

# RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

## 1. Moment magnétique nucléaire :

Les noyaux sont caractérisés par un spin nucléaire et un moment magnétique nucléaire qui sont tous deux quantifiés : ils sont équivalents à de petits aimants.

$$\mu = \gamma S$$

S : spin

$\mu$  : moment magnétique nucléaire

$\gamma$  : rapport gyromagnétique

Les valeurs de S peuvent être prévues empiriquement à partir du nombre p de protons et du nombre n de neutrons constituant le noyau :

- si p et n pairs :  $S = 0$   
exemple :  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$
- si p et n impairs : S est un entier  
exemple :  $^2\text{H}$ ,  $^{14}\text{N}$  pour lesquels  $S = 1$
- si (p + n) est impair : S est un demi-entier  
exemple :  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$

Nous étudierons uniquement les noyaux tels que  $S = 1/2$  puisque c'est eux essentiellement qui sont utilisés dans la technique d'analyse puissante que constitue la RMN : Résonance Magnétique Nucléaire (RMN du proton, du carbone 13 très utilisés en analyse organique et RMN du phosphore 31 utilisé surtout en médecine)



Si  $S = 1/2$ , on a en fait deux états de spin possibles et donc deux moments magnétiques possibles :  
Remarque : tout se passe comme si certains noyaux tournaient dans un sens et les autres dans l'autre sens

En l'absence de champ magnétique extérieur, tous les noyaux, quel que soit leur moment magnétique, ont même énergie.

## 2. Principe de la RMN :

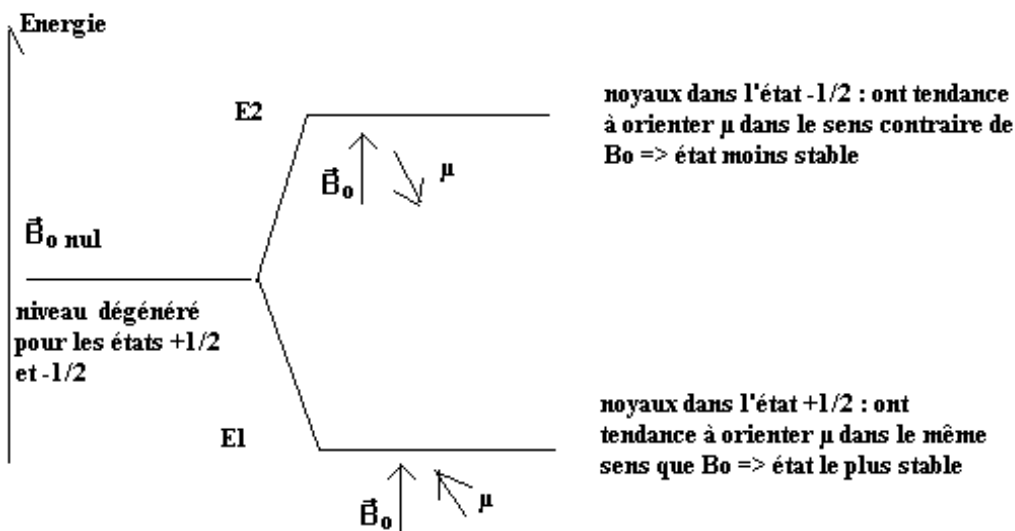
### 1. Levée de dégénérescence dans un champ magnétique extérieur

Si on applique un champ magnétique extérieur les noyaux interagissent différemment suivant l'état de leur moment magnétique.

Ils ont alors des énergies différentes.

On dit qu'il y a « **levée de dégénérescence du niveau d'énergie** »

Remarque : si  $S = 0$ , il n'y a pas d'interaction possible et les noyaux correspondant ne peuvent pas être utilisés en RMN.



$E_2 - E_1 = \Delta E$  est :

- très faible
- proportionnelle au champ appliqué  $B_0$
- dépend de la nature du noyau

Exemple :  $B_0 = 2.5 \text{ T}$  à  $11.7 \text{ T}$  en RMN et on a  $\Delta E \approx 10^{-25} \text{ J}$

Des noyaux dans l'état  $E_1$  peuvent alors absorber de l'énergie (par exemple sous forme de photons) pour passer dans l'état  $E_2$ .

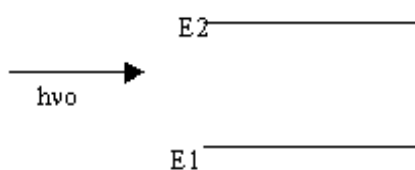
Quelle serait alors la fréquence  $\nu_0$  des photons absorbée ?

$h\nu_0 = E_2 - E_1$  soit  $\nu_0 = 10^{-25} / 6.62 \cdot 10^{-34} \approx 150 \cdot 10^6 \text{ Hz}$  soit  $150 \text{ MHz}$

ce qui correspond à une longueur d'onde  $\lambda_0 = c/\nu_0 \approx 2 \text{ m}$

On est dans le domaine des ondes courtes ( hautes fréquences ) .

## 2. Paramètres agissant sur la sensibilité :



Soit  $N_1$  le nombre de noyaux dans l'état  $E_1$  et  $N_2$  le nombre de noyaux dans l'état  $E_2$ .

D'après la loi de répartition de Boltzmann :  $N_2/N_1 \approx \exp(-\Delta E/kT)$  avec  $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

A température ordinaire  $T = 300\text{K}$ , en prenant  $\Delta E \approx 10^{-25} \text{ J}$ , on a  $N_2/N_1 \approx 0.999976 \dots$  donc  $N_2$  est sensiblement égal à  $N_1$  ( si  $N_1 = 100\,000$ ,  $N_2 = 99\,998$  soit une différence de 2 !)

Si on envoie dans ces conditions une onde telle que  $h\nu_0 = E_2 - E_1$  sur l'échantillon, l'absorption et l'émission stimulée sont pratiquement équiprobables et le signal observé est donc très faible .

Pour augmenter le rapport  $N_2/N_1$ , on peut jouer sur la température  $T$ .

Si on travaille à température ordinaire, il faut augmenter la valeur de  $\Delta E$  en augmentant  $B_0$ ,  $N_2/N_1$  augmente aussi .

Pour obtenir des champs magnétiques élevés , on travaille avec des cryoaimants ( bobine en alliages supraconducteurs maintenue à la température de l'hélium liquide , 4 K )

### 3. Application à l'étude des structures chimiques :

#### 1. Influence de l'environnement :

En pratique , les noyaux sont toujours dans un environnement qui leur constitue un **écran magnétique** par rapport au champ extérieur appliqué  $B_0$  .

Cet effet d'écran dépend :

- de la place du noyau dans la molécule dont ils font partie
- du milieu dans lequel la molécule se trouve ( solution , produit pur , ... )

Le champ effectif ressenti par le noyau est donc plus faible que  $B_0$ , soit :

$$B_{\text{effectif}} = B_0 (1 - \sigma)$$

où  $\sigma$  est une constante positive , appelée constante d'écran qui caractérise l'environnement du noyau.

Les photons susceptibles d'être absorbés pour faire passer les noyaux du niveau E1 au niveau E2 ont donc une fréquence légèrement plus faible que  $\nu_0$ . L'écart est de quelques centaines de hertz au maximum ( sur une valeur de 100 à 200 MHz !)

C'est cependant ce petit écart qui va permettre de caractériser l'environnement des noyaux étudiés.

**Conclusion : on aura autant de fréquences absorbées  $\nu_{\text{effective}}$  ( notée  $\nu_e$  par la suite ) qu'il y a de noyaux de spin  $1/2$  ayant un environnement différent .**

Exemple : un proton lié à un oxygène ne présente pas la même constante d'écran qu'un proton lié à un carbone , ils n'absorberont pas à la même fréquence .

#### 2. Déplacement chimique en RMN du proton et du carbone 13 :

On définit le déplacement chimique :

$$\delta = (\nu_e - \nu_{\text{TMS}}) / \nu_0$$

où  $\nu_{\text{TMS}}$  est une fréquence de référence , c'est celle des noyaux du tétra méthyl silane  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ . Ces noyaux présentent dans cette molécule la constante d'écran la plus élevée .

L'intérêt de définir ce déplacement chimique qui est un rapport de fréquences , est qu'il est indépendant de  $B_0$  alors que  $\nu_e$  ,  $\nu_{\text{TMS}}$  et  $\nu_0$  le sont . Ses valeurs ne dépendront donc pas de l'appareil utilisé ( de la valeur de  $B_0$  appliqué).

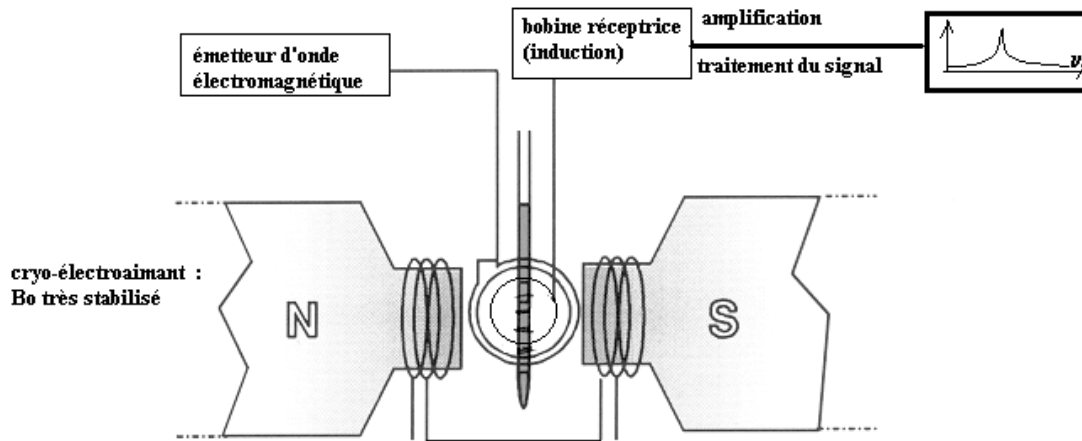
Unité : le déplacement chimique est exprimé en ppm ( partie par million )

Exemple : si  $(\nu_e - \nu_{\text{TMS}}) = 200$  Hz et  $\nu_0 = 100$  MHz alors  $\delta = (\nu_e - \nu_{\text{TMS}}) / \nu_0 = 200/100.10^6 = 2$  ppm

## 4. Deux types d'appareils :

### 1. RMN à onde continue : appareil à fréquence variable

Remarque : ce principe n'est plus tellement utilisé que sur des appareils de routine .

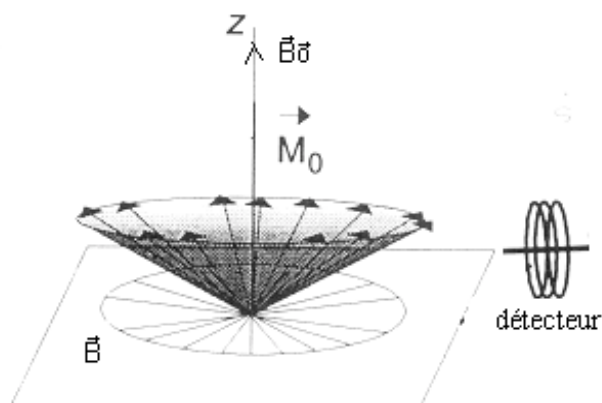


- ❑ Le cryoaimant : il est nécessaire que  $B_0$  soit stabilisé (à  $10^{-7}$  % près !) pour cela on lui adjoint des bobines correctrices .De plus l'échantillon est en rotation ( homogénéité du champ dans l'échantillon).
- ❑ A l'équilibre thermique  $N_1 > N_2 \Rightarrow$  l'aimantation résultante  $M_0$  (faible) est dans la même direction et le même sens que  $B_0$  en l'absence d'autre champ appliqué.
- ❑ L'émetteur d'onde électromagnétique de hautes fréquences émet des ondes telles que le champ magnétique appliqué de fréquence  $\nu$  variable soit perpendiculaire à  $B_0$ . De plus , on balaye en fréquence .

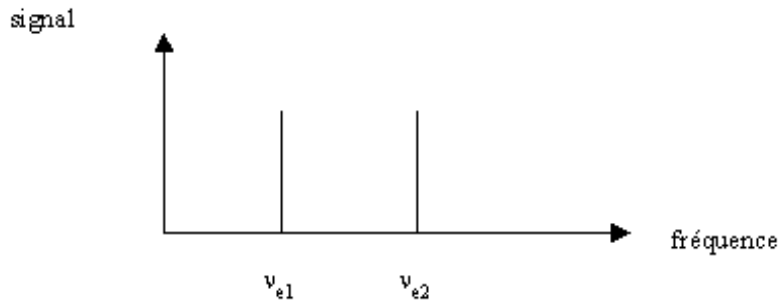
Le champ magnétique  $B$  appliqué de fréquence  $\nu$  variable, perpendiculaire à  $B_0$  tend à écarter l'aimantation résultante de  $B_0$  et à la faire tourner autour de  $B_0$  à la fréquence  $\nu$ : c'est le mouvement de précession (gyroscopique) .

Lorsque  $\nu = \nu_e$  , l'onde est absorbée fortement par le milieu ( il y a une forte interaction entre le champ électromagnétique de l'onde et les noyaux :il y a couplage ou **résonance** ) : la composante de l'aimantation dans le plan contenant  $B$  est alors maximum.

Le détecteur sensible à cette composante de l'aimantation génère alors un signal maximum pour cette fréquence aux bornes de la bobine détectrice sous forme d'une fem sinusoïdale de fréquence  $\nu_e$  .



Le détecteur fonctionne sur le principe de l'induction ( **loi de Lenz** ) : le flux de l'aimantation au travers d'une bobine réceptrice varie , il y a donc une fem induite aux bornes de cette bobine .C'est cette fem qui permet de détecter la fréquence pour laquelle il y a résonance .



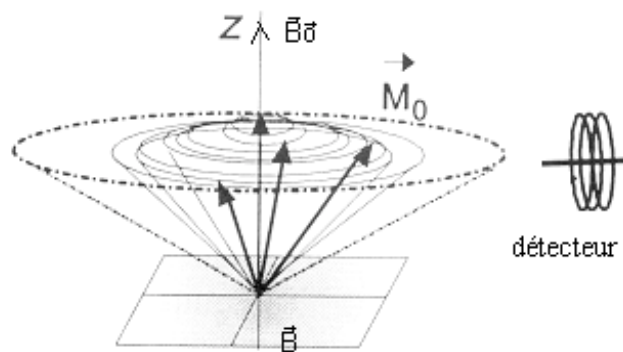
RMN à impulsion et transformée de Fourier

Le schéma d'appareillage est le même .

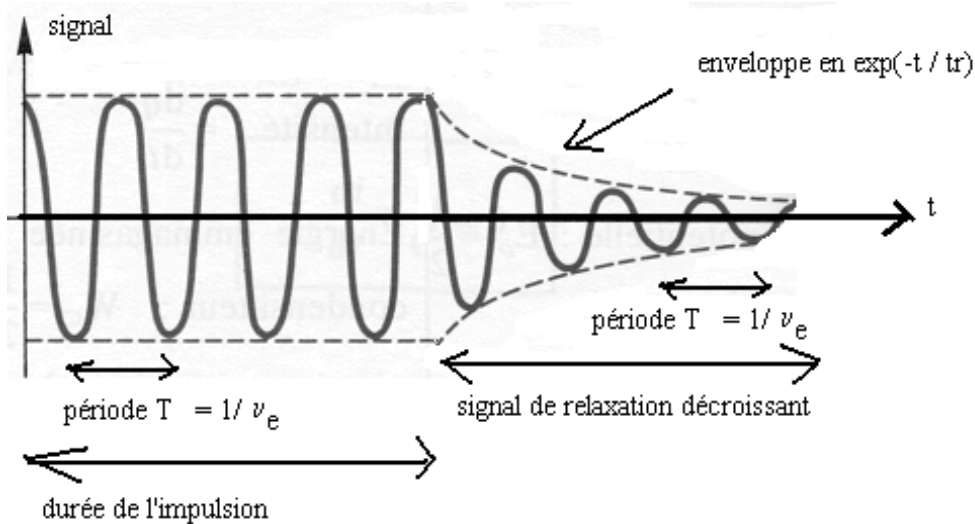
- L'émetteur d'onde électromagnétique envoie maintenant des impulsions très brèves telles que :  $B \perp B_0$  et l'onde est **polychromatique** (contient un large intervalle de fréquence autour de  $\nu_0$ ).

Les noyaux de fréquence d'absorption  $\nu_e$  interagissent fortement avec l'onde de fréquence  $\nu_e$  : il y a une forte absorption d'énergie , couplage entre  $B$  et  $B_0$  pour cette fréquence qu'on détecte par un signal **de fréquence  $\nu_e$** .

Puis quand l'impulsion cesse , l'aimantation se met à osciller pour tendre à reprendre sa position d'équilibre, alignée sur  $B_0$ .



L'oscillation induit aux bornes de la bobine détectrice un signal de relaxation décroissant de fréquence correspondant à  $\nu_e$  :

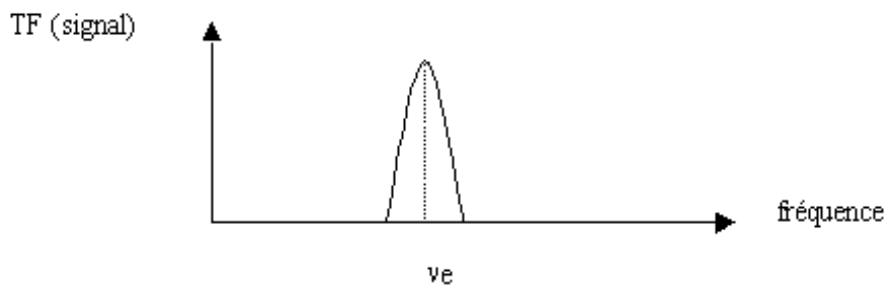


Le signal de relaxation , appelé en anglais « Free Induction Decay » (FID) est de fréquence  $\nu_e$ .  
 Le temps de relaxation  $t_r$  donne des renseignements supplémentaires sur la structure , l'environnement des noyaux .

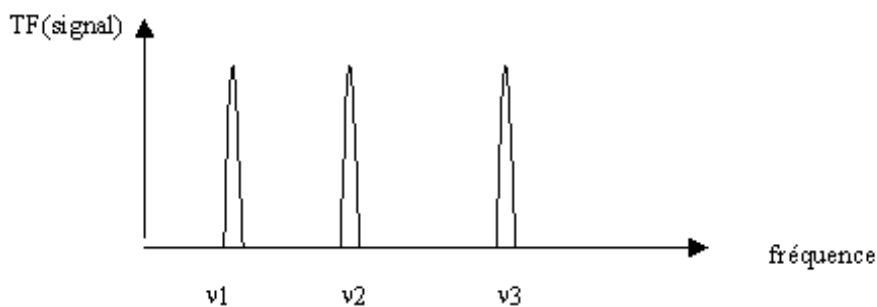
**Intérêt de la transformée de Fourier :**

Le détecteur reçoit en fait en même temps autant de signaux FID de fréquences différentes qu'il y a de noyaux présentant un environnement différent .  
 Ces signaux superposés sont inextricables à analyser si on ne procède pas à la transformée de Fourier

Si on a un seul signal , sa transformée de Fourier est :



La transformée de Fourier de la superposition de plusieurs signaux est réalisée **instantanément** :



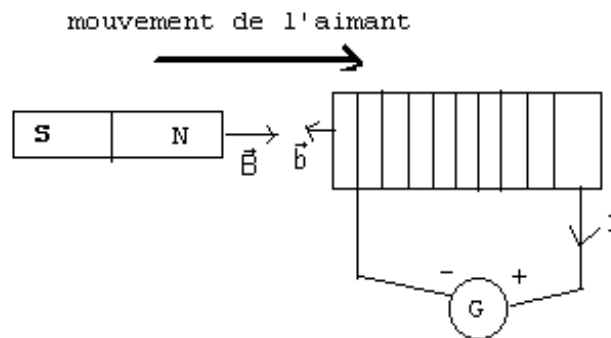
Le signal obtenu est de meilleure qualité que en RMN à onde continue et l'analyse plus rapide.

**Remarque :**

On a des phénomènes semblables de levée de dégénérescence et d'absorption –couplage mettant en jeu les moments magnétiques électroniques des atomes ou des molécules paramagnétiques avec des ondes électromagnétiques .

Ces phénomènes sont à la base de la spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique ( RPE) .Les fréquences absorbées sont de l'ordre de 10 à 200 GHz (  $10^9$  Hz ).

## Rappel : loi de Lenz : phénomène d'induction



Lorsqu'on approche un aimant d'une bobine connectée sur un galvanomètre, on détecte un courant électrique créé dans la bobine.

Le sens de ce courant dépend de la façon dont on déplace l'aimant :

- si on approche le pôle nord suivant l'axe le courant est dans le sens représenté sur la figure : il génère lui-même un champ magnétique induit qui tend à s'opposer au champ magnétique, son sens et sa direction sont donnés par le bonhomme d'Ampère (on « couche » le bonhomme d'Ampère sur le circuit, le courant lui rentrant par les pieds, lui sortant par la tête, son regard est tourné vers le point où on cherche à déterminer le champ magnétique induit par le courant, son bras gauche tendu indique le sens et la direction de ce vecteur)
- si on recule le pôle nord, I s'inverse
- si on approche le pôle sud, cela a le même effet que si on recule le pôle nord

Dans tous ces cas, on vérifie que I crée un champ qui s'oppose à la variation du champ magnétique que tend à provoquer le déplacement de l'aimant, au sein de la bobine.

Le phénomène est d'autant plus important que le mouvement de l'aimant est rapide. Il est d'autant plus important que l'aimant est présenté axialement devant la bobine (il est imperceptible si on approche l'aimant perpendiculairement à l'axe de la bobine)

### Loi de Lenz- Faraday :

Elle permet d'exprimer la force électromotrice (fem)  $e$  qui apparaît aux bornes de la bobine lors de l'expérience puisqu'elle devient alors équivalente à un générateur, cette fem  $e$  permet la circulation du courant dans le circuit lorsqu'il est refermé grâce au galvanomètre.

Soit  $\Phi$  le flux du vecteur champ magnétique au travers d'une surface S :

$$\Phi = N \cdot B \cdot S$$

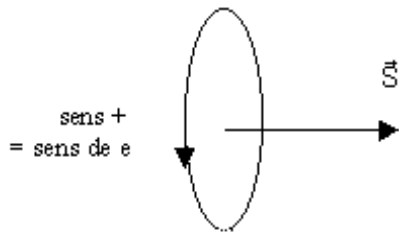
N est le nombre de spires dont est constituée la bobine.

Le vecteur  $\mathbf{S}$  est défini de la façon suivante :

- sa norme est S
- son sens et sa direction sont donnés par la règle du bonhomme d'Ampère à partir d'un sens de circulation positif choisi arbitrairement sur la spire de surface S.

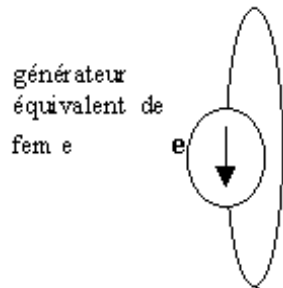


exemple :



Unité du flux : B en tesla , S en  $m^2$  dans le système international  $\Phi$  est donc en  $T.m^2$  ou en weber (symbole Wb)

La fem e est orienté dans le sens arbitraire choisi pour définir .



Loi quantitative de Lenz Faraday :

$$e = - d\Phi / dt$$

Cette relation traduit bien tous les phénomènes observés expérimentalement