



TECHNIQUES
DE L'INGÉNIEUR

Réf. : **P2880 V4**

Date de publication :
10 septembre 2006

Résonance magnétique nucléaire - Aspects théoriques

Cet article est issu de : **Mesures - Analyses | Techniques d'analyse**

par **Nicole PLATZER, Laurence DALLERY**

Résumé La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) est devenue une méthode incontournable dans les industries chimiques, l'industrie pharmaceutique, la biologie, la médecine. Cette technique, qui permet une étude détaillée et non destructive de la matière, est un moyen d'investigation puissant que ce soit pour l'étude des molécules organiques ou inorganiques, celle des solides ou des êtres vivants. Cet article présente les phénomènes physiques et les paramètres de base de la RMN pour la détermination des structures moléculaires ou des cristaux.

Pour toute question :
Service Relation clientèle
Techniques de l'Ingénieur
Immeuble Pleyad 1
39, boulevard Ornano
93288 Saint-Denis Cedex

Par mail :
infos.clients@teching.com
Par téléphone :
00 33 (0)1 53 35 20 20

Document téléchargé le : **02/07/2018**

Pour le compte : **7200048087 - ecole normale superieure de lyon // 140.77.2.118**

© Techniques de l'Ingénieur | tous droits réservés

Résonance magnétique nucléaire

Aspects théoriques

par **Nicole PLATZER**

*Professeur
Docteur ès Sciences
Ingénieur ENSCP
Laboratoire de RMN biologique
ICSN-CNRS*

et **Laurence DALLERY**

*Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie en Chimie
Chaire de génie analytique
CNAM*

1. Principe	P 2 880 — 2
1.1 Origine physique du phénomène.....	— 2
1.2 Détection. Principe de résonance.....	— 3
1.3 Relaxation : retour à l'équilibre de Boltzmann	— 3
1.4 Équations de Bloch	— 4
2. Paramètres de base de la RMN	— 4
2.1 Constante d'écran σ , déplacement chimique δ	— 4
2.2 Couplage indirect ou scalaire	— 6
2.3 Couplage dipolaire ou direct	— 8
2.4 Couplage quadripolaire.....	— 9
3. Modes de détection	— 9
3.1 Détection des signaux RMN en milieu homogène	— 9
3.2 Détection des signaux RMN en milieu hétérogène	— 11
4. Mécanismes de relaxation	— 13
4.1 Relaxation dipolaire.....	— 13
4.2 Relaxation par spin rotation	— 15
4.3 Relaxation par anisotropie de déplacement chimique	— 15
4.4 Relaxation quadripolaire	— 15
4.5 Relaxation par couplage scalaire	— 15
4.6 Relaxation par des électrons non appariés	— 16
4.7 Cas concret : les atomes inclus dans une molécule classique	— 16
5. L'échange en RMN	— 17
5.1 Théorie : modèle mathématique	— 17
5.2 Étude cinétique	— 19
6. Effet Overhauser nucléaire	— 19
6.1 Systèmes homonucléaires.....	— 19
6.2 Systèmes hétéronucléaires.....	— 23
7. Conclusion	— 23
Tableau des notations et symboles	— 24
Pour en savoir plus	Doc. P 2 880

La résonance magnétique nucléaire, RMN, est l'une des méthodes spectroscopiques d'analyse de la matière. Par rapport aux autres méthodes spectroscopiques, la RMN se situe à l'échelon le plus bas de l'échelle des énergies mises en jeu. En conséquence la RMN permet **un examen extrêmement détaillé et non destructif de l'échantillon**.

Le phénomène physique de base est le **magnétisme nucléaire**. La très grande majorité des éléments possède cette propriété au moins sous certaines formes isotopiques.

Le champ d'investigation de la RMN est exceptionnellement large. Citons l'étude des molécules organiques, biologiques, inorganiques, l'étude des solides, l'étude des êtres vivants. Il est possible d'examiner quelques milligrammes voire microgrammes d'une molécule en solution ou bien un fragment d'une pierre d'une cathédrale mais aussi un enfant nouveau-né.

Pourquoi la RMN est-elle un moyen d'investigation si puissant ?

Les informations correspondant à des noyaux de types différents, par exemple ^1H et ^{13}C ou ^1H et ^2H sont totalement distinctes. Dans les milieux liquides isotropes (RMN haute résolution), les différents noyaux d'un même type, par exemple ^1H ou ^{13}C ou ^{15}N , donnent chacun une réponse individuelle en fonction des caractéristiques de leur environnement. En analyse structurale il est possible de repérer l'enchaînement des atomes, leurs positions relatives dans l'espace. La proximité des noyaux à travers l'espace, soit à l'intérieur d'une molécule soit entre entités distinctes, peut être établie. De nombreux phénomènes d'échange sont détectés et analysés. Les mouvements moléculaires, mouvement global d'une molécule, mouvement interne d'une partie de la molécule ou mouvements relatifs d'entités distinctes (diffusion) peuvent être étudiés.

Dans les milieux anisotropes, liquides orientés et solides, la RMN présente des contraintes supplémentaires liées en particulier à la mobilité réduite des noyaux. Elle a néanmoins de nombreux intérêts : détermination de paramètres non accessibles en milieu isotrope, observation de substances insolubles, de l'intégrité structurale lorsque la dissolution dans un solvant ne permet pas de la conserver. Elle va bien au-delà de l'étude par rayons X puisqu'il n'est pas nécessaire que le solide soit un cristal.

La RMN *in vivo* permet de distinguer les tissus en fonction de leur teneur en noyaux ^1H (H_2O et/ou autres molécules), en fonction de paramètres liés à la mobilité de ces molécules, et d'obtenir des images des différents constituants d'une structure telle qu'une articulation ou des vaisseaux sanguins. Outre ^1H , d'autres noyaux : ^{31}P , ^{13}C , ^{23}Na ... peuvent être exploités. Il est également possible de suivre l'évolution des molécules présentes dans les tissus.

1. Principe

Le tableau des notations et symboles est situé à la dernière page de l'article. Un tableau des abréviations se trouve en [Doc. P 2 880].

1.1 Origine physique du phénomène

L'interaction entre le noyau des atomes et un champ magnétique statique intense est étudiée en utilisant une méthode de résonance : la résonance magnétique nucléaire. Les caractéristiques du noyau d'un atome relèvent de la mécanique quantique. Nous en préciserons au fur et à mesure les conséquences essentielles. L'objectif de ce document n'est toutefois pas de donner une description phénoménologique relevant essentiellement de la mécanique quantique mais de mettre l'accent sur les bases physiques indispensables à une bonne compréhension des très nombreuses applications de la RMN.

1.1.1 Caractéristiques du noyau

Tous les atomes, sauf ceux dont le nombre de masse et le numéro atomique sont simultanément pairs (ex : $^{12}_6\text{C}$, $^{16}_8\text{O}$), possèdent un

nombre quantique de spin nucléaire non nul I , entier ou demi-entier, plus simplement appelé le spin. Le noyau étant regardé comme une sphère en rotation autour d'un axe (*to spin* : tourner en anglais), le vecteur **moment angulaire de spin nucléaire** associé à ce mouvement est noté I . Il a pour module $\hbar[I(I+1)]^{1/2}$. Le noyau étant une particule chargée, un vecteur **moment magnétique nucléaire** μ est associé au moment angulaire de spin : $\mu = \gamma I$. Le **rapport gyromagnétique** γ est une caractéristique du noyau ($\gamma = g_N \mu_N / \hbar$). Pour deux isotopes les valeurs de γ sont en général très différentes. γ est un scalaire, positif dans la majorité des cas. Les deux vecteurs μ et I sont donc colinéaires.

1.1.2 Effets d'un champ magnétique statique B_0 sur le noyau

Par abus de langage B_0 champ d'induction magnétique ou densité de flux magnétique est appelé « champ magnétique statique » en RMN. La direction de B_0 coïncide arbitrairement mais systématiquement avec l'axe Z du trièdre fixe de référence XYZ. Le vecteur I ne peut adopter qu'un nombre restreint d'orientations par rapport à B_0 , déterminées par le **nombre quantique magnétique** m_I qui prend chacune des $2I+1$ valeurs $I, I-1, I-2, \dots, -I$. Les valeurs de θ , angle entre I et B_0 , sont données par $\cos \theta = m_I / \sqrt{I(I+1)}$. Les valeurs discrètes I_Z des projections de I sur l'axe Z sont $I_Z = m_I \hbar$ d'où $\mu_Z = m_I \gamma \hbar$.

Tableau 1 – Caractéristiques de quelques noyaux observables en RMN

Isotope	Spin I	γ ($10^7 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$)	Abondance naturelle (%)	Moment quadrupolaire Q (barn = 10^{-28} m^2)
^1H	1/2	26,75	99,985	–
^{13}C	1/2	6,73	1,108	–
^{15}N	1/2	– 2,71	0,37	–
^{19}F	1/2	25,18	100,0	–
^{31}P	1/2	10,84	100,0	–
^2H	1	4,11	0,015	$2,87 \cdot 10^{-3}$
^{14}N	1	1,93	99,63	$1,67 \cdot 10^{-2}$

En présence de $\mathbf{B}_0$ le moment magnétique $\boldsymbol{\mu}$ est soumis à un couple. Le théorème du moment cinétique conduit à la relation :

$$d\mathbf{I}/dt = \boldsymbol{\mu} \wedge \mathbf{B}_0 \text{ d'où } d\boldsymbol{\mu}/dt = \gamma \boldsymbol{\mu} \wedge \mathbf{B}_0$$

Le moment magnétique est donc animé d'un mouvement de précession autour de $\mathbf{B}_0$. Ce mouvement s'effectuant à l'inverse du sens trigonométrique direct pour $\gamma > 0$ la vitesse angulaire de précession est $\omega_0 = -\gamma B_0$. La **fréquence de Larmor** (en Hz) est :

$$\nu_0 = |\gamma B_0 / 2\pi|$$

L'énergie associée à $\boldsymbol{\mu}$, $U = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0$, dépend de son orientation par rapport à $\mathbf{B}_0$:

$$U = -\mu_z B_0 = -m_I \gamma \hbar B_0$$

Au spin I correspondent $2I + 1$ niveaux d'énergie séparés par l'intervalle $\Delta U = \gamma \hbar B_0$ (effet Zeeman).

Pour un ensemble de N noyaux identiques de spin I la répartition entre les différents états d'énergie s'effectue selon la **loi de Boltzmann**. Toutes les orientations étant permises par rapport aux axes X et Y , le vecteur aimantation nucléaire macroscopique résultant $\mathbf{M}^0$ est aligné avec $\mathbf{B}_0$. Son module est :

$$M^0 = N \gamma^2 \hbar^2 I(I+1) B_0 / 3 K_B T$$

Un exemple simple est fourni par les noyaux de spin 1/2, en général les plus faciles à étudier : $\theta = \pm 54,74^\circ$. La projection I_z du moment cinétique est soit parallèle soit antiparallèle par rapport à $\mathbf{B}_0$. Les caractéristiques de ces deux états, notés respectivement α ($m_I = 1/2$) et β ($m_I = -1/2$), sont résumées sur la figure 1.

L'aimantation nucléaire résultante $\mathbf{M}^0$ contient toutes les informations sur l'ensemble concerné mais n'est pas directement observable (interdite au sens de la mécanique quantique).

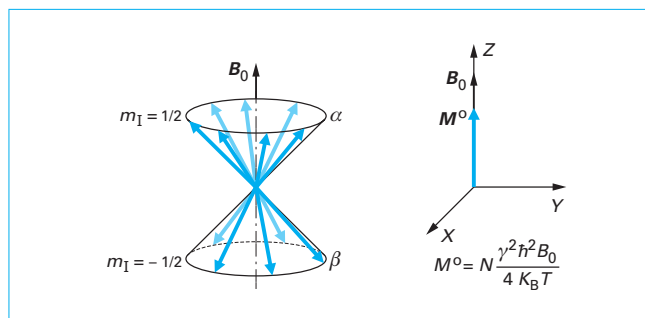
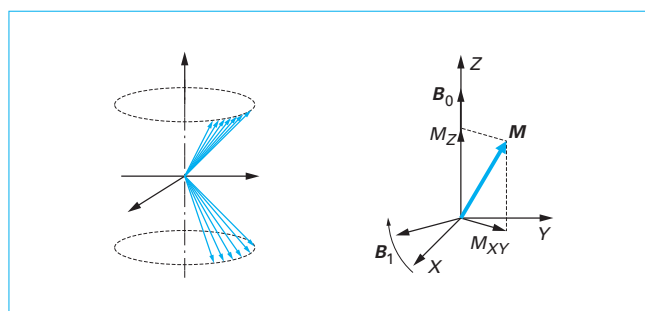
L'exposant ° sera utilisé pour caractériser toutes les grandeurs d'un système à l'équilibre de Boltzmann.

1.2 Détection. Principe de résonance

Les méthodes de détection utilisent le principe de **résonance** entre l'ensemble de noyaux (fréquence de Larmor ν_0) et une onde radiofréquence de fréquence ν dont le rôle est multiple.

● L'onde radiofréquence transporte des quanta d'énergie $h\nu$ ce qui permet d'induire des transitions entre les états d'énergie quantifiée. La règle de sélection étant $\Delta m_I = \pm 1$, la **condition de résonance** est :

$$h\nu = \Delta U = \gamma \hbar B_0 = h\nu_0$$

**Figure 1 – Ensemble de N spins identiques de spin 1/2****Figure 2 – Rôles de $\mathbf{B}_1$: cohérence de phase et composante M_{XY} observable**

● L'absorption d'énergie doit être accompagnée du basculement du vecteur $\boldsymbol{\mu}$ d'une orientation permise à celle correspondant à l'énergie immédiatement supérieure. L'onde radiofréquence est polarisée dans le plan perpendiculaire à $\mathbf{B}_0$. Le champ magnétique oscillant $2B_1 \cos(\omega t)$ qui lui est associé peut être décomposé dans le plan XY en deux champs de fréquences angulaires $\omega = \pm 2\pi\nu$. La composante $\mathbf{B}_1$ qui tourne dans le même sens que $\boldsymbol{\mu}$ peut donc à la résonance, $\omega = \omega_0$, exercer un couple sur les moments magnétiques $\boldsymbol{\mu}$ ce qui entraîne leur basculement.

● $\mathbf{B}_1$ crée une cohérence de phase entre (une partie ou) tous les vecteurs $\boldsymbol{\mu}$ dont la résultante est $\mathbf{M}^0$. Celle-ci s'écarte de $\mathbf{B}_0$. L'aimantation $\mathbf{M}$ possède alors (une composante M_Z et) une composante M_{XY} . La composante M_{XY} « hérite » de toutes les informations contenues dans $\mathbf{M}^0$ et elle est observable (figure 2).

1.3 Relaxation : retour à l'équilibre de Boltzmann

Après l'excitation (champ $\mathbf{B}_1$ non actif), le retour à l'équilibre de Boltzmann s'effectue grâce aux processus de relaxation. Il est relativement lent (pour des noyaux de spin 1/2, l'ordre de grandeur du temps nécessaire varie de la milliseconde à la centaine de secondes). On doit distinguer deux phénomènes :

- le retour de la composante M_Z à sa valeur d'équilibre M^0 caractérisé par la vitesse de relaxation longitudinale R_1 ;
- le retour de la composante transversale M_{XY} à sa valeur d'équilibre, zéro, caractérisé par la vitesse de relaxation transversale R_2 .

Les divers mécanismes de relaxation seront décrits en détail ultérieurement (§ 4). Ainsi « le phénix renaît de ses cendres ». L'échantillon intact est prêt pour de nouvelles expériences RMN.

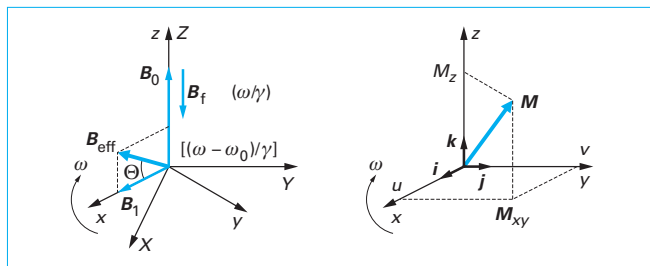


Figure 3 – Passage du référentiel fixe (XYZ) au référentiel tournant (xyz). Composantes de l'aimantation dans le référentiel tournant

1.4 Équations de Bloch

Par analogie avec l'équation $d\mu/dt = \gamma \mu \wedge B_0$, on écrit pour un ensemble de noyaux identiques :

$$d\mathbf{M}/dt = \gamma \mathbf{M} \wedge \mathbf{B}_{\text{eff}}$$

où $\mathbf{B}_{\text{eff}}$ représente la somme des champs magnétiques actifs.

Il est plus simple de substituer au référentiel fixe X, Y, Z un référentiel x, y, z (vecteurs unitaires $\mathbf{i}, \mathbf{j}$ et $\mathbf{k}$) tournant autour de l'axe z ($\equiv Z$) colinéaire à $\mathbf{B}_0$. L'axe x est colinéaire à $\mathbf{B}_1$. La fréquence angulaire de rotation ω est de même signe que ω_0 . Le changement de référentiel est pris en compte par l'introduction d'un champ magnétique fictif $\mathbf{B}_f$ opposé à $\mathbf{B}_0$ et de module $-\omega/\gamma$. On a : $\mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_f + \mathbf{B}_1$ (figure 3). L'angle θ entre $\mathbf{B}_{\text{eff}}$ et $\mathbf{B}_1$ est calculé à

partir de $\tan \theta = \frac{(\omega - \omega_0)/\gamma}{B_1}$. Les termes u et v désignent les composantes de $\mathbf{M}$ en phase et en quadrature avec $\mathbf{B}_1$. L'aimantation globale est $\mathbf{M} = u\mathbf{i} + v\mathbf{j} + M_z\mathbf{k}$.

Bloch a considéré que l'évolution vers l'équilibre de Boltzmann était monoexponentielle :

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M^0}{T_1} \quad \text{et} \quad \frac{dM_{xy}}{dt} = -\frac{M_{xy}}{T_2}$$

avec $T_1 = 1/R_1$ temps de relaxation longitudinale,
 $T_2 = 1/R_2$ temps de relaxation transversale.

L'équation de Bloch décrivant l'évolution du système dans le référentiel tournant en prenant en compte la relaxation est donc :

$$d\mathbf{M}/dt = \gamma \mathbf{M} \wedge \mathbf{B}_{\text{eff}} - \frac{1}{T_1} (M_z - M^0) \mathbf{k} - \frac{1}{T_2} (u\mathbf{i} + v\mathbf{j})$$

Les valeurs des composantes u, v sont données pour une observation en mode continu :

$$u = \frac{M^0 \gamma B_1 T_2^2 (\omega - \omega_0)}{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2} \quad \text{et} \quad v = \frac{M^0 \gamma B_1 T_2}{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2}$$

Dans l'hypothèse d'une valeur faible de B_1 , soit $\gamma B_1 \ll \sqrt{T_1 T_2}$ (non-saturation), le terme $\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2$ est négligeable. À la résonance, $\omega = \omega_0$, u s'annule et v atteint un maximum. Les composantes en dispersion, proportionnelle à u , et en absorption, proportionnelle à v , peuvent être détectées en induisant un courant électrique dans une bobine. La composante v donne une raie de Lorentz dont la largeur théorique à mi-hauteur est $\Delta\nu_{1/2} = 1/\pi T_2$. (Compte tenu de l'inhomogénéité ΔB_0 , faible mais inévitable, du champ $\mathbf{B}_0$ la largeur observée $\Delta\nu_{1/2}^*$ est plus forte, la relaxation transversale étant en fait plus rapide ($1/T_2^* = 1/T_2 + \gamma \Delta B_0/2$).

En résumé l'aimantation $\mathbf{M}^0$ est nécessairement faible car les énergies mises en jeu dans le phénomène de résonance magnétique nucléaire sont faibles. Ce handicap a suscité des développements techniques qui permettent aujourd'hui d'obtenir des spectres aisément exploitables pour des échantillons de très faible masse (de l'ordre du μg). Les temps de relaxation sont en général relativement longs. Ce peut être un inconvénient dans certains cas extrêmes mais bien souvent un avantage. Par rapport à d'autres méthodes spectroscopiques telles que IR et UV l'information concerne non seulement l'intensité des signaux détectés mais aussi leur phase. Une multitude de techniques d'investigation ont été développées.

2. Paramètres de base de la RMN

Les échantillons sur lesquels porte en fait l'expérience RMN sont constitués d'atomes, d'ions ou de molécules, isolés ou assemblés. Les noyaux sont entourés d'un nuage électronique et, dans la majorité des cas, liés à d'autres atomes. Pour tout type de noyau (par ex. ^1H) la raie unique du noyau isolé sera remplacée par un spectre de raies simples ou multiples. Les interactions déterminantes sont :

- interaction entre noyau et environnement électronique. Le paramètre associé est la constante d'écran σ (sans dimension) ;
- interaction indirecte, relayée par les électrons de liaison, entre noyaux séparés par un faible nombre de liaisons. Le paramètre associé est la constante de couplage scalaire J (Hz) ;
- interaction directe entre noyaux proches dans l'espace. Le paramètre associé est la constante de couplage dipolaire D (Hz) ;
- interaction entre un noyau et un gradient de champ électrique (uniquement dans le cas des noyaux de spin supérieur à 1/2). Le paramètre associé est la constante de couplage quadripolaire QCC (MHz).

2.1 Constante d'écran σ , déplacement chimique δ

La circulation des électrons sous l'action de $\mathbf{B}_0$ modifie la valeur du champ d'induction magnétique au niveau du noyau. L'origine de la dénomination « constante d'écran » pour σ peut être illustrée par l'exemple très simple de l'atome ^3He ($1s^2$) de spin 1/2. La précession du nuage électronique de symétrie sphérique autour du noyau crée un champ magnétique local aligné avec $\mathbf{B}_0$ mais de sens opposé à $\mathbf{B}_0$. Le nuage électronique fait écran à $\mathbf{B}_0$. Il en est tenu compte en remplaçant $\mathbf{B}_0$ par $\mathbf{B} = \mathbf{B}_0(1 - \sigma)$. La fréquence de résonance devient :

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 (1 - \sigma)$$

La valeur de σ est estimée à $59,9 \cdot 10^{-6}$ pour ^3He .

2.1.1 Fréquence ν et déplacement chimique δ

Dans le cas d'une molécule il y aura autant de fréquences ν_i donc de signaux que d'environnements différents pour le type de noyau étudié (^1H ou ^{13}C ou ^{15}N). En référence au terme d'écran on dit que le noyau est blindé lorsque σ augmente et donc lorsque ν diminue

et qu'il est déblindé dans le cas inverse. Les fréquences sont mesurées par rapport à un produit de référence :

$$\nu = \nu_i - \nu_{\text{réf}} = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 (\sigma_{\text{réf}} - \sigma)$$

La référence la plus utilisée pour ^1H , ^{13}C et ^{29}Si est le tétraméthylsilane ($\text{H}_3\text{C}_4\text{Si}$) (TMS).

Ce mode de repérage présente l'inconvénient de dépendre de B_0 donc de l'appareil utilisé.

On lui substitue un paramètre sans dimension δ appelé **déplacement chimique** :

$$\delta = \frac{(\nu - \nu_{\text{réf}})}{\nu_{\text{réf}}} = \frac{(\sigma_{\text{réf}} - \sigma)}{(1 - \sigma_{\text{réf}})} \approx (\sigma_{\text{réf}} - \sigma)$$

Pour ^1H , σ varie de 10^{-6} à 10^{-5} environ. Ainsi, pour $\nu_{\text{réf}} = 500 \text{ MHz}$ et $\nu - \nu_{\text{réf}} = 3630 \text{ Hz}$, on a $\delta = 7,26 \cdot 10^{-6}$. Pour éviter le report systématique du facteur 10^{-6} il a été décidé d'exprimer δ en parties par million (ppm) d'où $\delta = 7,26 \text{ ppm}$ (HCCl_3/TMS). L'équivalence chimique (même δ) caractérise un groupe de noyaux ayant mêmes caractéristiques chimiques dans une molécule. Dans le fullerène C_{60} le déplacement chimique est le même quel que soit le site occupé par un ^{13}C (figure 4).

2.1.2 Les différentes contributions à la constante d'écran

Pour un atome inclus dans une molécule, la présence des autres noyaux perturbe la rotation du nuage électronique de l'atome considéré et divers effets doivent être pris en considération.

■ Effet diamagnétique local (σ_d^L)

Il est estimé d'une manière analogue à celui observé pour l'atome isolé ^3He . La valeur positive de σ_d^L ne dépend que de l'état électronique fondamental de l'atome examiné. Elle est évaluée grâce à la **formule de Lamb** :

$$\sigma_d^L = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e^2}{3m} \sum_u P_u \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle$$

avec P_u densité de charge dans l'orbitale atomique u à la distance moyenne r du noyau étudié,
 m et e masse et charge de l'électron.

σ_d^L est le **paramètre important pour ^1H** . Les valeurs de δ sont sensibles aux effets modifiant la densité électronique locale :

- effet **inductif** :
 $\delta(\text{H}_3\text{C}-\text{O}-) \approx 3,3 \text{ ppm}$; $\delta(\text{H}_3\text{C}-\text{N}-) \approx 2,3 \text{ ppm}$; $\delta(\text{H}_3\text{C}-\text{C}-) \approx 0,9 \text{ ppm}$;
- effet **mésomère** : les groupes $\text{C}=\text{O}$ et OCH_3 sont respectivement attracteur et donneur par effet mésomère (figure 5).

■ Effet paramagnétique local (σ_p^L)

Il fait intervenir des états électroniques excités et dépend de l'asymétrie de la distribution électronique dans les orbitales de valence. Le champ magnétique local renforce B_0 . Une estimation de σ_p^L (valeur négative) utilisant l'approximation d'une énergie d'excitation moyenne ΔE peut être obtenue dans le cas des orbitales p à partir de la formule :

$$\sigma_p^L = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2e^2\hbar^2}{3m^2} \frac{\langle r_{np}^{-3} \rangle}{\Delta E} \sum_B Q_{AB}$$

avec $\langle r_{np}^{-3} \rangle$ moyenne des inverses des cubes des distances noyau-électron p ,
 $\sum_B Q_{AB}$ termes de densité de charge et ordre de liaison en incluant le noyau A et les atomes B liés à A.

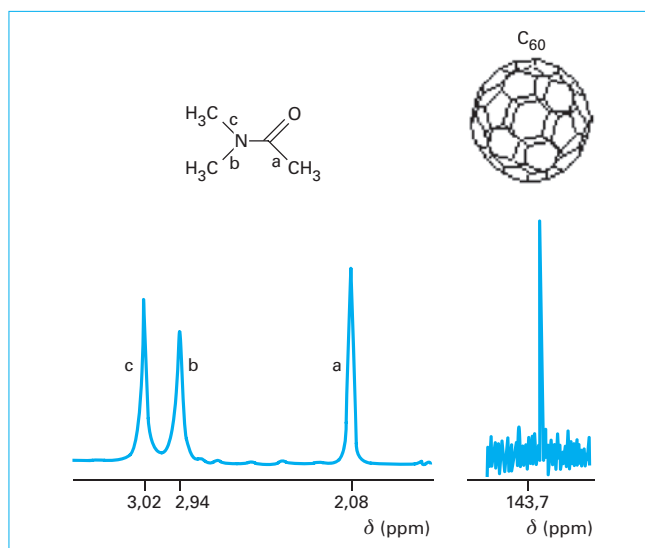


Figure 4 – ^1H Amide ($\sigma_a \neq \sigma_b \neq \sigma_c$). ^{13}C Fullerène C_{60}

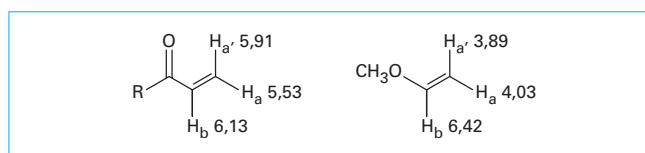


Figure 5 – Effet diamagnétique σ_d^L ($\text{C}=\text{O}$ accepteur, CH_3O donneur par effet mésomère) $\delta^1\text{H}$ ppm

Un autre terme peut être introduit si des électrons sont présents dans les orbitales d .

σ_p^L est en général **prépondérant pour les atomes autres que ^1H** . Les valeurs très différentes peuvent conduire à des gammes de déplacement chimique très larges :

^{17}O en ppm/ H_2O : (H_3C) $_2\text{O}$ – 53 ; O_3 atome central 1 598, atomes terminaux 1 032

^{31}P en ppm/ H_3PO_4 85 % : PH_3 – 239 ; POBr_3 – 103 ; PBr_3 227

^{71}Ga en ppm/ $\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$: LiGaH_4 682 ; GaBr_3 – 310

■ Anisotropie de susceptibilité magnétique moléculaire σ_χ

D'une manière simplifiée dans le cas d'une liaison de symétrie cylindrique on définit les susceptibilités magnétiques moléculaires, $\chi_{||}$ dans la direction de la liaison et $\chi_{\perp}$ dans toute direction perpendiculaire. Pour un noyau situé à une distance r du centre effectif de la liaison, dans une direction qui fait un angle θ avec l'axe de la liaison, on a (figure 6) :

$$\sigma_\chi = (1/3r^3)(\chi_{||} - \chi_{\perp})(1 - 3\cos^2\theta)/4\pi$$

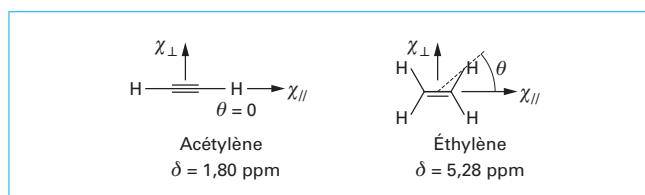


Figure 6 – Effet de l'anisotropie de susceptibilité magnétique. $\delta^1\text{H}$

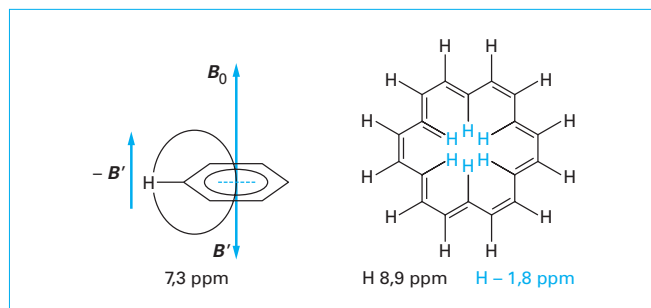


Figure 7 – Effets de courant de cycle pour le benzène et l'annulène. $\delta^1\text{H}$

Courants de cycle σ_r

Dans un système aromatique les électrons π délocalisés peuvent être assimilés à un élément de courant circulaire. Le champ magnétique local induit B' s'oppose à B_0 au centre du cycle ($\sigma_r > 0$) et le renforce à l'extérieur ($\sigma_r < 0$). Dans l'annulène la différence entre protons internes et externes est considérable (figure 7).

Champ électrique intramoléculaire σ_e

La présence d'un groupe fortement polaire génère un champ électrique intramoléculaire.

$\sigma_e = -AE_z - BE^2$. Les paramètres A et B dépendent du noyau examiné. Pour ^1H lié à X : E est l'intensité du champ au niveau de la liaison XH , E_z sa composante dans la direction $X \rightarrow H$.

Effet de solvant σ_s

Les interactions intermoléculaires sont similaires aux interactions intramoléculaires lorsque le solvant possède une forte anisotropie magnétique ou des électrons non localisés (effets de courant de cycle des solvants aromatiques), s'il est très polaire (effet de champ électrique) ou susceptible de former des liaisons hydrogène intermoléculaires.

Effet d'une espèce paramagnétique

L'effet des électrons célibataires d'une espèce paramagnétique résulte de deux interactions.

Une interaction de contact :

$$\sigma_c = -2\pi a_N g \mu_B S(S+1)/3K_B T \gamma$$

avec	g	facteur électronique, supposé isotrope,
	a_N	constante de couplage hyperfine en Hz,
	μ_B	magnéton de Bohr,
	S	nombre quantique total de spin électronique.

Une interaction de pseudo-contact :

$$\sigma_{pc} = \mu_B^2 S(S+1)(g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2)(1 - 3 \cos^2 \theta)/9K_B T r^3$$

avec	g	facteur tensoriel, supposé de symétrie axiale,
	r	distance entre l'atome observé et le métal porteur des électrons célibataires,
	θ	angle entre le vecteur r et l'axe de symétrie.

Les déplacements chimiques peuvent être considérables (plusieurs dizaines de ppm pour ^1H).

Des réactifs de déplacement chimique ont été développés à partir de composés paramagnétiques et ont de nombreuses applications : analyse structurale, stéréochimique et conformationnelle.

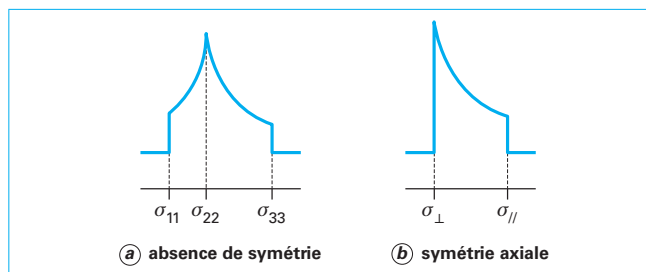


Figure 8 – Milieux anisotropes. Effet de la constante d'écran

2.1.3 Différence entre milieu isotrope et anisotrope

La constante d'écran globale $\sigma = \sigma_d^1 + \sigma_d^2 + \sigma_r + \sigma_e + \sigma_s$ est un tenseur dont les composantes principales sont σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} .

En milieu isotrope (typiquement RMN haute résolution en solution), seule la trace du tenseur intervient :

$$\sigma = \sigma_{iso} = \frac{1}{3} (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})$$

Une seule fréquence de résonance est observée pour chaque environnement chimique du noyau étudié (figures 4 et 6).

En milieu anisotrope (typiquement poudre microcristalline), les trois composantes principales du tenseur interviennent. Pour chaque environnement chimique du noyau étudié (ex : ^{31}P , ^{13}C) le signal observé s'étend sur toute la gamme de fréquences comprises entre les limites correspondant à σ_{11} et σ_{33} (avec $\sigma_{11} < \sigma_{22} < \sigma_{33}$) selon :

$$\sigma = \text{Tr} \sigma + \frac{1}{3} \sum_j (3 \cos^2 \theta_j - 1) \sigma_{jj}$$

où θ_j est l'angle entre σ_{jj} et B_0 .

Si le site présente une symétrie axiale : $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{\perp}$ et $\sigma_{33} = \sigma_{\parallel}$, la gamme de fréquences s'étend entre $\sigma_{\parallel}$ et $\sigma_{\perp}$ (figure 8). Dans le cas d'une poudre, l'anisotropie de déplacement chimique conduit ainsi à des signaux dont la largeur peut atteindre 5 à 20 ppm pour les protons, de l'ordre de 50 ppm pour des carbones aliphatiques et de 200 ppm pour des carbonyles, des centaines de ppm pour ^{14}N et même des milliers de ppm pour certains atomes lourds tels que ^{199}Hg .

2.2 Couplage indirect ou scalaire

Ce couplage est responsable de la subdivision de certaines raies de résonance en multiplets. Dans une molécule, l'énergie de chaque noyau est affectée par l'état de spin de ses voisins. L'influence des noyaux se transmet *via* les électrons de liaison. Ce type de couplage peut intervenir à travers plusieurs liaisons et les constantes de couplage scalaire sont notées $^n J_{X,Y}$ où n spécifie le nombre de liaisons séparant les atomes X et Y . La constante de couplage entre deux noyaux X et Y est proportionnelle au produit $\gamma_X \gamma_Y$. À des fins de comparaison on peut utiliser une constante réduite : $K_{X,Y} = 4\pi^2 J_{X,Y} / h \gamma_X \gamma_Y$ ($\text{N} \cdot \text{A}^{-2} \cdot \text{m}^{-3}$).

2.2.1 Origine

Il existe plusieurs contributions au couplage scalaire. La plus importante résulte de l'interaction de contact de Fermi entre noyau et électron (électron d'une orbitale à caractère s). L'état le plus stable

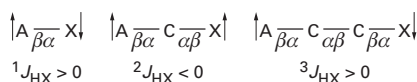


Figure 9 – Interaction de contact de Fermi : protons A et X, liaisons σ

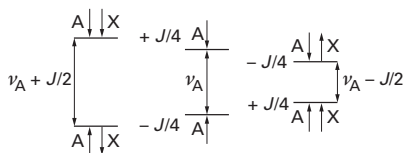


Figure 10 – Couplage du noyau A avec X, spins 1/2, premier ordre. Modification des niveaux d'énergie de A

est schématisé selon le modèle de Dirac (figure 9). Il correspond à l'orientation antiparallèle du spin du noyau (flèches) et de l'électron (noté α/β) soit $\uparrow\beta$ ou $\downarrow\alpha$ (γ étant négatif pour l'électron, les moments magnétiques du noyau et de l'électron sont alors parallèles). Par convention J est positive si les spins nucléaires des noyaux concernés sont antiparallèles.

D'autres mécanismes font intervenir les électrons des orbitales p , d , etc. Le moment magnétique d'un noyau induit des mouvements électroniques orbitaux et ceux-ci produisent des champs magnétiques au niveau du second noyau. L'interaction dipolaire entre spins nucléaire et électronique intervient également. Ces contributions partiellement anisotropes sont nulles pour ${}^1\text{H}$, mineures pour les atomes légers, par exemple ${}^{13}\text{C}$, mais importantes pour les atomes plus lourds.

2.2.2 Couplage faible ou fort

La lisibilité du spectre est différente selon que le couplage scalaire est faible (couplage au premier ordre) ou fort (couplage au second ordre).

Le **couplage au premier ordre** nécessite que l'écart en fréquence des noyaux notés A et X soit grand par rapport à J : $(\nu_A - \nu_X) \gg 10 J_{(A,X)}$. Pour un système $A_m X_n$ (m noyaux A chimiquement équivalents, n noyaux X chimiquement équivalents), la condition d'équivalence magnétique doit aussi être remplie : même valeur de $J_{(A,X)}$ pour toute paire constituée d'un quelconque noyau A et d'un quelconque noyau X. La variation de chaque niveau d'énergie (en Hz) lors du couplage est $\Delta E = m_A m_X J_{(A,X)}$. Pour deux

noyaux, A et X, de spin 1/2, on a : $\Delta E = \pm \frac{1}{4} J_{(A,X)}$ (figure 10). Pour

le système $A_m X_n$ le nombre de raies observées pour un multiplet est déterminé par le **nombre de noyaux sur le site voisin** : pour le signal A ($2nI_X + 1$) et pour le signal X ($2mI_A + 1$). Notons que le couplage entre noyaux chimiquement équivalents n'est pas observé. Une représentation simple est donnée pour le multiplet d'un noyau A couplé à 1, 2 ou 3 noyaux X. Les valeurs des intensités relatives des raies sont précisées (figure 11).

Le **couplage au second ordre**, qui existe si l'une au moins des conditions ci-dessus n'est pas remplie, se traduit par des multiplets complexes. Sauf cas particuliers, les raies sont scindées en groupes de raies d'intensités différentes. Ni les déplacements chimiques ni les constantes de couplage ne peuvent alors être directement lues sur le spectre (l'utilisation d'un champ B_0 intense augmente le rapport $\Delta\nu/J$ mais ne lève en aucun cas l'obstacle de la non-équivalence magnétique). Des logiciels permettent alors par calcul et itération de déterminer les paramètres ν et J . Le simple aspect des multiplets peut toutefois être porteur d'informations.

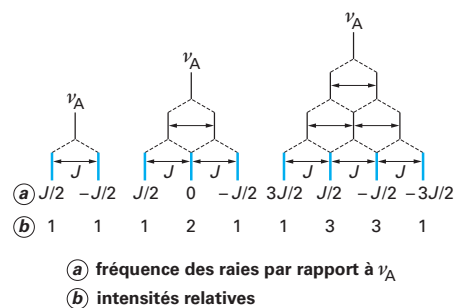


Figure 11 – Couplage du noyau A à 1, 2, 3 noyaux X, spins 1/2, premier ordre

Les deux types de couplage peuvent exister sur un même spectre (figure 12).

La technique dite de « **découplage** » consiste à irradier un noyau X à l'aide d'un champ radiofréquence B_2 dont la fréquence est ajustée à celle de X. L'effet de couplage avec X est supprimé pour tous les noyaux en interaction scalaire avec lui ce qui permet de les identifier.

2.2.3 Relations couplage-structure

En complément des déplacements chimiques, les constantes de couplage scalaire jouent un rôle très important dans l'étude structurale des molécules (stéréochimie et conformation) car le signe et la valeur absolue dépendent de nombreux paramètres moléculaires. Il n'existe toutefois pas de règles strictes mais seulement des tendances qui sont indiquées ci-dessous.

En ce qui concerne le signe, nJ est souvent positif si n est impair et négatif si n est pair.

La valeur absolue dépend de n :

- pour les **couplages** ($J_{(H,H)}$) : ${}^1J_{(H,H)} \gg {}^2J_{(H,H)} > {}^3J_{(H,H)}$;
- pour les **hétéroatomes** : ${}^1J_{(X,Y)} \gg {}^3J_{(X,Y)} > {}^2J_{(X,Y)} > {}^4J_{(X,Y)}$;
- et les valeurs absolues peuvent être beaucoup plus fortes dans le second cas.

Quelques exemples mettent en relief ci-dessous les paramètres essentiels susceptibles de modifier les valeurs de J (toutes les valeurs sont en Hz) :

• **Effet isotopique** : $J_{(H,H)}/J_{(H,D)} = \gamma_H/\gamma_D = 6,514$ (de ${}^1J_{(H,D)} = 42,9$ on déduit ${}^1J_{(H,H)} = 276$).

• **État d'hybridation** : J varie avec le caractère s de l'orbitale :

$${}^2J_{(H-C-H)} \approx -12 \text{ à } 18 \text{ (Csp}^3\text{)} \approx +2 \text{ (Csp}^2\text{)} ;$$

$${}^1J_{({}^{13}\text{C},\text{H})} : \text{C}_2\text{H}_6 \text{ 124,9 ; C}_2\text{H}_4 \text{ 156,4 ; C}_2\text{H}_2 \text{ 248,7 ;}$$

$${}^1J_{({}^{13}\text{C}, {}^{13}\text{C})} : \text{C}_2\text{H}_6 \text{ 34,6 ; C}_2\text{H}_4 \text{ 67,6 ; C}_2\text{H}_2 \text{ 171,5.}$$

• **Électronégativité**.

$${}^3J_{(H,H)} \text{ dans CH}_3\text{CH}_2\text{OH} : {}^3J_{(H_2C-OH)} < {}^3J_{(H_2C-CH_3)} .$$

Par contre en valeur absolue

$${}^1J_{({}^{29}\text{Si},\text{H})} : \text{Me}_3\text{SiH 184 et F}_3\text{SiH 381,7 ;}$$

$${}^2J_{(\text{P,H})} : (\text{CH}_3)_3\text{P 2,7 et H}_3\text{CPCl}_2 \text{ 17,5.}$$

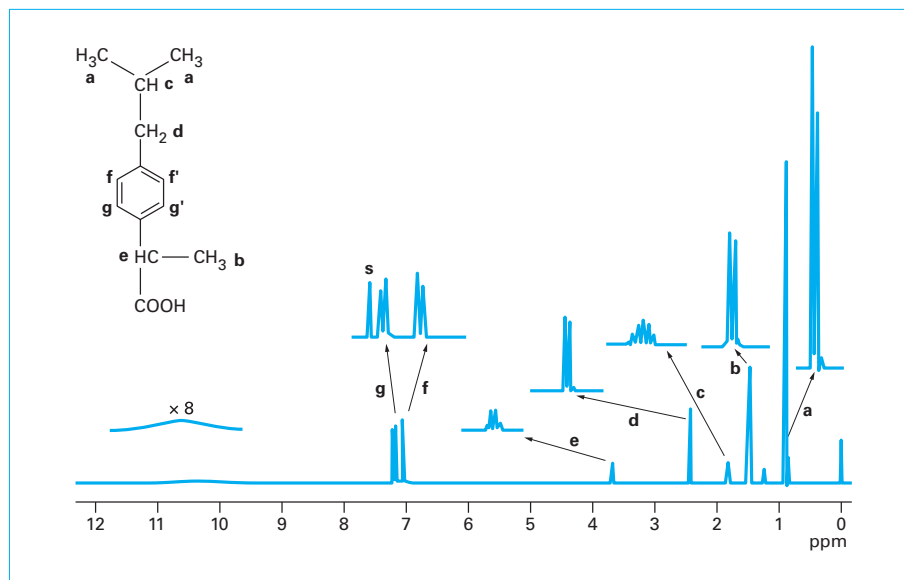


Figure 12 – Spectre RMN ^1H : au 1^{er} ordre pour les signaux a–e, au 2^{ème} ordre pour les signaux des H aromatiques (équivalence chimique mais pas d'équivalence magnétique pour f, f' et pour g, g'). 10,6 ppm COOH. s solvant

• **Degré d'oxydation d'un métal** : $^1J_{(^{195}\text{Pt},\text{P})}$: 1 086 à 2 074 Pt(IV), 1 686 à 5 859 Pt(II), 2 837 à 9 150 Pt(0).

• **Caractéristiques géométriques** : les équations empiriques de Karplus relient les constantes de couplage vicinales $^3J_{(\text{H},\text{H})}$ aux angles de torsion $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$ dans les structures aliphatiques : $^3J_{(\text{H},\text{H})} = A - B\cos\theta + C\cos 2\theta$, où A , B et $C > 0$ dépendent du type de molécule.

Des équations similaires existent pour $^3J_{(\text{X},\text{Y})}$, par exemple :

$$^3J_{(^{15}\text{N},\text{H})}, ^3J_{(^{31}\text{P},\text{H})}, ^3J_{(^{19}\text{F},\text{H})}, ^3J_{(^{31}\text{P},^{13}\text{C})}.$$

Les constantes $^4J_{(\text{H},\text{H})}$, $^5J_{(\text{H},\text{H})}$, dites de couplage lointain, sont très faibles voire quasi inexistantes dans les composés aliphatiques, sauf si la disposition géométrique est favorable, liaisons intermédiaires coplanaires et disposées en « zigzag » (M ou W) ($J \approx 1$ Hz). Elles sont plus significatives (≈ 2 Hz) s'il existe des liaisons multiples séparant les noyaux considérés, couplages allyliques ($\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{H}$) et homoallyliques ($\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{H}$).

• **Stereoisomères** :

- éthyléniques : $^3J_{(\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H})}$ trans > cis-.
- méso et racémique : respectivement $^1J_{(\text{P},\text{P})} - 115$ et $- 204$ Hz pour $[\text{PH}(\text{CF}_3)]_2$ à $- 100$ °C.
- molécule bipyramidale trigonale (atome X en position équatoriale ou axiale) : $^1J_{(\text{M},\text{X}_{\text{eq}})} > ^1J_{(\text{M},\text{X}_{\text{ax}})} : ^1J_{(\text{Rh},\text{P}_{\text{eq}})} 146, ^1J_{(\text{Rh},\text{P}_{\text{ax}})} 116$.
- molécule plan carré : effet trans significatif : $^2J_{(\text{P-Rh-P}_{\text{trans}})} 306$ à $538 > ^2J_{(\text{P-Rh-P}_{\text{cis}})} - 65$ à $- 22$.

2.3 Couplage dipolaire ou direct

Le moment magnétique μ associé à un noyau agit comme un petit aimant et crée un champ magnétique dans son environnement en particulier au niveau d'un second noyau :

$$\mathbf{B}_D = \pm \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mu \times (3 \cos^2 \theta - 1)}{r_{12}^3}$$

avec θ angle entre le vecteur internucléaire $\mathbf{r}$ et la direction de $\mathbf{B}_0$.

L'énergie associée est :

$$U_D = \frac{\mu_0}{4\pi} \left\{ \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{r^3} - 3 \frac{(\mu_1 \cdot \mathbf{r})(\mu_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right\}$$

En **milieu liquide isotrope**, le champ local est moyenné à zéro et la multiplicité des signaux du spectre n'est pas modifiée par le couplage dipolaire. Celui-ci est néanmoins à l'origine d'un mécanisme de relaxation extrêmement intéressant. (Voir relaxation, § 4 et effet Overhauser nucléaire, § 6).

En **milieu anisotrope**, le couplage dipolaire peut jouer un rôle majeur par la subdivision des raies et leur élargissement. La **constante de couplage dipolaire** (en Hz) est :

$$D = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_1 \gamma_2}{r^3} \frac{\hbar}{2\pi}$$

($\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$ pour un système homonucléaire).

Pour un **système hétéronucléaire**, AX comportant deux noyaux de spin 1/2, une expression simplifiée peut être utilisée pour l'énergie globale E (exprimée en Hz) si les énergies Zeeman sont très supérieures aux énergies mises en jeu dans le couplage dipolaire :

$$E = -(\nu_A m_A + \nu_X m_X) - D m_A m_X (3 \cos^2 \theta_{AX} - 1)$$

avec θ_{AX} angle entre le vecteur $\mathbf{r}_{AX}$ et $\mathbf{B}_0$.

En milieu solide dans le cas d'un cristal (avec une orientation unique pour $\mathbf{r}_{AX}$), le signal de A comporte deux raies :

$$\nu = \nu_A \pm \frac{1}{2} D (3 \cos^2 \theta_{AX} - 1)$$

Dans une poudre, les vecteurs $\mathbf{r}_{AX}$ sont fixes mais orientés au hasard (toutes les valeurs de θ_{AX} sont possibles mais non également probables). Pour A, le spectre global, centré à ν_A et constitué de deux sous-spectres correspondant à $m_X + 1/2$ et $m_X - 1/2$, comprend toutes les fréquences entre $+ D$ et $- D$ (figure 13). Il est communément appelé « doublet de Pake ». Pour un noyau ^{13}C directement lié à un noyau ^1H , la valeur de $2D$ peut correspondre à 30 kHz et donc dépasser la gamme totale des fréquences observables dans une molécule classique.

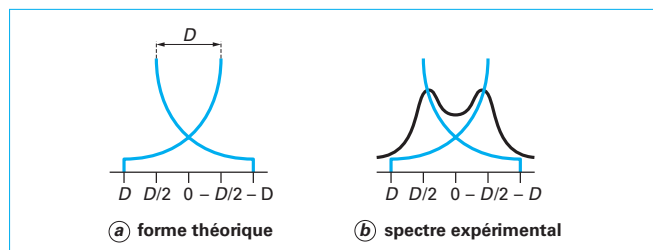


Figure 13 – Effet du couplage dipolaire

Dans le cas d'un **système homonucléaire** de deux spins équivalents :

$$\nu = \nu_A \pm \frac{3}{4} D (3 \cos^2 \theta_{AX} - 1)$$

En milieux orientés tels les cristaux liquides, l'analyse du spectre renseigne sur les distances r et les angles θ et peut permettre l'examen de la géométrie moléculaire.

2.4 Couplage quadripolaire

Le couplage quadripolaire concerne uniquement les noyaux de spin $> 1/2$. Il n'implique pas d'interaction entre noyaux mais une interaction entre le moment électrique quadripolaire Q du noyau et un gradient de champ électrique eq résultant localement de la distribution de la charge des électrons et des autres noyaux. Le signe du moment électrique quadripolaire Q dépend de la distribution des charges dans le noyau (oblate > 0 , prolate < 0) et sa valeur absolue est extrêmement variable (ex : mille fois plus grande pour ^{181}Ta que pour ^{133}Cs). q est un tenseur de trace nulle (dans le repère moléculaire $|q_{zz}| \geq |q_{yy}| \geq |q_{xx}|$) et le paramètre d'asymétrie $\eta = (q_{xx} - q_{yy})/q_{zz}$. La constante de couplage quadripolaire nucléaire $e^2 Q q_{zz} / h$ en Hz est notée **QCC**.

En **milieu isotrope** le couplage quadripolaire ne modifie pas la multiplicité des signaux mais il est à l'origine d'un mécanisme de relaxation qui peut être « redoutablement » efficace.

En **milieu anisotrope** dans la mesure où l'énergie Zeeman est très supérieure à l'énergie quadripolaire, l'énergie E des différents niveaux quantifiés (dans la direction de $\mathbf{B}_0$) pour un noyau de spin I est donnée (en Hz) au premier ordre par :

$$E = -\nu_0 m_I + \text{QCC} [3m_I^2 - I(I+1)] (3 \cos^2 \theta - 1) / [8I(2I-1)]$$

avec θ angle entre $\mathbf{B}_0$ et la direction de la composante principale q_{zz} du tenseur q de symétrie axiale.

Les fréquences de résonance sont :

$$\nu = \nu_0 - 3\text{QCC}(2m_I - 1)(3 \cos^2 \theta - 1) / [8I(2I-1)]$$

où m_I prend les valeurs comprises entre I et $-I + 1$.

Le spectre d'un noyau quadripolaire de spin I pour lequel il existe une seule position dans un monocristal est donc un multiplet. θ prend la valeur unique correspondant à l'orientation du cristal et le spectre comporte $2I$ raies qui sont espacées de $(3/4)\text{QCC}(3 \cos^2 \theta - 1) / [I(2I-1)]$. La valeur de QCC peut être déterminée si la valeur de θ est connue ou en la faisant varier systématiquement. Dans le cas des noyaux de spin $3/2$, l'effet quadripolaire est annulé pour la raie centrale à ν_0 (terme $2m_I - 1 = 0$ pour $m_I = 1/2$). Pour une poudre, toutes les valeurs de θ sont possibles (mais non également probables). Le spectre peut être très large. Les couplages dipolaires ou scalaires sont le plus souvent occultés. Si $I = 1$, la forme obtenue est la même que lors d'une interaction dipolaire (voir figure 13). Des effets de second ordre contribuent à un décalage en fréquence des signaux et à leur élargissement.

3. Modes de détection

La technique utilisée initialement était la RMN onde continue. Le champ $\mathbf{B}_1$ est alors de très faible intensité. La résonance est obtenue en faisant varier lentement $\mathbf{B}_0$ à fréquence constante de $\mathbf{B}_1$ ou inversement la fréquence de $\mathbf{B}_1$ à champ $\mathbf{B}_0$ fixe.

La RMN par impulsion est la technique actuelle qui permet d'obtenir toutes les informations contenues dans l'aimantation globale d'un échantillon, même lorsqu'il s'agit de noyaux peu sensibles, de faible abondance naturelle, tels que ^{13}C (1,108 %), ^{15}N (0,37 %), ou de faible rapport gyromagnétique, tels que ^{103}Rh ($\gamma_{^{103}\text{Rh}} / \gamma_{^1\text{H}} = 3,16 \cdot 10^{-2}$). Nous examinerons d'abord le cas de la RMN en solution, milieu isotrope, puis nous indiquerons les techniques qui permettent de surmonter les difficultés inhérentes à la RMN des milieux orientés ou du solide. Il n'est pas pensable de décrire la multitude des expériences qui peuvent être mises en œuvre. De très nombreuses séquences sont disponibles en particulier dans les logiciels des constructeurs. Notre objectif sera d'indiquer les idées de base.

3.1 Détection des signaux RMN en milieu homogène

Il s'agit typiquement des solutions.

3.1.1 RMN par impulsion 1D

Le champ radiofréquence $\mathbf{B}_1$ de forte intensité agit pendant un temps très court t_p (impulsion) sur toutes les aimantations correspondant à un type de noyau (ex : ^1H). Celles-ci tournent autour de $\mathbf{B}_1$ d'un angle $\Omega = -\gamma B_1 t_p$. L'aimantation transversale est détectée **en fonction du temps** alors que le champ $\mathbf{B}_1$ n'est plus actif. Elle est digitalisée et mémorisée. On obtient ainsi le signal $S(t)$, signal de précession libre FID (figure 14). Par transformation de Fourier de $S(t)$ on obtient le signal :

$$S(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(t) \exp(i2\pi\nu t) dt$$

Si la valeur de t_p permet le basculement de $\mathbf{M}^0$ de l'axe z à l'axe y (impulsion dite de 90°) les composantes u et v de l'aimantation exprimées en fonction de ω sont :

$$u = \frac{M^0 T_2^2 (\omega - \omega_0)}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2} \quad \text{et} \quad v = \frac{M^0 T_2}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2}$$

L'analogie est évidente entre ces deux termes et les termes u et v obtenus à partir des équations de Bloch. On peut répéter n impulsions et additionner les n acquisitions. Le rapport signal/bruit est proportionnel à $\sqrt{n}$. La figure 15 représente le spectre en absorption (composantes v) correspondant au FID de la figure 14.

Le terme 1D désigne la seule dimension fréquence. La seconde dimension correspond à l'intensité, $I = S(\nu)$. Ce n'est pas la hauteur du signal (simple ou multiplet) mais sa surface qui est proportionnelle au nombre de noyaux à l'origine de ce signal (si la relaxation est totale avant chaque impulsion). La mesure des surfaces par l'intermédiaire d'une courbe d'intégration des signaux permet alors de déterminer les intensités relatives (figure 15).

Outre l'enregistrement de spectres classiques avec ou sans découplage de certains noyaux (^1H ou hétéronoyaux), il est par

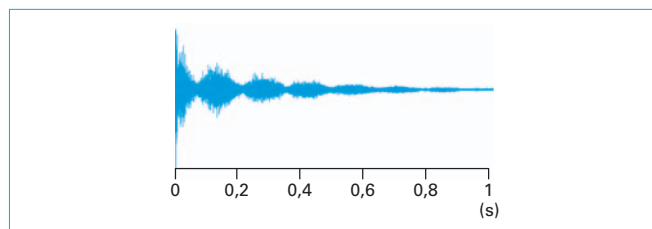


Figure 14 – Signal de précession libre

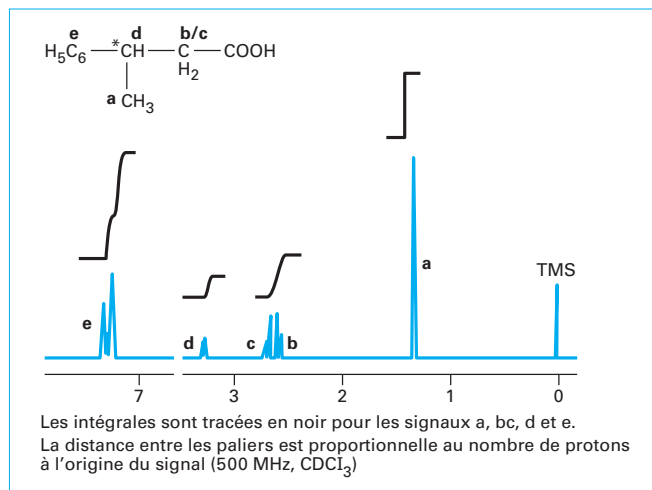


Figure 15 – Spectre ¹H

exemple possible de sélectionner les noyaux excités et/ou observés, d'effectuer des transferts de polarisation d'un noyau abondant vers un noyau peu sensible.

3.1.2 RMN par impulsion 2D

L'un des problèmes rencontrés en RMN 1D résulte de la superposition éventuelle de signaux, d'où une perte d'information. La RMN 2D permet de répartir les signaux sur une surface. Il existe alors en fait trois dimensions, deux selon lesquelles sont mesurées des fréquences définissent le plan de la carte 2D, la troisième selon laquelle apparaissent les volumes correspondant à l'intensité des signaux (figure 16). La carte 2D est obtenue en sélectionnant dans la troisième dimension un niveau de coupe tel que la section de chaque pic d'intérêt soit observée (figure 17).

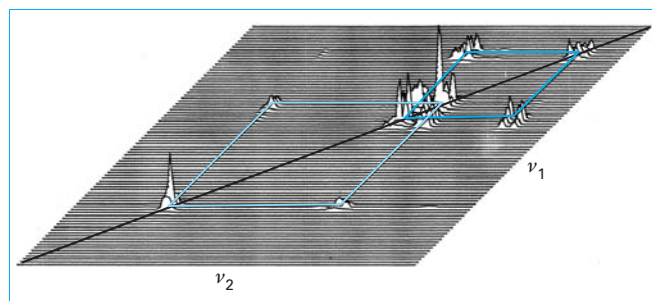


Figure 16 – Expérience 2D COSY réalisée sur le myoinositol (250 MHz, CDCl₃)

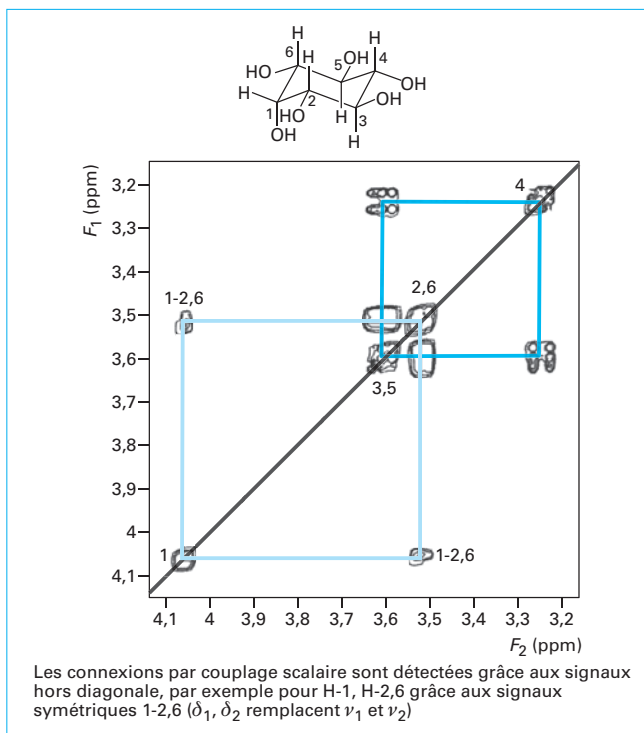


Figure 17 – Carte 2D COSY du myoinositol

Pour une expérience de RMN 2D on doit enregistrer une série de spectres en utilisant une séquence décrite comme suit :

Préparation – Évolution (t_1) – Mélange – Détection (t_2)

La préparation, qui comporte délai de relaxation D_1 et impulsion(s) plus ou moins complexe(s), réalise un transfert d'aimantation dans le plan xy. Cette aimantation évolue pendant le temps t_1 régulièrement incrémenté d'un spectre à l'autre mais n'est pas détectée. La période de mélange, qui peut comporter une ou plusieurs impulsions ainsi que des délais, permet un transfert de cohérence ou d'aimantation d'un noyau à un autre. Finalement, la détection de l'aimantation transversale est faite pendant le temps t_2 . Une double transformation de Fourier donne accès aux deux dimensions fréquence : la transformation de l'aimantation $S(t_1, t_2)$ par rapport à t_2 génère une série de spectres $S(t_1, \nu_2)$ dont les signaux (fréquences ν_2) sont modulés en intensité ou en phase en fonction de t_1 . La seconde transformation de Fourier par rapport à t_1 génère les signaux $S(\nu_1, \nu_2)$. La dimension $F_2(\nu_2)$ de la carte 2D dépend des caractéristiques de l'aimantation détectée pendant t_2 , la dimension $F_1(\nu_1)$ de celles de l'aimantation évoluant pendant t_1 . Étant donné qu'il n'est pas effectué une détection directe de l'aimantation F_1 , les interdits de la mécanique quantique sont levés pour cette dimension.

■ Le système de spins examiné est **homonucléaire**

• Si les deux dimensions correspondent au même paramètre, la fréquence de résonance, les signaux situés sur la diagonale ($\nu_1 = \nu_2$) sont ceux du spectre 1D. L'étape de mélange étant adaptée en fonction du paramètre que l'on souhaite mettre en évidence, les signaux hors diagonale apparaissent aux fréquences caractéristiques ($\nu_1 = \nu_A$, $\nu_2 = \nu_S$) et symétriquement ($\nu_1 = \nu_S$, $\nu_2 = \nu_A$) de deux noyaux distincts A et S s'il existe entre eux une interconnexion via le couplage scalaire (COSY, figure 17) ou bien via le couplage dipolaire (NOESY) ou via l'échange (EXSY) (voir effet Overhauser nucléaire § 6 et échange, § 5).

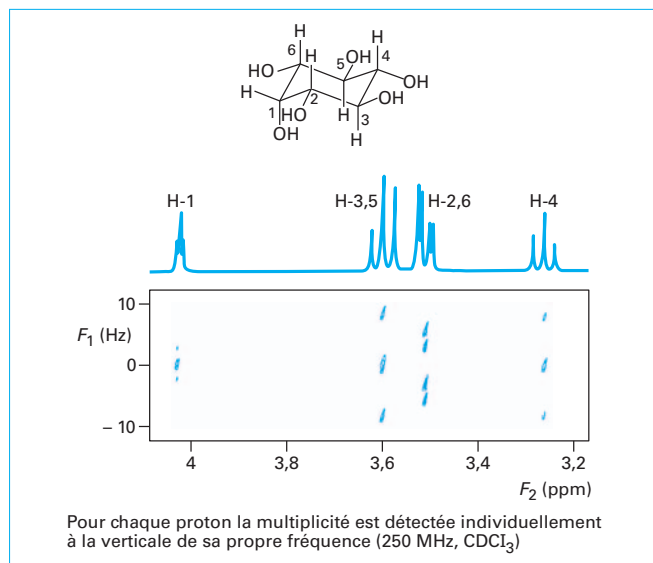


Figure 18 – Carte RMN 2DJ du myoinositol

• Si les paramètres sont différents, $\nu_1 = J$ et $\nu_2 = \nu$ (RMN 2DJ), le multiplet individuel de chaque noyau, par exemple A, traduisant ses couplages scalaires avec un ou des noyaux (x, y) apparaît perpendiculairement à l'axe fréquence à la position ν_A (figure 18).

■ Le système de spins examiné est **hétéronucléaire** (par ex : ^1H , ^{13}C) :

• Si les dimensions fréquence correspondent l'une à $\nu^1\text{H}$, l'autre à $\nu^{13}\text{C}$, en fonction de la séquence, les signaux sont observés aux interconnexions $\nu^1\text{H(A)}$, $\nu^{13}\text{C(X)}$ s'il existe un couplage scalaire entre A et X : 1J ou nJ (HETCORR avec ^1H en F_1 , ^{13}C en F_2), 1J (HSQC avec ^{13}C en F_1 , ^1H en F_2) (figure 19) [1], nJ (HMBC avec ^{13}C en F_1 , ^1H en F_2) ou bien un couplage dipolaire (HOESY).

• Si les paramètres sont différents, $J_{^{13}\text{C},^1\text{H}}$ et $\delta^{13}\text{C}$ (RMN 2DJ), on observe pour chaque carbone à sa fréquence ν et perpendiculairement à l'axe $\nu_2 = \nu^{13}\text{C}$, le multiplet résultant de ses couplages :

$$^1J_{^{13}\text{C},^1\text{H}} \text{ ou } ^nJ_{^{13}\text{C},^1\text{H}}$$

■ Parmi les avantages majeurs de la RMN 2D figure l'obtention, à partir d'une seule expérience, des informations sur tous les couplages scalaires ou sur toutes les interactions dipolaires dans une molécule même de grande taille. Grâce au développement de multiples séquences, de nombreuses possibilités sont offertes : par exemple il est possible de corrélérer à un noyau tous les protons de la chaîne successivement couplés deux à deux (dans un acide aminé, proton α et protons β , γ ...) (TOCSY), de détecter indirectement les transitions à double quanta évoluant pendant t_1 à la somme des fréquences de deux noyaux couplés scalairement (INADEQUATE).

Des expériences de RMN 3D sont également disponibles. Elles concernent plus particulièrement les grosses molécules biologiques et sont indispensables pour le développement de l'imagerie médicale.

3.2 Détection des signaux RMN en milieu hétérogène

Il s'agit des milieux orientés (cristaux liquides, certains tissus biologiques) et des solides que nous examinerons plus particulièrement.

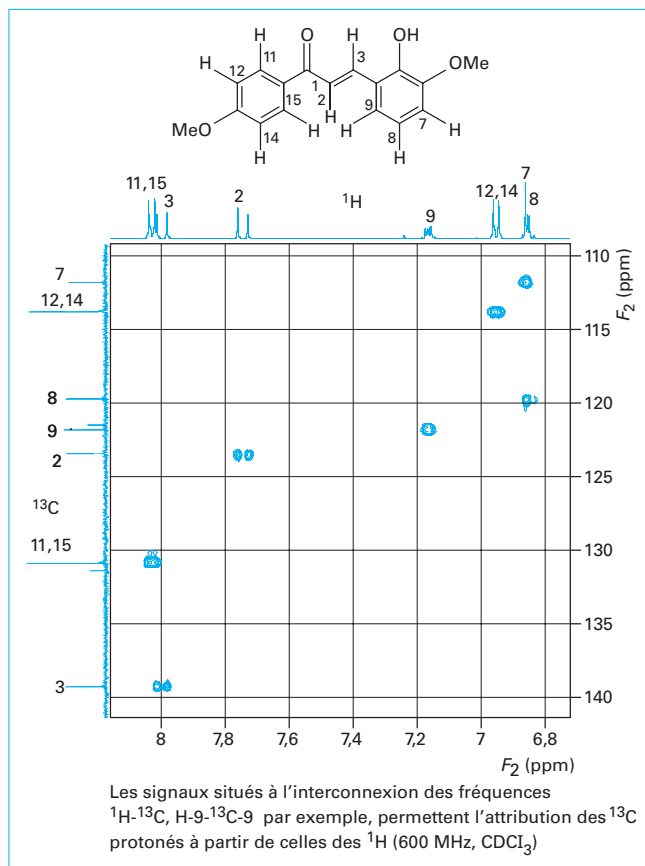


Figure 19 – 2D HSQC

Dans un solide la mobilité des noyaux est fortement réduite. Néanmoins les molécules ou des groupes d'atomes peuvent effectuer des mouvements de rotation autour d'un axe (par exemple les méthyles tournant autour de leur axe à une vitesse de l'ordre de 10^6 s^{-1}) ou des mouvements plus complexes. Les interactions anisotropes ne sont pas ou ne sont que partiellement moyennées. La vitesse de relaxation longitudinale est faible alors que la vitesse de relaxation transversale est très élevée.

3.2.1 Étude des seconds moments

Les résonances observées dans les conditions classiques sont très larges, en particulier pour ^1H mais peuvent être exploitées en utilisant le second moment de la raie :

$$M_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (\omega - \langle \omega \rangle)^2 f(\omega) d\omega / \int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega) d\omega$$

où $\langle \omega \rangle$ est la fréquence angulaire moyenne de la bande, le dénominateur étant un facteur de normalisation.

Pour une distribution gaussienne, $M_2 = (\overline{\Delta\omega})^2$. Dans un système rigide pour deux noyaux A, S de spin $I = 1/2$ on a :

$$i) \text{ une paire hétéronucléaire } M_2 = [1/2 \cdot 2\pi D(1 - 3\cos^2\theta)]^2,$$

ii) une paire homonucléaire $M_2 = [3/4 \cdot 2\pi D(1 - 3\cos^2\theta)^2]$. Dans le cas ou plusieurs noyaux S interviennent on en déduit respectivement :

$$M_2 = \left[\frac{1}{2} \frac{\mu_0}{4\pi} \gamma_A \gamma_S \hbar \right]^2 \sum_S (1 - 3 \cos^2 \theta_{AS})^2 / r_{AS}^6$$

$$\text{et } M_2 = \left[\frac{3}{4} \frac{\mu_0}{4\pi} \gamma^2 \hbar \right]^2 \sum_S (1 - 3 \cos^2 \theta_{AS})^2 / r_{AS}^6$$

avec θ_{AS} angle entre $\mathbf{B}_0$ et le vecteur $\mathbf{r}_{AS}$.

Pour une poudre, la valeur moyenne de $(1 - 3\cos^2\theta)^2$ est 4/5.

Si un mouvement intervient, l'interaction dipolaire est partiellement moyennée. Un terme correctif doit être introduit et la valeur de M_2 diminue. S'il s'agit d'une rotation autour d'un axe fixe dans la

molécule, le terme correctif est $\left[\frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2 \xi) \right]^2$ où ξ est l'angle

entre l'axe de rotation et le vecteur $\mathbf{r}_{AS}$. (Pour le ^{13}C d'un groupe méthyle en rotation autour de son axe, le facteur de réduction peut atteindre 1/9). Les transitions de phase des polymères peuvent ainsi être mises en évidence.

3.2.2 RMN haute résolution dans les solides

La RMN par impulsion associée aux progrès technologiques des appareils dédiés à la RMN du solide a permis d'accéder à la RMN haute résolution des solides. Pour atteindre cet objectif, des moyens « artificiels » doivent être utilisés afin de moyenniser les interactions conduisant à l'augmentation des largeurs de raies (couplages dipolaires, anisotropie de déplacement chimique, couplages quadripolaires).

■ La rotation à l'angle magique MAS

L'angle magique, $\theta = 54,74^\circ$, pour lequel $\cos^2\theta = 1/3$ a donné son nom à cette technique MAS. En théorie, la rotation rapide de l'échantillon autour d'un axe dont l'inclinaison par rapport à $\mathbf{B}_0$ est égale à $54,74^\circ$ permet de supprimer l'élargissement des signaux dans la mesure où l'interaction correspondante fait intervenir le facteur $(3\cos^2\theta - 1)$. Il faut néanmoins que la vitesse de rotation en Hz puisse être supérieure à l'intensité de l'interaction exprimée en Hz.

Il est rarement possible de satisfaire à cette condition en ce qui concerne l'interaction dipolaire entre noyaux ^1H qui peut atteindre 100 kHz. Les spectres ^1H de deux tensioactifs CTAB ($\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$) et pyrazolone emprisonnés dans un gel de silice ont été enregistrés à 500 MHz à plusieurs vitesses de rotation [2]. La résolution reste très médiocre à 10 kHz (figure 20).

Pour l'anisotropie de déplacement chimique, la valeur moyenne du tenseur est réduite à celle de la trace isotrope de ce tenseur. Néanmoins si la vitesse de rotation V_r est faible devant l'anisotropie de déplacement chimique des termes périodiques engendrent des bandes de rotation uniformément espacées de V_r . L'écart augmente avec V_r tandis que l'intensité diminue. La figure 21 illustre l'anisotropie de déplacement chimique de ^{15}N dans une liaison amide peptidique ($\sigma_{33} = 230$ ppm, $\sigma_{22} = 85$ ppm, $\sigma_{11} = 65$ ppm) (enregistrement à 50,7 MHz) [3]. Le spectre statique, dit spectre de poudre, est large. Le spectre MAS avec une faible vitesse de rotation, inférieure à l'anisotropie de déplacement chimique, fait apparaître les bandes de rotation (espacement 0,7 kHz égal à la vitesse de rotation). À vitesse de rotation élevée un seul signal est observé.

Dans le cas des noyaux de spin ≥ 1 les interactions quadripolaires peuvent conduire à des raies très larges (allant jusqu'à des MHz). L'élargissement correspondant à l'interaction au premier ordre peut également être réduit mais le problème des bandes de rotation subsiste. Les effets de second ordre ne peuvent être éliminés mais leur intensité est inversement proportionnelle à celle du

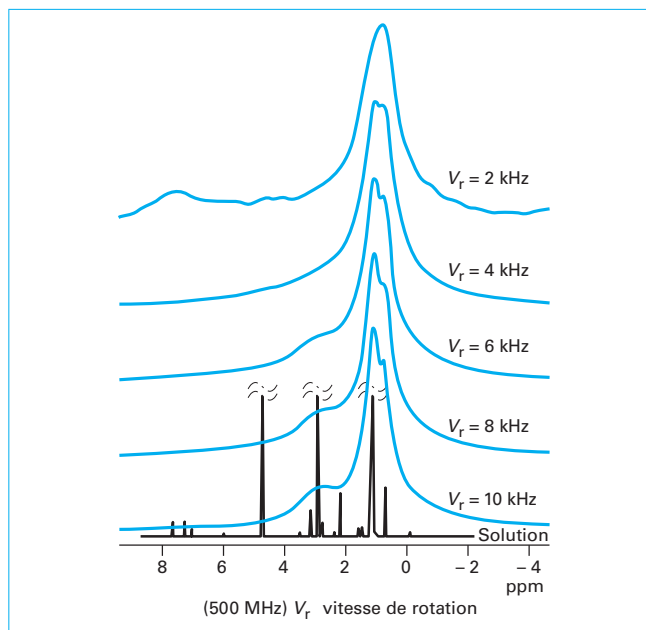


Figure 20 – Spectres RMN ^1H MAS d'un mélange CTAB, pyrazolone dans un gel de silice sec comparé au spectre enregistré en solution

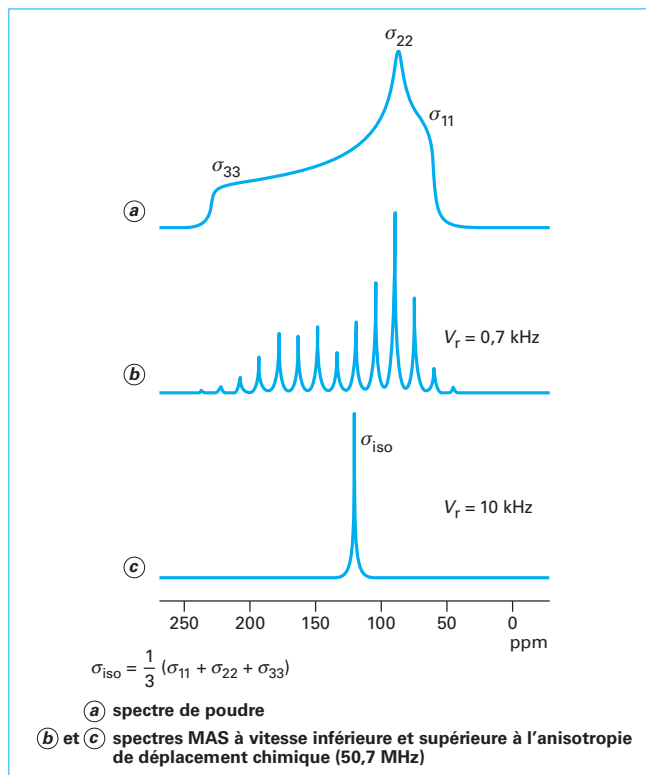


Figure 21 – Spectres RMN ^{15}N d'une liaison peptidique

champ statique $\mathbf{B}_0$. Les effets de second ordre peuvent être évités pour les noyaux de spins $n/2$ en limitant l'observation à la raie centrale qu'ils n'affectent pas.

Cette technique est utilisée sous le nom de HRMAS pour l'étude des « solides mous » gels, produits de très forte viscosité, biopsie.

■ Solutions alternatives

Dans le cas du couplage dipolaire hétéronucléaire entre un noyau rare et un noyau de forte abondance isotopique (ex : ^{13}C , ^1H) l'application continue d'un champ radiofréquence de très forte puissance (analogue du découplage des protons en milieu liquide) peut éliminer ou réduire ce couplage mais l'étude quantitative n'est plus possible (voir effet Overhauser nucléaire § 6).

Dans le cas du couplage dipolaire homonucléaire, par exemple ^1H , ^{19}F , une alternative consiste à utiliser une séquence d'acquisition des données incluant des séries d'impulsions composites. L'exemple le plus simple est la séquence WAHUA-4 ($\tau, -x, \tau, y, 2\tau, -y, \tau, x, \tau$). Le choix des axes des impulsions radiofréquence ($\pi/2$) équivaut à une rotation de l'aimantation à l'angle magique dans le référentiel tournant. Les intervalles τ de quelques μs impliquent une vitesse de rotation très élevée qui se traduit par l'annulation de l'interaction dipolaire. De nombreuses séquences plus performantes ont été développées.

Pour résoudre le problème de la faible sensibilité de certains noyaux on utilise la technique de polarisation croisée CP. Cette méthode exploite les spins abondants (ex : ^1H) de fort rapport gyromagnétique pour un transfert de polarisation vers les spins rares (ex : ^{13}C) et de faible rapport gyromagnétique. On réalise un verrouillage de spin pour les protons dans le référentiel tournant :

après l'impulsion à $\pi/2$, le champ $B_1^{(1\text{H})}$ est aligné avec l'aimantation

de ces noyaux. Un champ $B_1^{(13\text{C})}$ est ensuite appliqué à la fréquence ^{13}C en respectant la condition de Hartmann-Hahn

$\gamma_{(1\text{H})} B_1^{(1\text{H})} = \gamma_{(13\text{C})} B_1^{(13\text{C})}$. Les écarts entre les niveaux d'énergie des

deux types de noyaux ($\gamma B/2\pi$ en Hz) sont égalisés. Ce « contact thermique » permet le transfert de polarisation. L'enregistrement de l'aimantation carbone est ensuite effectué avec découplage haute puissance des protons. Pour le carbone un gain de l'ordre de 4 est

obtenu, $M = [\gamma_{(1\text{H})}/\gamma_{(13\text{C})}] M^0$.

De nombreuses associations sont possibles telles que :

- CP et MAS ;
- séquences à impulsions multiples et découplage dipolaire à forte puissance ;
- séquences à impulsions multiples et MAS.

■ En combinaison avec les techniques décrites ci-dessus, l'arsenal des techniques utilisées pour les solutions est maintenant appliqué aux solides dans des expériences à deux dimensions, des expériences utilisant les cohérences multiples quanta.

4. Mécanismes de relaxation

La relaxation résulte dans la majorité des cas de l'interaction entre le moment magnétique d'un noyau et un champ magnétique fluctuant local $B_L(t)$.

La **relaxation longitudinale** (ou spin-réseau) concerne la composante M_z de l'aimantation. Elle est associée à un transfert énergétique avec le réseau, terme qui désigne tout l'environnement du noyau considéré. Le champ magnétique fluctuant $B_L(t)$ a un rôle analogue à celui du champ radiofréquence cohérent B_1 si la gamme des fréquences associées aux composantes B_x, B_y de $B_L(t)$ permet de satisfaire à la condition de résonance pour le type de noyau étudié. Il provoque alors une transition du spin nucléaire. Il faut noter que $B_L(t)$, champ incohérent, ne peut par contre créer des cohérences.

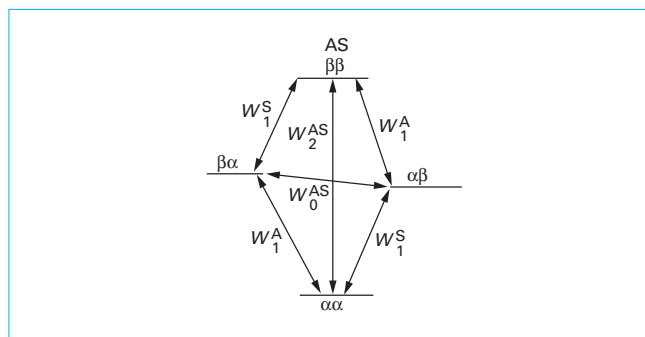


Figure 22 – Groupe isolé de deux noyaux de spin 1/2 : probabilités de transition

La **relaxation transversale** (ou spin-spin) implique le déphasage des aimantations transversales. Elle est associée à un effet entropique. La composante B_z de $B_L(t)$, parallèle à B_0 , module la valeur de B_0 et élargit la gamme des fréquences de précession. Par ailleurs la composante B_x/B_y du champ fluctuant $B_L(t)$ agit sur la composante M_y/M_x de l'aimantation transversale et contribue aussi à la relaxation transversale.

L'étude de la relaxation a de très nombreuses applications : caractéristiques structurales, dynamique des molécules dans des milieux très variés, étude de la diffusion.

4.1 Relaxation dipolaire

Le champ dipolaire $B_L(t)$ est créé au niveau du noyau A par le moment magnétique de noyaux voisins S, X (voir couplage dipolaire). Considérons le système « théorique » d'un groupe isolé de deux noyaux A et S, de spin 1/2, non couplés scalairement, mais proches dans l'espace (figure 22).

Il est caractérisé par quatre états de spins $\alpha\alpha, \alpha\beta, \beta\alpha$ et $\beta\beta$. À chaque transition est associée une probabilité de transition. W_1^A et W_1^S , transitions à 1 quantum, impliquent le basculement d'un seul spin, A ou S. W_0^AS , transition à 0 quantum ($\alpha\beta \leftrightarrow \beta\alpha$, le nombre quantique magnétique global m_T ne varie pas), et W_2^AS , transition à 2 quanta ($\alpha\alpha \leftrightarrow \beta\beta$, le nombre quantique magnétique global m_T varie de deux unités) impliquent le basculement simultané des deux spins A et S.

Les probabilités de transition $W = \lambda K^2 J(\omega)$ sont calculées en utilisant la mécanique quantique. Le facteur numérique λ dépend de la transition. $K = 2\pi D$ contient l'information sur la distance r entre les noyaux (D constante d'interaction dipolaire entre A et S). La densité spectrale $J(\omega)$ indique la puissance disponible à partir du réseau à la fréquence de la transition en fonction de la dynamique de la molécule. Pour un mouvement moléculaire supposé isotrope :

$$J(\omega) = 2\tau_c / (1 + \omega^2\tau_c^2)$$

où ω prend les valeurs $\omega_A, \omega_S, \omega_A - \omega_S, \omega_A + \omega_S$ et où le temps de corrélation τ_c est le temps nécessaire pour une rotation de 1 radian autour d'un axe quelconque. On distingue pour le mouvement moléculaire :

- le domaine de réorientation rapide dit du rétrécissement extrême : la valeur de τ_c est suffisamment faible pour que les termes $\omega^2\tau_c^2$ soient négligeables devant 1 : $J(\omega) = 2\tau_c$ quel que soit ω ;
- le domaine de réorientation lente : les termes $\omega^2\tau_c^2$ ne sont plus négligeables devant 1.

Pour une valeur de ω déterminée par B_0 et γ les probabilités de transition W_2^{AS} puis W_1^{AS} diminuent puis deviennent négligeables lorsque τ_c augmente notablement. Seule W_0^{AS} peut garder une valeur significative.

4.1.1 Relaxation dipolaire longitudinale R_1^{dd}

Les intensités d'aimantation des noyaux A et S sont notées A_z^0 et S_z^0 à l'équilibre de Boltzmann, A_z et S_z hors équilibre. L'évolution de l'aimantation de A vers l'équilibre de Boltzmann est décrite par l'équation de Solomon

$$\frac{dA_z}{dt} = -\rho_{AS}(A_z - A_z^0) - \sigma_{AS}(S_z - S_z^0)$$

(l'équation pour S est obtenue en permutant A et S). On distingue :

- la vitesse de **relaxation directe** du noyau A par le noyau S : $\rho_{AS} = 2W_1^A + W_2^{AS} + W_0^{AS}$;
- la vitesse de **relaxation croisée** des noyaux A et S : $\sigma_{AS} = \sigma_{SA} = W_2^{AS} - W_0^{AS}$.

La valeur de ρ_{AS} est toujours positive alors que celle de σ_{AS} est positive, nulle ou négative en fonction de $\omega\tau_c$.

On remarquera que les transitions à zéro quantum et à deux quanta, interdites au sens de la mécanique quantique, interviennent néanmoins dans la relaxation. La relaxation directe de A est effective dès que l'aimantation de A est hors équilibre et ne nécessite pas un déséquilibre du second noyau S. La relaxation croisée intervient seulement si le second noyau est hors équilibre.

Si les deux noyaux sont hors équilibre la relaxation est en général biexponentielle et T_1 ne peut être strictement défini. Les cas particuliers seront examinés ci-après.

■ Système hétéronucléaire

Pour un système hétéronucléaire $K = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\hbar\gamma_A\gamma_S}{r_{AS}^3}$ et λ vaut respectivement 1/20, 3/40 et 3/10 pour les transitions à 0, 1 et 2 quanta. Si la relaxation de l'hétéronoyau A, est étudiée en le découplant du noyau S (généralement S = H) par irradiation permanente de S ($S_z = 0$), l'équation de Solomon devient :

$$\frac{dA_z}{dt} = -\rho_{AS}(A_z - A_z^0) + \sigma_{AS}S_z^0$$

L'état de pseudo-équilibre pour A ne correspond plus à A_z^0 mais à A_z^* calculé d'après l'équation $0 = -\rho_{AS}(A_z^* - A_z^0) + \sigma_{AS}S_z^0$ (voir effet Overhauser stationnaire § 6). A_z évolue selon

$$\frac{dA_z}{dt} = -\rho_{AS}(A_z - A_z^*)$$

La relaxation est monoexponentielle avec, en introduisant les densités spectrales :

$$R_1^{dd} = \rho_{AS} = \frac{1}{20} K^2 [3J(\omega_A) + 6J(\omega_A + \omega_X) + J(\omega_A - \omega_S)]$$

d'où :

$$R_1^{dd} = \frac{1}{20} K^2 \left\{ 3 \frac{2\tau_c}{|1 + \omega_A^2 \tau_c^2|} + 6 \frac{2\tau_c}{|1 + (\omega_A + \omega_S)^2 \tau_c^2|} + \frac{2\tau_c}{|1 + (\omega_A - \omega_S)^2 \tau_c^2|} \right\}$$

Dans la limite du rétrécissement extrême :

$$R_1^{dd} = \rho_{AS} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{\hbar^2 \gamma_A^2 \gamma_S^2}{r_{AS}^6} \tau_c$$

Pour des raisons de concision les résultats ultérieurs sont donnés uniquement en fonction des densités spectrales.

■ Système homonucléaire

Il s'agira le plus souvent de protons. On notera que la transition à 0 quantum, $\alpha\beta \leftrightarrow \beta\alpha$, n'implique pas une variation d'énergie significative du système et ne peut donc pas intervenir dans la relaxation

$$\text{longitudinale. } K' = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\hbar\gamma^2}{r_{AS}^3}, A_z^0 = S_z^0 \text{ et } \omega_A \approx \omega_S \approx \omega_0.$$

Si les aimantations de A et S sont perturbées de manière identique à $t=0$, par exemple inversion simultanée, et ont mêmes vitesses de relaxation ($S_z - S_z^0 = A_z - A_z^0$) l'équation de Solomon devient :

$$\frac{dA_z}{dt} = -(2W_1^A + 2W_2^{AS})(A_z - A_z^0) = -(\rho_{AS} + \sigma_{AS})(A_z - A_z^0)$$

La relaxation est monoexponentielle :

$$R_1^{dd} = \rho_{AS} + \sigma_{AS} = \frac{1}{20} K'^2 [3J(\omega_0) + 12J(2\omega_0)]$$

$$\text{Dans la limite du rétrécissement extrême } R_1^{dd} = \frac{3}{2} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{\hbar^2 \gamma_A^4}{r_{AS}^6} \tau_c.$$

On notera par rapport au système hétéronucléaire le facteur 3/2.

4.1.2 Relaxation dipolaire transversale R_2^{dd}

L'intervention de la modulation de la valeur de B_0 par la composante B_z du champ local $B_L(t)$ nécessite l'introduction d'une densité spectrale correspondant à une fréquence nulle $J(0) = 2\tau_c$.

■ Système hétéronucléaire (en général S = H)

$$R_2^{dd} = \frac{1}{40} K^2 [4J(0) + J(\omega_A - \omega_S) + 3J(\omega_A) + 6J(\omega_S) + 6J(\omega_A + \omega_S)]$$

■ Système homonucléaire

$$R_2^{dd} = \frac{3}{40} K'^2 [3J(0) + 5J(\omega_0) + 2J(2\omega_0)]$$

4.1.3 Relaxation dipolaire dans le référentiel tournant $R_{1\rho}^{dd}$

Une impulsion de 90° transfère l'aimantation sur l'axe y. Le champ B_1 est alors décalé de 90° et aligné avec l'aimantation. Dans le champ B_1 la fréquence angulaire de A est $\omega_1 = -\gamma B_1$ et la valeur d'équilibre de l'aimantation est $A_z^0 B_1/B_0$. La relaxation de l'aimantation est longitudinale par rapport à B_1 mais transversale par rapport à B_0 .

■ Système hétéronucléaire

$$R_{1\rho}^{dd} = \frac{1}{40} K^2 [4J(\omega_1) + J(\omega_A - \omega_S) + 3J(\omega_A) + 6J(\omega_S) + 6J(\omega_A + \omega_S)]$$

Bien quelle soit considérée comme relaxation longitudinale cette relaxation présente beaucoup d'analogie avec la relaxation transversale (seul le terme $J(0)$ a été remplacé par le terme $J(\omega_1)$).

■ Système homonucléaire

$$R_{1\rho}^{dd} = \frac{3}{40} K'^2 [3J(2\omega_1) + 5J(\omega_0) + 2J(2\omega_0)]$$

Remarques : dans la limite du rétrécissement extrême $R_1^{dd} = R_2^{dd} = R_{1\rho}^{dd}$.

Hors rétrécissement extrême l'intervention de champs magnétiques de fréquence nulle ou très faible assure aux fortes valeurs de τ_c l'efficacité de la relaxation transversale et de la relaxation dans le référentiel tournant alors que la relaxation longitudinale classique est très peu efficace. La figure 23 montre l'évolution des temps de relaxation à fréquence d'observation constante en fonction de τ_c .

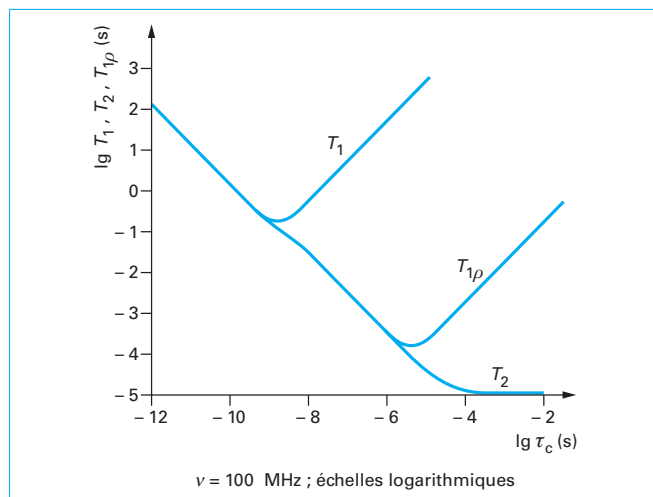


Figure 23 – Évolution des temps de relaxation T_1 , T_2 , $T_{1\rho}$ en fonction du temps de corrélation τ_c

4.1.4 Relaxation dipolaire intermoléculaire R_{1inter}^{dd}

Elle dépend du coefficient de diffusion mutuelle translationnelle D des molécules contenant les noyaux A et S, de la distance d'approche minimale a de ces noyaux, de la concentration N_s par unité de

$$\text{volume des noyaux S : } R_{1inter}^{dd} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{2}{15} \frac{N_s \gamma_A^2 \gamma_S^2 \hbar^2}{Da}.$$

Ce mécanisme est plus important pour les noyaux qui se trouvent à la surface de la molécule. La contribution du soluté peut être minimisée à faible concentration. Celle du solvant est minimisée en utilisant un solvant deutérié, la relaxation du proton par le deutérium étant peu efficace.

4.2 Relaxation par spin rotation R_1^{sr}

Un mouvement cohérent de rotation d'une petite molécule (ex : CF_4) ou d'un groupe en rotation rapide (ex : CH_3 dans le toluène) génère un champ magnétique qui interagit avec le moment de spin nucléaire. Le temps de corrélation τ_{sr} correspond à l'intervalle entre

$$\text{les collisions. } R_1^{sr} = \frac{2IK_B T}{3\hbar^2} C^2 \tau_{sr}$$

Attention I désigne ici le moment d'inertie moléculaire. C^2 est la somme des carrés des composantes principales du tenseur C de couplage spin-rotation. τ_{sr} est différent de τ_c , la relation entre ces deux termes étant $\tau_{sr}\tau_c = I/6K_B T$ (T en K). Ce mécanisme est le seul pour lequel la vitesse de relaxation augmente avec la température.

4.3 Relaxation par anisotropie de déplacement chimique $R_{1,2}^{csa}$

La constante d'écran est une grandeur tensorielle. Si sa valeur varie au niveau d'un noyau en fonction de l'orientation de la molécule, la modulation de la valeur du champ est à l'origine du

	a	b	c	d
η	0,2	0,2	1,5	1,6
$R_1(B_0 = 7,0 \text{ T}) (s^{-1})$	0,036	0,036	0,48	0,53
$R_1(B_0 = 11,7 \text{ T}) (s^{-1})$	0,077	0,071	0,48	0,53

^{13}C à 7,0 T (75,4 MHz) et 11,7 T (125 MHz)

Sites a et b : effet dipolaire faible (η voir NOE). R_1 augmente avec l'intensité de B_0 . Relaxation par anisotropie de déplacement chimique majoritaire.

Sites c et d : effet dipolaire élevé. R_1 presque indépendant de l'intensité de B_0 . Relaxation dipolaire majoritaire.

Figure 24 – Relaxation par anisotropie de déplacement chimique : mesures de R_1 avec deux valeurs différentes de B_0

mécanisme de relaxation. Si le site A possède une symétrie axiale $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{\perp}$ et $\sigma_{33} = \sigma_{\parallel}$.

$$R_1^{csa} = \frac{2}{15} \gamma_A^2 B_0^2 (\sigma_{\perp} - \sigma_{\parallel})^2 \tau_c / (1 + \omega_A^2 \tau_c^2)$$

$$R_2^{csa} = \frac{1}{45} \gamma_A^2 B_0^2 (\sigma_{\perp} - \sigma_{\parallel})^2 \tau_c \{4 + 3 / (1 + \omega_A^2 \tau_c^2)\}$$

Dans la limite du rétrécissement extrême, les vitesses de relaxation ne sont pas égales : $R_2^{csa} = (7/6)R_1^{csa}$. C'est le seul mécanisme dont l'efficacité croît avec le carré de l'intensité du champ magnétique B_0 . Il est donc facile de mettre en évidence sa participation en comparant les mesures effectuées avec deux appareils pour lesquels B_0 est différent (figure 24).

4.4 Relaxation quadripolaire $R_{1,2}^q$

Elle concerne exclusivement les noyaux de spin I supérieur à 1/2. Elle n'implique pas l'interaction avec un champ magnétique mais avec un gradient de champ électrique (voir couplage quadripolaire), dans la limite du rétrécissement extrême :

$$R_2^q = R_1^q = \frac{3\pi^2}{10} \frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \left\{ \frac{e^2 q_{zz} Q}{h} \right\}^2 \tau_c$$

avec η paramètre d'asymétrie du gradient de champ électrique.

Notons que le temps de corrélation τ_c est identique à celui qui intervient dans la relaxation dipolaire. Le temps de relaxation $T_{1,2}^q = 1/R_{1,2}^q$ est souvent très faible (ex : 22 ms pour ^{14}N dans $H_3C-C\equiv N$). Par contre il peut être élevé si Q est faible (ex : 1,5 s pour 2H dans $C_6^2H_6$) ou bien si eq_{zz} est faible ou nul (noyau dans un environnement très symétrique, Td, Oh, Ih, par exemple ^{14}N dans NH_4^+ : > 50 s).

4.5 Relaxation par couplage scalaire $R_{1,2}^{sc}$

L'énergie d'interaction entre deux noyaux couplés scalairement est $E_{sc} = hJ \hat{I}_A \cdot \hat{I}_S$ où $\hat{I}_A$ et $\hat{I}_S$ sont les opérateurs de spin nucléaire.

Elle peut être modulée par la variation de J dans le cas d'un phénomène d'échange ou par la variation rapide du moment cinétique

de S, essentiellement noyau quadripolaire ($\langle E_{sc} \rangle = 0$, le couplage n'est pas observé mais la relaxation du noyau A est affectée) :

$$R_1^{sc} = \frac{8\pi^2}{3} \frac{J^2 S(S+1) \tau_{sc}}{1 + (\omega_A - \omega_S)^2 \tau_{sc}^2}$$

$$\text{et } R_2^{sc} = \frac{4\pi^2}{3} J^2 S(S+1) \left[\tau_{sc} + \frac{\tau_{sc}}{1 + (\omega_A - \omega_S)^2 \tau_{sc}^2} \right]$$

1) Dans le cas d'un échange $\tau_{sc} = \tau$ temps de vie (voir échange § 5) dans les équations ci-dessus.

R_1^{sc} est faible si τ est très long ou très court mais devient notable pour $(\omega_A - \omega_S)\tau \approx 1$.

2) Dans le cas du couplage scalaire $\tau_{sc} = T_1^q = T_2^q$ temps de relaxation du noyau S quadripolaire. R_1^{sc} sera élevée si les fréquences angulaires des deux noyaux concernés diffèrent très peu (par ex : ^{13}C et ^{79}Br). Dans le cas contraire, seule R_2^{sc} joue un rôle significatif.

Exemple : pour HCCl_3 : pour Cl $T_1^q = 34 \mu\text{s}$ et pour A = ^1H ou ^{13}C $(\omega_A - \omega_{Cl})^2 (\tau_1^q)^2 > 1$ d'où pour ^1H : $T_1 = 90 \text{ s}$, $T_2 = 10 \text{ s}$ et pour ^{13}C : $T_1 = 33 \text{ s}$, $T_2 = 0,35 \text{ s}$.

4.6 Relaxation par des électrons non appariés $R_{1,2}^{ne}$

La contribution d'un électron non apparié aux vitesses de relaxation R_1^{ne} et R_2^{ne} d'un noyau A situé à une distance r de l'électron est donnée dans l'approximation du rétrécissement extrême par :

$$R_2^{ne} = R_1^{ne} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{4}{3} \frac{\gamma_A^2 \gamma_e^2 S(S+1)}{r^6} \tau_1 + \frac{8\pi^2}{3} a_N^2 S(S+1) \tau_2$$

Le premier terme correspond à l'interaction dipolaire et le second à l'interaction de contact.

avec S nombre quantique total de spin électronique.

a_N (en Hz) est la constante de couplage hyperfine électron/noyau A.

γ_e est le rapport gyromagnétique de l'électron.

$1/\tau_1 = 1/\tau_c + 1/\tau_s + 1/\tau$ et $1/\tau_2 = 1/\tau_s + 1/\tau$ avec $\tau_s = T_1^e = T_2^e$ temps de relaxation de l'électron, τ_c temps de corrélation du mouvement de réorientation moléculaire et τ temps caractérisant l'échange chimique.

Le mécanisme dipôle-dipôle spin-électron ($\gamma_e = 860 \gamma_H$) est particulièrement efficace vis-à-vis des protons lorsque des substances paramagnétiques (y compris l'oxygène gazeux dissous) sont présentes dans la solution.

4.7 Cas concret : les atomes inclus dans une molécule classique

Les effets étant additifs, la vitesse expérimentale $R_{1,2}^{exp}$ est la somme des vitesses de relaxation correspondant à chacun des mécanismes :

$$R_{1,2}^{exp} = R_{1,2}^{dd} + R_{1,2}^{dd} + R_1^{sr} + R_{1,2}^{csa} + R_{1,2}^q + R_{1,2}^{sc} + R_{1,2}^{ne}$$

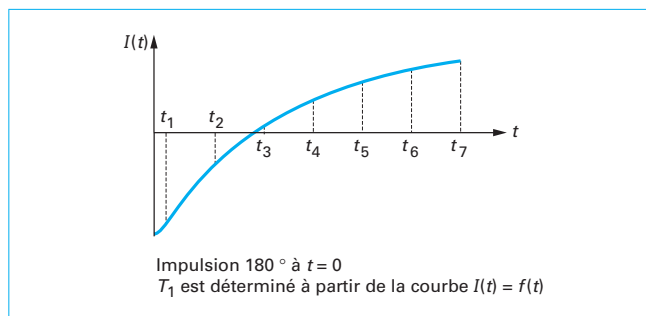


Figure 25 – Méthode d'inversion-récupération

A priori la relaxation n'est pas monoexponentielle. Nous examinerons le cas du mécanisme dipolaire souvent dominant pour les noyaux de spins 1/2 les plus étudiés. Les autres mécanismes sont alors pris en compte par un terme global ρ^* .

■ Système hétéronucléaire

La vitesse de relaxation longitudinale de l'hétéroatome A dépend essentiellement de son interaction avec les protons :

$$R_1 = R_1^{dd} + \rho^*$$

$$\text{avec } R_1^{dd} = \frac{1}{T_1^{dd}} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \gamma_H^2 \gamma_A^2 \hbar^2 \tau_c \sum_X N_X r_{AHX}^{-6}$$

Pour un hétéroatome non protoné (ex : ^{13}C quaternaire), la sommation porte sur les protons les plus proches. Dans le cas d'un hétéroatome protoné, seuls interviennent les N_X protons qui lui sont directement liés (ex : $^{13}\text{CH}_2$, $N_X = 2$), l'efficacité des autres protons devenant négligeable.

L'aimantation des carbones est inversée au temps $t = 0$. La valeur de T_1 est évaluée dans l'approximation d'une relaxation monoexponentielle grâce à un logiciel à partir des valeurs expérimentales $A_z = f(t)$ mesurées pour différentes valeurs du temps t depuis l'inversion (figure 25).

Le mouvement d'une molécule en solution peut être anisotrope et/ou peut impliquer des mouvements relatifs de certaines parties de la molécule par rapport à l'ensemble. Ces problèmes seront abordés dans le cadre des applications.

■ Système homonucléaire (par exemple protons)

La vitesse d'évolution de l'aimantation A_z d'un noyau A dépend des termes de relaxation dipolaire directe et croisée impliquant tous les noyaux en interaction avec A. En considérant trois types de noyau dont un seul noyau A, on a :

$$\frac{dA_z}{dt} = - \left[\sum_S \rho_{AS} + \sum_X \rho_{AX} + \rho_A^* \right] (A_z - A_z^0) - \sum_S \sigma_{AS} (S_z - S_z^0) - \sum_X \sigma_{AX} (X_z - X_z^0)$$

La vitesse de relaxation de A dépend du mode de perturbation initiale. Elle est évaluée dans l'approximation de la vitesse initiale **en admettant que pour des temps courts à partir de la perturbation les noyaux inversés évoluent de manière identique** (ex : $A_z = S_z = X_z$).

● Inversion non sélective de tous les noyaux

$$R_{1A(ns)} = \sum_S \rho_{AS} + \sum_X \rho_{AX} + \rho_A^* + \sum_S \sigma_{AS} + \sum_X \sigma_{AX}$$

Les valeurs de T_1 reportées dans la littérature sont généralement obtenues à partir d'expériences de ce type, la déviation par rapport au comportement monoexponentiel, généralement faible, étant négligée.

● Inversion sélective du noyau A

$$R_{1A(\text{sel})} = \sum_S \rho_{AS} + \sum_X \rho_{AX} + \rho_A^*$$

● Inversion bisélective du noyau A et des noyaux S

$$R_{1A(\text{bsel})} = \sum_S \rho_{AS} + \sum_X \rho_{AX} + \rho_A^* + \sum_S \sigma_{AS}$$

● Inversion de tous les noyaux sauf S (inversion dite « nulle »)

$$R_{1A(\text{in})}^S = \sum_S \rho_{AS} + \sum_X \rho_{AX} + \rho_A^* + \sum_X \sigma_{AX}$$

La vitesse de relaxation croisée σ_{AS} peut être obtenue par différence, soit :

$$\sum_S \sigma_{AS} = R_{1A(\text{bsel})} - R_{1A(\text{sel})} \quad \text{ou} \quad \sum_S \sigma_{AS} = R_{1A(\text{ns})} - R_{1A(\text{in})}^S$$

Elle donne accès aux distances internucléaires.

5. L'échange en RMN

L'échange n'est pas un phénomène spécifique de la RMN. C'est un phénomène moléculaire réversible. On distingue essentiellement deux types d'échange : l'échange **conformationnel** et l'échange **chimique**. L'échange conformationnel n'implique aucune rupture de liaison mais simplement un changement de forme limité à un site particulier ou affectant l'ensemble de la molécule (ex : rotation d'un groupe méthyle autour de la liaison σ , inversion d'un cyclohexane). L'échange chimique implique des ruptures de liaisons de telle sorte qu'un atome ou un groupe d'atomes passe d'un site à un autre dans la même molécule ou d'une molécule à une autre (ex : équilibre cétone-énolique, protons mobiles liés à des hétéro atomes). Tous les atomes peuvent être concernés. Dans les deux cas certains atomes ou groupes d'atomes changent d'environnement magnétique. L'échange a donc d'importantes répercussions sur l'observation des paramètres détectés en RMN.

La cinétique de l'échange est déterminante. Considérons l'échange entre deux sites $A \rightleftharpoons B$ dans l'hypothèse la plus simple (sites également peuplés $P = P_A = P_B = 1/2$, durées de vie identiques sur les sites $\tau_A = \tau_B = \tau = 1/k$). Que signifie dans une première approche les expressions « échange rapide » et « échange lent » à l'échelle de temps de la RMN ? L'échange est dit **lent** s'il n'intervient pas significativement pendant l'acquisition des données, soit $\tau > T_2^*$: les deux sites sont alors observés à leurs fréquences caractéristiques. L'échange est dit **rapide** si un seul signal est observé : les aimantations n'acquièrent pas pendant le temps τ une différence de phase au moins égale à π soit $\tau \ll \pi/(\omega_A - \omega_B)$.

Le plus souvent en solution la cinétique est rapide ce qui conduit pour divers paramètres à l'observation d'une moyenne pondérée en fonction des différents environnements :

- déplacement chimique (ex : signal unique toujours observé pour les 3 H d'un CH_3) ;
- couplage dipolaire (voir effet Overhauser nucléaire) ;
- couplage scalaire : uniquement pour les échanges conformationnels. Dans le cas d'échange chimique, la rupture de liaison entraîne la disparition du couplage (figure 26).

L'exception est une cinétique intermédiaire et à la limite une cinétique très lente qui produiront des modifications significatives du spectre RMN (figure 27).

L'évaluation de la valeur de τ donc de k permettra de déterminer les paramètres d'activation du système.

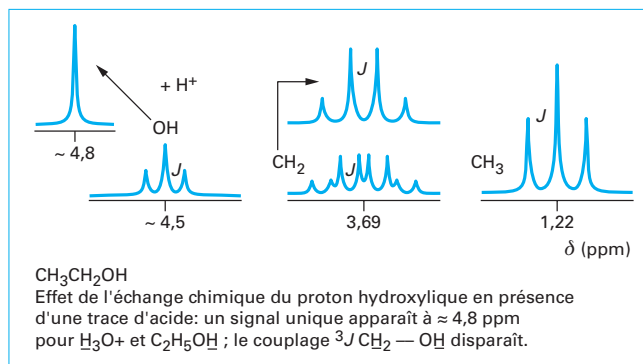


Figure 26 – Couplage scalaire, disparition du couplage lors d'un échange chimique

5.1 Théorie : modèle mathématique

On utilise le formalisme de Bloch en introduisant le plan transversal complexe x et y .

L'aimantation globale est exprimée sous la forme $G = u + iv$. Les équations d'évolution sont regroupées :

$$\frac{dG}{dt} = \frac{du}{dt} + i \frac{dv}{dt} \quad \text{d'où} \quad \frac{dG}{dt} = -G \left[\frac{1}{T_2} + i(\omega_0 - \omega) \right] + iM_z$$

Équation générale de l'échange entre deux sites $A \rightleftharpoons B$

Les caractéristiques de chacun des sites qui sauf exception peuvent être mesurées à basse température sont les fréquences ν_A , ν_B (ω_A , ω_B), les populations relatives P_A , P_B , les temps de relaxation T_{2A} , T_{2B} . Un paramètre important sera $\Delta\nu_{AB} = \nu_A - \nu_B$.

Hypothèses essentielles :

- Le temps de passage d'un site à l'autre est infiniment court.
- L'expérience est réalisée dans les conditions de non-saturation ($M_z = M^0$ où M^0 représente l'aimantation **globale** des deux sites).
- L'échange est considéré comme une cinétique d'ordre 1.

En posant $\alpha_A = \frac{1}{T_{2A}} + i(\omega_A - \omega)$ et en introduisant les termes traduisant l'échange, on obtient :

$$\frac{dG_A}{dt} = -\alpha_A G_A + i P_A M^0 - \frac{G_A}{\tau_A} + \frac{G_B}{\tau_B}$$

(l'équation pour B est obtenue en permutant A et B).

La résolution du système des deux équations dans l'état stationnaire $\left(\frac{dG_A}{dt} = \frac{dG_B}{dt} = 0 \right)$ conduit à l'équation générale pour l'ensemble des deux sites :

$$G = i M^0 \frac{\tau_A + \tau_B + \tau_A \tau_B (\alpha_A P_B + \alpha_B P_A)}{(1 + \alpha_A \tau_A)(1 + \alpha_B \tau_B) - 1}$$

■ Échange très lent

$$k_A, k_B \ll 1/T_{2A} - 1/T_{2B} \quad \text{et} \quad k_A, k_B \ll \nu_A - \nu_B$$

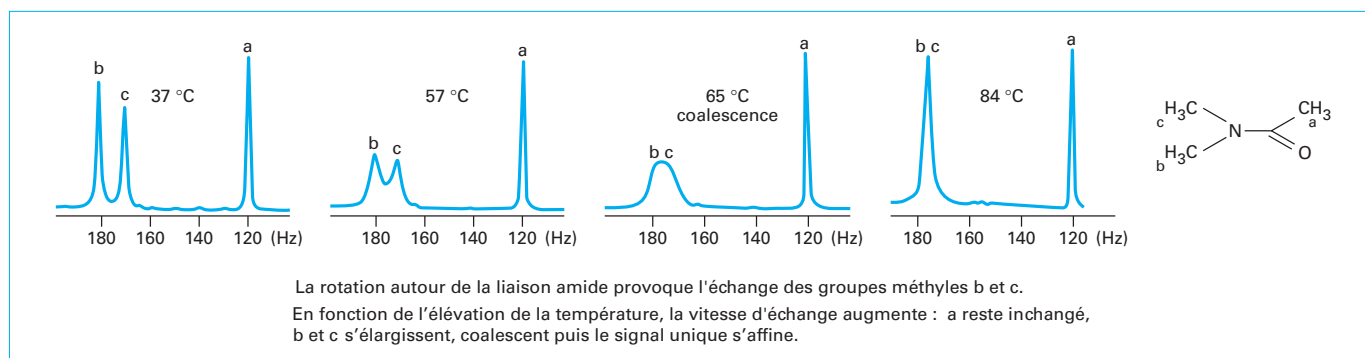


Figure 27 – Modifications du spectre RMN en fonction de la température

Au voisinage de la fréquence de résonance du noyau sur le site A, la composante G_B est négligeable :

$$G \approx G_A = \frac{i P_A M^0 \tau_A}{1 + \alpha_A \tau_A} \text{ et } v = \frac{P_A M^0 T_{2A}'}{1 + T_{2A}'^2 (\omega_A - \omega)^2} \text{ où } \frac{1}{T_{2A}'} = \frac{1}{T_{2A}} + \frac{1}{\tau_A}$$

L'échange modifie seulement la vitesse de relaxation transversale d'où un élargissement des raies : $\omega = \omega_A$ et $\Delta v_{1/2} = 1/(\pi T_{2A}')$ (résultat similaire pour le site B en remplaçant A par B).

■ Échange très rapide

$$k_A, k_B \gg 1/T_{2A} - 1/T_{2B} \text{ et } k_A, k_B \gg \nu_A - \nu_B$$

$$v = \frac{M^0 T_{2A}'}{1 + T_{2A}'^2 (P_A \omega_A + P_B \omega_B - \omega)^2}$$

Le spectre comporte une raie centrée à la fréquence pondérée : $\omega = P_A \omega_A + P_B \omega_B$ et de largeur :

$$\Delta v_{1/2} = 1/(\pi T_{2A}') = P_A/T_{2A} + P_B/T_{2B} + P_A P_B \frac{\tau_A \tau_B}{T_{2A} T_{2B}} (\omega_A - \omega_B)^2.$$

■ Échange intermédiaire

La résolution de l'équation générale permet d'obtenir une expression très complexe pour la composante v en posant $2\tau = 1/\tau_A + 1/\tau_B$. Nous retiendrons quelques cas particuliers.

● Sites également peuplés :

$$P_A = P_B = 1/2 \text{ d'où } \tau_A = \tau_B = \tau \text{ et } 1/T_{2A} = 1/T_{2B} = 1/T_2 \ll \omega_A - \omega_B$$

$$G = i M^0 \frac{2\tau + \tau^2 \frac{1}{2} (\alpha_A + \alpha_B)}{(1 + \alpha_A \tau)(1 + \alpha_B \tau) - 1}$$

$$\text{d'où } v = \frac{M^0 \frac{\tau}{2} (\omega_A - \omega_B)^2}{\tau^2 (\omega_A - \omega)^2 (\omega_B - \omega)^2 + (\omega_A + \omega_B - 2\omega)^2}$$

a) $\pi \tau \Delta \nu_{AB} > \sqrt{2}$ (échange lent) : deux maxima à

$$\omega = \frac{\omega_A + \omega_B}{2} \pm \sqrt{\Delta \nu_{AB}^2 - \frac{8}{\tau^2}} \text{ et un minimum à } \omega = (\omega_A + \omega_B)/2.$$

b) $\pi \tau \Delta \nu_{AB} = \sqrt{2}$: un seul signal large avec un méplat à la fréquence $\omega = (\omega_A + \omega_B)/2$.

C'est le phénomène de **coalescence**.

c) $\pi \tau \Delta \nu_{AB} < \sqrt{2}$ (échange rapide) : un seul signal à $\omega = (\omega_A + \omega_B)/2$.

Ce signal s'affine lorsque τ diminue : $\Delta v_{1/2} = \frac{1}{\pi T_{2A}'}$ avec

$$1/T_{2A}' = 1/T_2 + \tau (\omega_A - \omega_B)^2/8.$$

● Sites inégalement peuplés :

a) $\Delta p = P_B - P_A$. La coalescence se produit lorsque :

$$\left(\frac{(\pi \Delta \nu_{AB} \tau_c)^2 - 2}{3} \right)^3 = \Delta p^2 (\pi \Delta \nu_{AB} \tau_c)^2$$

Soit respectivement $\tau_c \Delta \nu_{AB}$: 0,601 – 0,693 – 0,770 – 0,838 pour Δp : 0,2 – 0,4 – 0,6 – 0,8.

b) Si le site A est fortement peuplé, $P_B \ll P_A \approx 1$, seul le signal du site A est en fait observé en **échange lent**, à une fréquence ω très proche de ω_A .

$$(\omega - \omega_A) \approx \frac{P_B (\omega_A - \omega_B)}{(1 + \tau_B/T_{2B})^2 + \tau_B^2 (\omega_A - \omega_B)^2} \text{ et } \frac{1}{T_2'} \approx \frac{1}{T_{2A}} + \frac{P_B}{\tau_B}.$$

Lorsque l'échange s'accélère, le signal se déplace très peu mais

s'élargit. L'élargissement maximum $\frac{1}{T_2'} \approx \frac{1}{T_{2A}} + \frac{P_B (\omega_A - \omega_B)}{2}$ est

observé pour $\tau_B = (\omega_A - \omega_B)^{-1}$.

Dans le cas de l'échange rapide ($\tau_B^{-1} \gg T_{2B}^{-1}$, $\omega_A - \omega_B$)

$$\frac{1}{T_2'} \approx \frac{1}{T_{2A}} + \frac{P_B}{T_{2B}}.$$

● Échange entre deux noyaux couplés scalairement

En échange lent les quatre raies apparaissent aux positions classiques :

$$\frac{1}{2} (\nu_A + \nu_B) \pm \frac{1}{2} J \pm \frac{1}{2} [\Delta \nu_{AB}^2 + J^2]^{1/2}$$

Le couplage n'est par contre observé ni à la coalescence, qui se produit lorsque $\pi \tau [\Delta \nu_{AB}^2 + 6J^2]^{1/2} = \sqrt{2}$, ni en échange rapide où la

raie unique apparaît à $\frac{1}{2} (\nu_A + \nu_B)$.

Des phénomènes d'échange faisant intervenir plus de deux sites peuvent être traités en recourant au calcul matriciel.

5.2 Étude cinétique

La RMN permet de déterminer τ d'où $k = 1/\tau$ à diverses températures et donc d'accéder aux paramètres d'activation. Nous nous limiterons au cas d'un échange entre deux sites, mais des calculs plus complexes permettent d'analyser un échange entre plusieurs sites.

5.2.1 Évaluation de τ et k

Les courbes $\nu = f(\omega)$ peuvent être simulées en fonction de τ à partir de l'équation générale. Les valeurs expérimentales de τ sont évaluées par comparaison aux courbes obtenues à diverses températures.

Dans l'hypothèse $T_{2A} = T_{2B} = T_2$, $P_A = P_B$, $\tau = \tau_A = \tau_B$, des abaques permettent de déterminer τ :

i) avant la coalescence à partir de la distance $\Delta\nu_{\max}$ entre les maxima d'absorption ;

ii) après la coalescence à partir de la largeur à mi-hauteur $\Delta\nu_{1/2}$ du signal unique ou à partir du rapport I/I_0 des intensités à la fréquence du signal unique (I mesurée en fonction de la température et I_0 en échange très rapide).

Il est possible d'évaluer τ avant et après la coalescence (A et B non couplés) à partir du rapport $r = I_A/I_{\min}$, avec I_A intensité à la fréquence ν_A et $I_{\min}$ intensité à la fréquence $(\nu_A + \nu_B)/2$:

$$\tau = \frac{2rT_2}{1 - 2r + [(\pi\Delta\nu_{AB}T_2)^2 r + (r-1)^2]^{1/2}}$$

Si l'approximation supplémentaire $T_{2A}^{-1} = T_{2B}^{-1} = T_2^{-1} \ll \omega_A - \omega_B$ est justifiée, l'équation précédente est remplacée par $\tau = 2\sqrt{r}/\pi\Delta\nu_{AB}$.

5.2.2 Paramètres d'activation

À partir de la valeur de $k = 1/\tau$ déterminée à différentes températures on peut accéder aux paramètres caractéristiques de l'échange.

L'équation d'Arrhenius relie la constante cinétique à l'énergie d'activation E_a :

$$k = A \exp(-E_a/RT) \text{ d'où } \lg k = \lg A - E_a/2,3RT$$

avec R constante des gaz parfaits,
 T température absolue.

La courbe $\lg k = f(1/T)$ permet la détermination de l'énergie d'activation E_a .

L'équation d'Eyring permet une évaluation plus complète :

$$k = \frac{1}{\tau} = K_B f \frac{T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right)$$

avec ΔG^* enthalpie libre d'activation,
 K_B et h constantes de Boltzmann et de Planck,
 f coefficient de transmission généralement pris égal à 1,
 R constante des gaz parfaits.

On obtient alors :

$$\Delta G^* = 2,3RT[\lg K_B/h + \lg T/k]$$

Il est éventuellement possible d'accéder aux valeurs de ΔH^* et

$$\Delta S^* \text{ en traçant la droite } \lg \frac{k}{T} = 10,32 - \frac{\Delta H^*}{2,3RT} + \frac{\Delta S^*}{2,3R} = f(1/T).$$

Dans le cas particulier où les données sont exploitées à la coalescence (température T_c) :

$$\Delta G^* = 19,11 T_c \left[10,32 + \lg \frac{T_c}{k_c} \right] (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

6. Effet Overhauser nucléaire

L'effet Overhauser nucléaire *NOE* (sigle totalement adopté en français et venant de l'anglais *Nuclear Overhauser Effect*) constitue une source majeure d'information en RMN.

La **relaxation dipolaire croisée** est à l'origine du *NOE*. L'équation de Solomon écrite ci-dessous dans le cas le plus simple, celui d'un **couple isolé de deux noyaux A et S** :

$$\frac{dA_z}{dt} = -\rho_{AS}(A_z - A_z^0) - \sigma_{AS}(S_z - S_z^0)$$

montre que, si ce processus de relaxation existe entre les noyaux, toute perturbation de l'aimantation longitudinale du noyau S ($S_z \neq S_z^0$) entraîne une variation de l'aimantation longitudinale et donc une variation de l'intensité du signal du noyau A. Le *NOE* observé sur A, noté η_a ou $f_a(s)$, se développe en fonction du temps t écoulé depuis la perturbation de S :

$$\eta_a(t) = \frac{A_z(t) - A_z^0}{A_z^0} \text{ avec } \frac{d\eta_a(t)}{dt} = \frac{1}{A_z^0} \frac{dA_z(t)}{dt}$$

où A_z^0 , $A_z(t)$ sont respectivement les aimantations longitudinales macroscopiques du noyau A à l'équilibre de Boltzmann et au temps t , $\eta_a(t)$ le *NOE* au temps t .

Pour simplifier l'écriture, la notation (t) sera ensuite omise.

La vitesse de relaxation croisée σ_{AS} étant proportionnelle à r_{AS}^{-6} , l'effet Overhauser nucléaire permet de repérer les atomes situés à courte distance à travers l'espace, qu'ils appartiennent à une même molécule ou à des molécules différentes, et éventuellement d'accéder aux distances internucléaires. Les applications sont particulièrement importantes dans le domaine de l'analyse structurale mais aussi dans celui de l'analyse conformationnelle.

6.1 Systèmes homonucléaires

L'aimantation macroscopique à l'équilibre de Boltzmann est alors la même pour chaque noyau par exemple $A_z^0 = S_z^0 = X_z^0$. Cette équivalence sera systématiquement utilisée pour simplifier l'écriture des formules qui suivent, par exemple S_z^0 sera remplacé par A_z^0 .

6.1.1 *NOE* stationnaire

■ L'aimantation du noyau S est annulée ($S_z = 0$) pendant un temps t choisi suffisamment long pour que s'établisse un nouvel équilibre, différent de l'équilibre de Boltzmann. La figure 28 montre

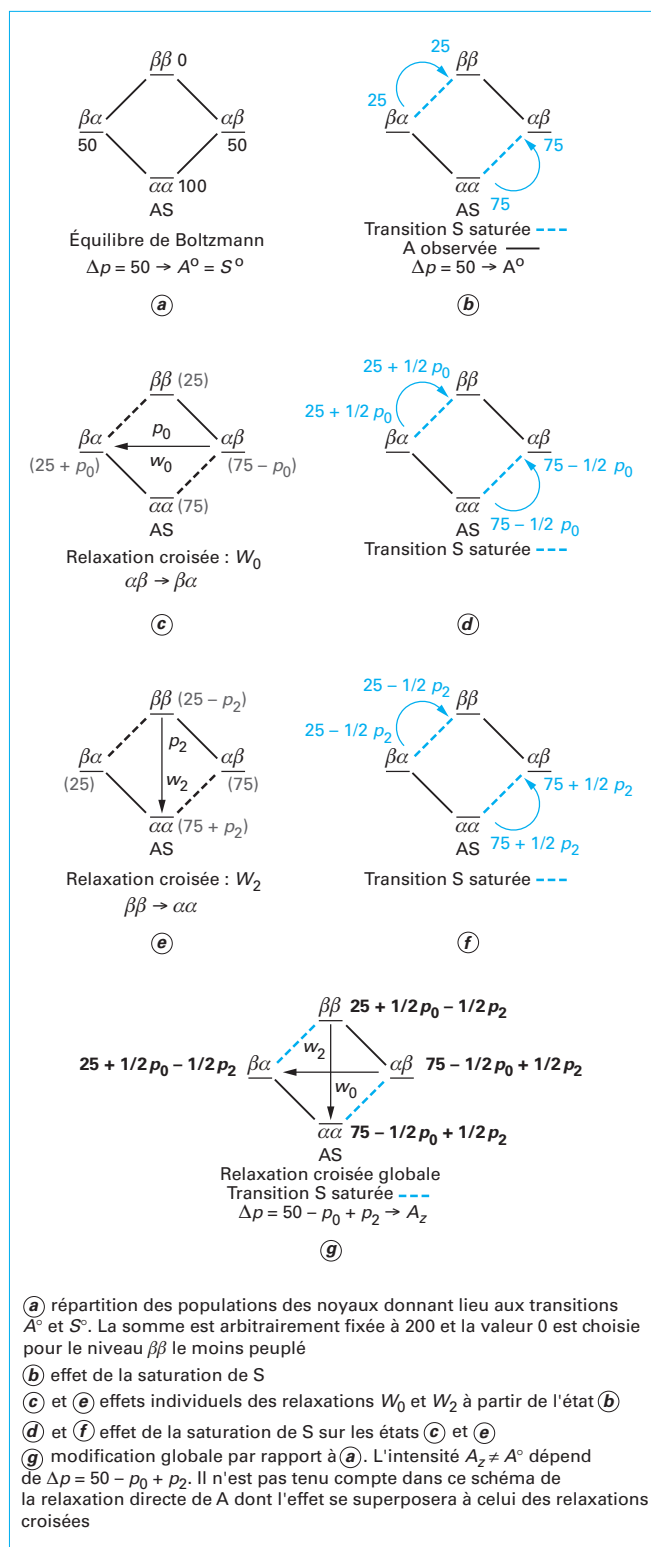


Figure 28 – NOE stationnaire, effet de la saturation de S et effets de la relaxation croisée

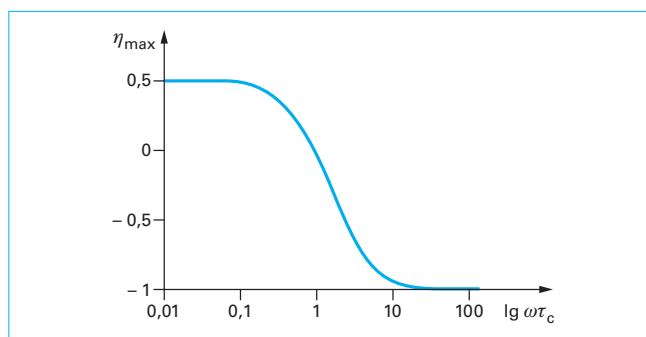


Figure 29 – Évolution de l'effet Overhauser maximum en fonction de $\omega\tau_c$ (échelle logarithmique)

schématiquement comment les populations des quatre états de spin sont perturbées par la saturation de S et par la relaxation croisée. Il faut ensuite tenir compte de la relaxation directe de A qui intervient lorsque A_z diffère significativement de A_z° . Les équations de Solo-

mon sont écrites ci-dessous à l'équilibre c'est-à-dire lorsque $\frac{dA_z}{dt}$ atteint la valeur 0.

• Deux noyaux isolés A et S (cas « théorique ») :

$$-\rho_{AS}(A_z - A_z^\circ) + \sigma_{AS}S_z^\circ = 0 ; \eta_a = \frac{A_z - A_z^\circ}{A_z^\circ} = \frac{\sigma_{AS}}{\rho_{AS}}$$

La valeur maximale du NOE :

$$\eta_{\max} = \frac{5 + \omega^2 \tau_c^2 - 4 \omega^4 \tau_c^4}{10 + 23 \omega^2 \tau_c^2 + 4 \omega^4 \tau_c^4}$$

calculée en éliminant les termes communs dans σ_{AS} et ρ_{AS} , dépend de τ_c temps de corrélation du mouvement moléculaire supposé uniforme et de ω fréquence d'observation.

$\eta_{\max}$, égal à 0,5 pour $\omega\tau_c < 0,1$ (rétrécissement extrême), décroît rapidement dans l'intervalle $0,1 \leq \omega\tau_c \leq 10$ en s'annulant pour $\omega\tau_c = 1,12$ et devient égal à -1 pour $\omega\tau_c \gg 10$ (réorientation moléculaire lente) (figure 29). Pour ce système « théorique » de deux noyaux isolés, la valeur du NOE stationnaire ne dépend pas de la distance internucléaire.

Pour examiner un système à plusieurs noyaux nous considérons une molécule rigide (τ_c unique) en nous limitant à trois noyaux. Le ou les noyaux S sont saturés.

• Un noyau A, deux noyaux S : les deux noyaux S contribuent aux

relaxations directe et croisée de A : $-2\rho_{AS}(A_z - A_z^\circ) + 2\sigma_{AS}S_z^\circ = 0$. L'effet sur A n'est pas modifié : $\eta_a = \sigma_{AS}/\rho_{AS}$.

• Deux noyaux A, un noyau S : chaque noyau A contribue à la

relaxation directe et croisée du second noyau A : $-(\rho_{AS} + \rho_{AA})(A_z - A_z^\circ) - \sigma_{AA}(A_z - A_z^\circ) + \sigma_{AS}S_z^\circ = 0$

L'effet sur chaque noyau A est atténué : compte tenu de

$$\sigma_{AA} = 0,5 \rho_{AA}, \eta_a = \frac{\sigma_{AS}}{\rho_{AS} + 1,5 \rho_{AA}}$$

• Groupe de trois noyaux distincts A, S, X : la saturation de S per-

turbe non seulement A mais aussi X. Les relaxations directe et croisée de A et S mais aussi de A et X interviennent : $-(\rho_{AS} + \rho_{AX})(A_z - A_z^\circ) - \sigma_{AX}(X_z - X_z^\circ) + \sigma_{AS}S_z^\circ = 0$

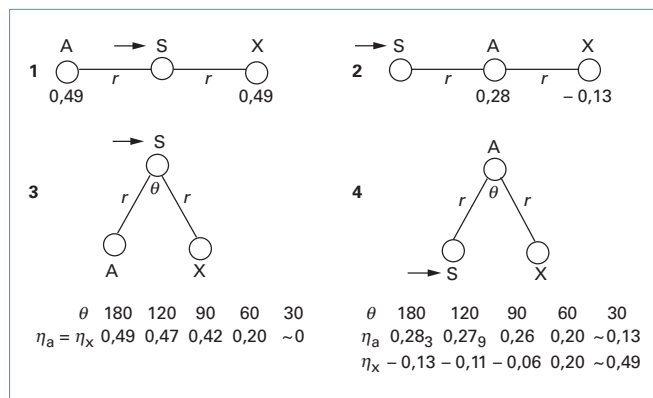


Figure 30 – Rôle de la disposition relative des noyaux sur l'effet Overhauser

Compte tenu de :

$$\frac{X_z - X_z^0}{A_z^0} = \frac{X_z - X_z^0}{X_z^0} = f_x\{s\}$$

on obtient

$$f_a\{s\} = \frac{\sigma_{AS}}{\rho_{AS} + \rho_{AX}} - \frac{\sigma_{AX}}{\rho_{AS} + \rho_{AX}} f_x\{s\}$$

puis en éliminant dans σ et ρ les paramètres communs :

$$f_a\{s\} = \eta_{\max} \frac{r_{AS}^{-6} - r_{AX}^{-6} \times f_x\{s\}}{r_{AS}^{-6} + r_{AX}^{-6}}$$

De manière similaire pour X :

$$f_x\{s\} = \eta_{\max} \frac{r_{XS}^{-6} - r_{AX}^{-6} \times f_a\{s\}}{r_{XS}^{-6} + r_{AX}^{-6}}$$

Dans l'hypothèse du rétrécissement extrême, le rôle des distances internucléaires apparaît clairement mais aussi celui de la disposition relative des noyaux comme le montrent les valeurs reportées sur les schémas de la figure 30 (la valeur de r est toujours la même pour raison de simplicité).

Hors rétrécissement extrême (valeur limite $\eta_{\max} = -1$) le NOE stationnaire calculé est le même pour A et X : $f_x\{s\} \approx f_a\{s\} \approx -1$. Il atteint en fait cette valeur pour $\omega\tau_c \gg 10$. Avec $r_{XS} \gg r_{AX}$ la formule approchée $f_x\{s\} \approx -\eta_{\max} f_a\{s\}$ montre clairement que le NOE sur X est essentiellement la conséquence du NOE sur A. On désigne ce phénomène sous le nom de diffusion de spin. Très limitée et même rarement observée dans le domaine du rétrécissement extrême, la diffusion de spin est par contre très « efficace » pour les macromolécules organiques ou biologiques et constitue alors un handicap pour l'interprétation.

■ Mesure du NOE stationnaire

Elle est effectuée par spectroscopie différentielle. On utilise un champ radiofréquence B_2 de faible puissance. La fréquence de B_2 est : 1) égale à celle de S qui est saturé sélectivement, 2) située dans une zone hors résonance. Théoriquement le spectre différence (1-2) comporte uniquement des signaux pour les noyaux ayant développé un NOE outre un signal négatif pour le noyau saturé (figure 31).

Des distorsions peuvent apparaître dans le spectre différence, mineures si le noyau observé est faiblement couplé scalairement à d'autres noyaux mais notables si les couplages sont forts.

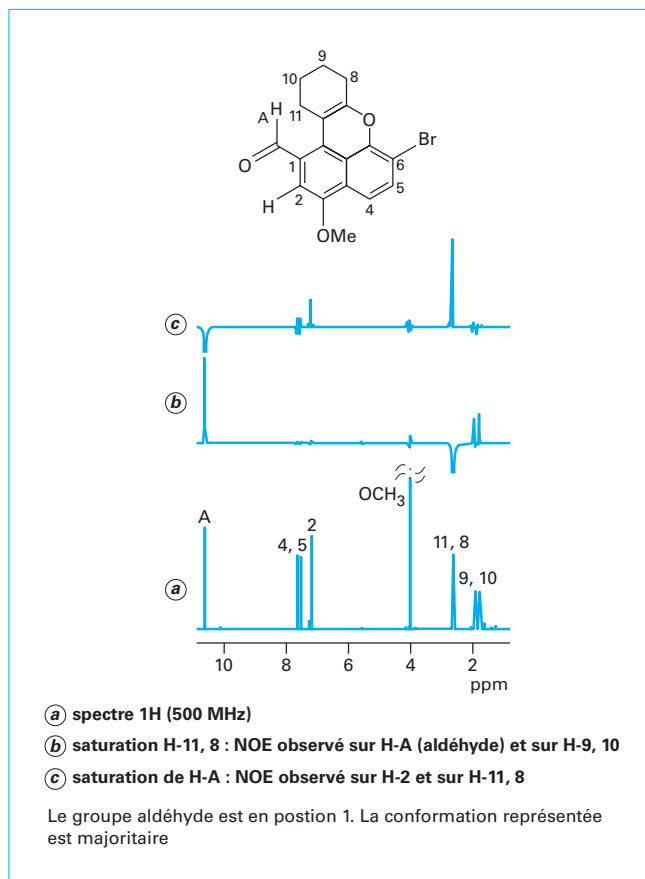


Figure 31 – Détection du NOE stationnaire par spectroscopie différentielle

■ Incidence d'un phénomène d'échange sur le NOE stationnaire

Le système de deux noyaux A et S peut être affecté par un phénomène d'échange caractérisé par la constante cinétique k (voir § 4). On note, N^1 , N^2 , R_A^1 , R_A^2 , σ_{AS}^1 , σ_{AS}^2 les fractions molaires et les paramètres de relaxation correspondant au site A dans les formes 1 et 2. Le noyau A donne deux signaux distincts A^1 et A^2 si l'échange est lent pour ce noyau. Le noyau S est saturé (par double irradiation s'il donne des signaux distincts dans les formes 1 et 2). L'effet global sur A dépend de la cinétique de l'échange par rapport aux vitesses de relaxation directes (notées R pour inclure des sources de relaxation autres que S) :

— cinétique lente ($k \ll R$) : $f_a\{s\} = N^1 f_a^1\{s\} + N^2 f_a^2\{s\}$

$$f_a\{s\} = N^1 \left(\frac{\sigma_{AS}^1}{R_A^1} \right) + N^2 \left(\frac{\sigma_{AS}^2}{R_A^2} \right)$$

— cinétique rapide ($k \gg R$) :

$$f_a^1\{s\} = f_a^2\{s\} = f_a\{s\} = \frac{N^1 \sigma_{AS}^1 + N^2 \sigma_{AS}^2}{N^1 R_A^1 + N^2 R_A^2}$$

En résumé, dans le domaine du rétrécissement extrême, le NOE stationnaire est pratiquement toujours inférieur à 0,5. L'observation d'un NOE significatif positif implique une proximité du noyau observé par rapport au noyau saturé ($r < 5 \text{ Å}$) mais celle d'un NOE

faible voire nul n'implique pas nécessairement l'éloignement des deux noyaux. **Les applications restent donc essentiellement d'ordre semi-quantitatif.** Pour $\omega\tau_c$ voisin de 1,12 le *NOE* n'est pas observé. Hors rétrécissement extrême la diffusion de spin pose problème.

D'autres expériences ont été développées pour limiter voire éliminer ces difficultés en étudiant la croissance du *NOE* ce qui permet une évaluation plus fiable de σ_{AS} .

Si la distance entre deux protons de la molécule est fixe et connue (par exemple protons non équivalents d'un groupe méthylène ou protons aromatiques en position *ortho*), la valeur de σ déterminée pour ce couple peut servir de référence pour la calibration des autres distances interatomiques :

$$\frac{\sigma_{AS}}{\sigma_{\text{réf}}} = \left(\frac{r_{AS}}{r_{\text{réf}}} \right)^{-6}$$

Le temps de corrélation doit être le même pour la réorientation des deux vecteurs.

6.1.2 NOE tronqué ou TOE

Le mode de perturbation est le même que pour le *NOE stationnaire* ($S_z = 0$) mais le temps t est insuffisant pour que l'équilibre soit atteint. On étudie la cinétique de croissance de l'aimantation du noyau A. On obtient le *NOE tronqué* (*TOE*) par intégration de l'équation de Solomon :

$$\frac{dA_z}{dt} = -\rho_{AS} \left[A_z - A_z^0 \left(1 + \frac{\sigma_{AS}}{\rho_{AS}} \right) \right] \text{ soit } \eta_a(t) = \frac{\sigma_{AS} [1 - \exp(-\rho_{AS} t)]}{\rho_{AS}}$$

Pour des temps courts :

$$\exp(-\rho_{AS} t) = 1 - \rho_{AS} t \quad \text{d'où } \eta_a(t) = \sigma_{AS} t$$

La mesure de la pente initiale du graphe $\eta_a(t)$ en fonction de t fournit une estimation de σ_{AS} . Ce résultat est a priori indépendant de la présence d'autres noyaux. Celle-ci peut toutefois limiter la précision obtenue en réduisant le temps durant lequel l'approximation de la vitesse initiale reste valable.

Le *TOE* est nul pour $\omega\tau_c = 1,12$ et négatif hors rétrécissement extrême.

6.1.3 NOE transitoire

Le mode de perturbation de l'aimantation est différent. Au temps $t=0$ une impulsion sélective de 180° inverse l'aimantation de S uniquement : $S_z = -S_z^0$, $A_z = A_z^0$. L'évolution des aimantations est biexponentielle. L'existence de modes de relaxation directe autres que l'interaction A, S est prise en compte en notant R_A , R_S les vitesses globales de relaxation directe. La valeur du *NOE transitoire* au temps t est :

$$f_a\{s\} = \frac{\sigma_{AS}}{D} (-e^{-(R'+D)t} + e^{-(R'-D)t}) = \frac{\sigma_{AS}}{D} e^{-(R'-D)t} (1 - e^{-2Dt})$$

où $R' = 1/2 (R_A + R_S)$ et $D = 1/2 [(R_A - R_S)^2 + 4\sigma_{AS}^2]^{1/2}$.

On remarquera que $f_s\{a\} = f_a\{s\}$ compte tenu du rôle symétrique de R_A et R_S .

L'expression se simplifie si $R_A = R_S = R$:

$$f_a\{s\} = e^{-(R-\sigma_{AS})t} (1 - e^{-2\sigma_{AS}t})$$

Le *NOE transitoire* est positif dans le domaine du rétrécissement extrême avec une valeur maximale de 0,38 atteinte pour le système

de deux spins. Il est nul pour $\omega\tau_c = 1,12$ et négatif hors rétrécissement extrême avec une valeur limite proche de -1 .

Pour un système de N_A spins A et N_S spins S la symétrie reste valable pour la variation des aimantations globales

$$\Delta M_A = \Delta M_S = \Delta M. \text{ Les mesures de } f_a\{s\} = \frac{\Delta M}{N_A A_z^0} \text{ et } f_s\{a\} = \frac{\Delta M}{N_S S_z^0}$$

diffèrent uniquement par le rapport N_S/N_A (par exemple pour un groupe $\text{CH}-\text{CH}_3$ on aura $f_{\text{CH}}\{\text{CH}_3\}/f_{\text{CH}_3}\{\text{CH}\} = 3$).

La mesure du *NOE transitoire* pour des temps t courts $f_a\{s\} = 2\sigma_{AS}t$ permet d'évaluer la valeur de σ_{AS} .

6.1.4 Effet Overhauser dans le référentiel tournant : ROE

Après l'impulsion à 90° amenant l'aimantation dans le plan XY un verrouillage des spins est effectué, alignant dans le référentiel tournant le champ B_1 et l'aimantation transversale (analogie avec la mesure de $R_{1\rho}^d$). La relaxation croisée notée μ pour l'aimantation transversale ne s'annule jamais et reste positive quels que soient ω_0 et τ_c :

$$\mu_{AS} = \frac{1}{10} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r_{AS}^6} \tau_c \left\{ 2 + \frac{3}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} \right\}$$

De ce fait le *ROE* est toujours observé quelle que soit la valeur de $\omega_0\tau_c$. Cette expérience est intéressante dans le cas des molécules de taille moyenne (800–1 500) dont les *NOE* sont souvent voisins de zéro et dans le cas des grosses molécules. La diffusion de spin peut être minimisée. Néanmoins des transferts d'aimantation par couplage scalaire (en particulier HOHAHA) peuvent être très gênants.

6.1.5 Effet Overhauser en RMN 2D

6.1.5.1 NOESY

Pour l'expérience *NOESY* la séquence utilisée est :

$$D_1 \quad \pi/2 \quad t_1 \quad \pi/2 \quad \tau_m \quad \pi/2 \quad \text{acquisition.}$$

Après la période d'évolution (t_1) la seconde impulsion $\pi/2$ amène pour chaque noyau une aimantation le long de l'axe z. Le temps de mélange τ_m est l'analogue de t dans l'expérience *NOE transitoire* 1D. En moyenne $S_z = 0$ au lieu de $S_z = -S_z^0$. Il importe de noter que la variation d'aimantation du noyau A (et réciproquement du noyau S) ne se superpose pas au signal diagonal du noyau A (S) mais apparaît sous forme d'un pic croisé. Les deux signaux croisés symétriques ont la même intensité :

$$a_{\text{cross}}(\tau_m) = -\frac{N_A N_S}{N_A + N_S} \frac{M^0}{2} \frac{\sigma_{AS}}{D} \exp[-(R' - D)\tau_m] [1 - \exp(-2D\tau_m)]$$

M^0 correspond ici à l'aimantation globale pour les deux sites (N_A spins A et N_S spins S) alors que D , R' , R_A , R_S gardent la même signification que pour le *NOE transitoire* 1D. Pour $N_A = N_S = 1$ la valeur maximale atteinte par le rapport $a_{\text{cross}}(\tau_m)/A_z^0$ est $-0,19$ dans le domaine du rétrécissement extrême alors qu'elle était 0,38 pour le *NOE transitoire*. La pente à l'origine de la courbe $a_{\text{cross}}(\tau_m)/A_z^0 = f(\tau_m)$ a pour valeur σ_{AS} au lieu de $2\sigma_{AS}$. Hors rétrécissement extrême, la valeur maximale est proche de $-0,5$. Au voisinage de $\omega\tau_c \approx 1,12$ aucun *NOESY* n'est observé. On notera que les pics croisés sont de signe opposé à celui des pics diagonaux dans le rétrécissement extrême (figure 32) [4]. Ils sont de même signe que les pics diagonaux hors rétrécissement extrême. Dans ce dernier cas les pics croisés *NOESY* ne peuvent être distingués des pics croisés toujours positifs provenant d'un échange (*EXSY*).

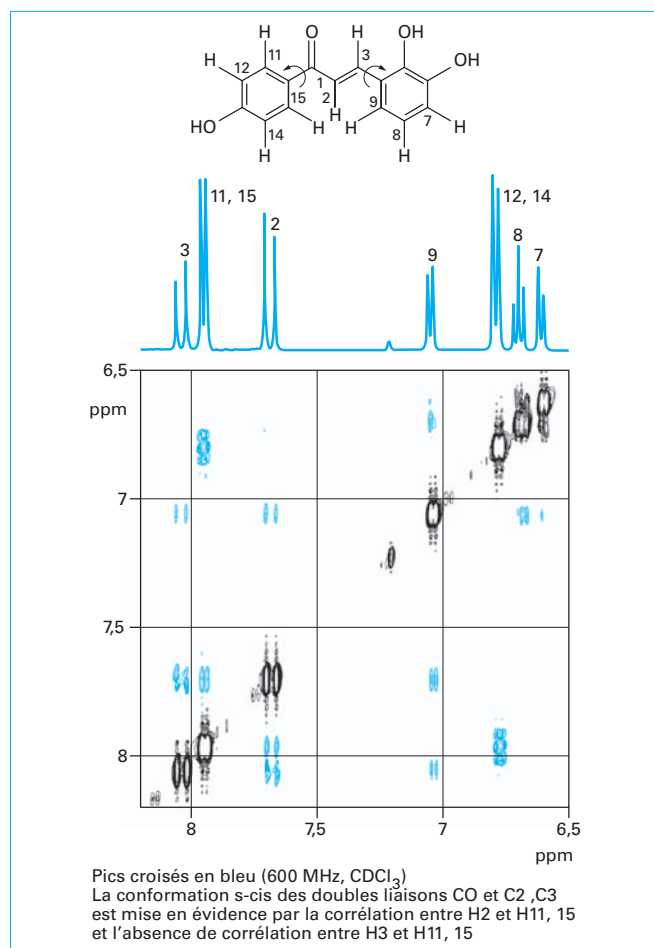


Figure 32 – Carte NOESY

6.1.5.2 ROESY

Dans la séquence *ROESY*, pendant le temps de mélange τ_m , un verrouillage des spins est effectué, alignant dans le référentiel tournant l'aimantation transversale et le champ B_1 (analogie avec $R_{1\rho}^{dd}$). La relaxation croisée pour l'aimantation transversale ne s'annule jamais et reste toujours positive quels que soient ω_0 et τ_c .

De ce fait, les pics croisés du *ROESY* sont toujours observés et négatifs. Cette expérience permet de distinguer les pics croisés provenant de l'effet dipolaire de ceux provenant d'un échange (*EXSY*). Elle est intéressante pour les molécules de taille moyenne (800-1500).

Enfin l'irradiation par B_1 plus intense peut être appliquée à une fréquence ω hors résonance (*ROESY* « hors résonance »). L'angle θ entre le champ B_0 et le champ effectif donné par $\tan \theta = \gamma B_1 / (\omega - \omega_0)$ peut être choisi. Les transferts d'aimantation par couplage scalaire (HOHAHA) sont alors bloqués. La diffusion de spin peut être minimisée. Cette expérience est particulièrement intéressante dans le cas des grosses molécules.

6.2 Systèmes hétéronucléaires

L'équation de Solomon $\frac{dA_z}{dt} = -\rho_{AS}(A_z - A_z^0) - \sigma_{AS}(S_z - S_z^0)$ s'applique à un système de spins hétéronucléaires. Les rapports gyromagnétiques des noyaux γ_a et γ_s étant différents $S_z^0/A_z^0 = \gamma_s/\gamma_a$. Le *NOE stationnaire* atteint pour A la valeur

$$\eta_{\max} = \frac{A_z - A_z^0}{A_z^0} = \frac{\sigma_{AS}}{\rho_{AS}} \frac{\gamma_s}{\gamma_a}.$$

Si $S = {}^1\text{H}$, $\eta_{\max} = 1,99$ (${}^{13}\text{C}$), 1,23 (${}^{31}\text{P}$), 0,53 (${}^{19}\text{F}$), -4,94 (${}^{15}\text{N}$), -2,51 (${}^{29}\text{Si}$).

Un spectre ${}^{13}\text{C}$ est classiquement enregistré avec découplage total des protons. L'intensité des signaux est sensiblement multipliée par 2 en l'absence de compétition avec d'autres processus de relaxation. Hors rétrécissement extrême la valeur limite de σ_{AS}/ρ_{AS} dépend des fréquences angulaires des deux noyaux et le bénéfice du découplage total des protons peut devenir très faible ($\eta_{\max}$ 0,154 pour le ${}^{13}\text{C}$).

Un terme ρ^* doit être introduit s'il existe des modes de relaxation autres que la relaxation dipolaire :

$$\eta_a = \frac{A_z - A_z^0}{A_z^0} = \frac{\sigma_{AS}}{\rho_{AS} + \rho^*} \frac{\gamma_s}{\gamma_a}$$

La mesure de η_a permet en général d'évaluer la contribution du mécanisme dipolaire à la relaxation globale :

$$\eta_a/\eta_{\max} = R_1^{dd}/R_1^{\text{mes}}$$

Attention danger ! Lorsque $\eta_{\max}$ est négatif (ex : ${}^{15}\text{N}$, ${}^{29}\text{Si}$), un *NOE partiel* peut conduire à la disparition pure et simple mais non souhaitée du signal.

7. Conclusion

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire permet une étude extrêmement détaillée et non destructive de la matière sous toutes ses formes. Les techniques très performantes qui ont été développées en font une méthode d'analyse incontournable dans toutes les industries chimiques, l'industrie pharmaceutique, la biologie, la médecine.

Nous avons choisi de présenter les phénomènes physiques et les paramètres à partir desquels il est possible de déterminer les structures moléculaires ou celles des cristaux, leur dynamique dans les liquides et dans les solides. Une description mathématique qui a recours nécessairement à la mécanique quantique n'est pas indispensable pour l'utilisateur de la RMN mais sera indispensable pour le chercheur qui veut développer de nouvelles méthodes.

Dans une seconde partie seront présentées les caractéristiques des appareils et des exemples dans les divers domaines d'application.

Notations et Symboles		
Symbole	Unité	Définition
a	m	distance d'approche minimale
B_0	T	champ d'induction magnétique « champ magnétique statique du spectromètre »
B_1, B_2	T	champs radiofréquences d'excitation et d'irradiation
B_{eff}	T	champ d'induction magnétique effectif
B_L	T	champ local, en particulier B_D champ dipolaire
D	Hz	constante de couplage dipolaire
D		constante de diffusion translationnelle
g_N		facteur de Landé nucléaire
h	J · s	constante de Planck
$\hbar$	J · s · rad ⁻¹	constante réduite de Planck, $\hbar = h/2\pi$
I		nombre quantique de spin nucléaire
$\mathbf{I}$	J · s · rad ⁻¹	vecteur moment angulaire de spin nucléaire
J	Hz	constante de couplage scalaire
$J(\omega)$	s	densité spectrale
K_B	J · K ⁻¹	constante de Boltzmann
m_I		nombre quantique magnétique (m_A, m_X pour les noyaux A et X)
$M^0 (\mathbf{M})$	A · m ²	vecteur aimantation résultante pour N noyaux identiques à l'équilibre de Boltzmann (hors équilibre)
M^0	A · m ²	module du vecteur aimantation
N		nombre de noyaux identiques
Q	barn	moment nucléaire quadripolaire
R_1, R_2	s ⁻¹	vitesse globale de relaxation longitudinale, transversale

Notations et Symboles		
Symbole	Unité	Définition
T	K	température absolue
$T_1, T_2, T_{1\rho}$	s	temps de relaxation longitudinale, transversale et dans le référentiel tournant
T_2^*	s	temps de relaxation transversale effectif
U	J	énergie associée au vecteur μ en présence de B_0
δ		déplacement chimique (en ppm)
Δ		indique une variation ou un écart pour le symbole associé ($\Delta\sigma, \Delta\nu,$ $\Delta\delta$)
$\Delta\nu_{1/2}$	Hz	largeur à mi-hauteur d'une raie de résonance
γ	rad · T ⁻¹ · s ⁻¹	rapport gyromagnétique
η		effet Overhauser nucléaire ($f_a\{s\}$ effet Overhauser sur le noyau a lorsque le noyau s est saturé)
μ	A · m ²	vecteur moment magnétique nucléaire
μ_0	kg · m · s ⁻² · A ⁻²	perméabilité du vide
μ_B	A · m ²	magnéton de Bohr
μ_N	A · m ²	magnéton nucléaire
ν_0, ω_0	Hz, rad · s ⁻¹	fréquence de Larmor
σ		constante d'écran
τ_c	s	temps de corrélation du mouvement moléculaire isotrope (temps pour une rotation de 1 radian autour d'un axe quelconque)
χ		susceptibilité magnétique moléculaire
χ ou QCC	MHz	constante de couplage quadripolaire (la seconde notation est retenue dans le texte afin d'éviter la confusion avec la susceptibilité magnétique)

(1) Pour les vecteurs, l'unité indiquée correspond à l'amplitude

GAGNEZ DU TEMPS ET SÉCURISEZ VOS PROJETS EN UTILISANT UNE SOURCE ACTUALISÉE ET FIABLE

Techniques de l'Ingénieur propose la plus importante collection documentaire technique et scientifique en français !

Grâce à vos droits d'accès, retrouvez l'ensemble des **articles et fiches pratiques de votre offre**, **leurs compléments et mises à jour**, et bénéficiez des **services inclus**.



RÉDIGÉE ET VALIDÉE
PAR DES EXPERTS



MISE À JOUR
PERMANENTE



100 % COMPATIBLE
SUR TOUS SUPPORTS
NUMÉRIQUES



SERVICES INCLUS
DANS CHAQUE OFFRE

- + de 350 000 utilisateurs
- + de 10 000 articles de référence
- + de 80 offres
- 15 domaines d'expertise

- | | |
|---|---|
| ☐ Automatique - Robotique | ☐ Innovation |
| ☐ Biomédical - Pharma | ☐ Matériaux |
| ☐ Construction et travaux publics | ☐ Mécanique |
| ☐ Électronique - Photonique | ☐ Mesures - Analyses |
| ☐ Énergies | ☐ Procédés chimie - Bio - Agro |
| ☐ Environnement - Sécurité | ☐ Sciences fondamentales |
| ☐ Génie industriel | ☐ Technologies de l'information |
| ☐ Ingénierie des transports | |

**Pour des offres toujours plus adaptées à votre métier,
découvrez les offres dédiées à votre secteur d'activité**

Depuis plus de 70 ans, Techniques de l'Ingénieur est la source d'informations de référence des bureaux d'études, de la R&D et de l'innovation.

www.techniques-ingenieur.fr

CONTACT : Tél. : + 33 (0)1 53 35 20 20 - Fax : +33 (0)1 53 26 79 18 - E-mail : infos.clients@teching.com

LES AVANTAGES ET SERVICES compris dans les offres Techniques de l'Ingénieur

ACCÈS



Accès illimité aux articles en HTML

Enrichis et mis à jour pendant toute la durée de la souscription



Téléchargement des articles au format PDF

Pour un usage en toute liberté



Consultation sur tous les supports numériques

Des contenus optimisés pour ordinateurs, tablettes et mobiles

SERVICES ET OUTILS PRATIQUES



Questions aux experts*

Les meilleurs experts techniques et scientifiques vous répondent



Articles Découverte

La possibilité de consulter des articles en dehors de votre offre



Dictionnaire technique multilingue

45 000 termes en français, anglais, espagnol et allemand



Archives

Technologies anciennes et versions antérieures des articles



Impression à la demande

Commandez les éditions papier de vos ressources documentaires



Alertes actualisations

Recevez par email toutes les nouveautés de vos ressources documentaires

*Questions aux experts est un service réservé aux entreprises, non proposé dans les offres écoles, universités ou pour tout autre organisme de formation.

ILS NOUS FONT CONFIANCE



www.techniques-ingenieur.fr

CONTACT : Tél. : + 33 (0)1 53 35 20 20 - Fax : +33 (0)1 53 26 79 18 - E-mail : infos.clients@teching.com