

IV-Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Introduction

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) est, fondamentalement, une autre forme de spectrométrie d'absorption apparentée à la spectroscopie IR ou UV sous des conditions appropriées .

Dans un champ magnétique, un échantillon peut absorber des radiations électromagnétiques dans la gamme de radiofréquence.

IV-1-Le spin nucléaire

Un noyau est observable par R.M.N. possède un nombre quantique de spin, noté I . il présente des propriétés magnétiques caractérisées par l'existence d'un spin I non nul.

Le noyau de l'atome d'hydrogène est égal à celui du proton, $I = 1/2$ ce qui correspond à deux valeurs du nombre magnétique de spin $m_s = \pm 1/2$.

Le spin nucléaire I peut avoir une valeur multiple impaire de $1/2$ ou un nombre entier $1, 2, 3, \dots etc.$ 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, le nombre de masse $A = Z + N$.

Tout noyau possède un nombre quantique de spin, noté I , dont la valeur dépend du nombre de masse A et du numéro atomique Z du noyau considéré

Pour A pair et Z pair	$I = 0$	$^{13}_6\text{C}(0), ^{16}_8\text{O}(0), ^{34}_{16}\text{S}(0)$
Pour A pair et Z impair	$I = n$	$^2_1\text{H}(1), ^{14}_7\text{N}(1), ^{10}_5\text{B}(3)$
Pour A impair et Z pair	$I = n/2$	$^{13}_6\text{C}(1/2) \ ^{29}_{14}\text{Si}(1/2)$
Pour A impair et Z impair	$I = n/2$	$^1_1\text{H}(1/2), ^{15}_7\text{N}(1/2), ^{31}_{15}\text{P}(1/2)$

IV-1-1-Les états quantiques magnétiques 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 \neq 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.

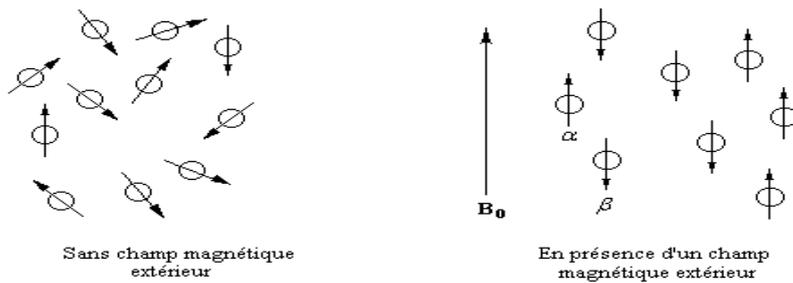
- Pour les particules et noyaux de spin $I = 1/2$, tels que l'électron, le proton ^1H , les noyaux ^{13}C , ^{19}F ou ^{31}P , il y a deux états stationnaires possibles qui correspondent aux deux valeurs du nombre quantique magnétique de spin $m_s = +1/2$ et $m_s = -1/2$. C'est la situation idéale pour 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.

IV-1-2- Niveaux quantiques

- **Cas du noyau isolé.**

A l'échelle du noyau (aspect microscopique) à 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.

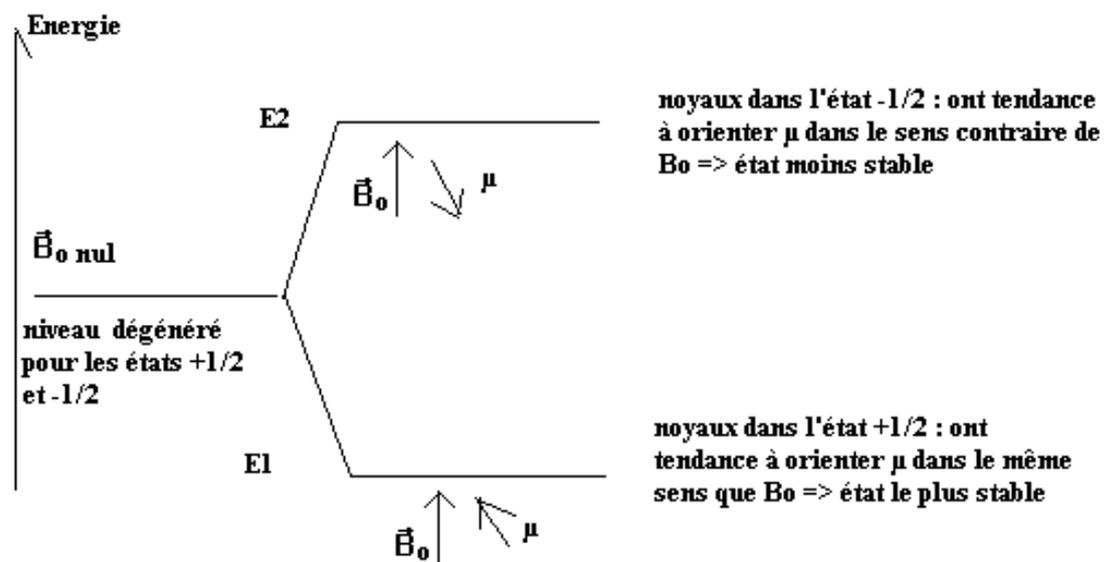
En l'absence de champ, son orientation est quelconque.



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 différents associés à cette situation



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.

$$\frac{N\beta}{N\alpha} = e^{(-\Delta E/kT)}$$

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 $\nu = 60 \text{ MHz}$, pour un $B_0 = 14000 \text{ gauss} = 1,4 \text{ Tesla}$, le rapport de la population $m=+1/2$ sur la population $m=-1/2$ est de 1,000006.

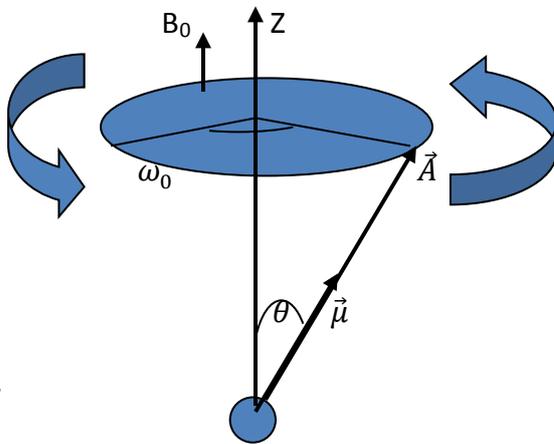
Cet excès de magnétisation s'appelle la magnétisation macroscopique M_0 . Ce sont les échanges entre le niveau $m = +1/2$ et le niveau $m = -1/2$ qui constituent le phénomène de Résonance Magnétique Nucléaire.

IV-2- Propriétés magnétiques du noyau de l'atome

En admettant que la charge positive Z d'un noyau est uniformément répartie sur celui-ci, on peut penser qu'au mouvement de spin de ce noyau est associé un ensemble de lignes de courant circulaires se situant à sa surface, on est ainsi conduit à associer au moment cinétique de spin I un moment magnétique de spin μ qui lui est colinéaire et proportionnel aux deux valeurs:

Le nombre quantique m ou $m = I \cos \theta$

Le vecteur moment magnétique $\vec{\mu}$



Le rapport proportionnelle γ est nommé rapport gyromagnétique

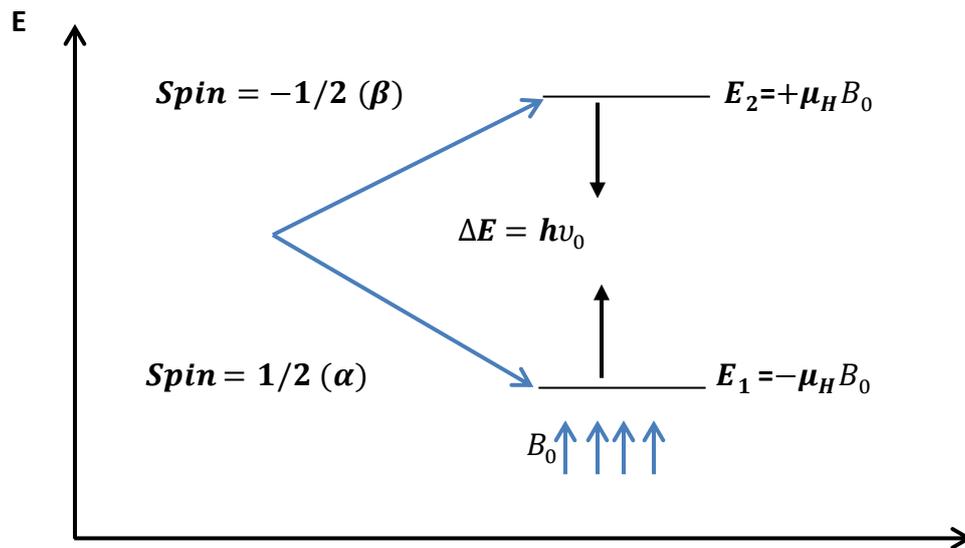
$$\gamma = \frac{\omega_0}{B_0}; \quad \omega_0 = 2\pi\nu_0; \quad \vec{A} = \frac{hI}{2\pi} = \frac{hm}{2\pi \cos \theta}; \quad \omega_0 = \gamma B_0$$

$$\cos \theta = \frac{\gamma h}{\mu 2\pi} m$$

Si l'on applique un champ magnétique extérieur B_0 , le noyau de moment magnétique μ va interagir avec le champ. La résolution du problème en mécanique quantique conduit à une énergie d'interaction de la forme :

$$- \mu_H B_0.$$

IV-2- 1-Calcul de la fréquence ν_0



$$\Delta E = E_2 - E_1 = 2\mu_H B_0 = \mu_H \frac{B_0}{I} = h\nu_0$$

$$\nu_0 = \frac{2\mu_H B_0}{h} = \frac{2\gamma A B_0}{h} = \frac{2\gamma I_0}{2\pi}$$

$$\nu_0 \propto B_0 \quad ; \quad \nu_0 \propto \gamma$$

$$\Delta E = \frac{h\gamma}{2\pi} B_0$$