

**PHYTEM 1<sup>ère</sup> année**  
**Tutorat expérimental**

## RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

**E. Deleporte**  
**A. Galais**  
**F. Treussart**

Les noyaux soumis à un champ magnétique externe acquièrent une énergie proportionnelle au champ et à la composante de leur moment magnétique le long de ce champ. La résonance magnétique nucléaire (RMN), découverte par Felix Bloch et Edward Purcell (prix Nobel 1952), a lieu lorsque ces noyaux sont irradiés à une fréquence correspondant à la différence d'énergie entre les deux orientations de spin permises. Parce que le champ magnétique vu par le noyau dépend de l'environnement de ce noyau, les liaisons chimiques modifient la fréquence de résonance fondamentale. C'est ainsi que la spectroscopie RMN permet d'identifier des structures chimiques et permet à l'IRM (Imagerie par Résonance Magnétique), qui est l'application médicale de la RMN, d'obtenir des images non destructives de l'anatomie humaine. Nous allons étudier ici les principes de la RMN pulsée et illustrer les aspects fondamentaux de cette technique expérimentale, très utilisée en physique, en chimie, en biologie et en médecine.

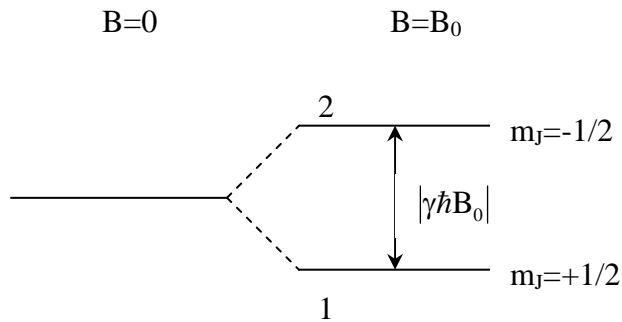
Nous commencerons par étudier l'énergie d'un moment magnétique nucléaire dans un champ magnétique externe, puis nous analyserons les équations du mouvement qui régissent le comportement de l'aimantation d'un échantillon. Nous exposerons ensuite les principes théoriques de la résonance magnétique nucléaire pulsée et nous verrons comment mesurer les grandeurs intéressantes. Enfin nous décrirons le dispositif expérimental Teachspin et nous présenterons quelques manipulations à réaliser.

### **I) Energie d'un moment magnétique nucléaire dans un champ magnétique externe.**

Considérons un noyau possédant un moment magnétique  $\vec{\mu}$  et un moment cinétique  $\hbar\vec{J}$  ( $\vec{J}$  est le spin du noyau). Ces deux grandeurs sont reliées par la relation :  $\vec{\mu} = \gamma\hbar\vec{J}$ ,  $\gamma$  est une constante, appelée rapport gyromagnétique.

L'énergie d'interaction avec un champ magnétique appliqué  $\vec{B}_a$  est :  $U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_a$ . Si  $\vec{B}_a = B_0\vec{u}_z$  alors  $U = -\mu_z B_0 = -\gamma\hbar B_0 J_z$ . Les valeurs autorisées pour  $J_z$  sont  $m_J = J, J-1, \dots, -J+1, -J$ .

Notre dispositif expérimental de RMN est conçu pour travailler sur le système le plus simple de résonance magnétique : le noyau d'hydrogène, pour lequel  $J=1/2$ . Dans un champ magnétique, ce noyau a donc deux niveaux d'énergie correspondant à  $m_J = \pm 1/2$  (figure 1).



**Figure 1 :** Décomposition des niveaux d'énergie d'un noyau de spin  $I=1/2$  sous l'effet d'un champ magnétique statique  $B_0$ .

$|\gamma\hbar B_0|$  est la différence d'énergie entre les 2 niveaux. Si on soumet le système à une onde électromagnétique de pulsation  $\omega$ , la condition fondamentale d'absorption par résonance magnétique est alors  $|\gamma\hbar B_0| = \hbar\omega$  : l'énergie du photon nécessaire pour induire une transition entre les 2 états de spin est  $\hbar\omega$ .

L'expérience la plus simple de RMN qu'on puisse imaginer est une expérience d'absorption réalisée en continu : quand l'énergie du photon coïncide avec la différence d'énergie entre les 2 états de spin, une absorption d'énergie a lieu. Il y a 2 façons de la réaliser : soit l'énergie du photon est fixée et on fait varier le champ magnétique, soit le champ magnétique est fixé et on fait varier l'énergie du photon.

### **Ordres de grandeur :**

Pour le proton isolé,  $\gamma = 2.675 \cdot 10^4 \text{ rd.s}^{-1} \text{ gauss}^{-1}$  soit :

$\nu \text{ (MHz)} = 4.258 B_0 \text{ (kilogauss)} = 42.58 B_0 \text{ (Tesla)}$ , car  $1\text{T} = 10^4 \text{ gauss}$ .

Lorsque les protons étudiés se trouvent dans une molécule (ou un cristal), les liaisons chimiques entre atomes modifient la fréquence de résonance précédente. Mais ces effets sont très petits (ils sont généralement mesurés en partie par million ou ppm). Il faut donc des instruments très sensibles pour distinguer entre protons libres et protons engagés dans une liaison chimique.

## **II) Equations du mouvement (approche semi-classique)**

Il est particulièrement compliqué de décrire la RMN à une échelle microscopique. Une description macroscopique et semi-classique suffit pour en comprendre les concepts. On va donc étudier l'évolution dans le temps du vecteur aimantation qui caractérise l'ensemble des spins présents dans l'échantillon.

### **1) Equation gyroscopique**

La vitesse de variation du moment cinétique d'un système est égale au couple qui agit sur le système. Le système est plongé dans un champ magnétique  $\vec{B}_a$ . Le couple exercé sur un

moment magnétique  $\vec{\mu}$  par ce champ magnétique est  $\vec{\mu} \wedge \vec{B}_a$ . D'où nous tirons :  $\hbar \frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{\mu} \wedge \vec{B}_a$   
ou encore  $\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \wedge \vec{B}_a$

Quel mouvement décrit cette équation ?

Considérons que le champ magnétique appliqué  $\vec{B}_a$  est statique :  $\vec{B}_a = B_0 \vec{u}_z$ . En multipliant scalairement les deux membres de cette équation soit par  $\vec{\mu}$  soit par  $\vec{B}_a$ , on obtient :

$$\frac{d}{dt}(\vec{\mu}^2) = 0 \quad \text{et} \quad \frac{d}{dt}(\vec{\mu} \cdot \vec{B}_a) = 0$$

$\vec{\mu}$  évolue donc en gardant un module constant et en faisant un angle constant avec  $\vec{B}_a$ . Il suffit alors de projeter l'équation  $\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \wedge \vec{B}_a$  sur un plan perpendiculaire à  $\vec{B}_a$  pour voir que  $\vec{\mu}$  tourne autour de  $\vec{B}_a$  (précession de Larmor) avec la vitesse angulaire  $\omega_0 = -\gamma B_0$  (la rotation se fait dans le sens rétrograde si  $\gamma$  est positif).

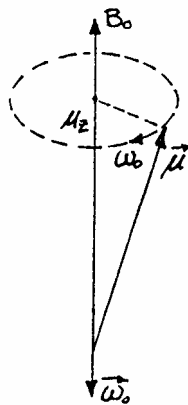


Figure 2

L'aimantation nucléaire  $\vec{M}$  est par définition la somme  $\sum_i \vec{\mu}_i$  sur tous les noyaux contenus dans une unité de volume. S'il n'y a qu'un isotope dans ce volume, on n'a à considérer qu'une seule valeur de  $\gamma$  et on obtient :  $\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{B}_a$

$\vec{M}$  tourne donc autour du champ magnétique  $\vec{B}_a$  : précession des spins autour du champ magnétique appliqué.

## 2) Temps de relaxation longitudinale et temps de relaxation transversale

Plaçons les noyaux dans un champ statique  $\vec{B}_a = B_0 \vec{u}_z$ .

A l'équilibre thermique à la température  $T$ , l'aimantation est parallèle à  $\vec{u}_z$ . L'aimantation est longitudinale :  $M_z = M_0 = \chi_0 B_0$  ( $M_0$  est l'aimantation d'équilibre), il n'y a pas d'aimantation transverse :  $M_x = 0$  et  $M_y = 0$ .

Si on provoque un changement de l'orientation des spins, l'aimantation va retourner à sa valeur à l'équilibre thermique en un temps caractéristique, appelé temps de relaxation. Le temps caractéristique d'établissement de la valeur à l'équilibre thermique de l'aimantation dans la direction  $z$  est le temps de relaxation longitudinale  $T_1$ , le temps caractéristique de perte de l'aimantation dans le plan  $xy$  est le temps de relaxation transversale  $T_2$ .

### a) Temps de relaxation longitudinale

L'aimantation d'un système de spins  $J=1/2$  est reliée à la différence des populations  $N_\downarrow - N_\uparrow$  des niveaux d'énergie 1 et 2 de la figure 1 :  $M_z = (N_\downarrow - N_\uparrow) \mu_B$  où  $N = N_\downarrow + N_\uparrow$  est la population totale de spins se rapportant à une unité de volume.

Le rapport des populations en équilibre thermique est donné par le facteur de Boltzmann, pour la différence d'énergie  $2\mu_B B_0$  entre les 2 niveaux d'énergie :  $\frac{N_\downarrow}{N_\uparrow} = e^{-2\mu_B B_0 / k_B T}$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann.

Avant que l'échantillon ne soit placé dans le champ magnétique,  $N_\downarrow = N_\uparrow$  puisque  $B = 0$ , donc  $M_z = 0$ . En  $t = 0$ , on place l'échantillon non aimanté dans un champ magnétique  $B_0 \vec{u}_z$ . L'aimantation n'atteint pas sa valeur d'équilibre instantanément, elle augmente alors de la valeur initiale  $M_z = 0$  à la valeur d'équilibre  $M_z = M_0$  en un certain temps. Dans la plupart des systèmes, on observe que  $M_z$  croît exponentiellement avec le temps vers  $M_0$  (figure 3).

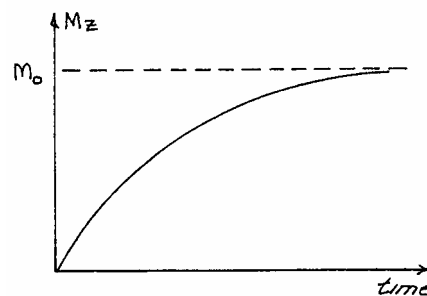


Figure 3

On va donc supposer que  $M_z$  tend vers l'équilibre à une vitesse proportionnelle à l'écart par rapport à la valeur d'équilibre  $M_0$  :

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{(M_0 - M_z)}{T_1}$$

En intégrant cette équation, on trouve que  $M_z(t) = M_0(1 - e^{-t/T_1})$

**$T_1$  est appelé temps de relaxation longitudinale** ou temps de relaxation spin-réseau. Cette constante de temps décrit comment  $M_z$  atteint sa valeur d'équilibre.  $T_1$  est une caractéristique de chaque échantillon et peut varier de la microseconde à la seconde. Les

processus de relaxation font intervenir des transferts d'énergie et de moment angulaire entre le système de spins et l'environnement (le réseau) : en effet, durant l'établissement de l'équilibre,  $M_z$  passe de 0 à  $M_0$ , c'est-à-dire qu'on passe d'une situation pour laquelle  $N_{\downarrow} = N_{\uparrow}$  à une situation pour laquelle  $N_{\uparrow} > N_{\downarrow}$ . L'énergie magnétique  $-B_0 \cdot M_z$  a diminué : le réseau a absorbé de l'énergie venant du système de spins, certains spins ont changé de signe : du moment angulaire a été transféré du système de spins au réseau.

## b) Temps de relaxation transversale

Supposons qu'à  $t=0$ , l'échantillon présente une aimantation transversale, dans le plan xy (on verra plus tard comment créer cette situation). Alors  $M_x$  et  $M_y$  doivent tendre vers 0 (figure 4) car à l'équilibre thermique, les composantes transversales de l'aimantation sont nulles :

$$\frac{dM_{x(y)}}{dt} = -\frac{M_{x(y)}}{T_2}$$

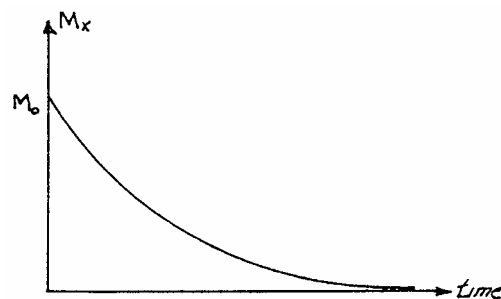


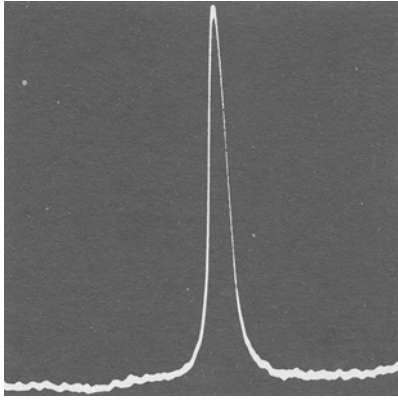
Figure 4

**$T_2$  est appelé temps de relaxation transversale** ou temps de relaxation spin-spin.

Dans certains échantillons,  $T_1$  et  $T_2$  sont à peu près égaux, mais pour d'autres échantillons,  $T_1 \gg T_2$ , cela dépend des conditions locales.

A  $t = 0$ , l'aimantation transversale se met à précesser autour de l'axe z à la fréquence  $\omega_0 = \gamma B_0$ . Mais les inhomogénéités du champ magnétique d'une part et les interactions moléculaires d'autre part, font que chaque spin ressent un champ magnétique différent ( $\gamma$  différent), ce qui entraîne une différence dans leur fréquence de précession. Si ces spins sont initialement en phase, leurs différences de phase deviennent aléatoires au cours du temps et les valeurs de  $M_{x(y)}$  s'annulent. Nous pouvons considérer  $T_2$  comme le temps nécessaire au déphasage. Le temps  $T_2$  mesure en quelque sorte la durée pendant laquelle les moments individuels qui contribuent à  $M_{x(y)}$  sont en phase.

**Remarque :** Les inhomogénéités du champ magnétique d'une part et les interactions moléculaires d'autre part, responsables de  $\gamma$  légèrement différents d'un spin à l'autre, entraînent l'élargissement de la raie d'absorption dans l'expérience RMN d'absorption réalisée en continu (figure 5). Cet élargissement  $\Delta\omega$  sera de l'ordre de  $1/T_2$ .



**Figure 5** : Absorption de résonance des protons dans l'eau

### 3) Equations de Bloch

En résumé, en tenant compte des relaxations évoquées au paragraphe précédent, l'équation du mouvement devient, en présence d'un champ magnétique statique parallèle à l'axe z :

$$\begin{cases} \frac{dM_x}{dt} = \gamma(\vec{M} \wedge \vec{B}_a)_x - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} = \gamma(\vec{M} \wedge \vec{B}_a)_y - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} = \gamma(\vec{M} \wedge \vec{B}_a)_z - \frac{(M_0 - M_z)}{T_1} \end{cases}$$

Ces équations différentielles couplées sont appelées les équations de Bloch. Elles permettent de décrire le comportement de l'aimantation dans l'espace et en fonction du temps.

### III) Résonance Magnétique Nucléaire Pulsée

L'expérience de RMN d'absorption en continu permet de mesurer des fréquences de résonance, et à partir de là de déduire des valeurs de rapport gyromagnétique  $\gamma$  du proton:  $\hbar\omega_0 = \gamma\hbar B_0$ . La valeur de  $\gamma$  dépend de l'environnement du proton, mais l'effet de l'environnement sur la fréquence de résonance est très petit et il faut des appareils très sensibles.

Beaucoup d'informations intéressantes et complémentaires sur l'environnement sont contenues dans les temps  $T_1$  et  $T_2$  définis au paragraphe II. De plus, l'effet de l'environnement est beaucoup plus grand sur  $T_2$  que sur la fréquence de résonance : on s'attend à plus de sensibilité sur la mesure de  $T_2$  que sur la mesure de  $\omega_0$ . On a donc intérêt à mesurer ces temps de relaxation. Mais la détermination des temps  $T_1$  et  $T_2$  à l'aide de l'expérience de RMN d'absorption en continu n'est pas très précise :  $T_2$  est obtenu à partir de l'élargissement de la raie d'absorption, et  $T_1$  n'est obtenu qu'avec une mesure indirecte, source d'imprécisions.

Pour mesurer  $T_1$  et  $T_2$ , on préférera donc la méthode directe qui consiste à mettre le système de spins hors d'équilibre et à étudier les relaxations longitudinales et transversales : c'est la RMN pulsée.

Pour créer un système de spins hors d'équilibre, on utilise des champs magnétiques pulsés oscillants dans le domaine des radiofréquences.

### 1) Champ magnétique radiofréquence

On applique un champ  $\vec{B}_a = B_0\vec{u}_z + \vec{B}_1(t)$  où  $\vec{B}_1(t) = B_1 \cos(\omega t)\vec{u}_x + B_1 \sin(\omega t)\vec{u}_y$  est un champ magnétique tournant (polarisé circulairement) à la fréquence  $\omega$  dans le plan  $xy$ . On pose  $\omega_0 = -\gamma B_0$  et  $\omega_1 = -\gamma B_1$ .

Pour analyser le comportement de l'aimantation dans ce champ magnétique dépendant du temps, on utilise l'équation du mouvement :  $\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma\vec{M} \wedge \vec{B}_a$ . En fait, cette analyse est plus facile à mener dans le référentiel tournant à la fréquence  $\omega$  du champ radiofréquence (X,Y,Z) (voir figure 6).

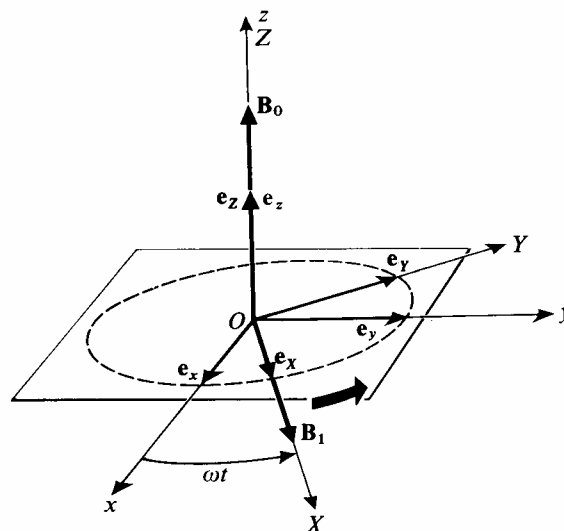


Figure 6

Dans ce référentiel, le champ radiofréquence  $\vec{B}_1$  apparaît stationnaire et aligné selon l'axe X, l'axe Z est l'axe du champ magnétique statique  $B_0\vec{u}_z$ , il est donc confondu avec l'axe z du référentiel du laboratoire (xyz).

$$\begin{cases} \vec{u}_X(t) = \cos(\omega t)\vec{u}_x + \sin(\omega t)\vec{u}_y \\ \vec{u}_Y(t) = -\sin(\omega t)\vec{u}_x + \cos(\omega t)\vec{u}_y \\ \vec{u}_Z = \vec{u}_z \end{cases}$$

Dans le référentiel du laboratoire :  $\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma\vec{M} \wedge \vec{B}_a$  où  $\vec{M}(t) = M_x(t)\vec{u}_x + M_y(t)\vec{u}_y + M_z(t)\vec{u}_z$

Dans le référentiel tournant :  $\vec{M}$  s'écrit  $\vec{M}(t) = M_x(t)\vec{u}_x(t) + M_y(t)\vec{u}_y(t) + M_z(t)\vec{u}_z$

Or, puisque  $\frac{d\vec{u}_x}{dt} = \omega\vec{u}_z \wedge \vec{u}_x$  et  $\frac{d\vec{u}_y}{dt} = \omega\vec{u}_z \wedge \vec{u}_y$  :  $\frac{d\vec{M}}{dt} = \frac{\partial\vec{M}}{\partial t} + \omega\vec{u}_z \wedge \vec{M}$

où  $\frac{\partial\vec{M}}{\partial t} = \frac{dM_x}{dt}\vec{u}_x(t) + \frac{dM_y}{dt}\vec{u}_y(t) + \frac{dM_z}{dt}\vec{u}_z$

Dans le référentiel tournant, on a alors :  $\frac{\partial\vec{M}}{\partial t} = \frac{d\vec{M}}{dt} - \omega\vec{u}_z \wedge \vec{M} = \gamma\vec{M} \wedge \vec{B}_a - \omega\vec{u}_z \wedge \vec{M}$

Donc dans le référentiel tournant, l'équation du mouvement de l'aimantation s'écrit :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma\vec{M} \wedge \vec{B}_{eff} \quad \text{avec} \quad \vec{B}_{eff} = B_1\vec{u}_x + \left(B_0 + \frac{\omega}{\gamma}\right)\vec{u}_z = \frac{1}{\gamma} \left[-\omega_1\vec{u}_x + (\omega - \omega_0)\vec{u}_z\right]$$

Le mouvement relatif du vecteur aimantation  $\vec{M}$  est donc une rotation autour du champ effectif  $\vec{B}_{eff}$ , qui est statique par rapport au référentiel tournant (voir figure 7). Pour obtenir le mouvement absolu de  $\vec{M}$ , il suffit de composer cette précession autour de  $\vec{B}_{eff}$  avec une rotation autour de Oz de vitesse angulaire  $\omega$ .

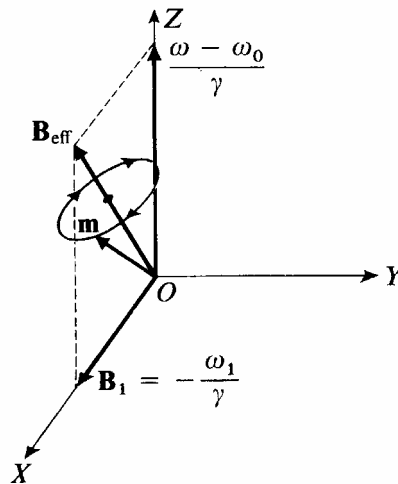


Figure 7

Ce premier résultat nous permet de comprendre l'essentiel du phénomène de résonance magnétique. Considérons une aimantation qui, à l'instant  $t = 0$ , est en équilibre thermique (l'aimantation a atteint sa valeur à l'équilibre), parallèle au champ  $B_0\vec{u}_z$ . Que se passe-t-il si on applique un faible champ tournant  $\vec{B}_1(t)$ ? Si la fréquence de rotation  $\omega/2\pi$  de ce champ est très éloignée de la fréquence propre  $\omega_0/2\pi$  (c'est-à-dire si  $|\omega - \omega_0| \gg |\omega_1| = |\gamma B_1|$ ), le champ efficace est pratiquement confondu avec Oz : la précession de  $\vec{M}$  autour de  $\vec{B}_{eff}$  a alors une très faible amplitude et modifie peu la direction de l'aimantation. Au contraire, si la condition de résonance  $\omega \approx \omega_0$  est réalisée (soit  $\Delta\omega \ll \omega_1$ ), le champ  $\vec{B}_{eff}$  fait un grand angle avec Oz : la précession de l'aimantation a alors une grande amplitude et, à résonance,  $\omega = \omega_0$ , le vecteur aimantation peut même être complètement retourné (et ceci, si petite que soit l'amplitude de  $\vec{B}_1(t)$ ).



## 2) Principe de la RMN pulsée

Supposons maintenant que l'on ait réalisé un champ magnétique tournant radiofréquence à la fréquence  $\omega = \omega_0 = |\gamma B_0|$  : on dit qu'on travaille à résonance. Dans ce cas :  $\vec{B}_{eff} = B_1 \vec{u}_x$ , un champ magnétique constant dans la direction X. Alors dans le référentiel tournant, l'aimantation précesse autour de ce champ avec une fréquence  $\omega_1 = |\gamma B_1|$  (dans le référentiel du laboratoire où l'expérience est menée, l'aimantation précesse autour de  $\vec{B}_1$ , mais aussi autour de  $B_0 \vec{u}_z$ ).

- Si on coupe le champ  $B_1$  à l'instant où l'aimantation atteint le plan xy, on va créer une situation hors d'équilibre dans laquelle il existe une aimantation dans le plan xy : ce pulse est appelé un pulse  $\pi/2$ . Sa durée  $t_{\pi/2}$  est telle que  $\omega_1 t_{\pi/2} = \pi/2$  soit  $t_{\pi/2} = \pi/(2\gamma B_1)$

- Si on coupe le champ  $B_1$  à l'instant où l'aimantation est complètement retournée, on va créer une situation hors d'équilibre dans laquelle l'aimantation est alignée suivant z mais a changé de signe : ce pulse est appelé pulse  $\pi$ . Sa durée  $t_\pi$  est telle que  $\omega_1 t_\pi = \pi$  soit  $t_\pi = 2 \cdot t_{\pi/2}$

De même, pour le pulse appelé  $2\pi$ , l'aimantation aura retrouvé la valeur qu'elle avait initialement.

**En résumé :**

**pulse  $\pi/2$  (durée  $t_{\pi/2} = \pi/(2\gamma B_1)$ ) :**  $M_z \rightarrow M_y$

**pulse  $\pi$ ,  $2 t_{\pi/2}$  :**  $M_z \rightarrow -M_z$

**pulse  $2\pi$  ( $4 t_{\pi/2}$ ) :**  $M_z \rightarrow M_z$

**Remarque :** En fait, le champ magnétique qui est réellement appliqué est  $2B_1 \cos(\omega t) \vec{u}_x$ . Mais ce champ, polarisé rectilignement peut en fait se décomposer en la somme de 2 champs tournants en sens opposés  $B_1(\cos(\omega t) \vec{u}_x + \sin(\omega t) \vec{u}_y) + B_1(\cos(\omega t) \vec{u}_x - \sin(\omega t) \vec{u}_y)$ . On peut montrer que le champ  $B_1(\cos(\omega t) \vec{u}_x - \sin(\omega t) \vec{u}_y)$  n'a pratiquement aucun effet sur le système de spins (il est hors résonance) et peut être ignoré dans cette analyse.

**Dans l'expérience de RMN pulsée, on n'observe pas l'aimantation pendant la durée du pulse. On suppose l'équilibre thermique atteint pour l'aimantation le long de la direction z et on observe le signal uniquement après le pulse. Le signal qui est détecté par le spectromètre est l'aimantation qui précesse autour du champ magnétique statique  $B_0 \vec{u}_z$  dans le plan xy.**

## 3) Mesure de $T_2$ .

### a) Free induction decay (FID)

Supposons que l'on ait appliqué un pulse  $\pi/2$  à un échantillon en équilibre. Après l'application du pulse, on a donc une aimantation non nulle dans le plan xy, qui va précesser dans le plan xy autour de  $B_0 \vec{u}_z$ . Mais nous avons vu au paragraphe II)2) que cette aimantation va s'annuler avec un temps caractéristique  $T_2$ . Ce temps  $T_2$  sera tiré du déclin exponentiel de  $M_{x(y)}$  après l'application du pulse. Ce signal est appelé « free precession » ou « free induction decay (FID) » (figure 8).

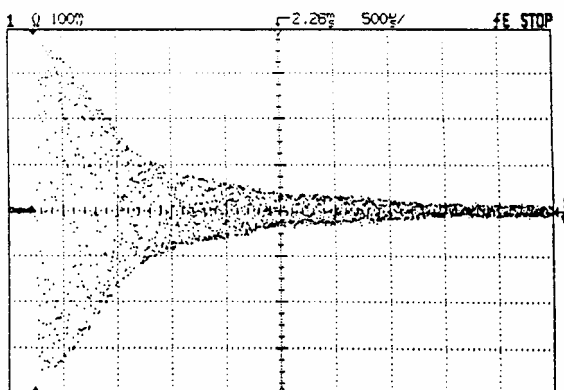


Figure 8 : Voici un signal FID tel que l'on voit sur l'oscilloscope.

On a vu au paragraphe II)2) que deux facteurs intervenaient dans l'interprétation du temps  $T_2$  : les inhomogénéités du champ magnétique ( $T_{2in\text{hom}}$ ) d'une part et les interactions moléculaires ( $T_{2intr}$ , « intr » pour « intrinsèque ») d'autre part :

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2intr}} + \frac{1}{T_{2in\text{hom}}}$$

Pour observer  $T_2 = T_{2intr}$  dans le FID, il faut donc que le champ magnétique soit suffisamment homogène afin que  $T_{2in\text{hom}} \gg T_{2intr}$ . Dans notre dispositif expérimental Teachspin,  $T_{2in\text{hom}} = 3\text{ms}$ . Donc si  $T_{2intr} > 3\text{ms}$  : on observera  $T_2 \approx 3\text{ms}$ , si  $T_{2intr} < 3\text{ms}$  :  $T_2 = T_{2intr}$ . Notre appareil ne permet donc la mesure de  $T_{2intr}$  que dans des échantillons pour lesquels  $T_{2intr} < 3\text{ms}$ .

Pour mesurer des  $T_{2intr} > 3\text{ms}$ , on peut envisager d'améliorer l'homogénéité du champ magnétique, mais c'est très difficile, ou alors diminuer la taille de l'échantillon au détriment de l'amplitude du signal (on perd alors en rapport signal sur bruit). Pour contourner ces difficultés, une ruse consiste à faire une expérience d'écho de spin.

### b) Echo de spin

On va utiliser une séquence de 2 pulses : le premier pulse est un pulse  $\pi/2$  et le second, appliqué avec un retard  $\tau$ , est un pulse  $\pi$  (figure 9).

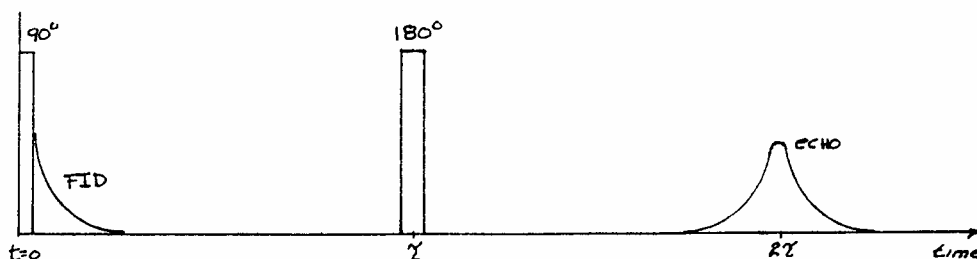


Figure 9: Description de la séquence des 2 pulses

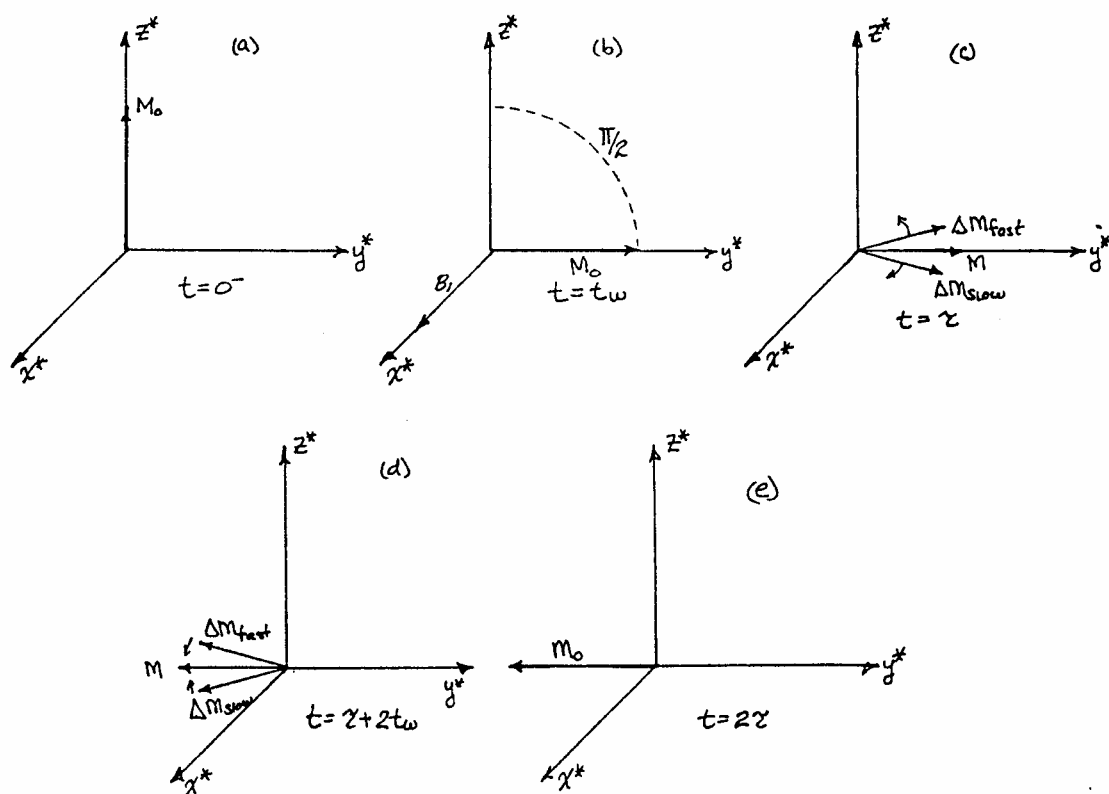
#### -1<sup>er</sup> pulse :

Le 1<sup>er</sup> pulse, un pulse  $\pi/2$  appliqué à l'échantillon en équilibre à l'instant  $t = 0$ , fait basculer l'aimantation  $M_0$  dans le plan  $xy$ . Après ce pulse, l'aimantation dans le plan  $xy$  se met à décroître exponentiellement en  $T_2$  à cause du déphasage entre les spins. S'il y a des

inhomogénéités du champ magnétique statique, les spins des protons qui ressentent un champ magnétique fort précessent plus vite que ceux qui ressentent un champ magnétique faible (voir figure 10).

### -2<sup>ème</sup> pulse :

Le 2<sup>ème</sup> pulse est un pulse  $\pi$ , appliqué avec un délai  $\tau$ . Les spins sont alors retournés dans le plan xy. Les spins qui ressentent un champ fort avant ce pulse ressentent toujours ce champ fort, mais maintenant ils précessent dans l'autre sens (voir figure 10). Donc, au temps  $2\tau$ , les spins doivent se retrouver tous en phase et le signal détecté doit présenter un maximum : c'est ce phénomène que l'on nomme écho de spin. L'amplitude du signal au temps  $2\tau$  n'est cependant pas égale à l'amplitude du signal en  $t = 0$ , à cause du temps de relaxation  $T_{2int}$  (voir figure 11).



**Figure 10**

(dans cette figure,  $z^* = Z$ ,  $x^* = X$ ,  $y^* = Y$ )

**Remarque :** Une image souvent utilisée pour décrire le principe de l'écho de spin est celle d'une course courue avec les règles suivantes : les coureurs partent tous sur la même ligne à  $t = 0$ , ils doivent courir aussi vite qu'ils le peuvent, quand ils entendent le coup de sifflet (à l'instant  $\tau$ ), ils doivent faire demi-tour et courir aussi vite qu'ils le peuvent. En principe, à l'instant  $t = 2\tau$ , tous les coureurs doivent se retrouver alignés sur la ligne de départ, et ainsi tout le monde a gagné ! Si certains coureurs ont été perturbés par une intervention du public ou par un malaise par exemple, il en manquera quelques-uns à l'appel.

Donc en résumé, il faudra tracer l'amplitude du signal d'écho en fonction de  $\tau$  pour obtenir  $T_{2intr}$  :  $M_{x,y}(2\tau) = M_0 e^{-2\tau/T_{2intr}}$

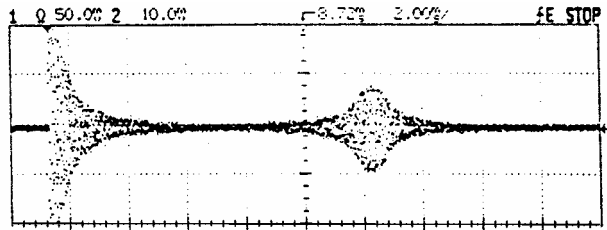


Figure 11: Voici un signal d'écho de spin tel que l'on voit sur l'oscilloscope.

Remarque : L'appareil Teachspin peut mesurer des  $T_{2intr} \geq 5.10^{-5}$  s.

#### 4) Mesure de $T_1$

Pour mesurer  $T_1$ , une séquence de 2 pulses est nécessaire (figure 12):

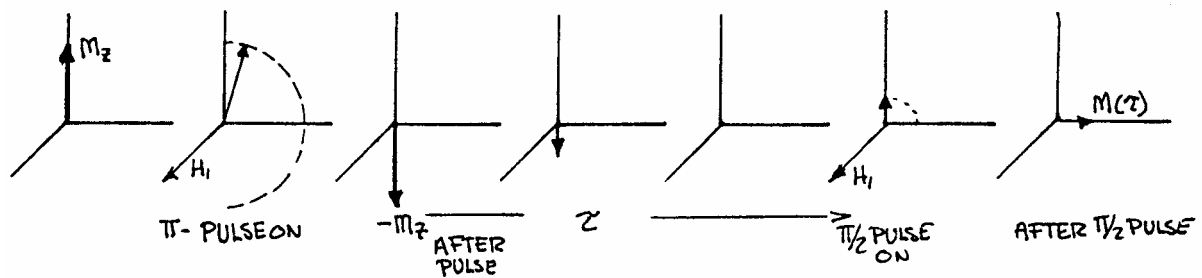


Figure 12

##### - 1<sup>er</sup> pulse :

Le 1<sup>er</sup> pulse permet de se placer dans une situation hors équilibre thermique : on applique un pulse  $\pi$  de façon à retourner l'aimantation. Après ce pulse, l'aimantation vaut donc  $-M_0$ . Cette aimantation va retourner à la valeur d'équilibre thermique  $M_0$  exponentiellement : l'intégration de l'équation, avec la condition initiale  $M_z(t=0) = -M_0$  mène à  $M_z = M_0(1 - 2e^{-t/T_1})$  (voir figure 13).

##### - 2<sup>ème</sup> pulse :

Rappelons que le spectromètre ne peut pas détecter l'aimantation selon z, il ne détecte que l'aimantation dans le plan xy. Au bout d'un temps  $\tau$ , on va alors appliquer un pulse  $\pi/2$  : ce pulse va faire tourner l'aimantation selon z dans le plan xy, de façon à ce que le spectromètre puisse détecter un signal (ce pulse  $\pi/2$  est utilisé comme sonde pour savoir ce qui se passe selon z). L'amplitude initiale du signal FID qui suit le pulse  $\pi/2$  est proportionnelle à l'aimantation selon z juste avant le pulse :  $M_z(\tau)$  (voir figure 13). En faisant varier  $\tau$ , on peut alors tracer  $M_z(\tau)$  comme une fonction de  $\tau$  et en tirer  $T_1$ .

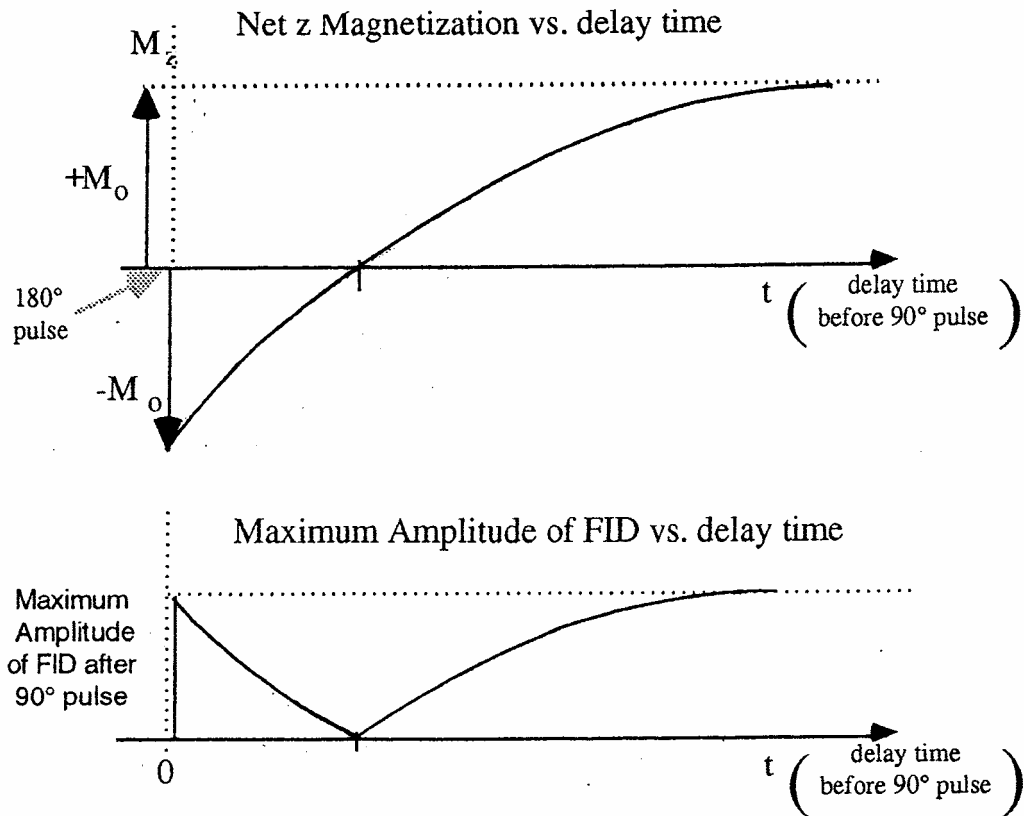


Figure 13

On peut regarder sur l'oscilloscope le signal redressé (c'est  $|M_z(\tau)|$  qui est tracé sur la courbe du bas de la figure 13). On voit d'abord l'amplitude maximale du FID diminuer, puis passer par 0 quand l'aimantation le long de  $z$  vaut 0, puis augmenter jusqu'à ce que  $M_z$  atteigne la valeur  $M_0$ . La valeur  $\tau_0$  pour laquelle le signal FID s'annule est telle que  $M_z(\tau_0) = 0$  soit  $\tau_0 = T_1 \cdot \ln 2$  (cette propriété peut être utilisée comme méthode rapide d'évaluation de  $T_1$ ).

#### IV) Description du dispositif expérimental Teachspin.

##### 1) Schéma en blocs

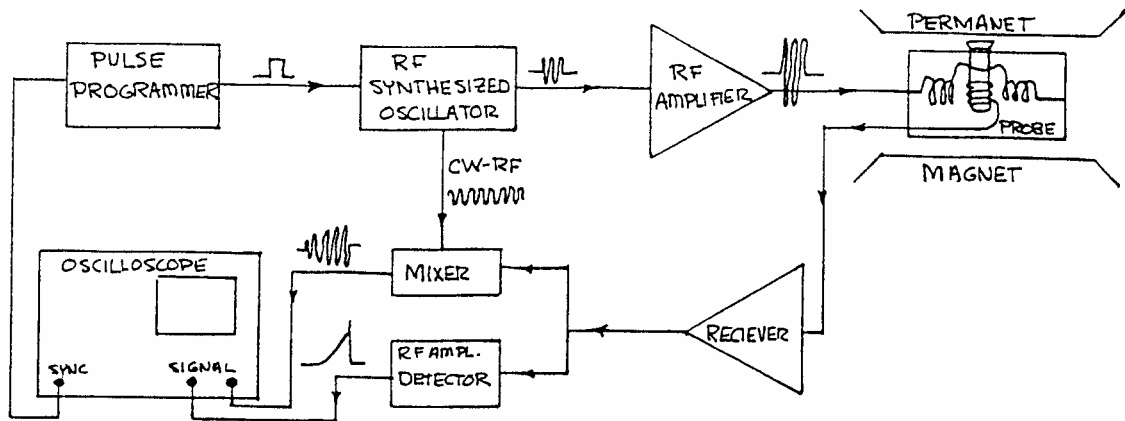


Figure 14

Ce schéma (figure 14) montre les principales fonctions qui constituent le dispositif expérimental.

##### - Création des pulses de champ magnétique tournant radiofréquence :

Le générateur de pulses crée une impulsion, qui est envoyée d'une part sur l'oscillateur radiofréquence (rf) à 15 MHz afin de créer un train d'ondes rf, sur l'oscilloscope d'autre part afin de déclencher sur le pulse approprié. Ce pulse rf est ensuite amplifié et envoyé aux bobines de transmission qui se trouvent dans le compartiment qui accueille l'échantillon : ces bobines créent un champ magnétique tournant homogène  $\vec{B}_1$  au niveau de l'échantillon dans le plan perpendiculaire au champ magnétique statique.

##### - Détection du signal :

La précession de l'aimantation nucléaire dans le plan xy autour du champ magnétique statique induit une force électromotrice dans la bobine de détection, qui est ensuite amplifiée. Ce signal radiofréquence amplifié est ensuite envoyé dans 2 détecteurs différents :

- le détecteur d'amplitude rf qui a une sortie proportionnelle à l'amplitude crête du signal de précession rf
- le mélangeur, qui multiplie le signal de précession de l'aimantation (fréquence  $\omega_0$ ) avec le signal référence venant de l'oscillateur rf (fréquence  $\omega_{ref}$ ). La fréquence de sortie de ce mélangeur est proportionnelle à la différence  $\omega_0 - \omega_{ref}$ . Ce mélangeur est essentiel pour régler la fréquence propre de l'oscillateur.

## 2) Particularités de chaque bloc :

Nous allons décrire ici ce qui est absolument nécessaire de savoir pour pouvoir manipuler avec l'appareil Teachspin. Si vous avez besoin de plus de détails sur une fonction particulière, allez consultez la notice originale, qui est bien faite et très complète.

### a) Comportiment qui accueille l'échantillon

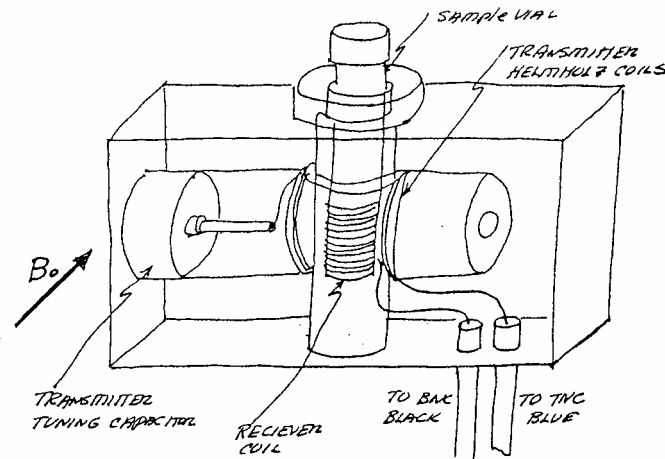


Figure 15 : Description du compartiment qui accueille l'échantillon

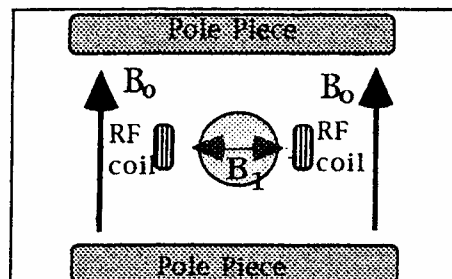


Figure 16: Vue de dessus du compartiment qui accueille l'échantillon

### - Champ magnétique statique :

Une expérience de résonance magnétique pulsée implique l'aimantation des protons d'un échantillon à l'équilibre thermique dans un fort champ magnétique statique désigné par  $\vec{B}_0$ , créé par un aimant permanent. La direction de ce champ sera appelée direction z. Pour mesurer le champ  $\vec{B}_0$ , on pourra utiliser une sonde de Hall.

### - Bobines de transmission :

Elles sont enroulées en configuration de Helmholtz, leur axe est perpendiculaire à  $\vec{B}_0$ . Elles créent un champ tournant radiofréquence homogène  $\vec{B}_1$  de 12 gauss au niveau de l'échantillon, dans le plan xy. Pour mesurer  $\vec{B}_1$ , on dispose d'un petit bobinage (pick-up probe) de diamètre 6mm, constitué de 32 tours, à introduire dans le tube porte-échantillon.

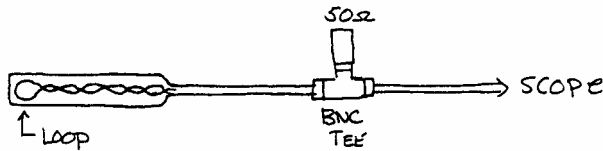


Figure 17 : Pick-up probe

Si la durée de l'impulsion est telle qu'on applique un pulse  $\pi/2$ , on aura basculé l'aimantation dans le plan perpendiculaire à cette feuille (voir vue de dessus figure 16). Donc les spins vont se mettre à précesser autour de  $\vec{B}_0$ .

### - Bobines de détection

Elles sont enroulées dans une configuration solénoïde autour du tube dans lequel est introduit l'échantillon. L'axe de ces bobines est perpendiculaire à  $\vec{B}_0$  et à l'axe des bobines de transmission. La précession de l'aimantation dans le plan xy autour de  $\vec{B}_0$  crée une tension dépendante du temps dans ces bobines. **Les bobines de détection ne peuvent détecter que l'aimantation dans le plan xy.**

Il faut évidemment penser à bien positionner l'échantillon par rapport à l'aimant permanent et aux bobines de transmission et de détection. Pour cela, on dispose de chariots gradués permettant de régler la position verticale et la position dans le plan xy.

## b) Création des pulses de champ magnétique tournant radiofréquence

Pour créer une aimantation hors équilibre thermique, nous avons vu au paragraphe III) que l'on appliquait des pulses de champ magnétique radiofréquence tournant dans le plan xy.

### - Générateur de pulses : (pour une description détaillée, allez voir la notice)

Ce générateur crée des séquences de pulses, dont on peut varier

- la largeur (c'est-à-dire la durée) : de 1 à 30  $\mu$ s
- le nombre : nous utiliserons surtout 2 pulses A et B, mais on pourrait travailler avec un nombre quelconque de pulses B (jusqu'à 99).
- l'espacement = delay time (dans le cas de 2 pulses, c'est l'espacement entre les pulses A et B) : de 10  $\mu$ s à 10s. Dans le cas de plusieurs pulses B, l'espacement est  $\Delta T$  entre A et le premier B,  $2\Delta T$  entre le premier B et le second B.
- le taux de répétition : de 1 ms à 10s

### - Oscillateur radiofréquence et amplification

Ces 2 fonctions se trouvent dans le module « 15 MHz osc/ampl/mixer », dont on trouvera la description détaillée dans la notice. L'oscillateur crée une tension alternative radiofréquence variable autour de 15MHz. La combinaison de cet oscillateur avec le générateur de pulses produit un train d'ondes rf, qui est amplifié avant d'être envoyé sur la bobine de transmission.



**Attention** : l'oscillateur se coupe lorsque la combinaison de pulses pendant un cycle occupe plus de 10% du temps de ce cycle.

### c) Détection du signal

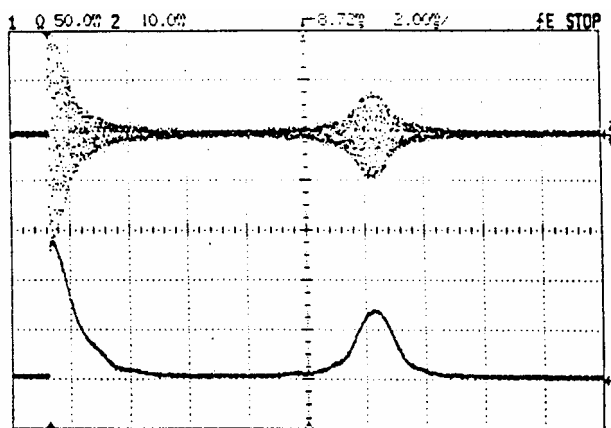
- « **15MHz receiver** » (pour une description détaillée, allez voir la notice)

C'est un détecteur à bas bruit, haut gain, qui est conçu pour amplifier la force électromotrice radiofréquence provoquée dans les bobines de réception par la précession de l'aimantation dans le plan xy autour de  $\vec{B}_0$  (de l'ordre de  $10\mu\text{V}$ ). On fait entrer le signal provenant des bobines de réception sur « RF in ».

*Remarque* : 2 choses sont à régler pour optimiser le signal maximum et le rapport signal sur bruit : le bouton « gain » et le bouton « tuning » (en fait, les bobines de détection constituent une partie d'un circuit résonant qui contient une capacité qu'on peut ajuster par le bouton « tuning »).

Le signal rf peut être observé directement sur l'oscilloscope sur la sortie « RF out » .

Sur la sortie « Detector out », on observe la sortie du détecteur d'amplitude, qui est proportionnelle à l'amplitude crête du signal rf. C'est ce détecteur d'amplitude qu'on utilise pour observer le « free induction decay signal » ou l'écho de spin.



**Figure 18** : Ceci est un signal d'écho de spin, vu sur la sortie « RF out » (signal du haut) et sur la sortie « Detector out » (signal du bas)

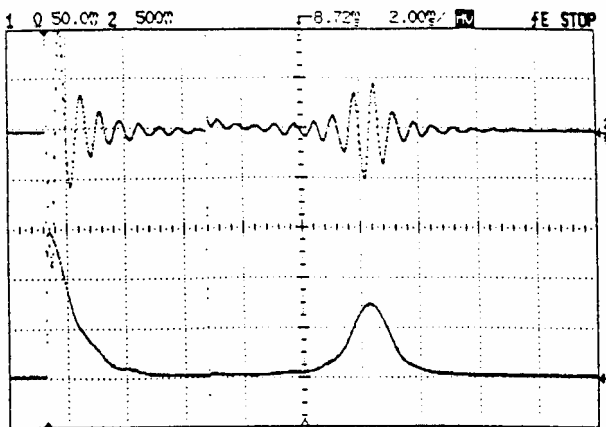
On voit sur la figure 18 que le détecteur d'amplitude (sortie « Detector out ») ne laisse passer que l'enveloppe du signal rf et ne conserve que la partie positive de cette enveloppe (signal redressé). On peut choisir la constante de temps RC appliquée sur la sortie du détecteur d'amplitude. Plus la constante de temps est longue, moins il y aura de bruit sur le signal. Mais attention, la constante de temps limite la réponse en temps du détecteur (et pourrait introduire des distorsions dans le signal). Donc il faut faire un compromis : la plus longue constante de temps raisonnable doit être compatible avec le changement le plus rapide du signal.

Il est important de remarquer que **le signal rf de précession de l'aimantation ne peut pas être observé pendant la durée du pulse rf** puisque ces pulses induisent des tensions dans les bobines de réception de l'ordre de 10V, alors que la précession de l'aimantation n'induit que des forces électromotrices de l'ordre de  $10\mu\text{V}$  ! Des tensions de 10V viennent saturer le détecteur et il existe un temps de recouvrement pendant lequel le détecteur est aveugle. C'est pourquoi, il existe une fonction « blanking » : le détecteur est bloqué pendant

la durée du pulse, le détecteur ne peut détecter qu'une fois le pulse fini. Cela évite la saturation du détecteur et améliore nettement le temps de recouvrement du détecteur.

#### - Le mélangeur (« mixer »)

Le mélangeur se trouve dans le module « 15 MHz osc/ampl/mixer ». C'est un dispositif non linéaire qui multiplie le signal rf provenant de l'oscillateur de fréquence  $\omega_{\text{ref}}$  (connection interne à l'appareil) par le signal rf provenant des bobines de détection de fréquence  $\omega_0 = \gamma B_0$ , résultant de la précession de l'aimantation autour de  $\vec{B}_0$  (sortie « rf out » du « 15MHz receiver » à connecter sur l'entrée « Mixer in »). La fréquence de sortie de ce mélangeur est proportionnelle à la différence  $\omega_0 - \omega_{\text{ref}}$ . Si la fréquence de l'oscillateur est différente de  $\omega_0 = \gamma B_0$ , alors on verra des battements superposés au signal (voir figure 19).



**Figure 19** : Signal d'écho de spin, vu sur la sortie « mixer out », quand la fréquence de l'oscillateur est différente de  $\omega_0 = \gamma B_0$

Si la fréquence de l'oscillateur est à résonance, c'est-à-dire égale à  $\omega_0 = \gamma B_0$ , alors on ne doit pas voir de battements.

Donc pour régler le spectromètre à résonance, on cherchera à éliminer les battements sur la sortie « Mixer out » : alors dans ce cas, et seulement dans ce cas, les sorties « Mixer out » du mélangeur et « Detector out » du « 15MHz receiver » auront une allure identique. C'est la seule façon de régler le spectromètre à résonance, car en effet,  $B_0$  est fixé par l'aimant permanent et  $\gamma$  par l'échantillon étudié.

Attention, ce réglage est à refaire régulièrement, car il se peut que la température de l'aimant permanent ne reste pas constante pendant la manipulation (tout changement de température de l'aimant permanent provoque un changement de  $B_0$  ( $\Delta B_0 = 4$  gauss/ $^{\circ}\text{C}$  ou 17kHz/ $^{\circ}\text{C}$  pour des protons libres).

## V) Manipulations.

Avant de commencer à étudier des échantillons, on se familiarisera avec les diverses fonctions du spectromètre et on effectuera quelques réglages préliminaires.

On pourra s'aider pour ces manipulations des conseils donnés dans la partie « Getting started » de la notice. N'hésitez pas à consulter les autres paragraphes de la notice, elle est très complète et elle décrit très bien les fonctions et les branchements de l'appareil.

### Mises en gardes :

- Avant la mise sous tension du spectromètre, faites vérifier vos branchements par les caïmans !
- Ne pas introduire d'objets métalliques dans le compartiment porte-échantillon car le champ  $B_0$  est très fort !
- L'oscillateur se coupe lorsque la combinaison de pulses pendant un cycle occupe plus de 10% du temps de ce cycle.
- Pensez à réajuster la fréquence de l'oscillateur rf sur la fréquence de résonance du système de spins, tout au long de la manipulation (la température de l'aimant permanent change au cours de la manipulation, provoquant un changement de  $B_0$ ).

## 1) Manipulations préliminaires

### a) Générateur de pulses

Regardez sur la voie 1 de l'oscilloscope le signal sortant de « Aet B out » du générateur de pulse, synchronisez l'oscillo avec « Sync out ». Observez le pulse A, puis une séquence de pulses A et B, faites varier les largeurs des pulses, le taux de répétition, le « delay time ».

### b) 15 MHz receiver

Pour avoir un gain maximum et pour optimiser le rapport signal bruit, il est important que les bobines soient réglées sur la fréquence de résonance du système de spins. De façon préliminaire et pour vérifier que tout fonctionne correctement, on peut s'entraîner à faire ce réglage sans introduire d'échantillon : on règle la fréquence de l'oscillateur rf à une fréquence proche des fréquences de résonance qu'on va étudier et on introduit dans le tube porte-échantillon une sonde test, nommée « dummy probe » .

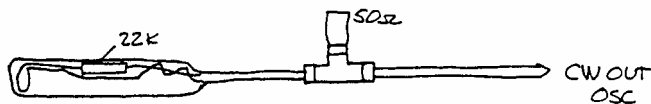


Figure 20 : Dummy probe

Cette sonde est reliée au « cw-output » de l'oscillateur rf afin de créer une force électromotrice dans les bobines de détection (couper les pulses A et B) : c'est une simulation de la précession des spins. On observe le signal ainsi simulé sur la sortie « rf-out » du « 15 MHz receiver ». On règle le bouton « tuning » et le bouton « gain » de façon à avoir le maximum de signal (en fait, on accorde ici la fréquence du récepteur à celle de l'émetteur).

### c) Branchements du spectromètre

Effectuez les branchements comme indiqué sur la **figure 1.3 p 29 de la notice**.

## 2) Manipulations

### a) Echantillon

On va choisir un échantillon qui a une grande concentration de protons et aussi un temps de relaxation longitudinale  $T_1$  raisonnablement court. En effet, dans une expérience de RMN pulsée, on commence toujours par supposer une aimantation à l'équilibre thermique le long de la direction  $z$ . On sait que l'aimantation selon  $z$  atteint sa valeur d'équilibre exponentiellement, avec un temps caractéristique  $T_1$ . On devra alors attendre au moins  $3T_1$  (plutôt  $6T_1$ , voire  $10T_1$ ) entre chaque pulse. Pour l'eau,  $T_1=3s$ , cela nous amène à des taux de répétition de 30s, c'est beaucoup trop long. On préférera donc une huile minérale qui a  $T_1$  de l'ordre de quelques 10ms à la température ambiante. On pourra commencer par étudier le glycérol.

**Attention , il est crucial de bien positionner l'échantillon dans le compartiment.** Le tube contenant l'échantillon ne doit pas être rempli complètement. Le liquide doit avoir une hauteur d'environ 5mm seulement. Des échantillons plus gros ne verrait pas un champ rf uniforme et les mesures de  $T_1$  et  $T_2$  seraient entâchées d'erreurs. Pour bien placer l'échantillon au centre du champ rf et des bobines de détection, enfoncez le tube jusqu'à l'anneau en caoutchouc, et placez les chariots gradués (qui règlent la position verticale et la position dans le plan xy) sur leur graduation 0.

### b) Mesure du moment magnétique du proton

Ajustez la fréquence de l'oscillateur de façon à ce que le signal de la sortie « mixer out » du mélangeur ne présente aucun battement. Le spectromètre est alors à résonance (fréquence du champ tournant  $B_1 = \gamma B_0$ ). Utilisez une sonde de Hall pour déterminer le champ magnétique statique  $B_0$ . En déduire le moment magnétique du proton.

### c) Production d'un pulse $\pi/2$ , observation du « free induction decay FID » :

Si le spectromètre est bien à résonance, un pulse  $\pi/2$  doit produire une amplitude maximale du « free induction decay » ( $M_0$  est absulé dans le plan xy). D'abord s'assurer que le spectromètre est bien à résonance en observant la sortie « mixer out » du mélangeur, si ce n'est pas le cas, réglez la fréquence de l'oscillateur rf. Une fois ceci vérifié, le pulse le plus court qui produit une amplitude maximale du FID est un pulse  $\pi/2$ . Observez le signal FID. En tirer une estimation de  $T_2$ .

Essayez de produire un pulse  $\pi$  en doublant  $t_{\pi/2}$ : vérifiez que le signal de FID est bien nul juste après ce pulse. Si ce n'est pas le cas, notez la durée réelle  $t_\pi$  du pulse  $\pi$ .

#### d) Mesure de $T_1$

Mesure avec une séquence de 2 pulses :

Appliquez un pulse  $\pi$  au temps  $t = 0$ , puis un pulse  $\pi/2$  au temps  $t = \tau$  (variable).

Trouvez la valeur  $\tau_0$  de  $\tau$  pour laquelle le signal FID s'annule, en déduire  $T_1$ .

Pour avoir une estimation plus précise de  $T_1$ , tracez l'amplitude initiale du FID juste après le pulse  $\pi/2$  en fonction de  $\tau$  (on pourra se servir du mode « persistant » ou « store » de l'affichage de l'oscilloscope).

#### e) Echo de spin

A cause des inhomogénéités du champ  $B_0$ , on n'est pas sûr de mesurer la partie intéressante de  $T_2$  :  $T_{2\text{intr}}$  (voir paragraphe III)3a)) à partir de la FID ( $T_2$  est une combinaison de  $T_{2\text{inhom}}$ , dû aux inhomogénéités du champ magnétique statique et de  $T_{2\text{intr}}$  dû aux interactions moléculaires). Notre appareil ne permet la mesure par FID de  $T_{2\text{intr}}$  que dans des échantillons pour lesquels  $T_{2\text{intr}} < 3\text{ms}$ . Si  $T_{2\text{intr}} > 3\text{ms}$ , il faudra impérativement utiliser l'écho de spin.

Appliquez la séquence de 2 pulses suivantes : pulse  $\pi/2$  au temps  $t = 0$ , puis pulse  $\pi$  au temps  $t = \tau$ . Observez l'écho de spin au temps  $t = 2\tau$ .

Tracez l'amplitude maximale de l'écho de spin en fonction de  $2\tau$ , en déduire  $T_{2\text{intr}}$  (on pourra se servir du mode « persistant » ou « store » de l'affichage de l'oscilloscope).

#### f) Conclusion

Vous pourrez comparer les valeurs de  $T_1$  et  $T_2$  obtenues dans vos expériences sur le glycérol avec des valeurs expérimentales obtenues dans la référence : J. of Chemical Education **78**, 956 (2001), « Teaching the fundamentals of pulsed NMR spectroscopy in an undergraduate Physical Chemistry laboratory », by G.A. Lorigan, R.E. Minto and W. Zhang.  
 $T_1 = 23\text{ms}$  et  $T_2 = 19\text{ms}$ .

Maintenant que vous maîtrisez parfaitement le dispositif expérimental TeachSpin, à vous de jouer pour déterminer les  $T_1$  et  $T_2$  d'autres échantillons !

