

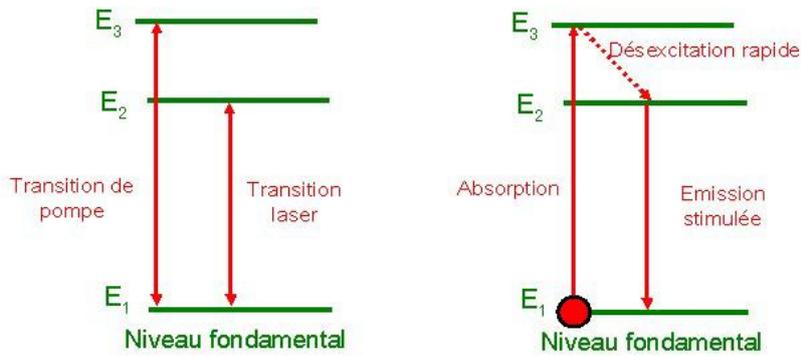
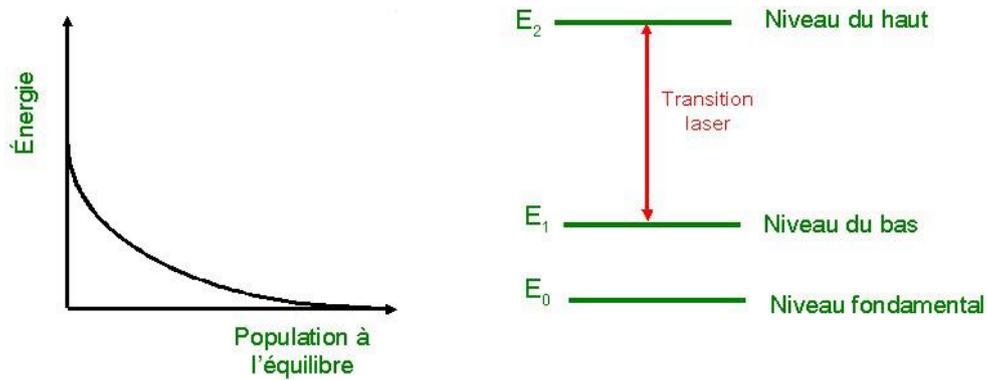
Le taux de transition de l'état induit à l'état de base par stimulation est

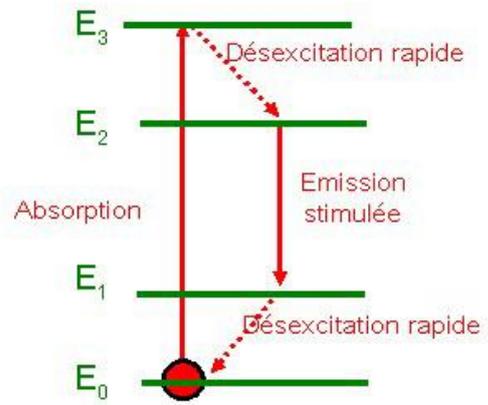
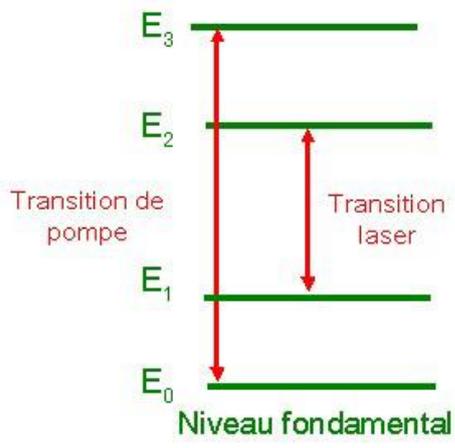
$$\frac{dN_2}{dt} = -B_{21} \cdot \rho(\nu) \cdot N_2$$

Remarque:

Le laser fonctionne selon le principe des émissions stimulées. Mécanisme d'amplification laser: Pour obtenir une amplification optique il faut que

$$\Delta N = (N_2 - N_1) > 0$$





Spectroscopie Nucléaire

Résonance magnétique nucléaire

Qu'est-ce que la résonance magnétique nucléaire ?

1. La **résonance magnétique nucléaire** (RMN) est une technique spectroscopique qui nous permet de détecter les noyaux atomiques.

Certains noyaux atomiques se comportent en effet comme de minuscules aimants et ils possèdent des niveaux d'énergie différents quand on les place dans un champ magnétique.

Notre noyau atomique est plus limité qu'un aimant : ses niveaux d'énergie sont quantifiés, exactement comme les niveaux d'énergie de l'électron dans l'atome. **Quand il passe d'un niveau d'énergie favorable à un niveau d'énergie défavorable, on dit qu'il y a résonance.**

2. Quels sont les noyaux capables de produire une telle résonance ?

Le noyau auquel nous nous intéresserons est celui de l'atome ^1H : notre étude est limitée à la **R.M.N du proton, RMN- ^1H** , mais il faut savoir qu'il existe d'autres R.M.N, telles celles du carbone-13 ^{13}C , du fluor-19 ^{19}F , ou aussi de l'hydrogène-3 ^3H tritium.

Tous les noyaux qui interagissent avec les champs magnétiques possèdent un moment de spin nucléaire. Ce moment de spin nucléaire est noté et est plus simplement appelé « spin nucléaire ». \vec{I} Par suite, ces noyaux possèdent ainsi un moment magnétique nucléaire $\vec{\mu}$. Les deux grandeurs sont liées entre elles par l'équation : $\vec{\mu}$

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot \vec{I} = \gamma \cdot \hbar \cdot \vec{I}$$

γ est appelé rapport gyromagnétique du noyau.

Pour le proton : $\gamma = 2,675221 \cdot 10^8 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$

Un noyau atomique possède un spin nucléaire, caractérisé par le nombre I, dès que A, son nombre de masse, et Z, son numéro atomique, ne sont pas pairs tous les deux.

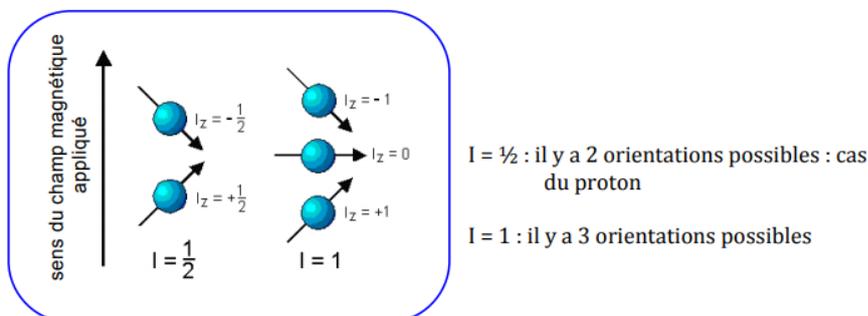
Les noyaux dont le spin est nul n'ont aucune propriété magnétique et ne sont pas détectables. Tous les noyaux dont le spin n'est pas nul se comportent alors comme de petits aimants lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique.

Noyaux	Nombre de neutrons (N) et de protons (Z)	Nombre (quantique) de spin I	Norme du spin nucléaire $\ \vec{I}\ $ $\hbar\sqrt{I(I+1)}$
^{12}C ^{16}O	Z pair Z pair	0 0	Non magnétique
^1H ^{13}C ^{15}N ^{19}F ^{31}P	Z + N impair	1/2	$\hbar\sqrt{\frac{3}{4}} = 0,87\hbar$
^2H ^{14}N	Z impair N impair	1 1	$\hbar\sqrt{2} = 1,41\hbar$

Noyau	^1_1H	^2_1H	$^{11}_5\text{B}$	$^{13}_6\text{C}$	$^{14}_7\text{N}$	$^{17}_8\text{O}$	$^{19}_9\text{F}$	$^{35}_{17}\text{Cl}$
Spin I	1/2	1	3/2	1/2	1	1/2	1/2	3/2

D'après la théorie quantique, le moment cinétique I et le moment magnétique μ sont quantifiés : la projection de I selon la direction du champ B_0 , notée I_z ne peut prendre que $2I+1$ valeurs discrètes. Ces valeurs sont les suivantes :
 $I_z = mI$ avec $mI = I, I-1, I-2, \dots, -I$ I est le nombre quantique de spin nucléaire.

Illustration :



Le proton n'a que deux niveaux d'énergie : placé dans un champ magnétique, il peut soit s'aligner sur le champ, ce qui correspond au niveau d'énergie le plus bas, soit s'aligner dans la direction opposée, ce qui correspond au niveau d'énergie le plus élevé.

Ce qui signifie qu'il n'y a que deux orientations possibles pour μ : μ sera parallèle ou antiparallèle au champ magnétique B_0 . Les deux seules valeurs de I_z sont : $-1/2$ et $+1/2$. Or, à chacune de ces valeurs, correspond une valeur de l'énergie magnétique, notée U_m ; ce qui, dans le cas du proton, conduit aux deux valeurs possibles de l'énergie:

$$U_m = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \Rightarrow 2 \text{ niveaux d'énergie : } U_m(+\frac{1}{2}) = -\frac{1}{2}\gamma \cdot \|\vec{B}_0\| \hbar \text{ et } U_m(-\frac{1}{2}) = +\frac{1}{2}\gamma \cdot \|\vec{B}_0\| \hbar$$

Tout ceci peut être résumé sur le diagramme suivant :

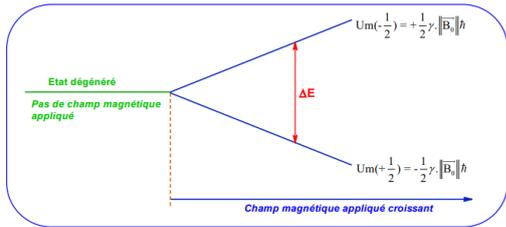


Figure 3 : levée de dégénérescence en présence d'un champ magnétique

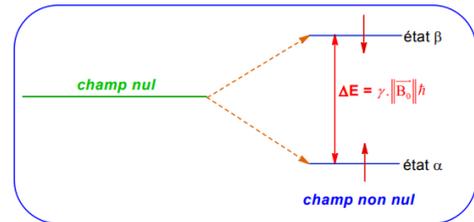


Figure 4 : éclatement et écart entre les deux niveaux d'énergie dans un champ magnétique

Conventionnellement, la flèche indique le sens de la projection de $\vec{\mu}$ par rapport au champ \vec{B}_0 . On remarque que *plus on applique un champ magnétique fort au noyau, plus la différence d'énergie entre les niveaux est grande.*

Comme toute spectroscopie, la RMN repose sur des transitions entre les différents niveaux d'énergie. Pour provoquer ces transitions, on utilise un champ magnétique oscillant \vec{B} perpendiculaire à \vec{B}_0 , associée à une onde électromagnétique de fréquence ν . La résonance va correspondre à la transition du spin nucléaire du proton de l'état α vers l'état β . Elle sera observée lorsqu'il y aura absorption d'une radiation de fréquence ν telle que :

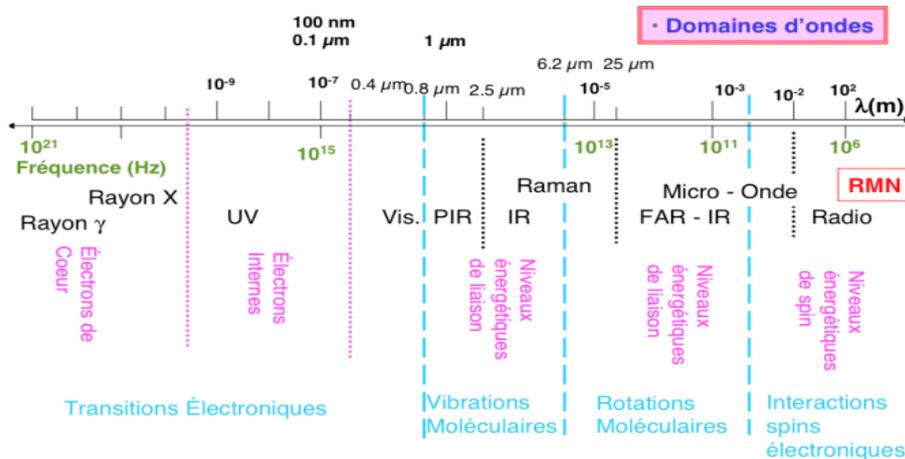
$$h \cdot \nu = \Delta E = \gamma \cdot B_0 \cdot \hbar$$

$$\text{Soit aussi : } \nu = \frac{\gamma \cdot B_0}{2\pi}$$

On voit donc que l'on observera la résonance à des fréquences de plus en plus grande si on applique un champ magnétique de plus en plus fort.

Et en RMN, il

faudra vraiment un champ magnétique très fort : l'intensité du champ magnétique est comprise entre 2 et 10 tesla (100 000 fois plus que de champ magnétique terrestre).



On peut résumer le principe de la spectroscopie R.M.N :

- L'échantillon de composé est dissous dans un solvant approprié et placé dans un très fort champ magnétique. Le proton a deux niveaux d'énergie différents.
- L'échantillon est irradié par une brève impulsion de radiofréquence. Cela perturbe l'équilibre entre les deux niveaux d'énergie : certains noyaux absorbent de l'énergie et sont promus au niveau supérieur.
- On détecte l'énergie libérée par le retour des noyaux au niveau d'énergie inférieur.