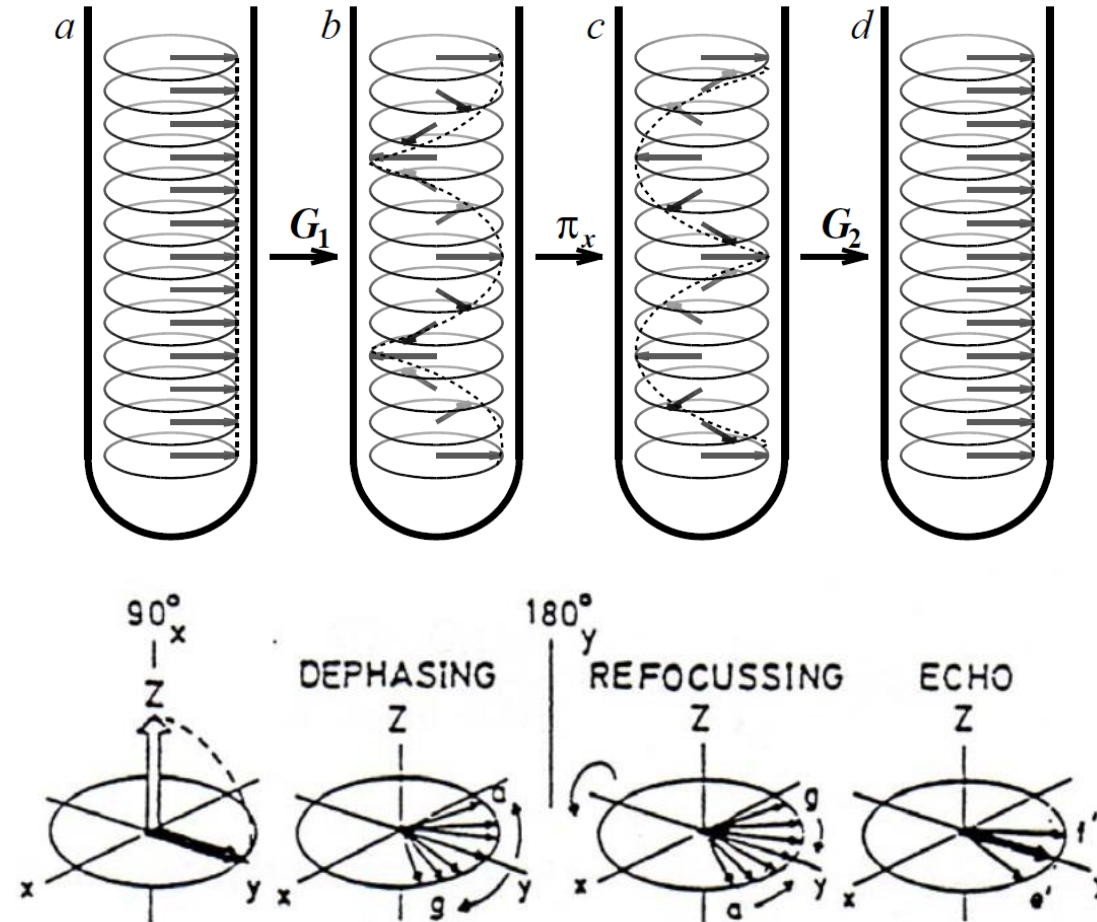
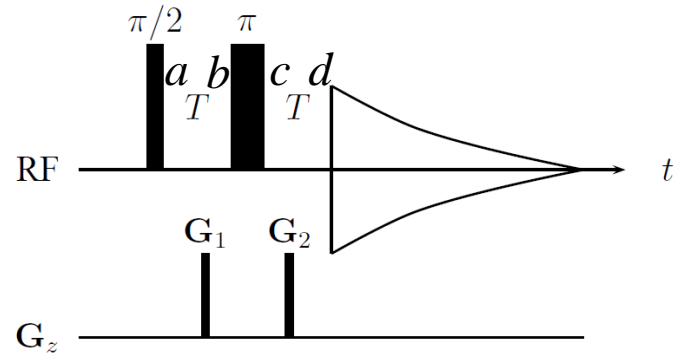


Application d'un gradient G

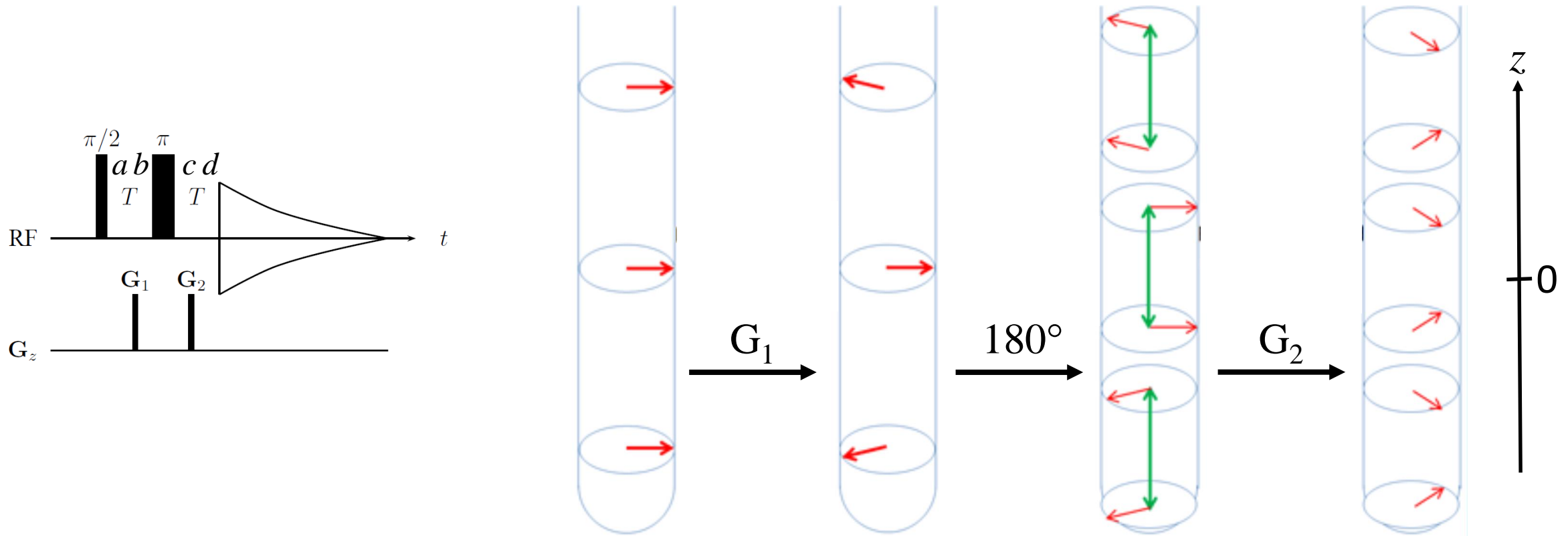
pendant le temps τ :

à la position z , \mathbf{M} tourne de $\gamma G \tau \cdot z$

Echo de spin avec gradient, sans diffusion



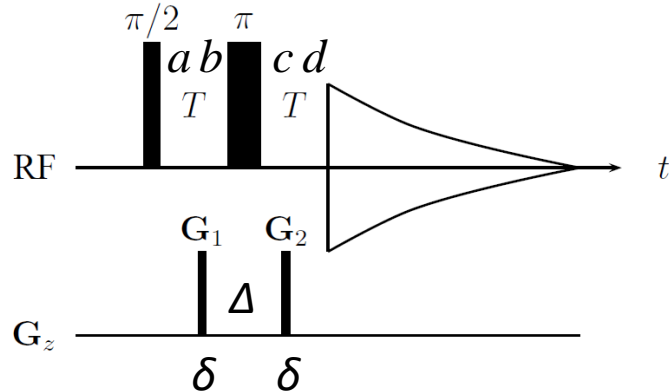
Echo de spin avec gradient, avec diffusion



A la fin de l'écho, les aimantations ne sont pas toutes alignées indépendamment de z

Affaiblissement du signal !!

L'équation de Stejskal-Tanner



Les impulsions de gradient sont espacées du temps Δ et durent un temps δ .

$$I = I_0 \exp \left[-D\gamma^2 G^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) \right]$$

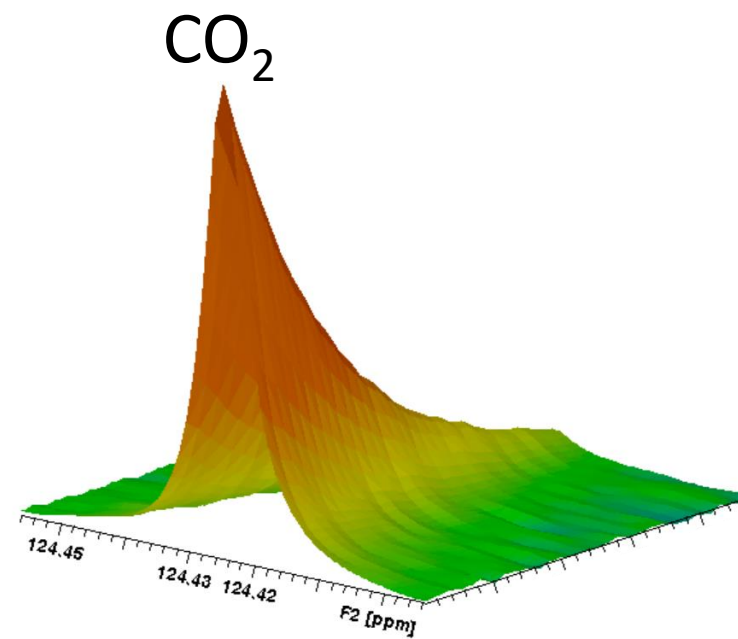
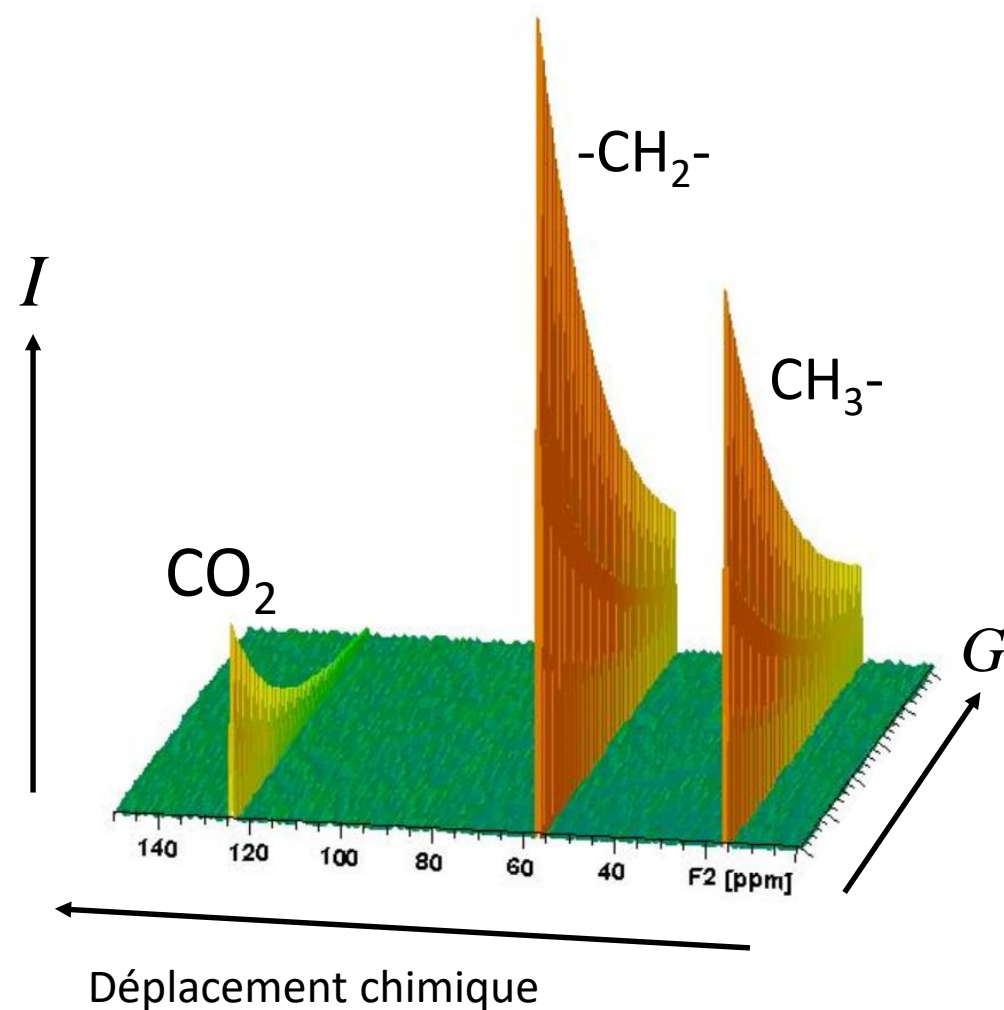
Tous les paramètres sont constants sauf G .
L'intensité du signal I est mesurée en fonction de G et décroît selon une loi gaussienne.

L'analyse de la décroissance permet de mesurer le **coefficient de diffusion D** .

Application au Champagne

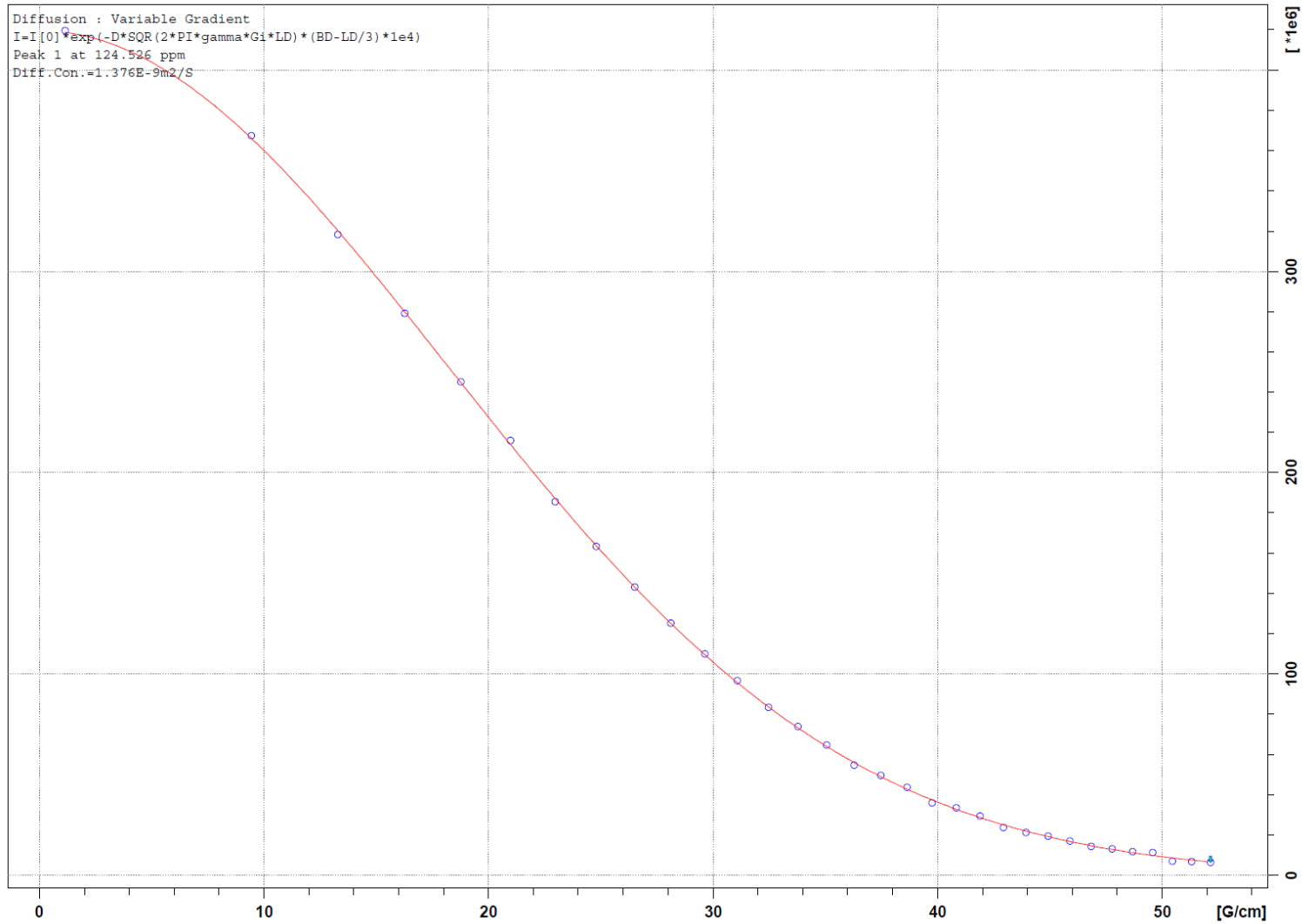
- Comparaison entre valeurs de D expérimentales et obtenues par simulation numérique : *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5, 4232–4237.
- Préparation des échantillons
 - Champagne, 0.6 ml
 - $(\text{NaH}^{13}\text{CO}_3)_s$, 2 mg
 - $\text{D}_2\text{O} + \text{EtOH}$, 60 μL (87,5 : 12.5) pour la stabilisation de \mathbf{B}_0
 - Il est nécessaire d'enrichir les échantillons en ^{13}C pour obtenir un rapport signal/bruit correct en un temps raisonnable.
- RMN du ^{13}C à 151 MHz (600 MHz pour ^1H)
 - Les signaux observés sont ceux de $^{13}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ et $\text{CH}_3^{13}\text{CH}_2\text{OH}$
 - $\delta = 8$ ms et $\Delta = 100$ ms, G entre 0.01 et 0.52 $\text{T}\cdot\text{m}^{-1}$
 - $T = 4, 8, 12, 16, 20$ °C.

Visualisation des données



$$D \approx 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Analyse des données



$$D = 1,38 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Champagne, sans déboucher



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Analytica Chimica Acta 535 (2005) 73–78

ANALYTICA
CHIMICA
ACTA

www.elsevier.com/locate/aca

Use of magnetic resonance spectroscopy for the investigation of the CO₂ dissolved in champagne and sparkling wines: a nondestructive and unintrusive method

Gwennhael Autret^{a,*}, Gérard Liger-Belair^{b,**}, Jean-Marc Nuzillard^c, Maryline Parmentier^b, Anne Dubois de Montreynaud^b, Philippe Jeandet^b, Bich-Thuy Doan^a, Jean-Claude Beloeil^d

^a *Institut de Chimie des Substances Naturelles, Centre National de la Recherche Scientifique, Bât. 27, Avenue de la Terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette Cedex, France*

^b *Laboratoire d'Oenologie et Chimie Appliquée, Unité de Recherche EA 2069 UFR Sciences Exactes et Naturelles, Université de Reims Champagne-Ardenne, BP 1039, 51687 Reims Cedex 02, France*

^c *FRE 2715 "Isolement, Structure, Transformations et Synthèse de Substances Naturelles", IFR 53 "Biomolécules", Moulin de la Housse, BP 1039, 51687 Reims Cedex 02, France*

^d *Centre de Biophysique Moléculaire, Centre National de la Recherche Scientifique, Rue Charles Sadron, 45071 Orléans Cedex 02, France*

Received 24 September 2004; received in revised form 22 November 2004; accepted 22 November 2004

Available online 8 January 2005



- Mesures de coefficients de diffusion dans un imageur IRM pré-clinique
- ½ Bouteille (sans étiquette) au lieu d'un rat ou d'un lapin.

Remerciements

- Nous remercions
 - le CNRS,
 - le Conseil Régional de Champagne-Ardenne,
 - le Conseil Général de la Marne,
 - le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
 - et le programme européen FEDER

Pour leur soutien financier au projet CPER PIAnET.

- Nous remercions
 - **Agathe Martinez** et **Anthony Robert** pour le soin qu'ils portent au bon fonctionnement des spectromètres de RMN de la plateforme **PIAnET**.