

La résonance magnétique nucléaire (RMN)

Principe et applications

C.J. Ducauze et D.N. Rutledge

Ch. 1 : Concepts de base en RMN

C.J. Ducauze et D.N. Rutledge

Ch. 2 : Spectrométrie RMN

C.J. Ducauze et D.N. Rutledge

Ch. 3 : Etude et calcul de quelques spectres de RMN

C.J. Ducauze, D.N. Rutledge et H. This

CHAPITRE 1

CONCEPTS DE BASE EN RMN :

Modèle théorique proposé pour l'interprétation du phénomène de résonance magnétique nucléaire

1 – PROPRIETES CINETIQUES DU NOYAU DE L'ATOME

Comme indiqué sur la **figure1**, on peut, en première approximation, assimiler le noyau de tout atome à une particule sphérique tournant autour d'un axe, mouvement auquel on associe un moment cinétique de rotation, dit « de spin », représenté par un vecteur \vec{I} .

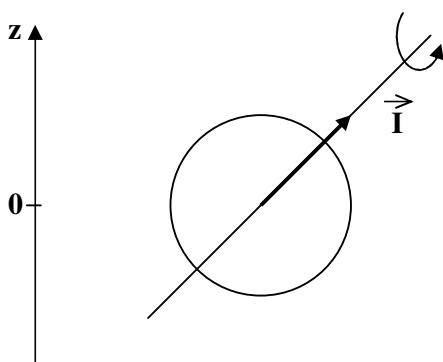


FIGURE 1 : Représentation du moment de spin \vec{I}
(En supposant que le mouvement de spin a lieu dans le sens trigonométrique, le moment cinétique de spin est dirigé dans le sens positif)

Pour introduire la quantification des niveaux d'énergie d'un noyau, lorsqu'il est placé dans un champ magnétique intense, – et pour expliquer ainsi la discontinuité des spectres enregistrés – on est amené à admettre que le modèle de la mécanique quantique est aujourd'hui le mieux adapté : c'est lui qui rend le mieux compte du mouvement de spin des noyaux. De façon générale, c'est le meilleur modèle actuellement proposé pour décrire un mouvement qui s'effectue dans un espace de petites dimensions, de l'ordre de grandeur du volume d'un atome.

Ce modèle consiste à associer une onde au mouvement qu'on étudie : à cette fin, on introduit une fonction d'onde – ici, la fonction de spin – qui permet de retrouver, au moyen d'opérateurs convenablement choisis, les grandeurs physiques caractéristiques du mouvement, par exemple le moment cinétique de rotation (ou moment cinétique de spin) \vec{I} . Avec ce modèle, lorsqu'on pose – c'est un principe fondamental de la physique – qu'il y a

conservation des moments cinétiques, on ne peut déterminer à la fois que le module du moment \vec{I} et sa projection sur un axe, cet axe étant arbitrairement choisi dans l'espace. De surcroît, cette projection ne peut prendre que certaines valeurs particulières : si Oz désigne l'axe choisi, la projection \vec{I}_z sur cet axe ne pourra prendre que les $(2I + 1)$ valeurs: $-I\hbar, (-I+1)\hbar, \dots, (I-1)\hbar, I\hbar$, où I est le nombre quantique de spin et $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,054.10^{-34} \text{ J.s.rad}^{-1}$, la constante de Planck réduite. Selon la nature du noyau – c'est-à-dire suivant son nombre de masse A et son numéro atomique Z –, le nombre quantique de spin I peut prendre, comme indiqué dans le **tableau 1**, une valeur nulle – c'est le cas de $^{12}_6\text{C}$ –, une valeur entière – par exemple 1 pour le deutérium – ou une valeur demi-entière – par exemple $\frac{1}{2}$ pour des noyaux qui intéressent le chimiste organicien ou le biologiste, tels que ^1_1H , $^{13}_6\text{C}$, $^{31}_{15}\text{P}$ ou $^{15}_7\text{N}$ –.

Tableau 1 : Nombres quantiques de spin I de différents noyaux

A	impair	pair	pair
Z	pair-impair	impair	pair
I	demi-entier	entier	nul
Exemples	$I = \frac{1}{2} \left\{ \begin{array}{l} ^1_1\text{H} \quad ^{19}_9\text{F} \quad ^{31}_{15}\text{P} \\ ^{13}_6\text{C} \quad \quad ^{15}_7\text{N} \end{array} \right.$ $I = \frac{3}{2} \left\{ \begin{array}{l} ^7_3\text{Li} \quad ^{35}_{17}\text{Cl} \end{array} \right.$ $I = \frac{5}{2} \left\{ \begin{array}{l} ^{17}_8\text{O} \end{array} \right.$	$I = 1 \left\{ \begin{array}{l} ^2_1\text{H} \quad ^{14}_7\text{N} \end{array} \right.$ $I = 2 \left\{ \begin{array}{l} ^{36}_{17}\text{Cl} \end{array} \right.$ $I = 3 \left\{ \begin{array}{l} ^{10}_5\text{B} \end{array} \right.$	$I = 0 \left\{ \begin{array}{l} ^{12}_6\text{C} \end{array} \right.$ <p>(Donc : pas de RMN du carbone 12 dont l'abondance naturelle est d'environ 99 % ; le carbone n'interférera pas en RMN du proton)</p>

A = nombre de masse = nombre de nucléons (protons + neutrons)

Z = numéro atomique = nombre de protons

2 – PROPRIETES MAGNETIQUES DU NOYAU DE L'ATOME

Le noyau est chargé, puisqu'il comporte A nucléons : Z protons portant chacun une charge positive élémentaire et N neutrons électriquement neutres qui ont chacun une masse à peu près égale à celle du proton¹.

En admettant que la charge positive Z d'un noyau est uniformément répartie sur celui-ci, on peut penser qu'au mouvement de spin de ce noyau est associé un ensemble de lignes de courant circulaires se situant à sa surface, dans des plans orthogonaux à l'axe du mouvement de spin. Comme indiqué sur la **figure 2**, on est ainsi conduit à associer au moment cinétique de spin \vec{I} un moment magnétique de spin $\vec{\mu}$ qui lui est colinéaire et proportionnel, soit : $\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$.

Le rapport de proportionnalité γ est nommé rapport gyromagnétique.

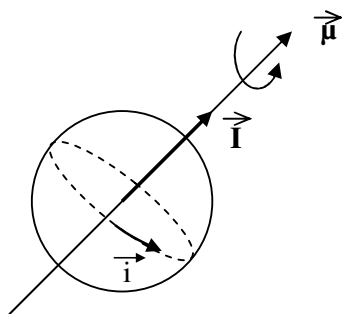


FIGURE 2 : Représentation du moment magnétique d'un noyau
(Ici, on a supposé : $\gamma > 0$)

A ce jour, la meilleure interprétation des faits observés stipule que le rapport γ dépend essentiellement du noyau auquel on s'intéresse, c'est-à-dire à la fois de son numéro atomique et de son nombre de masse : le **tableau 2** présente les valeurs caractéristiques de quelques noyaux particulièrement intéressants en RMN.

¹ Le numéro atomique Z définit l'élément ; le nombre de masse $A = Z+N$ définit un isotope de l'élément Z .

Tableau 2 : Caractéristiques nucléaires des principaux isotopes stables ayant un nombre quantique de spin non nul

Noyau	Nombre quantique de spin	Abondance naturelle (%)	$\gamma^{(*)}$ (x 10 ⁸ rad.s ⁻¹ T ⁻¹)
${}^1_1\text{H}$	1/2	99,99	2,675
${}^2_1\text{H}$	1	0,016	0,411
${}^7_3\text{Li}$	3/2	92,57	1,040
${}^{10}_5\text{B}$	3	19,58	0,287
${}^{13}_6\text{C}$	1/2	1,108	0,673
${}^{14}_7\text{N}$	1	99,63	0,193
${}^{15}_7\text{N}$	1/2	0,37	-0,271
${}^{17}_8\text{O}$	5/2	0,037	-0,363
${}^{19}_9\text{F}$	1/2	100,0	2,517
${}^{31}_{15}\text{P}$	1/2	100,0	1,083

(*) Le calcul du rapport gyromagnétique γ est habituellement fait comme ici, en écrivant la condition de résonance : $\omega_0 = \gamma H_0$, c'est-à-dire en prenant le champ magnétique appliqué ; γ s'exprime alors en rad.s⁻¹.T⁻¹. Mais cette valeur de γ doit être divisée par la perméabilité magnétique du vide $\mu_0 = 4\pi.10^{-7}$ H.m⁻¹, lorsqu'on utilise l'induction magnétique B_0 pour écrire la condition de résonance, γ s'exprimant donc alors en rad.m.s⁻¹.H⁻¹.T⁻¹.

Insistons : c'est pour interpréter des faits expérimentaux – par exemple, les fréquences de résonance très différentes d'un type de noyau à l'autre pour un même champ magnétique appliqué ou, par exemple encore, l'intensité du signal dépend de la nature du noyau observé – que cette notion de rapport gyromagnétique a été introduite et qu'ont été déterminées les valeurs de γ .

Pour interpréter les faits expérimentaux, on a également dû admettre que γ prend en général des valeurs positives : $\vec{\mu}$ a alors le même sens que \vec{I} , comme représenté sur la figure 2. Toutefois, γ peut être aussi négatif et, dans ce cas, pour $^{15}_7\text{N}$ et $^{17}_8\text{O}$ par exemple, $\vec{\mu}$ a un sens opposé à celui de \vec{I} .

3 – DESCRIPTION D’UNE POPULATION DE NOYAUX PLONGES DANS UN CHAMP MAGNETIQUE

Supposons qu’on applique un champ magnétique \vec{H}_0 à un noyau se trouvant dans le vide: il se trouve ainsi soumis à une induction magnétique $\vec{B}_0 = \mu_0 \vec{H}_0$, où $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{H.m}^{-1}$ représente la perméabilité magnétique du vide. On doit alors admettre l’existence d’un paramagnétisme nucléaire, c’est à dire qu’une aimantation due aux noyaux apparaît dans la même direction et dans le même sens que \vec{B}_0 . Pour tenter d’expliquer le phénomène de RMN, on va élaborer un modèle à travers deux approches successives, tout d’abord énergétique puis cinétique.

3-1- Point de vue énergétique

Le noyau étant soumis à un champ magnétique d’induction \vec{B}_0 , on considère, comme on le fait en physique classique, qu’il y a interaction entre ce champ et le moment magnétique $\vec{\mu}$ du noyau; cette interaction est caractérisée par une énergie de couplage E égale au produit scalaire $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$.

En choisissant un axe Oz de même direction que \vec{B}_0 mais de sens opposé, on est amené à admettre, pour interpréter les faits expérimentaux, que la projection \bar{I}_z de \vec{I} sur cet axe, direction qui vient d’être privilégiée dans l’espace, ne peut prendre que $(2I + 1)$ valeurs. Il en est bien sûr de même de la projection $\bar{\mu}_z$ de $\vec{\mu}$ sur Oz : en effet, $\bar{\mu}_z = \gamma \bar{I}_z$. En conséquence, l’énergie $E = -\gamma \bar{I}_z \cdot \vec{B}_0$ ne peut également prendre que $(2I + 1)$ valeurs. Le fait d’avoir privilégié une direction de l’espace en imposant le champ \vec{H}_0 a levé la dégénérescence en énergie des différents états de spin : avec la convention choisie, cette énergie est positive si \bar{I}_z est positif, c’est-à-dire si \vec{I} se projette dans le même sens que Oz, ou encore dans le sens opposé à \vec{B}_0 . La **figure 3** présente diverses situations suivant la valeur du nombre quantique

de spin I . Observons que, quand $I = 0$, l'interaction est nulle et tous les noyaux se trouvent donc sur un même niveau d'énergie ; c'est ainsi qu'on explique le fait que le noyau $^{12}_6\text{C}$ ne donne pas de signal de résonance.

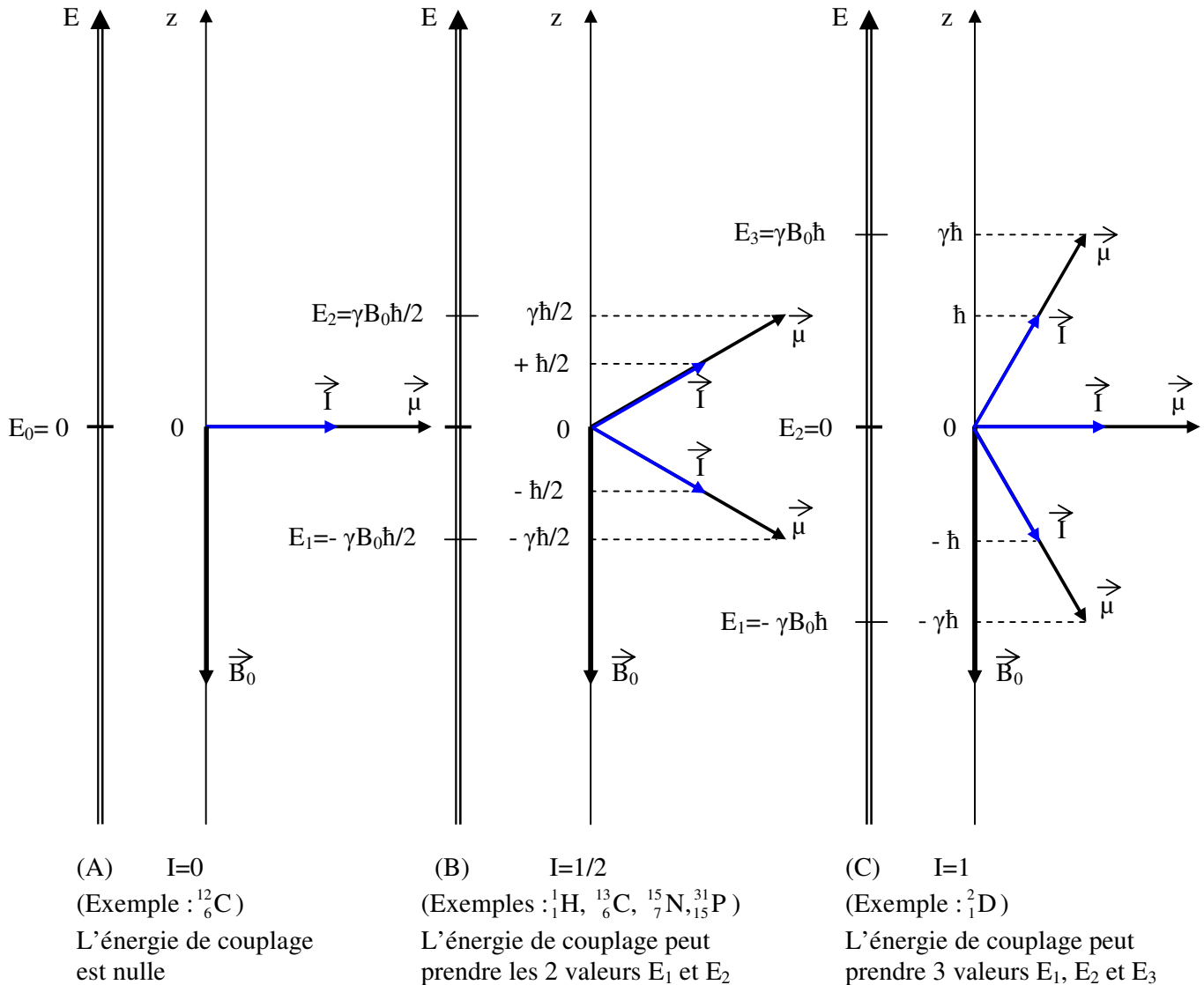


FIGURE 3 : Description de différents moments cinétiques de spin soumis à une induction magnétique \vec{B}_0

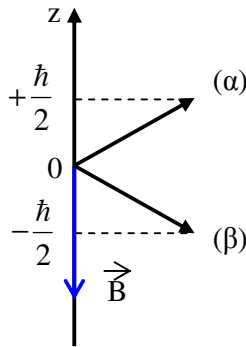
En revanche, dans le cas simple et le plus fréquent où $I = +\frac{1}{2}$ – c'est en effet le cas du proton

mais aussi de $^{13}_6\text{C}$, $^{31}_{15}\text{P}$ et $^{15}_7\text{N}$ – les noyaux peuvent alors avoir les 2 énergies $E_\beta = -\frac{\gamma\mathcal{B}_0\hbar}{2}$

et $E_\alpha = +\frac{\gamma\mathcal{B}_0\hbar}{2}$; nous nous placerons dans ce cas pour la suite de notre étude. Un noyau peut

alors passer du niveau E_β au niveau E_α en absorbant une énergie $\Delta E = \gamma B_0 \hbar$. C'est cette énergie qu'il faudra fournir au système pour obtenir le phénomène de résonance.

Quelle est la proportion de noyaux se trouvant sur chacun des 2 niveaux d'énergie ? Initialement, à l'équilibre, leur répartition se fait selon la statistique de Maxwell-Boltzmann : $\frac{N_\alpha^0}{N_\beta^0} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$, où N_α^0 et N_β^0 représentent respectivement le nombre de noyaux qui se trouvent à l'équilibre dans l'état de spin α ou β et sachant, comme indiqué sur le schéma ci-contre, que la fonction d'onde α ou β correspond respectivement à $\bar{I}_z = +\frac{\hbar}{2}$ ou $\bar{I}_z = -\frac{\hbar}{2}$; T est la température de l'échantillon exprimée en kelvins et k la constante de Boltzmann².



Si N est le nombre total des noyaux soumis à \vec{B}_0 , on peut écrire : $N_\alpha^0 = N P_\alpha^0$ et $N_\beta^0 = N P_\beta^0$, P_α^0 et P_β^0 représentant respectivement les probabilités de présence à l'équilibre d'une particule dans l'état α ou β . Il s'ensuit : $\frac{N P_\alpha^0}{N P_\beta^0} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{\gamma B_0 \hbar}{kT}}$ et l'on peut calculer $\frac{\gamma B_0 \hbar}{kT}$, par exemple pour des protons plongés dans un champ magnétique de 2,35 T à 300 K. Le rapport gyromagnétique γ_H étant habituellement exprimé en $\text{rad.s}^{-1}.\text{T}^{-1}$ comme dans le tableau 2 (voir remarque sur ce même tableau), le calcul sera donc fait en utilisant ici \vec{H}_0 et

² $k = \frac{R}{N} = 1,38062 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ [$R = 8,316 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits et

$N = 6,022 \cdot 10^{23}$, le nombre d'Avogadro. On se souviendra ici en effet que dans la théorie cinétique des gaz parfaits, l'une des hypothèses est que les particules obéissent à la statistique de Maxwell-Boltzmann]

non \vec{B}_0 , soit : $\frac{\gamma_H H_0 \hbar}{kT} = \frac{2,675 \cdot 10^8 \times 2,35 \times 1,054 \cdot 10^{-34}}{1,381 \cdot 10^{-23} \times 300} \cong 1,6 \cdot 10^{-5}$. Ce nombre étant petit, on

pose $\varepsilon = \frac{1}{2} \frac{\gamma B \hbar}{kT}$ et un développement limité au premier ordre conduit à :

$$\frac{N P_\alpha^0}{N P_\beta^0} = \frac{P_\alpha^0}{P_\beta^0} = e^{-2\varepsilon} \cong 1 - 2\varepsilon \quad . \text{ Comme } P_\alpha^0 + P_\beta^0 = 1, \text{ on a : } \frac{1 - P_\beta^0}{P_\beta^0} = 1 - 2\varepsilon ,$$

d'où l'on déduit : $\frac{1}{P_\beta^0} = 2(1 - \varepsilon)$.

Il en résulte que : $P_\beta^0 = \frac{1}{2}(1 + \varepsilon)$ et $P_\alpha^0 = \frac{1}{2}(1 - \varepsilon)$.

D'où : $P_\beta^0 - P_\alpha^0 = \varepsilon$ et $\Delta N^0 = N(P_\beta^0 - P_\alpha^0) = N\varepsilon$, ce qui entraîne : $\frac{\Delta N^0}{N} = \varepsilon \cong 0,8 \cdot 10^{-5}$.

Ainsi, pour une population de 10^6 noyaux, il y a 8 noyaux de plus dans l'état β que dans l'état α . Cet excès de noyaux est certes très faible mais il suffit pour créer, à l'équilibre, une aimantation macroscopique \vec{M}_0 selon l'axe Oz, dirigée dans le même sens que \vec{H}_0 et proportionnelle à l'intensité de ce champ, soit : $\vec{M}_0 = \chi_N \vec{H}_0$, où χ_N – grandeur sans dimension – représente la susceptibilité magnétique de l'échantillon constitué par l'ensemble des noyaux. Chaque noyau de cette population se trouve alors soumis à une induction magnétique $\vec{B} = \mu_0(\vec{H}_0 + \chi_N \vec{H}_0) = \mu \vec{H}_0$, la perméabilité magnétique de l'échantillon étant $\mu = \mu_0(1 + \chi_N)$. Vu le très faible excès de noyaux dans l'état β , le paramagnétisme nucléaire que traduit \vec{M}_0 est aussi très faible : χ_N est de l'ordre de 10^{-10} .

En réalité, les noyaux qu'on cherche à observer appartiennent à des molécules et sont donc noyés dans le nuage électronique formé par l'ensemble des orbitales moléculaires. Soumises à une induction magnétique \vec{B}_0 , ces orbitales – auxquelles on associe des courants électroniques, assimilées à des boucles de courant – s'orientent de façon à créer une aimantation $\vec{M}'_0 = \chi_e \vec{H}_0$ dans le sens opposé à \vec{B}_0 .

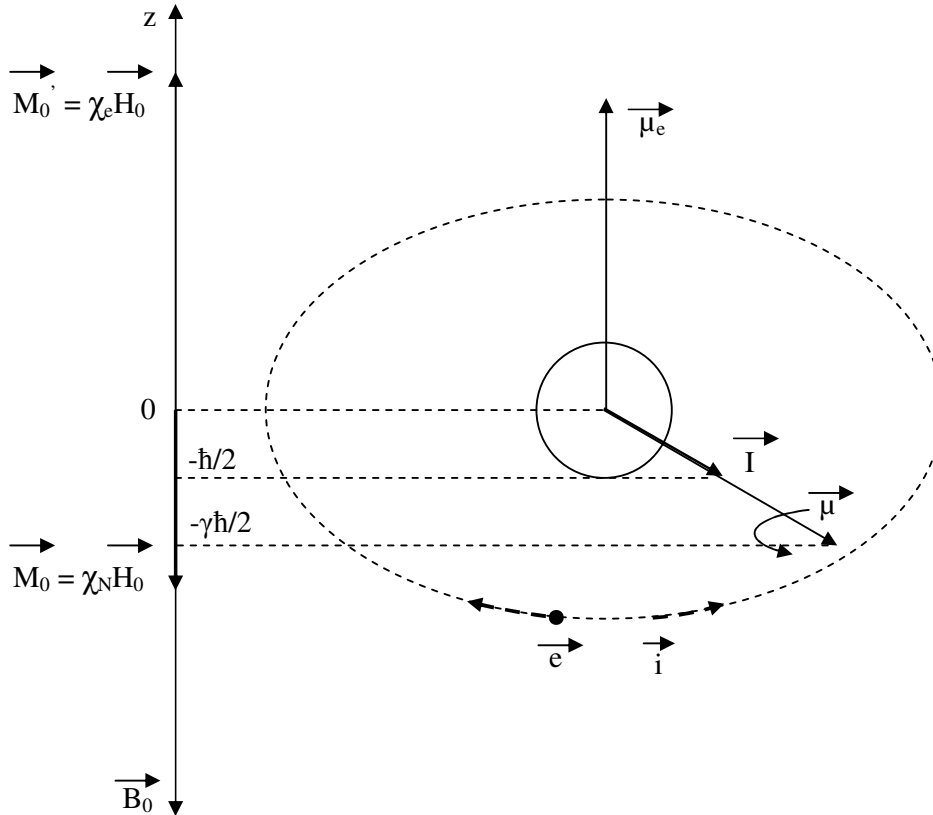


FIGURE 4 : Paramagnétisme nucléaire ($\vec{M}_0 = \chi_N \vec{H}_0$) et diamagnétisme électronique ($\vec{M}_0' = \chi_e \vec{H}_0$) $\chi_e \gg \chi_N$

Plongés dans un champ d'induction magnétique $\vec{B}_0 = \mu_0 \vec{H}_0$, les noyaux créent une aimantation macroscopique $\vec{M}_0 = \chi_N \vec{H}_0$. Ce paramagnétisme nucléaire va être masqué par un diamagnétisme électronique $\vec{M}_0' = \chi_e \vec{H}_0$ beaucoup plus intense ($\chi_e \approx -10^5 \chi_N$)

En effet, sous l'effet de l'induction magnétique \vec{B}_0 les orbitales électroniques vont s'orienter pour donner, dans un plan orthogonal à Oz, un courant \vec{i} auquel on peut associer un moment magnétique $\vec{\mu}_e$ de sens opposé à \vec{B}_0 ; à la somme de ces différents moments correspond l'aimantation \vec{M}_0'

Ce diamagnétisme électronique est, comme le montre la **figure 4**, beaucoup plus intense que le paramagnétisme nucléaire, puisque la valeur de χ_e est environ 10^5 fois supérieure à celle de χ_N . Le diamagnétisme électronique masque donc le paramagnétisme nucléaire, alors que l'on souhaiterait justement mesurer l'aimantation \vec{M}_0 directement liée à chaque catégorie de

noyaux et caractériser ainsi leur environnement électronique en vue, soit de déterminer la structure d'une molécule – c'est souvent le cas –, soit de connaître la mobilité des protons dans un milieu donné. De ce fait, on ne pourra observer \vec{M}_0 que dans une direction perpendiculaire à Oz, en faisant « basculer » cette aimantation vers le plan xOy orthogonal à Oz. Pour y parvenir, il suffit de fournir à l'ensemble des noyaux – par exemple, l'ensemble des protons placés dans un champ magnétique \vec{H}_0 – une énergie $E = \Delta E = \gamma_H \hbar B_0$ au moyen d'une onde électromagnétique de fréquence ν_0 telle que $E = h \nu_0$, soit $h \nu_0 = \gamma_H \hbar B_0$ et, en simplifiant, $\nu_0 = \gamma_H B_0$ ($\gamma_H = \frac{\gamma_H}{2\pi}$). On calcule – sous réserve de la remarque faite précédemment sur les unités utilisées pour exprimer γ_H dans le tableau 2 – que, lorsqu'on

applique un champ de 2,35 T : $\nu_0 = \frac{2,675 \cdot 10^8 \times 2,35}{2\pi} = 10^8 \text{ Hz} = 100 \text{ MHz}$; c'est le domaine

des radiofréquences.

C'est à partir de cette observation qu'on a été amené à admettre que les protons ne pouvaient se répartir que sur deux niveaux d'énergie quantifiés et absorber une énergie fournie dans le domaine des radiofréquences, en même temps qu'apparaissait, dans un plan orthogonal au champ magnétique appliqué, un signal se trouvant dans ce même domaine de fréquences.

On notera ici qu'au noyau $^{13}_6\text{C}$ par exemple correspond un signal à la radiofréquence $\nu_0 \cong 25,17 \text{ MHz}$ qui est proportionnelle au rapport gyromagnétique, d'où l'on déduit : $\gamma_{^{13}\text{C}} = 0,673 \cdot 10^8 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$ (voir tableau 2).

Dans le modèle qui a été élaboré, l'absorption d'énergie est attribuée au fait qu'un certain nombre de noyaux passent de l'état de spin β à l'état de spin α , ce qui se traduit par une diminution de l'aimantation \vec{M}_0 selon Oz et par l'apparition d'une aimantation dans le plan xOy. Pour l'observer dans de bonnes conditions, on fait appel à une méthode dynamique et, pour donner la meilleure interprétation possible du signal enregistré, on s'appuie sur l'apparition d'un phénomène de résonance : la résonance magnétique nucléaire.

En vue d'élaborer un modèle explicatif de ce phénomène, on va tout d'abord présenter, comme déjà annoncé, la description, d'un point de vue cinétique, d'un ensemble de noyaux ayant un nombre quantique de spin $I = \frac{1}{2}$ soumis, dans le vide, à une induction magnétique \vec{B}_0 .

3-2- Point de vue cinétique

On considère que les noyaux animés de leur mouvement de spin, auxquels on a associé le moment magnétique $\vec{\mu}$, se comportent comme des gyroscopes lorsqu'ils sont soumis à l'induction magnétique \vec{B}_0 , à la manière d'une toupie en mouvement dans le champ de pesanteur terrestre \vec{g} . C'est ce mouvement que décrit la **figure 5** : on le désigne sous le nom de mouvement de précession de Larmor.

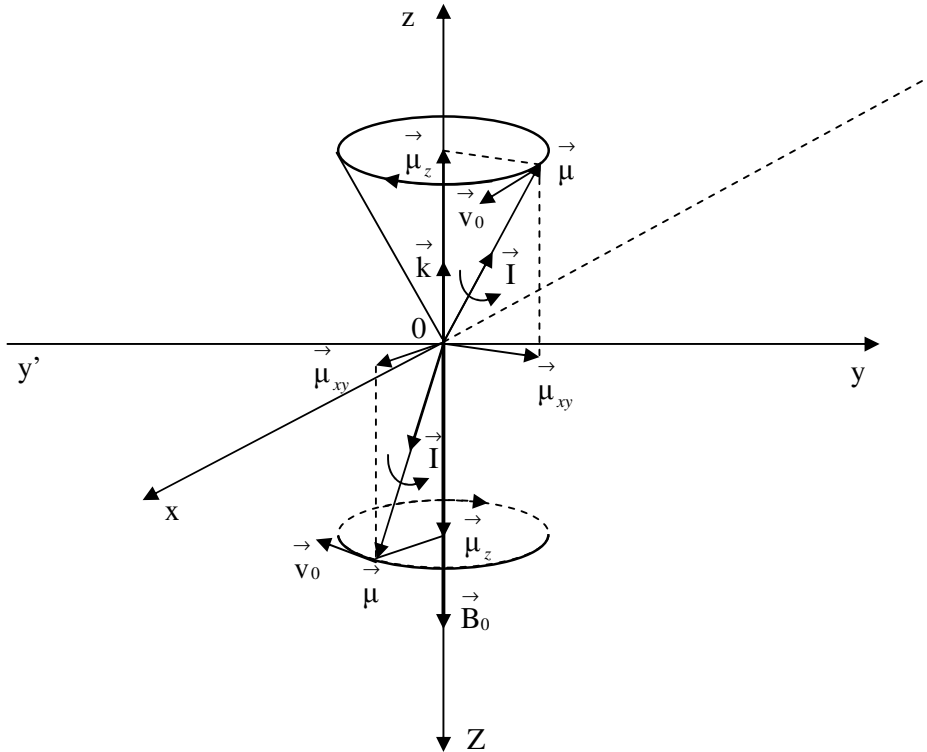


FIGURE 5 : Mouvement de précession de Larmor des moments magnétiques nucléaires

Il est facile d'expliquer ce mouvement par une loi de mécanique classique : on associe à \vec{I} un vecteur vitesse \vec{v}_0 qui est équipollent au moment du couple appliqué, soit : $\vec{v}_0 = \frac{d\vec{I}}{dt} = \vec{\mu} \wedge \vec{B}_0$

et, par conséquent : $\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma(\vec{\mu} \wedge \vec{B}_0)$.

Il résulte de cette dernière équation, en effectuant une projection sur l'axe Oz et sur le plan

xOy que : $\frac{d\vec{\mu}_z}{dt} = 0$ et $\frac{d\vec{\mu}_{xy}}{dt} = \gamma B_0(\vec{\mu}_{xy} \wedge \vec{k})$,

si \vec{k} désigne le vecteur unité de l'axe Oz, ce qui indique qu'on a bien affaire à un mouvement de rotation de $\vec{\mu}_{xy}$ autour de Oz avec une pulsation également nommée vitesse angulaire $\vec{\omega}_0 = \gamma \vec{B}_0$; ω_0 s'exprime en rad.s^{-1} et $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ si ν_0 est la fréquence exprimée en s^{-1} (Hz). La fréquence ν_0 associée au mouvement de précession de Larmor est donc telle que : $2\pi\nu_0 = \gamma B_0$, soit : $\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$. Elle est donc identique à celle de l'onde électromagnétique dont l'énergie peut être absorbée par les noyaux ; elle se situe dans le domaine des radiofréquences.

4 – INTERACTIONS ENTRE NOYAUX ET RAYONNEMENT ELECTROMAGNETIQUE

L'énergie d'une onde de radiofréquence ν_0 peut être absorbée par des noyaux soumis à une induction magnétique \vec{B}_0 , dès lors qu'est satisfaite la condition : $\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$ ou $\omega_0 = \gamma B_0$, ce qui revient au même, si $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ représente la pulsation – ou vitesse angulaire – associée à cette onde. On vient d'écrire ici la condition de résonance et, comme vu précédemment, la vitesse angulaire ω_0 est identique à celle qui est associée au mouvement de précession des moments de spin nucléaires.

Lorsque cette condition est réalisée, des noyaux absorbent l'énergie fournie par l'onde de radiofréquence ν_0 et passent de l'état de spin β à l'état de spin α ; de ce fait, l'aimantation selon l'axe Oz diminue de sa valeur initiale M_0 , à l'état d'équilibre, à une valeur M_z , alors qu'apparaît en même temps une aimantation M_{xy} dans le plan xOy. Il semblerait qu'en quelque sorte \vec{M}_0 bascule de la direction Oz vers le plan qui lui est orthogonal.

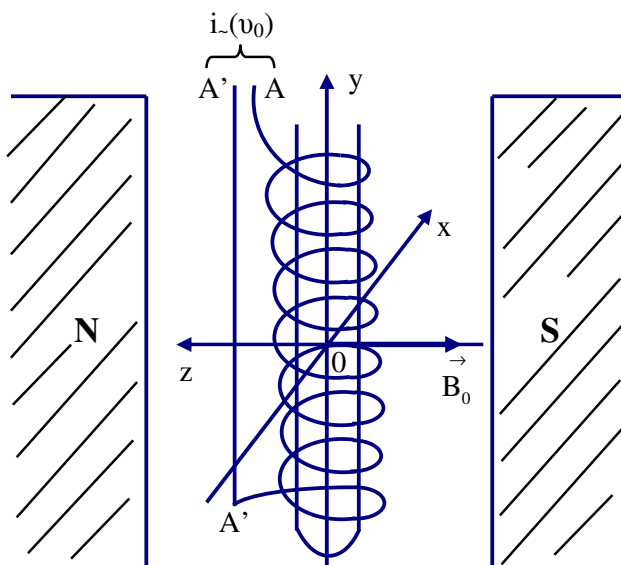


FIGURE 6 : Dispositif expérimental permettant d'enregistrer le signal de résonance magnétique nucléaire (Spectromètre de RMN)

Pour réaliser cette condition, on utilise une bobine d'inductance L alimentée par un courant alternatif i de fréquence ν_0 . Comme le montre la **figure 6**, cette bobine est disposée autour de l'échantillon contenant les noyaux à étudier, son axe Oy étant perpendiculaire à Oz. Si $\vec{i}(t)$ représente l'intensité du courant qui traverse la bobine à l'instant t , il lui correspond une induction magnétique $\vec{B}(t)$ selon l'axe Oy et de sens opposé à $\vec{i}(t)$, comme indiqué sur la **figure 7**.

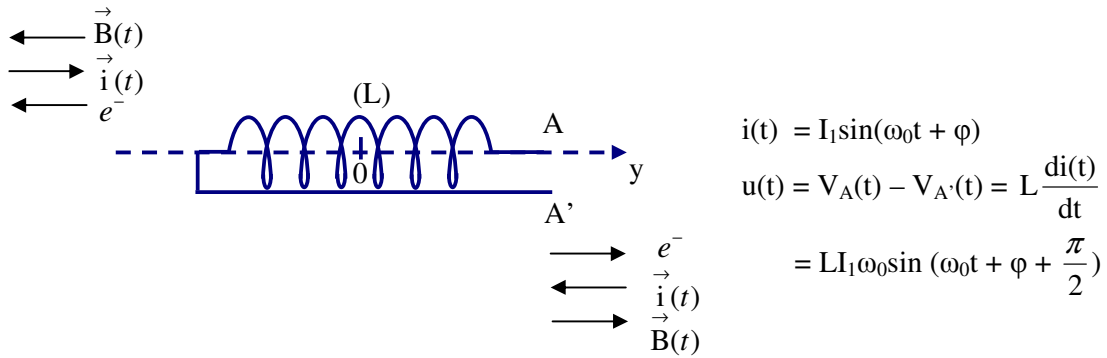


FIGURE 7 : Sens de l'intensité du courant et du champ magnétique produit selon Oy dans la bobine d'inductance

B_1 et I_1 représentant respectivement les amplitudes de l'induction magnétique $B(t)$ et du courant électrique $i(t)$, on écrit : $i(t) = I_1 \sin(\omega_0 t + \varphi)$. En négligeant, pour simplifier, la résistance de la bobine, la tension électrique aux bornes de la bobine est alors :

$$V(t) = V_A(t) - V_{A'}(t) = L \frac{di(t)}{dt} = LI_1 \omega_0 \sin(\omega_0 t + \varphi + \frac{\pi}{2}) = V_1 \sin(\omega_0 t + \varphi + \frac{\pi}{2})$$

La tension a donc une avance de phase de $\frac{\pi}{2}$ sur l'intensité.

En utilisant la représentation de Fresnel, on se trouve donc dans la situation qui est décrite sur la **figure 8** : à l'intensité $i(t)$ du courant on fait correspondre un vecteur \vec{I}_1 tournant autour de O avec une vitesse angulaire ω_0 , de même que le vecteur opposé \vec{B}_1 ; à la tension $V(t)$ correspond le vecteur \vec{V}_1 tournant avec la même pulsation.

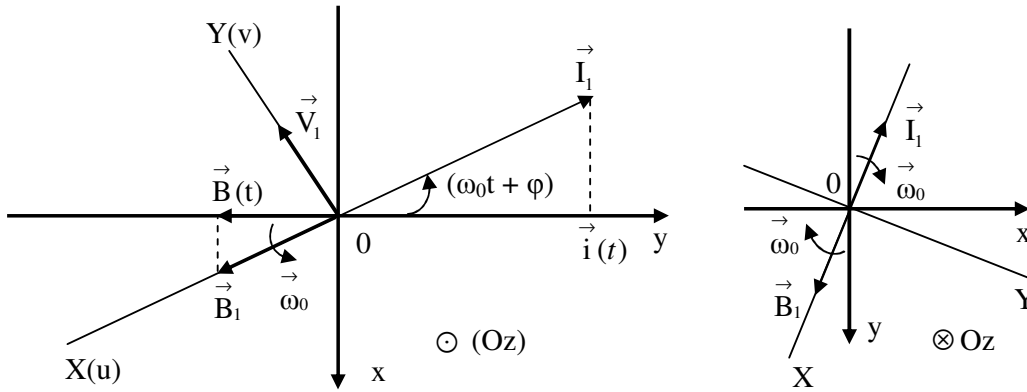


FIGURE 8 : Description, au moyen d’une représentation de Fresnel, de l’intensité du courant et de la tension aux bornes de la bobine d’inductance

En résumé, l’onde électromagnétique de radiofréquence ν_0 produite dans la bobine peut être assimilée à un champ d’induction magnétique \vec{B}_1 , tournant autour de Oz dans le plan xOy qui lui est orthogonal, avec une pulsation ω_0 . \vec{V}_1 , amplitude de la tension électrique correspondant à l’onde émise, se trouve alors sur l’axe OY perpendiculaire à OX qui porte \vec{B}_1 , et tourne aussi autour de O dans le plan xOy avec la même vitesse angulaire ω_0 , identique à celle du mouvement de précession des noyaux (voir **figure 9**). On constate qu’apparaît alors une aimantation selon l’axe OY et qu’elle passe par un maximum lorsque la condition de résonance ($\nu = \nu_0$) est remplie.

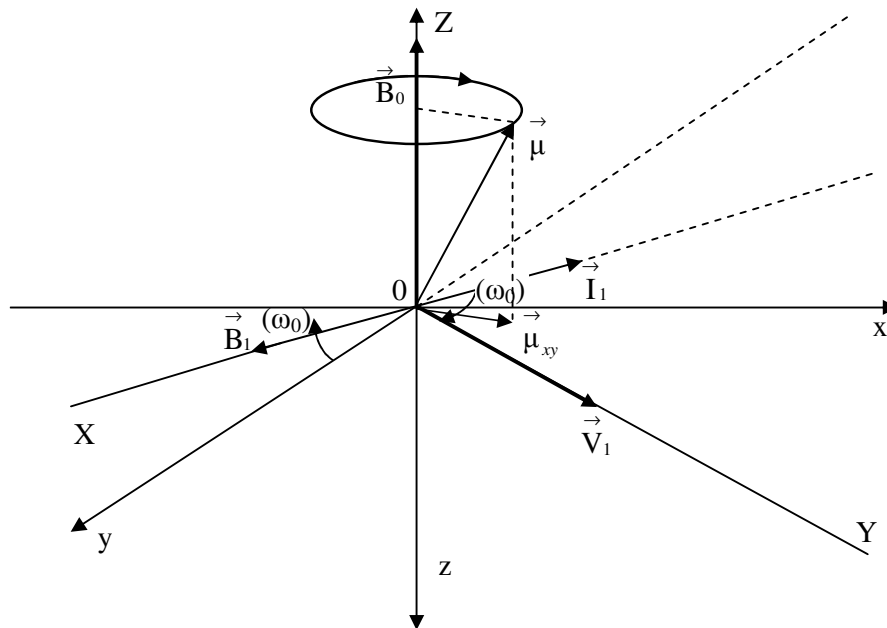


FIGURE 9 : Description schématique des champs et moments magnétiques à la résonance

Or la bobine émettrice de l'onde de radiofréquence ν peut être également utilisée comme récepteur en tension pour effectuer la mesure du signal ; celui-ci va trouver une explication en utilisant un trièdre de référence (O,XYZ). Comme indiqué sur la **figure 10**, OZ est dirigé dans le même sens que \vec{B}_0 , c'est-à-dire dans le sens opposé à Oz.

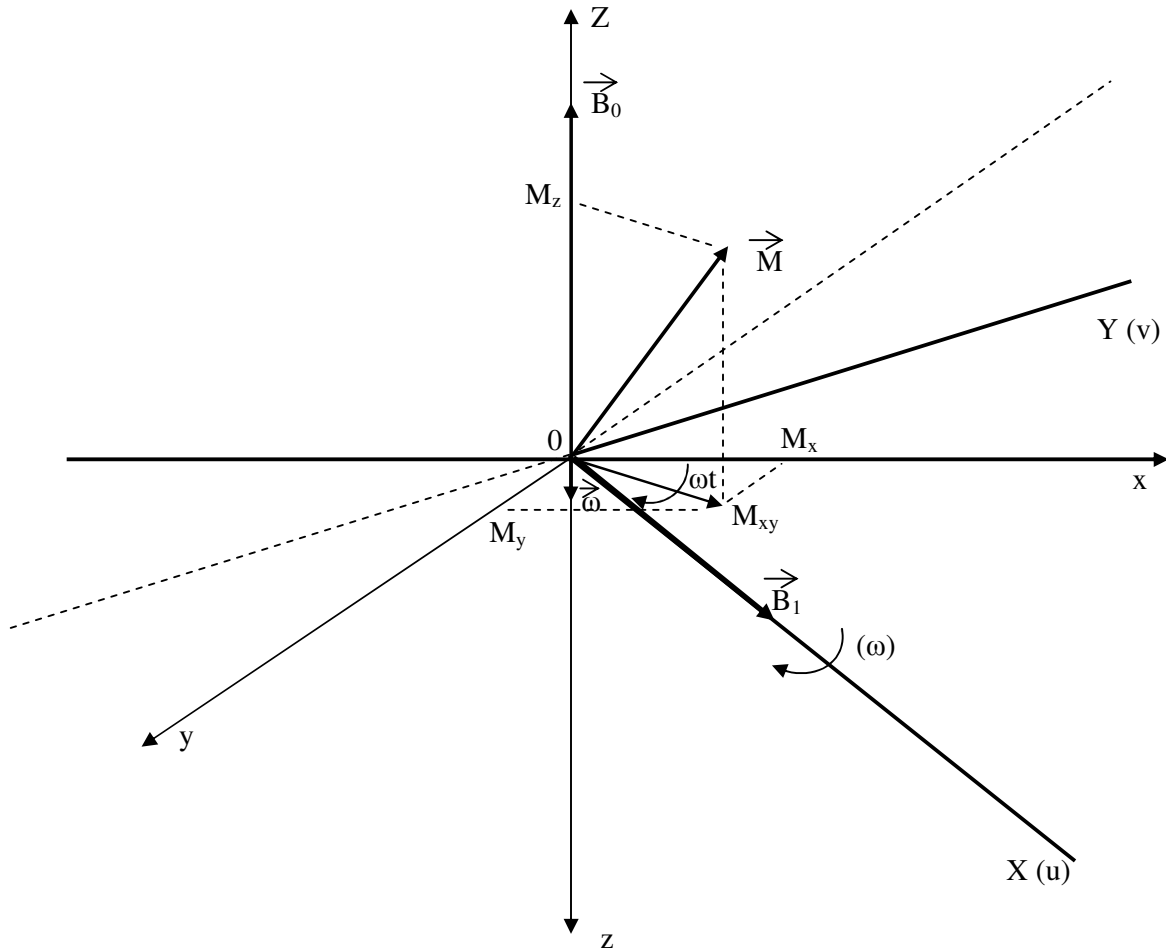


FIGURE 10 : Aimantation \vec{M} de l'échantillon plongé dans un champ d'induction magnétique \vec{B}_0 , lorsqu'on lui applique une onde de radiofréquence ν

On se propose d'étudier ainsi le mouvement de \vec{M} qui représente l'aimantation de l'échantillon constitué par une population de noyaux plongés dans un champ d'induction magnétique \vec{B}_0 et auxquels on applique une onde de radiofréquence ν , assimilable à une induction magnétique \vec{B}_1 tournant autour de l'axe qui porte \vec{B}_0 , dans un plan qui lui est orthogonal, avec une vitesse angulaire ω .

Si \vec{i} , \vec{j} et \vec{k} désignent les vecteurs unitaires des axes OX, OY et OZ et si M_x, M_y et M_z sont les projections de M sur ces axes, on peut écrire que, dans ce trièdre tournant :

$$\vec{M} = M_x \vec{i} + M_y \vec{j} + M_z \vec{k} \quad \text{et} \quad \text{dans le trièdre fixe (O,xyz) :}$$

$$\left(\frac{d\vec{M}}{dt} \right)_{\text{fixe}} = \left(\frac{\partial M_x}{\partial t} \vec{i} + \frac{\partial M_y}{\partial t} \vec{j} + \frac{\partial M_z}{\partial t} \vec{k} \right) + \left(M_x \frac{\partial \vec{i}}{\partial t} + M_y \frac{\partial \vec{j}}{\partial t} + M_z \frac{\partial \vec{k}}{\partial t} \right).$$

\vec{i} , \vec{j} et \vec{k} étant des vecteurs unitaires, les dériver par rapport au temps ne va pas changer leurs modules. On a simplement un mouvement de rotation donné par :

$$\frac{\partial \vec{i}}{\partial t} = \vec{\omega} \wedge \vec{i}, \quad \frac{\partial \vec{j}}{\partial t} = \vec{\omega} \wedge \vec{j} \quad \text{et} \quad \frac{\partial \vec{k}}{\partial t} = \vec{\omega} \wedge \vec{k}.$$

L'expression qui se trouve dans la première parenthèse représentant en fait la vitesse de \vec{M}

dans le trièdre tournant, soit $\left(\frac{d\vec{M}}{dt} \right)_{\text{rot.}}$, on peut donc écrire :

$$\left(\frac{d\vec{M}}{dt} \right)_{\text{fixe}} = \left(\frac{d\vec{M}}{dt} \right)_{\text{rot.}} + \vec{\omega} \wedge (M_x \vec{i} + M_y \vec{j} + M_z \vec{k}) \quad \text{ou} \quad \left(\frac{d\vec{M}}{dt} \right)_{\text{rot.}} = \left(\frac{d\vec{M}}{dt} \right)_{\text{fixe}} - \vec{\omega} \wedge \vec{M}.$$

Or, $\left(\frac{d\vec{M}}{dt} \right)_{\text{fixe}} = \gamma \vec{M} \wedge (\vec{B}_0 + \vec{B}_1)$. Il en résulte que : $\left(\frac{d\vec{M}}{dt} \right)_{\text{rot.}} = \gamma \vec{M} \wedge (\vec{B}_0 + \vec{B}_1) + \gamma \vec{M} \wedge \frac{\vec{\omega}}{\gamma}$, soit :

$\left(\frac{d\vec{M}}{dt} \right)_{\text{rot.}} = \gamma \vec{M} \wedge (\vec{B}_0 + \vec{B}_1 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma})$. Cette somme vectorielle est représentée sur la **figure 11**.

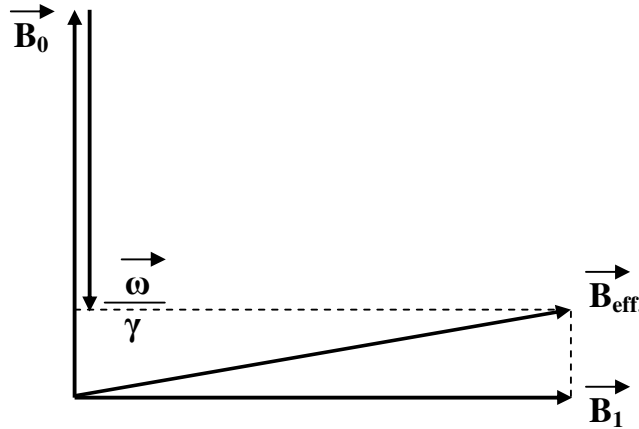


FIGURE 11 : Calcul du champ effectif \vec{B}_{eff} , somme vectorielle des champs magnétiques \vec{B}_0 et \vec{B}_1 appliqués

Comme $B_0 = \frac{\omega_0}{\gamma}$, on voit que lorsque la condition de résonance est remplie ($\omega = \omega_0$), le

champ effectif \vec{B}_{eff} se confond avec \vec{B}_1 . C'est ce qui est représenté sur la **figure 12**.

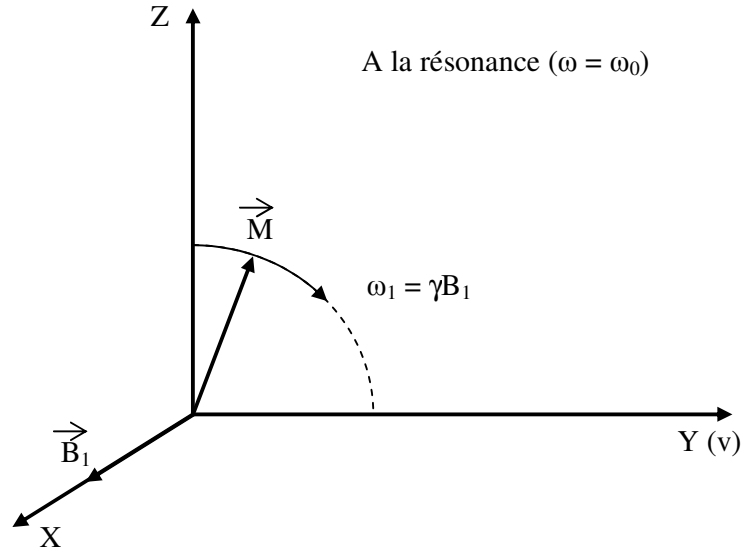


FIGURE 12 : Basculement de l'aimantation \vec{M} de l'échantillon à la résonance

Si l'on se trouve à la résonance durant un temps d'impulsion t_p ($p=pulse$), \vec{M} bascule de OZ vers OY d'un angle $\theta = \gamma B_1 t_p$. Il faut aussi noter que l'intensité de \vec{B}_1 est beaucoup plus faible que celle de \vec{B}_0 : dans la technique la plus ancienne de balayage en onde continue, on applique un champ \vec{H}_1 de l'ordre de 10^{-6} T ; de 10^{-3} à 10^{-2} T, dans la technique impulsionnelle. On expliquera plus loin la raison de ces choix.

Que se passe-t-il ensuite, lorsque la condition de résonance n'est plus remplie ? Si, par exemple $\nu \neq \nu_0$ ou si l'on coupe l'impulsion de radiofréquence ν produite dans la bobine d'inductance durant le temps t_p ? On constate que l'aimantation \vec{M}_{xy} dans le plan (xOy) disparaît rapidement et qu'ensuite, parfois bien après, on retrouve l'aimantation d'équilibre \vec{M}_0 selon Oz. Pour expliquer ces observations, on conçoit un ensemble de phénomènes qu'on nomme phénomènes de relaxation.

5 – LES PHENOMENES DE RELAXATION

Forger un modèle pour expliquer le retour à l'équilibre du système, après que les noyaux ont absorbé l'énergie fournie par l'onde de radiofréquence ν_0 , est une tâche difficile. Il faut admettre que cette énergie doit être restituée assez rapidement, faute de quoi on se retrouverait dans l'impossibilité d'observer le signal de RMN : en effet, seul un très faible excès de noyaux se trouvant au plus bas niveau d'énergie est susceptible d'absorber l'énergie fournie

par l'onde de radiofréquence et par conséquent les deux états énergétiques possibles se trouveraient très vite peuplés de façon identique, la probabilité d'une transition par absorption étant alors strictement la même qu'une transition par émission. Dans ces conditions, on démontre qu'aucun signal ne devrait être observé. De surcroît, on peut calculer qu'une transition spontanée par émission est très improbable dans le domaine des fréquences radio. En définitive, l'absorption d'énergie à la fréquence ν_0 devrait très rapidement conduire à une égalisation des deux populations de noyaux et il ne serait donc pas possible d'observer un signal. On se trouve ainsi dans l'obligation d'imaginer d'autres voies qu'une émission spontanée pour expliquer le retour des noyaux à leur état de spin β , c'est-à-dire à leur niveau d'énergie inférieure : à cette fin, on fait appel à un ensemble de phénomènes dits « phénomènes de relaxation ».

La deuxième difficulté est de comprendre comment il est possible de voir disparaître l'aimantation \vec{M}_{xy} dans le plan (xOy) alors qu'on n'a pas encore retrouvé l'aimantation d'équilibre \vec{M}_0 selon l'axe Oz. A cette fin, on imagine deux types de phénomènes distincts : une relaxation spin-spin, caractérisée par une constante de temps T_2 , pour expliquer la relaxation transversale, c'est-à-dire la perte d'aimantation dans le plan (xOy) ; une relaxation spin-milieu, caractérisée par une constante de temps T_1 , pour expliquer la relaxation longitudinale, c'est-à-dire le retour à l'aimantation d'équilibre selon l'axe Oz.

5-1- Relaxation spin-milieu

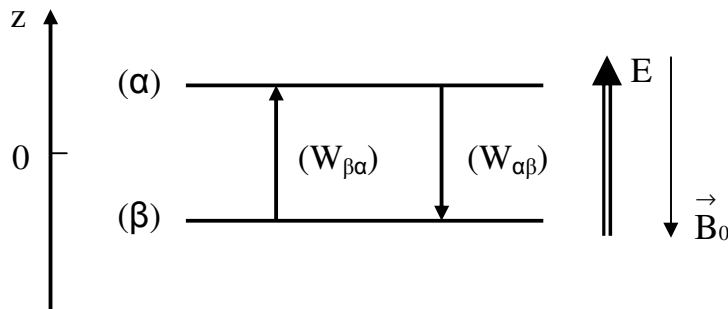
Pour la désigner, on emploie aussi le terme de relaxation spin-réseau, par allusion au solide cristallin dont la relaxation magnétique peut être attribuée à une interaction des moments magnétiques avec les ions du réseau. Plusieurs contributions régissent ce phénomène :

- Tout d'abord une contribution intermoléculaire : les molécules en solution obéissent à des mouvements de translation, de rotation et les différents moments magnétiques qui leur correspondent sont entraînés dans ce mouvement, créant ainsi des champs fluctuants très nombreux ; dans certains cas, ceux-ci pourront absorber l'énergie libérée par les noyaux étudiés. Il en va bien sûr de même pour les molécules de solvant.
- Une contribution intramoléculaire de même type doit être aussi prise en compte si les champs fluctuants sont liés à des mouvements de vibration ou de rotation au sein de la molécule qui contient les noyaux auxquels on s'intéresse.

- Enfin, on peut éventuellement évoquer l'effet de champs magnétiques dus aux électrons non appariés de substances paramagnétiques étrangères comme O_2 et Fe^{3+} ; la présence de telles substances a pour effet de diminuer le temps de relaxation longitudinal : on peut par exemple passer de 10^{-2} à 10^{-4} s.

C'est ainsi qu'on explique l'augmentation de la largeur des raies si T_1 diminue. Effectivement, quand on cherche à obtenir une meilleure résolution sur un spectre de RMN obtenu par la technique de balayage en onde continue, on peut y parvenir en éliminant l'oxygène présent dans l'échantillon par un dégazage, ce qui a pour effet de diminuer la largeur des raies. Au contraire, lorsqu'on enregistre des spectres en utilisant la technique impulsionnelle, des agents tels que l'acétate de cobalt(II) ou l'acétylacétonate de fer(III) ou chrome(III) sont souvent ajoutés au milieu de mesure pour accélérer la relaxation et pouvoir diminuer ainsi le temps d'attente nécessaire entre deux impulsions de radiofréquence successives.

Cette relaxation longitudinale obéit à une cinétique du premier ordre selon l'axe Oz, c'est ce que l'on va démontrer. Comme indiqué sur le schéma ci contre



$W_{\beta\alpha}$ et $W_{\alpha\beta}$ désignent les probabilités respectives de transitions de l'état β vers l'état α et de l'état α vers l'état β . Si N désigne le nombre total d'un ensemble de noyaux de même nature, magnétiquement équivalents, ayant un nombre quantique de spin $I = \frac{1}{2}$, on écrit comme précédemment (voir § 3.1) que N_β^0 et N_α^0 représentent le nombre de noyaux se trouvant à l'équilibre respectivement dans l'état β ou dans l'état α , soit: $N_\beta^0 = N P_\beta^0$ et $N_\alpha^0 = N P_\alpha^0$, si P_β^0 et P_α^0 représentent les probabilités associées à un noyau se trouvant dans l'état β ou dans l'état α avec, bien évidemment, $P_\alpha^0 + P_\beta^0 = 1$. Puisqu'on se trouve à l'équilibre – les noyaux ne sont soumis qu'au seul qu'au seul champ d'induction \vec{B}_0 – on doit écrire : $N_\beta^0 W_{\beta\alpha} = N_\alpha^0 W_{\alpha\beta}$.

Plaçons-nous maintenant hors de l'état d'équilibre, lorsque des noyaux absorbent de l'énergie fournie par l'onde électromagnétique de radiofréquence ν_0 , passant ainsi de l'état β vers l'état α ($W_{\beta\alpha}$), alors que d'autres reviennent à l'état de plus basse énergie β par une relaxation spin-réseau ($W_{\alpha\beta}$). On peut alors écrire qu'à l'instant t , le nombre des noyaux se trouvant à l'état β et à l'état α est respectivement $N_\beta = N P_\beta$ et $N_\alpha = N P_\alpha$. Partant de l'égalité $N_\beta^0 W_{\beta\alpha} = N_\alpha^0 W_{\alpha\beta}$, on obtient immédiatement : $\frac{W_{\beta\alpha}}{W_{\alpha\beta}} = \frac{N_\alpha^0}{N_\beta^0} = \frac{P_\alpha^0}{P_\beta^0} = 1 - 2\varepsilon$, avec

$$P_\beta^0 - P_\alpha^0 = \varepsilon, \text{ comme vu au } \S 3.1.$$

Si W représente la moyenne arithmétique de $W_{\alpha\beta}$ et $W_{\beta\alpha}$, soit $2W = W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha}$, on écrit alors, d'après ce qui précède : $W_{\beta\alpha} = W(1 - \varepsilon)$ et $W_{\alpha\beta} = W(1 + \varepsilon)$.

$$\text{En conséquence, lors du retour à l'équilibre : } \frac{d(N P_\alpha)}{dt} = N \frac{dP_\alpha}{dt},$$

$$\text{avec } \frac{dP_\alpha}{dt} = P_\beta W_{\beta\alpha} - P_\alpha W_{\alpha\beta} = W [P_\beta(1 - \varepsilon) - P_\alpha(1 + \varepsilon)] = W [P_\beta - P_\alpha - \varepsilon(P_\beta + P_\alpha)].$$

$$\text{Or, } P_\beta + P_\alpha = 1 \text{ et } \varepsilon = P_\beta^0 - P_\alpha^0. \text{ Il s'ensuit que : } \frac{dP_\alpha}{dt} = -W(P_\alpha - P_\beta) + W(P_\alpha^0 - P_\beta^0).$$

$$\text{On concevra sans peine qu'on trouverait de même : } \frac{dP_\beta}{dt} = +W(P_\alpha - P_\beta) - W(P_\alpha^0 - P_\beta^0).$$

Ainsi, lors du retour à l'équilibre, la loi cinétique correspondant à la relaxation longitudinale

$$\text{peut s'écrire : } \frac{dN_\alpha}{dt} - \frac{dN_\beta}{dt} = N \left(\frac{dP_\alpha}{dt} - \frac{dP_\beta}{dt} \right) = N[-2W(P_\alpha - P_\beta) + 2W(P_\alpha^0 - P_\beta^0)].$$

On va multiplier par $\frac{1}{2}\hbar$ pour obtenir la loi cinétique correspondant au moment d'impulsion,

puis par γ pour obtenir celle de l'aimantation suivant l'axe Oz, soit :

$$\frac{d\langle I_z \rangle}{dt} = \frac{1}{2} \hbar N \left(\frac{dP_\alpha}{dt} - \frac{dP_\beta}{dt} \right) = -2W [\langle I_z \rangle - \langle I_z^0 \rangle]$$

$$\text{et } \frac{dM_z}{dt} = \gamma \frac{d\langle I_z \rangle}{dt} = -2W [M_z - M_z^0] = -\frac{1}{T_1} [M_z - M_z^0], \text{ en posant } \frac{1}{T_1} = 2W \text{ où } T_1$$

représente alors la constante de temps d'une loi cinétique du premier ordre : le temps de relaxation longitudinal.

5-2- Relaxation spin-spin

Ce type de relaxation – également nommée relaxation transversale car elle concerne, comme on l’a déjà dit, la perte d’aimantation \vec{M}_{xy} dans le plan (xOy) orthogonal au champ d’induction \vec{B}_0 – est essentiellement attribué à l’échange mutuel de spin entre deux noyaux qui précèdent à proximité l’un de l’autre. En dehors de l’état d’équilibre, il existe en effet une composante du vecteur induction orthogonale à \vec{B}_0 et, si les deux noyaux sont très proches, ce champ très faible peut suffire à induire une transition.

Il serait facile de démontrer, comme on l’a fait précédemment, que ce phénomène de relaxation transversale obéit, lors du retour à l’équilibre, à une loi cinétique du 1^{er} ordre, de la

forme : $\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2}$ et $\frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2}$ où T_2 représente la constante de temps : le temps de

relaxation transversal.

Dans tous les cas, il est observé que la perte d’aimantation dans le plan (xOy) est plus rapide que le retour à la position d’équilibre \vec{M}_0 selon Oz. Autrement dit, on peut toujours écrire que : $T_2 \leq T_1$, d’où l’on déduit que si T_1 diminue, T_2 va nécessairement diminuer aussi. On doit admettre que T_2 gouverne la largeur des raies observées sur le spectre. Cela se conçoit bien si l’on se réfère au principe d’incertitude d’Heisenberg : ce dernier consiste à admettre, pour être en mesure d’interpréter un ensemble de faits expérimentaux, que le produit des incertitudes sur deux *grandeurs complémentaires*³ est supérieur ou égal à \hbar mais dans tous les cas du même ordre de grandeur. L’énergie E et le temps t étant des grandeurs complémentaires, on va donc écrire que si δE et δt représentent les incertitudes qui leur sont respectivement associées : $\delta E \cdot \delta t \geq \hbar$.

D’une part, comme $E = h\nu$, on a $\delta E = h \delta\nu$, $\delta\nu$ représentant alors l’incertitude associée à la fréquence pour laquelle est observé le phénomène de résonance ; à cette incertitude on peut faire correspondre la largeur du pic de résonance à mi-hauteur, soit $\delta\nu_{1/2}$. D’autre part, le temps de relaxation T_2 peut être assimilé à l’incertitude sur le temps, c’est-à-dire au temps qui correspond à la durée moyenne de vie du noyau dans l’état de spin α ou β , à un niveau d’énergie parfaitement quantifié.

³ Cette notion de *grandeurs complémentaires* a été introduite pour les besoins du modèle de la mécanique quantique : deux grandeurs physiques sont dites complémentaires si le produit de leurs opérateurs respectifs – ceux qui permettent de les calculer à partir de la fonction d’onde associée au mouvement – est égal à $\hbar i$.

En conséquence, on aura : $h \delta\nu_{1/2} \cdot T_2 \geq \hbar$, soit : $\delta\nu_{1/2} \geq \frac{1}{2\pi T_2}$. La largeur du pic de résonance

à mi-hauteur doit donc être de l'ordre de $\frac{1}{2\pi T_2}$. C'est ce que l'on vérifiera par le calcul, lors

de l'étude du signal de résonance (§6).

D'un point de vue pratique, l'échange mutuel de spin entre deux noyaux qui précessent à proximité l'un de l'autre sera d'autant plus favorisé que les mouvements des molécules les unes par rapport aux autres seront plus limités ; dans ces conditions, T_2 sera d'autant plus petit et le pic de résonance plus large. C'est ce qui est effectivement observé lors de l'enregistrement du spectre de RMN d'un solide : on observe des spectres à larges bandes et, comme on le verra plus tard, améliorer la résolution sur ces spectres nécessitera d'appliquer des champs magnétiques plus intenses. Pour des solides, T_2 est bien inférieur à T_1 – de l'ordre de 10^{-5} s – alors que dans des liquides ou des solutions, la liberté de mouvement des molécules les unes par rapport aux autres permet de comprendre que T_2 et T_1 sont voisins l'un de l'autre.

En réalité, pour être encore plus près de l'expérience, on sait qu'il est difficile, lorsqu'on applique un champ magnétique intense à un échantillon, d'obtenir une parfaite homogénéité de champ au sein de cet échantillon : de ce fait, le temps de relaxation se trouve diminué et, pour tenir compte de cette inhomogénéité de champ, on est amené à substituer à T_2 une valeur T_2^* plus petite qui fournit une meilleure explication de la largeur des pics observés.

5-3- Essai de modélisation globale des phénomènes de relaxation

Il reste encore très difficile de comprendre comment, lors du retour à l'équilibre, la perte d'aimantation dans le plan (xOy) précède toujours le retour à l'aimantation d'équilibre \vec{M}_0 . Il s'agit là d'un fait expérimental – qui est donc observé à l'échelle macroscopique – alors que le modèle proposé est fondé sur les moments magnétiques qu'on associe à des noyaux animés d'un mouvement de spin, celui-ci étant décrit au moyen de deux fonctions d'onde α et β .

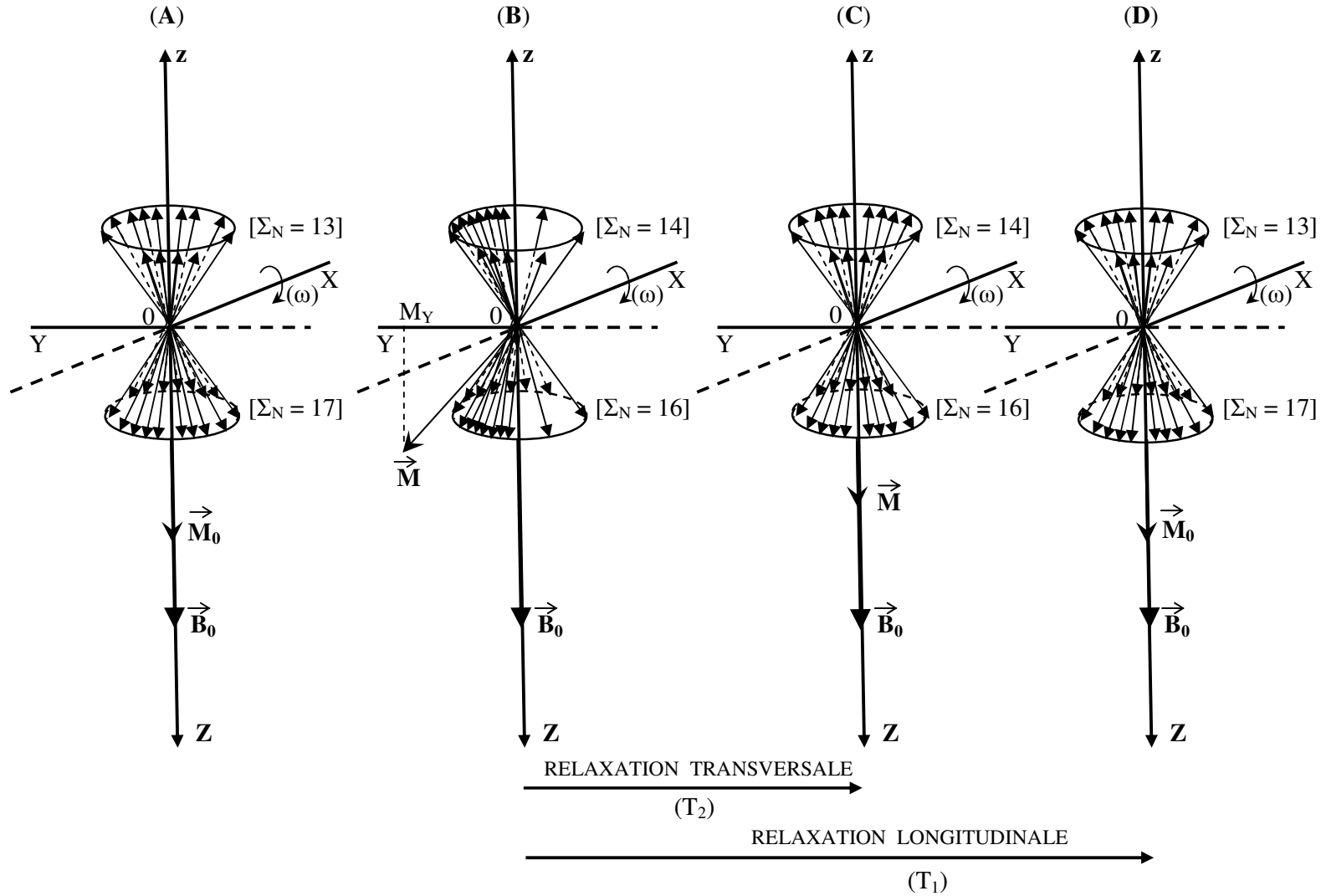


FIGURE 13 : REPRESENTATION GRAPHIQUE DES PHENOMENES DE RELAXATION

(N.B. : Ce schéma classique, maintes fois publié, ne permet cependant pas d'expliquer tous les phénomènes observés. Un modèle plus complet doit être élaboré.)

Soumis au champ d'induction \vec{B}_0 , les noyaux se répartissent sur deux niveaux d'énergie quantifiés. A l'équilibre, comme indiqué sur la **figure 13A**, un léger excès de noyaux décrits par la fonction de spin β explique l'aimantation \vec{M}_0 dirigée comme \vec{B}_0 . En appliquant ensuite un champ d'induction magnétique \vec{B}_1 tournant autour de \vec{B}_0 dans le plan (xOy) qui lui est orthogonal avec une radiofréquence ν , nous avons constaté (§4) que, lorsque la condition de résonance $\nu = \nu_0$ est remplie, avec $\nu_0 = \gamma B_0$, l'aimantation de l'échantillon bascule en \vec{M} vers l'axe OY du trièdre tournant (O,XYZ). C'est ce qui est représenté sur la **figure 13 B**. On dit alors parfois que « l'accrochage s'est produit » : autrement dit, un certain nombre de noyaux ayant absorbé l'énergie que fournit le champ de radiofréquence ν_0 sont alors passés de l'état β à l'état α et, pour essayer de fournir une explication au fait qu'apparaît en même temps une aimantation M_y selon l'axe OY, on imagine que la répartition des moments magnétiques de spin $\vec{\mu}$ autour de Oz n'est plus symétrique mais que ceux-ci sont répartis préférentiellement – et en cohérence de phase – dans une direction proche de OY.

Dès que la condition de résonance n'est plus remplie, les phénomènes de relaxation vont l'emporter sur l'absorption et, en un premier temps, comme le montre la **figure 13 C**, il y aura une perte de la cohérence de phase, les moments magnétiques des noyaux revenant à une répartition symétrique autour de l'axe Oz : ceci implique un retour de M_y à la valeur nulle, c'est-à-dire à la perte d'aimantation dans le plan (xOy).

Enfin, on expliquera par le phénomène de relaxation longitudinale un retour plus lent à l'état d'équilibre de la **figure 13 D**, identique à la **figure 13 A**, retrouvant ainsi l'aimantation d'équilibre \vec{M}_0 .

En définitive, il y a superposition de l'absorption d'énergie et de différentes voies de relaxation. C'est l'ensemble de tous ces phénomènes qu'il faut prendre en compte pour étudier le signal émis. C'est ce que l'on va faire pour établir les équations de Bloch et démontrer ainsi l'existence d'un phénomène de résonance lorsqu'est réalisée la condition $\nu = \nu_0$.

6 – ETUDE DU SIGNAL : LE PHENOMENE DE RESONANCE

6-1- Les équations de Bloch

Comme indiqué précédemment sur la figure 10, l'aimantation \vec{M} – c'est-à-dire, à l'échelle macroscopique, le moment magnétique résultant – a pour coordonnées à l'instant t , M_x , M_y et M_z dans le repère du laboratoire : le trièdre fixe (O, xyz). Le trièdre tournant avec une pulsation ω ($\omega = 2\pi\nu$, ν étant la radiofréquence associée au champ d'induction \vec{B}_1) est quant à lui désigné par (O, XYZ), les axes OZ et Oz étant de sens opposé, avec la convention initialement faite.

Le mouvement de \vec{M} soumis à la fois aux champs d'induction \vec{B}_0 et \vec{B}_1 peut être décrit au moyen de l'équation : $\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \left[(\vec{M} \wedge \vec{B}_0) + (\vec{M} \wedge \vec{B}_1) \right]$ exprimant que le vecteur vitesse de \vec{M} est équipollent au moment total des forces qui lui sont appliquées, mouvement auquel se superpose celui qui résulte de celui des phénomènes de relaxation.

A l'équation précédente, projetée sur les 3 axes du trièdre fixe (O, xyz), on ajoute les équations précédemment établies pour les phénomènes de relaxation et on écrit :

$$\text{- sur Ox : } \frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} + \gamma M_y B_0 + \gamma M_z B_1 \sin \omega t$$

$$\text{- sur Oy : } \frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2} - \gamma M_x B_0 + \gamma M_z B_1 \cos \omega t$$

$$\text{- sur Oz : } \frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} - \gamma B_1 (M_x \sin \omega t + M_y \cos \omega t)$$

Pour faciliter la résolution de ce système de 3 équations, on opère un changement de coordonnées, en passant du trièdre fixe au trièdre tournant. Si u et v désignent respectivement les coordonnées sur OX et OY, on a :

$$u = M_x \cos \omega t - M_y \sin \omega t \quad \text{et} \quad v = M_x \sin \omega t + M_y \cos \omega t .$$

Cela conduit à écrire que dans le trièdre tournant, et en tenant compte du fait que $\gamma B_0 = \omega_0$:

$$\frac{du}{dt} = -(\omega - \omega_0)v - \frac{u}{T_2}, \quad \frac{dv}{dt} = (\omega - \omega_0)u - \frac{v}{T_2} + \gamma M_z B_1 \quad \text{et} \quad \frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} - \gamma B_1 v$$

Si la variation de ω autour de ω_0 est suffisamment lente, on considérera qu'à tout instant on

se trouve dans un état stationnaire, ce qu'on exprime en écrivant : $\frac{du}{dt} = \frac{dv}{dt} = \frac{dM_z}{dt} = 0$.

Dans ces conditions, on trouve : $u = \frac{\gamma B_1 M_0 T_2^2 (\omega - \omega_0)}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}$

$$v = \frac{\gamma B_1 M_0 T_2}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}$$

$$M_z = \frac{M_0 [1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2]}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}$$

Si l'on considère qu'en règle générale B_1 est petit et que, de ce fait : $\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \ll 1$, on peut simplifier les équations précédentes et, en l'absence de saturation, décrire l'allure du signal enregistré suivant les axes OX et OY par : $u' = \frac{(\omega - \omega_0) T_2}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2}$ et $v' = \frac{1}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2}$ qui, au facteur $\gamma B_1 M_0 T_2$ près, sont respectivement proportionnels à u et v . Les courbes de la **figure 14** représentent u' et v' en fonction de $(\omega - \omega_0) T_2$.

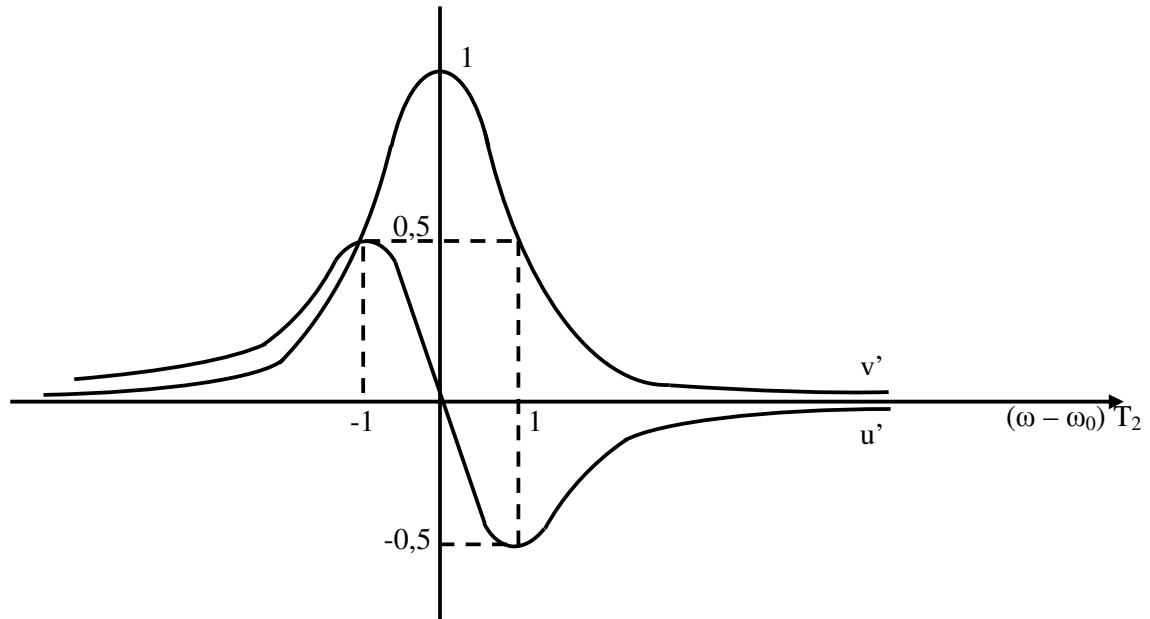


FIGURE 14 : Allure du signal de résonance émis en dispersion selon OX (u') et en absorption selon OY (v')

Il apparaît ainsi clairement que la courbe enregistrée en absorption, selon OY, a la forme d'une courbe de Lorentz⁴ et qu'elle passe par un maximum lorsque la condition $\omega = \omega_0$ est

⁴ Une courbe de Lorentz est de la forme $\frac{A}{x^2 + B}$. Attention : ses « moments » n'existent pas.

remplie : on observe alors un phénomène de résonance. On constate également qu'à la résonance, le signal u' en dispersion, selon OX, est nul ; ceci est en accord avec ce qui a été établi au § 4, à savoir que l'aimantation bascule vers OY dans le plan (O, YZ).

Pour augmenter la sensibilité de la méthode, on va rechercher bien sûr des conditions telles qu'à la résonance, le signal v enregistré en absorption soit maximum. Autrement dit, on va rechercher des conditions telles que : $v = \gamma B_1 M_0 T_2 [1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2]^{-1}$ soit maximum. Ce sera le

cas si l'on choisit une valeur de $B_1 = \frac{1}{\gamma \sqrt{T_1 T_2}}$ qui permet d'obtenir $v_{max} = \frac{M_0}{2} \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}$.

En fait – comme vu précédemment (§ 4 ; figures 6, 7 et 8) – ce signal de résonance maximum va être récupéré suivant l'axe Oy sous la forme d'une tension sinusoïdale ayant une amplitude

maximum égale, en remplaçant M_0 par sa valeur, à : $V_M = K \cdot \frac{N_0 \omega_0 B_0 \gamma^2 \hbar^2 I(I+1)}{3kT} \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}$, où

K est une constante.

6-2- Conséquences analytiques

Sachant que $\omega_0 = \gamma B_0$, il résulte de l'équation précédente que : $V_M = K' \cdot N_0 B_0^2 \gamma^3$ où K' est une constante de proportionnalité.

6-2-1- V_M est proportionnelle à N_0

N_0 représente ici le nombre total des noyaux de l'échantillon plongés dans un même champ d'induction \vec{B}_0 : leur fréquence de résonance est la même pour tous, égale à ω_0 , et l'on dira que tous ces noyaux sont magnétiquement équivalents. Ainsi, plus le nombre total de ces noyaux est élevé, plus intense sera le pic de résonance. En conséquence, pour un volume donné, la sensibilité sera d'autant plus grande que la concentration des noyaux est plus élevée : ce terme de « concentration » inclut à la fois les deux notions de « concentration analytique », d'une part, et de « concentration isotopique », d'autre part. Si l'on enregistre le spectre RMN d'une solution, on a intérêt à augmenter la concentration du produit étudié. La sensibilité du proton ^1H sera, quant à elle, environ 100 fois supérieure à celle du ^{13}C puisque l'abondance isotopique naturelle des ces deux noyaux est respectivement de 99,99% et 1,108% (voir tableau 2).

Remarque : comme on le verra dans le chapitre consacré au déplacement chimique, si un champ magnétique \vec{H}_0 est imposé par exemple à un échantillon d'éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$, les trois catégories de protons des groupes méthyle, méthylène et hydroxyle correspondent chacune à un environnement chimique différent :

Elles constituent ainsi trois catégories de protons magnétiquement équivalents, un ensemble (i) de protons magnétiquement équivalents étant par définition l'ensemble des protons soumis à un même champ d'induction \vec{B}_i .

6-2-2- V_M est proportionnelle à γ^3

Cela implique que la sensibilité de la méthode est fortement diminuée lorsque le rapport gyromagnétique du noyau étudié est petit. En comparant de nouveau ^1H à ^{13}C , on peut

calculer (voir tableau 2) : $\left(\frac{\gamma_{^1\text{H}}}{\gamma_{^{13}\text{C}}}\right)^3 = \left(\frac{2,675}{0,673}\right)^3 \cong 62,80$ et, si l'on ajoute, comme vu

précédemment, le fait que la sensibilité est aussi proportionnelle à la concentration isotopique,

la sensibilité du proton sera donc environ $62,80 \frac{99,99}{1,108} \cong 5667$ fois plus faible que celle du ^{13}C

Pour pallier ce manque de sensibilité, on augmente l'intensité du champ magnétique appliqué.

De plus, on utilise une technique d'enregistrement qui permet d'accumuler, avant d'en faire la somme, les spectres d'un même échantillon.

6-2-3- V_M est proportionnelle à B_0^2

Le signal enregistré est donc proportionnel au carré du champ magnétique appliqué. Cela signifie que lorsqu'on passe d'un champ $H_0 = 2,35$ T – qui correspond à une fréquence de résonance du proton de $\nu_0^{\text{H}} = 100$ MHz – à un champ $H_0 = 11,75$ T ($\nu_0^{\text{H}} = 500$ MHz), la sensibilité est multipliée par 25. Les derniers nés des spectromètres RMN correspondent à une fréquence de résonance du proton de 800 MHz : on a donc déjà réussi à multiplier par 64 la sensibilité. Ces champs magnétiques très élevés sont obtenus grâce à des aimants supraconducteurs.

Remarque : comme on le verra dans le chapitre consacré au déplacement chimique, augmenter l'intensité du champ magnétique appliqué présente aussi l'avantage d'augmenter, de façon proportionnelle, la résolution sur le spectre.

7 – TECHNIQUES UTILISEES EN RMN

La technique la plus ancienne, qui a pratiquement disparu aujourd'hui, est celle du balayage en onde continue : elle permet d'accéder directement à un spectre de RMN, enregistré sur le domaine des fréquences. Elle a été supplantée par des techniques impulsionnelles qui consistent à enregistrer le signal dans le temps, lors de la relaxation des noyaux. On peut ensuite, soit exploiter directement les informations collectées sur le domaine temps, soit appliquer une transformation de Fourier au signal enregistré pour passer au domaine des fréquences et obtenir ainsi le spectre de RMN.

L'échantillon étudié par RMN peut se trouver sous la forme d'un liquide, d'une solution ou d'un solide qu'on place dans le « puits » de l'appareil, c'est-à-dire dans l'entrefer de l'aimant qui produit le champ magnétique \vec{H}_0 . Le problème est très souvent, mais pas toujours, d'obtenir une bonne homogénéité de champ au sein de l'échantillon, l'objectif étant d'obtenir ainsi la meilleure résolution possible : s'il s'agit, par exemple, d'un liquide ou d'une solution, on va l'introduire dans un tube dont la paroi a une épaisseur aussi constante que possible ; dans le même but, le tube sera également animé d'un mouvement de rotation autour de son axe, au moyen d'un système pneumatique.

A l'échantillon liquide ou à la solution, on ajoutera en général une molécule dont la fréquence de résonance d'un de ses noyaux sera utilisée comme repère sur le spectre : le TMS pour les spectres du ^1H ou CDCl_3 pour les spectres du ^{13}C . Enfin, si l'on doit choisir un solvant, on fera en sorte que celui-ci ne donne pas un signal gênant dans le domaine des fréquences exploré : CDCl_3 ou D_2O pourront respectivement convenir pour les spectres du proton ou du carbone-13.

7-1- Technique de balayage en onde continue

Lorsqu'on plonge l'échantillon dans un champ magnétique \vec{H}_0 , chaque catégorie de protons magnétiquement équivalents (i) est ainsi soumise à un champ d'induction \vec{B}_i et la condition de résonance est remplie si $\nu_i = \gamma B_i$, ν_i étant la radiofréquence de l'onde électromagnétique, assimilée – comme nous l'avons vu (§ 4) – à un champ magnétique tournant d'induction \vec{B}_1 . Pour réaliser successivement cette condition pour toutes les catégories de protons (i), on peut faire varier progressivement la fréquence de l'onde ν . Cependant, il est tout aussi possible de fixer à ν_0 la fréquence de l'onde électromagnétique et de faire varier lentement l'intensité du

champ magnétique appliqué ; c'est ce que l'on fait le plus souvent et la condition de résonance est alors réalisée chaque fois qu'une catégorie de protons magnétiquement équivalents (*i*) se trouve effectivement soumise à un champ d'induction \vec{B}_0 . Quelle que soit la méthode choisie, le signal passe par un maximum à la résonance, puis on revient à l'équilibre après relaxation des protons concernés, jusqu'à ce qu'il y ait de nouveau résonance pour une nouvelle catégorie de protons.

Cette technique d'enregistrement des spectres a été essentiellement appliquée, historiquement, à l'obtention des spectres du proton et ceci à des fins d'analyse structurale. Les spectromètres alors habituellement utilisés correspondaient à une fréquence de résonance de 60 MHz, c'est-à-dire à un champ d'environ 1,41 T. Dans ces conditions, on était également en mesure d'obtenir déjà des spectres de ^{19}F et même de ^{31}P .

Comme il a été indiqué au § 4 (Figures 11 et 12), le champ d'induction \vec{B}_1 doit être faible devant \vec{B}_0 , de l'ordre de 10^{-6}T à comparer avec 1,41 T. Cela se comprend en considérant qu'à la résonance (voir § 6.1), un signal maximum est obtenu si l'on choisit une valeur de $B_1 = \frac{1}{\gamma\sqrt{T_1 T_2}}$ pour que le facteur de saturation $Z = 1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2$ soit aussi petit que possible.

Signalons enfin que cette technique permet – comme on sait le faire avec une technique impulsionnelle – d'inverser la magnétisation de l'échantillon, à la condition de faire varier suffisamment lentement l'intensité du champ magnétique appliqué. A cette fin, on doit se placer dans des conditions telles que : $\frac{dH_0}{dt} \ll \gamma H_1^2$. On dit alors qu'on effectue un

« passage adiabatique (rapide) » car, en fait, on doit avoir : $\frac{1}{T_2} \ll \left(\frac{1}{H_1} \right) \frac{dH_0}{dt} \ll \gamma H_1$.

7-2- Technique impulsionnelle

Cette technique peut être elle aussi appliquée à des fins d'analyse organique structurale, sa sensibilité et la résolution sur le spectre étant améliorées si l'on augmente l'intensité du champ magnétique \vec{H}_0 . En enregistrant des spectres à haut champ, on peut ainsi accéder à l'analyse de la structure des protéines. Cependant, pour d'autres applications, la technique impulsionnelle ne sera pas utilisée afin d'obtenir un spectre mais comme moyen d'obtenir un ensemble d'informations sur la relaxation des noyaux, des protons principalement : on sait en effet que le temps de relaxation T_2 d'un proton augmente lorsque sa mobilité s'accroît ; ainsi

des protons en phase liquide se relaxeront plus lentement que des protons en phase solide ou fortement liés. C'est sur cette propriété qu'on s'appuiera, dans les industries agro-alimentaires, pour évaluer l'état dans lequel se trouve une matière grasse ou la mobilité de l'eau dans des aliments ; on utilise à cette fin des spectromètres à bas champ (0,47 T) correspondant à une fréquence de résonance des protons d'environ 20 MHz.

En s'appuyant sur le même principe mais avec des spectromètres à très haute résolution – 300 MHz et plus – la technique impulsionnelle est enfin utilisée à des fins d'exploration médicale, en IRM, l'imagerie de résonance magnétique. Dans ce cas, comme dans celui de la RMN-domaine temps à basse résolution, on a imaginé différentes séquences d'impulsions pour obtenir des informations plus nombreuses. En IRM, on met également en œuvre des produits qui permettent de modifier les temps de relaxation de certaines catégories de protons afin de mieux les visualiser : ce sont les produits de contraste.

Le principe de la technique impulsionnelle est simple : l'échantillon à étudier ayant été introduit, comme dans la technique précédente, dans le puits du spectromètre, on lui applique pendant un temps très court t_p , d'environ 10^{-6} s, une impulsion du champ de radiofréquence auquel correspond un champ d'induction \vec{B}_1 plus intense que dans la technique de balayage : l'intensité du champ magnétique est ici de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-3} T car il faut que : $\gamma B_1 \gg 2\pi \Delta$, si Δ représente le domaine des fréquences que l'on souhaite explorer. Ainsi (voir §4, Figure 11) \vec{B}_{eff} sera plus proche de \vec{B}_1 et l'on se trouvera dans des conditions proches de la résonance pour l'ensemble de tous les noyaux, quel que soit leur déplacement chimique. Pendant l'impulsion, comme nous l'avons vu au § 4, la magnétisation \vec{M} va basculer de sa position d'équilibre \vec{M}_0 vers le plan xOy d'un angle : $\Delta\theta = \gamma B_1 t_p$.

L'impulsion ayant été coupée, on enregistre le signal lors du retour à l'aimantation d'équilibre : c'est le signal d'induction libre SIL (en anglais : free induction decay = FID), représenté sur la **figure 15**.

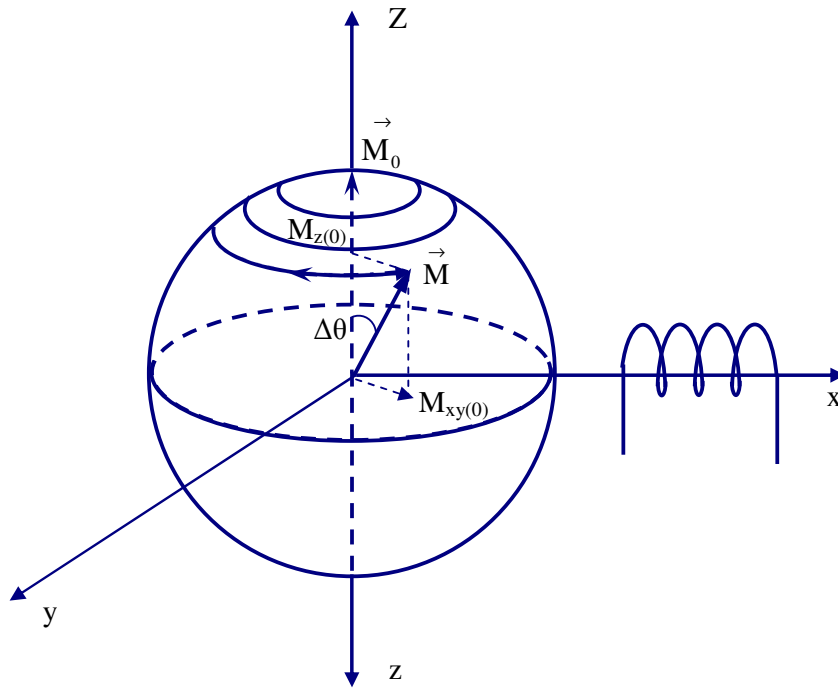


FIGURE 15 : Après l'impulsion, retour de l'aimantation à sa position d'équilibre \vec{M}_0 (SIL)

Après un temps mort t_0 extrêmement court qu'on considère comme l'instant initial $t = 0$, l'aimantation \vec{M} bascule vers OZ dans le plan (YOZ) pour retrouver l'aimantation d'équilibre \vec{M}_0 suivant OZ. Si $M_z(0)$ correspond à la projection de \vec{M} selon OZ à l'instant initial, cette valeur augmente dans le temps jusqu'à la valeur M_0 . Comme nous l'avons vu au § 5.1, ce retour à la position d'équilibre obéit à une loi cinétique du 1^{er} ordre de la forme :

$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{1}{T_1}(M_z - M_0)$. Dans le temps, le signal selon Oz sera donc de la forme :

$M_z(t) = [M_0 - M_z(0)](1 - e^{-\frac{t}{T_1}}) + M_z(0)$, tel qu'il est représenté sur la **figure 16**.

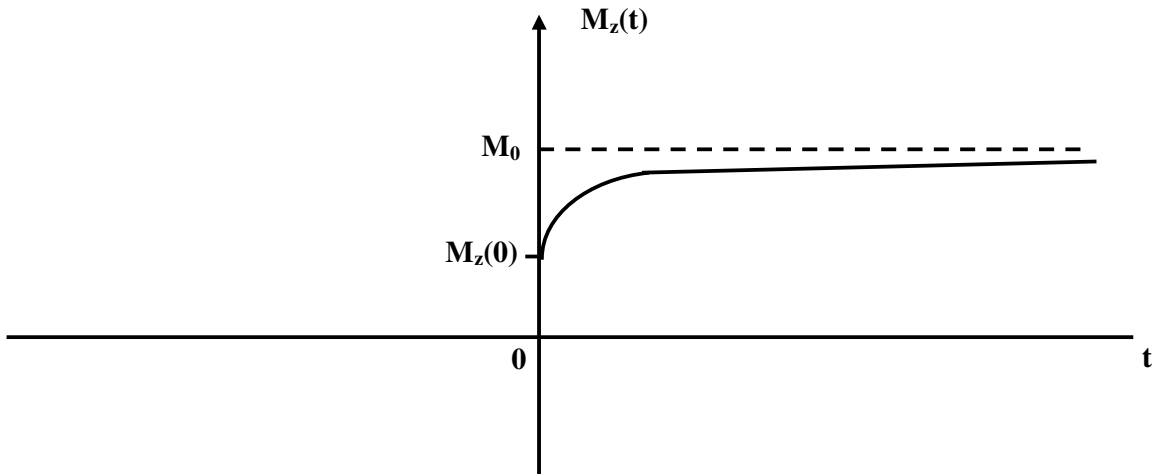


FIGURE 16 : Signal suivant Oz lors du retour à l'aimantation d'équilibre \vec{M}_0

Cependant il faut aussi prendre en compte le fait que, lors du retour à l'équilibre, l'axe OY, et donc le vecteur \vec{M} , tourne en même temps autour de l'axe OZ avec une fréquence ν_0 , c'est-à-dire à une vitesse angulaire $\omega_0 = 2\pi\nu_0$, telle que $\nu_0 \neq \gamma B_0$ si l'on considère un ensemble de noyaux magnétiquement équivalents soumis à un même champ d'induction \vec{B}_0 .

De ce fait, si l'on considère la perte d'aimantation dans le plan (xOy), elle obéit à une loi cinétique du 1^{er} ordre – comme vu au § 5.2 – qui est de la forme : $\frac{dM_{xy}}{dt} = -\frac{M_{xy}}{T_2}$ et, dans le

temps, le signal dans le plan (xOy) sera donc de la forme : $M_{xy}(t) = M_{xy}(0) e^{-\frac{t}{T_2}}$ si $M_{xy}(0)$ est la valeur de l'aimantation à l'instant initial dans le plan considéré. Mais, si l'on considère le signal qui peut être enregistré selon l'axe Ox ou l'axe Oy, on doit tenir compte du fait que le vecteur \vec{M}_{xy} précesse autour de OZ avec une fréquence ν_0 . Le signal prendra donc la forme d'une sinusoïde amortie, telle qu'elle est représentée sur la **figure 17**, à partir de laquelle on aura accès à la fréquence ν_0 . C'est l'enveloppe de cette sinusoïde qui correspond à l'équation précédente.

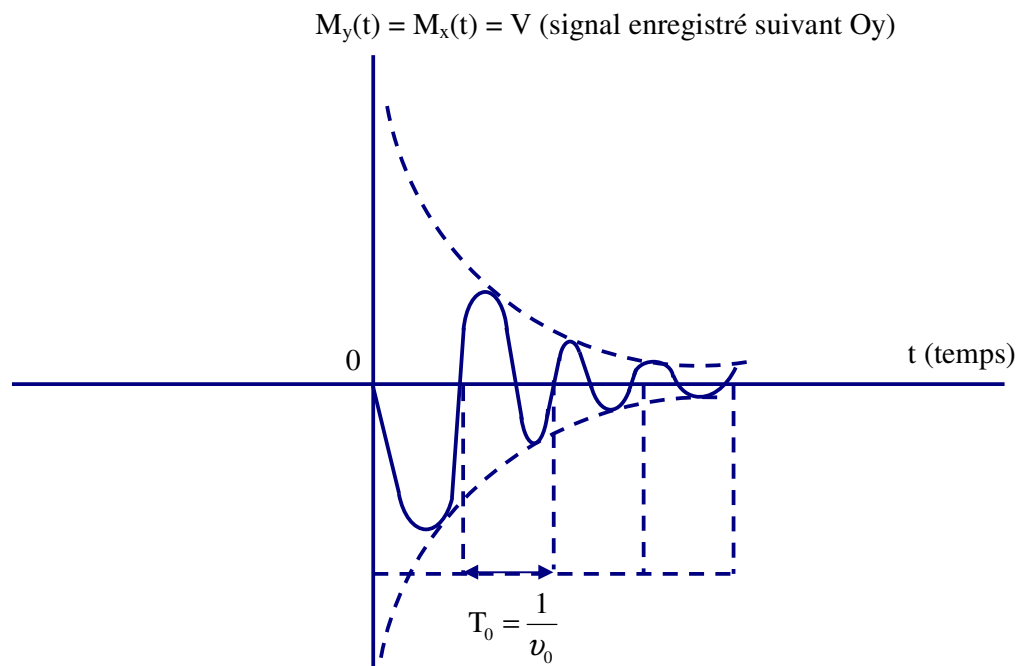


FIGURE 17 : Signal correspondant à la perte d'aimantation dans le plan (xOy) – suivant Ox ou Oy – pour un ensemble de noyaux magnétiquement équivalents plongés dans un champ d'induction \vec{B}_0 tel que

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

Certes, comme le montre la **figure 18**, la situation va très vite se compliquer si l'on a à faire à différentes catégories de noyaux magnétiquement équivalents : on va alors se trouver en présence d'un enchevêtrement de sinusoïdes amorties, chacune d'elles ayant sa propre fréquence ν_i .

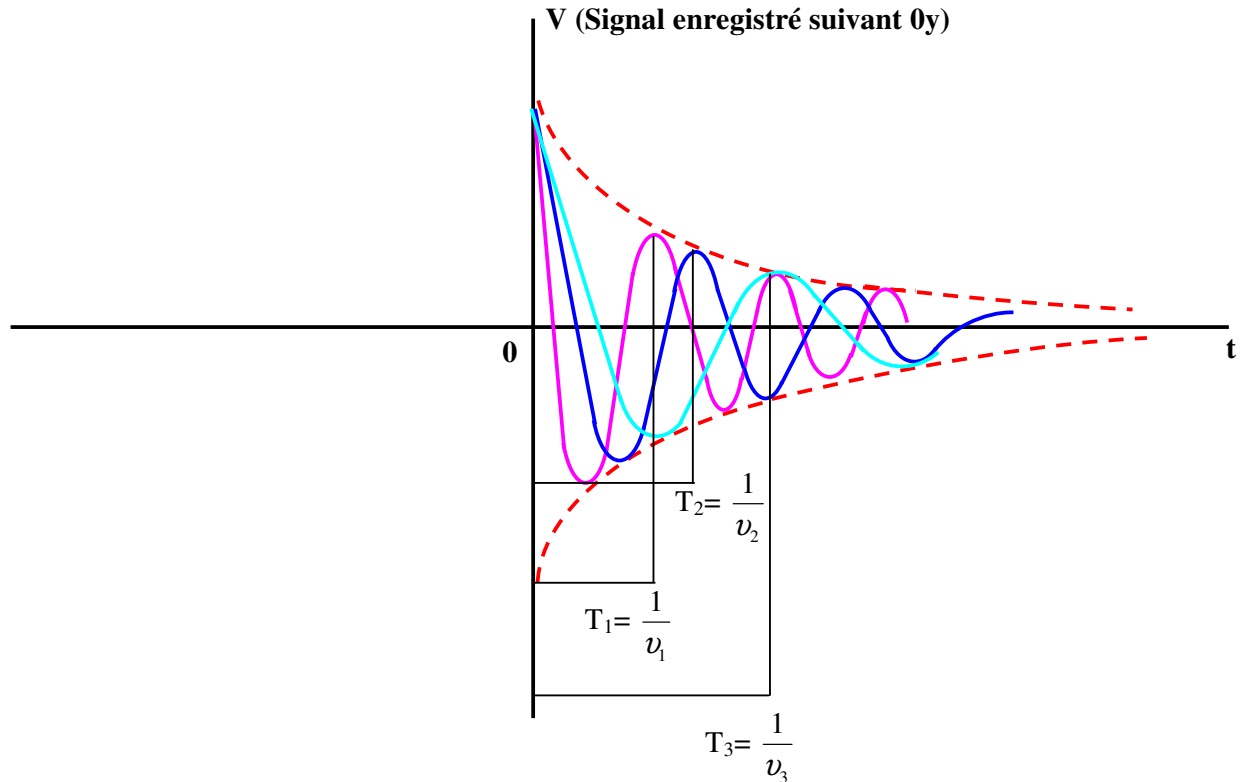


FIGURE 18 : Signal enregistré suivant Oy pour 3 catégories de noyaux magnétiquement équivalents (ν_1, ν_2, ν_3)

Sur ce signal enregistré dans le temps, l'information sur le spectre est donc présente mais il faut la rechercher : c'est ce que l'on fait en appliquant une transformation de Fourier qui permet de passer du domaine temps au domaine des fréquences ; les moyens de calcul dont on dispose aujourd'hui permettent d'effectuer cette opération sans aucune difficulté et très rapidement. Ainsi, le temps d'enregistrement du signal étant alors de l'ordre de la seconde, on obtient un spectre dans ce même temps. C'est ce qui fait l'intérêt de cette technique lorsqu'on veut améliorer la sensibilité de la méthode : on peut en effet appliquer une nouvelle impulsion immédiatement après l'enregistrement du premier signal, pour en enregistrer un deuxième qui lui est identique et qu'on sommerait au premier... et ainsi de suite. La somme des signaux successivement enregistrés ayant été faite, sa transformée de Fourier donnera le spectre recherché. La théorie du signal stipule que si n représente le nombre d'enregistrements, la

limite de détection de la méthode, qu'on peut représenter en première approximation par le rapport du signal S au bruit de fond N, est telle que : $\frac{S}{N} = \sqrt{n}$. Ainsi, on sera en mesure d'augmenter d'un facteur 100 la sensibilité de la méthode si l'on superpose 10^4 signaux : quelques heures devraient suffire si les séquences d'impulsions sont suffisamment courtes et c'est la raison pour laquelle on sera parfois amené – comme on l'a dit plus haut – à rajouter des agents de relaxation au milieu. Une autre difficulté réside dans le fait qu'il faut pouvoir maintenir, pendant un temps assez long, un champ magnétique élevé qui reste constant : à cette fin, on verrouille (*lock*) le champ en lui imposant de toujours donner la même fréquence pour un noyau connu qui est introduit dans l'échantillon ; le noyau de carbone de CDCl_3 est par exemple utilisé dans ce dessein en RMN du ^{13}C . Pour obtenir un spectre du ^{13}C , on va souvent se contenter d'accumuler 1000 enregistrements, ce qui demande de 20 à 30 minutes, c'est-à-dire à peu près le temps d'un enregistrement d'un spectre du ^1H par balayage en onde continue ; avec cette dernière technique, il faudrait environ quinze jours pour accumuler 1000 spectres, ce qui ne serait pas facile à réaliser dans la pratique (maintien d'un champ magnétique constant).

La technique impulsionnelle, combinée à l'utilisation de spectromètres à champs magnétiques très élevés a rendu accessible l'enregistrement de spectres de RMN pour la plupart des noyaux. Cependant cette technique présente aussi un très grand avantage : elle permet d'obtenir de nombreuses informations sur la relaxation des noyaux ; c'est aux protons qu'on s'intéresse alors le plus souvent.

Les courbes des figures 16 et 17 montrent bien qu'on peut accéder aux temps de relaxation T_1 et T_2 de différentes catégories de protons. Mais il existe d'autres moyens d'obtenir ces informations, et même une information beaucoup plus riche, en combinant différentes séquences d'impulsions. C'est que l'on fera aussi bien à basse résolution (RMN-IBR = RMN-DT) qu'à très haute résolution, en IRM. Dans ce dernier cas, on créera des images en affectant différents niveaux de gris – ou différentes couleurs – aux différentes catégories de protons qu'on veut mettre en évidence.