

LP 21 : Résonance magnétique nucléaire

Creux Amélie

17/04/13

Biblio :

- [*Atkins*] : Chimie Physique
- [*Cohen*] : Mécanique quantique
- [*Basdevant*] : Mécanique quantique
- [*BUP947*] : RMN macroscopique
- [*TI2880(1)*] : Technique de l'ingénieur P2880 : RMN Aspects théoriques (2006)
- [*TI2880(2)*] : Technique de l'ingénieur P2880 : Spectrométrie par RMN (1996)

Prérequis :

- Electromagnétisme
- Mécanique quantique
- Mécanique
- Physique quantique

Table des matières

1	Principe de la RMN	2
1.1	Effet du champ magnétique statique sur le noyau	2
1.2	Effet d'un champ tournant et résonance	4
1.3	Relaxation : retour à l'équilibre	6
2	Paramètres de base de la RMN	7
2.1	Constante d'écran et déplacement chimique	7
2.2	Couplage	7
3	Applications expérimentales	8
3.1	Spectroscopie par résonance magnétique	8
3.1.1	Appareillage	8
3.1.2	Technique de détection	9
3.2	IRM	10

Introduction

En 1933, l'expérience de Stern et Gerlach permis de mettre en évidence l'existence du spin et aussi donna une première mesure du moment magnétique du proton. Rabi mis au point en 1939, un procédé expérimental permettant d'améliorer la précision de cette mesure : la résonance magnétique.

Dans cette leçon, nous allons présenter le principe de résonance venant de l'interaction entre un champ magnétique et un moment magnétique.

Ici on va s'intéresser au cas du spin et du noyau.

1 Principe de la RMN

[Atkins] p520 , [TI P2880 (1)]

Nous savons que la plupart des atomes (sauf ceux dont le nombre de masse et le numéro atomique sont simultanément pairs (^{12}C , ^{16}O)) possèdent un nombre quantique de spin nucléaire non nul I , entier ou demi-entier appelé le spin.

Ce moment donne naissance à des moments magnétiques. Cela signifie que les noyaux se comportent comme des petits barreaux aimantés ayant des énergies qui dépendent de leur orientation quand on les soumet à un champ magnétique. Nous allons d'abord étudier la façon dont l'énergie dépend du champs et comment cet effet permet d'étudier la structure des molécules.

1.1 Effet du champ magnétique statique sur le noyau

[Cohen] p441, [Atkins] p522,

([Basdevant] p175 (classique), p257 (quantique)), [TI P2880 (1)]

Soit un système de moment cinétique \mathbf{I} (moment angulaire de spin nucléaire de module $\frac{h\sqrt{I(I+1)}}{2\pi}$) :

Le noyau est une particule chargée, on peut alors lui associé un moment magnétique nucléaire $\boldsymbol{\mu} = \gamma\mathbf{I}$ ou γ est le rapport gyromagnétique. C'est une caractéristique du noyau, il est positif dans la majorité des cas.

Isotopes	γ ($10^7 \text{rad} \cdot \text{S}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$)
^1H	26,75
^{13}C	6,73
^{19}F	25,18
^{31}P	10,84

TABLE 1 – Rapport gyromagnétique de quelques noyaux

Si on plonge ce système dans un champ statique \mathbf{B}_0 dont la direction coïncide arbitrairement avec \mathbf{e}_z :

$$\mathbf{B}_0 = B_0 \mathbf{e}_z$$

Le vecteur \mathbf{I} ne peut alors adopter que un nombre discret d'orientation par rapport à \mathbf{B}_0 , déterminées par le nombre quantique magnétique de spin $m_I \in [-I, I]$ ($2I+1$ valeur). Les valeurs de θ , l'angle entre \mathbf{I} et \mathbf{B}_0 , sont données par

$\cos \theta = \frac{m_I}{\sqrt{I(I+1)}}$. En projetant \mathbf{I} sur \mathbf{e}_z , on a alors $I_z = m_I \gamma \frac{h}{2\pi}$. (Calcul en quantique avec le hamiltonien et en résolvant pour trouver les valeurs propres et les vecteurs propres).

Il y a donc levée de dégénérescence. Exemple pour le spin $\frac{1}{2}$: $m_I = \frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$: deux niveaux d'énergie (1).

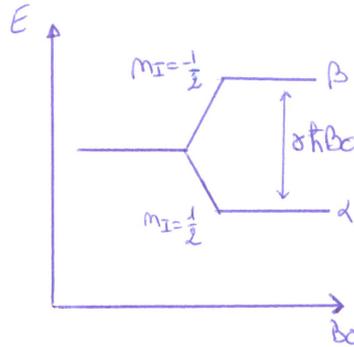


FIGURE 1 – Levée de dégénérescence sous un champ statique

En présence de ce champ statique, on a un couple $\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_0$.

Théorème du moment cinétique :

$$\frac{d\mathbf{I}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_0$$

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_0$$

Multiplication scalaire par $\boldsymbol{\mu}$ ou \mathbf{B}_0 :

$$\boldsymbol{\mu} \frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma \boldsymbol{\mu} (\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_0) = 0$$

$$\mathbf{B}_0 \frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma \mathbf{B}_0 (\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_0) = 0$$

Donc

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}^2}{dt} = 0$$

$$\frac{d\mathbf{B}_0 \cdot \boldsymbol{\mu}}{dt} = 0$$

Le moment magnétique $\boldsymbol{\mu}$ évolue avec un module constant et avec un angle constant avec \mathbf{B}_0 .

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = -\gamma \mathbf{B}_0 \times \boldsymbol{\mu} = -\gamma B_0 \mathbf{e}_z \times \boldsymbol{\mu} \frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = -\omega_0 \mathbf{e}_z \times \boldsymbol{\mu} \quad (1)$$

$\omega_0 = \gamma B_0$ est la pulsation de Larmor.

La projection sur le plan xy montre que l'on a une rotation du moment magnétique μ autour de e_z à la pulsation ω_0 : Mouvement de précession autour de B_0) voir figure 2. Mouvement dans le sens anti-trigo si γ positif.

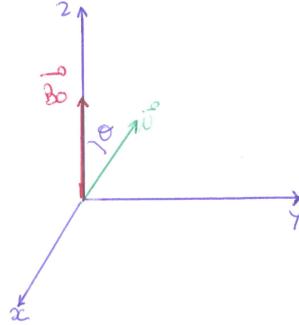


FIGURE 2 – Précession autour de B_0

On peut calculer l'énergie associée à μ : $E = -\mu \cdot \mathbf{B}_0$ qui dépend de l'orientation de μ avec \mathbf{B}_0 .

$$E = -\mu_z B_0 = -m_I \gamma B_0 \frac{h}{2\pi} \quad (2)$$

Au spin I correspond $2I+1$ niveaux d'énergie séparés de $\Delta E = \gamma B_0 \frac{h}{2\pi}$.

En pratique, dans une expérience de résonance magnétique, on n'observe pas le moment magnétique d'un seul spin mais d'un grand nombre de spin.

On mesure alors l'aimantation globale \mathbf{M} de l'échantillon qui est la somme des valeurs moyennes de μ correspondant à chaque spin de l'échantillon.

$$\mathbf{M} = \sum \mu_i$$

C'est cette aimantation résultante qui va contenir toutes les informations sur l'échantillon observé mais elle n'est pas directement observable.

1.2 Effet d'un champ tournant et résonance

[Cohen] p443, [TI P2880 (1)] Si on ajoute un champ tournant \mathbf{B}_1 au champ statique \mathbf{B}_0 ?

On a alors le champ total $\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1(t)$ avec $\mathbf{B}_0 = B_0 \mathbf{e}_z$ et

$\mathbf{B}_1 = B_1 (\cos(\omega t) \mathbf{e}_x + \sin(\omega t) \mathbf{e}_y)$ (onde polarisée dans le plan orthogonal à B_0 , sinon changement des niveaux d'énergie)

L'équation d'évolution du moment magnétique devient, dans le référentiel R_0

$$\frac{d\mu}{dt} = -\gamma \mu \times (\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1) \quad (3)$$

R_0 : Oxyz : repère fixe. R_1 : OXYZ : repère tournant autour de O_z à la vitesse ω 3.

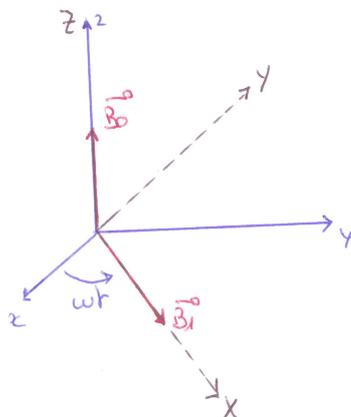


FIGURE 3 – Définition des repères

Il est plus commode de se placer dans le référentiel tournant pour résoudre cette équation. (Coefficient indépendant du temps)

$$\left(\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt}\right)_{R_1} = \left(\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt}\right)_{R_0} + \boldsymbol{\Omega}_{R_0/R_1} \times \boldsymbol{\mu} \quad (4)$$

$$\left(\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt}\right)_{R_1} = \boldsymbol{\mu} \times (\Delta\omega\mathbf{e}_z - \omega_1\mathbf{e}_x) \quad (5)$$

Avec $\omega_0 = -\gamma B_0$, $\omega_1 = -\gamma B_1$ et $\Delta\omega = (\omega - \omega_0)$.

On voit que dans le référentiel tournant, le mouvement de $\boldsymbol{\mu}$ est une rotation autour d'un champ efficace $\mathbf{B}_{eff} = \frac{1}{\gamma}(\Delta\omega\mathbf{e}_z - \omega_1\mathbf{e}_x)$ (voir figure 4).

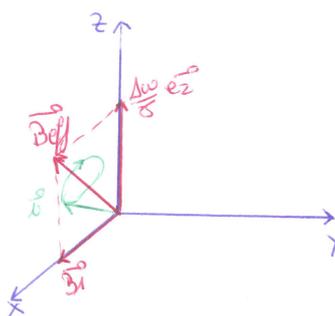


FIGURE 4 – Mouvement précession autour de B_{eff}

Le mouvement absolu de $\boldsymbol{\mu}$ est donc composé d'une précession autour de B_{eff} avec une rotation autour de O_z à la vitesse ω .

Résonance : La détection utilise le principe de résonance entre l'ensemble de noyau et une onde de radiofréquence (\mathbf{B}_1) de fréquence ν .
 Il y a transition entre les états quand $h\nu = \Delta E = \gamma B_0 \frac{h}{2\pi}$.

Noyau	ν (MHz)
^1H	400
^{19}F	376
^{31}P	162
^{13}C	100,6
^{23}Na	105,8

TABLE 2 – Exemple de fréquence de résonance pour un champ statique de 9,4T

Soit un moment magnétique $\boldsymbol{\mu}(\mathbf{0}) = \mu_0 \mathbf{e}_z$ parallèle à B_0 au départ.
 En présence de B_1 :

- $\Delta\omega \geq \omega_1$: B_{eff} est proche de e_z , la direction de $\boldsymbol{\mu}$ est peu changé.
- $\Delta\omega \leq \omega_1$ ($\omega = \omega_0$) résonance : B_{eff} fait un grand angle e_z , le vecteur aimantation aura un mouvement d'une grande amplitude.

Dans ce cas, \mathbf{M} aura une composante selon M_z est une composante M_{xy} : observable est qui a toute les info.

1.3 Relaxation : retour à l'équilibre

Après l'excitation, le retour à l'équilibre (ici de Boltzmann) s'effectue grâce au processus de relaxation. (relativement lent pour le spin un demi ms à 100ns). Avant l'excitation, à l'équilibre les différents états d'énergie vérifiaient la loi de Boltzmann :

$$\frac{N_+}{N_-} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \approx 1 - \frac{\Delta E}{kT} \quad (6)$$

Dans ce cas le vecteur aimantation de l'échantillon est suivant e_z à l'équilibre.

Après l'excitation, le vecteur aimantation à deux composantes : M_z et M_{xy} . Il y a donc deux phénomènes de relaxation pour revenir à l'équilibre initiale :

- retour M_z à sa valeur initiale M_0 : **relaxation longitudinale avec un temps T_1**

M_z suit une loi exponentielle. De l'énergie est cédée à l'environnement pour changer l'angle \mathbf{M} et B_0 .

Limite le taux de répétition.

- retour de M_{xy} à zéro : **relaxation transversale avec un temps T_2**

Echange d'énergie au sein du système de spin sans dissipation d'énergie totale.

Limite le temps d'acquisition et la largeur du pic. on peut retrouver la largeur du pic en résolvant les équations et on trouve $\Delta\omega = 2\gamma B_1$.

On peut alors introduire le facteur de qualité $Q = \frac{\omega_0}{\Delta\omega} = \frac{B_0}{2B_1}$

A la fin de la relaxation, on a le même système qu'au départ.
Technique d'analyse non invasive et non destructrices.

2 Paramètres de base de la RMN

En pratique, les échantillons sur lesquels porte la Résonance magnétique nucléaire sont constitués d'atomes, ions ou molécules isolés ou assemblés.

Il existe donc différentes interactions entre le noyaux et son environnement :

- interaction noyau et son environnement électronique : le paramètre est la constante d'écran
- interaction indirect : entre noyaux séparés par peu de liaison (relayée par les électrons des liaisons) : constante de couplage J

2.1 Constante d'écran et déplacement chimique

[Atkins] p526, [TI P2880 (1)], [BUP] En effet, le déplacement des électrons sous l'action de B_0 modifie le champ au niveau du noyau et donc la fréquence de résonance. Le champ local supplémentaire est proportionnel à B_0 et s'écrit $\delta B = -\sigma B_0$.

σ est une grandeur sans dimension et est la constante d'écran. $B = B_0(1 - \sigma)$. La fréquence de résonance devient alors $\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0(1 - \sigma)$.

La constante d'écran dépend de l'environnement du noyau donc des noyaux appartenant à des groupes chimiques différents auront des constantes d'écran différentes et donc une fréquence de résonance différente. Il sera donc possible de les observer séparément.

Ces différentes grandeurs de référence sont exprimées en fonction d'un produit de référence (afin de s'affranchir de la valeur de B_0 et donc de l'appareil utilisé) et selon une grandeur empirique : **Le déplacement chimique (sans dimension)**.

$$\delta = \frac{(\nu - \nu_0)}{\nu_0} 10^6 \quad (7)$$

En général la référence, la plus utilisé pour l'hydrogène et la carbone est le tetrametylsilane (CH_3)₄Si (TMS).

Vocabulaire : plus la constante d'écran diminue plus le déplacement chimique augmente et le noyaux est déblindés.

Exemple avec l'éthanol : observation de trois groupes de pics.

- $\delta = 1, 2ppm$ groupe $CH_3 - R$
- $\delta = 3, 6ppm$ groupe $CH_2 - O$
- $\delta = 4ppm$ groupe OH

2.2 Couplage

Nous avons vu que les électrons pouvaient changer la fréquence de résonance. De même un noyau au voisin peut contribuer au champ local et donc changer la fréquence de résonance.

Tableau 2 – Déplacements chimiques de l'hydrogène (en ppm)

11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
	-Cl-OH				=CH'	=CH ₂		CH ₃ -N CH ₂ -N		CH ₃ -R CH ₂ -R	
				=CH conjugués				CH ₃ -C=O CH ₂ -C=O			
	Cl-OH							CH ₃ -C=			
		C-O	NO ₂	R	NH ₂	Ar-H		-CH ₂ -C=			
		Ar-NH ₃ ⁺					CH ₂ -O	CH ₂ -Ar			
			Ar-OH				CH-O	CH ₂ -Ar			
							CH ₂ -X	CH ₂ -X			CH ₃ -Si
							CH-X				

Ar : cycles aromatiques R : groupement alcyde X : halogènes

L'amplitude de l'interaction s'exprime grâce à une constante de couplage scalaire $J(\text{Hz})$.

En fait le champ précédent est légèrement modifié par celui créé par les spins voisins. Par exemple, pour l'éthanol, le signal des hydrogènes de CH_3 est modifié par les deux aimants des atomes d'hydrogène du CH_2 : hs . Ces deux dipôles peuvent être soit parallèles, soit anti-parallèles à B_0 . On a alors trois pics de résonance ($2hs$, 0 , $-2hs$). On n'a donc $n + 1$ pics pour n spins voisins. La constante de couplage J est indépendante du champ magnétique et vaut $J = \frac{\gamma}{2\pi} 2hs$. Elle donne aussi accès à la stéréochimie.

Pour le CH_2 , il n'y a pas de couplage avec l'hydrogène de l'hydroxyle car cet hydrogène est très mobile, il peut s'échanger mais cet échange est trop rapide donc on le voit pas (moyenne).

Nous allons maintenant voir une des applications principales de la RMN.

3 Applications expérimentales

3.1 Spectroscopie par résonance magnétique

La spectroscopie RMN est une technique très utilisée en chimie pour caractériser les molécules. Nous allons en présenter le principe sur un système très simplifié.

3.1.1 Appareillage

- [BUP] Présentation à l'aide du montage du BUP.
- Bobine de Helmholtz : crée le champ permanent
 - Aimant : modélise les spin

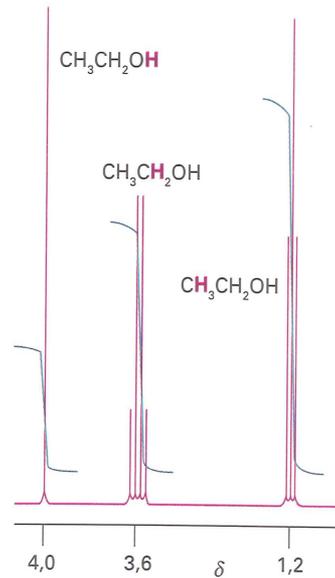


FIGURE 5 – Spectre RMN ^1H de l'éthanol

- Bobine avec ampli qui crée le champ oscillant B_1
 - Bobine de réception : mesure le mouvement du spin par induction
- Limites : pas de mouvement de précession ici, champ magnétique oscillant et non tournant.

3.1.2 Technique de détection

Historiquement, on utilisait des appareils à onde continue : on fixait la fréquence du champ B_1 et on modifiait l'amplitude du champ permanent pour retrouver la résonance. Ou inversement. Cette méthode était une méthode longue pour pouvoir repérer tous les pics de résonance.

Actuellement on utilise plutôt la RMN à impulsion. Le champ B_1 de forte intensité et de fréquence proche de la résonance agit pendant un temps très court sur toutes les aimantations correspondants au noyau étudié. Ces aimantations vont donc tourner autour de B_1 . On mesure alors l'aimantation transverse en fonction du temps alors que B_1 n'est plus actif. On obtient un signal de précession libre (FID : Free Induction decay). Par transformée de Fourier on obtient les fréquences de résonance de l'échantillon. L'amplitude du champ magnétique B_1 sélectionne la plage de pulsation que l'on va pouvoir détecter : $\Delta\omega = E\gamma B_1 = 2\omega \frac{B_1}{B_0}$.

La principale difficulté de cette technique est que le signal mesuré est très court et fortement bruité. Il faut donc répéter la mesure et faire une moyenne des résultats. Dans ce cas, on fait alors une série d'impulsions suivi d'un retour à l'initial. Il faut faire en sorte que le temps entre les impulsions soit supérieur au temps de relaxation T_1 .

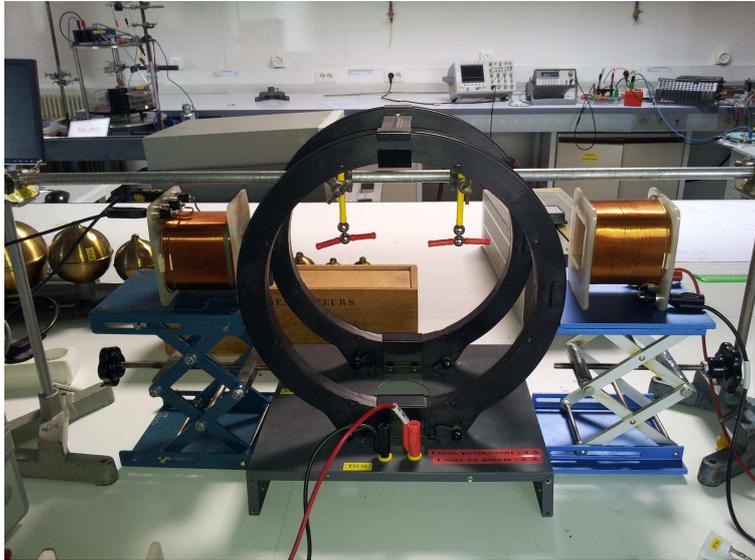


FIGURE 6 – Photo du dispositif

3.2 IRM

Imagerie de résonance magnétique : distingue les noyaux d'après leur position dans les objets.

On a un champ B_0 statique et un gradient de champ magnétique linéaire dans une ou plusieurs directions. Chaque région de l'espace voit un champ différent donc a une fréquence de résonance différente. La technique est d'analyser l'amplitude de résonance des hydrogènes dans l'eau des tissus.

$$B = B_0 + G_z z \quad (8)$$

$$w_{res}(z) = \gamma(B_0 + G_z z) \quad (9)$$

En appliquant un champ B_1 tournant à la pulsation de résonance $w_{res}(z)$, on a accès à la densité moyenne dans la section z . On analyse alors tranche par tranche l'échantillon en changeant la valeur de la pulsation.

La résolution dépend du champ tournant et du gradient de champ : $\Delta z = \frac{\Delta\omega}{\gamma G_z}$. Il faut avoir un fort gradient pour avoir une bonne résolution.

amélioration du contraste : On peut améliorer le contraste en jouant sur les paramètres de l'excitation et plus précisément en jouant une le temps entre deux impulsions.

T_1 est plus court pour l'eau dans les tissus organiques que pour l'eau pure. Dans ce cas, $M_{xy} \propto (1 - e^{-\frac{T_r}{T_1}}) M_0$. Si T_1 court, alors le signal est plus important donc plus lumineux.

Ou alors en injectant un agent de contraste qui se fixe sur les tissus et diminue les temps de relaxation.

Conclusion

Nous avons décrits le phénomènes de résonance magnétique et comment elle est utilisée expérimentalement.

Application : étude molécule organique, biologique, inorganique, êtres vivants.

Important : technique non destructive et non invasive.