



HAL
open science

Le principe de la résonance magnétique nucléaire illustré par une expérience de cours

Patrick Chaquin

► **To cite this version:**

Patrick Chaquin. Le principe de la résonance magnétique nucléaire illustré par une expérience de cours. Le Bulletin de l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie, 2012, 106 (941), pp.139-146. hal-04434156

HAL Id: hal-04434156

<https://hal.science/hal-04434156>

Submitted on 2 Feb 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Le principe de la résonance magnétique nucléaire illustré par une expérience de cours

par **Patrick CHAQUIN**

Laboratoire de Chimie théorique
 Université Pierre et Marie Curie (Paris 06)
 UMR 7616 - 75252 Paris Cedex 05
patrick.chaquin@lct.jussieu.fr

RÉSUMÉ

On rappelle tout d'abord les principes théoriques de la résonance magnétique nucléaire : précession de Larmor d'un moment magnétique isolé en présence d'un champ magnétique et phénomène de résonance sous l'effet d'une onde électromagnétique, dans les cas classique et quantique, puis comportement d'un ensemble de spins. On décrit ensuite brièvement l'appareillage et les deux techniques de « balayage par onde continue » et « par impulsion » utilisées pour l'acquisition des spectres. Enfin, on montre qu'une expérience facilement réalisable, à l'aide d'aiguilles aimantées et d'un aimant tournant (agitateur magnétique), offre une analogie permettant d'illustrer les phénomènes précédents.

INTRODUCTION

La résonance magnétique nucléaire (RMN) devrait figurer au programme de chimie des classes terminales scientifiques à la rentrée 2012. Le phénomène est beaucoup moins « intuitif » que la simple absorption d'une onde électromagnétique dans les spectroscopies des domaines UV-visible ou infrarouge. Bien que la théorie ne doive pas être traitée (la notion de moment magnétique n'est pas acquise), le principe de la RMN peut être cependant présenté grâce à un modèle expérimental facile à mettre en œuvre avec un matériel courant.

1. RAPPELS THÉORIQUES

1.1. Spin nucléaire et moment magnétique nucléaire

Certains noyaux atomiques possèdent un spin non nul, c'est-à-dire un moment cinétique $\vec{\sigma}$. En mécanique quantique, le module de ce moment est :

$$\sigma = \sqrt{I(I+1)} \hbar$$

I est le *nombre de spin*, nul, entier ou semi-entier, qui vaut $1/2$ pour le proton et le carbone 13, noyaux les plus utilisés en pratique. Sa projection I_z sur un axe ne peut prendre que les $2I + 1$ valeurs allant de $-I$ à $+I$ par variation de 1 (en unités $h/2\pi$). La projection sur d'autres axes (I_x, I_y) est indéterminée selon le principe d'incertitude de Heisenberg. À ce moment cinétique est associé un moment magnétique⁽¹⁾ qui lui est proportionnel :

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{\sigma}$$

γ est le rapport magnétogyrique, grandeur caractéristique du noyau considéré.

1.2. Pulsation de Larmor et résonance magnétique

1.2.1. Pulsation de Larmor et résonance en physique classique

Dans le traitement classique, on considère simplement que σ n'est pas quantifié. Dans un champ magnétique B_0 , le moment μ est soumis à un couple :

$$\vec{\Gamma} = \vec{\mu} \wedge \vec{B}_0 = \gamma \vec{\sigma} \wedge \vec{B}_0.$$

Le théorème du moment cinétique s'écrit :

$$\vec{\Gamma} = \frac{d\vec{\sigma}}{dt} = \gamma \vec{\sigma} \wedge \vec{B}_0.$$

La vitesse de l'extrémité de $\vec{\sigma}$ est donc perpendiculaire au plan (B_0, σ) (cf. figure 1a, page ci-contre) et l'angle initial de $\vec{\sigma}$ avec \vec{B}_0 est constant. L'extrémité de $\vec{\sigma}$ a un mouvement circulaire uniforme d'axe B_0 , le vecteur $\vec{\sigma}$ ayant un mouvement de précession, ainsi que le moment magnétique $\vec{\mu}$ qui lui est colinéaire. Leur vitesse angulaire ω_0 est telle que :

$$\frac{d\vec{\sigma}}{dt} = \gamma \vec{\sigma} \wedge \vec{B}_0 = \vec{\omega}_0 \wedge \vec{\sigma} = \vec{\omega}_0 \wedge (\vec{\sigma} - \sigma_z \vec{e}_z) = \vec{\omega}_0 \wedge \vec{\sigma}.$$

Comme $\vec{\omega}_0$ et \vec{B}_0 sont colinéaires, $\vec{\omega}_0 = -\gamma \vec{B}_0$, soit la relation entre les modules :

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (1)$$

(1) est la relation fondamentale de la RMN, liant la pulsation de précession d'un noyau atomique caractérisé par γ , isolé dans le vide, en présence d'un champ magnétique B_0

(1) Il faut résister à la tentation, à laquelle cèdent parfois des ouvrages par ailleurs excellents, d'invoquer une « rotation » du noyau sur lui-même qui n'a aucun sens physique. Le spin est une notion essentiellement quantique.

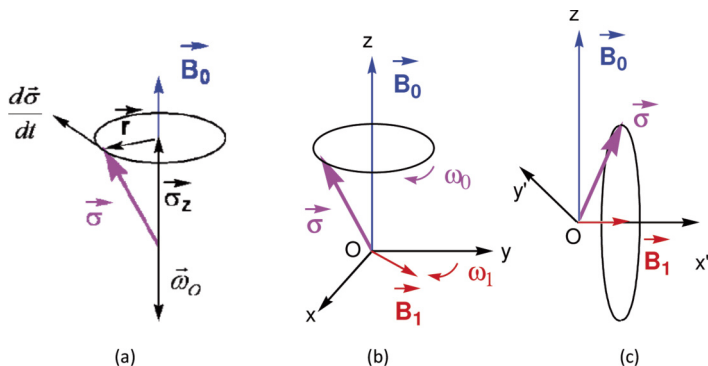


Figure 1 : (a) Précession de Larmor dans un champ B_0 ; (b) description du système soumis à B_0 et B_1 dans un repère fixe R ; (c) système à la résonance dans un repère tournant R' à la pulsation de Larmor autour de Oz .

(pulsation de Larmor). On remarquera que l'énergie magnétique $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$ est dans ces conditions constante puisque l'angle de ces deux vecteurs est constant.

Le spin est ensuite soumis (*cf.* figure 1b), outre au « champ directeur » B_0 , à une onde électromagnétique dont la seule composante utile est un champ magnétique B_1 tournant autour de B_0 à la pulsation ω_1 . À la résonance $\omega_1 = \omega_0$, σ et B_1 sont immobiles dans un repère R' tournant autour de Oz à la pulsation ω_0 (*cf.* figure 1c). Dans R' , on est ramené au problème précédent, et la relation (1) s'applique : le moment acquiert un mouvement de précession autour de B_1 à la pulsation $\omega'_1 = \gamma B_1$. Le module de B_1 est beaucoup plus petit que celui de B_0 : ω'_1 est donc très inférieur à ω_0 . L'angle de σ et B_0 varie et il y a échange d'énergie électromagnétique : absorption quand l'angle croît de 0 à π , émission quand il croît de π à 2π .

1.2.2. Pulsation de Larmor et résonance en physique quantique

La situation réelle diffère du modèle précédent en ce que le moment cinétique est quantifié. L'énergie magnétique d'un spin I de $1/2$, dont la projection sur un axe privilégié Oz ne peut prendre que les valeurs $I_z = \pm 1/2 h/2\pi$ (*cf.* figure 2b, page ci-après), s'écrit :

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\gamma \vec{I} \cdot \vec{B}_0 = -\gamma I_z \cdot B_0 = \pm \gamma \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} \cdot B_0$$

Le champ B_0 crée pour chaque spin deux niveaux d'énergie magnétique dont la distance est $\Delta E = \gamma B_0 h/2\pi$. Une onde de fréquence $h\nu = \Delta E$ peut provoquer des transi-

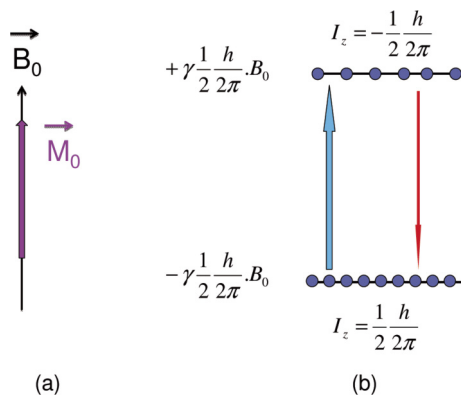


Figure 2 : Comportement d'une population de spin : (a) moment magnétique macroscopique M_0 ; (b) niveaux d'énergie, absorption et émission (les petits cercles symbolisent les populations de chaque niveau).

tions entre ces deux niveaux, soit :

$$2\pi\nu_0 = \omega_0 = \gamma B_0$$

On retrouve l'expression classique (1) de la pulsation de Larmor.

1.2.3. Comportement d'une population de spins identiques

Une population de spins se répartit sur ces deux niveaux selon la distribution de Boltzmann. À la température ambiante, ΔE étant relativement faible, l'excès de population du niveau inférieur ($I_z = 1/2 h/2\pi$) est de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-4} en valeur relative. Il en résulte néanmoins un moment magnétique macroscopique M_0 , dans le sens de B_0 lorsque le système n'est soumis à aucune autre perturbation extérieure (cf. figure 2a). L'action de l'onde électromagnétique à la résonance est de multiplier par un même facteur la probabilité de chaque spin de changer de niveau (absorption et émission stimulées). Comme le niveau inférieur est légèrement plus peuplé, l'absorption est statistiquement plus probable et l'effet macroscopique est une absorption de l'énergie de l'onde électromagnétique par l'ensemble de spins.

1.3. Le déplacement chimique ; méthodes par « onde continue » et par « impulsions »

Le champ auquel est soumis un noyau dans une molécule n'est pas égal au champ appliqué à l'extérieur, en raison des champs parasites induits par les mouvements des électrons de son entourage et de l'environnement moléculaire. De même, deux noyaux d'une même molécule ne résonnent pas en général à la même fréquence si leur environnement est différent. Cette différence, de l'ordre des millièmes en valeur relative est

donc comptée en ppm (parties par millions). On sait que, par convention, le déplacement chimique des protons et du ^{13}C du TMS (tétraméthylsilane $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$) est pris égal à zéro en RMN du proton et du ^{13}C respectivement. On est donc amené à déterminer les différentes fréquences ω_{i_0} auxquelles résonne chaque population de spins équivalents.

La technique de balayage par « onde continue » consiste à faire varier de façon continue la fréquence ω_1 (ou de façon équivalente le champ B_0) de façon à faire entrer en résonance successivement les divers ensembles de protons équivalents d'une molécule, de pulsations ω_{i_0} . On mesure alors l'absorption de l'onde ω_1 .

Cette technique a été supplantée par la méthode « par impulsion ». Une brève impulsion magnétique $B_1(t)$ dont la transformée de Fourier contient toutes les pulsations ω_{i_0} du domaine spectral considéré fait « osciller » simultanément tous les spins, ce qui induit un signal complexe analysé par informatique. Examinons l'effet d'une impulsion d'une brève durée τ sur un ensemble de spins équivalents résonnant à $\omega_1 = \omega_0$. Il est analogue à celui discuté au § 1.2.1. sur un moment magnétique, mais s'applique ici au moment macroscopique M_0 . Ce moment s'écarte de Oz d'un angle $\omega'_1 \tau$, avec des composantes M_z et $M_{x'}$ dans le repère mobile. L'impulsion ayant cessé, le système revient à son état initial M_0 sous l'effet des « relaxations », interactions des spins entre eux et avec l'environnement. Dans le repère fixe (du laboratoire), la composante $M_{x'}$ tourne à la pulsation ω_0 avec un module qui tend à s'annuler : son extrémité décrit une spirale et tend vers l'origine O. Cette composante induit dans une bobine détectrice un

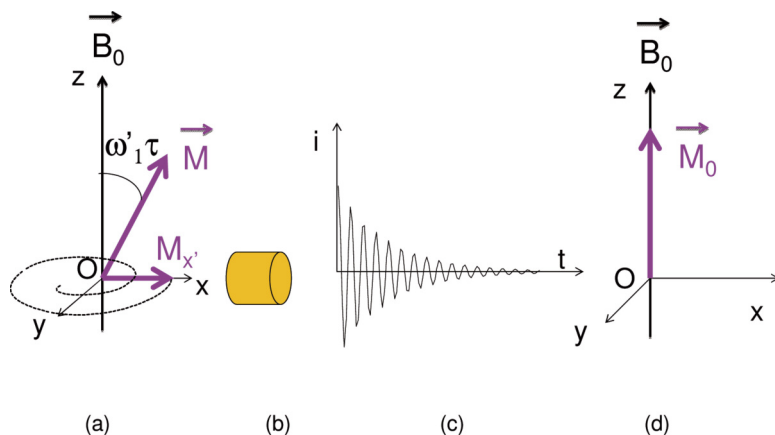


Figure 3 : Principe de la méthode par impulsion : (a) une impulsion initiale fait tourner le moment magnétique d'un angle $\omega'_1 \tau$; $M_{x'}$ induit dans la bobine (b) un signal FID (c) qui cesse avec le retour à l'équilibre (d).

signal sinusoïdal amorti, de pseudo-pulsation ω_0 , appelé « signal de précession libre » (*Free Induction Decay*, FID). Avec des ensembles des spins résonnant à des fréquences différentes, le FID est la somme de plusieurs sinusoïdes amorties, dont la transformée de Fourier restitue l'aspect habituel d'un spectre, constitué de « pics » (en fait des lorentziennes).

2. SCHÉMA DE PRINCIPE DE L'APPAREIL

L'appareil, dont la représentation très schématique est donnée figure 4, est constitué d'un puissant électroaimant créant B_0 , d'un générateur d'ondes de radiofréquence créant B_1 tournant à la pulsation ω_1 et d'un système de détection de l'absorption de cette onde (onde continue), ou du signal émis après une impulsion.

Les champs magnétiques utilisés en RMN sont de l'ordre de quelques teslas. Dans le cas du proton, les premiers appareils largement commercialisés fonctionnaient à une fréquence ν_0 de 60 MHz pour un champ de 1,4 T, les plus courants sont aujourd'hui à des fréquences de 200 à 500 MHz. Il existe des appareils fonctionnant avec un champ de 21,2 T soit une fréquence de 900 MHz, toujours pour le proton.

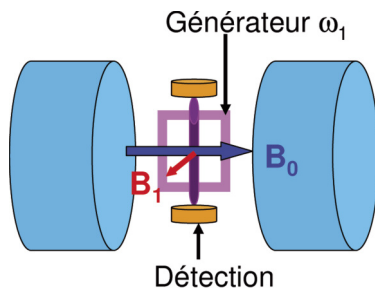


Figure 4 : Schéma de principe d'un appareil de RMN.

3. LE MODÈLE EXPÉRIMENTAL

L'expérience (*cf.* figure 5, page ci-contre) peut être présentée avec un rétroprojecteur, sur un transparent où on a représenté schématiquement une molécule. On dispose d'aiguilles aimantées sur pivot, figurant, par exemple, des protons. Dans le champ magnétique terrestre (environ 50 μT), déviées d'un angle initial α avec celui-ci, chaque aiguille oscille avec une fréquence ν_0 qui dépend de ses caractéristiques mécaniques et magnétiques intrinsèques d'une part, et du champ magnétique extérieur d'autre part. Des aiguilles différentes présentent en général des fréquences différentes (ce sont des « noyaux » différents). En approchant un aimant de l'une d'elles, on renforce le champ magnétique, ce qui a pour effet d'augmenter sa fréquence d'oscillation. Ceci justifie une relation du type $\omega_0 = g B_0$ où g traduit les propriétés intrinsèques de l'aiguille.

En raison des frottements, l'aiguille finit par s'immobiliser dans la direction du champ, ce qui correspond à son énergie magnétique minimale. Pour l'écartier de cette position, il faut lui fournir de l'énergie.

Cette énergie peut être apportée par une onde électromagnétique engendrée par un champ magnétique périodique. Pour cela, on fait tourner un aimant à l'aide d'un moteur dont la vitesse peut varier de façon continue, aussi régulièrement et précisément que possible. Un agitateur magnétique de bonne qualité peut faire l'affaire, sachant que la fréquence de résonance est de l'ordre du hertz (Hz). À partir d'une rotation rapide pour laquelle on ne constate aucun effet, on voit, en diminuant la vitesse de rotation, une aiguille osciller avec une amplitude de plus en plus grande pour finalement tourner de façon continue à la résonance. Le barreau aimanté placé sur l'agitateur n'est pas nécessaire puisqu'un aimant est situé à l'intérieur, mais il permet de visualiser la vitesse de rotation.

Il peut être amusant de comparer les constantes g des aiguilles aimantées et celles des γ des noyaux : la fréquence de résonance des aiguilles de l'ordre de 1 Hz pour le champ terrestre de $50 \cdot 10^{-6} \text{ T}$ ($g \approx 0,1 \cdot 10^6 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$). La fréquence de Larmor du proton est de $60 \cdot 10^6 \text{ Hz}$ pour un champ de 1,4 T, soit $\gamma = 27 \cdot 10^7 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Cependant, pour certains noyaux, γ s'abaisse jusqu'à environ $5 \cdot 10^6 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ordre de grandeur assez peu différent de g .

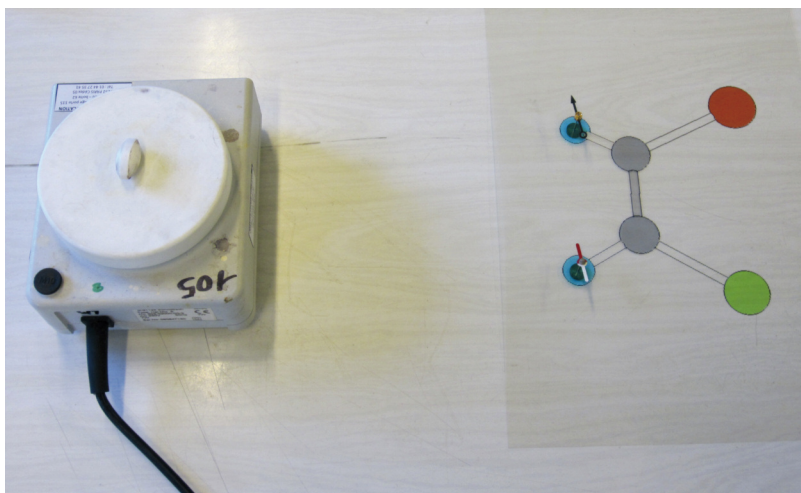


Figure 5 : Dispositif expérimental.

Il est plus malaisé en pratique d'illustrer la notion de déplacement chimique. On peut le tenter, si on dispose d'un bon moteur, en renforçant légèrement à l'aide d'un aimant le champ régnant au niveau d'une aiguille en résonance. On l'immobilise, on constate

qu'elle n'est plus en résonance et qu'il faut augmenter la vitesse de rotation pour obtenir à nouveau la résonance (ne pas placer l'aimant additionnel trop près de l'aiguille, afin que le champ reste à peu près homogène).

En revanche, la méthode par impulsions est aisément illustrée par le dispositif expérimental précédent. On peut disposer plusieurs aiguilles en renforçant éventuellement le champ magnétique régnant au voisinage de certaines d'entre elles à l'aide d'un aimant. En faisant tourner rapidement et très brièvement le barreau aimanté on « couvre », lors de son accélération et de sa décélération, toute la gamme de fréquences nécessaires : on voit toutes les aiguilles osciller, chacune à sa fréquence caractéristique. Leur mouvement s'arrête sous l'effet des forces de frottement qui jouent le rôle de la relaxation dans l'évolution de M .

REMERCIEMENTS

L'auteur remercie Claudine GUTLÉ (Université Paris VII) pour ses remarques et suggestions.

BIBLIOGRAPHIE ET NETOGRAPHIE

- ◆ Cette expérience a été présentée lors d'une conférence de l'Université de Tous Les Savoirs (2000), *Localiser et identifier une molécule*, visible (27^e min) sur le site : http://www.canalu.tv/themes/sciences_de_l_ingenieur/chimie/localiser_et_identifier_une_molecule
- ◆ Pour un panorama exhaustif de la RMN : Günther H. *La Spectroscopie de RMN*. Paris : Masson, 1993.
- ◆ Didacticiel de RMN : CABROL-BASS D., RABINE J.-P. et Rouillard M. *Autoformation à la résonance magnétique nucléaire du proton*, Université de Nice Sophia-Antipolis http://www.unice.fr/cdiiec/cours/rmn_web/c_rmn.htm



Patrick CHAQUIN
Professeur émérite
 Université Pierre et Marie Curie
 Paris