

SPECTROSCOPIE DE RMN

PRESENTATION

1. Introduction

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est un phénomène auquel sont sensibles les noyaux de certains atomes soumis à un champ magnétique statique¹ $\mathbf{B}_0$ et excités par un autre champ RF $\mathbf{B}_1$. Seuls les noyaux possédant un nombre quantique de spin non nul sont concernés. Pour cela, il est nécessaire que l'un au moins de son nombre de masse A (protons + neutrons) ou son numéro atomique Z (protons) soit impair.

La spectroscopie de RMN étudie l'interaction du rayonnement électromagnétique avec la matière. Elle permet son analyse physico-chimique.

2. Principe de la RMN

Un noyau² sensible à la RMN tourne autour d'un axe dirigé par un moment cinétique $\mathbf{p}$. Sa charge électrique non nulle génère un dipôle magnétique (aimant élémentaire) dont le moment de spin $\boldsymbol{\mu}$, colinéaire avec $\mathbf{p}$, est tel que : $\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{p}$, avec γ le rapport gyromagnétique.

Un noyau de moment magnétique $\boldsymbol{\mu}$ soumis à un champ statique $\mathbf{B}_0$ possède deux états propres (niveaux d'énergies possibles). Le passage de l'état - à l'état + (figure 1) demande l'absorption de l'énergie $\Delta E = \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0$ (produit scalaire).

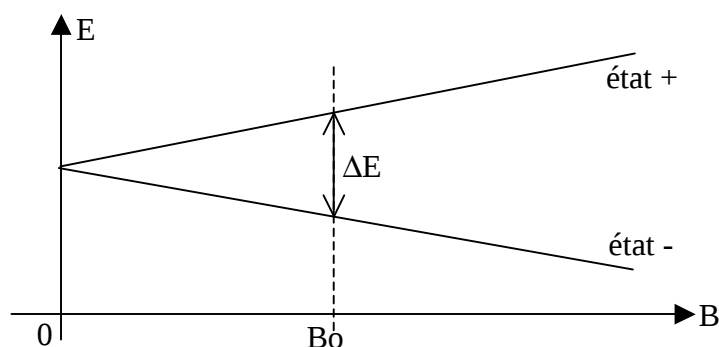


Figure 1

Pour une population de N noyaux à l'équilibre thermique ($\mathbf{B}_0 = 0$), le moment magnétique résultant - ou l'aimantation $\mathbf{M}$ (sa densité volumique) - est nul car les moments des spins sont dans des directions quelconques : on est dans un état d'énergie des spins dégénéré.

¹ Les grandeurs vectorielles sont représentées en gras ou fléchées

² On se limite ici à la valeur élémentaire de 1/2 pour le nombre de spin (la plus utilisée en RMN)

Lorsqu'on l'immerge dans un champ statique $\mathbf{B}_0$, une partie N^+ s'orientera dans le sens de $\mathbf{B}_0$ et N^- (le reste) dans le sens opposé.

La loi de Boltzmann donne $N^- / N^+ = e^{-\Delta E / k T}$ avec $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$.

Il n'y a plus dégénérescence d'état d'énergie. N^+ spins seront orientés selon $\mathbf{B}_0$ et N^- spins dans le sens opposé (figure 2). Ils subissent une précession autour de $\mathbf{Oz}$ à la fréquence $f_0 = \gamma B_0 / 2\pi$ dite de Larmor, due à un couple $\Gamma = \boldsymbol{\mu} \wedge \mathbf{B}_0$ tel que $d\boldsymbol{\mu} = \gamma \boldsymbol{\mu} \wedge \mathbf{B}_0$.

L'aimantation résultante $\mathbf{M}$ (proportionnelle à $(\sum_{N^+} \boldsymbol{\mu}^+ + \sum_{N^-} \boldsymbol{\mu}^-)$) sera alors alignée à $\mathbf{B}_0$.

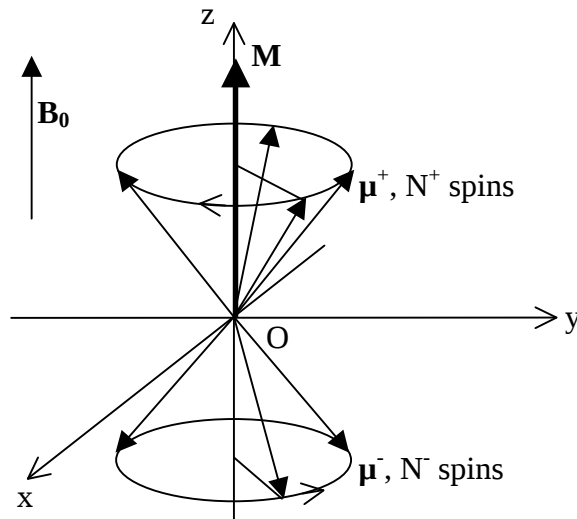


Figure 2

3. Phénoménologie

Si l'on applique un champ RF $\mathbf{B}_1$, de fréquence f_1 , tournant à la fréquence de Larmor ($f_1 = f_0$) dans le sens convenable dans le plan (x,O,y) , il sera possible de transférer l'énergie nécessaire aux spins de façon à faire basculer $\mathbf{M}$ vers le plan (x,O,y) (figure 3) grâce à un couple de la même forme que ci-dessus. Ceci est le fondement de la résonance magnétique nucléaire (RMN).

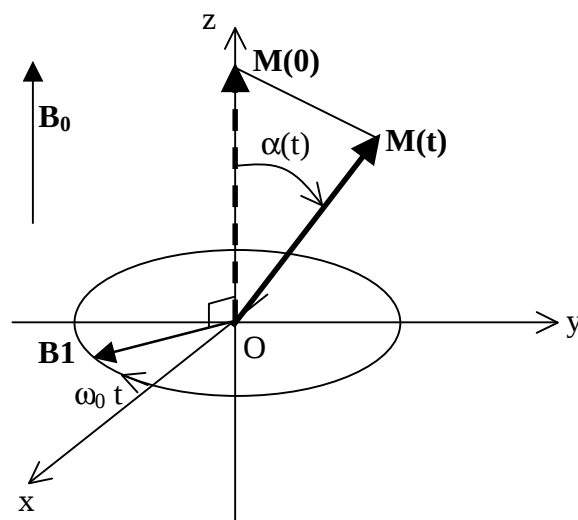


Figure 3

On applique **B1** pendant une durée τ d'où le nom de RMN à impulsion ; cela entraîne une rotation de **M** d'un angle $\alpha = \gamma B_1 \tau$. Dans les expériences de RMN, on impose en général une rotation de 90° ce qui correspond à une variation d'aimantation maximale.

Un des avantages de cette procédure est que l'on peut avec une impulsion analyser une bande de fréquences assez large (en première approximation le lobe principal de l'impulsion) centrée sur la fréquence f_1 du signal RF.

A la coupure de l'impulsion RF, l'aimantation va basculer pour retrouver sa position initiale. L'énergie délivrée lors de cette phase se traduit par l'induction, dans la bobine qui a créé **B1**, d'une FEM proportionnelle à la variation de **M** et à décroissance exponentielle ; ce signal RMN est appelé FID (Free Induction Decay).

Il est à noter que si la fréquence de Larmor d'un noyau isolé est fixée par **B0**, le noyau dans son environnement moléculaire ne subit pas nécessairement la même valeur. Les liaisons chimiques notamment créent une modification du champ (effet d'écran) et le champ effectif devient $B_{\text{eff}} = (1 - \sigma) B_0$. On appelle cet effet le déplacement chimique et la constante d'écran σ se chiffre en ppm.

Une expérience de RMN à impulsion obéit aux équations de Bloch :

$$\begin{aligned}\frac{d\vec{M}_x}{dt} &= (\vec{M} \wedge \gamma \vec{B})_x - \frac{\vec{M}_x}{T_2} \\ \frac{d\vec{M}_y}{dt} &= (\vec{M} \wedge \gamma \vec{B})_y - \frac{\vec{M}_y}{T_2} \\ \frac{d\vec{M}_z}{dt} &= (\vec{M} \wedge \gamma \vec{B})_z + \frac{\vec{M}(0) - \vec{M}_z}{T_1}\end{aligned}$$

Les premiers termes des seconds membres correspondent à la phase d'excitation et les seconds termes à la phase de relaxation.

T1 est appelé temps de relaxation longitudinale ou temps de relaxation spin-réseau.

T2 est appelé temps de relaxation transversale ou temps de relaxation spin-spin.

4. Le spectromètre

La figure 4 présente l'organisation du système.

Le cœur est un aimant supraconducteur ou cryoaimant (figure 5) refroidi à l'hélium liquide. Le champ statique intense (quelques teslas) doit être d'une très bonne homogénéité sur tout l'échantillon. Pour cela, on fait subir un mouvement de rotation au tube contenant l'échantillon ; l'adjonction d'aimants annexes (shims) permet de corriger **B0**.

Le tube se trouve en général au centre d'une bobine (de Helmholtz ou solénoïde). Celle-ci est chargée de transmettre l'énergie RF à l'échantillon lors de l'impulsion et ensuite de restituer le signal FID.

Le signal RF est généré par une source synthétisée de manière à garantir précision, stabilité et résolution. Un contrôle de la phase est utile lors d'expériences séquencées. On peut aussi souhaiter une modulation d'amplitude dans le cas d'impulsions sélectives (non rectangulaires).

Les amplificateurs de puissance doivent fournir des impulsions avec une bonne stabilité de l'amplitude. Une bonne linéarité, nécessaire dans le cas d'impulsions sélectives, permet en outre de faciliter le réglage du niveau de sortie lorsqu'on modifie la fréquence f_1 .

Le signal FID amplifié et numérisé est traité par un logiciel spécifique sur une station de travail (PC). Celle-ci contrôle aussi tout le matériel à l'aide de logiciels dédiés.

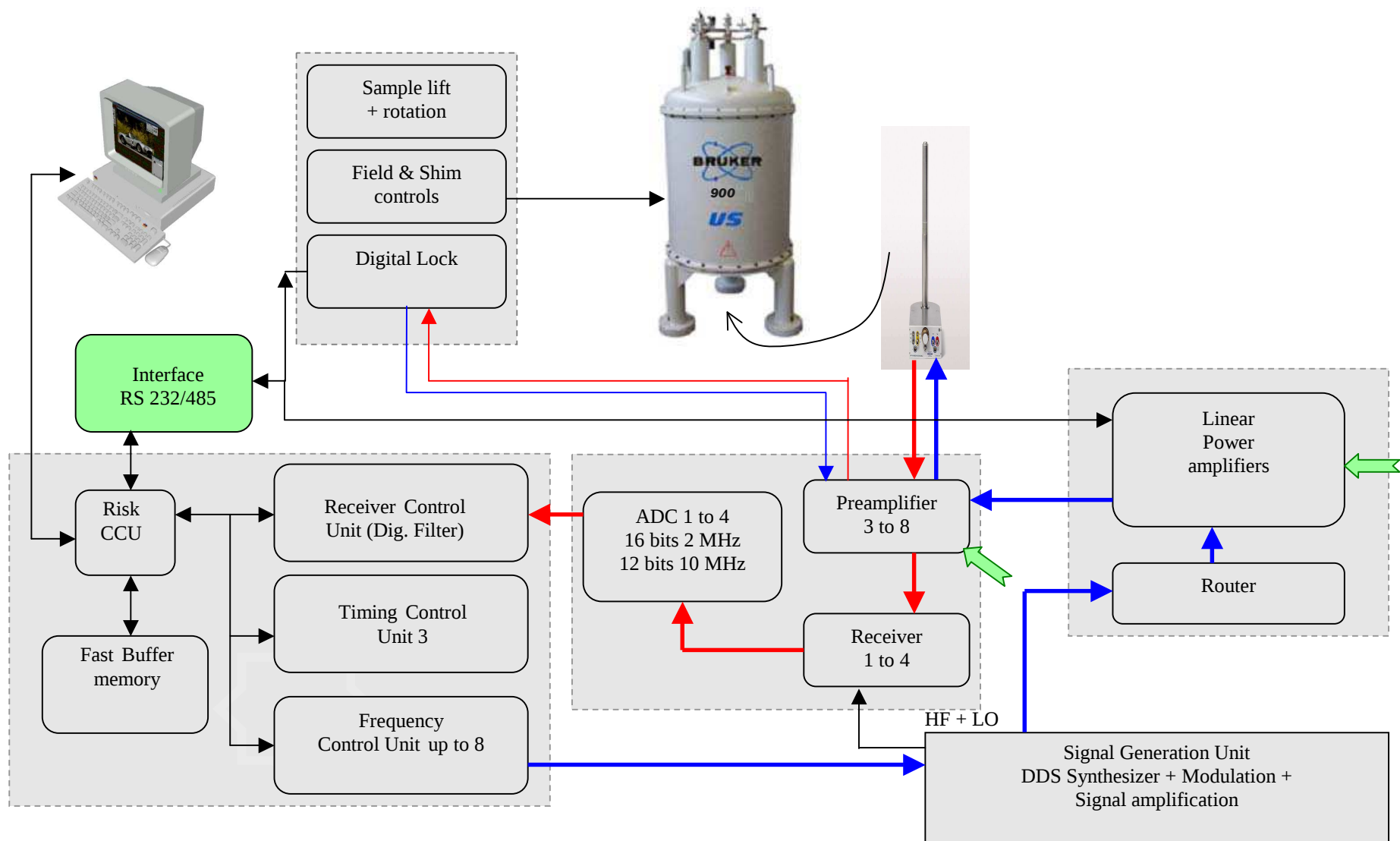


Figure 4 : Synoptique d'un spectromètre

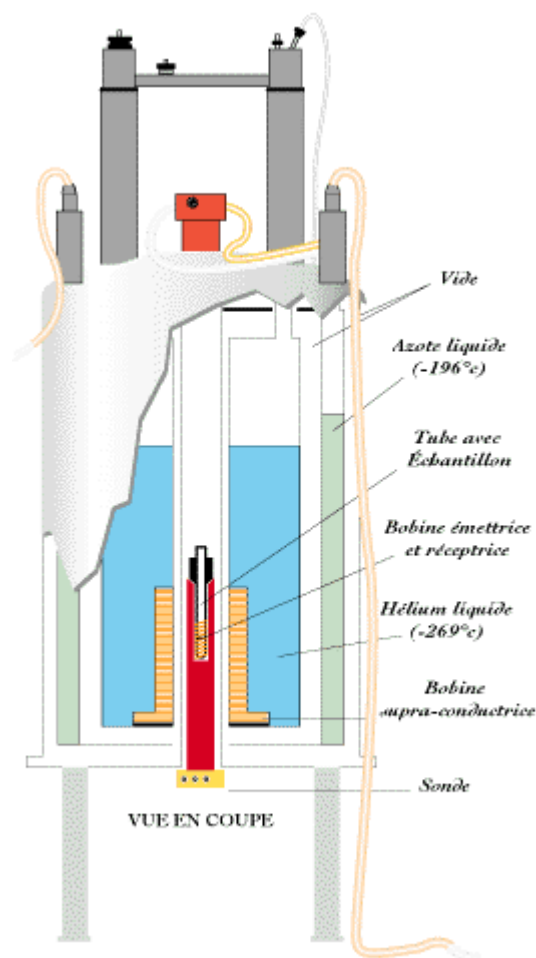


Figure 5 : Croquis de la partie opérative

Remerciements :

L'auteur remercie la société BRUKER BIOSPIN pour la fourniture des données numériques et autres informations qui ont permis la réalisation de ce sujet.