

Résonance Magnétique Nucléaire 1D

Cours en ligne:

<http://www.pcet.master.univ-paris-diderot.fr/>

➡ Formation

➡ Documents pédagogiques

➡ En accès libre

Propriétés du noyau atomique

► Le spin nucléaire

Protons, électrons et neutrons possèdent un spin caractérisé par le nombre quantique de spin $I = \frac{1}{2}$.
 Pour un atome, la composition des spins pour:

- les électrons → spin électronique S
- les protons et neutrons → spin nucléaire I

Presque tous les éléments de la table périodique ont un isotope dont le spin nucléaire permet son étude par RMN.

Periodic Table of the Elements

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W		Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Noyaux couramment étudiés en RMN

Noyau	Protons célibataires	Neutrons célibataires	Spin nucléaire
^1H	1	0	1/2
^2H	1	1	1
^{31}P	0	1	1/2
^{23}Na	2	1	3/2
^{14}N	1	1	1
^{13}C	0	1	1/2
^{19}F	0	1	1/2

Propriétés du spin nucléaire

Quantification du module de I

Le moment angulaire de spin, \vec{I} , est caractérisé par son module: $\|\vec{I}\| = \hbar \sqrt{I(I+1)}$ avec I : nombre quantique de spin nucléaire. L'étude d'un noyau par RMN requiert $I \neq 0$.

Prédire la valeur de I:

I	noyau
0	$^{12}\text{C}, ^{16}\text{O}$
$\frac{1}{2}$	$^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}, ^{19}\text{F}, ^{29}\text{Si}, ^{31}\text{P}$
1	$^2\text{H}, ^{14}\text{N}$
$\frac{3}{2}$	$^{11}\text{B}, ^{23}\text{Na}, ^{35}\text{Cl}, ^{37}\text{Cl}$
$\frac{5}{2}$	$^{17}\text{O}, ^{27}\text{Al}$
3	^{10}B

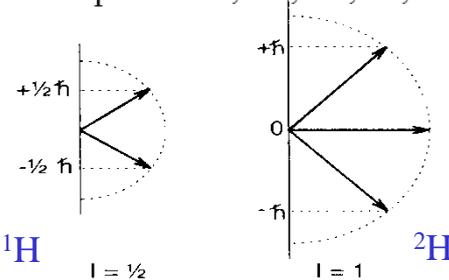
Nombre de protons	Nombre de neutrons	I
pair	pair	0
impair	impair	N*
pair	impair	N*/2
impair	pair	

Quantification de la projection de \vec{I} sur un axe (axe $B_0 // z$)

A \vec{I} correspondent $2I+1$ projections selon un axe (z) telles que: avec m_I (noté m): nombre quantique magnétique de spin. $m = I, I-1, I-2, \dots, -I+1, -I$.

$$I_z = m_I \hbar$$

noyau	$\gamma (\times 10^7 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1})$
^1H	26,75
^2H	4,11
^{13}C	6,73
^{14}N	1,93
^{15}N	-2,71
^{17}O	-3,63
^{19}F	25,18
^{29}Si	-5,32
^{31}P	10,84



Aimantation nucléaire. Le moment magnétique du spin nucléaire μ est proportionnel au moment angulaire

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$$

avec γ , rapport gyromagnétique.

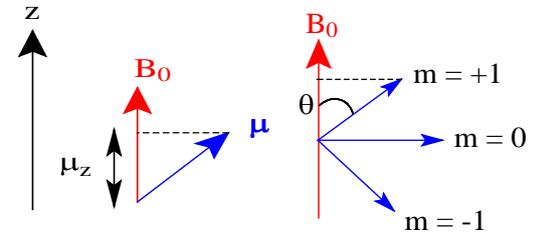
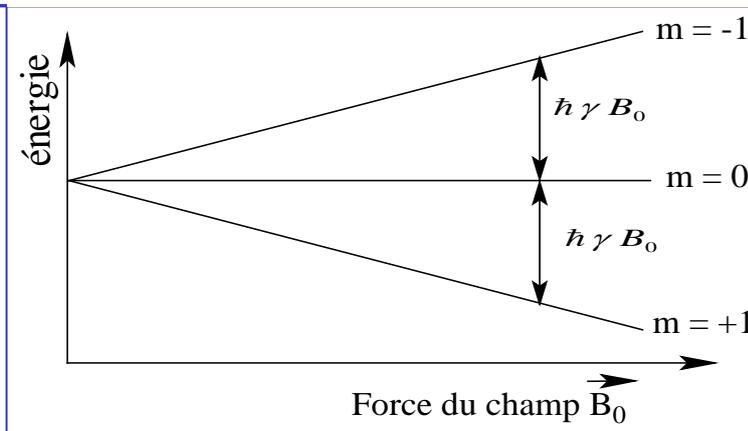
➤ Effet d'un champ magnétique

▪ **Levée de dégénérescence.** L'application d'un champ magnétique, \vec{B}_0 provoque une **levée de dégénérescence** des $2I+1$ états du noyau de spin nucléaire I (effet Zeeman). L'énergie de chaque état est donnée par le produit scalaire: $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$

Si \vec{B}_0 est fort et appliqué selon l'axe z , le moment magnétique du spin nucléaire s'oriente selon \vec{B}_0 ; d'où

$$E = -\mu_z \cdot B_0 = -m\hbar\gamma B_0$$

Energie des états de spin d'un noyau ($I=1$) en fonction de la force du champ \vec{B}_0



Composantes μ_z d'un spin nucléaire $I = 1$ soumis à $\vec{B}_0 // z$.

▪ **Transition énergétique.** Les $2I+1$ états d'énergie sont équidistants de:

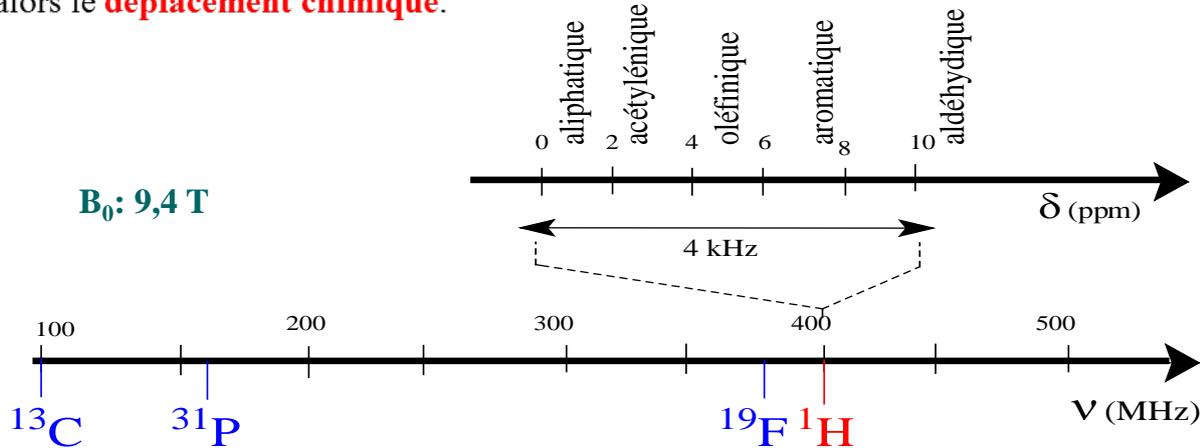
$$\Delta E = h\nu = \hbar\gamma B_0$$

La fréquence du champ magnétique appliqué est: $\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$ ou $\omega = \gamma B_0$

Quelques Généralités

➤ Fréquences d'irradiation

- La fréquence $\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$ caractérise un noyau. Par ex., pour un champ \vec{B}_0 typiquement utilisé en RMN: 9,4 T (T = Tesla = 10^4 Gauss), le noyau ^1H est observé à la fréquence d'irradiation: $\nu = 4.10^8$ Hz (400 MHz). Les champs magnétiques couramment utilisés couvrent le domaine: 4,7-18,8 T, soit une fréquence pour le proton de 200-800 MHz. Les spectromètres sont caractérisés par la fréquence caractéristique du proton soumis au champ \vec{B}_0 qu'ils dispensent et non par la force de \vec{B}_0
- Une expérience de RMN ne permet **l'observation que d'un seul type de noyaux**. Pour un champ \vec{B}_0 donné, la fréquence des différents noyaux dépend de leur rapport gyromagnétique, γ .
- Pour un type de noyaux donné, la fréquence d'observation est modulée par son environnement électronique. On définit alors le **déplacement chimique**.

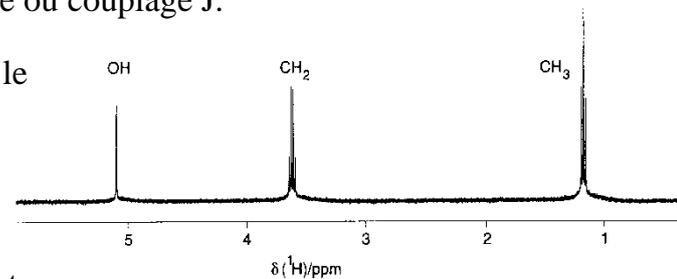
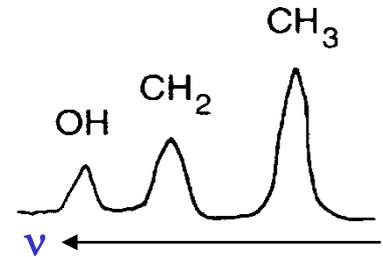


► Le spectre RMN

Ex. Spectre RMN ^1H de l'éthanol

Le spectre de l'éthanol à basse résolution montre qu'à un type de protons correspond une fréquence particulière (ou déplacement chimique) \Rightarrow un signal sur le spectre. Le spectre à haute résolution montre que chaque signal a une structure fine, c.à.d. qu'un signal peut être constitué de plusieurs raies. Le nombre de raies d'un signal dépend du nombre de spins nucléaires voisins ($I \neq 0$). C'est le couplage spin-spin ou couplage scalaire ou couplage J.

Enfin, lorsque le spectre de l'éthanol est enregistré dans D_2O , le pic relatif au proton OH disparaît, ce qui met en évidence un phénomène d'échange de sites.



La largeur des raies RMN: dépend de plusieurs facteurs dont:

- * la résolution spectrale due à l'appareillage (*cf* les deux spectres ci-dessus),
- * la valeur du spin nucléaire I. Les noyaux de spin nucléaire $I = 1/2$ donnent des signaux fins. Les autres noyaux ($I > 1/2$) donnent des signaux en général très larges à cause de leur moment quadripolaire électrique,
- * la relaxation,
- * la présence d'un phénomène d'échange.

A noter: comparée aux autres spectroscopies, la RMN est source de signaux très fins (qqes Hz par rapport à 10^9 - 10^{10} Hz pour une bande IR).

➤ Le spectromètre - RMN impulsionnelle

Quatre composantes essentielles:

- 1) un champ magnétique statique (\vec{B}_0) fort (\Rightarrow levée de dégénérescence des états de spin nucléaire)
- 2) un rayonnement électromagnétique incident ($\vec{B}_1 \perp \vec{B}_0$) dans la gamme des radiofréquences pour induire les transitions énergétiques des spins nucléaires (= irradiation).
- 3) un moyen de détection du signal RMN (= retour des spins nucléaires vers leur état d'énergie initial) qui fournit un signal fonction du temps.
- 4) un ordinateur pour obtenir un spectre fonction de la fréquence par TF

B_0 est dispensé par une bobine supraconductrice, sans résistance, dans laquelle circule un courant permanent d'électrons. Actuellement plusieurs spectromètres de champ $> 18,8$ Tesla (800 MHz - fréquence ^1H) sont commercialisés.

On applique à l'échantillon pendant un temps très court (qqes μs) un rayonnement électromagnétique monochromatique qui fournit le champ $\vec{B}_1 \perp \vec{B}_0$. Ceci est réalisé en faisant passer un courant sinusoïdal au travers d'une bobine, d'axe $\perp \vec{B}_0$, qui entoure l'échantillon. Cette irradiation courte est appelée **impulsion** ("pulse"). Le tout est "placé" dans le champ \vec{B}_0 .

Après l'arrêt de l'irradiation, la réponse du système induit un courant alternatif qui est détecté, pendant un temps de l'ordre de la seconde, à l'aide d'une bobine de réception correctement placée. On détecte la composante de $\vec{M} \perp \vec{B}_0$. Ce signal est amplifié et présenté comme le signal RMN.

Le signal, qui est une fonction du temps, est traité mathématiquement (transformée de Fourier) pour fournir le spectre, en fonction de la fréquence.

➤ L'échantillon

On peut enregistrer un spectre RMN d'échantillons solides ou liquides. Le schéma de base de l'appareillage reste le même; des accessoires supplémentaires appropriés sont à installer dans le cas de la RMN du solide (positionnement de l'échantillon à l'angle magique de $54,44^\circ$ par rapport à \vec{B}_0).

Pour les échantillonnages liquides, un solvant deutérié est nécessaire (CDCl_3 , D_2O , acétone- D_6 ,...).

La concentration de la solution doit être adaptée au type de noyau étudié.

Par ex: pour l'étude de ^1H , $C^\circ \approx$ qqes mM; pour l'étude de ^{13}C , $C^\circ \approx 50$ mM. Il faut toujours garder à l'esprit que **la RMN est une spectroscopie peu sensible**.

Pour l'étude des noyaux autres que ^1H , la sensibilité (S) est à considérer: **$S = \text{Int.} \times \% \text{ abond. nat.}$**

À champ constant, l'intensité d'un pic d'absorption est proportionnelle à:

$$\text{Int.} \propto N \times I(I + 1) \times \gamma^3 \times B_0^2$$

Les différents paramètres tels: la concentration en noyaux (N), la valeur du spin nucléaire, le facteur gyromagnétique et le champ statique B_0 seront à examiner.

Vue d'un spectromètre RMN-FT - 600 MHz - solution



Le phénomène de résonance

Plusieurs questions se posent:

- * Comment une impulsion radiofréquence peut-elle exciter les spins nucléaires de l'échantillon?
- * Comment ceci induit-il une aimantation oscillante qui sera détectée par la bobine réceptrice?
- * Comment ce signal est-il transformé en spectre RMN?

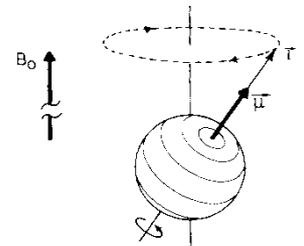
Des éléments de réponse à ces questions sont obtenus à l'aide d'un modèle math. simple: **le modèle vectoriel.**

➤ Résonance et fréquence de Larmor

Le mécanisme du transfert d'énergie de l'onde magnétique au spin nucléaire est un **phénomène de résonance.**

La condition nécessaire est l'accord entre

- la fréquence de l'onde incidente (= champ magnétique): ν
- la fréquence caractéristique du spin nucléaire, qui est sa fréquence propre de précession autour de l'axe du champ \vec{B}_0 : ν_0 .



Le mouvement du moment magnétique nucléaire $\vec{\mu}$, colinéaire au moment angulaire de spin, \vec{I} , est défini en mécanique classique par : $d\vec{\mu} / dt = \gamma \vec{\mu} \wedge \vec{B}_0$ dans le référentiel du laboratoire.

Dans un référentiel mobile, où $d\vec{\mu} / dt = 0$ càd où $\vec{\mu}$ paraît fixe, le mouvement de $\vec{\mu}$ s'écrit :

$$d\vec{\mu} / dt = \gamma \vec{\mu} \wedge (\vec{B}_0 + \vec{\omega}_0 / \gamma)$$

$\vec{\omega}_0$: vecteur vitesse de rotation dans le référentiel mobile autour de \vec{B}_0 tel que $\vec{\mu}$ est fixe.

$\vec{\mu}$ tourne solidaires avec ce référentiel mobile: d'où $\vec{\omega}_0 = -\gamma \vec{B}_0$

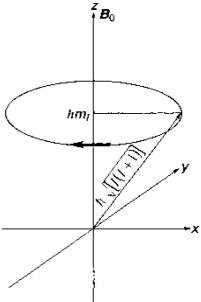
Vitesse angulaire de précession $\vec{\omega}_0$ et \vec{B}_0 sont colinéaires à \mathbf{z} .

En d'autres termes, la fréquence ν_0 avec laquelle $\vec{\mu}$ précesse autour de \vec{B}_0 est appelée **fréquence de Larmor**.

$$\nu_0 = \frac{|\omega_0|}{2\pi} = \frac{\gamma B_0}{2\pi} = \gamma B_0$$

A la résonance: la fréquence de l'onde d'irradiation, ν est égale à la fréquence de précession du spin nucléaire.

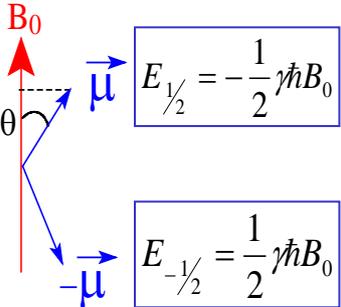
$$\nu = \nu_0 = \gamma B_0$$



➤ Population des états de spin et aimantation macroscopique

Rappel pour un spin nucléaire $I = 1/2$: nous avons vu que la projection μ_z d'un moment magnétique $\vec{\mu}$ soumis à un champ statique \vec{B}_0 ne peut prendre que deux orientations permises. L'orientation parallèle à \vec{B}_0 correspond à l'état d'énergie le plus bas (état fondamental) tandis que l'orientation anti-parallèle à \vec{B}_0 correspond au niveau excité.

Comment N spins se répartissent-ils dans les différents états d'énergie?



- Soit un échantillon de N spins nucléaires placés dans un champ \vec{B}_0 , leur répartition dans les 2I+1 états d'énergie obéit à une distribution de Boltzmann selon:

$$\frac{n_i}{N} = \frac{e^{-E_i/kT}}{(2I+1)\sum e^{-E_i/kT}} \approx \frac{1 - E_i/kT}{(2I+1) - (2I+1)\sum E_i/kT}$$

$$\frac{n_i}{N} \approx \frac{1 + m_i \gamma \hbar B_0 / kT}{(2I+1) + (2I+1) \frac{\gamma \hbar B_0}{kT} \sum m_i} \quad \text{avec} \quad \frac{\gamma \hbar B_0}{kT} \sum m_i \ll 2I+1$$

$$\text{d'où} \quad n_i \approx \frac{N}{2I+1} \left(1 - \frac{E_i}{kT}\right) = \frac{N}{2I+1} \left(1 + m_i \gamma \hbar B_0 / kT\right)$$

Par ex., pour N protons dans un champ \vec{B}_0 , le rapport des populations des deux niveaux d'énergie est:

$$\frac{n_{-1/2}}{n_{1/2}} = e^{-\Delta E/kT}$$

La valeur de $\Delta E/kT$ est faible $\Rightarrow e^{-\Delta E/kT} \approx 1 - \Delta E/kT = 1 - \frac{\hbar \gamma B_0}{kT}$
 Appl. numérique T = 298 K, $B_0 = 9,4$ T $\Rightarrow 1 - \Delta E/kT = 0,9999356$

La différence de population ($n_{1/2} - n_{-1/2}$) est très faible; les niveaux sont \approx pareillement peuplés. Cette propriété explique l'intensité relative des raies d'un signal RMN résultant du couplage scalaire.

- A l'échelle macroscopique (N spins nucléaires), l'**aimantation nette résultante** est définie selon: Pour un ensemble de N spins équivalents ($I = 1/2$; ex. échantillon **CHCl₃**) à l'**équilibre thermique**, chaque spin selon son nombre quantique magnétique ($m = \pm 1/2$) contribue à l'aimantation nette \vec{M} .

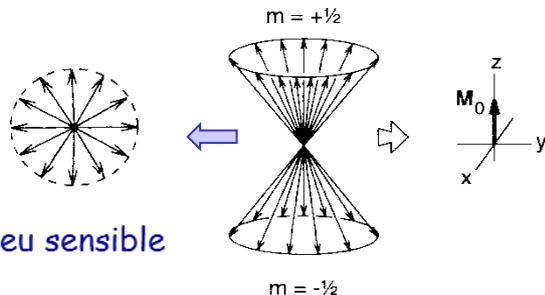
$$\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i$$

$$\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i = \sum (\vec{\mu}_i)_{\parallel} + \sum (\vec{\mu}_i)_{\perp} = \vec{M}_{\parallel} + \vec{M}_{\perp}$$

A l'équilibre thermique: $\vec{M}_{\parallel} = \vec{M}_0 = \vec{M}_z$ et $\vec{M}_{\perp} = \vec{M}_x + \vec{M}_y = 0$

Le niveau fondamental ($m = +1/2$) est légèrement plus peuplé d'où une

aimantation nette $\vec{M}_0 // z$ faible: **la RMN est une spectroscopie très peu sensible**



Pour N spins ($I = 1/2$) soumis à \vec{B}_0 , l'aimantation à l'équilibre, $\vec{M}_0 = \vec{M}_{//}$ est proportionnelle à N et \vec{B}_0 selon:

$$M_0 = M_{//} = \sum_{j=-I}^{j=+I} n_j \vec{\mu}_{zj} = \frac{1}{2} \gamma \hbar n_{1/2} + \left(-\frac{1}{2} \gamma \hbar \right) n_{-1/2} = \frac{1}{2} \gamma \hbar (n_{1/2} - n_{-1/2})$$

$$M_0 = \frac{N \gamma^2 \hbar^2 B_0}{4 kT} \quad \text{avec} \quad N = n_{1/2} + n_{-1/2}$$

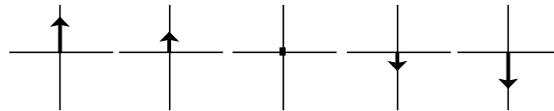
► Le modèle vectoriel

▪ Description qualitative de l'évolution de l'aimantation lors d'une expérience RMN.

- 1) Le système de N spins soumis au champ statique \vec{B}_0 présente une aimantation nette $\vec{M}_0 //$ à \vec{B}_0 .
- 2) L'irradiation par une onde magnétique (champ oscillant) pendant un temps très court, **qqes μs** et à une fréquence adéquate écarte l'aimantation de sa position d'équilibre: $\vec{M} \neq \vec{M}_0$ et $\vec{M}_\perp \neq 0$.
- 3) Après l'arrêt de l'irradiation, le signal détecté est induit par l'aimantation \vec{M} ou plus exactement par sa composante \vec{M}_\perp . L'observation est réalisée pendant **qqes s**.

▪ Référentiel tournant et modèle mathématique.

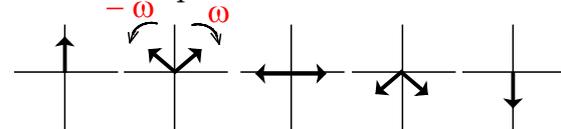
L'irradiation est dispensée par un champ magnétique oscillant (\vec{B}_{irr}) selon l'axe x et de fréquence ν . $|\vec{B}_{irr}| = 2B_1 \cos(\omega t) = 2B_1 \cos(2\pi\nu t)$.



Evolution de la composante $B_{irr x}$ en fonction du temps.

Selon la décomposition de Fresnel, le champ oscillant \vec{B}_{irr} équivaut à la somme de deux champs rotatifs de module constant, $|| \vec{B}_1 ||$, et tournant aux vitesses angulaires $\vec{\omega}$ et $-\vec{\omega}$ dans le plan xy. Seule la composante de vitesse $\vec{\omega}$ est efficace sur \vec{M} .

Dans le repère fixe du laboratoire, \vec{B}_{irr} est représenté dans le plan xy selon:

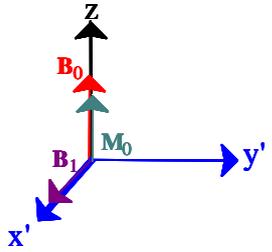


Décrire l'évolution de \vec{B}_{irr} dans un référentiel fixe (x,y,z) est fastidieux. Si nous imaginons le plan xy tournant autour de z à la fréquence ω , nous simplifions le problème. Ceci est le **référentiel tournant**.

Repère du laboratoire: (x,y,z)

Référentiel tournant autour de z: (x',y',z) à la vitesse angulaire $\vec{\omega}$.

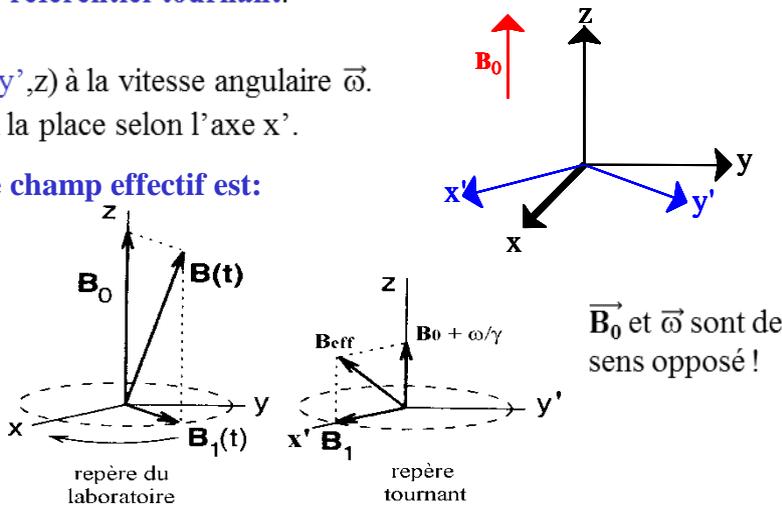
Dans le repère mobile, la composante $B_1 \cos(\omega t)$ est fixe; on la place selon l'axe x'.



Dans le référentiel tournant, le champ effectif est:

$$\vec{B}_{eff} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}$$

$$d'où \quad \vec{B}_{eff} = \vec{B}_1 + \frac{\vec{\omega} - \vec{\omega}_0}{\gamma}$$



Conclusion: pour rendre compte d'une expérience RMN, il est équivalent de se placer dans le référentiel tournant et faire l'approximation d'un champ magnétique associé à l'onde incidente constant dans ce référentiel.

▪ **Les équations de Bloch (équations du mouvement).**

Approximation: $\frac{d\vec{M}_z}{dt}$, $\frac{d\vec{M}_{x'}}{dt}$, $\frac{d\vec{M}_{y'}}{dt}$ sont la somme de deux contributions: a) effet de \vec{B}_{eff} sur \vec{M}
 b) effet de la relaxation sur \vec{M} .

$$a) \quad \frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{B}_{eff} \quad \vec{M} \begin{vmatrix} M_{x'} \\ M_{y'} \\ M_z \end{vmatrix} \quad \vec{B}_{eff} \begin{vmatrix} B_1 \\ 0 \\ \frac{\omega - \omega_0}{\gamma} \end{vmatrix}$$

Dans le référentiel tournant, le champ effectif, \vec{B}_{eff} n'a pas de composante en y'.

$$\frac{dM_{x'}}{dt} = (\omega - \omega_0)M_{y'}$$

$$\frac{dM_{y'}}{dt} = \gamma B_1 M_z - (\omega - \omega_0)M_{x'}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma B_1 M_{y'}$$

$$M_{\perp} = M_{x'} + iM_{y'}$$

$$\frac{dM_{\perp}}{dt} = i\gamma B_1 M_z - i(\omega - \omega_0)M_{\perp}$$

b) On entend par relaxation le retour de l'aimantation à l'équilibre thermique par interaction non radiative avec le milieu environnant. Le système de spins tend à revenir vers son état d'équilibre ($= \vec{M}_0$) via deux mécanismes de relaxation avec des cinétiques d'ordre 1:

- la récupération de l'aimantation $\vec{M}_{//}$ jusqu'à sa valeur d'équilibre: \vec{M}_0
- l'amortissement de l'aimantation transversale, \vec{M}_{\perp} .

Sont associées à ces deux mécanismes, deux constantes de vitesse différentes:

$$k_1 = \frac{1}{T_1}, \text{ noté } R_1 \quad (\text{relaxation longitudinale})$$

$$k_2 = \frac{1}{T_2}, \text{ noté } R_2 \quad (\text{relaxation transversale})$$

T_1 et T_2 sont les temps de relaxation.

Lorsque la relaxation seule opère:

$$\frac{dM_{x'}}{dt} = -\frac{1}{T_2}M_{x'}$$

$$\frac{dM_{y'}}{dt} = -\frac{1}{T_2}M_{y'}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{1}{T_1}(M_z - M_0)$$

Somme des contributions (a) + (b)

$$\frac{dM_{x'}}{dt} = (\omega - \omega_0)M_{y'} - \frac{M_{x'}}{T_2}$$

$$\frac{dM_{y'}}{dt} = \gamma B_1 M_z - (\omega - \omega_0)M_{x'} - \frac{M_{y'}}{T_2}$$

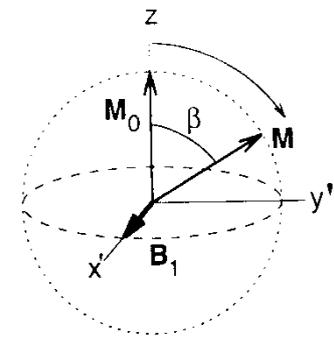
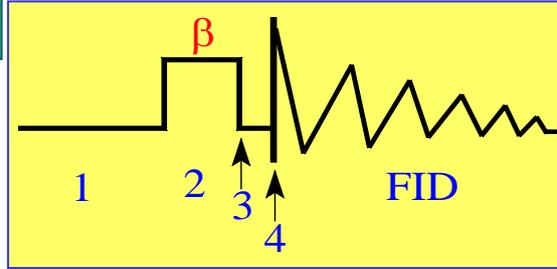
$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma B_1 M_{y'} - \frac{M_z - M_0}{T_1}$$

Equations de Bloch

$$\frac{dM_{\perp}}{dt} = i\gamma B_1 M_z - \left[\frac{1}{T_2} + i(\omega - \omega_0) \right] M_{\perp}$$

Une expérience de RMN

- 1: équilibre thermique
- 2: impulsion radiofréquence B_1 ($\beta = 90^\circ$)
- 3: coupure de B_1
- 4: détection du signal de résonance



La plus simple des expériences RMN consiste à appliquer une impulsion radiofréquence intense, de très courte durée (qqes μs) à l'échantillon au préalable à l'équilibre thermique. L'impulsion radio fréquence de $\pi/2$ (= rotation de \vec{M} autour de x') induit la précession de \vec{M} dans le plan $x'y'$. L'angle β avec lequel bascule l'aimantation nette dans le plan $x'y'$ est appelé **angle d'impulsion** (ou *flip angle*).

La coupure de B_1 marque le début du retour de \vec{M} vers sa position d'équilibre.

▪ **L'impulsion $\pi/2$.** Le temps d'impulsion (t_p) étant très petit, on peut négliger la relaxation: $T_1, T_2 \gg t_p$; d'où $\|\vec{M}\| = \|\vec{M}_0\| = \text{cte}$.

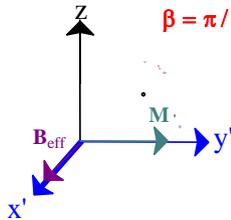
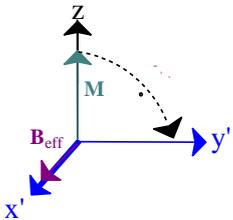
A la résonance: $\omega = \omega_0 \Rightarrow \vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B}_1$. \vec{M} précesse autour de \vec{B}_1 à la vitesse angulaire $|\omega_1| = \gamma B_1$.

L'angle β avec lequel bascule l'aimantation nette dans le plan $x'y'$ est proportionnel au temps d'application de \vec{B}_1 :

$$\beta = \gamma B_1 t_p = \pi/2 \Rightarrow t_p = \frac{\pi}{2\gamma B_1} = \frac{1}{4\gamma B_1} = \frac{B_0}{4\nu_0 B_1}$$

A.N. $t_p = 5 \mu\text{s}$, $\nu_0 = 2.10^8 \text{ Hz} \Rightarrow B_0/B_1 = 4000$

$\omega = \omega_0$
 $\beta = \pi/2$



$$\left. \begin{aligned} \frac{dM_{x'}}{dt} &= 0 \\ \frac{dM_{y'}}{dt} &= \gamma B_1 M_z \\ \frac{dM_z}{dt} &= -\gamma B_1 M_{y'} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} M &= M_{y'} + iM_z \\ \frac{dM}{dt} &= -i\gamma B_1 M \\ \text{d'où } M &= M_0 \sin(\gamma B_1 t) + iM_0 \cos(\gamma B_1 t) \end{aligned}$$

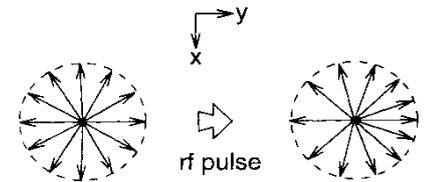
Expérimentalement, $\omega \neq \omega_0 \Rightarrow \vec{B}_{\text{eff}} \neq \vec{B}_1$. Le schéma précédent reste valable.

N.B. A la fin de l'impulsion, $\vec{M}_z = 0$; les deux états de spin sont également peuplés ($n^{1/2} = n^{-1/2} \Rightarrow$ saturation).
 $\vec{M}_{\perp} = \vec{M}_{y'} = \vec{M}_0 \neq 0$.

L'impulsion **brève** à $\pi/2$ de fréquence ν_0 est équivalente à une irradiation polychromatique ($\nu_0 \pm \Delta \nu$). Elle excite **simultanément tous les spins** de l'échantillon qqe soit leur fréquence de résonance (déplacement chimique, cf. spectre de l'éthanol).

Une autre particularité de l'impulsion est la mise en **cohérence partielle** des spins. C'est à dire l'introduction d'un certain phasage des spins.

$$\vec{B}_{\text{eff}} = \frac{\vec{\omega} - \vec{\omega}_0}{\gamma}$$



• **Le retour de \vec{M} à l'équilibre thermique.** On coupe \vec{B}_1 ; d'où $\vec{B}_{\text{eff}} = (\vec{\omega} - \vec{\omega}_0) / \gamma$.

\vec{M} précesse autour de z à la vitesse angulaire $(\omega - \omega_0)$ et $(\omega - \omega_0) \ll \gamma B_0$.

Les deux mécanismes de relaxation opèrent simultanément: • $\|\vec{M}_{\perp}\|$: $M_0 \rightarrow 0$ avec la constante de vitesse $1/T_2$.

• $\|\vec{M}_z\|$: $0 \rightarrow M_0$ avec la constante de vitesse $1/T_1$.

$$\frac{dM_{x'}}{dt} = (\omega - \omega_0)M_{y'} - \frac{M_{x'}}{T_2}$$

$$\frac{dM_{y'}}{dt} = -(\omega - \omega_0)M_{x'} - \frac{M_{y'}}{T_2}$$

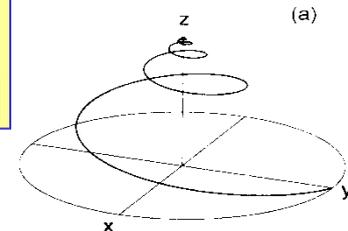
$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1}$$

$$M_{\perp} = M_{x'} + iM_{y'}$$

$$\frac{dM_{\perp}}{dt} = -i(\omega - \omega_0)M_{\perp} - \frac{M_{\perp}}{T_2}$$

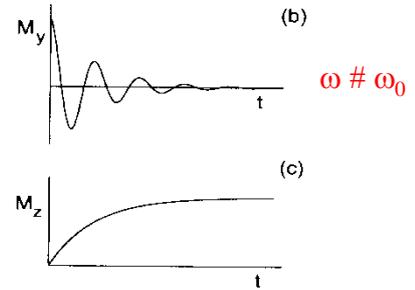
$$d'où \quad M_{\perp} = M_0 e^{-t/T_2} [\sin(\omega - \omega_0)t + i \cos(\omega - \omega_0)t]$$

$$et \quad M_z = M_0 \left(1 - e^{-t/T_1} \right)$$



L'aimantation transversale (\vec{M}_\perp) oscillante amortie est détectée par une bobine réceptrice placée selon l'axe y' . Ce signal appelé **FID** (Free Induction Decay) correspond à une réponse sinusoïdale amortie en fonction du temps. Il est proportionnel, après un réglage de phase, à $M_{y'}$. Il contient les informations de précession des divers types de spins (à différents déplacements chimiques) ainsi que leur amplitude.

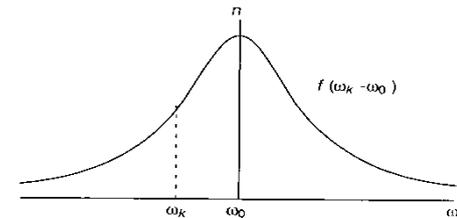
N.B. Pour deux types de protons inéquivalents A et X, on a $\omega_0(A)$ et $\omega_0(X)$ fréquences de résonance de A et X, voisines. Le signal détecté est la somme de 2 sinusoïdes amorties de pulsations différentes: $\omega - \omega_0(A)$ et $\omega - \omega_0(X)$.



➤ Le spectre RMN résulte de la transformée de Fourier du FID

L'étape finale consiste à "transcrire" les informations contenues dans le FID en spectre avec des raies caractérisées par leur fréquence et leur intensité. L'intensité d'une raie est proportionnelle à M_0 . La largeur de raie est inversement proportionnelle au temps de relaxation spin-spin T_2 . Soit un ensemble de N noyaux équivalents, la fréquence de résonance de ce groupe n'est pas unique, mais correspond à une distribution de fréquences autour de leur fréquence de Larmor ω_0 selon la figure ci-contre:

N.B. Une relaxation spin-spin lente (càd une perte de cohérence de phase inefficace) conduit à une raie très fine.

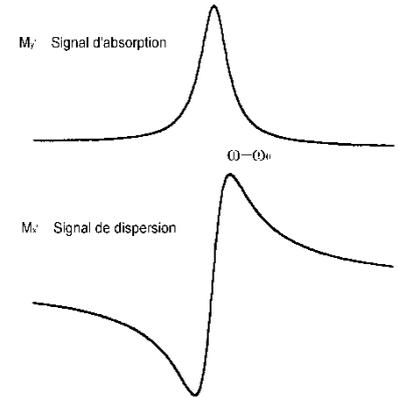


Pratiquement, les informations du FID, c'ad $M_{y'}(t)$ sont traitées mathématiquement par une transformée de Fourier de telle sorte que les données en fonction du temps et les données en fonction de la fréquence sont corrélées selon:

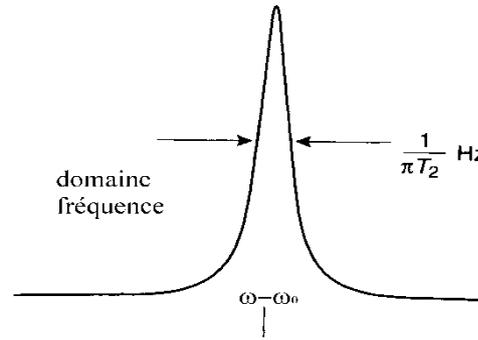
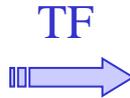
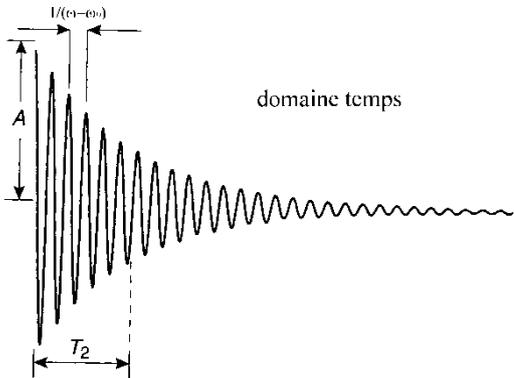
$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt = \int_{-\infty}^{\infty} M_{y'}(t) e^{-i\omega t} dt = \int_{-\infty}^{\infty} M_{y'}(t) [\cos(\omega t) - i \sin(\omega t)] dt$$



Cette transformée de Fourier complexe génère deux composantes: une composante réelle et une composante imaginaire. Le spectre RMN ne présente que la partie réelle.



En résumé.



$$\Delta \nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2}$$

Organigramme d'un spectromètre à transformée de Fourier

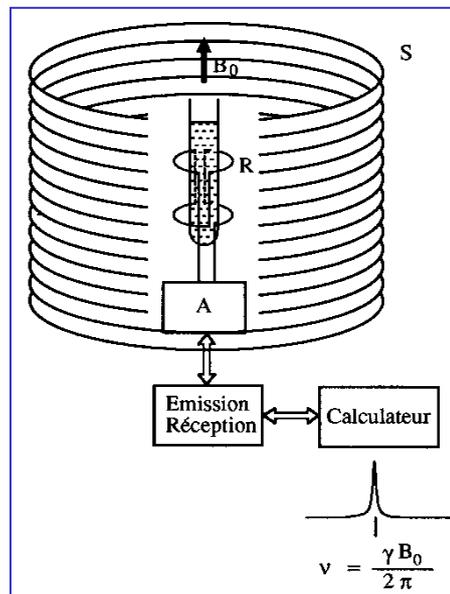
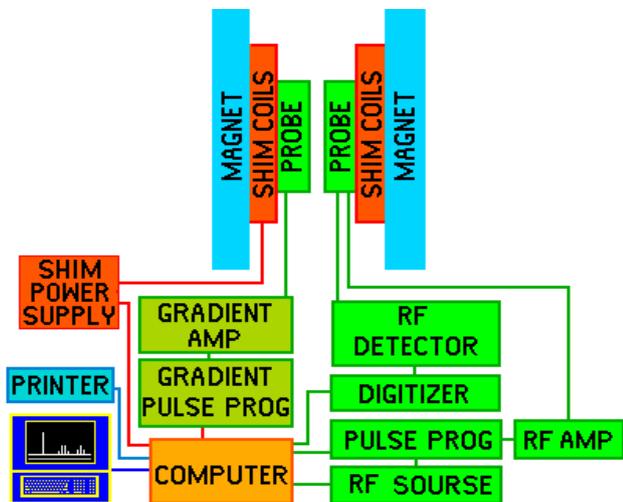


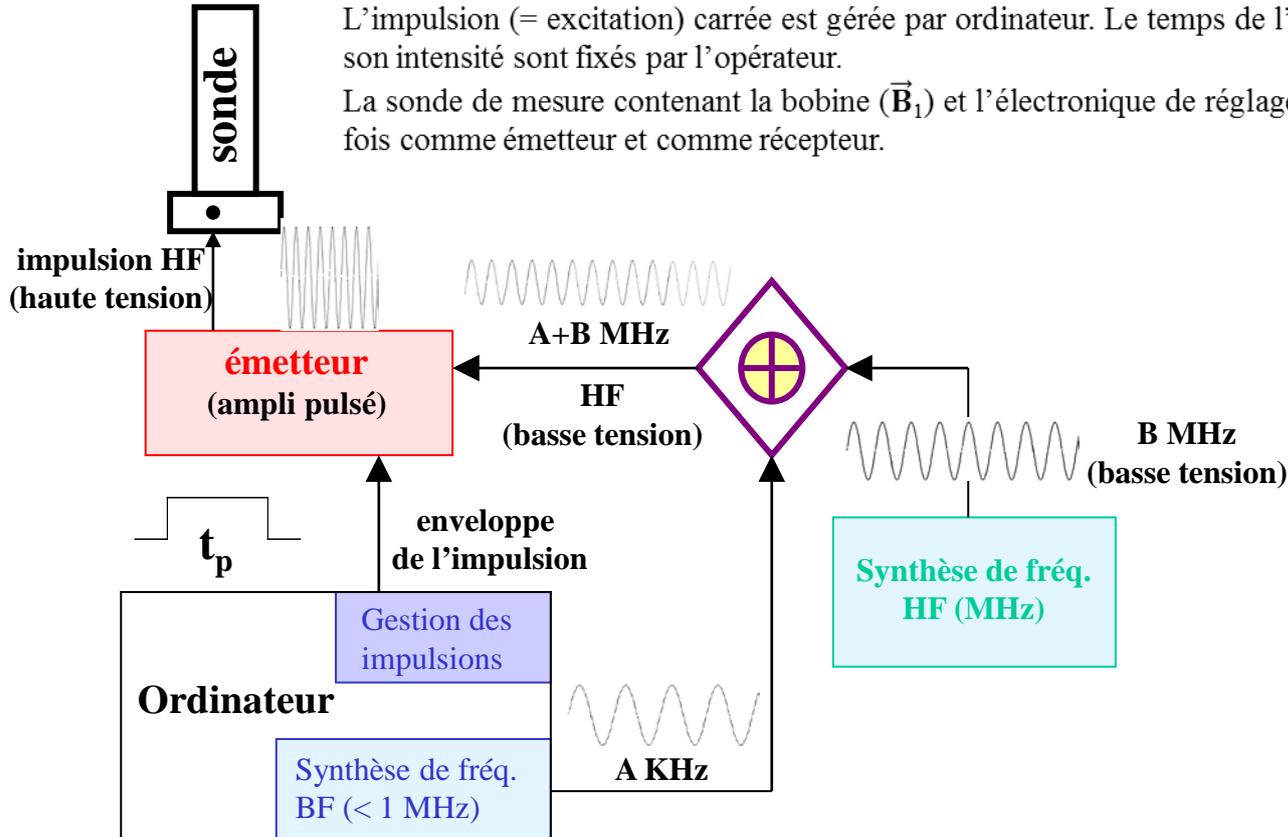
Schéma montrant la position de l'échantillon soumis à B_0 et B_1 .

■ L'émission

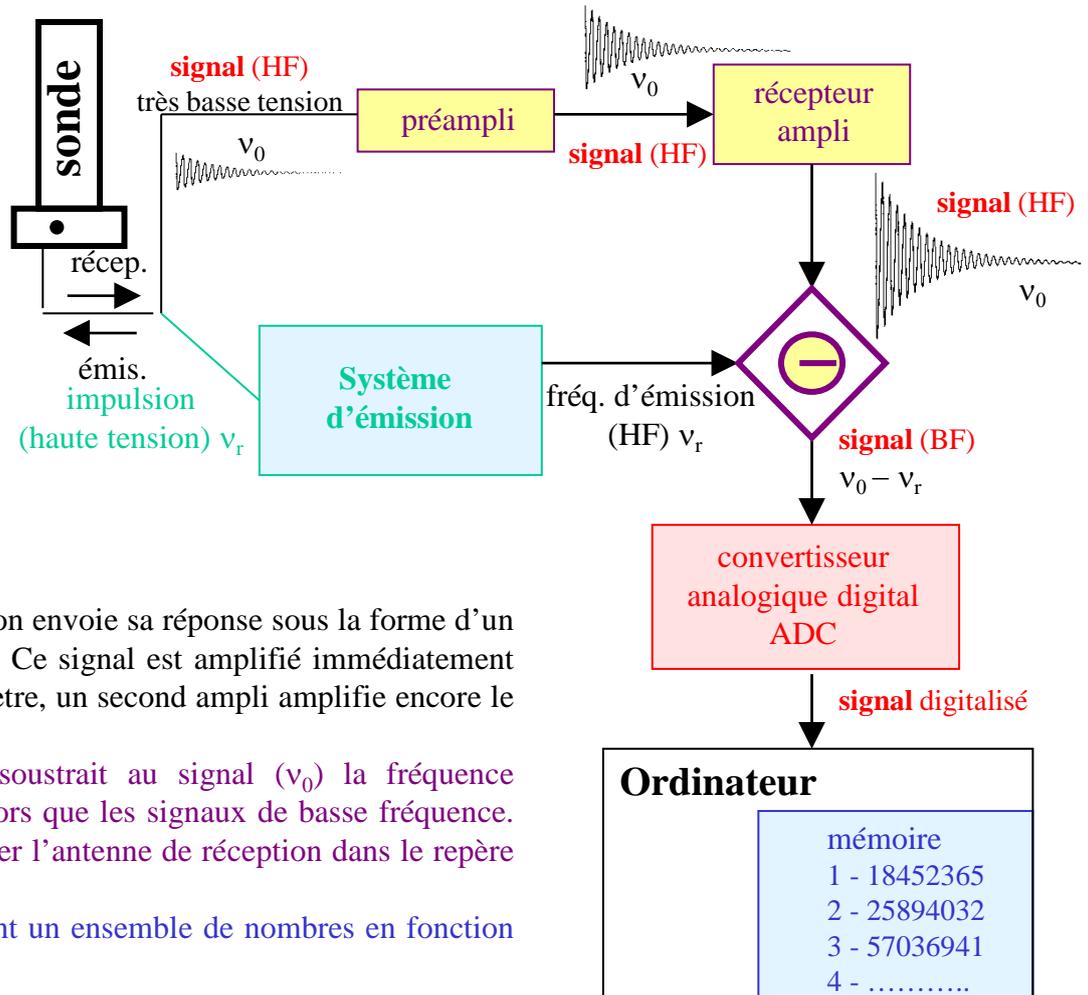
L'onde d'irradiation, nécessaire à exciter les fréquences de la gamme $\Delta\nu$, est générée par deux synthétiseurs: un premier qui délivre la fréquence de base (MHz) et un second qui délivre une onde de basse fréquence (kHz) réglable. Elle passe ensuite dans un amplificateur qui génère un signal de haute tension (300 V).

L'impulsion (= excitation) portée est gérée par ordinateur. Le temps de l'impulsion (t_p) et son intensité sont fixés par l'opérateur.

La sonde de mesure contenant la bobine (\vec{B}_1) et l'électronique de réglage est utilisée à la fois comme émetteur et comme récepteur.



La réception



Après l'excitation, l'échantillon envoie sa réponse sous la forme d'un signal de très faible intensité. Ce signal est amplifié immédiatement (préampli). Dans le spectromètre, un second ampli amplifie encore le signal.

Avant la digitalisation, on soustrait au signal (v_0) la fréquence d'émission (v_r). Il ne reste alors que les signaux de basse fréquence. Cette opération revient à placer l'antenne de réception dans le repère tournant.

Après digitalisation, on obtient un ensemble de nombres en fonction du temps.