

Résonance magnétique nucléaire, principe et applications

Niveau : L3

Prérequis : Mécanique classique, électromagnétisme classique, notion de spin, statistique de Maxwell-Boltzmann

Bibliographie : Mécanique quantique I *Cohen-Tannoudji*, Chimie physique *Atkins*, Chimie PCSI Tout-en-un *Dunod*, Spin dynamics *Levitt*, MRI questions <https://mriquestions.com/who-discovered-nmr.html>, Site personnel de Gérard DUPUIS Lycée faidherbe de Lille <https://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/rmn2.htm>, Cours RMN Unisciel https://uel.unisciel.fr/chimie/spectro/spectro_ch03/co/apprendre_ch3_11.html

Table des matières

Résonance magnétique nucléaire, principe et applications	1
1 Résonance magnétique	1
1.1 Bref rappel : précession de Larmor classique	2
1.2 Ajout d'un champ tournant : résonance magnétique	3
1.3 Cas du spin du noyau : le moment magnétique est quantifié	4
2 Spectroscopie RMN	4
2.1 Point de vue macroscopique : magnétisation	4
2.2 RMN impulsionnelle	5
2.2.1 Relaxation et Free Induction Decay	5
2.2.2 Montage expérimental	7
2.2.3 Transformée de Fourier et spectre RMN	8
3 Application à l'analyse chimique	8
3.1 Environnements chimiques, Déplacement chimique, notion d'écrantage	8
3.2 Exemple du 2,2 diméthylpropanol	9
4 Imagerie par Résonance Magnétique (IRM)	9
4.1 Principe	9
4.2 Avantages et inconvénients	10

Introduction

- 1938 : Rabi détecte un rayonnement de RMN pour un flux moléculaire de LiCl
- 1945 Purcell, Torey et Pound détectent un signal dans la matière condensée (un bloc de paraffine d'1 kg) en utilisant une avité : pic d'absorption à la résonance.
- 1945 Bloch détecte un signal RMN à partir d'un échantillon d'eau et le détecte grâce à l'induction dans une bobine.

1 Résonance magnétique

But : expliquer avec un modèle microscopique comment est-ce qu'on peut tirer une information d'un échantillon de matière en appliquant des champs magnétiques

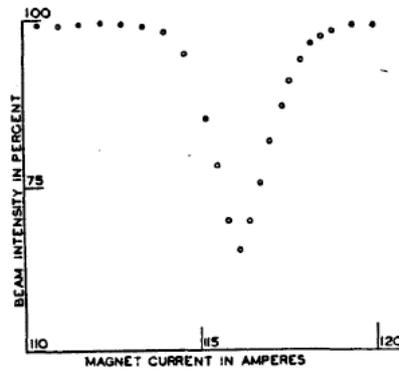


FIGURE 1 – RMN Rabi

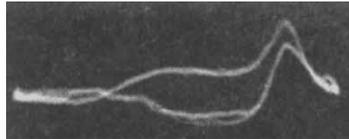


FIGURE 2 – RMN Bloch

1.1 Bref rappel : précession de Larmor classique

Soit un système possédant un moment cinétique \vec{I} . Il possède un moment magnétique \vec{m} tel que :

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

où $\gamma = \frac{q}{2m}$ le facteur gyromagnétique.

On le place dans un champ statique homogène $B_0 \vec{e}_z$.

Alors le théorème du moment cinétique donne :

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{I}}{dt} &= \vec{m} \times \vec{B}_0 \\ \frac{d\vec{m}}{dt} &= \gamma \vec{m} \times \vec{B}_0 \end{aligned}$$

Comme $\vec{m} \cdot (\vec{m} \times \vec{B}_0) = \vec{B}_0 \cdot (\vec{m} \times \vec{B}_0) = 0$,

$$\frac{dm^2}{dt} = 0$$

Le vecteur \vec{m} est de norme constante et

$$\frac{d\vec{m} \cdot \vec{B}_0}{dt} = 0$$

L'angle du cône est constant. L'extrémité de \vec{m} est en mouvement rectiligne uniforme à la vitesse de rotation ω_0 . Alors

$$\frac{d\vec{m}}{dt} = \vec{\omega}_0 \times \vec{m} = \gamma \vec{m} \times \vec{B}_0 = -\gamma \vec{B}_0 \times \vec{m}$$

Et on a la pulsation de Larmor

$$\omega_0 = -\gamma B_0$$

Ordre de grandeur /AN : pour une aiguille de boussole dans le champ magnétique terrestre : 1 Hz dans 10^{-5} T, $\gamma = 10^5$ Hz/T

Transition Comment faire basculer le moment magnétique? Intuition :

$$E = -\vec{m} \cdot \vec{B}_0 = -mB_0 \cos \theta$$

donc il faut changer l'angle entre le moment magnétique et le champ en apportant une source d'énergie.

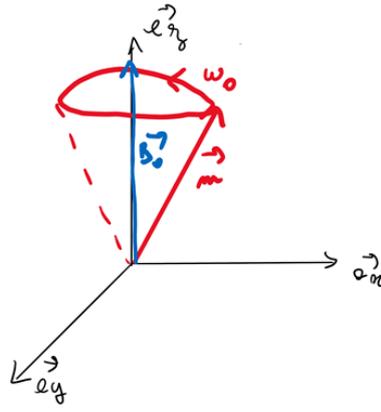


FIGURE 3 – Précession de Larmor

1.2 Ajout d'un champ tournant : résonance magnétique

On ajoute un champ tournant à la vitesse angulaire ω

$$\frac{d\vec{m}}{dt} = \gamma \vec{m} \times (\vec{B}_0 + B_1(t))$$

On va se placer dans un référentiel tournant où le système va être bien plus facile à étudier car le champ effectif ne dépendra plus du temps :

$$\left(\frac{d\vec{m}}{dt}\right)_{rel} = \frac{d\vec{m}}{dt} - \omega \vec{e}_z \times \vec{m} = \vec{m} \times (\Delta\omega \vec{e}_z - \omega_1 \vec{e}_x) = \gamma \vec{m} \times \vec{B}_{eff}$$

où $\Delta\omega = \omega - \omega_0$ et $\omega_1 = -\gamma B_1$

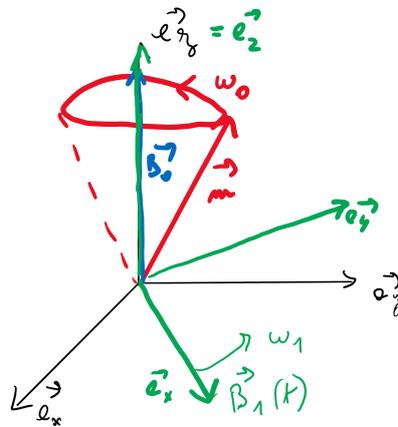


FIGURE 4 – Champ tournant

Le champ effectif est

$$\vec{B}_{eff} = \frac{1}{\gamma} (\Delta\omega \vec{e}_z - \omega_1 \vec{e}_x)$$

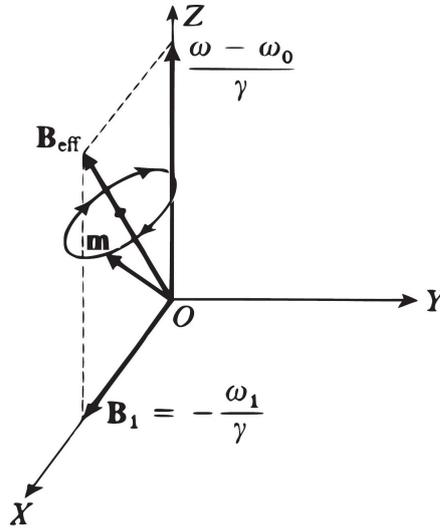
. Le spin va précesser autour de \vec{B}_{eff} dans le référentiel tournant.

Pour faire basculer le moment magnétique, il faut que le champ effectif fasse un angle le plus grand possible avec \vec{B}_0 . C'est à dire :

$$\Delta\omega \ll \omega_1$$

Condition de résonance :

$$\omega = \omega_0$$



1.3 Cas du spin du noyau : le moment magnétique est quantifié

On s'intéresse au cas particulier $\vec{I} \longrightarrow \hat{\vec{S}}$ Avec 2 états possibles $|+\rangle$ et $|-\rangle$ tels que

$$\hat{S}_z |+\rangle = +\frac{\hbar}{2} |+\rangle$$

$$\hat{S}_z |-\rangle = -\frac{\hbar}{2} |-\rangle$$

2 orientations possibles pour le spin du noyau, le nombre quantique m_S vaut $\pm\frac{1}{2}$.

Si on détecte un rayonnement, il y a un phénomène d'émission : on va s'intéresser à l'énergie nécessaire pour exciter ou désexciter le système d'un niveau à l'autre.

L'énergie magnétique est

$$E_{\pm} = -\langle \hat{\vec{m}} \rangle \cdot \vec{B}_0 = -\gamma \langle \hat{\vec{S}} \rangle \cdot \vec{B}_0 = -\gamma \langle \hat{S}_z \rangle B_0 = \mp \frac{\hbar}{2} \gamma B_0 = \mp \frac{1}{2} g \mu_B B_0$$

Quelle est la différence d'énergie entre les deux niveaux :

$$\Delta E = g \mu_B B_0 = h \nu$$

D'où :

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

où ν est la fréquence du champ tournant $B_1(t)$

Odg /AN : le facteur de landé du proton = 5,59, magnéton de bohr $\mu_B = 9,27.10^{-24}$ J/T Alors $\nu = 42,57$ MHz donc typiquement dans les radiofréquences.

Aussi, dans un champ $B_0 = 1$ T, : $\Delta E = 1,3.10^{-7}$ eV. Différence énergétique extrêmement faible, on a intérêt à utiliser un champ magnétique extrêmement intense.

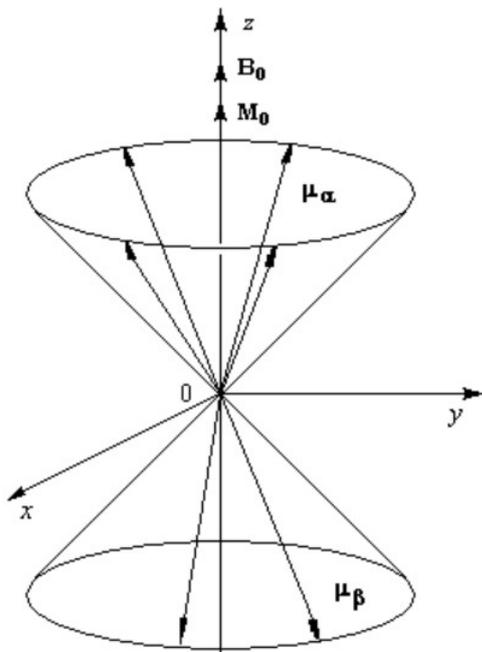
Transition : γ ne dépend que du noyau. Si on parvient à régler les champs B_0 et B_1 tels qu'on ait la condition de résonance, la fréquence ν pourra être directement reliée au type de noyau !

2 Spectroscopie RMN

2.1 Point de vue macroscopique : magnétisation

En réalité, il y a de nombreux spins. Intéressant de définir la magnétisation :

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{m}_i$$



Lorsque l'échantillon est plongé dans un champ magnétique statique, les différents moments magnétiques effectuent un *mouvement de précession* autour du champ \mathbf{B}_0 à la vitesse angulaire de Larmor. Ils sont assujettis à se déplacer sur deux cônes de précession.

Du fait du *léger excès* de la population des spins α par rapport aux spins β , l'aimantation totale d'équilibre, caractérisée par le vecteur \mathbf{M}_0 , possède la *même direction* et la *même sens* que le champ magnétique \mathbf{B}_0 on dit qu'elle est *longitudinale*. L'aimantation \mathbf{M}_0 d'équilibre croît avec la densité de protons et avec l'intensité du champ magnétique statique.

Les différents moments magnétiques sont *répartis de façon équiprobables* sur les deux cônes de précession. Il n'existe *aucune relation* de phase entre eux. Les *composantes horizontales* des moments magnétiques peuvent donc prendre toutes les orientations possibles dans l'espace. Il en résulte que l'aimantation transversale M_{xy} , dans le plan xOy est *nulle*.

Notons que la mesure directe de l'aimantation d'équilibre \mathbf{M}_0 est quasi-impossible car sa valeur, très faible la rend très difficile à extraire du bruit de fond.

FIGURE 5 – Magnétisation

Combien y en a-t-il dans les états $|+\rangle$ et $|-\rangle$?
Statistique de Maxwell Boltzmann à 300 K :

$$\frac{N_-}{N_+} = \exp\left\{-\frac{\Delta E}{k_B T}\right\} = 0.9999932$$

La différence entre populations est très ténue mais suffisante pour que $\vec{\mathbf{M}}$ soit orientée selon $\vec{\mathbf{B}}_0$. Elle a ceci dit une valeur très faible, ce n'est pas elle que l'on va mesurer.

L'idée est alors de faire basculer le vecteur $\vec{\mathbf{M}}$ d'un certain angle en utilisant un champ tournant à la fréquence de résonance. La magnétisation va se mettre à précesser et va peu à peu se rétablir dans son état d'origine en émettant de l'énergie, que l'on va mesurer.

Transition : On va maintenant préciser la méthode expérimentale et la façon précise dont on mesure cette énergie.

2.2 RMN impulsionnelle

- Les premiers appareils RMN utilisaient une méthode à "onde continue" : on fait varier très lentement la fréquence du champ magnétique jusqu'à trouver la fréquence de résonance.
- Solution utilisée aujourd'hui : on va plutôt envoyer une série d'impulsions électromagnétiques très courtes contenant toutes les fréquences de la gamme étudiée

2.2.1 Relaxation et Free Induction Decay

Le principe : l'impulsion va faire basculer la magnétisation macroscopique d'un certain angle ϕ proportionnel à la durée t de l'impulsion :

$$\phi = \gamma B_1 t$$

Le but va être de faire basculer la magnétisation de $\phi = \frac{\pi}{2}$ pour étudier l'évolution des trois composantes de $\vec{\mathbf{M}}$: M_x , M_y , et M_z et avoir un signal d'intensité maximale. Pourquoi ?

Pour faire une étude phénoménologique, on va en fait distinguer la magnétisation longitudinale M_z de la magnétisation transversale $M_{xy} = \sqrt{M_x^2 + M_y^2}$.

Les équations de Bloch donnent :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}_0 - \hat{R}(\vec{M} - \vec{M}_0)$$

où

$$\hat{R} = \begin{pmatrix} \frac{1}{T_2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{T_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{T_1} \end{pmatrix}$$

Alors :

$$M_z(t) = M_{0z} \left(1 - \exp\left\{-\frac{t}{T_1}\right\} \right)$$

$$M_{xy}(t) = M_{0xy} \exp\left\{-\frac{t}{T_2}\right\}$$

$$M_x(t) = M_{0x} \exp\left\{-\frac{t}{T_2}\right\} \cos \omega_0 t$$

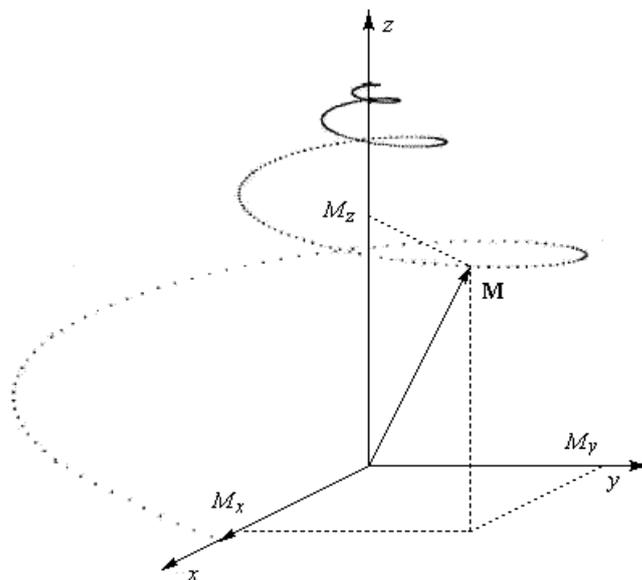
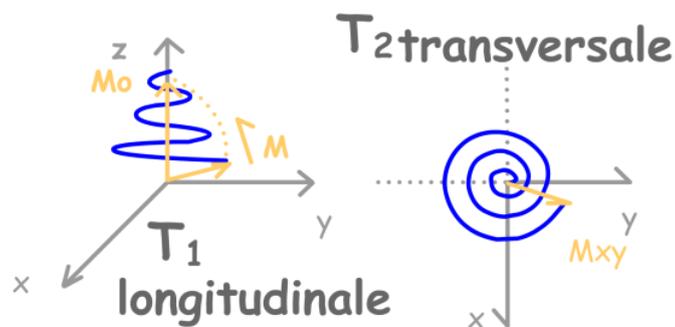
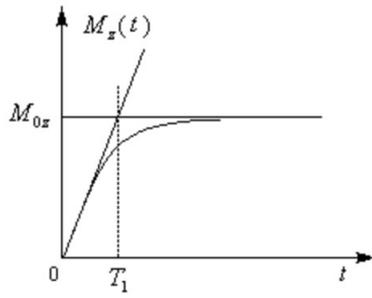


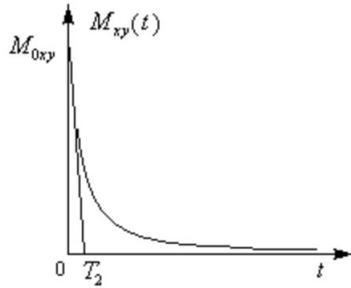
FIGURE 6 – Relaxation de la magnétisation





$$M_z(t) = M_{0z} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right]$$

Le retour de la composante M_z de l'aimantation à sa valeur initiale M_{0z} correspond à la *relaxation longitudinale*. Elle est due à un *échange d'énergie* entre les noyaux et leur environnement. Elle porte aussi le nom de relaxation *spin-réseau*. La constante de temps T_1 est d'autant plus petite que les noyaux sont liés à des molécules de plus grande masse molaire. Compte-tenu de la faiblesse des interactions entre les spins et le réseau, la constante de temps est de l'ordre de quelques secondes pour un liquide mais elle peut atteindre plusieurs heures dans le cas des solides.



$$M_{xy}(t) = M_{0xy} \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right)$$

Après le basculement, la composante transversale de l'aimantation va diminuer puis s'annuler avec un temps de relaxation T_2 . Ce phénomène est dû à une interaction entre les spins nucléaires qui provoque une perte de cohérence de phase des moments magnétiques dans leur mouvement autour de \mathbf{B}_0 . Cette désynchronisation des aimantations élémentaires est appelé *relaxation spin-spin*. Elle s'effectue plus rapidement que le retour à l'équilibre de la composante longitudinale. Le temps de relaxation T_2 est donc toujours inférieur au temps de relaxation T_1 . Ce processus de relaxation est associé à une *perte de cohérence* des moments magnétiques donc à une modification de l'ordre à *énergie globale constante*. Il a un *aspect entropique*. Cette perte de cohérence ne peut être justifiée que par un calcul quantique.

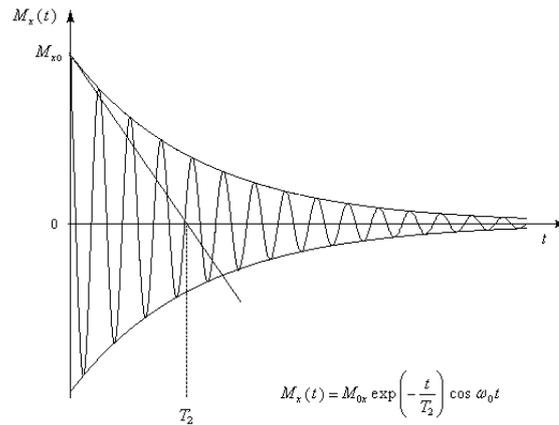
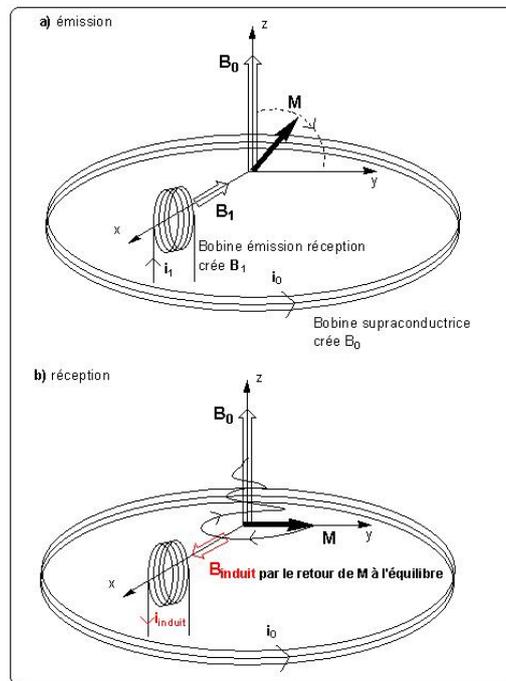


FIGURE 7 – Signal RMN : Free Induction decay (FID)

2.2.2 Montage expérimental

En pratique, on va utiliser :

- Un électro-aimant supraconducteur délivrant un champ magnétique $\vec{\mathbf{B}}_0$ permanent et très intense (de l'ordre [1-23,5] T atteint en 2009).
- Deux bobines perpendiculaires dans lesquelles circulent un courant alternatif en quadrature de phase à la pulsation de Larmor. Elles permettent :
 1. De produire le champ tournant $\vec{\mathbf{B}}_1(t)$ à la fréquence de Larmor $\frac{\gamma B_0}{2\pi}$
 2. De détecter le FID par induction dans une des deux bobines (l'autre récupère le même signal en opposition de phase)



2.2.3 Transformée de Fourier et spectre RMN

En réalité, il y a de nombreux protons placés dans des environnements chimiques différents.

On obtient un signal composé de nombreuses sinusoïdes. On traite ce signal par transformée de Fourier pour obtenir un spectre RMN faisant apparaître les différences fréquences de résonance.

3 Application à l'analyse chimique

3.1 Environnements chimiques, Déplacement chimique, notion d'écrantage

On l'a dit : les environnements chimiques différents induisent des fréquences de résonance très légèrement différentes. Ceci est dû aux environnements électroniques des différents protons de la molécule.

On quantifie cet effet d'écrantage par une constante d'écrantage :

$$\vec{b}_i = -\sigma_i \vec{B}_0$$

$$\vec{B}_i = \vec{B}_0 + \vec{b}_i = \vec{B}_0(1 - \sigma_i)$$

Effet sur la fréquence de résonance :

$$\nu_i = \nu(1 - \sigma_i)$$

- Si l'environnement est riche en électrons, le proton est blindé et la fréquence de résonance est plus petite que ν
- D'autres environnements peuvent amener à des protons déblindés (cycles benzéniques) et la fréquence de résonance est plus grande que ν

mais deux problèmes :

- $\frac{\Delta\nu}{\nu}$ de l'ordre de 10^{-6} , très peu pratique
- Dépend de la fréquence ν donc de l'appareillage utilisé

On va définir le déplacement chimique δ par rapport à une fréquence de référence et en ppm pour faire fi du facteur 10^{-6} .

$$\delta = 10^6 \frac{\nu_i - \nu_R}{\nu_R}$$

Pour la référence, on prend le TMS (Tétraméthylsilane) Trois raisons :

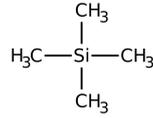


FIGURE 8 – TMS

- Tous les protons sont équivalents
- Très volatil donc solvant éliminé facilement
- Surtout, pour quasiment tous les composés organiques,

$$\sigma_i < \sigma_R$$

donc référence pratique

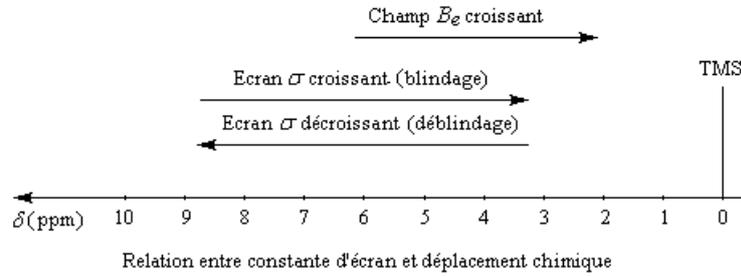
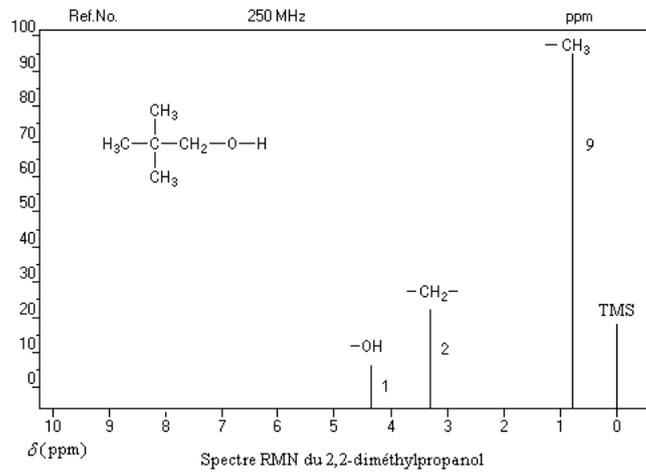


FIGURE 9 – Déplacement chimique

3.2 Exemple du 2,2 diméthylpropanol



4 Imagerie par Résonance Magnétique (IRM)

4.1 Principe

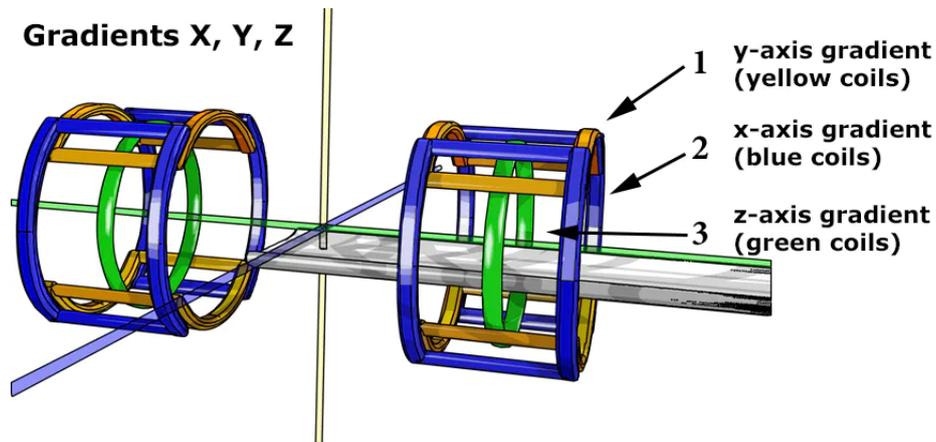
En spectro, il est primordial que le champ statique B_0 soit très homogène :

$$\frac{\Delta B_0}{B_0} \ll 10^{-6}$$

mais en IRM, on utilise justement un champ inhomogène pour obtenir une image spatialisée.

Technologiquement parlant, il y a un champ homogène très puissant et trois bobines de gradients qui modulent B_0 dans les trois directions de l'espace. Les gradients sont les plus linéaires possibles et permettent d'obtenir des images sur tout le corps en 3D par Transformée de Fourier en 2D et 3D.

Plusieurs méthodes sont combinées pour replacer les signaux spatialement.



4.2 Avantages et inconvénients

- L'examen n'est pas invasif et est non-ionisant contrairement à la tomographie ou au scanner
- Il permet un meilleur contraste
- Certains tissus biologiques comme les os sont pauvres en hydrogène et donc n'apparaissent pas à l'IRM

Conclusion

La RMN tire parti de propriétés très fondamentales de la matière et très difficile à se représenter mais a des applications extrêmement utiles dans de nombreux domaines (biologie, informatique quantique...).

C'est un bel exemple de prouesse technologique utile construite sur des dizaines d'années et basée sur une découverte de physique fondamentale.