

Techniques spectroscopiques

Interactions photon-matière

Résonance Magnétique Nucléaire

Qu'est-ce?

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire RMN (NMR en anglais) est fondée sur la mesure de l'absorption d'un rayonnement radiofréquence par le noyau des atomes

L'environnement local autour d'un noyau donné dans une molécule va perturber le champ magnétique local exercé sur ce noyau et affecter son énergie de transition. Cette dépendance permet la détermination de la structure moléculaire.

Spin nucléaire

Les noyaux possèdent un nombre quantique de spin nucléaire entier ou demi-entier.

Seul les noyaux ayant un nombre pair de protons et de neutrons ont un spin nul.

Le spin peut être compris comme un vecteur de moment angulaire. Dans le cas général, la somme des vecteurs moment angulaire de spin nucléaire est nulle.

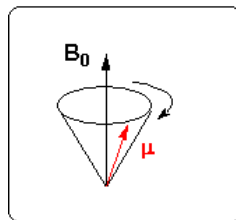
Spin nucléaire dans un champ magnétique

Le noyau est une particule chargée. Une particule chargée accélérée crée un champ magnétique. Le noyau a donc un moment magnétique nucléaire dû au spin.

Dans un champ magnétique intense (B_0), les moments magnétiques nucléaires vont s'orienter en fonction du champ magnétique imposé.

Spin nucléaire dans un champ magnétique

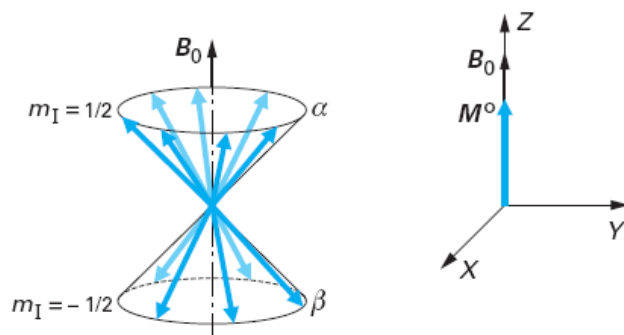
Les moments magnétiques nucléaires ne vont pas s'aligner avec le champ magnétique imposé, ils vont être animés d'un mouvement de précession à une vitesse angulaire $\omega_0 = -\gamma B_0$.



Spin nucléaire dans un champ magnétique

Le nombre d'angles possibles entre le moment magnétique nucléaire et B_0 dépend du nombre de spin (I). Il y a $2I+1$ valeurs possibles ($I, I-1, I-2, \dots -I$). Chaque angle caractérise un état d'énergie.

Spin nucléaire dans un champ magnétique



Quelques noyaux actifs en RMN

Isotope	Spin I	γ ($10^7 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$)	Abondance naturelle (%)
^1H	1/2	26,75	99,985
^{13}C	1/2	6,73	1,108
^{15}N	1/2	- 2,71	0,37
^{19}F	1/2	25,18	100,0
^{31}P	1/2	10,84	100,0
^2H	1	4,11	0,015
^{14}N	1	1,93	99,63

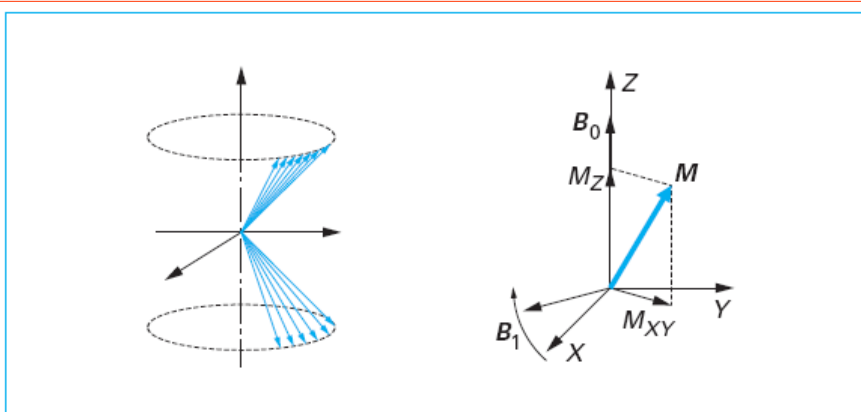
$\mu = \gamma I$
 μ : moment
 magnétique
 nucléaire

Introduction d'un champ magnétique B_1 normal à B_0

En présence d'un champ B_1 sinusoïdal de fréquence ω_0 , les photons correspondant à ce champ ont l'énergie permettant d'exciter le spin nucléaire (basculement du spin).

En présence d'un champ B_1 sinusoïdal de fréquence ω_0 , les moments magnétiques nucléaires peuvent acquérir une cohérence de phase (somme non colinéaire à B_0)

Introduction d'un champ magnétique B_1 normal à B_0

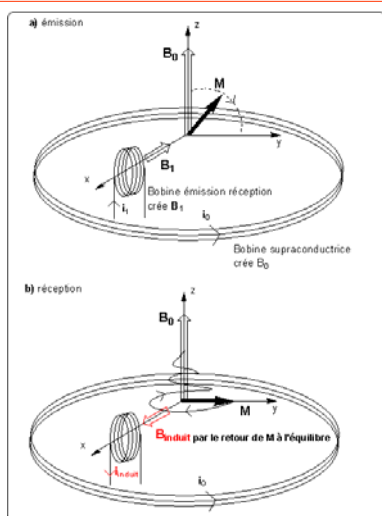


Détection de la composante horizontale

On peut:

- soit balayer les fréquence et mesurer l'absorption de l'échantillon pour connaître les fréquences correspondant à des basculements de spins
- soit mesurer la relaxation suite à une impulsion de B_1

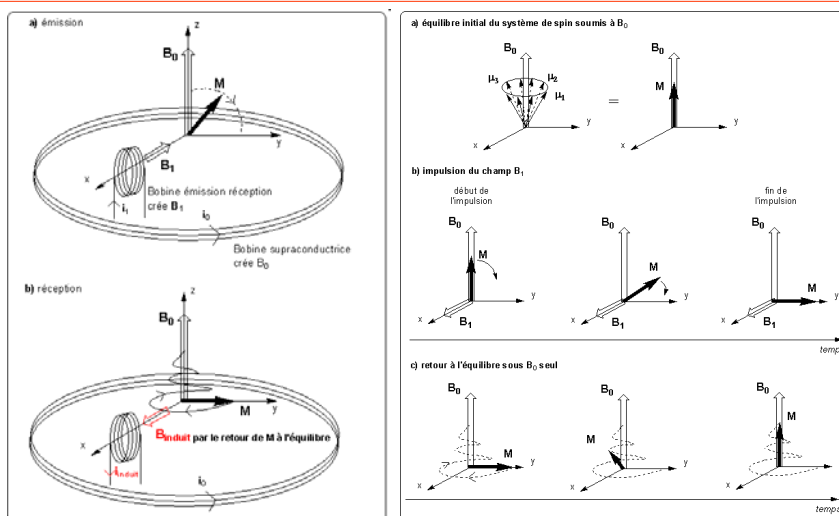
Approche visuelle de l'impulsion



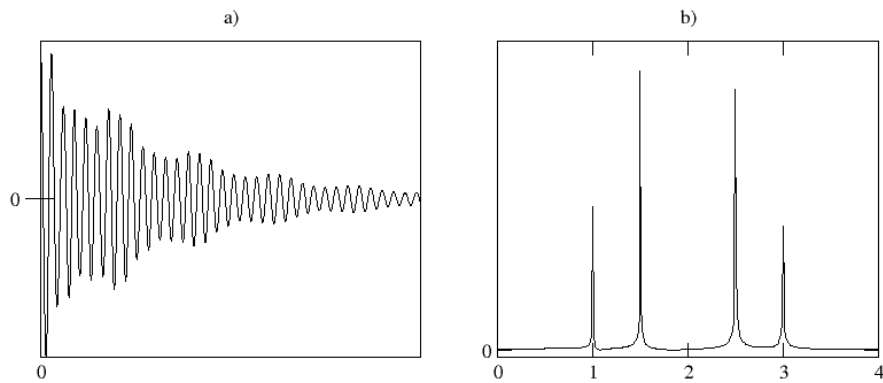
Spectromètre RMN



Approche visuelle de l'impulsion



Domaine de temps – domaine de fréquences



Unités

Le spectre RMN dans le domaine du temps dépend du champ B_0 appliqué. Pour pouvoir comparer les spectres d'un appareil à l'autre il faut s'affranchir des contraintes expérimentales particulières. On comparera donc le signal de l'échantillon à celui d'un standard.

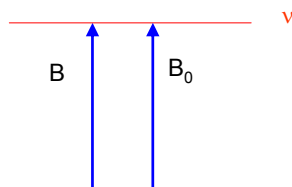
Unités

La position du signal d'une espèce chimique par rapport à celle du standard sera appelé déplacement (δ). $\delta = (v_{EI} - v_{std})/v_0$
 $v = |\omega|/2\pi$

Les déplacements sont très faibles (10^{-6}) et seront donc exprimés en millionièmes, ou parties par million (ppm)

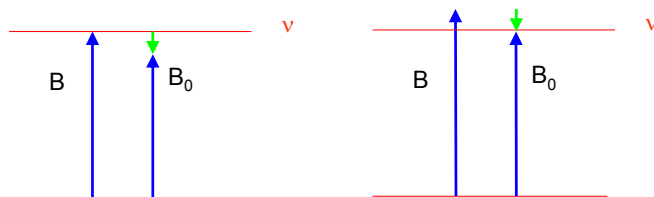
Que représente le déplacement chimique?

Proton seul: pas d'e⁻, le champ ressenti au niveau du noyau est celui émis par l'aimant.



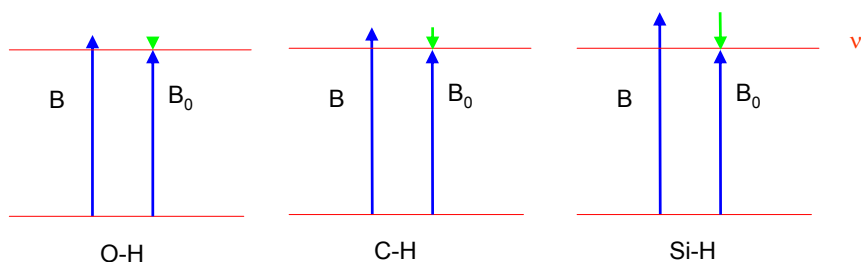
Que représente le déplacement chimique?

H dans une molécule: les e^- de la molécule blindent le noyau qui ressent un champ B_0 plus faible que le champ B appliqué par l'aimant. Il faut augmenter B pour que B_0 assure la résonance ($\omega_0 = -\gamma B_0$).



Que représente le déplacement chimique?

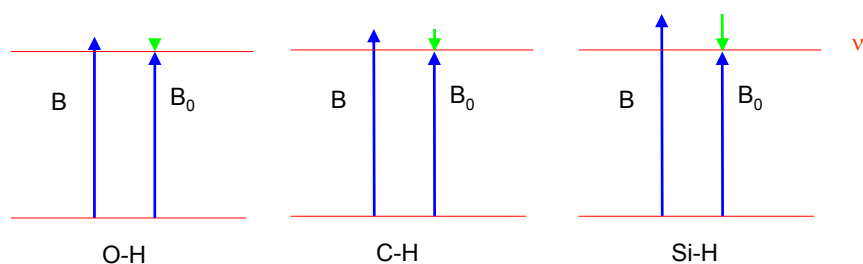
Selon la molécule et le groupement dans laquelle le H est inclus, le blindage (déplacement du nuage électronique) ne sera pas le même.



Que représente le déplacement chimique

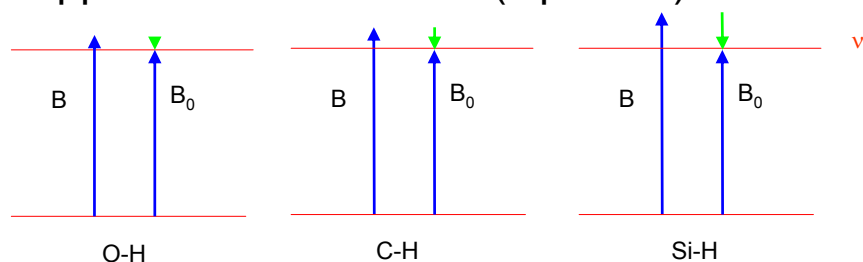
↑ de l'électronégativité de l'atome liant

La densité électronique autour de H diminue
quand l'électronégativité de l'atome liant augmente



Standard et déplacement chimique

Comme Si blinde le plus fortement, on a choisi le T.M.S. (Tétraméthylsilane, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) comme standard. Par comparaison, les autres liaisons apparaîtront déblindées (δ positifs).



Ordres de grandeur

- B_0 : 1 à 20 T
- B_1 : 10^{-3} T
- Durée d'impulsion : 10 μ s
- Temps de relaxation : qqs s à qqs mn

Types d'échantillons

Technique sensible aux problèmes d'anisotropie.

- Solutions (préférable)
- Poudres (sous condition)

Domaines d'applications en géosciences

Parce que le proton est très efficacement détecté, la RMN s'applique aux molécules organiques. Elle a donc des applications plus nombreuses en sciences de l'environnement. Elle ne s'y limite pas cependant (Si, F, Cl,...).

IRM

Utilisé en imagerie médicale.

Le principe de base est la RMN. Pour la localisation spatiale des protons, l'IRM utilise une propriété habituellement traitée comme un défaut: si B_0 n'est pas constant le déplacement ne sera pas le même pour tous les protons.

RMN – IRM – homogénéité de B_0

