

8. La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

8.1. Introduction

La spectroscopie RPE est basée sur l'effet Zeeman électronique et implique des transitions entre états de spin électroniques éclatés par un champ magnétique externe. La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) est elle basée sur l'effet Zeeman nucléaire (cf. section 7.5.2) et implique des transitions entre les états de spin nucléaires éclatés par un champ magnétique externe. En RPE, l'énergie de transition dépend de B_0 et du facteur g_e qui lui-même varie selon le moment cinétique orbital de l'électron. En RMN, nous verrons que l'énergie de transition dépend aussi de B_0 , mais également de l'environnement du spin nucléaire. De cette façon, des informations structurales importantes peuvent être obtenues. Les premiers spectres RMN ont été obtenus en 1945 indépendamment par Bloch, Hansen et Packard à Stanford avec une solution aqueuse et par Purcell, Torrey et Pound à Harvard avec un bloc de paraffine. Depuis, la spectroscopie RMN est devenue un des outils les plus précieux pour la détermination de structures moléculaires en solution. Durant les dernières décennies, des progrès méthodologiques importants ont été effectués, comme par exemple la RMN pulsée qui a permis la mise au point de techniques RMN sophistiquées permettant même la détermination de la structure de protéines en solution. Finalement, la RMN est également utilisée intensivement en imagerie médicale (MRI, Magnetic Resonance Imaging) et offre un très bon contraste entre les tissus mous du corps. L'attribution de 6 prix Nobel (1943, 1944, 1952, 1991, 2002 et 2003) dans le domaine de la RMN témoigne de l'importance de cette technique en sciences et médecine.

8.2. Principes de base

8.2.1. L'effet Zeeman nucléaire

Nous avons déjà parlé de l'effet Zeeman nucléaire au chapitre précédent (7.5.2) et nous nous contenterons de résumer ici les concepts les plus importants. Pour observer ce phénomène, il faut que le noyau possède un moment cinétique de spin, \vec{J} , non nul.

$$|\vec{J}| = [I(I+1)]^{1/2} \hbar, \quad (8.1)$$

où I est le nombre quantique de spin nucléaire et où la composante z est:

$$J_z = M_I \hbar, \quad (8.2)$$

avec $M_I = I, I-1, \dots, -I$.

En général, $I=0$ pour les atomes de masse et de nombre atomique pairs (atomes 'pairs-pairs'), alors que pour tous les autres $I \geq 1/2$. I est un multiple entier de 1 pour les noyaux 'pairs-impairs' tandis que pour les noyaux 'impairs-pairs' et 'impairs-impairs' I est un multiple entier impair de 1/2 (**Tableau 8.1**).

Les noyaux avec $\vec{I} \neq 0$ possèdent un moment dipolaire magnétique, $\vec{\mu}_M^n$:

$$\vec{\mu}_M^n = \gamma_n \vec{I} = \frac{g_n \beta_n}{\hbar} \vec{I}, \quad (8.3)$$

où g_n est le *facteur de Landé nucléaire*, β_n est une constante définie par l'éq. (7.34) et γ_n est le *rapport gyromagnétique nucléaire*. Cette constante est positive pour la plupart des noyaux, dont le proton (**Tableau 8.1**), et par conséquent $\vec{\mu}_M^n$ est parallèle à \vec{I} . Il existe toutefois quelques exceptions comme ^{15}N et ^{17}O , et dans ce cas $\vec{\mu}_M^n$ est anti-parallèle à \vec{I} .

Tableau 8.1

noyau	I	masse et nombre atomique	type	γ_n ($10^8 \text{ T}^{-1}\text{s}^{-1}$)
^1H	1/2	1, 1	impair-impair	2.675
^2H	1	2, 1	pair-impair	0.411
^{10}B	3	10, 5	pair-impair	0.288
^{11}B	3/2	11, 5	impair-impair	0.858
^{13}C	1/2	13, 6	impair-pair	0.673
^{14}N	1	14, 7	pair-impair	0.193
^{15}N	1/2	15, 7	impair-impair	-0.271
^{17}O	5/2	17, 8	impair-pair	-0.363
^{19}F	1/2	19, 9	impair-impair	2.517
^{29}Si	1/2	29, 14	impair-pair	-0.531
^{31}P	1/2	31, 15	impair-impair	1.083

L'énergie d'interaction du dipôle magnétique avec un champ magnétique externe est donnée par:

$$\mathcal{E} = -\vec{\mu}_M^n \cdot \vec{B}_0 = -\mu_M^n B_0 \cos(\theta), \quad (8.4)$$

où θ est l'angle entre le dipôle et le champ. Dans le cas d'un dipôle quantique, il suffit de considérer la composante z , qui est alignée le long de \vec{B}_0 :

$$\mu_{M,z}^n = \gamma_n \mathcal{I}_z = \frac{g_n \beta_n}{\hbar} \mathcal{I}_z = \gamma_n M_I \hbar = g_n \beta_n M_I, \quad (8.5)$$

et par conséquent, l'énergie d'interaction est:

$$\mathcal{E} = -\mu_{M,z}^n \cdot B_0 = -M_I \gamma_n \hbar B_0 = -M_I g_n \beta_n B_0. \quad (8.6)$$

Dans le cas d'un proton, l'état avec $M_I=1/2$ (état α) est stabilisé par le champ alors que l'état avec $M_I=-1/2$ (état β) est déstabilisé (**Figure 8.1**). L'écart d'énergie entre ces deux états est:

$$\Delta \mathcal{E}_{\beta\alpha} = \gamma_n \hbar B_0 = g_n \beta_n B_0. \quad (8.7)$$

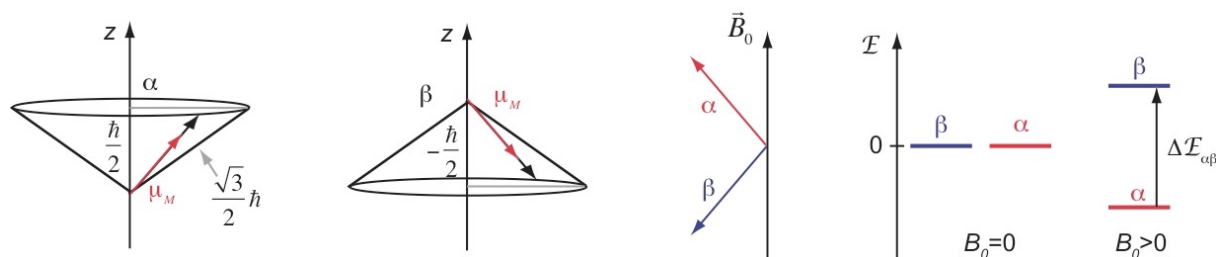


Figure 8.1: illustration de l'effet Zeeman nucléaire pour un noyau avec $I=1/2$.

Si l'on considère un proton dans un champ magnétique externe de 1T, l'éclatement d'énergie dû à l'effet Zeeman est:

$$\Delta \mathcal{E}_{\alpha\beta} = \gamma_n \hbar B_0 = 2.675 \cdot 10^8 \text{ (T}^{-1}\text{s}^{-1}) \cdot 1.054 \cdot 10^{-34} \text{ (Js)} \cdot 1 \text{ (T)} = 2.8 \cdot 10^{-26} \text{ J} = 1.8 \cdot 10^{-7} \text{ eV}.$$

Cette différence d'énergie correspond à celle d'une onde électromagnétique à une fréquence de $4.23 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ (42.3 MHz) ou à une longueur d'onde de 7.1 m. Nous sommes donc dans le domaine des *ondes radio*.

8.2.2. Transition RMN

Une transition $|\beta\rangle \leftarrow |\alpha\rangle$ par absorption d'énergie électromagnétique nécessite une aimantation différente de zéro, $|\vec{M}| \neq 0$. Par conséquent, la population de l'état $|\alpha\rangle$ doit être supérieure à celle de l'état $|\beta\rangle$. Les populations relatives de ces deux niveaux sont données par une distribution de Boltzmann:

$$\frac{n_\beta}{n_\alpha} = \exp\left(-\frac{\Delta \mathcal{E}_{\beta\alpha}}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{g_n \beta_n B_0}{k_B T}\right). \quad (8.8)$$

Avec un $B_0=1\text{T}$ et $T=293 \text{ K}$, ce rapport de populations n'est que de 0.999993. Les spectromètres les plus performants utilisent des éléments supraconducteurs pour produire un champ magnétique de plus de 20 T. Dans ce cas, la fréquence de transition va jusqu'à 1 GHz et le rapport des populations est de 0.99984.

Par conséquent, une faible aimantation est créée en présence d'un champ externe. Dans le modèle vectoriel, cette aimantation, qui résulte de la somme des moments magnétiques des

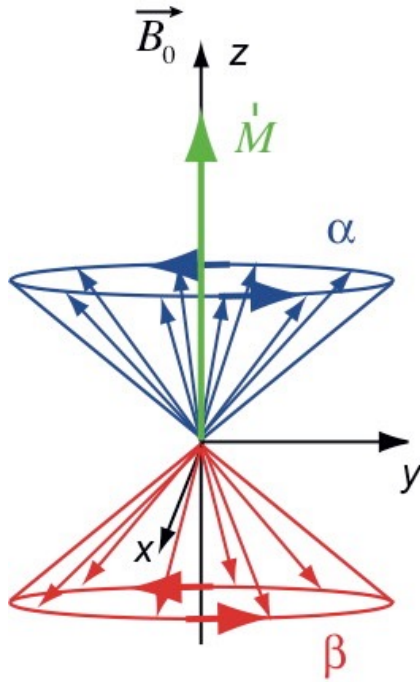


Figure 8.2: aimantation résultant d'une population du niveau $|\alpha\rangle$ légèrement supérieure à celle du niveau $|\beta\rangle$.

noyaux individuels, est alignée le long de l'axe défini par \vec{B}_0 (**Figure 8.2**). Par contre, les moments magnétiques individuels effectuent un mouvement de précession autour de cet axe à la fréquence de *Larmor*:

$$\omega_L = \gamma_n B_0 = \frac{g_n \beta_n}{\hbar} B_0 = \frac{\Delta \mathcal{E}_{\beta\alpha}}{\hbar}. \quad (8.9)$$

Ces dipôles magnétiques, qui effectuent un mouvement de précession, peuvent interagir avec un champ magnétique oscillant à ω_L dans une direction perpendiculaire à \vec{B}_0 , comme déjà discuté pour une transition RPE. Une manière alternative de comprendre cette interaction est de considérer qu'une onde polarisée

de façon linéaire est la somme de deux ondes d'égale amplitude polarisées circulairement à droite et à gauche (cf. Chapitres 1 et 6). Dans le cas présent, la composante polarisée à droite tourne dans la même direction que les dipôles magnétiques. Ces derniers

subissent donc un champ magnétique constant perpendiculaire à \vec{B}_0 , qui peut induire un basculement vers le bas, c'est-à-dire une transition de $|\alpha\rangle$ à $|\beta\rangle$.

Nous reparlerons plus en détail de cette interaction dans le cadre de la RMN pulsée.

Le dipôle magnétique de transition impliqué dans ce processus est:

$$\vec{\mu}_{\beta\alpha} = \langle \beta | \hat{\mu}_M | \alpha \rangle, \quad (8.10)$$

où $\hat{\mu}_M$ est l'opérateur dipolaire magnétique: $\hat{\mu}_M = \gamma_n \hat{I}$, avec \hat{I} l'opérateur du moment cinétique de spin nucléaire. Nous pouvons faire le même raisonnement que pour les transitions RPE (cf. 7.4) et montrer que seule l'interaction du champ magnétique oscillant avec les composantes x et y de \hat{I} conduit à une transition de $|\alpha\rangle$ à $|\beta\rangle$. En d'autres termes, le champ magnétique oscillant, $\vec{B}_1(t)$, doit être polarisé dans une direction perpendiculaire au champ magnétique statique, \vec{B}_0 .

8.2.3. Saturation et relaxation spin-milieu

Dans le cadre de la spectroscopie RPE, nous avons vu l'existence de *transitions induites par le milieu*. Ces processus permettent des transitions $|\beta\rangle \leftarrow |\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle \rightarrow |\alpha\rangle$ sans interaction avec un champ magnétique oscillant. En RMN, nous pouvons effectuer exactement le même

raisonnement qu'avec les populations des niveaux de spin électronique (section 7.8) et voir que, si un système quantique avec les niveaux de spin nucléaire $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$ est amené hors de l'équilibre, il se relaxe vers l'équilibre en suivant une cinétique de premier ordre avec une constante de temps, T_1 , le *temps de relaxation spin-milieu*:

$$\frac{dD}{dt} = -\frac{D - D_0}{T_1}, \quad (8.11)$$

avec $D = n_\alpha - n_\beta$ et $D_0 = n_\alpha - n_\beta$ à l'équilibre.

Considérons maintenant le même système quantique, mais sans la possibilité de ces transitions induites par le milieu, sous l'influence d'un champ magnétique de fréquence radio, $B_I(t)$. Dans ce cas, la population de l'état $|\alpha\rangle$ est:

$$\frac{dn_\alpha}{dt} = -P_{\beta\alpha}n_\alpha + P_{\alpha\beta}n_\beta, \quad (8.12a)$$

où $P_{\beta\alpha}$ est la probabilité d'effectuer une transition $|\beta\rangle \leftarrow |\alpha\rangle$ sous l'influence de $B_I(t)$, alors que $P_{\alpha\beta}$ est la probabilité pour la transition inverse. $P_{\beta\alpha}$ et $P_{\alpha\beta}$ sont équivalents aux coefficients d'Einstein B_{ba} et B_{ab} pour l'absorption et l'émission stimulée (section 1.8). De même que pour ces coefficients, $P_{\beta\alpha} = P_{\alpha\beta} = P$. Par conséquent:

$$\frac{dn_\alpha}{dt} = -P_{\beta\alpha}n_\alpha + P_{\alpha\beta}n_\beta = (n_\beta - n_\alpha)P = -DP, \quad (8.12b)$$

$$\text{et comme } \frac{dn_\alpha}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dD}{dt}, \quad \frac{dD}{dt} = -2DP, \quad (8.13)$$

avec comme solution:

$$D(t) = D_0 \exp(-2Pt). \quad (8.14)$$

Par conséquent, D tend vers zéro ($n_\beta = n_\alpha$) lorsque t est grand. C'est le phénomène de *saturation*.

Maintenant, nous combinons les transitions induites par le milieu et celles induites par le champ radio $B_I(t)$. En combinant (8.11) et (8.13), nous obtenons:

$$\frac{dD}{dt} = -\frac{D - D_0}{T_1} - 2DP. \quad (8.15)$$

En irradiation continue, on atteint un régime stationnaire où $\frac{dD}{dt} = 0$ et par conséquent:

$$\frac{D - D_0}{T_1} = -2DP \quad \text{et} \quad D = \frac{D_0}{1 + 2PT_1}. \quad (8.16)$$

Cette équation montre que, si l'irradiation est intense, T_1 doit être court pour garder $2PT_1$ faible par rapport à 1 et donc pour éviter la saturation.

Finalement, nous effectuons le bilan énergétique de l'interaction du système avec le champ magnétique à fréquence radio. Une transition $|\beta\rangle \leftarrow |\alpha\rangle$ résulte en l'absorption d'une énergie $\Delta\mathcal{E}_{\beta\alpha}$, alors que lors d'une transition $|\beta\rangle \rightarrow |\alpha\rangle$, l'énergie échangée est $-\Delta\mathcal{E}_{\beta\alpha}$. Le bilan énergétique pendant le temps dt est:

$$\frac{d\mathcal{E}}{dt} = n_\alpha P_{\beta\alpha} \Delta\mathcal{E}_{\beta\alpha} - n_\beta P_{\alpha\beta} \Delta\mathcal{E}_{\beta\alpha} = PD\Delta\mathcal{E}_{\beta\alpha}. \quad (8.17a)$$

Après insertion de (8.16), on obtient:

$$\frac{d\mathcal{E}}{dt} = \frac{PD_0\Delta\mathcal{E}_{\beta\alpha}}{1 + 2PT_1}. \quad (8.17b)$$

Un signal RMN intense suppose que l'énergie absorbée sous forme de radiation radio soit la plus grande possible, par conséquent que $d\mathcal{E}/dt$ soit élevé. Comme on a P au numérateur et au dénominateur, on voit que l'ajustement de l'intensité de l'onde radio est critique. On voit également que le signal RMN est plus intense si D_0 et $\Delta\mathcal{E}_{\beta\alpha}$ sont grands. Il est donc préférable d'utiliser un champ magnétique statique B_0 élevé.

8.2.4. Mesure d'un spectre RMN et transformée de Fourier

Historiquement, on a d'abord utilisé la RMN en mode continu, c'est-à-dire qu'on employait une source d'ondes radio continue comme champ magnétique oscillant $\vec{B}_1(t)$. Il y a essentiellement deux modes de fonctionnement pour le mode continu:

- 1) La fréquence radio, ν_{rf} , est fixe et le champ magnétique \vec{B}_0 est balayé. Lorsque le champ magnétique est tel que l'éclatement Zeeman nucléaire est $\Delta\mathcal{E}_{\beta\alpha} = h\nu_{rf}$, l'onde radio est absorbée. C'est le même principe que celui de la spectroscopie RPE.
- 2) Le champ magnétique est constant et la fréquence radio est balayée. Dès que ν_{rf} est tel que $h\nu_{rf} = \Delta\mathcal{E}_{\beta\alpha}$, une transition est observée.

Les spectromètres RMN modernes travaillent en mode pulsé. L'onde radio est pulsée et n'est par conséquent pas monochromatique (cf. Chapitre 1, section 1.5.3). Pour mieux comprendre la relation entre un signal temporel, par exemple une impulsion, et son spectre de fréquence, il faut utiliser la *transformation de Fourier*. Une transformation de Fourier permet de passer du domaine temporel au domaine des fréquences. Le passage inverse (des fréquences au temps) se fait par une *transformation de Fourier inverse*.

Considérons une fonction $f(t)$ qui dépend du temps. Sa transformée de Fourier est exprimée comme:

$$H(\omega) = \mathcal{F}[f(t)](\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \exp(-i\omega t) dt = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) [\cos(\omega t) - i \sin(\omega t)] dt. \quad (8.18)$$

Dans une transformation de Fourier, on exprime une fonction $f(t)$ sous la forme d'une somme infinitésimale de fonctions périodiques de fréquence variable ω . On agit de même lorsqu'on exprime un son (ou une musique) en une série de notes (ou de fréquences). La fonction $H(\omega)$ est le spectre associé à $f(t)$ et contient l'amplitude de chacune des fonctions oscillant à la fréquence ω .

Par exemple, la transformée de Fourier de la fonction $f(t) = \cos(\omega_1 t)$ est une fonction $H(\omega)$ qui est zéro partout sauf à $\omega = \pm\omega_1$ (**Figure 8.3A**). Il est en effet facile de constater que $f(t)$ ne contient qu'une seule fréquence.

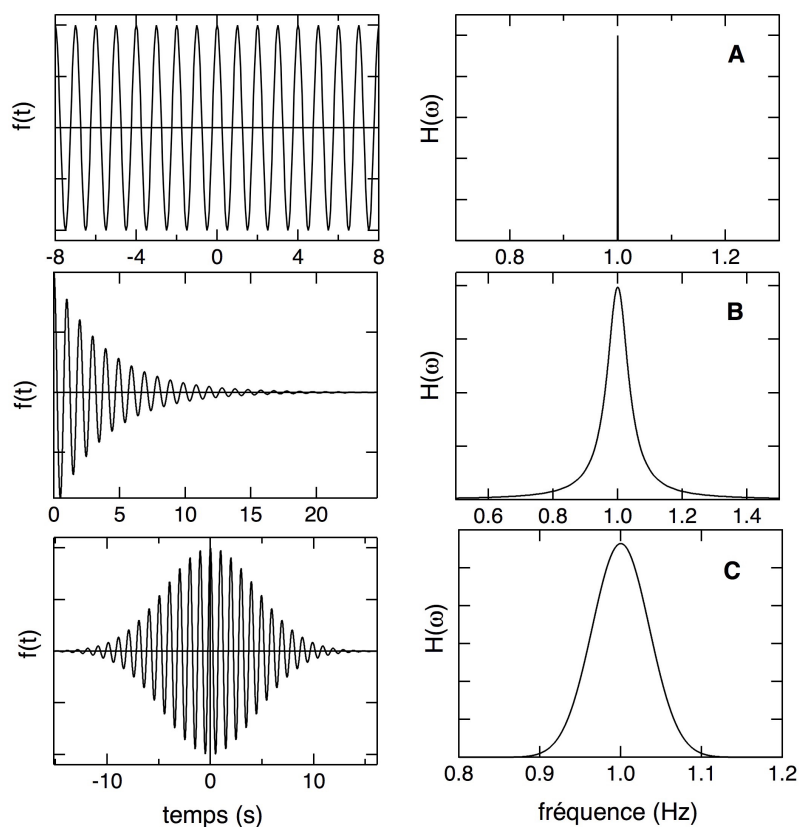


Figure 8.3: différentes fonctions $f(t)$ et transformées de Fourier correspondantes, $H(\omega)$.

Si l'on répète maintenant la même opération avec une fonction oscillante amortie:

$$f(t) = \cos(\omega t) \exp(-\gamma t), \quad (8.19)$$

on obtient un spectre de fréquence consistant en une ligne de forme Lorentzienne avec une largeur à mi-hauteur de 2γ (**Figure 8.3B**).

Finalement, considérons le champ magnétique d'une impulsion électromagnétique. Mathématiquement, il peut être décrit par la fonction suivante:

$$P(t) = f(t) = A(t) \exp(-i\omega_0 t), \quad (8.20)$$

où $A(t)$ est l'enveloppe de l'impulsion. Supposons une impulsion de forme Gaussienne:

$$A(t) = A_0 \exp\left(-\frac{t^2}{\tau_G^2}\right), \quad (8.21)$$

où A_0 est l'amplitude de l'enveloppe et τ_G est la demi-largeur Gaussienne (la largeur où A passe de A_0 à A_0/e). Cette impulsion est illustrée dans la **Figure 8.3C**.

La transformée de Fourier d'une impulsion Gaussienne, $\mathcal{P}(\omega)$, est également de forme Gaussienne:

$$\mathcal{P}(\omega) = \mathcal{F}[P(t)](\omega) = \exp\left(-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{\omega_f^2}\right). \quad (8.22)$$

où ω_f est la demi-largeur Gaussienne du spectre de fréquence et où $A_0=1$. On voit donc qu'une impulsion électromagnétique ne peut pas être monochromatique. Elle est caractérisée par une fréquence porteuse, ω_0 , et par un spectre centré à cette fréquence. Une telle impulsion est en fait le résultat de l'addition d'ondes de fréquences légèrement différentes qui interfèrent de façon destructive partout sauf à un endroit. Cette impulsion peut également être appelée *paquet d'ondes*. La largeur de l'impulsion et la largeur du spectre de fréquence correspondant sont reliés par la *relation de Fourier*:

$$\tau_G \cdot \omega_f = 2. \quad (8.23)$$

Cette relation est équivalente à celle découlant du principe d'incertitude de Heisenberg en mécanique quantique et due à la nature ondulatoire de la matière. On voit donc que plus une impulsion est courte, plus son spectre est large. A l'inverse, on voit qu'une onde ne peut être parfaitement monochromatique que si elle est infiniment longue (cf. **Figure 8.3.A**).

La fonction $f(t)$ peut également être obtenue à partir de la fonction $H(\omega)$ en effectuant *une transformation de Fourier inverse*:

$$f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\omega) \exp(i\omega t) d\omega. \quad (8.24)$$

On voit ainsi que $f(t)$ peut être construite en effectuant une somme infinitésimale de fonctions périodiques avec une amplitude donnée par $H(\omega)$.

Dans un spectromètre RMN moderne, on utilise une onde radio pulsée comme $B_1(t)$. Nous verrons qu'un échantillon NMR est en général caractérisé par des spins nucléaires avec

différentes fréquences de Larmor. Par conséquent, en utilisant un $B_1(t)$ pulsé qui contient de nombreuses fréquences, ces différents spins nucléaires peuvent effectuer *simultanément* une transition $|\beta\rangle \leftarrow |\alpha\rangle$. Nous verrons plus en détail dans une prochaine section qu'en RMN pulsée, l'irradiation avec un $B_1(t)$ pulsé résulte en une rotation du vecteur d'aimantation, \vec{M} , dans le plan xy . Après cette irradiation, le vecteur \vec{M} tourne dans le plan xy autour de l'axe z défini par \vec{B}_0 . Cette aimantation transversale qui tourne induit un courant électrique dans une bobine placée autour de l'axe y . Si on représente le courant en fonction du temps, on obtient un signal qui oscille avec les différentes fréquences de Larmor des spins nucléaires. En plus d'osciller, ce signal décroît avec une constante de temps T_2 , le temps de relaxation transversal (cf. section 7.8).

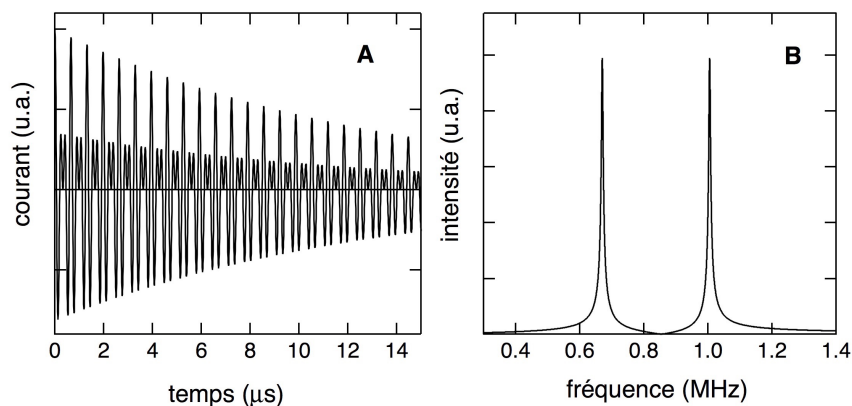


Figure 8.4: A) simulation d'un signal RMN en mode pulsé en supposant deux populations de spins avec des fréquences différentes et B) spectre RMN obtenu par transformation de Fourier de A.

La **Figure 8.4A** illustre l'allure d'un tel signal calculé en supposant la contribution de deux types de spins nucléaires avec des fréquences différentes. Après transformation de Fourier de ce signal, on obtient le spectre RMN (**Figure 8.4B**) qui consiste en deux lignes de largeur:

$$\Delta\nu = \frac{1}{\pi T_2}. \quad (8.25)$$

L'avantage de la spectroscopie RMN pulsée est le rapport signal/bruit supérieur et la possibilité d'utiliser des séquences spécifiques d'impulsions radio pour effectuer différents types de mesures RMN dont nous reparlerons plus loin.

8.2.5. Effet d'écran et déplacement chimique

L'intérêt de la spectroscopie RMN provient du fait que le champ magnétique ressenti par le spin nucléaire n'est pas identique à \vec{B}_0 mais correspond à un champ magnétique local:

$$\vec{B}_{loc} = (1 - \sigma)\vec{B}_0, \quad (8.26)$$

où σ est la constante d'écran. Cette constante dépend de l'environnement direct du noyau, de la présence de boucles de courant dues à la circulation des électrons et de la présence de fragments paramagnétiques.

Sous l'influence d'un champ magnétique externe, \vec{B}_0 , les électrons localisés autour du noyau effectuent un mouvement circulaire (une boucle de courant) qui lui même produit un champ magnétique qui s'oppose à \vec{B}_0 . Cet effet, discuté plus en détail dans la section 1.4. pour expliquer les propriétés diamagnétiques de tout composé, est d'autant plus marqué qu'il y a d'électrons à proximité du noyau.

Exemples: les liaisons C-H et O-H.



L'électro-négativité supérieure de l'oxygène comparativement au carbone conduit à une plus grande polarisation de la liaison OH et donc par une densité électronique plus faible autour du proton OH que du proton CH. Par conséquent:

$$\sigma^H(\text{OH}) < \sigma^H(\text{CH})$$

et par conséquent: $B_0 [1 - \sigma^H(\text{OH})] > B_0 [1 - \sigma^H(\text{CH})]$

Un proton OH sent un champ local plus grand qu'un proton CH à cause d'un effet d'écran inférieur.

Pour illustrer l'effet de la circulation des électrons sur la constante d'écran, nous allons considérer le benzène. Comme nous l'avons vu au chapitre 1 (section 1.4), l'aimantation est relié au champ d'excitation magnétique, \vec{H} , via la susceptibilité magnétique:

$$\vec{M} = \vec{\chi}_m \vec{H}, \quad (8.27)$$

où la susceptibilité magnétique est une grandeur tensorielle. Dans le cas du benzène, on peut trouver un système de coordonnées tel que seuls les éléments diagonaux sont non-nuls (**Figure 8.5**). Dans ce cas, nous utilisons le tenseur $\vec{\chi}_m^*$ qui est une grandeur microscopique associée à une seule molécule et qui a une unité de volume.

$$\vec{\chi}_m^* = \begin{pmatrix} \chi_{m\perp}^* & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{m\perp}^* & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{m\parallel}^* \end{pmatrix}. \quad (8.28)$$

L'effet de l'excitation magnétique sur $\vec{\chi}_m^*$ est la création d'un dipôle magnétique induit:

$$\vec{\mu}_{Mi} = \vec{\chi}_m^* \vec{H}. \quad (8.29)$$

Supposons qu'au voisinage du benzène se trouve un proton, P , localisé dans le plan yz (**Figure 8.5**). Ce proton interagit avec le champ magnétique \vec{B}_0 ainsi qu'avec le moment magnétique

induit par $\vec{H}_0 = \vec{B}_0/\mu_0$ sur le benzène, $\vec{\mu}_{Mi}$. Cette interaction dépend de l'orientation relative du moment magnétique du proton, $\vec{\mu}_{Mp}$, et du moment magnétique induit du benzène, $\vec{\mu}_{Mi}$.

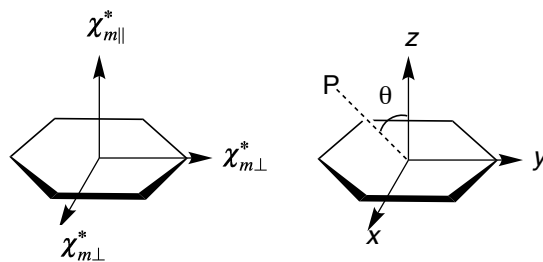


Figure 8.5

1) \vec{B}_0 est parallèle à z . Par conséquent, $\vec{\mu}_{Mi}$ est donné par (Figure 8.6A):

$$\vec{\mu}_{Mi} = \chi_{m\parallel}^* \vec{H}_0, \quad (8.30)$$

et l'énergie d'interaction entre le moment magnétique du proton et le dipôle induit est (cf. éq. (7.50)):

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{dip} &= \frac{\mu_0 \vec{\mu}_{Mp} \cdot \vec{\mu}_{Mi}}{4\pi d^3} - \frac{3\mu_0 (\vec{\mu}_{Mp} \cdot \vec{d})(\vec{\mu}_{Mi} \cdot \vec{d})}{4\pi d^5} = \frac{\mu_0 \mu_{Mp} \mu_{Mi}}{4\pi d^3} (1 - 3\cos^2 \theta) \\ &= (\chi_{m\parallel}^* H_0) \frac{\mu_0 \mu_{Mp}}{4\pi d^3} (1 - 3\cos^2 \theta), \end{aligned} \quad (8.31)$$

où μ_{Mi} est anti-parallèle à \vec{H}_0 car $|\chi_m^*| < 0$ pour une substance diamagnétique (cf. chapitre 1).

2) \vec{B}_0 est parallèle à y (Figure 8.6B). Par conséquent:

$$\vec{\mu}_{Mi} = \chi_{m\perp}^* \vec{H}_0,$$

et $\mathcal{E}_{dip} = (\chi_{m\perp}^* H_0) \frac{\mu_0 \mu_{Mp}}{4\pi d^3} (1 - 3\cos^2 \theta')$ et comme $\theta' + \theta = \pi$, $\cos \theta' = \sin \theta$,

$$\mathcal{E}_{dip} = (\chi_{m\perp}^* H_0) \frac{\mu_0 \mu_{Mp}}{4\pi d^3} (1 - 3\sin^2 \theta). \quad (8.32)$$

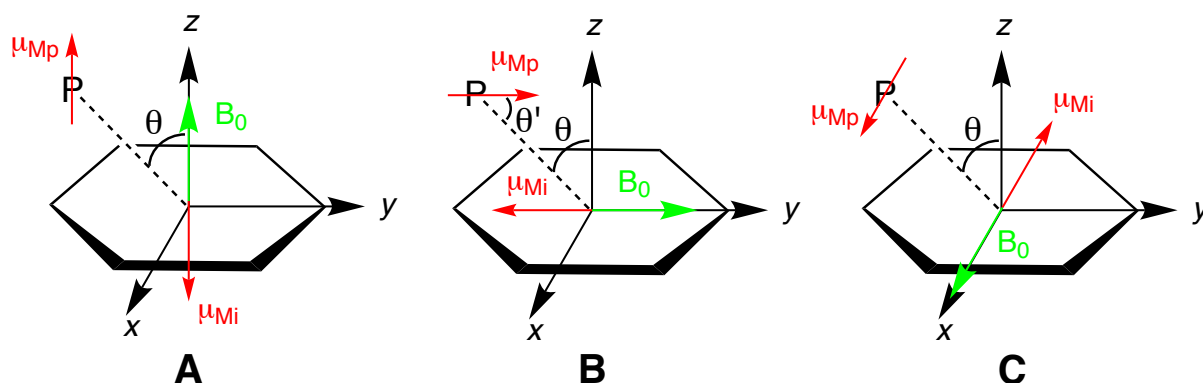


Figure 8.6: interaction entre le dipôle magnétique d'un proton P et le dipôle induit par le champ magnétique sur un noyau benzénique.

3) \vec{B}_0 est parallèle à x (**Figure 8.6C**). Par conséquent:

$$\begin{aligned}\vec{\mu}_{Mi} &= \chi_{m\perp}^* \vec{H}_0 \\ \mathcal{E}_{dip} &= \frac{\mu_0 \mu_{Mp} \mu_{Mi}}{4\pi d^3} = (\chi_{m\perp}^* H_0) \frac{\mu_0 \mu_{Mp}}{4\pi d^3}\end{aligned}\quad (8.33)$$

dans ce cas, $\vec{\mu}_{Mi}$ et $\vec{\mu}_{Mp}$ sont anti-parallèles quelque soit l'angle θ .

Dans le cas où la molécule se réoriente rapidement par rapport au champ magnétique, l'énergie d'interaction est la moyenne des trois orientations du champ:

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_{dip} &= \frac{1}{3} \left[(\chi_{m\parallel}^* H_0) \frac{\mu_0 \mu_{Mp}}{4\pi d^3} (1 - 3\cos^2 \theta) + (\chi_{m\perp}^* H_0) \frac{\mu_0 \mu_{Mp}}{4\pi d^3} (1 - 3\sin^2 \theta) + (\chi_{m\perp}^* H_0) \frac{\mu_0 \mu_{Mp}}{4\pi d^3} \right] \\ &= \frac{\mu_0 \mu_{Mp} H_0}{12\pi d^3} (\chi_{m\parallel}^* - \chi_{m\perp}^*) (1 - 3\cos^2 \theta).\end{aligned}\quad (8.34)$$

Cette énergie d'interaction dipôle-dipôle, \mathcal{E}_{dip} , peut être également vue comme résultant de l'interaction entre le moment magnétique du proton $\vec{\mu}_{Mp}$ et un champ magnétique dû aux électrons du noyau benzénique, B_b :

$$\mathcal{E}_{dip} = -\mu_{Mp} B_b = \frac{\mu_0 \mu_{Mp} H_0}{12\pi d^3} (\chi_{m\parallel}^* - \chi_{m\perp}^*) (1 - 3\cos^2 \theta).\quad (8.35)$$

Donc le champ magnétique supplémentaire associé au benzène est:

$$B_b = -\frac{\mu_0 H_0}{12\pi d^3} (\chi_{m\parallel}^* - \chi_{m\perp}^*) (1 - 3\cos^2 \theta) = -\frac{B_0}{12\pi d^3} (\chi_{m\parallel}^* - \chi_{m\perp}^*) (1 - 3\cos^2 \theta).\quad (8.36)$$

Ce champ supplémentaire dépend fortement de l'anisotropie du tenseur de susceptibilité magnétique, $\chi_{m\parallel}^* - \chi_{m\perp}^*$, ainsi que de l'orientation du dipôle magnétique du proton par rapport au benzène. Pour le benzène $\chi_{m\parallel}^* - \chi_{m\perp}^* < 0$, donc si $\theta = \pi/2$, B_b est positif et par conséquent $\vec{B}_{loc} > \vec{B}_0$ et $\sigma < 0$. Le proton est donc 'déblindé'. La situation opposée a lieu si $\theta = 0$, c'est-à-dire pour un proton situé au dessus du noyau benzénique. Le même phénomène se manifeste avec les atomes d'hydrogène de l'acétylène (**Figure 8.7**). Dans ce cas, $\chi_{m\parallel}^* - \chi_{m\perp}^* < 0$ comme pour le benzène mais $\theta = 0$. Par conséquent, B_b est négatif et $\vec{B}_{loc} < \vec{B}_0$ et donc $\sigma > 0$. Dans ce cas, les protons sont 'blindés'.

L'effet de blindage a pour conséquence directe que la fréquence d'une transition RMN est donnée par:

$$\nu_L = \frac{\omega_L}{2\pi} = \frac{\Delta \mathcal{E}_{\beta\alpha}}{h} = \frac{g_n \beta_n}{h} B_{loc} = \frac{g_n \beta_n}{h} B_0 (1 - \sigma).\quad (8.37)$$

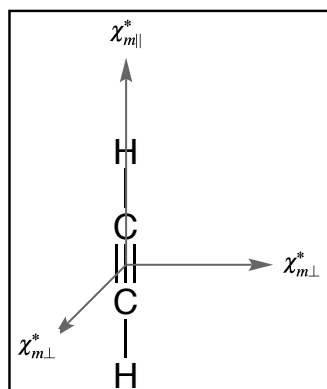


Figure 8.7: l'acétylène.

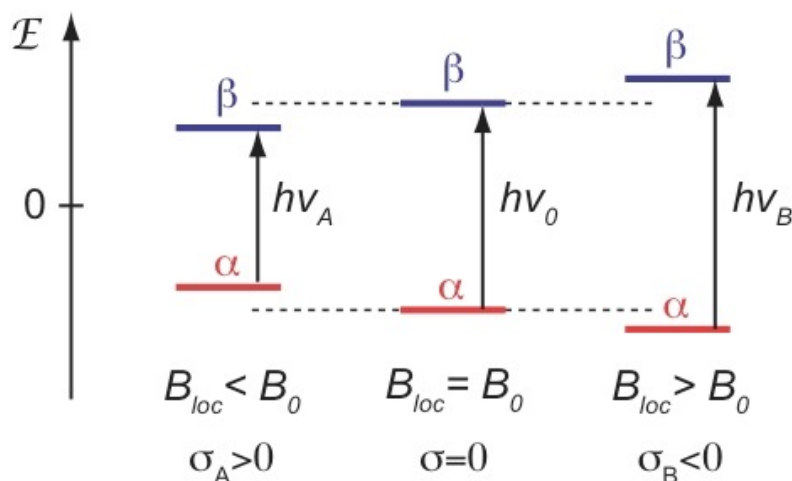


Figure 8.8: effet de la constante d'écran sur la fréquence d'une transition RMN.

Considérons les protons A et B qui ont des environnements différents et sont dans un champ magnétique externe \vec{B}_0 (Figure 8.8). Les champs magnétiques locaux ressentis par chacun de ces protons sont:

$$B_{loc,A} = B_0(1 - \sigma_A) \quad \text{et} \quad B_{loc,B} = B_0(1 - \sigma_B), \quad (8.38)$$

et par conséquent, les fréquences des transitions RMN sont:

$$\nu_A = \frac{g_n \beta_n}{h} B_0(1 - \sigma_A) = \nu_0(1 - \sigma_A) \quad \text{et} \quad \nu_B = \frac{g_n \beta_n}{h} B_0(1 - \sigma_B) = \nu_0(1 - \sigma_B). \quad (8.39)$$

La différence entre ces deux fréquences:

$$\nu_B - \nu_A = \nu_0(1 - \sigma_B) - \nu_0(1 - \sigma_A) = \nu_0(\sigma_A - \sigma_B), \quad (8.40)$$

dépend de la différence des constantes d'écran:

$$\sigma_A - \sigma_B = \frac{\nu_B - \nu_A}{\nu_0}. \quad (8.41)$$

La différence $\nu_B - \nu_A$ est de l'ordre de quelques Hz alors que ν_0 est de l'ordre des centaines de MHz. Par conséquent, on définit le *déplacement chimique* entre les protons A et B :

$$\delta_{AB} = \frac{\nu_B - \nu_A}{\nu_0} \cdot 10^6 \text{ ppm}. \quad (8.42)$$

En règle générale, on désigne le déplacement d'un proton B par rapport à la fréquence de résonance d'un proton A de référence. La référence utilisée est la fréquence des protons du tétraméthylsilane, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (TMS). Par conséquent:

$$\delta_{H_x} = \frac{\nu_x - \nu_{TMS}}{\nu_0} \cdot 10^6 \text{ ppm}, \quad (8.43)$$

où la fréquence $\nu_0 = \frac{g_n \beta_n}{h} B_0$ dépend de l'aimant du spectromètre et est typiquement 100, 300, 500 MHz. Actuellement, les spectromètres les plus puissants ont une fréquence de 1 GHz.

Les avantages du TMS comme substance de références sont:

- une constante d'écran, σ , très élevée;
- la présence de 12 protons équivalents et donc un signal RMN intense;
- un point d'ébullition bas (12°C), facilitant son élimination.

8.3. Couplage entre spins nucléaires et structure fine

8.3.1. Introduction

Il y a essentiellement deux types de couplages entre spins nucléaires: l'*interaction dipolaire*, qui est semblable à celle discutée dans le cadre de l'interaction hyperfine en RPE (couplage entre spin électronique et spin nucléaire, section 7.6.2.) et l'autre appelée *couplage spin-spin* qui a comme origine un *mécanisme de polarisation*. Nous verrons que ces deux types d'interaction ont pour conséquence un éclatement des lignes RMN et sont à l'origine de la *structure fine* d'un spectre RMN. Pour des raisons de simplicité, nous ne considérerons ici que des noyaux avec des spins 1/2. C'est le cas du proton et du ^{13}C .

8.3.2. Couplage par interaction dipolaire

L'interaction dipolaire entre deux spins nucléaires est due au couplage entre les moments magnétiques nucléaires, $\vec{\mu}_M^n$, associés à ces spins. Dans une image classique, les deux dipôles magnétiques sont alignés le long du champ magnétique externe \vec{B}_0 (**Figure 8.9**) et leur énergie d'interaction est:

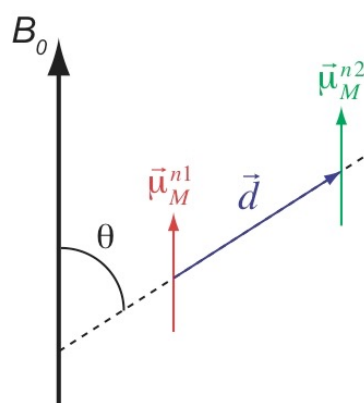


Figure 8.9

$$\mathcal{E}_{dip} = \frac{\mu_0 \mu_M^{n1} \mu_M^{n2}}{4\pi d^3} - \frac{3\mu_0 (\mu_M^{n1} d \cos\theta)(\mu_M^{n2} d \cos\theta)}{4\pi d^5} = \frac{\mu_0 \mu_M^{n1} \mu_M^{n2}}{4\pi d^3} (1 - 3\cos^2\theta) \quad (8.44a)$$

$$\mathcal{E}_{dip} = \frac{\mu_0 g_{n1} g_{n2} \beta_n^2}{4\pi \hbar^2 d^3} (1 - 3 \cos^2 \theta) I_1 I_2 \quad (8.44b)$$

Cette expression est identique à l'équation (7.50) pour l'interaction dipolaire dans le couplage hyperfin, la seule différence est qu'ici on considère deux spins nucléaires.

Dans une image quantique, les moments magnétiques ne sont pas entièrement parallèles à \vec{B}_0 et par conséquent les composantes transversales (x et y) peuvent intervenir. Si l'interaction a lieu entre deux noyaux identiques, l'équation 8.44 doit être multipliée par un facteur 3/2. Si les deux noyaux sont différents (^1H et ^{13}C), l'équation 8.44 peut être utilisée telle quelle. Si la molécule se réoriente rapidement dans le champ magnétique, comme c'est le cas en solution, l'interaction dipolaire se moyenne à zéro. Par conséquent, on observe *uniquement ce type de couplage dans des échantillons rigides avec des molécules orientées*, comme par exemple dans des cristaux.

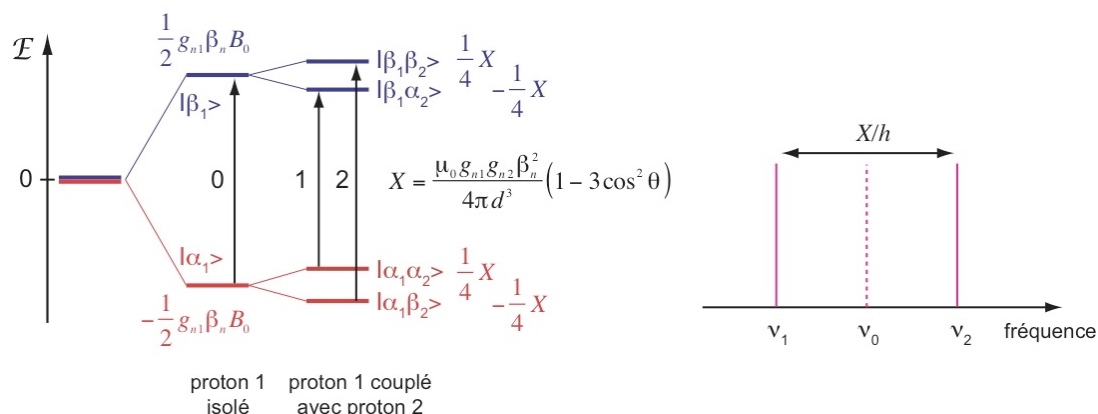


Figure 8.10: illustration de l'effet de l'interaction dipolaire entre deux spins nucléaires sur les niveaux d'énergie et sur le spectre RMN.

La **Figure 8.10** illustre l'effet de l'interaction dipolaire sur les niveaux d'énergie de spin d'un proton 1 qui couple avec un proton 2. Sans couplage, le proton 1 a deux niveaux de spin, $|\alpha_1\rangle$ et $|\beta_1\rangle$. Le couplage dipolaire avec le proton 2 conduit à un éclatement en deux de chacun de ces niveaux. En effet, le proton 1 avec l'orientation α ($M_{I1}=1/2$) peut coupler avec le proton 2 en orientation α ($M_{I2}=1/2$) ou β ($M_{I2}=-1/2$). Dans le premier cas, l'énergie d'interaction est:

$$\mathcal{E}_{dip}(\alpha_1\alpha_2) = \frac{1}{4} \frac{\mu_0 g_{n1} g_{n2} \beta_n^2}{4\pi d^3} (1 - 3 \cos^2 \theta), \quad (8.45a)$$

alors que dans le second cas l'énergie est:

$$\mathcal{E}_{dip}(\alpha_1\beta_2) = -\frac{1}{4} \frac{\mu_0 g_{n1} g_{n2} \beta_n^2}{4\pi d^3} (1 - 3 \cos^2 \theta). \quad (8.45b)$$

Lorsque le proton 1 a l'orientation β , les énergies d'interaction sont:

$$\mathcal{E}_{dip}(\beta_1\alpha_2) = -\frac{1}{4} \frac{\mu_0 g_{n1} g_{n2} \beta_n^2}{4\pi d^3} (1 - 3 \cos^2 \theta) \quad \text{et} \quad \mathcal{E}_{dip}(\beta_1\beta_2) = \frac{1}{4} \frac{\mu_0 g_{n1} g_{n2} \beta_n^2}{4\pi d^3} (1 - 3 \cos^2 \theta).$$

Il y a deux transitions permises entre ces quatre niveaux, il s'agit des transitions $|\beta_1\alpha_2\rangle \leftarrow |\alpha_1\alpha_2\rangle$ et $|\beta_1\beta_2\rangle \leftarrow |\alpha_1\beta_2\rangle$. Dans ces transitions, seule la fonction de spin associée au proton 1 est changée. Ceci est dû au fait que le dipôle de transition magnétique implique l'opérateur $\hat{\mu}_M = \gamma_n \hat{I}_1$ qui n'agit que sur les fonctions d'onde du proton 1.

Il est bien évident que si les niveaux de spin du proton 1 sont éclatés en deux à cause de ce couplage dipolaire, il en est de même pour les niveaux de spin du proton 2. Par conséquent, le spectre RMN associé à deux protons (1 et 2) couplés par interaction dipolaire et avec des déplacements chimiques différents consistera en deux paires de lignes comme illustré dans la **Figure 8.11**. Il faut noter que l'écart en fréquence entre les lignes des protons 1 et 2 augmente avec le champ magnétique statique, B_0 , alors que l'éclatement dû au couplage dipolaire est lui indépendant de B_0 .

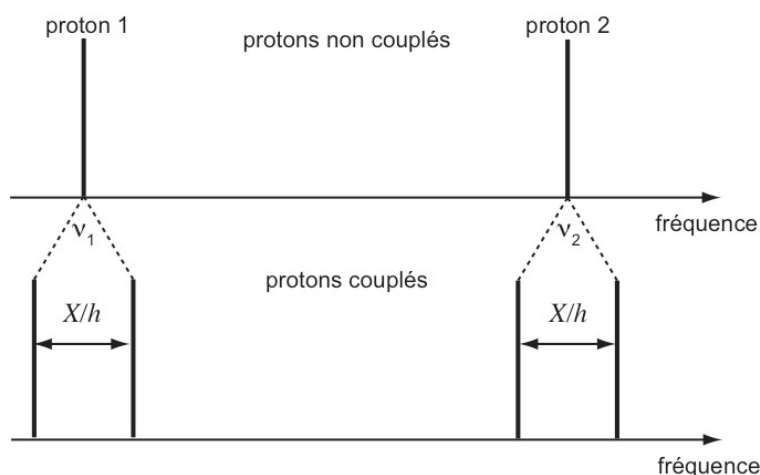


Figure 8.11: effet du couplage dipolaire sur un spectre RMN associé à deux protons.

8.3.3. Couplage spin-spin

Le mécanisme de couplage, appelé couplage *spin-spin*, a lieu également en solution. Il s'agit d'un mécanisme par lequel deux spins nucléaires couplent via les spins électroniques. On parle également de *mécanisme de polarisation de spin*. La constante de couplage est dénotée ${}^N J_{ab}$, où N est le nombre de liaisons entre les noyaux considérés et ab désigne le type de noyaux.

Pour comprendre ce phénomène, il faut d'abord se rappeler l'interaction hyperfine de contact de Fermi (section 7.6.1) par laquelle un spin nucléaire couple avec un spin électronique. A cause de cette interaction, l'orientation du spin électronique dépend de l'orientation du spin nucléaire, la configuration la plus stable étant celle où les spins sont antiparallèles. Les règles de Hund et de Pauli déterminent l'orientation des autres électrons et, via l'interaction de

contact de Fermi, l'orientation du spin d'un noyau distant. Considérons les trois exemples suivants (**Figure 8.12**):

1) Liaison ^{13}C - ^1H . Le fait que le spin ^{13}C soit α implique le spin de l'électron couplé soit β . La règle de Pauli implique que le second électron soit α et le couplage de contact de Fermi avec le spin nucléaire ^1H favorise une orientation β . Par conséquent, les configurations des spins nucléaires $\alpha\beta$ ou $\beta\alpha$ sont stabilisées alors que les configurations $\alpha\alpha$ et $\beta\beta$ sont déstabilisées. L'écart d'énergie entre les niveaux éclatés par cette interaction est la *constante de couplage* $^1J_{\text{CH}}$.

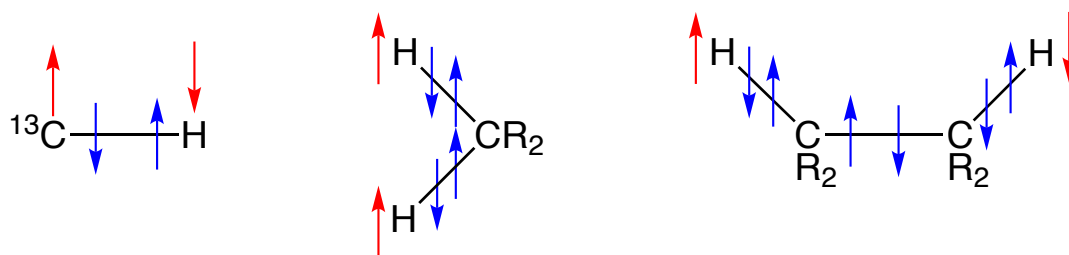


Figure 8.12: illustration du couplage spin-spin via le mécanisme de polarisation de spin.

2) Groupement R_2CH_2 . La règle de Hund implique que les deux électrons du carbone aient des spins parallèles (α dans la **Figure 8.12**). Par conséquent, les deux spins des électrons proches des atomes d'hydrogène ont des spins β (règle de Pauli) et finalement les spins nucléaires sont les deux α . Dans ce cas, les configurations $\alpha\alpha$ et $\beta\beta$ sont stabilisées alors que les configurations $\beta\alpha$ et $\alpha\beta$ sont déstabilisées.

3) Groupement $\text{CR}_2\text{H}-\text{CR}_2\text{H}$. Dans ce cas également, la règle de Hund favorise des spins électroniques parallèles autour d'un même atome de carbone. A cause de ceci et de la règle de Pauli, les configurations des spins nucléaires des protons $\beta\alpha$ et $\alpha\beta$ sont stabilisées alors que les configurations $\alpha\alpha$ et $\beta\beta$ sont déstabilisées.

Ce phénomène de polarisation de spin est basé sur l'interaction hyperfine de contact de Fermi, qui est isotrope et qui n'a lieu *que pour des électrons s*. Par conséquent, ce couplage est d'autant plus marqué que électrons ont un caractère *s*.

Par exemple, dans le cas d'une liaison C-H, la constante de couplage $^1J_{\text{CH}}$ dépend du type d'hybridation de l'atome C (**Figure 8.13**). $^1J_{\text{CH}}$ est typiquement entre 120 et 250 Hz, alors que $^2J_{\text{CH}}$ est entre 0 et 10 Hz. Les constantes de couplage $^N J$ avec $N > 4$ peuvent en général être négligées.

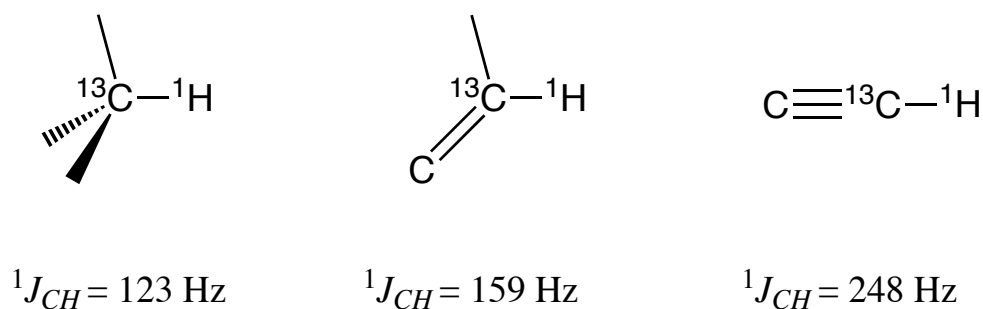


Figure 8.13

Pour comprendre, l'effet du couplage *spin-spin* sur un spectre RMN, nous allons d'abord considérer un système de deux noyaux, A et X. En RMN, l'utilisation de lettres très éloignées dans l'alphabet pour désigner deux noyaux indique qu'ils ont des déplacements chimiques très différents.

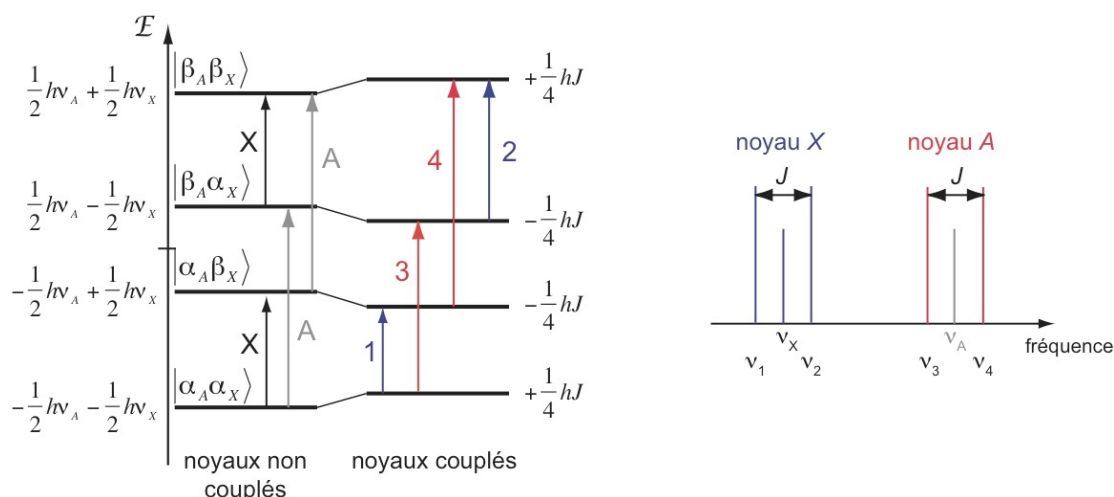


Figure 8.14: effet du couplage spin-spin pour un système de deux noyaux AX.

Pour un système AX, il faut considérer quatre états de spin:

$$|\alpha_A \alpha_X\rangle \quad |\alpha_A \beta_X\rangle \quad |\beta_A \alpha_X\rangle \quad |\beta_A \beta_X\rangle.$$

Si on néglige le couplage *spin-spin*, l'énergie de ces états est:

$$\mathcal{E} = -M_{IA} \gamma_n \hbar B_0 (1 - \sigma_A) - M_{IX} \gamma_n \hbar B_0 (1 - \sigma_X) = -M_{IA} h\nu_A - M_{IX} h\nu_X. \quad (8.46)$$

Si on introduit le couplage *spin-spin*, l'énergie est donnée par:

$$\mathcal{E} = -M_{IA} h\nu_A - M_{IX} h\nu_X + M_{IA} M_{IX} hJ \quad (8.47)$$

Un schéma d'énergie pour un système AX du type ${}^{13}\text{C}-{}^1\text{H}$ est illustré dans la **Figure 8.14**.

Dans le cas du système ${}^{13}\text{C}-{}^1\text{H}$, les configurations $\alpha\alpha$ et $\beta\beta$ sont déstabilisées par rapport aux configurations $\alpha\beta$ et $\beta\alpha$, et par conséquent la constante de couplage J est positive. C'est en général le cas pour ${}^1J_{CH}$. D'autre part, le couplage ${}^2J_{HH}$ est en général négatif, alors

que le couplage ${}^3J_{HH}$ est lui souvent positif. Le signe de J se comprend à l'aide des trois exemples ci-dessus et de la **Figure 8.12**.

Quelque soit le signe de J , on voit que le couplage spin-spin dans le système AX résulte en un éclatement de chacune des lignes RMN en deux lignes séparées par l'énergie hJ .

Considérons maintenant le cas d'un système de deux noyaux *équivalents*, A_2 . La situation est similaire à celle discutée pour deux électrons non-appariés (Section 4.2.2), mais cette fois il s'agit de spins nucléaires et non de spins électroniques. Le spin nucléaire total est donné par:

$$I = I_1 + I_2, I_1 + I_2 - 1, \dots, |I_1 - I_2| \quad (8.48)$$

$$I = 1, 0$$

Par conséquent, pour $I=1$ on a:

$$M_I = 1, \quad |\alpha, \alpha\rangle$$

$$M_I = 0, \quad 1/\sqrt{2} [|\alpha, \beta\rangle + |\beta, \alpha\rangle]$$

$$M_I = -1, \quad |\beta, \beta\rangle$$

et pour $I=0$:

$$M_I = 0, \quad 1/\sqrt{2} [|\alpha, \beta\rangle - |\beta, \alpha\rangle]$$

L'énergie d'interaction spin-spin est donnée par:

$$\mathcal{E} = \frac{hJ}{\hbar^2} \vec{I}_1 \vec{I}_2 \quad (8.49)$$

où le produit scalaire $\vec{I}_1 \vec{I}_2$ peut être obtenu avec la relation suivante:

$$\vec{I}^2 = (\vec{I}_1 + \vec{I}_2)^2 = \vec{I}_1^2 + \vec{I}_2^2 + 2\vec{I}_1 \vec{I}_2$$

$$\vec{I}_1 \vec{I}_2 = \frac{1}{2} (\vec{I}^2 - \vec{I}_1^2 - \vec{I}_2^2) = \frac{1}{2} [I(I+1) - I_1(I_1+1) - I_2(I_2+1)] \hbar^2$$

Comme $I_1=I_2=1/2$, on obtient pour $I=1$:

$$\mathcal{E} = \frac{hJ}{\hbar^2} \vec{I}_1 \vec{I}_2 = \frac{1}{4} hJ \quad (8.50a)$$

et pour $I=0$:

$$\mathcal{E} = -\frac{3}{4} hJ \quad (8.50b)$$

La **Figure 8.15** illustre le schéma d'énergie pour un tel système A_2 sans et avec le couplage spin-spin. Les règles de sélection pour les transitions sont les suivantes:

$$\Delta I = 0 \quad (8.51a)$$

$$\Delta M_I = \pm 1 \quad (8.51b)$$

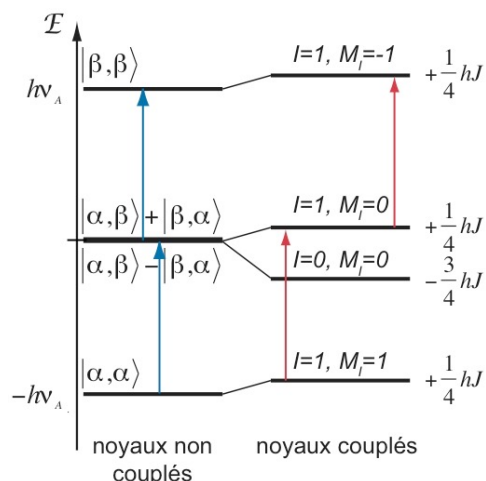


Figure 8.15: effet du couplage spin-spin pour un système de deux noyaux équivalents A_2 .

La première règle garantit que le moment cinétique de spin nucléaire est conservé, alors que la seconde qu'une transition de spin ne change la direction que d'un seul spin à la fois.

On voit donc que seules les transitions $[|\alpha, \beta\rangle + |\beta, \alpha\rangle] \leftarrow |\alpha, \alpha\rangle$ et $|\beta, \beta\rangle \leftarrow [|\alpha, \beta\rangle + |\beta, \alpha\rangle]$ sont permises. On voit également que, comme tous ces niveaux sont déstabilisés de la même façon ($1/4hJ$) par le couplage spin-spin, les énergies des deux transitions sont identiques et indépendantes du couplage.

Le même raisonnement peut être effectué pour un système de N noyaux identiques, A_N : une seule ligne RMN est observée à une fréquence indépendante du couplage. Par conséquent, le signal RMN dû aux 3 protons équivalents d'un groupe CH_3 isolé consiste en une seule ligne.

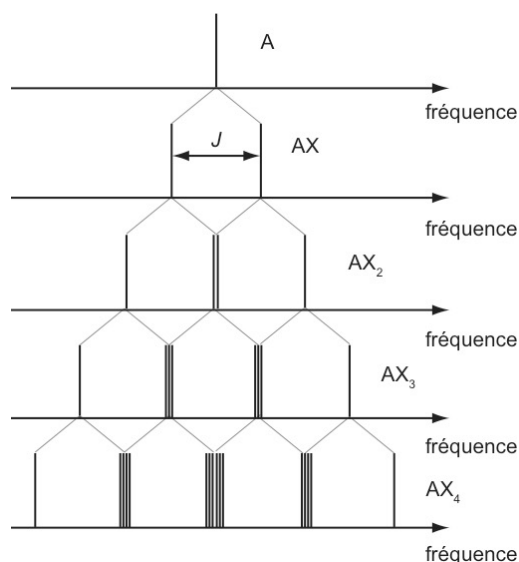


Figure 8.16: effet du couplage spin-spin pour des systèmes du type AX_N , où X est un noyau avec un spin $1/2$.

Nous avons vu que le couplage spin-spin dans un système AX résulte en un dédoublement des lignes RMN. Nous pouvons maintenant continuer le même raisonnement pour un système

AX_N . On voit que le couplage spin-spin du noyau A avec N noyaux X résulte en éclatement de la ligne RMN A en $N+1$ lignes séparées par la fréquence J (**Figure 8.16**). L'intensité des lignes, qui dépend du nombre de transitions à une certaine fréquence, est donnée par les coefficients du triangle de Pascal (**Figure 7.17**).

Les systèmes A_N et AX_N représentent des cas limites. Pour un système A_N , la différence de déplacement chimique, $\Delta\delta$, des noyaux qui couplent est nulle et est donc beaucoup plus petite que J , $\nu_0\Delta\delta \ll J$. Dans ce cas, on observe une seule ligne RMN. Dans le second cas, la différence de déplacement chimique est beaucoup plus grande que J , $\nu_0\Delta\delta \gg J$. Par exemple, avec $A=^{13}\text{C}$ et $X=^1\text{H}$, on observe un éclatement des lignes RMN comme illustré

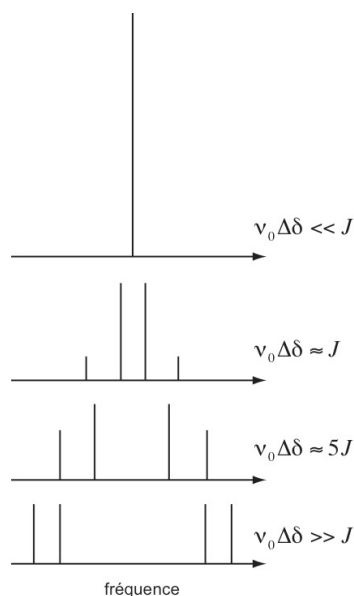


Figure 8.17: variation du spectre RMN pour un système de deux noyaux couplés par l'interaction spin-spin. En haut et en bas, spectres du premier ordre pour des systèmes A_2 et AX . Au milieu, spectres du second ordre pour des systèmes AB et AC .

dans la **Figure 8.16**. De tels spectres RMN où l'identification des lignes et l'interprétation de leur éclatement peut se faire comme discuté plus haut sont appelés *spectres du premier ordre*. Par contre, pour des systèmes du type AB où la différence de déplacement chimique $\nu_0\Delta\delta$ n'est pas très éloignée de J , l'éclatement des lignes et leur interprétation est beaucoup plus compliquée. Ces spectres sont appelés *spectres du second ordre*. De tels spectres sont observés avec des systèmes homonucléaires comme des spectres ^1H -RMN lorsque les protons ont des environnements semblables. La **Figure 8.17** montre l'évolution d'un spectre RMN pour un système de deux noyaux avec une valeur de $\nu_0\Delta\delta$ qui augmente. Il est en général avantageux d'utiliser un spectromètre RMN avec un champ magnétique élevé car, dans ce cas, la fréquence ν_0 est élevée et par conséquent le produit $\nu_0\Delta\delta$ peut devenir plus grand que J même pour des protons avec des déplacements chimiques proches. De cette

façon, on évite les complications associées aux spectres du deuxième ordre.

8.4. RMN pulsée

Comme mentionné dans la section 8.2.4., les spectromètres RMN modernes fonctionnent en mode pulsé. Un des avantages par rapport à un spectromètre à balayage est une vitesse d'acquisition supérieure et donc, pour un temps de mesure donné, un spectre RMN avec un rapport signal/bruit nettement plus élevé. Un autre avantage de la RMN pulsée est qu'elle permet de contrôler la population des niveaux de spin en appliquant différentes séquences d'impulsions radio. De cette façon, divers effets peuvent être mis en évidence, augmentant ainsi la capacité de cette technique pour l'élucidation de structures moléculaires.

8.4.1. Effet d'une onde radio pulsée

Nous avons vu à la section 8.2.2. que les moments magnétiques nucléaires, $\vec{\mu}_M$, représentés dans le repère x,y,z fixe du laboratoire, effectuent un mouvement de précession à la fréquence de Larmor, ω_L , autour de l'axe z qui correspond à la direction du champ magnétique statique B_0 (**Figure 8.18**). Afin de faciliter la description de l'interaction de ces moments magnétiques avec une onde radio, on utilise en général un *repère tournant*, c'est-à-dire un système de coordonnées avec l'axe z' fixe et parallèle au champ statique B_0 , mais avec les axes x' et y' qui tournent autour de $z=z'$ à la fréquence de Larmor. Dans ce repère tournant x',y',z' , les moments magnétiques nucléaires sont immobiles (**Figure 8.18**).

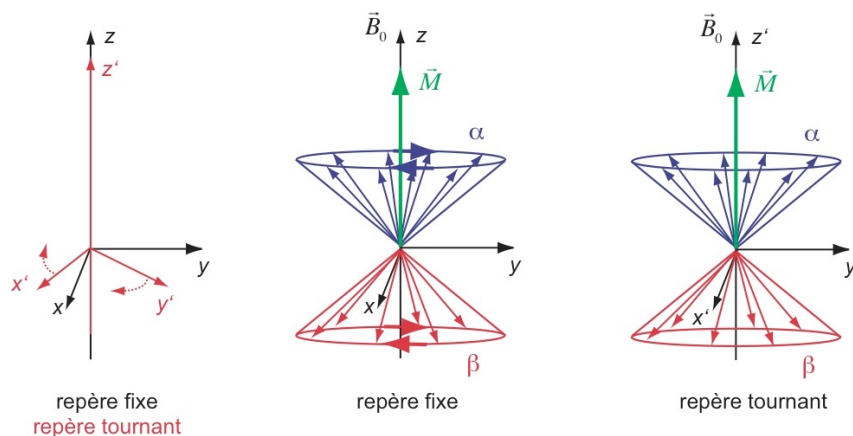


Figure 8.18: représentation de l'aimantation et des dipôles magnétiques à l'équilibre thermique dans un repère fixe et dans un repère tournant.

On applique maintenant sur ce système un champ électromagnétique à fréquence radio avec la composante magnétique, $B_1(t)$, polarisée de long de l'axe x du repère fixe. Cette onde polarisée de façon linéaire correspond à la somme de deux ondes de mêmes amplitudes polarisées circulairement à gauche, B_{1g} , et à droite, B_{1d} . Dans le repère fixe, la composante

circulaire à droite tourne dans la même direction que les moments magnétiques alors que la composante à gauche tourne dans la direction opposée. Si on considère cette situation dans le repère tournant, on voit que si $B_I(t)$ oscille à la fréquence de Larmor, B_{1d} est fixe alors que B_{1g} tourne avec une vitesse angulaire de $2\omega_L$ (**Figure 8.19**). Nous allons maintenant complètement négliger cette dernière composante et ne considérer que la première qui est fixe dans le repère tournant. Expérimentalement, on peut également utiliser directement une onde radio polarisée circulairement dans la même direction que la précession des dipôles magnétiques.

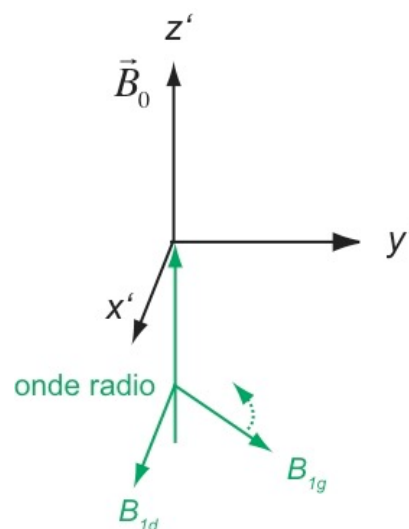


Figure 8.19: orientation du champ magnétique $B_I(t)$ dans le repère tournant.

Comme les moments magnétiques perçoivent un champ magnétique B_I fixe dans le plan perpendiculaire à B_0 , ils effectuent un mouvement de précession autour de l'axe défini par B_I . Plutôt que de considérer chaque dipôle magnétique, il est préférable de considérer l'aimantation, \vec{M} , dans le repère tournant, $x'y'z'$.

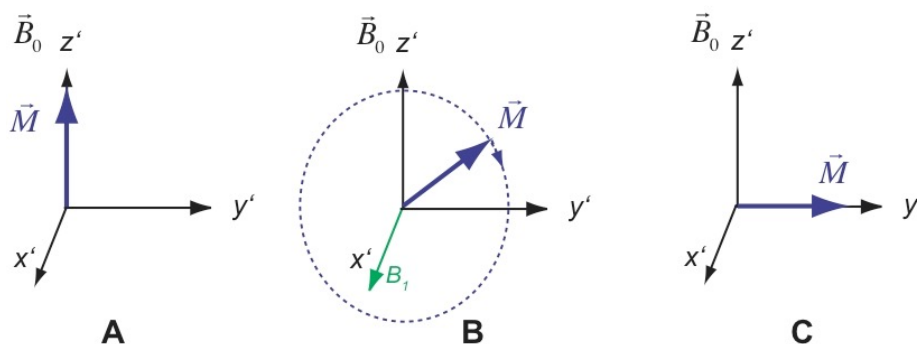


Figure 8.20: effet d'une impulsion $\pi/2$ sur l'orientation de l'aimantation.

Avant l'application de l'onde radio, \vec{M} est aligné de long de l'axe z , c'est-à-dire le long du champ magnétique statique \vec{B}_0 (**Figure 8.20A**). En présence du champ magnétique B_I (fixe dans le repère tournant, $x'y'z'$), le mouvement de précession des dipôles magnétiques correspond à une rotation de l'aimantation autour de l'axe x' , dans le plan $y'z'$ (**Figure 8.20B**). La vitesse de ce mouvement de précession de \vec{M} , est proportionnelle à l'amplitude de B_I . En RMN pulsée, on peut choisir la durée de l'impulsion radio (de $B_I(t)$) de sorte que l'aimantation n'effectue qu'une rotation de 90° autour de l'axe x' . A la fin de cette impulsion, \vec{M} est aligné le long de l'axe y' (**Figure 8.20C**). Une telle impulsion qui tourne l'aimantation de 90° est

appelée *impulsion* $\pi/2$. Si on considère maintenant la situation après l'impulsion $\pi/2$ dans le repère fixe x,y,z , on voit que l'aimantation tourne toujours à la fréquence de Larmor autour de z et dans le plan xy (**Figure 8.21**). Une bobine placée long de l'axe y perçoit la variation de champ magnétique due à la rotation de l'aimantation, ce qui résulte en l'induction d'un courant électrique proportionnel. C'est ce signal qui est mesuré en RMN pulsée. Ce signal, appelé *décroissance libre d'induction* (free induction decay, FID), est ensuite transformé en un spectre RMN par transformation de Fourier (cf. **Figure 8.4**).

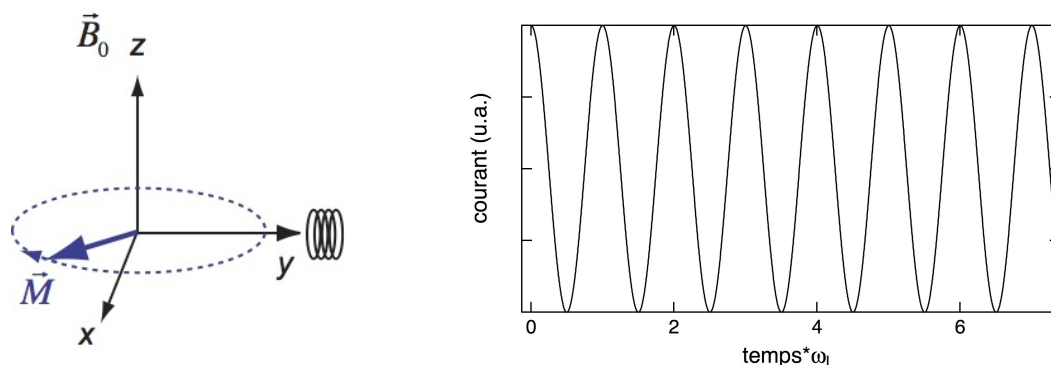


Figure 8.21: évolution de l'aimantation après une impulsion $\pi/2$ dans le repère fixe (droite) et courant mesuré dans la bobine située le long de l'axe y (gauche).

8.4.2. Phénomènes de relaxation

L'effet d'une impulsion $\pi/2$ est le basculement de \vec{M} dans le plan xy . Dans cette situation, l'aimantation n'a plus aucune composante z , $M_z=0$ (**Figure 8.22B**), et par conséquent les populations des états de spin $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$ sont identiques. Nous avons vu à la section 8.2.3. que le phénomène de *relaxation spin-milieu* résulte en une restauration des populations des états de spin selon une distribution de Boltzmann. Une conséquence de cette relaxation est une augmentation de M_z jusqu'à sa valeur initiale (avant l'impulsion $\pi/2$), M_{z0} (**Figure 8.22C**). Dans le modèle de Bloch, cette variation de M_z suit une cinétique de premier ordre:

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_{z0}}{T_1} \quad (8.52)$$

où T_1 est le temps de relaxation longitudinal ou temps de relaxation spin-milieu. La situation est identique à celle discutée dans le chapitre précédent avec les populations de spin électronique. La variation de M_z reflète donc directement les populations relatives des états de spin: M_z augmente jusqu'à M_{z0} à mesure que la population de l'état $|\beta\rangle$ se relaxe vers l'état $|\alpha\rangle$.

Bien que la relaxation spin-milieu restaure M_z , l'aimantation \vec{M} n'est pas alignée la long de z (ou de z') après ce processus (**Figure 8.22C**). La relaxation spin-milieu laisse $M_{y'}$ inchangée.

Toutefois, $M_{y'}$ ne reste pas constant à cause de la présence de deux autres phénomènes de relaxation.

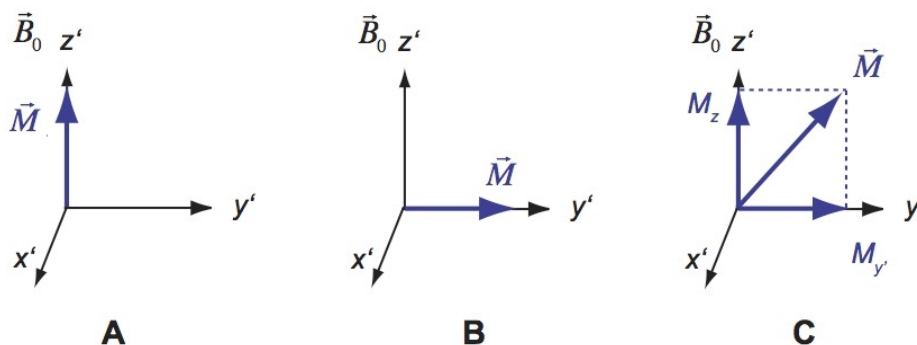


Figure 8.22: aimantation dans le repère tournant avant (A) après (B) une impulsion $\pi/2$ et après relaxation spin-milieu (C).

Le premier est la *relaxation spin-spin* ou *relaxation transversale* dont nous avons déjà parlé dans le cadre de la spectroscopie RPE (section 7.8.). Une fois la relaxation longitudinale terminée, la composante $M_{y'}$ est en principe non nulle, parce que tous les moments magnétiques individuels qui composent l'aimantation sont parallèles dans le repère tournant. On dit que ces dipôles sont *en phase*. Dans le repère fixe, des dipôles en phase effectuent exactement le même mouvement de précession autour de z . La relaxation spin-spin résulte en un *déphasage* du mouvement de précession des dipôles et donc en une diminution des composantes transversales de l'aimantation. Dans le repère tournant, ce phénomène résulte en une diminution de $M_{y'}$. Cette perte de phase est due à des fluctuations du champ magnétique local causées par la présence d'autres dipôles magnétiques dans l'environnement. Par conséquent, bien que chaque dipôle ait un mouvement de précession à la même fréquence de Larmor, ces perturbations externes causent de petites variations transitoires de ces mouvements et donc les dipôles sont progressivement désalignés.

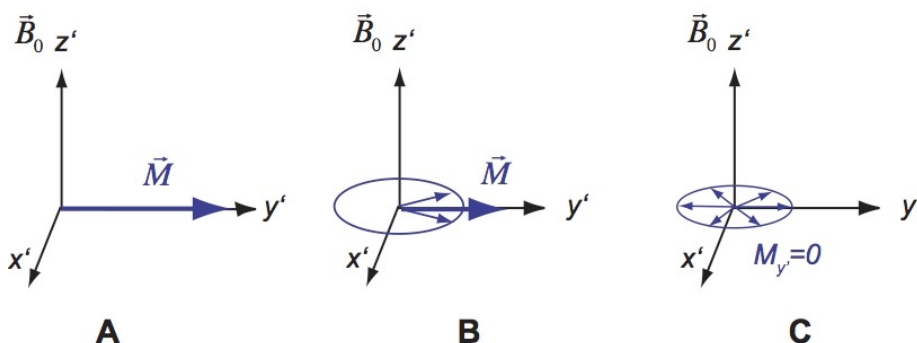


Figure 8.23: illustration de l'effet de la relaxation transversale sur l'aimantation: avant (A), pendant (B) et après (C).

Dans le cas illustré dans la **Figure 8.23**, la relaxation spin-milieu n'a pas eu lieu et donc la composante M_z est nulle. Dans le modèle de Bloch, ce phénomène de déphasage suit également une cinétique de premier ordre:

$$M_{y'}(t) \propto \exp(-t/T_2), \quad (8.53)$$

où T_2 est le temps de relaxation transversal ou spin-spin. Ce processus est en principe responsable du *free induction decay* (FID) enregistré par la bobine alignée le long de l'axe y . Par conséquent, la largeur d'une ligne RMN dépend directement de T_2 :

$$\Delta\nu = \frac{1}{\pi T_2}. \quad (8.54)$$

T_2 est du même ordre de grandeur que T_1 , c'est-à-dire de l'ordre de quelques secondes. Par conséquent, une ligne RMN homogène a une largeur typique de ~ 0.1 Hz. Un tel ensemble de dipôles magnétiques parfaitement en phase, qui se comportent donc de façon parfaitement identique et qui peut donc être décrit par la même fonction d'onde, est appelé *ensemble cohérent* ou *ensemble micro-canonique*. Après la relaxation transversale, les différents dipôles magnétiques diffèrent de par leur phase et donc de par leur fonction d'onde. On parle d'*ensemble incohérent* ou d'*ensemble canonique*.

Dans la pratique, on observe souvent des bandes RMN considérablement plus larges que $\Delta\nu$. Il s'agit d'un *élargissement inhomogène* dû par exemple à l'imperfection de l'aimant du spectromètre et donc à une valeur de B_0 qui n'est pas la même dans tout l'échantillon. Une conséquence de l'inhomogénéité du champ statique est que les dipôles magnétiques n'ont pas tous exactement la même fréquence de Larmor. La fréquence de Larmor est distribuée en général de façon Gaussienne autour d'une fréquence centrale, ω_{L0} . Le spectre RMN mesuré correspond donc à la somme de lignes RMN homogènes de largeur, $\Delta\nu$, et centrées à des fréquences légèrement différentes, comme celui illustré pour la spectroscopie RPE dans la **Figure 7.29**, et avec une largeur inhomogène $\Delta\nu_{inh}$.

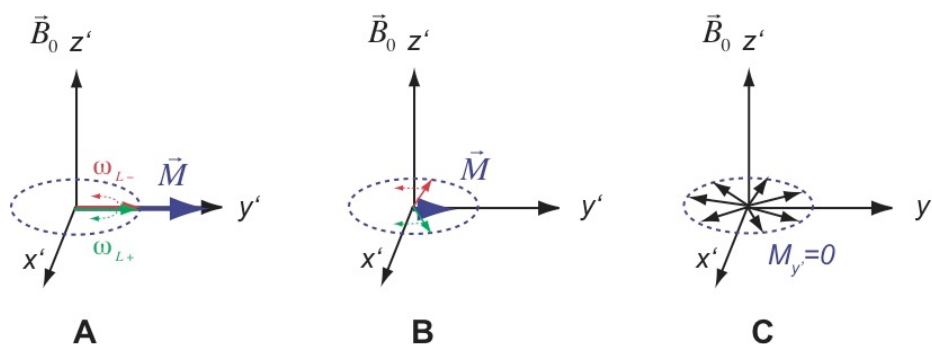


Figure 8.24: évolution de l'aimantation d'un système avec une distribution de fréquences de Larmor: juste après l'impulsion $\pi/2$ (A) durant (B) et après le déphasage (C). Pour simplifier, seules deux sous-populations avec des fréquences ω_{L+} et ω_{L-} sont représentées dans A et B.

Après avoir exposé un tel système à une impulsion $\pi/2$, \vec{M} a basculé dans le plan perpendiculaire à z . Si on considère d'abord la situation dans le repère fixe, on voit que \vec{M} tourne dans le plan xy mais que ce vecteur se sépare en composantes qui tournent avec des fréquences légèrement différentes. Certaines tournent plus vite que ω_{L0} alors que d'autres tournent plus lentement. Ces différents vecteurs s'écartent en éventail à mesure que le temps passe. Si on considère maintenant la même situation dans le repère tournant à ω_{L0} , on remarque que l'aimantation est dans un premier temps entièrement orientée le long de y' (**Figure 8.24A**) et que ce vecteur s'ouvre en éventail, avec des composantes qui effectuent un mouvement de rotation dans le plan $x'y'$ dans les deux sens autour de z' . Ces deux directions correspondent aux sous-populations avec des fréquences de Larmor supérieures, ω_{L+} , ou inférieures, ω_{L-} , à ω_{L0} . En effet, les composantes à ω_{L+} tournent plus vite que le repère $x'y'z'$ alors que celles à ω_{L-} tournent plus lentement. Cet 'éventail' s'ouvre de plus en plus au cours du temps (**Figure 8.24B**) et, après un certain temps, les différentes composantes de l'aimantation sont entièrement étalées de façon homogène autour de z' (**Figure 8.24C**). Ce processus résulte en une diminution de M_y jusqu'à une valeur nulle. La constante de temps associée à ce phénomène est appelée *temps de relaxation transversal effectif*, T_2^* , et sa valeur dépend du degré d'inhomogénéité des sous-populations:

$$T_2^* = \frac{1}{\pi \Delta \nu_{inh}}. \quad (8.55)$$

Une ligne RMN inhomogène à une largeur typique de ~ 10 Hz. Par conséquent, T_2^* est de l'ordre de 30 ms.

8.4.3. La détermination expérimentale de T_1

Le temps de relaxation longitudinal peut être déterminé avec la technique dite d'*inversion-récupération* (*inversion-recovery*). Le principe est de mesurer l'intensité du signal RMN après une séquence d'impulsions π et $\pi/2$ séparées par un délai temporel variable, Δt . La première impulsion, une impulsion π , résulte en un basculement de l'aimantation de 180° autour de l'axe x' (**Figure 8.25**). Après cette impulsion, l'aimantation est dirigée dans la direction $-z$. Une telle impulsion π conduit en une inversion des populations des niveaux de spin. Avant l'impulsion, le système est à l'équilibre thermique et donc $n_\alpha > n_\beta$ ($D=D_0$), alors qu'après l'impulsion π , les spins α sont devenus β et les spins β sont devenus α , donc $n_\beta > n_\alpha$ ($D=-D_0$). Si on ne fait rien, les processus de relaxation spin-milieu conduisent à une

restauration de D vers D_0 et donc à un retour de l'aimantation vers la valeur d'équilibre, M_{z0} , orientée vers $+z$ avec une cinétique exponentielle:

$$M_z(t) = M_{z0} + (M_z^* - M_{z0}) \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right), \quad (8.56)$$

où M_z^* est l'aimantation juste après l'impulsion π . Aucun signal RMN ne peut être mesuré dans ces conditions car l'aimantation est en permanence le long de l'axe z et n'a donc aucune composante y qui pourrait être détectée par la bobine.

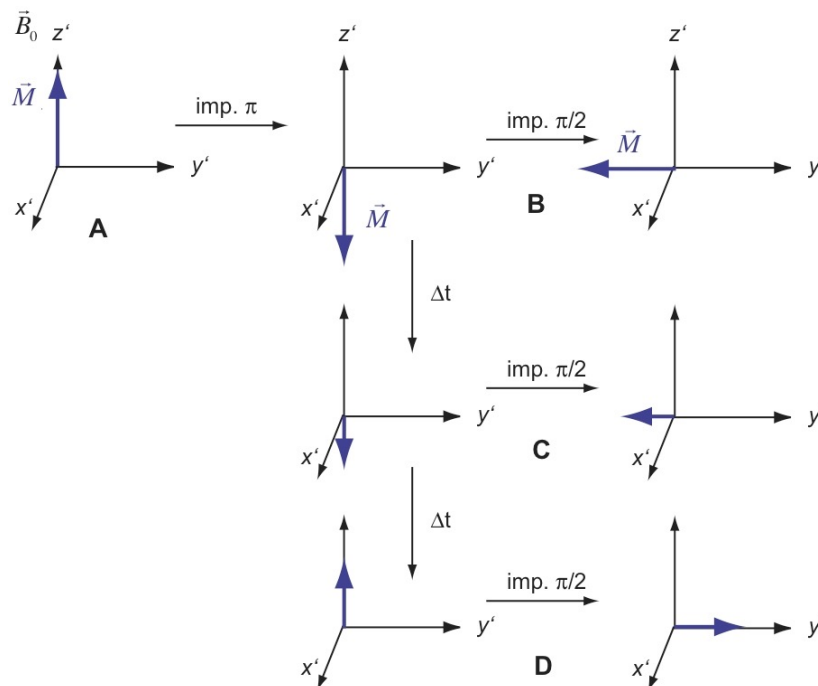


Figure 8.25: principe de la technique inversion-récupération. Une première impulsion π fait basculer l'aimantation de 180° . Cette aimantation diminue par relaxation longitudinale. Une deuxième impulsion $\pi/2$ appliquée après un temps Δt variable fait basculer l'aimantation restante de 90° afin de générer un signal NMR.

Le but de la seconde impulsion, une impulsion $\pi/2$, est précisément de créer une composante transversale de l'aimantation. Cette impulsion fait basculer l'aimantation de 90° et permet d'enregistrer un FID et donc un signal RMN. Si cette impulsion $\pi/2$ est appliquée juste après l'impulsion π , l'aimantation passe de $-z$ à $-y$, et comme son module est grand, un signal RMN négatif et intense est mesuré (**Figure 8.25B**). Si l'impulsion $\pi/2$ est appliquée un peu plus tard, lorsque l'aimantation M_z a commencé à diminuer, l'aimantation transversale est moins intense et donc le signal RMN plus faible (**Figure 8.25C**). Si on attend encore plus, l'impulsion $\pi/2$ fait basculer l'aimantation de $+z$ à $+y$ et on obtient ainsi un signal RMN positif (**Figure 8.25D**). Finalement si on attend très longtemps, l'aimantation longitudinale est retournée à M_{z0} , et après l'impulsion $\pi/2$, on mesure un signal RMN de la même intensité que si on avait pas appliqué préalablement une impulsion π . En mesurant ainsi l'intensité du

signal RMN en augmentant continuellement l'écart temporel, Δt , entre les impulsions π et $\pi/2$, on observe une augmentation du signal RMN qui suit une cinétique exponentielle comme exprimée par l'éq.(8.56) (**Figure 8.26**). On extrait ainsi la valeur de T_1 à partir de cette cinétique de restauration.

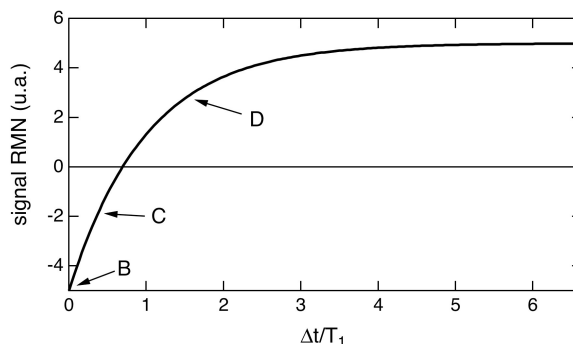


Figure 8.26: évolution temporelle du signal RMN dans une expérience *d'inversion-récupération*. Les lettres correspondent aux dessins de la Figure 8.25.

8.4.4. La détermination expérimentale de T_2 : l'écho de spin

Si une ligne RMN est élargie de façon homogène, la détermination du temps de relaxation transversale, T_2 , se fait simplement à partir de la largeur de la ligne selon l'éq.(8.54) ou directement à partir du FID. Les choses se compliquent toutefois dans le cas d'un élargissement inhomogène, où la largeur de la bande donne T_2^* , le temps de relaxation transversal effectif (éq.(8.55)). Dans ce cas, on utilise la technique dite *écho de spin* pour déterminer T_2 . On applique une séquence de deux impulsions, une impulsion $\pi/2$ et une impulsion π et on mesure l'intensité du courant induit dans la bobine. La première impulsion, l'impulsion $\pi/2$, fait basculer l'aimantation le long de y' (**Figure 8.27A**). A cause de l'inhomogénéité du système, les sous-populations qui ressentent un B_0 élevé ont une fréquence de Larmor plus élevée que la moyenne, ω_{L+} , alors que celles qui ressentent un B_0 faible ont une fréquence de Larmor plus basse que la moyenne, ω_{L-} . Par conséquent, le vecteur d'aimantation s'ouvre en éventail comme discuté dans la section 8.4.2. La deuxième impulsion, l'impulsion π , appliquée après un certain délai temporel, Δt_{12} , fait tourner l'aimantation de 180° autour de l'axe x' (**Figure 8.27B**). Si cette impulsion est appliquée à un Δt_{12} où l'aimantation forme un éventail encore étroit (**Figure 8.27B**), cet éventail qui pointait dans la direction y' est dirigé maintenant dans la direction $-y'$. Après cette impulsion, les sous-populations qui ont des fréquences de Larmor ω_{L+} et ω_{L-} continuent leur rotation, mais maintenant ce mouvement résulte en un resserrement de l'éventail, en une *refocalisation* de l'aimantation, et, après un temps $\Delta t_{23} = \Delta t_{12}$, l'éventail est totalement refermé (**Figure 8.27C**).

En d'autres termes, les différentes sous-populations ont à nouveau toutes leur aimantation parfaitement en phase.

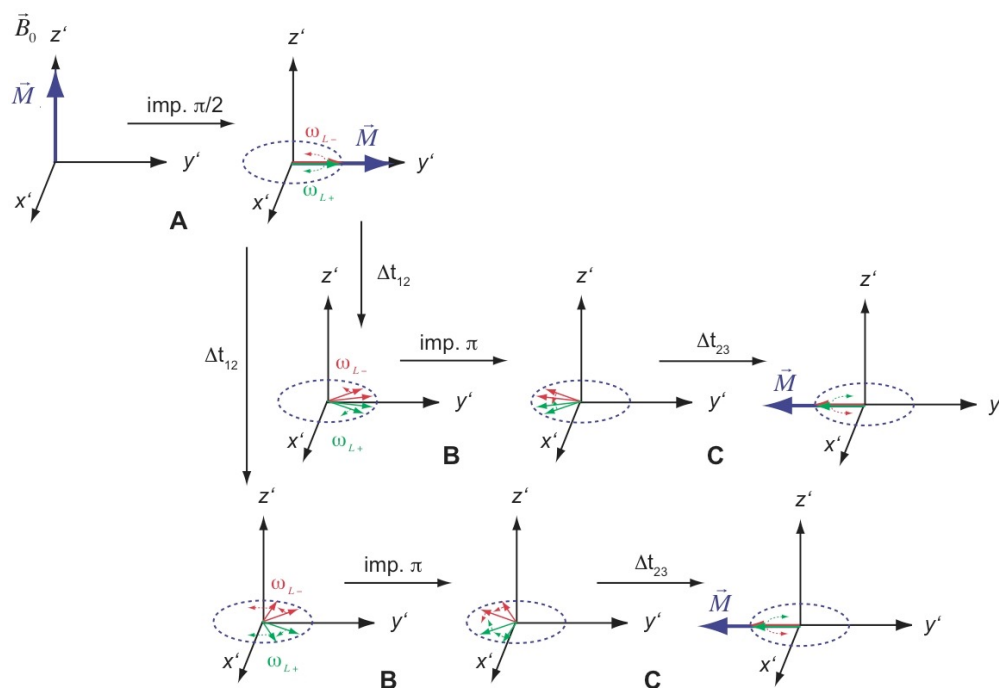


Figure 8.27: principe de l'écho de spin. Une première impulsion $\pi/2$ fait basculer l'aimantation de 90° (A). L'aimantation diminue à cause de la distribution des fréquences de Larmor (B). Une deuxième impulsion π inverse les populations et par conséquent l'aimantation est refocalisée (C). Dans ce graphique, on suppose que le déphasage intrinsèque T_2 est infiniment lent et donc l'aimantation est entièrement restaurée.

Si on considère l'évolution temporelle de la composante y' de l'aimantation, $M_{y'}$, on voit qu'elle est créée par l'impulsion $\pi/2$ et qu'elle décroît progressivement à cause de l'inhomogénéité du système, avec une constante de temps T_2^* , et également à cause du déphasage intrinsèque, avec une constante de temps T_2 . Dans un premier temps, nous supposons que T_2 est infiniment long et que seuls les processus T_2^* sont actifs. Après l'impulsion π , $M_{y'}$ croît à nouveau à cause de la refocalisation de l'aimantation et, après un temps $\Delta t_{23} = \Delta t_{12}$, elle atteint sa grandeur initiale. Ensuite, l'aimantation se défocalise à nouveau et donc $M_{y'}$ décroît avec une constante de temps T_2^* . Si on ne fait rien, $M_{y'}$ décroît jusqu'à zéro. Toutefois, si on applique à nouveau une impulsion π , l'aimantation se refocalise à nouveau. Le signal RMN enregistré est proportionnel à $M_{y'}$. Par conséquent, il diminue après l'impulsion $\pi/2$ et augmente ensuite après l'impulsion π . A un temps $\Delta t_{23} = \Delta t_{12}$ après l'impulsion π , le signal retrouve son intensité initiale. Ce signal qui réapparaît est appelé *l'écho de spin*. L'écart temporel Δt_{23} entre l'impulsion π et l'écho est identique à l'écart Δt_{12} entre les impulsions $\pi/2$ et π . Si le déphasage T_2 n'a pas lieu, l'intensité de l'écho est identique à l'intensité initiale du signal RMN, quelque soit Δt_{12} . Il faut toutefois tenir compte du déphasage T_2 dû aux fluctuations de la fréquence de Larmor. Ce déphasage résulte en

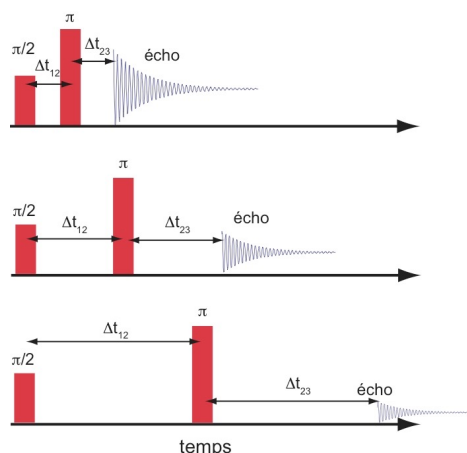


Figure 8.28: trois séquences d'impulsions dans une expérience d'écho de spin. La diminution de l'intensité de l'écho est due au déphasage intrinsèque T_2 .

déclin irréversible de $M_{y'}$ qui ne peut pas être récupéré par l'impulsion π . A cause de ce déphasage T_2 , l'intensité de l'écho de spin, I_{es} , est inférieure à l'intensité du signal initial, I_0 :

$$I_{es}(t) = I_0 \exp\left(-\frac{2\Delta t_{12}}{T_2}\right). \quad (8.57)$$

Le facteur 2 est dû au fait que le déphasage T_2 a lieu pendant les intervalles Δt_{12} et $\Delta t_{23} = \Delta t_{12}$. En mesurant l'intensité de l'écho en fonction de Δt_{12} , on parvient donc à déterminer le temps de déphasage T_2 (**Figure 8.28**).

8.4.5. La RMN à deux dimensions

Il existe différentes variantes de la RMN à deux dimensions, mais les principes de base restent les mêmes. Pour les illustrer, nous ne considérons d'abord qu'un seul proton A avec une fréquence de Larmor ω_{LA} dans le référentiel tournant à une fréquence proche mais légèrement inférieure, ω_{L0} (**Figure 8.29A**). En premier lieu, nous appliquons au temps $t_I=0$ une impulsion radio $\pi/2$ qui bascule l'aimantation le long de l'axe y (**Figure 8.29B**). A cet instant, l'aimantation est donnée par:

$$\vec{M}(t_1=0) = \begin{pmatrix} 0 \\ M_0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (8.58)$$

où M_0 est le module de l'aimantation initiale. Comme $\omega_{LA} > \omega_{L0}$, l'aimantation effectue un mouvement de précession autour de z (**Figure 8.29C**). Par conséquent, les composantes transversales de l'aimantation oscillent de façon périodique et l'aimantation est:

$$\vec{M}(t_1) = \begin{pmatrix} M_0 \sin(\omega_{LA}t_1) \\ M_0 \cos(\omega_{LA}t_1) \\ 0 \end{pmatrix}_{xyz} \quad (8.59a)$$

Dans le référentiel tournant, cette oscillation est évidemment plus lente:

$$\vec{M}(t_1) = \begin{pmatrix} M_0 \sin((\omega_{LA} - \omega_{L0})t_1) \\ M_0 \cos((\omega_{LA} - \omega_{L0})t_1) \\ 0 \end{pmatrix}_{x'y'z'} \quad , \quad (8.59b)$$

Après un intervalle de temps Δt_{12} , on applique une deuxième impulsion $\pi/2$ qui fait tourner une nouvelle fois l'aimantation de 90° autour de l'axe x' (**Figure 8.29D**). L'aimantation qui était dans le plan $x'y'$ est maintenant située dans le plan $x'z'$. Juste après la deuxième impulsion, au temps $t_2=0$, l'aimantation est:

$$\vec{M}(t_2 = 0) = \begin{pmatrix} M_0 \sin(\omega_{LA} \Delta t_{12}) \\ 0 \\ -M_0 \cos(\omega_{LA} \Delta t_{12}) \end{pmatrix}_{xyz} \quad . \quad (8.60)$$

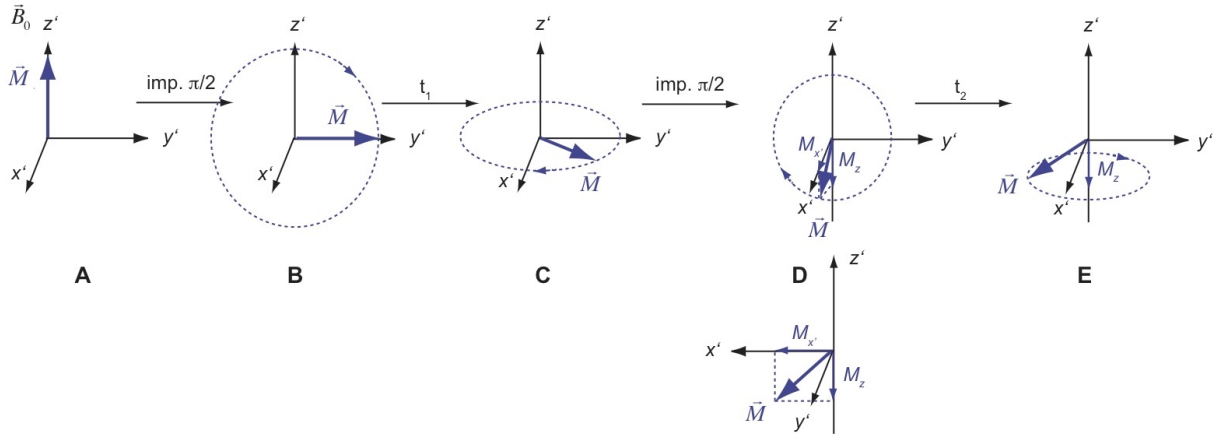


Figure 8.29: illustration de l'effet d'une séquence de deux impulsions $\pi/2$ sur l'aimantation.

L'effet de cette seconde impulsion est de transférer la composante y de l'aimantation dans la direction $-z$. Par contre, la composante x reste inchangée. Comme t_2 continue d'évoluer, le vecteur d'aimantation effectue un mouvement de précession autour de z , comme auparavant (**Figure 8.29E**) et, par conséquent, ses composantes transversales oscillent à la fréquence de Larmor:

$$\vec{M}(t_2) = \begin{pmatrix} M_0 \sin(\omega_{LA} \Delta t_{12}) \cos(\omega_{LA} t_2) \\ M_0 \sin(\omega_{LA} \Delta t_{12}) \sin(\omega_{LA} t_2) \\ -M_0 \cos(\omega_{LA} \Delta t_{12}) \end{pmatrix}_{xyz} \quad (8.61a)$$

Jusqu'à maintenant, nous avons complètement négligé les processus de relaxation spin-milieu et spin-spin. Si nous supposons que T_1 et T_2 sont beaucoup plus longs que Δt_{12} , c'est-à-dire qu'il n'y a pas de relaxation entre les deux impulsions, l'éq.(8.61) avec la relaxation est:

$$\vec{M}(t_2) = \begin{pmatrix} M_0 \sin(\omega_{LA}\Delta t_{12}) \cos(\omega_{LA}t_2) \exp(-t_2/T_2) \\ M_0 \sin(\omega_{LA}\Delta t_{12}) \sin(\omega_{LA}t_2) \exp(-t_2/T_2) \\ M_0 + (-M_0 \cos(\omega_{LA}\Delta t_{12}) - M_0) \exp(-t_2/T_1) \end{pmatrix}_{xyz}. \quad (8.61b)$$

La composante longitudinale de l'aimantation créée par la seconde impulsion se relaxe avec une constante de temps T_1 , alors que les composantes transversales se relaxent avec T_2 . En cas d'inhomogénéité, la relaxation se ferait avec une constante de temps T_2^* . Le signal RMN enregistré par la bobine sur l'axe y correspond à un FID avec une amplitude $M_0 \sin(\omega_{LA}\Delta t_{12})$. On voit donc que l'amplitude du signal RMN, du FID, dépend de Δt_{12} , de l'intervalle temporel entre les deux impulsions $\pi/2$. Cette amplitude est modulée à la fréquence ω_{LA} , de même que le signal FID. Par conséquent, si on fait la transformée de Fourier de l'amplitude du FID en fonction de t_1 , on obtient un spectre RMN centré à $\nu_{LA} = \omega_{LA}/2\pi$. De même, si on fait la transformée de Fourier du FID mesuré à un temps t_1 fixe en fonction de t_2 , on obtient également un spectre RMN centré à ν_{LA} . En résumé, on élabore un spectre RMN 2D en mesurant le FID (le long de t_2) en fonction de t_1 et en effectuant une double transformation de Fourier, une première le long de l'axe t_1 pour obtenir la fréquence ν_1 , et une seconde le long de t_2 , pour obtenir la fréquence ν_2 . Le spectre RMN 2D résultant consiste en une seule ligne centrée à $\nu_1 = \nu_{LA}$ et $\nu_2 = \nu_{LA}$ (**Figure 8.30A**).

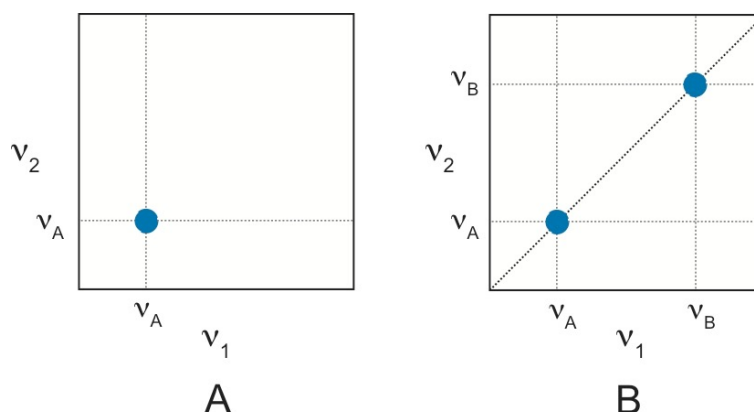


Figure 8.30: spectre RMN 2D mesuré avec un seul proton A (A) et avec deux protons A et B non couplés (B).

Si on effectue le même raisonnement avec un système de deux protons, AB, non couplés, le spectre RMN 2D consiste en deux lignes, celle due au proton A à $(\nu_1 = \nu_A, \nu_2 = \nu_A)$ et celle liée au proton B à $(\nu_1 = \nu_B, \nu_2 = \nu_B)$ (**Figure 8.30B**). On peut reconstituer le spectre RMN 1D conventionnel en prenant la diagonale du spectre 2D le long de $\nu_1 = \nu_2$. On remarque que dans ces conditions, un spectre RMN 2D ne fournit pas plus d'information qu'un spectre 1D. L'avantage de la spectroscopie 2D apparaît lorsque les noyaux sont couplés (couplage dipolaire ou spin-spin). Prenons le cas du proton A dans le système AB. A $t_1=0$, le moment

dipolaire magnétique $\vec{\mu}_{MA}^n$ commence à effectuer un mouvement de précession autour de z à la fréquence ν_A . A cause du couplage, ce moment magnétique 'sent' le moment magnétique dû au proton B, $\vec{\mu}_{MB}^n$, qui tourne à ν_B . Par conséquent, le mouvement de précession de $\vec{\mu}_{MA}^n$ acquiert peu à peu une composante à ν_B , alors que celui de $\vec{\mu}_{MB}^n$ acquiert une composante à ν_A . Ce phénomène est appelé *transfert de cohérence*. Pour simplifier les choses, nous ne considérons que l'aimantation due au proton A. A cause de ce transfert de cohérence, sa valeur juste avant la deuxième impulsion est donnée par:

$$\vec{M}_A(t_1 = \Delta t_{12}) = \begin{pmatrix} M_{A0} [(1-f)\sin(\omega_A t_1) + f\sin(\omega_B t_1)] \\ M_{A0} [(1-f)\cos(\omega_A t_1) + f\cos(\omega_B t_1)] \\ 0 \end{pmatrix}_{xyz}, \quad (8.62)$$

où f est facteur situé entre 0 et 1 qui tient compte du degré de couplage entre les spins A et B.

La seconde impulsion $\pi/2$ résulte en un échange des composantes y et z :

$$\vec{M}_A(t_2 = 0) = \begin{pmatrix} M_{A0} [(1-f)\sin(\omega_A \Delta t_{12}) + f\sin(\omega_B \Delta t_{12})] \\ 0 \\ -M_{A0} [(1-f)\cos(\omega_A \Delta t_{12}) + f\cos(\omega_B \Delta t_{12})] \end{pmatrix}_{xyz} = \begin{pmatrix} M_{Ax0} \\ M_{Ay0} \\ M_{Az0} \end{pmatrix}. \quad (8.63)$$

Ensuite, l'aimantation continue son mouvement de précession avec les fréquences ν_A et ν_B et se relaxe:

$$\vec{M}_A(t_2) = \begin{pmatrix} M_{Ax0} [(1-f)\cos(\omega_A t_2) + f\cos(\omega_B t_2)] \exp(-t_2/T_2) \\ M_{Ay0} [(1-f)\sin(\omega_A t_2) + f\sin(\omega_B t_2)] \exp(-t_2/T_2) \\ M_{A0} + (M_{Az0} - M_{A0}) \exp(-t_2/T_1) \end{pmatrix}. \quad (8.64)$$

Par conséquent, l'intensité du signal FID dû à l'aimantation du spin A dépend de Δt_{12} et des fréquences ν_A et ν_B et le signal FID lui-même oscille à ces fréquences ν_A et ν_B . Si on mesure le FID en fonction de Δt_{12} et on effectue une double transformation de Fourier, on obtient un spectre RMN 2D qui contient quatre lignes (**Figure 8.31A**) aux fréquences suivantes:

ligne 1: ($\nu_1 = \nu_A, \nu_2 = \nu_A$),

ligne 2: ($\nu_1 = \nu_B, \nu_2 = \nu_A$),

ligne 3: ($\nu_1 = \nu_A, \nu_2 = \nu_B$),

ligne 4: ($\nu_1 = \nu_B, \nu_2 = \nu_B$).

Les lignes 1 et 4 sont situées sur la diagonale et une coupe du spectre 2D le long de cette diagonale correspond au spectre RMN 1D. D'autre part, les lignes 2 et 3 qui sont localisées

hors de la diagonale, appelés '*pics croisés*', n'existent que par la présence d'un couplage entre A et B.

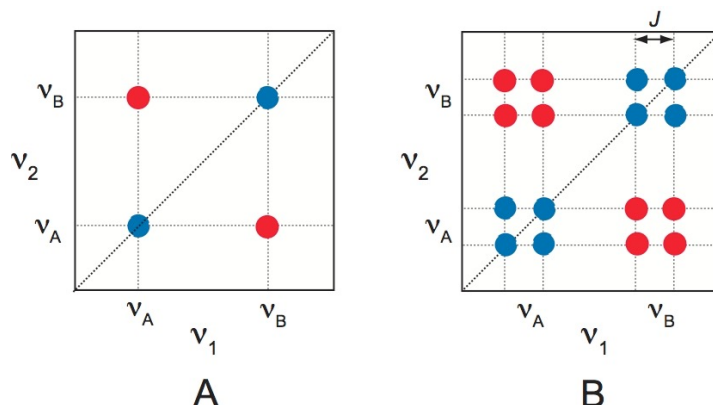


Figure 8.31: spectre RMN 2D mesuré avec deux protons A et B couplés sans (A) et avec la structure fine (B).

En fait, le spectre 2D d'un système AB avec un couplage est un peu plus complexe à cause de la présence de la structure fine. En effet, nous avons vu aux sections 8.3.2 et 8.3.3 que le couplage entre deux noyaux non-équivalents résulte en un dédoublement des lignes RMN. Dans le cas du couplage spin-spin, l'écart entre les deux lignes est égal à la constante J . Par conséquent, la diagonale du spectre 2D du système AB consiste en 4 lignes, alors qu'il y a deux groupes de quatre pics croisés (**Figure 8.31B**), un centré à $(\nu_1 = \nu_B, \nu_2 = \nu_A)$ et l'autre à $(\nu_1 = \nu_A, \nu_2 = \nu_B)$.

Nous voyons donc que dans ce cas, le spectre RMN 2D donne des informations particulièrement précieuses et mettant en évidence les couplages entre protons. Avec ces informations, il devient possible de déduire la structure tridimensionnelle d'une molécule.

Le type de spectroscopie 2D que nous venons de décrire est appelé COSY pour COherent SpectroscopY et est basé sur l'interaction spin-spin. Il existe un grand nombre d'autres variantes de RMN 2D comme la EXSY (EXchange SpectroscopY) ou la NOESY (Nuclear Overhauser Effect SpectroscopY), qui permettent d'obtenir d'autres types d'informations. Malheureusement, le temps imparti pour ce cours ne nous laisse pas le temps de discuter de ces techniques.