

LP10 – RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. PRINCIPE ET APPLICATIONS

5 avril 2022

Jean-Maxime Schlachter & Léa Bessonart

Niveau : L2

Commentaires du jury

Cf Sergueï 2014.

Bibliographie

↗ *Composition de physique (A) Agrégation 2001*

→ Interaction lumière / matière. Tout sauf partie A : effet Zeeman (versions classique et quantique), précession, résonance nucléaire (versions classique et quantique). Seul point négatif : considère que les phénomènes de relaxation longitudinale et transversale ont le même temps caractéristique.

↗ *Mécanique quantique, Basdevant*

→ Chapitre 12 Spin 1/2 et résonance magnétique, version quantique. Contient un peu d'histoire sur la découverte du spin et de la résonance magnétique, notamment l'expérience de Rabi.

↗ *RMN macroscopique, Barthes*

→ Présentation d'une illustration de la RMN en classe de lycée.

↗ *Spectroscopie par résonance magnétique, Roussel*

→ Techniques de l'ingénieur p2880 1996. Traite succinctement de la description classique de la RMN, détaille le fonctionnement d'un appareil, de la mesure et des applications.

↗ *Résonance magnétique nucléaire - Aspects théoriques, Platzer*

→ Techniques de l'ingénieur p2880 2006. Costaud. Lire s'il reste (beaucoup) de temps.

↗ *Résonance magnétique. Exemples et applications, Sergueï*

→ LP24 de 2013. Très bien faite.

Prérequis

- Changement de référentiel
- Moment cinétique
- Loi du moment cinétique
- Notion de spin pour l'électron : chimie atomique, expérience de Stern et Gerlach
- Magnétostatique, dipôle magnétique
- Moment magnétique d'un électron dans le modèle planétaire de l'atome
- Polarisation rectiligne et circulaire
- Énergie du photon
- Statistique de Boltzmann
- Lorentzienne
- Notion de transformée de Fourier
- RMN lycée

Table des matières

I Spin dans un champ magnétique	3
I.A Moment magnétique associé	3
I.B Dynamique du moment magnétique	4
I.C Relaxation	5
II Applications	6
II.A Appareil	6
II.B RMN structurale	8
II.C IRM	9

Introduction

L'existence d'un moment cinétique purement quantique, le spin, a été révélée par de nombreuses expériences. L'une d'elle, l'expérience de Stern-Gerlach, a permis de mesurer le moment magnétique du proton en 1933 pour la première fois. Le dispositif, révisé par Rabi permit l'amélioration de la précision de la mesure d'un facteur 1000, ce qui lui fit obtenir le prix Nobel en 1944. Le spin étant une propriété intrinsèque de la matière, Rabi a alors réalisé un "fantastique exploit ... d'établir un contact radio avec les constituants de la matière". Comment a-t-il fait ? La réponse tient en trois mots : la résonance magnétique nucléaire, abrégée RMN. Nous allons aborder le principe et les applications modernes de ce phénomène.

I Spin dans un champ magnétique

I.A Moment magnétique associé

Considérons un noyau. Tout comme à l'électron, la mécanique quantique associe à ce noyau une donnée intrinsèque, le **spin**¹. En fait, chaque constituant du noyau (protons, neutrons) porte un spin ; le spin du noyau est la somme du spin de tous ses constituants. En particulier, les protons et les neutrons sont arrangés par paire de sorte que leurs spins soient antiparallèles. On va donc considérer uniquement des noyaux tels que A et Z ne sont pas simultanément paires, auquel cas le spin global est nul et les effets que nous décrirons n'ont pas lieu. Ce qui est important à notre niveau pour le spin c'est qu'il se comporte comme un moment cinétique, d'où son nom tiré de l'anglais "tourner". Dans le modèle planétaire de l'atome, vous aviez décrit un mouvement circulaire d'un électron autour de "son" noyau. Ce mouvement est à l'origine d'un moment cinétique et vous aviez alors montré la relation entre le moment magnétique $\vec{\mu}_e$ créé par la circulation de l'électron sur son "orbite" et son moment cinétique *orbital* \vec{L}_e

$$\vec{\mu}_e = \gamma_{e,\text{classique}} \vec{\sigma}_{L,e} \quad ; \quad \gamma_{e,\text{classique}} \equiv -\frac{e}{2m_e}$$

$\gamma_{e,\text{classique}}$ est le **rapport gyromagnétique classique de l'électron**. Cette relation est généralisée à tout moment cinétique *total* $\vec{\sigma} = \vec{\sigma}_L + \vec{\sigma}_S$ somme des moments cinétiques orbital ($\vec{\sigma}_L$) et de spin ($\vec{\sigma}_S$), et quelque soit la particule considérée. Elle s'écrit alors

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{\sigma} \quad ; \quad \gamma \equiv g \frac{q}{2m}$$

g est appelé **facteur de Landé**. Il quantifie l'écart de la valeur du rapport gyromagnétique *réelle* au cas classique. Ce qui est à retenir, c'est que γ est **caractéristique de la particule étudiée**.

L'expérience de Stern et Gerlach a montré que la quantité $\frac{1}{\hbar} \vec{\sigma} \cdot \vec{e}_z \equiv \frac{1}{\hbar} \sigma_z$ ne prend que des valeurs **dénombrables**, on admet que ces valeurs s'échelonnent sur la gamme

$$-i \leq m_\sigma \leq i$$

Par exemple, si $|\vec{\sigma}| = \hbar/2$, soit pour un "spin" total 1/2, cas du cortège électronique de l'atome d'argent dans l'expérience de Stern et Gerlach. Dans ce cas, $m_\sigma = \pm 1/2$; un moment magnétique est soit parallèle soit antiparallèle au champ appliqué.

	γ
électron	$-e/m_e$
proton	$2.79 e/m_p$
neutron	$-1.91 e/m_p$

TABLE 1 – Facteurs gyromagnétiques

Ce noyau est **isolé** et placé dans un champ **homogène, constant** $\vec{B}_0 = B_0 \vec{e}_z$. On place alors en fait un moment magnétique dans une champ magnétique. D'après le cours de magnétostatique, ce dipôle possède une énergie potentielle

$$\mathcal{E}_p = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 - \gamma \vec{\sigma} \cdot \vec{B}_0$$

Ainsi, l'application du champ \vec{B}_0 conduit à un ensemble dénombrable de **niveaux d'énergie** possible, caractérisés par leur orientation vis-à-vis de \vec{B}_0 . Les énergies des états accessibles sont donc distants de

$$\Delta \mathcal{E} = \gamma \hbar B_0$$

1. Introduit par Uhlenbeck et Goudsmit en 1925. Une mise en avant expérimentale antérieure est l'effet Zeeman anormal découvert vers 1900 : il peut y avoir un nombre pair de niveaux non-dégénérés.

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 quadripolaire 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	$1,67 \cdot 10^{-2}$

FIGURE 1 – Caractéristique de noyaux étudiés en RMN. Issu de Platzer, *RMN - Aspects théoriques*.

Un ensemble de spins excités dans un échantillon obéissent à une distribution boltzmannienne de l'énergie : $N_k \propto \exp(-\mathcal{E}_p/kT)$ où k est la constante de Boltzmann et $T \simeq 298 \text{ K}$ est la température (ici il s'agit de la température ambiante). Un traitement complet de la statistique de ce système donne que, à la condition $g\hbar\gamma B_0/kT \ll 1$, ce qui est le cas à température ambiante pour un champ appliqué dans un appareil de RMN de l'ordre de 1 T à 10 T ^{2,3}, l'aimantation \vec{M} s'écrit

$$\vec{M}_0 \equiv \frac{1}{V} \int_V \vec{\mu} \, d\tau = \frac{N}{V} \left(\sum_{m_\sigma} -g\hbar\gamma m_\sigma P(m_\sigma) \right) \vec{e}_z \simeq \frac{N(i+1)\hbar^2\gamma^2 B_0}{3kTV} \vec{e}_z$$

Vous appellerez plus tard cette loi **loi de Curie**.

C'est cet état de référence que l'ensemble des spins / moments magnétiques vont chercher à adopter. Cela va avoir un impact direct dans les expériences de RMN où l'on excite les spins et les fait quitter cet état. On parle alors de **relaxation**.

On a vu qu'un spin développe un moment magnétique et que son interaction avec le champ magnétique appliqué conditionne l'aimantation d'un échantillon. Qu'en est-il de la dynamique d'un moment ?

I.B Dynamique du moment magnétique

Ici, nous adoptons une approche semi-classique. Si on applique un champ magnétique \vec{B}_0 à un spin, la loi du moment cinétique pour le noyau dans le référentiel galiléen \mathcal{R}_0 lié au noyau s'écrit

$$\frac{d\vec{\sigma}}{dt} = \vec{\mu} \wedge \vec{B}_0$$

et, par la relation constitutive $\vec{\mu} = \gamma\vec{\sigma}$:

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma\vec{\mu} \wedge \vec{B}_0 = -\gamma\vec{B}_0 \wedge \vec{\mu}$$

- Le produit scalaire par $\vec{\mu}$ donne $|\vec{\mu}| = \text{cste}$
- Comme $B_0 // \vec{e}_z$, alors $\mu_z = \text{cste}$. Donc $m\vec{u} \cdot \vec{B}_0 = \text{cste}$ ce qui mène à $\theta = (\vec{\mu}, \vec{B}_0) = \text{cste}$.

Le moment magnétique tourne donc autour de \vec{B}_0 . On dit qu'il **précesse**. La pulsation de précession dite de **Larmor** est

$$\omega_0 = -\gamma B_0$$

2. Voir le sujet d'agreg. La relation est très belle et un classique du concours (cf C 2012).

3. La valeur de température telle que ce rapport vaille 1 avec $B_0 = 1 \text{ T}$ est $T \sim 1 \text{ K}$ donc on est large.

Ce mouvement n'a cependant rien de très intéressant en pratique car mène à des résultats peu précis (le moment varie peu). On va exciter le système en superposant un champ \vec{B}_1 dans un plan orthogonal à \vec{B}_0 et tournant dans ce plan pour amplifier les variations du vecteur $\vec{\mu}$. Le champ \vec{B}_1 s'écrit

$$\vec{B}_1(t) = B_1 \cos(\omega t) \vec{e}_x + \sin(\omega t) \vec{e}_y$$

On procède à un changement de référentiel; on se place dans \mathcal{R}' qui tourne à $\omega \vec{e}_z$ par rapport à \mathcal{R}_0 le référentiel originel fixe galiléen lié au noyau. On choisit alors les axes horizontaux tels que $\vec{B}_1 = B_1 \vec{e}_{x'}$. Dans ce référentiel, la loi du moment cinétique est

$$\begin{aligned} \left. \frac{d\vec{\mu}}{dt} \right|_{\mathcal{R}'} &= -\gamma \left(\vec{B}_0 + B_1 \vec{e}_{x'} + \omega \vec{r} \right) \wedge \vec{\mu} \\ &= -\gamma \vec{B}_{\text{eff}} \wedge \vec{\mu} \end{aligned}$$

Le spin précesse ainsi autour du vecteur $\vec{B}_{\text{eff}} \equiv (\omega - \omega_0)/\gamma \vec{e}_z - \omega \vec{e}_{x'}$ à la pulsation

$$\Omega = -\frac{\gamma}{|\gamma|} \sqrt{\omega_1^2 + (\Delta\omega)^2} ; \quad \omega_1 \equiv -\gamma B_1 ; \quad \Delta\omega \equiv \omega - \omega_0$$

Le moment magnétique selon l'axe Oz est, avec la condition initiale $\mu_z(t=0) = \mu_0$:

$$\mu_z(t) = \mu_0 \left[1 - \frac{\omega_1^2}{\Omega^2} (1 - \cos \Omega t) \right]$$

On constate donc que, pour rendre l'amplitude de variation de μ_z la plus grande, il faut minimiser Ω , soit prendre $\Delta\omega = 0$ donc $\omega = \omega_0$. C'est la condition de **résonance magnétique**. Cette condition dépend de deux paramètres : γ , qui est propre au noyau considéré, et l'amplitude de \vec{B}_0 qui dépend de l'appareil utilisé.

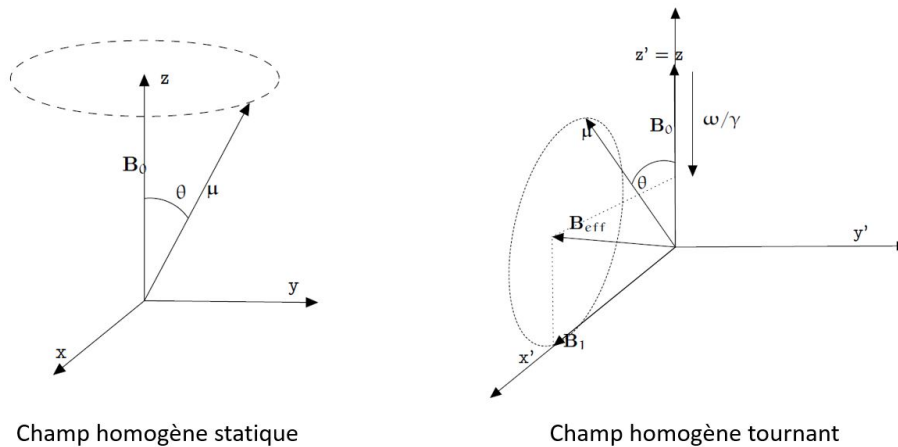


FIGURE 2 – Application d'un champ magnétique : cas statique (à gauche), cas tournant (à droite). Issu de Basdevant, *Mécanique quantique* (CD-rom).

On a donc forcé le moment magnétique à prendre des valeurs particulières. Or, on avait montré que l'équilibre de Boltzmann pour un ensemble de spins est caractérisé par une aimantation donnée. Le système va donc résister à cette excitation pour rester dans cet état d'équilibre. Il s'agit des phénomènes de relaxation.

I.C Relaxation

Les phénomènes de relaxation sont de deux types :

- relaxation spin-réseau ou longitudinale. Les spins dont l'énergie est en excès par rapport au cas d'équilibre cèdent de l'énergie au champ fluctuant du milieu environnant et de même fréquence que celle des spins excités. Ceci conduit à une relaxation exponentielle de M_z sur une durée caractéristique T_1 . On considère qu'au bout de $5T_1$, M_z est relaxé. T_1 est de l'ordre de la seconde dans les liquides pour les noyaux d'hydrogène, peut valoir plusieurs minutes dans des solides.

- relaxation spin-spin ou transversale. Deux spins inversent leur moment magnétique. Il n’y a donc pas de diminution de l’énergie. Cependant, à $t = 0$ tous les spins sont excités en même temps, on dit qu’ils sont **corrélés**. Cet échange étant aléatoire, les spins vont adopter des orientations qui peu à peu n’auront plus rien à voir les unes avec les autres. On parle de **perte de cohérence**. Au bout d’un temps T_2 , l’aimantation est majoritairement suivant \vec{e}_z . Les composantes transversales, suivant $\vec{e}_{x'}$ et $\vec{e}_{y'}$, sont alors nulles. Cette relaxation se faisant sans perte d’énergie, $T_2 \leq T_1$. Le signal mesuré étant lié à une composante transverse de l’aimantation, le temps de relaxation spin-spin limite la durée de l’acquisition.

Ces différentes relaxations modifient la loi du moment cinétique. Dans \mathcal{R}' , elle devient alors

$$\begin{cases} \frac{dM_{x'}}{dt} &= -\Delta\omega M_{y'} - \frac{M_{x'}}{T_2} \\ \frac{dM_{y'}}{dt} &= \Delta\omega M_{x'} - \frac{M_{y'}}{T_2} + \omega_1 M_z \\ \frac{dM_{z'}}{dt} &= \omega_1 M_{y'} + \frac{M_z - M_0}{T_1} \end{cases}$$

M_0 est défini à l’équilibre de Boltzmann, voir I.A. On appelle ce système les **équations de Bloch**. En régime permanent, l’aimantation transversale est

$$M_{x'} = -M_0 \frac{\omega_1 T_2^2 (\omega - \omega_0)}{1 + \omega_1^2 T_1 T_2 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2}$$

$$M_{y'} = -M_0 \frac{\omega_1 T_2}{1 + \omega_1^2 T_1 T_2 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2}$$

$M_{y'}(\omega)$ est une **lorentzienne** de fréquence de pulsation de résonance $\omega = \omega_0$. Sa largeur à mi-hauteur est

$$\delta\omega = 2\sqrt{\frac{1 + \omega_1^2 T_1 T_2}{T_2^2}}$$

et son facteur de qualité est

$$Q \equiv \frac{|\omega_0|}{\delta\omega} = \frac{|\omega_0| T_2}{2\sqrt{1 + \omega_1^2 T_1 T_2}} \leq \frac{|\omega_0| T_2}{2}$$

- Pour maximiser la valeur de M_z à la résonance, il faut utiliser un champ $B_1 = \frac{1}{|\gamma|\sqrt{T_1 T_2}}$ (calculer la dérivée à la résonance).
- Pour améliorer la précision sur la détermination de la résonance, il faut donc rendre ω_0 le plus grand possible, soit en utilisant un champ B_0 de grande intensité, B_1 de faible intensité et limiter au mieux la perte de cohérence.

$M_{x'}$ s’annule à la résonance.

↓ On a caractérisé l’évolution du moment magnétique. On est maintenant en mesure d’imaginer des applications à la RMN.

II Applications

II.A Appareil

Un appareil de RMN est constitué de

- un électroaimant qui se compose de deux solénoïdes entourant un noyau ferromagnétiques et parcourus par des courants intenses, ou bien des aimants supraconducteurs. Ces aimants peuvent générer un champ magnétique \vec{B}_0 intense de l’ordre du Tesla à la dizaine de Tesla. Ceci permet entre autres d’augmenter le facteur de qualité et donc *a priori* d’augmenter la précision de la mesure. D’autre part, expérimentalement, la sensibilité varie en $B^{3/2}$ donc cela va dans le bon sens avec une maximisation du champ⁴.

4. Inconvénients d’un champ fort : augmente l’anisotropie de déplacement chimique en RMN du solide et augmente T_2 donc diminue la durée de cohérence et donc de la mesure qui se fait par $M_{y'}$.

- un générateur de champ magnétique \vec{B}_1 . Évidemment, on ne fait pas tourner un champ à 400 MHz (proton $B_0 = 9.4 \text{ T}$) dans un plan en bougeant le générateur, mais on peut tirer profit de la décomposition d'une onde polarisée rectilignement en deux ondes circulaires pour générer un champ tournant de vecteur rotation suivant $\pm \vec{e}_z$:

$$\cos(\omega t) \vec{u}_{x'} = \frac{1}{2} \{ [\cos(\omega t) \vec{u}_{x'} + \sin(\omega t) \vec{u}_{y'}] + [\cos(\omega t) \vec{u}_{x'} - \sin(\omega t) \vec{u}_{y'}] \}$$

La polarisation circulaire tournant dans le sens de $+\vec{e}_z$ seulement exaltera la résonance. La fréquence du proton sous un champ statique de 9.4 T est de 400 MHz, soit dans le domaine radio hyperfréquences.

- un récepteur du champ produit par l'aimantation globale et qui oscille à la pulsation d'excitation. Il peut être placé selon $\vec{e}_{y'}$, axe selon lequel les moments magnétiques s'alignent préférentiellement à la résonance, ou bien être capté par une variation du courant parcourant le générateur orienté selon $\vec{e}_{x'}$ par induction.
- Le traitement numérique du signal s'effectue par un convertisseur analogique-numérique. Comme les fréquences, de l'ordre de $10 \times 10^8 \text{ HZ}$, sont trop élevées pour ces appareils, le signal est comparé avec un signal de référence à la fréquence centrale ν (ou bien une fréquence de résonance particulière). Les signaux qui en résultent sont de fréquence maximale 6 kHz pour le proton (15 ppm).

Les énergies en jeu, de l'ordre de $h\nu \sim 7 \times 10^{-25} \text{ J}$ pour le proton dans un champ de 9.4 T font que, d'après la statistique de Boltzmann, l'excès de spins excités est extrêmement faible. Cela conduit à un signal peu intense, pour lequel le bruit devient gênant. Il est nécessaire de multiplier les acquisitions pour augmenter le rapport signal sur bruit. Faire n acquisitions multiplie l'intensité du signal total par n , tandis que le bruit qui est stochastique va être multiplié par \sqrt{n} . Il y a donc un gain \sqrt{n} à procéder à n acquisitions.

Les premiers spectres s'acquerraient en recherchant la condition de résonance à la main : on faisait varier doucement la fréquence de \vec{B}_1 ou bien l'intensité de \vec{B}_0 . On trouvait donc la fréquence de résonance d'un type de noyaux particuliers. Cette technique nécessite cependant quelques minutes pour être effectuée une seule fois, ce qui limite le nombre d'itérations et donc le rapport signal sur bruit⁵. Depuis les années 1970, on utilise des **impulsions** de champ magnétique de fréquence ν durant un temps t_1 pour exciter l'échantillon sur une large gamme de fréquences $[\nu - 1/t_1; \nu + 1/t_1]$. On excite alors potentiellement un ou plusieurs types de noyaux, qui vont tourner en moyenne de $\theta = \gamma B_1 t_1$ à la résonance. Une fois le champ \vec{B}_1 coupé, les moments relaxent pour s'aligner globalement selon \vec{B}_0 qui lui reste allumé et une composante transversale de l'aimantation est mesurée, par exemple avec la fém dans la bobine qui a produit \vec{B}_1 . Ce signal correspond à ce qui est appelé **Free Induction Decay** en anglais. Une transformée de Fourier permet de remonter à la fréquence de résonance de chaque type de spins excités. On parle de **RMN 1D** et de spectres RMN.

Pour ne pas tenir compte de l'appareil utilisé et donc pouvoir comparer des spectres entre plusieurs groupes et établir des banques de données, le spectre est représenté en fonction du **déplacement chimique**

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}} = \Sigma_{\text{ref}} - \Sigma$$

Le signal de référence est choisi avec le tétraméthylsilane $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (TMS). Il possède une forte densité électronique qui isole ses raies de résonance de celles des protons des molécules organiques usuelles (cf tableau) et est chimiquement inerte, donc ne réagit pas durant l'acquisition, ni sur lui-même, ni avec les molécules dont on étudie la structure. Enfin, le suivi de sa fréquence de résonance permet de corriger d'éventuelles dérives du champ magnétique \vec{B}_0 ⁶

Écrire au tableau!!!

Nous avons vu comment faire une expérience de RMN, il faut maintenant savoir comment interpréter ces expériences

5. Avec des noyaux peu sensibles comme C^{13} qui réagissent 6400 fois moins que les protons, il faut faire une tétrachiée de tétrachiée d'acquisitions.

6. On parle de **verrouillage**.



II.B RMN structurale

Une application de la RMN qui a un intérêt majeur dans les industries chimiques, pharmaceutiques, agroalimentaires, de répression des fraudes... est la déduction de la structure d'entités à partir des spectres RMN. Lorsqu'on excite une molécule avec un champ magnétique, on va provoquer la résonance d'un type particulier de spins. En chimie, vous avez associé un pic du spectre RMN à un groupe de protons sur une molécule. Ce qui justifie cette attribution est qu'entre autres⁷, le cortège électronique autour d'un spin modifie le champ magnétique local que le spin ressent (loi de Lenz : diminution de l'intensité du champ). On représente cet effet par une **constante d'écran** Σ qui transforme le champ longitudinal :

$$B \rightarrow B_0(1 - \Sigma)$$

Ainsi l'environnement modifie la fréquence de résonance qui devient

$$|\omega_0| \rightarrow \gamma B_0(1 - \Sigma)$$

On parle de **blindage** lorsque Σ est élevée, soit ω_0 faible.

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

11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
	-C(=O)H				=CH	=CH ₂		CH ₃ -N CH ₂ -N		CH ₃ -R CH ₂ -R	
				=CH conjuguées				CH ₂ -C=O CH ₂ -C=O			
	Cf=O/OH							CH ₃ -C=			
		C=O Ar-NH ₃ ⁺	NO ₂	R NH ₂	Ar-H		CH ₃ -O	-CH ₂ -C=			
			Ar-OH				CH ₂ -O	CH ₃ -Ar			
							CH-O	CH ₂ -Ar			
								CH ₃ -X			CH ₃ -Si
							CH ₂ -X				
							CH-X				

Ar cycles aromatiques R groupement alkyde X halogènes

FIGURE 3 – Table de déplacements chimiques en RMN ¹H. Issu de Roussel, *Spectroscopie par résonance magnétique*.

Vous aviez également vu qu'un groupe de protons équivalents, qui ont le même environnement électronique, se manifestent par un multiplet dont le nombre de pics est caractérisé par le nombre de protons voisins⁸. Ceci est dû à un couplage dit **spin-spin** entre les spins qui, par leur moment magnétique, influent le cortège électronique et donc la constante d'écran. Prenons l'exemple du spectre RMN du proton de $-\text{CH}_2-\text{CH}_3-$. Il y a plusieurs configurations possibles du moment magnétique des hydrogènes de $-\text{CH}_2-$:

- les deux moments sont alignés avec le champ. Ils produisent alors un champ $2h_s\vec{e}_z$ qui s'ajoute à $\vec{B}_0(1 - \Sigma)$. Il y a une seule configuration possible pour ce cas.
- Les deux moments sont tête-bêche, le champ total produit est nul. Deux configurations.
- les deux moments sont antiparallèles à \vec{B}_0 . Ils produisent un champ $-2h_s\vec{e}_z$ qui s'additionne à $\vec{B}_0(1 - \Sigma)$. Une configuration.

Cette situation provoque l'apparition de trois pulsations de résonance :

⁷. Les autres facteurs influençant le déplacement chimique ou l'intégration d'un pic sont la délocalisation des électrons sur plusieurs liaisons autour du spin étudié, le paramagnétisme de la substance, la polarité du solvant, les liaisons hydrogènes et les échanges de protons inter/intra-moléculaires.

⁸. Et en toute rigueur groupes équivalents de protons voisins.

$$\begin{cases} \omega_0 &= \gamma B_0(1 - \Sigma) \\ \omega_{\pm} &= \gamma[B_0(1 - \Sigma) \pm 2h_s] \end{cases}$$

dont l'amplitude dans le spectre est en proportion 1 : 2 : 1. On appelle alors la **constante de couplage** la fréquence séparant les deux pics consécutifs⁹ :

$$J = \frac{\gamma}{2\pi} 2h_s$$

Remarque importante : J ne dépend pas du champ appliqué et donc de l'appareil !

On peut généraliser au cas d'un nombre n_i de noyaux voisins de spin i . Le multiplet comportera $2n_i i + 1$ résonances centrées autour de $\gamma B_0(1 - \Sigma)$. On vérifie que c'est ce qu'on observe pour l'éthanol (un triplet et un multiplet pour les protons sur les carbones) avec le spin de l'hydrogène qui vaut 1/2.

De proche en proche, le couplage entre spins engendre la multiplication des pics de résonance. On note alors le nombre de liaisons séparant les spins qui interagissent en haut à gauche de J .

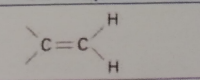
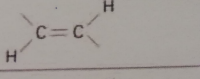
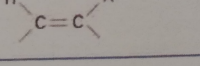
	$^2J_{H,H} = 2 \text{ à } 3 \text{ Hz}$
	$^3J_{H,H} = 15 \text{ à } 18 \text{ Hz}$
	$^3J_{H,H} = 8 \text{ à } 11 \text{ Hz}$

FIGURE 4 – Constantes de couplage en RMN 1H sur la fonction alcène. Issu de Roussel, *Spectroscopie par résonance magnétique*.

Tous ces éléments permettent, avec d'autres types de spectroscopie, de déterminer la structure de la molécule ou d'un cristal.

↓ Ceci est une première application pour le monde de l'infiniment petit. On va voir que la RMN permet de sonder la structure d'objets mésoscopiques voir macroscopiques.

II.C IRM

L'imagerie par résonance magnétique a pour but de cartographier un tissu organique par exemple. Avec la résonance du proton, on pourra déterminer la position d'hydrogènes de l'eau dans un tissu. Pour ce faire, on ajoute un champ longitudinal de gradient constant suivi $\vec{e}_{x'}$. Les protons vont donc être soumis à un champ différent suivant son abscisse x'

$$B_0(x') = B_0 + G_{x'}x'$$

La pulsation de résonance devient

$$\omega_0(x') = \omega_0 + \gamma G_{x'}x'$$

Procéder de même pour les autres directions permet de cartographier le tissu en 3D.

La résolution spatiale est limitée par celle sur la pulsation de la résonance par la relation

$$\Delta z = \frac{\Delta\omega}{\gamma G_{x'}}$$

Pour sonder un tissu de dimension caractéristique D , il faut appliquer un gradient minimal

$$G_{x'}^{\min} = \frac{\Delta\omega}{\gamma D}$$

Afin d'améliorer le contraste entre les zones qui intéressent les médecins, on administre au patient des molécules qui s'attachent préférentiellement aux tissus d'intérêt, ce qui aura pour effet de diminuer les temps de relaxation T_1 et T_2 . En diminuant T_2 , on reçoit un signal dudit tissu sur une durée plus longue. Si T_1 est court, comme sur une durée d'observation t_{obs} faible devant T_1 , $M_{x'y'} \propto 1 - \exp(-t_{\text{obs}}/T_1)$ et donc le signal est maximisé.

9. Le couplage limite l'interprétation d'un spectre RMN. Une condition est donnée dans le TI de Roussel en 3.1 ; elle est d'autant mieux vérifiée que B_0 est intense (encore une fois, vive les gros aimants!).

Conclusion

Nous avons abordé la RMN dans une description semi-classique ; l'année prochaine, vous aurez les outils pour traiter la description quantique de la RMN. Nous avons ensuite compris comment imager un tissu et identifier un noyau dans un spectre RMN du proton. Il serait intéressant de voir dans un prochain cours le principe d'autres types de spectroscopies grâce auxquelles nous pouvons déterminer la structure d'une molécule en complétant l'étude du spectre RMN.

Question

- C'est quoi l'expérience de Stern et Gerlach (explication, observation, manip) ? → Jet d'atomes qui passe dans un entrefer avec un champ magnétique uniforme, déviation du jet par le champ, observation sur un plaque de N impacts : quantification du moment magnétique.
- Moment cinétique : partie orbitale + spin. Comment on l'exprime en quantique, est ce qu'il y a des règles ? Comment on exprime le moment total ? → Pour les valeurs adimensionnées (diviser le moment par \hbar) : $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ de norme j et de projection suivant \vec{e}_z $-j < m_j < j$. Contrainte sur j ? j entre $|L - S|$ et $|L + S|$.
- Théorème moment cinétique : comment faire en quantique pour obtenir la même équation ? Hamiltonien + Ehrenferst + propriétés d'un moment cinétique (voir Basdevant).
- Est-ce que la relation d'Ehrenfest est généralisable à tout opérateur ? → Oui, elle dérive seulement de l'équation de Schrödinger, il n'y pas d'hypothèse sur les opérateurs.
- Est-ce que le facteur de Landé est égal à 2 pile ? → Oui à beaucoup de chiffres significatifs près.
- Tu as dit que si le champ est statique alors le moment varie faiblement. Tu voulais dire quoi par faiblement ? → Les composantes transversales oscillent peu. En fait c'est plutôt qu'on observe l'aimantation globale qui est alignée suivant l'axe longitudinal donc l'aimantation transversale est nulle.
- Pourquoi on prend pas $\theta = \pi/2$? Le champ effectif ne tourne plus dans le référentiel tournant, alors pourquoi juste avec un champ statique ça ne marche pas ? Pourquoi on n'a pas quelque chose de similaire avec 1 seul champ statique, pourquoi il faut un tournant ? → Quand on a champ statique, quelque soit sa direction l'aimantation va s'aligner avec l'axe z donc on aura jamais $\theta = \pi/2$ et on va très peu précesser. Il faut donc ajouter un champ tournant \vec{B}_1 pour que l'aimantation varie au cours du temps.
- pourquoi niveau L2 ? Pourquoi pas d'approche quantique ? → Niveau L2 car approche semi-classique.
- Comment adapter cette leçon au lycée ? On peut faire un expérience en exploitant le parallèle entre spins et moments magnétiques en utilisant des aimants, des bobine d'Helmholtz, voir le BUP. ATTENTION : la RMN n'est plus au programme de terminale !
- Pour le phénomène de relaxation spin-spin, comment on modélise l'interaction spin-spin ? Comment l'écrire, quelle contrainte imposer ? → $\hat{H} = K \hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2$: suppose un couplage isotrope des spins (symétrique), voir le TI de 2006.
- Que veux-tu dire par "perte de cohérence" ? → Les moments magnétiques s'échangent aléatoirement ce qui fait que les moments tournent à des vitesses différentes. Au bout d'un moment, les spins deviennent quasiment indépendants d'où une aimantation selon \vec{e}_z . L'aimantation transversale devient donc nulle et il n'y a plus de signal.
- Quand est-ce qu'on observe la lorentzienne ? → Aux temps longs (régime stationnaire atteint) mais avec \vec{B}_1 toujours activé.
- Quand on considère la relaxation spin-réseau, est ce que le champ \vec{B}_1 est toujours là ? On s'attend à quoi aux temps longs si on laisse \vec{B}_1 ? → Si le temps T_1 de la relaxation spin-réseau est très grand devant la période de précession, alors la relaxation n'a pas le temps de se faire.
- Pourquoi on utilise des matériaux supraconducteurs pour faire un fort champ magnétique ? → Le courant circule sans dissipation d'énergie et circule de façon permanente. On n'a donc pas besoin d'injecter régulièrement une grande puissance électrique dans les aimants.
- Comment procède-t-on pour trouver la résonance ? → Soit on varie B_0 donc ω_0 , soit on modifie la fréquence de travail. Seulement, ces techniques nécessitent beaucoup de temps pour l'acquisition d'un spectre (5 minutes environ), ce qui pose des problèmes de temps car on multiplie les acquisitions pour limiter les problème de bruit (rapport signal/bruit en \sqrt{n}). On ne fait plus comme ça depuis les années 1970 : on génère des impulsions de \vec{B}_1 ce qui excite une large gamme de fréquence, dont une ou plusieurs fréquences de résonance de l'échantillon.
- Qu'est ce qui limite le temps d'acquisition ? L'acquisition est limitée par T_2 qui est le temps de relaxation spin-spin. Il y a aussi le temps T_1 ; il faut attendre $5T_1$ pour être sûr que tout est revenu à l'équilibre thermodynamique.
- Revenir sur le principe d'écranage. Quel est le signe de Σ et pourquoi ? → Σ est positif car par loi de Lenz, le champ créé par la circulation des électrons s'oppose au champs exciteur.
- Loi de Curie et magnétisation moyenne : d'où vient la formule, commenter les termes ? → Voir le calcul agreg A 2001 pour les détails : on fait une moyenne de l'aimantation pondérée par la loi de Boltzmann.

Remarques

- Ce qui a été présenté : tout le I, le II.A sauf le dernier paragraphe de la page 6, le II.B sans s'épancher sur l'attribution des signaux de la molécule d'éthanol ni les constantes de couplage entre spins éloignés, le II.C de manière très brève pour montrer le principe.
- Pas assez insisté sur la nature du signal détecté.
- Ne pas détailler la relaxation et se concentrer sur les applications.
- Ne pas écrire le moment cinétique total comme la somme de deux moment, on ne s'en sert pas dans le reste de la leçon.
- Ne pas citer de caractéristiques liées à l'électron ; le parallèle du début de la leçon entre le moment orbital de l'électron et le moment de spin du proton peut faire penser que l'origine du moment magnétique est la même alors qu'un noyau ponctuel n'a pas de moment orbital.
- Enlever la loi de Curie, elle n'apporte rien dans la suite de la leçon. Dire simplement que les moments s'alignent parallèlement \vec{B}_0 à l'équilibre thermodynamique.