

CHAPITRE 7 : SPECTROSCOPIE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN)

7.1. INTRODUCTION

Un noyau est observable par **R.M.N.** s'il présente des propriétés magnétiques caractérisées par l'existence d'un spin **I** non nul.

Rappels.

Le spin a été introduit pour rendre compte de la structure fine du spectre de l'hydrogène. Même en l'absence de perturbations extérieures, on observe une ou plusieurs transitions d'énergies très voisines alors que la théorie ne tenant compte que des nombres quantiques n , l et m ne permet de prévoir qu'une seule énergie de transition.

- **n** nombre quantique principal,
- **l** nombre quantique azimutal (tel que $l < n-1$ ou $l = n-1$),
- **m** nombre quantique magnétique (tel que $-l < m < l$ ou $m = l$ ou $m = -l$)

Cette structure fine du spectre de l'hydrogène s'explique par l'existence d'un moment cinétique propre à l'électron appelé SPIN. Ce moment est analogue à celui qui résulterait de la rotation sur elle-même d'une particule de dimension nulle, d'où son nom de spin qui signifie rotation en anglais.

Le spin associé à la rotation de la charge de l'électron (moment cinétique) une propriété magnétique induite. De la même façon, le proton (noyau d'hydrogène) a un comportement analogue, modifié par la nature de la charge (positive) et la nature de la particule. Le neutron pour sa part a également un spin mais pas de charge. Dans les trois cas précédents : électron, proton et neutron, le spin est de $1/2$. Il existe donc pour ces particules deux états magnétiques distincts $m=+1/2$ et $m=-1/2$.

Enfin, rappelons que la description de l'électron de l'atome d'hydrogène par la mécanique quantique fait intervenir des états stationnaires caractérisés par quatre nombres quantiques. Ces nombres quantiques sont reliés aux propriétés de l'électron.

<i>Valeurs</i>	<i>Nombre quantique</i>	<i>Signification</i>
$n (1, 2, \dots)$	<i>principal</i>	<i>désigne les couches K, L, M, N...</i>
$l (0, 1, \dots, n-1)$	<i>azimutal</i>	<i>définit les sous-couches s, p, d...</i>
$ml (-l, \dots, l-1, l)$	<i>magnétique</i>	<i>définit la partie angulaire de l'orbitale</i>
$m_s (-1/2, +1/2)$	<i>magnétique de spin</i>	<i>définit " l'état de spin "</i>

Le noyau de l'atome d'hydrogène est constitué d'un seul proton. Son spin I (dit spin nucléaire) est égal à celui du proton, $I = 1/2$ ce qui correspond à deux valeurs du nombre magnétique de spin $m_s = \pm 1/2$. Pour des atomes plus lourds que l'hydrogène, le spin nucléaire I peut avoir une valeur multiple de $1/2$ ou peut être nul (cas des noyaux pour lesquels A et Z sont pairs). Soit Z le numéro atomique (le nombre de protons ou d'électrons), N le nombre de neutrons, $A = Z + N$ le nombre de masse et I le spin nucléaire.

A impair	I est un demi entier	$I=1/2$ ^1H , ^{19}F , ^{13}C , ^{31}P $I=3/2$ ^{11}B , ^{23}Na $I=5/2$ ^{17}O , ^{27}Al
A pair et Z impair	I est un entier	$I=1$ ^2H , ^{14}N $I=3$ ^{10}B
A pair et Z pair	I est nul	$I=0$ ^{12}C , ^{16}O

7.2. ETATS QUANTIQUES MAGNETIQUES DE SPIN

Pour une particule ou un noyau placé dans un champ magnétique, les états de spin sont quantifiés, c'est-à-dire qu'ils ne peuvent prendre qu'un nombre précis de valeurs qui sont définies par un nombre quantique magnétique de spin m_s . Les valeurs possibles du nombre quantique magnétique de spin d'une particule ou d'un noyau de spin égal à I sont :

$m_s = -I, -I+1, \dots, 0, \dots, I-1, I$. Le nombre d'états stationnaires distincts est donc égal à $2I+1$.

Pour un noyau dépourvu de spin, donc $I=0$, tels que ^{12}C et ^{16}O , il n'y a qu'un seul état stationnaire possible. Dans ce cas, la R.M.N. n'est pas applicable. Pour les particules et noyaux de spin $I=1/2$, tels que l'électron, le proton ^1H , les noyaux ^{13}C , ^{19}F ou ^{31}P , il y a deux états stationnaires possibles qui correspondent aux deux valeurs du nombre quantique magnétique de spin $m_s=+1/2$ et $m_s=-1/2$. C'est la situation idéale pour l'étude en R.M.N. Pour les noyaux de spin $I=1$, tels que celui du deutérium ^2H ou le lithium ^6Li , les valeurs possibles de m_s sont $-1, 0$ et $+1$. Il y a donc trois états stationnaires distincts. Et ainsi de suite...

Ainsi, pour les deux noyaux fondamentaux de la chimie organique, ^{12}C , ^{16}O , faute de spin nucléaire ($I=0$), nous ne pourrions observer de phénomène de RMN. Ces deux atomes ont cependant des isotopes naturels ayant un spin nucléaire non nul

- le ^{13}C de spin $1/2$ est peu abondant dans la nature mais il offre des signaux RMN de qualité comparable à ceux de la RMN du proton ^1H ,
- le ^{17}O de spin $5/2$ moins abondant que le ^{13}C dont l'observation conduit à des raies spectrales très larges et peu exploitables.

7.3. NIVEAUX QUANTIQUES

Dans ce qui suit, vous allez avoir deux types d'informations :

- des informations corpusculaires quantifiées concernant le noyau isolé. C'est l'aspect microscopique. On regarde ce qui se passe à l'échelle microscopique.
- des informations plus globales... Quand on réalise un spectre RMN, on ne peut pas faire le spectre d'UNE molécule... mais d'une certaine quantité du composé et donc d'une grande collection de molécules... Dans ce cas, c'est l'aspect macroscopique, on regarde ce qui se passe à l'échelle macroscopique !

7.3.1. Cas du noyau isolé (aspect microscopique)

A l'échelle du noyau un spin ($I=1/2$) est associé à un moment magnétique de spin μ (magnéton de Bohr). Un moment magnétique de spin peut être assimilé à une aiguille aimantée microscopique. En l'absence de champ, son orientation est quelconque. Par contre, placée dans un champ magnétique B_0 , cette aiguille aimantée va s'orienter :

- soit parallèlement au champ, situation la plus stable, $m=+1/2$,
- soit antiparallèlement, situation la moins stable, $m=-1/2$.

Il y aura deux niveaux d'énergie différente associés à cette situation.

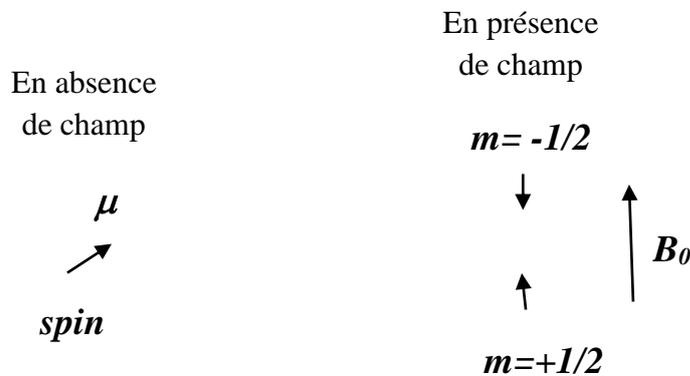


Figure 7.1

7.3.2. Aspect macroscopique

A l'échelle d'une collection de molécules, sans le champ, les moments magnétiques de spin μ de l'ensemble des noyaux étudiés n'ont pas d'orientation privilégiée puisque seul le champ magnétique (ici absent) est à l'origine de cette orientation. Tous ces moments magnétiques sont donc uniformément distribués sur un même niveau d'énergie.

En présence d'un champ B_0 , les moments magnétiques de spin μ des différents noyaux vont statistiquement être distribués entre deux niveaux d'énergie, les noyaux les plus stables (pour $m=+1/2$) étant les plus nombreux.

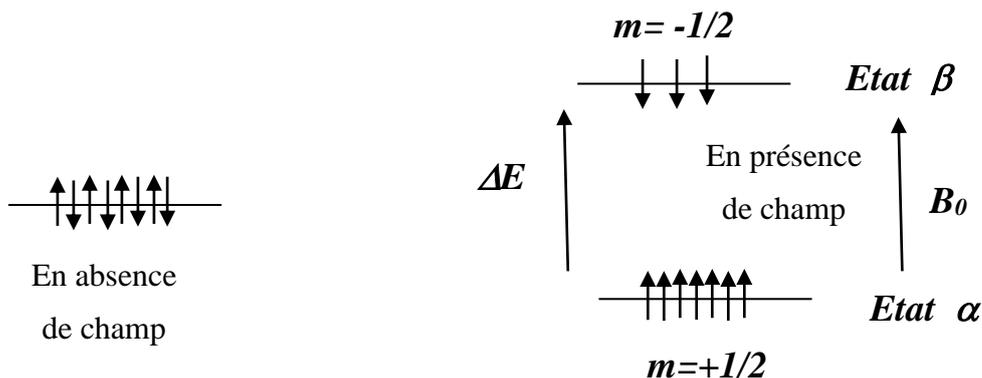


Figure 7.2

L'équation de Boltzmann permet d'évaluer la différence de population entre ces deux états d'énergie; elle est essentiellement dépendante de la différence d'énergie ΔE et de la température. Ainsi pour des niveaux électroniques (cas des transitions UV, IR), le niveau le plus bas concerne la quasi totalité de la population, l'état excité étant quasi vacant. Dans ce cas, ΔE est important. Pour les états quantiques de spin, ΔE est très faible, c'est la plus faible transition mesurable en spectroscopie. De ce fait, les

populations sont très voisines. A titre d'exemple, pour le noyau d'hydrogène étudié à une fréquence $\nu = 60$ MHz, pour un champ $B_0 = 14000$ gauss = 1,4 Tesla, le rapport de la population $m=+1/2$ sur la population $m=-1/2$ est de 1,000006. Cet excès de magnétisation s'appelle la magnétisation macroscopique M_0 . Ce sont les échanges entre le niveau $m=+1/2$ et le niveau $m=-1/2$ qui constituent le phénomène de Résonance Magnétique Nucléaire. Compte tenu de la faible valeur de cet excès de population à l'état $m=+1/2$ la technologie RMN nécessitera une extrême sensibilité.

7.4. SPECTROSCOPIE R.M.N.

La spectroscopie RMN consiste en l'observation de transitions entre des niveaux d'énergie. La RMN doit permettre de suivre les transitions entre les deux niveaux magnétiques $m=+1/2$ et $m=-1/2$. Voyons comment provoquer la transition ?

Nous avons vu que les propriétés magnétiques des noyaux résultent de la rotation de leurs charges électriques. Lorsque ces noyaux sont soumis à une induction B_0 , leurs moments magnétiques de spins μ vont s'aligner dans le sens de l'induction B_0 ou en opposition à cette induction B_0 . Etant soumis à une rotation sur eux-mêmes (spin), les moments magnétiques de spins μ des noyaux ne s'alignent pas exactement sur B_0 , mais entament autour de la direction de B_0 un mouvement de précession (ou de rotation) analogue à celui d'un gyroscope ou d'une toupie. La vitesse de précession est ω_0 : vitesse angulaire.

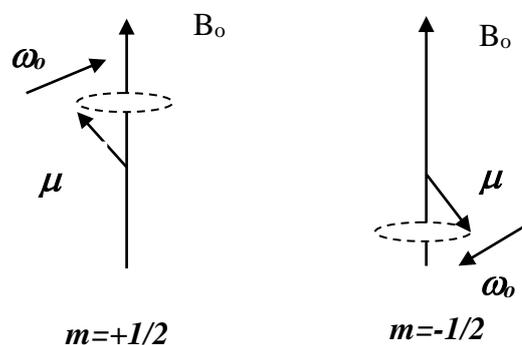


Figure 7.3

7.5. RESONANCE MAGNETIQUE

7.5.1. Echelle microscopique (le spin d'un noyau)

Pour observer le basculement des vecteurs moments magnétiques et observer ainsi la transition entre les niveaux d'énergie, il faut donc appliquer un champ B_1 tournant à la même fréquence que la fréquence de rotation des moments magnétiques μ à savoir la fréquence de Larmor.

On a

$$\omega_1 = \omega_0 \text{ et donc } \omega_1 = 2\pi \cdot \nu = \gamma \cdot B_0 = \omega_0$$

$2\pi \cdot \nu = \gamma \cdot B_0$ est la formule fondamentale de la RMN

ν est la radiofréquence, γ dépend du type de noyau, c'est le rapport gyromagnétique.

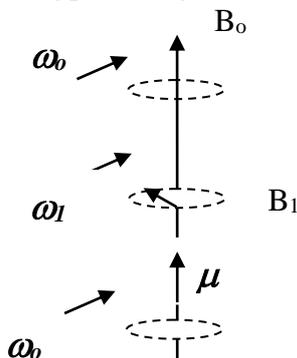


Figure 7.4

L'explication du nom de la technique R.M.N.: Les deux fréquences étant égales, il y a Résonance, le phénomène étant consacré à l'observation des propriétés magnétiques du noyau, on parle donc de Résonance Magnétique Nucléaire.

7.5.2. Echelle macroscopique (une collection de noyaux de même type)

Pour l'obtention d'un spectre on observe le comportement d'un grand nombre de molécules. A l'échelle macroscopique, ce n'est pas un spin que l'on observe mais une collection de spins. On l'a vu, une majorité d'entre eux est dans un état énergétique $m=+1/2$ (le plus stable) et les autres sont dans l'état $m=-1/2$. Si l'on regroupe en un point l'ensemble de ces moments magnétiques on observe deux cônes de moments magnétiques de spin μ qui précessionnent à la fréquence de Larmor, et qui, sous l'action du champ tournant B basculent sans discontinuer entre les deux états $m=+1/2$ et $m=-1/2$. La différence d'énergie ΔE entre les états $m=-1/2$ et $m=+1/2$, est proportionnelle à l'induction B_0 appliquée, à la température... et dépend de la nature du noyau étudié représenté par une constante γ .

On a

$$\Delta E = (h/2\pi) \cdot \gamma \cdot B_0$$

avec h : constante de Planck et γ : rapport gyromagnétique.

La sensibilité de la RMN étant fonction de ΔE , on observera donc les noyaux d'autant mieux que B_0 sera important (RMN à haut champ) et que le rapport gyromagnétique γ sera grand (ce qui est le cas pour ^1H et ^{19}F)

7.6. NOTION DE DEPLACEMENT CHIMIQUE

Dans la majorité des composés chimiques sont présents différents types d'atomes d'hydrogène. La fréquence de résonance dépend de la nature de l'atome d'hydrogène et, plus précisément, de son environnement électronique. C'est cette caractéristique qui donne à la RMN sa puissance d'analyse.

7.6.1. Champ local

Raisonnons d'abord sur l'exemple d'un *atome* isolé. Le mouvement des électrons autour du noyau est associé au diamagnétisme de la matière. En présence d'un champ magnétique extérieur, il entraîne l'apparition d'un champ magnétique induit qui, conformément aux lois de l'électromagnétisme, s'oppose au champ inducteur qui lui a donné naissance. Un noyau ressent donc un champ local $\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}_{induit}$ dont la norme est inférieure à celle de B_0 . Si nous posons $\vec{B}_{induit} = -\sigma \vec{B}_0$, alors la norme du champ local ressenti par le moment magnétique s'exprime sous la forme $B = B_0 (1 - \sigma)$. Le nombre σ , grandeur positive, est appelé *constante d'écran*. Son ordre de grandeur, pour un atome d'hydrogène, est de $20 \cdot 10^{-6}$. Plus la valeur de σ est élevée, plus le noyau est dit *blindé*. Si nous travaillons à champ magnétique extérieur B_0 constant, la fréquence de résonance du moment magnétique devient $\nu = \gamma B / 2\pi$ soit $\nu = \nu_0 (1 - \sigma)$. Elle est donc légèrement abaissée.

Dans une molécule, les phénomènes sont un peu plus complexes. La valeur de la constante d'écran d'un noyau est liée à la nature de l'environnement électronique immédiat du noyau considéré, σ pouvant être de signe positif (noyau dit *blindé*) ou négatif (noyau dit *déblindé*). Ainsi, l'étude des fréquences de résonance des différents noyaux permet de préciser la structure de la molécule et ces derniers sont donc des sortes de sondes présentes dans les molécules.

7.6.2. Echelle de déplacement chimique

La fréquence de résonance d'un noyau déterminé est fonction du champ magnétique excitateur (ou, ce qui revient au même, de la fréquence ν_0) et de son environnement électronique. Pour que la position des signaux sur le spectre soit indépendante du champ appliqué (ou de la fréquence ν_0), il est d'usage de mesurer et de recenser, non pas les fréquences *absolues* de résonance, mais des fréquences *relatives* par rapport à une fréquence de référence $\nu_{réf}$. Comme la différence de fréquences de résonance entre noyaux d'hydrogène fortement blindés et fortement déblindés est relativement faible (de l'ordre d'un millier de Hz) par rapport aux fréquences ν_0 courantes (de 200 à 800 MHz), nous multiplions la fréquence relative par un facteur 10^6 , ce qui détermine l'échelle δ des *déplacements chimiques*, exprimés en *ppm* (parties par millions) :

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{réf}}{\nu_0} 10^6$$

δ varie usuellement de 0 à 12 ppm pour les noyaux d'hydrogène dans les molécules neutres, mais peut prendre des valeurs négatives. La référence est choisie de façon à donner un signal de forte intensité (qui est proportionnelle au nombre de noyaux résonnant à une fréquence donnée), le plus blindé possible, pour ne pas « encombrer le spectre ». De plus, le composé de référence doit être inerte, soluble dans les solvants usuels, assez volatil, non toxique et peu coûteux. Il a ainsi été choisi de façon pratiquement universelle, en RMN du noyau d'hydrogène (et aussi du carbone), le *TétraMéthylSilane* ou TMS dont la formule est $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$. Les fréquences de résonance sont par conséquent toujours données en termes de valeur du déplacement chimique δ , exprimé en ppm relativement au TMS.

Remarque : les noyaux d'hydrogène de ce composé ont par conséquent un déplacement chimique nul.

7.7. APPAREILLAGE R.M.N.

La figure ci-dessous montre une description simple de l'appareillage RMN. Un aimant fournissant le champ B_0 sépare les états d'énergie du spin nucléaire. L'échantillon à analyser est placé au centre de l'aimant, dans une sonde qui contient une bobine émettrice et une bobine réceptrice.

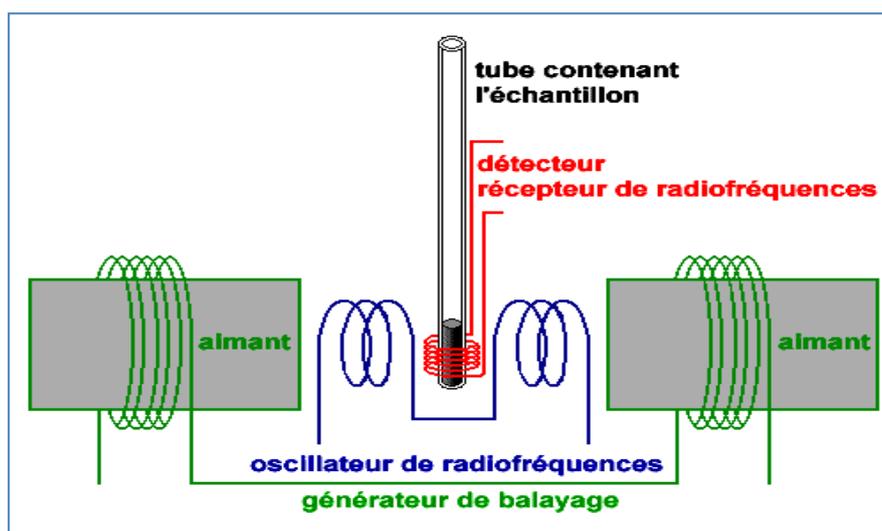


Figure 7.5

La bobine émettrice fournit le champ oscillant B_1 à la fréquence de Larmor pour le noyau considéré. On fait varier la fréquence jusqu'à la résonance : basculement du spin nucléaire de l'état α à l'état β . On mesure au moment de la résonance une augmentation de courant qui traduit l'énergie absorbée ΔE par l'intermédiaire de la bobine réceptrice. Ce signal, très amplifié, se traduit par un "pic" sur l'enregistreur.