

## Proposition de bibliographie :

- [1] M.H. Levitt, *Spin Dynamics : Basics of Nuclear Magnetic Resonance*, Wiley, 2nd ed. (2008).
- [2] G.A. Lorigan, R.E. Minto & W. Zhang, *Teaching the fundamentals of pulsed NMR spectroscopy in an undergraduate Physical Chemistry laboratory*, *J. of Chemical Education* **78**, 956 (2001)

## 1 Éléments de théorie sur la RMN

Technique expérimentale très utilisée en physique, en chimie, en biologie et en médecine, la résonance magnétique nucléaire (RMN) fut découverte par Felix BLOCH et Edward PURCELL (prix Nobel 1952). À l'origine de ce phénomène, rappelons qu'un noyau atomique soumis à un champ magnétique externe acquiert une énergie proportionnelle au champ, ainsi qu'à la composante de son moment magnétique ("spin") le long de ce champ. Une RMN se produit lorsqu'un tel noyau est irradié 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 son environnement, les liaisons chimiques modifient cette fréquence de résonance. C'est ainsi que la spectroscopie RMN permet d'identifier des structures chimiques. En outre, cette dépendance de la fréquence de résonance en le champ magnétique local permet à l'IRM (Imagerie par Résonance Magnétique), application médicale directe de la RMN, d'obtenir des images non destructives de l'anatomie humaine.

### 1.1 Spin nucléaire dans un champ magnétique statique

Le spin nucléaire est une caractéristique quantique intrinsèque du noyau atomique au même titre que sa masse et sa charge. Il peut prendre des valeurs entières ou demi-entières :  $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}$  pour les noyaux les plus courants. Pour pouvoir interagir avec un champ magnétique externe et produire un signal de RMN, un noyau doit avoir un spin nucléaire non-nul. C'est le cas du noyau d'hydrogène  $^1\text{H}$  - ou proton - dont le spin nucléaire vaut  $\frac{1}{2}$ . Plus généralement, tout noyau qui possède un nombre impair de nucléons présente un spin nucléaire non-nul.

#### ► Vision quantique : énergie d'un proton dans un champ magnétique statique

On considère un proton  $^1\text{H}$  placé dans un champ magnétique uniforme et constant  $\vec{B}_0 = B_0 \vec{u}_z$ . Le spin nucléaire du proton lui confère un moment cinétique de spin  $\vec{I}$ . Comme à tout moment cinétique<sup>1</sup>, on peut associer à ce moment cinétique de spin un moment magnétique  $\vec{\mu}$  via la relation de proportionnalité

$$\vec{\mu} = \gamma_p \vec{I} \quad (1.1)$$

où  $\gamma_p$  est le facteur gyromagnétique du proton. Pour un proton libre, *i.e.* qui n'est engagé dans aucune liaison chimique, on a  $\gamma_p = 2,675 \times 10^8 \text{ C.kg}^{-1}$ . En présence du champ magnétique  $\vec{B}_0$ , la projection du moment cinétique de spin  $I_z$  ne peut prendre que deux valeurs :  $I_z = \pm \frac{\hbar}{2}$  respectivement associées aux

1. Exemple : un électron en mouvement circulaire uniforme présente un moment cinétique orbital  $\vec{L} = m\vec{r} \wedge \vec{v} = mrv\vec{u}_z$ . À cette boucle de courant est associé un moment magnétique  $\vec{\mu} = i\vec{S} = \frac{-evr}{T}\pi r^2 \vec{u}_z = -\frac{evr}{2}\vec{u}_z$ . Si bien que  $\vec{L}$  et  $\vec{\mu}$  sont liés par  $\vec{\mu} = \gamma_e \vec{L}$  avec  $\gamma_e = -\frac{e}{2m}$  le rapport gyromagnétique de l'électron. Il en va de même pour le moment cinétique de spin nucléaire  $\vec{I}$  et son moment magnétique associé.

états  $|\uparrow\rangle$  (spin parallèle au champ) et  $|\downarrow\rangle$  (spin anti-parallèle au champ). Il en résulte deux valeurs d'énergie possibles pour le proton :

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\mu_z B_0 = -\gamma_p I_z B_0$$

$$\implies E_{\uparrow\downarrow} = \mp \frac{\hbar \gamma_p B_0}{2}$$

Ainsi, le proton placé dans le champ  $\vec{B}_0$  se comporte comme un système quantique à deux niveaux, séparés d'une énergie  $\Delta E = |\gamma_p \hbar B_0|$ . Si on soumet ce système à une onde électromagnétique de pulsation  $\omega$ , un phénomène d'absorption par résonance magnétique nucléaire se produit pour  $\hbar \omega = \Delta E$ , soit  $\omega = \omega_0$  avec  $\omega_0 = |\gamma_p B_0|$ . Lorsque le proton étudié se trouve dans une molécule (ou un cristal), les liaisons chimiques entre atomes modifient son environnement magnétique ( $\gamma \neq \gamma_p$ ) et donc la fréquence de résonance  $\omega_0$ . Quantifier ce déplacement de la résonance permet alors de caractériser le groupement chimique dans lequel est impliqué le proton<sup>2</sup> : c'est le principe de la spectroscopie RMN.

### ► Vision semi-classique : équation de précession

On adopte ici un point de vue semi-classique dans le but de décrire l'évolution temporelle d'un moment magnétique de spin. En présence du champ  $\vec{B}_0$ , le moment magnétique  $\vec{\mu}$  subit un couple  $\vec{\Gamma} = \vec{\mu} \wedge \vec{B}_0$ . D'autre part, la variation temporelle du moment cinétique de spin  $\vec{I}$  est donnée par  $\frac{d\vec{I}}{dt} = \vec{\Gamma}$ . En utilisant la relation (1.1), on obtient l'équation du mouvement

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma_p \vec{\mu} \wedge \vec{B}_0 \quad (1.2)$$

Il s'agit d'une équation de précession : le moment magnétique  $\vec{\mu}$  effectue une rotation à la pulsation  $\omega_0 = -\gamma_p B_0$ , c'est-à-dire dans le sens indirect ( $\gamma_p > 0$ ) autour du champ  $\vec{B}_0$ .

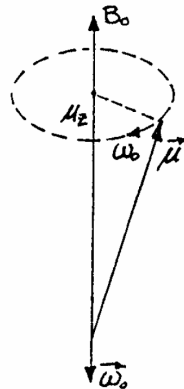


Fig. 1 – Précession de Larmor.

## 1.2 Aimantation globale d'un ensemble de spins à l'équilibre thermique

Pour étudier la RMN dans le cas d'un échantillon macroscopique de matière contenant un très grand nombre de protons, qui se comportent chacun comme des particules quantiques, on s'intéresse à l'évolution temporelle de l'*aimantation globale*, notée  $\vec{M}$ . Elle est la résultante vectorielle due à l'ensemble des spins individuels présents dans l'échantillon :

$$\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i \quad (1.3)$$

À l'équilibre thermique, en présence du seul champ uniforme  $\vec{B}_0$ , les spins individuels précessent avec des phases qui leur sont propres, de sorte que l'aimantation globale  $\vec{M}$  n'a aucune composante dans le plan transverse :  $M_{xy} = 0$ . En revanche, les composantes axiales des spins individuels se somment pour former une aimantation globale  $M_z \neq 0$ , dont l'amplitude est liée à la différence des populations  $N_\uparrow - N_\downarrow$  entre les

2. Le déplacement de la fréquence de résonance est très faible, et il faut des instruments très sensibles pour pouvoir distinguer un proton libre d'un proton engagé dans un groupement chimique.

niveaux  $|\uparrow\rangle$  et  $|\downarrow\rangle$ . À la température  $T$ , le rapport des populations en équilibre thermique est donné par le facteur de BOLTZMANN :

$$\frac{N_{\downarrow}}{N_{\uparrow}} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (1.4)$$

où  $k_B$  est la constante de BOLTZMANN. À température ambiante et pour la gamme de champs magnétiques accessibles dans l'expérience ( $B_0 \sim 0,5$  T), le rapport  $\frac{\Delta E}{k_B T}$  est de l'ordre de  $10^{-6}$ , de sorte que l'état de haute énergie  $|\downarrow\rangle$  est très largement peuplé :  $N_{\downarrow} \simeq N_{\uparrow}$ . La proportion de spins excédentaires dans l'état de basse énergie  $|\uparrow\rangle$ , thermodynamiquement favorisé, vaut alors

$$\frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\text{tot}}} \simeq \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{2N_{\uparrow}} = \frac{1 - e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}}{2} \simeq \frac{1 - (1 - \frac{\Delta E}{k_B T})}{2} \simeq \frac{\Delta E}{2k_B T} \quad (1.5)$$

soit environ 0,001 ‰. Les composantes axiales de ces (rares !) spins excédentaires résultent en une aimantation de l'échantillon  $M_z$  non nulle, dont on note  $M_0$  la valeur à l'équilibre.

### 1.3 Temps de relaxation $T_1$ et $T_2$

Si l'on éteint brutalement le champ magnétique  $B_0$ , les spins adoptent peu à peu des directions quelconques jusqu'à retrouver  $N_{\downarrow} = N_{\uparrow}$ . L'aimantation axiale  $M_z$  relaxe alors exponentiellement depuis sa valeur initiale  $M_z = M_0$  jusqu'à atteindre  $M_z = 0$  à l'équilibre thermique. On nomme  $T_1$  le temps caractéristique de cette relaxation, dite *longitudinale*. Il est caractéristique de chaque échantillon et peut varier de la microseconde à la seconde.  $T_1$  est également appelé temps de relaxation *spin-réseau*. En effet, les processus de relaxation longitudinale font intervenir des transferts d'énergie et de moment angulaire entre le système de spins et l'environnement (le réseau) : durant la relaxation de  $M_z$ , le système absorbe l'énergie magnétique  $M_0 B_0$  dans l'environnement, autrement dit les protons excédentaires dans l'état de basse énergie voient leur spin modifié et retournent peu à peu à l'état de haute énergie. Ainsi du moment angulaire et de l'énergie ont été transférés du réseau au système de spins.

De même, on définit  $T_2$  le temps de relaxation *transverse* de l'échantillon, ou temps de relaxation *spin-spin*. Nous verrons plus loin qu'on peut provoquer expérimentalement une situation hors-équilibre où l'aimantation transverse  $M_{xy}$  n'est plus nulle. À partir de l'état d'équilibre thermique où tous les spins précessent de façon déphasée les uns des autres ( $M_{xy} = 0$ ), il suffit d'appliquer un champ magnétique tournant permettant de les mettre en phase (c'est le principe du pulse  $\frac{\pi}{2}$ , voir plus loin). Cette mise en phase des spins fait naître une aimantation transverse  $M_{xy} \neq 0$ , qui précesse autour du champ  $B_0$ . Si l'on éteint alors brutalement le champ tournant, les spins se déphasent peu à peu du fait de leurs interactions mutuelles, et on observe une relaxation transverse de l'aimantation jusqu'à ce que  $M_{xy} = 0$ , sur un temps caractéristique  $T_2$ . Suivant la nature de l'échantillon, on peut avoir  $T_2 \simeq T_1$  ou bien  $T_2 \ll T_1$ , cela dépend des conditions locales. Les valeurs de  $T_2$  pour les échantillons étudiés dans la suite sont à peu près égales, de l'ordre de 10ms.

Juste après le pulse  $\frac{\pi}{2}$ , les spins sont en phase et relaxent en précessant autour de  $Oz$ . Puisque la fréquence de précession s'écrit  $\omega_0 = -\gamma B_0$ , sa valeur dépend non seulement de l'environnement magnétique du spin (via  $\gamma$ ) mais également des inhomogénéités du champ magnétique (via  $B_0$ ). Ainsi les spins initialement en phase vont précesser à des fréquences différentes et se déphaser au cours du temps : l'aimantation transverse  $M_{xy}$  s'annule. Nous pouvons considérer  $T_2$  comme le temps nécessaire à ce déphasage des spins individuels.

### 1.4 Principe de la RMN pulsée

Nous avons vu qu'une spectroscopie d'absorption par RMN permet de mesurer  $\gamma$  en mesurant  $\omega_0$ , et ainsi d'obtenir des informations sur l'environnement magnétique des protons. Mais mesurer  $T_1$  et  $T_2$  donne des informations complémentaires, et il est tout aussi intéressant de les mesurer. De plus, l'effet de l'environnement magnétique sur  $\omega_0$  est faible ce qui rend la mesure de  $\omega_0$  peu sensible.  $T_2$  au contraire est une variable très sensible à l'environnement, qu'il est donc d'autant plus intéressant de mesurer.

Pour mesurer  $T_1$  et  $T_2$ , on place le système de spins hors-équilibre puis on étudie les relaxations longitudinale et transversale : c'est la technique de RMN pulsée. Les signaux de relaxation sont récoltés par des antennes sensibles aux différentes composantes de l'aimantation, et les valeurs de  $T_1$  et  $T_2$  sont déduites de ces signaux.

► **Spin nucléaire en présence d'un champ statique et d'un champ tournant**

Pour mettre le système de spins hors-équilibre, on superpose au champ statique  $\vec{B}_0$  un champ magnétique variable, tournant dans le plan transverse à une pulsation radiofréquence  $\omega$  :

$$\vec{B}_1(t) = B_1 (\cos(\omega t) \vec{u}_x + \sin(\omega t) \vec{u}_y)$$

Pour analyser le comportement d'un spin dans ce champ magnétique dépendant du temps, on utilise l'équation du mouvement :

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \wedge (\vec{B}_0 + \vec{B}_1) \quad (1.6)$$

L'analyse est plus simple à mener dans le référentiel  $(OXY)$  tournant à la radiofréquence  $\omega$  par rapport au référentiel fixe  $(Oxy)$ . Dans ce référentiel, le champ radiofréquence  $\vec{B}_1$  apparaît stationnaire et aligné selon l'axe  $X$ , tandis que le champ statique est aligné suivant  $Z$ , parallèle à  $z$ . Les relations de transformation des vecteurs de la base s'écrivent

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

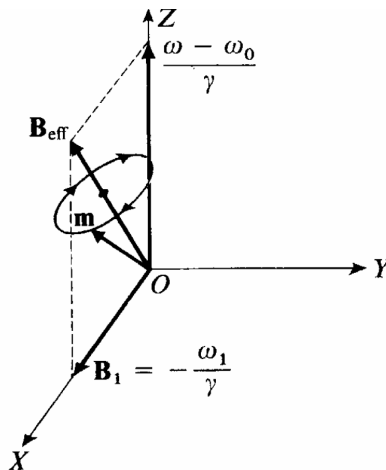
On montre alors que les vecteurs transverses  $\vec{u}_X$  et  $\vec{u}_Y$  vérifient  $\frac{d\vec{u}_i}{dt} = \omega \vec{u}_Z \wedge \vec{u}_i$  pour  $i = X, Y$ . On en déduit la dérivée temporelle du moment magnétique dans la base fixe  $Oxy$  :

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \underbrace{\dot{\mu}_X(t) \vec{u}_X + \dot{\mu}_Y(t) \vec{u}_Y + \dot{\mu}_Z(t) \vec{u}_Z}_{\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial t}} + \omega \vec{u}_Z \wedge \vec{\mu} \quad (1.7)$$

La combinaison des équations (1.6) et (1.7) donne l'équation du mouvement dans la base tournante :

$$\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial t} = \gamma \vec{\mu} \wedge \vec{B}_{\text{eff}} \quad \text{où} \quad \vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1 - \frac{\omega}{\gamma} \vec{u}_Z = \vec{B}_1 + \frac{1}{\gamma} (\omega - \omega_0) \vec{u}_Z. \quad (1.8)$$

Le mouvement relatif du spin est donc une rotation autour d'un champ effectif  $\vec{B}_{\text{eff}}$ , fixe dans le référentiel tournant (voir figure 2). Pour obtenir le mouvement absolu dans le référentiel fixe, il suffit de composer cette précession avec une rotation autour de  $Oz$  à la vitesse angulaire  $\omega$ .



**Fig. 2** – Précession autour du champ effectif fixe dans le référentiel tournant.

Ce premier résultat permet de comprendre l'essentiel du phénomène de résonance magnétique. Considérons que l'ensemble des spins est à l'équilibre thermique à l'instant  $t = 0$  : l'aimantation globale a alors atteint sa valeur à l'équilibre  $\vec{M}_0$ , parallèle au champ statique  $\vec{B}_0$ . On applique un faible champ tournant  $B_1(t) \ll B_0$  à la fréquence de rotation  $\frac{\omega}{2\pi}$ . Si  $\omega$  est très éloignée de la fréquence propre  $\omega_0$  (c'est-à-dire si

$\omega - \omega_0 \gg \gamma B_1$ ), le champ effectif  $\vec{B}_{\text{eff}}$  est pratiquement confondu avec  $Oz$  : la précession a alors une très faible amplitude et modifie peu la direction de l'aimantation. Au contraire, si la condition de résonance  $\omega \simeq \omega_0$  est réalisée (soit  $\omega - \omega_0 \ll \gamma B_1$ ), la composante longitudinale de  $\vec{B}_{\text{eff}}$  disparaît quasiment. La précession de l'aimantation a alors une grande amplitude, et à résonance ( $\omega = \omega_0$ ), le vecteur aimantation peut même être complètement retourné au cours de sa précession (et ce si petite que soit l'amplitude de  $B_1(t)$ ). On peut ainsi placer le système hors équilibre, et choisir son aimantation initiale en variant la durée de l'impulsion  $B_1(t)$ .

### ► Pulses $\pi/2$ et pulse $\pi$

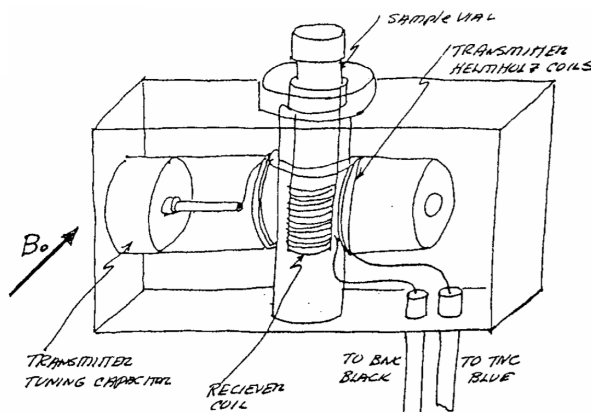
- ▷ Si on coupe le champ  $\vec{B}_1(t)$  à l'instant où le vecteur  $\vec{M}$  atteint le plan  $Oxy$ , on crée une situation hors-équilibre dans laquelle il existe une aimantation transverse  $M_{xy} \neq 0$  : ce pulse est appelé un "pulse  $\frac{\pi}{2}$ ". Sa durée est telle que  $\omega_1 t_{\pi/2} = \frac{\pi}{2}$  avec  $\omega_1 = \gamma B_1$ . Juste après un pulse  $\frac{\pi}{2}$ , le système de spins est hors-équilibre et l'aimantation globale est non-nulle dans le plan  $Oxy$  : les spins ont été mis en phase par le pulse RF. À l'issue du pulse, ils vont se déphaser progressivement jusqu'à annuler l'aimantation transverse avec un temps caractéristique  $T_2$  (voir 1.3).
- ▷ Si on coupe le champ  $\vec{B}_1(t)$  à l'instant où l'aimantation est retournée suivant  $-Oz$ , on crée une situation hors-équilibre avec initialement  $M_z = -M_0$  : ce pulse est appelé un "pulse  $\pi$ ". Sa durée est telle que  $\omega_1 t_\pi = \pi$ . À l'issue d'un pulse  $\pi$ , l'aimantation transverse est nulle  $M_{xy} = 0$ .
- ▷ De même, pour le pulse appelé "pulse  $2\pi$ ", l'aimantation aura retrouvé la valeur qu'elle avait initialement.

En résumé :

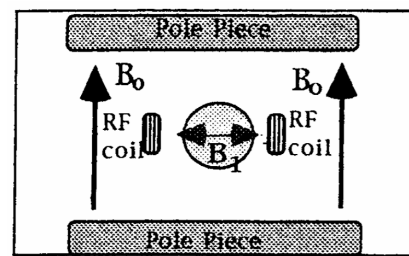
- pulse  $\pi/2$  :  $M_z \rightarrow M_{xy}$
- pulse  $\pi$  :  $M_z \rightarrow -M_z$
- pulse  $2\pi$  :  $M_z \rightarrow M_z$

## 2 Dispositif expérimental Teachspin<sup>©</sup>

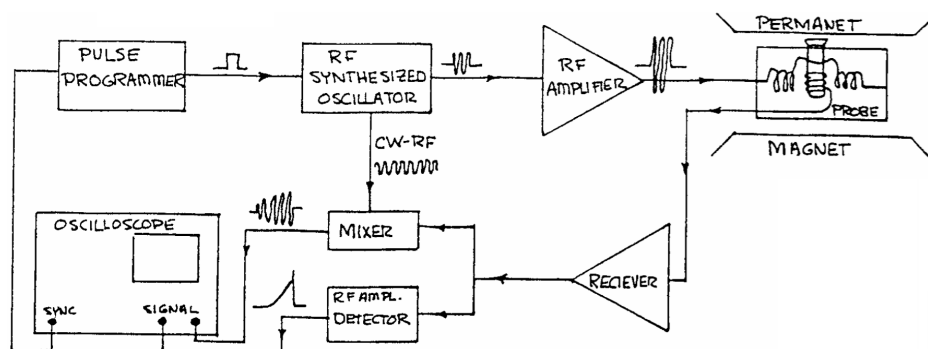
### 2.1 Vue globale : schéma "blocs"



(a) Compartiment qui accueille l'échantillon



(b) Vue de dessus



(c) Schéma-blocs des principales fonctions du dispositif Teachspin

- ▷ **Création des pulses radiofréquences** : 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, d'autre part sur l'oscilloscope interne 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  $B_1$  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  $Oxy$  autour de  $\vec{B}_0$  induit une force électromotrice oscillante 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
  - le mélangeur, qui multiplie le signal de précession de l'aimantation (fréquence  $\omega_0$ ) avec le signal référence venant de l'oscillateur RF (fréquence  $\omega_{\text{ref}}$ ). La fréquence de sortie de ce mélangeur est proportionnelle à la différence  $\omega_{\text{ref}} - \omega_0$ . Ce mélangeur est essentiel pour régler la fréquence propre de l'oscillateur.

## 2.2 Descriptions des blocs

On donne ici les principaux éléments essentiels pour l'utilisation des blocs. Pour plus de détails, on pourra consulter la notice originale de l'appareil.

### ► Compartiment à échantillon

- *Champ magnétique statique* : une expérience de RMN pulsée implique l'aimantation des protons d'un échantillon à l'équilibre thermique dans un fort champ magnétique statique  $\vec{B}_0$ , créé par deux aimants permanents circulaires, dans la direction  $z$ . Pour le mesurer, on pourra utiliser une sonde de Hall.
- *Bobines de transmission* : elles sont enroulées en configuration de Helmholtz, leur axe est perpendiculaire  $Oz$ . Elles créent un champ magnétique polarisé rectilignement dans le plan  $Oxy$ , oscillant à la fréquence  $\omega$ . Son amplitude  $B_1$  vaut environ 12 gauss au niveau de l'échantillon.
- *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  $Oz$  et à l'axe des bobines de transmission. La précession de l'aimantation dans le plan  $Oxy$  induit une fem dépendante du temps dans ces bobines. Au vu de leur orientation, **les bobines de détection ne peuvent détecter que l'aimantation transverse**. 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  $Oxy$ .

### ► Générateur de pulses

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

- *la largeur* (c'est-à-dire la durée) : de 1 à 30  $\mu\text{s}$
- *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  $\mu\text{s}$  à 10 s. 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 multiplication de ce signal oscillant et du signal fourni par le générateur de pulses produit un train d'ondes RF, qui est amplifié avant d'être envoyé sur la bobine de transmission.

### ► Détecteur

Le "15 MHz receiver" est un détecteur à bas bruit, haut gain, qui est conçu pour amplifier la fem radiofréquence induite dans les bobines de réception par la précession de l'aimantation  $M_{xy}$  autour de

$O_z$ . Cette fem est de l'ordre de  $10 \mu\text{V}$ . On fait entrer le signal provenant des bobines de réception sur « RF in ». Le circuit amplificateur présente deux paramètres réglables : le « gain » et le « tuning » (il s'agit en fait d'une capacité réglable mise en série avec les bobines de transmission pour former un circuit résonant). En pratique, on ajuste d'abord le tuning puis le gain, en veillant à ne pas introduire de saturation.

Une fois amplifié, le signal RF peut être observé sur différentes sorties (fig. 3 gauche) :

- ▷ « **RF out** » : on observe alors directement le signal de relaxation à  $\omega_0$ , appelé signal de FID (« free induction decay »).
- ▷ « **Detector out** » : on observe la sortie du détecteur d'amplitude, qui ne laisse passer que l'enveloppe du signal RF et ne conserve que la partie positive de cette enveloppe (autrement dit le signal est redressé puis filtré passe-bas). On peut choisir d'augmenter la constante de temps  $RC$  du filtre pour réduire le bruit, mais sans trop augmenter le temps de réponse du détecteur (ce qui pourrait introduire des distorsions dans le signal). Il y a donc un compromis à trouver.

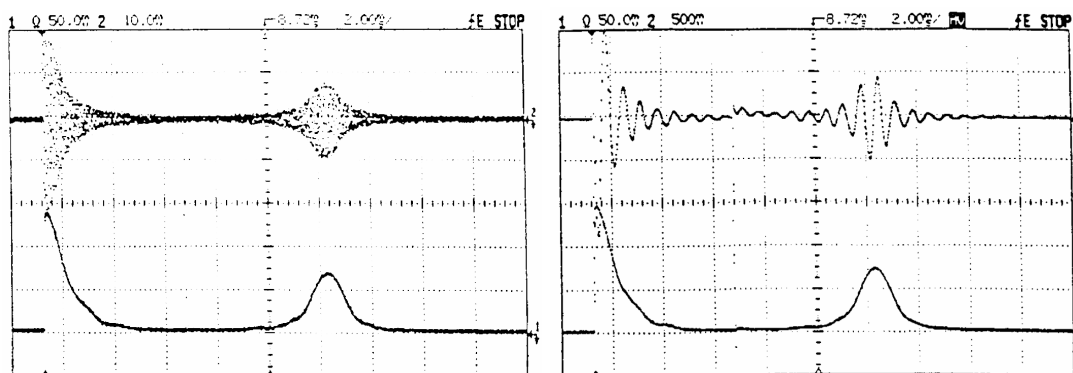
### ► Mélangeur

Le mélangeur se trouve dans le module « 15 MHz osc/ampl/mixer ». Il s'agit d'un dispositif non-linéaire qui multiplie le signal RF de FID (fréquence  $\omega_0$ ) contre celui provenant de l'oscillateur local (fréquence  $\omega_{\text{ref}}$ ). Pour effectuer cette multiplication, il faut connecter la sortie « rf out » du « 15MHz receiver » sur l'entrée « Mixer in » du mélangeur. Le signal multiplié (sortie « Mixer out ») présente des battements à la fréquence  $\omega_0 - \omega_{\text{ref}}$ . Ainsi pour régler le spectromètre à résonance, on cherchera à éliminer ces battements en modifiant la fréquence de l'oscillateur local. Lorsque les battements disparaissent, cela signifie que l'oscillateur local émet exactement à la fréquence de précession des spins. C'est la seule façon de régler le spectromètre à résonance, car la valeur de  $B_0$  est fixée par l'aimant permanent et celle de  $\gamma$  par la nature de l'échantillon.

Remarque 1 : Lorsque le spectromètre est réglé à résonance, les sorties « Mixer out » du mélangeur et « Detector out » du « 15MHz receiver » ont une allure identique.

Remarque 2 : Attention, ce réglage est à refaire régulièrement, car il se peut que la température de l'aimant permanent varie au cours de la manipulation (tout changement de température de l'aimant permanent provoque un changement  $\Delta B_0 \simeq 4 \text{ gauss}/^\circ\text{C}$ , soit  $17 \text{ kHz}/^\circ\text{C}$  pour des protons libres).

Remarque 3 : le signal RF de précession de l'aimantation ne peut pas être observé pendant la durée des pulses d'excitation  $B_1(t)$  puisque ces pulses induisent des tensions dans les bobines de réception de l'ordre de 10V, alors que la fem correspondant à une FID est seulement de l'ordre de  $10\mu\text{V}$  ! Des tensions de 10V viendraient saturer le détecteur, c'est pourquoi il existe une fonction « blanking » : le détecteur est rendu « aveugle » pendant la durée de l'excitation.



**Fig. 3 – Gauche** : Signal d'écho de spin (voir plus loin) observé sur la sortie « RF out » (haut) et sur la sortie « Detector out » (bas). **Droite** : Signal d'écho de spin observé sur la sortie « Mixer out » (haut) et sur la sortie « Detector out » (bas) lorsque la fréquence de l'oscillateur local est telle que  $\omega_{\text{ref}} \neq \omega_0$ .



## 3 Manipulations

- Avant la mise sous tension du spectromètre, faites vérifier vos branchements par les encadrant.e.s.
- Ne pas introduire d'objets métalliques dans le compartiment porte-échantillon car le champ  $B_0$  est très intense !
- L'oscillateur local 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.

### 3.1 Manipulations préliminaires

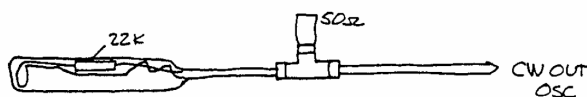
#### ► Visualisation des pulses

Observer à l'oscilloscope le signal sortant de « A et B out » du générateur de pulses en le synchronisant avec « Sync out ». Observer le pulse  $A$ , puis une séquence de pulses  $A$  et  $B$  en faisant varier les largeurs des pulses, le taux de répétition, le « delay time ».

#### ► Réglage du détecteur

Pour avoir un gain maximum et pour optimiser le rapport signal bruit, il est important que les bobines de réception 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 utilise à la place une sonde test, appelée « dummy probe » (fig. 4). Cette sonde est à relier à la sortie « cw-output » de l'oscillateur RF afin de générer un signal de fréquence proche de la valeur attendue pour  $\omega_0$  : on simule ainsi la précession des spins. Observer alors le signal ainsi simulé sur la sortie « rf-out » du « 15 MHz receiver ». Régler le bouton « tuning » puis le bouton « gain » de façon à avoir le maximum de signal (on accorde ainsi la fréquence du récepteur à celle de l'émetteur).

Remarque : Penser à couper les pulses  $A$  et  $B$  pendant ce réglage pour que l'oscillateur local émette en continu.



**Fig. 4** – Schéma de la *dummy probe*. Une fois placée dans le porte-échantillon, la boucle formée par le fil émet un champ magnétique RF polarisé rectilignement. L'une de ses deux composantes circulaires dans le plan  $Oxy$  imite ainsi la précession des spins et peut être détectée par la bobine de collection.

#### ► Mise en place de l'échantillon

Nous devons choisir un échantillon qui a une grande concentration de protons ainsi qu'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  $z$ . Or l'aimantation  $M_z$  atteint sa valeur d'équilibre exponentiellement, avec un temps caractéristique  $T_1$ . On devra alors attendre au moins  $3T_1$  (voire plus) entre chaque pulse. Pour l'eau,  $T_1 = 3s$ , ce qui imposerait un temps de répétition d'au moins 30s. On préférera donc une huile minérale comme le glycérol, dont le  $T_1$  est de l'ordre de 10ms à température ambiante.

Attention, il est crucial de bien positionner l'échantillon dans le compartiment (environ 5mm seulement). En effet, des échantillons plus gros ne verraient pas un champ RF uniforme et les mesures de  $T_1$  et  $T_2$  seraient brouillées. 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  $Oxy$ ) sur leur graduation 0.



### 3.2 Mesure du rapport gyromagnétique du proton

- ▷ Ajuster 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 (la fréquence du champ tournant est en accord avec celle de précession des spins :  $\omega_{\text{ref}} = \omega_0$ ).
- ▷ Utiliser une sonde de Hall pour déterminer le champ magnétique statique  $B_0$ . En déduire le moment magnétique du proton et comparer à la valeur tabulée :  $\gamma_p = 2,675 \times 10^8 \text{ C.kg}^{-1}$ .

### 3.3 Production de pulses $\pi/2$ et $\pi$

Si le spectromètre est bien à résonance (s'en assurer en annulant les battements sur la sortie « mixer out »), un pulse  $\pi/2$  doit produire une amplitude maximale du signal de FID ( $\vec{M}$  est alors basculée dans le plan  $Oxy$ ).

- ▷ Observer l'enveloppe du signal de FID sur la sortie « detector out ». Faire varier la durée du pulse RF et repérer la plus courte durée qui maximise l'amplitude : il s'agit de  $t_{\pi/2}$ .
- ▷ Essayez de produire un pulse  $\pi$  en doublant  $t_{\pi/2}$  : vérifiez que le signal de FID est bien nul juste après ce pulse (l'aimantation est suivant  $-\vec{u}_z$  et n'a plus de composante transverse). Si ce n'est pas le cas, notez la durée réelle  $t_\pi$  du pulse  $\pi$ .

### 3.4 Mesure de $T_2$

#### ► Observation d'un signal de FID ("Free Induction Decay")

- ▷ Observer la décroissance exponentielle du signal de FID après un pulse  $\frac{\pi}{2}$ , et en tirer une estimation du temps  $T_2$ . Comparer à l'ordre de grandeur attendu (10 ms). Qu'en déduisez-vous ?

Nous avons vu au paragraphe 1.3 que deux facteurs intervenaient dans la valeur du temps  $T_2$  : d'une part les interactions moléculaires, intrinsèques à l'échantillon ( $T_{2,\text{intr}}$ ), d'autre part les inhomogénéités du champ magnétique ( $T_{2,\text{inhom}}$ ), facteur extérieur dû à l'appareil RMN. Il en résulte un temps  $T_2$  limité par ces deux facteurs :

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2,\text{intr}}} + \frac{1}{T_{2,\text{inhom}}}$$

Dans notre dispositif expérimental Teachspin, les inhomogénéités de champ imposent une durée de relaxation minimale  $T_{2,\text{inhom}} \simeq 3\text{ms}$ . Notre appareil ne permet donc la mesure de  $T_{2,\text{intr}}$  que pour des échantillons tels que  $T_{2,\text{intr}} < 3\text{ms}$ , sans quoi ce sont les inhomogénéités de champ qui limitent la durée de la FID. Pour mesurer des  $T_{2,\text{intr}} < 3\text{ms}$ , on peut envisager d'améliorer l'homogénéité du champ magnétique (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 appliquer une séquence de pulses particulière : c'est l'écho de spin.

#### ► Principe de l'écho de spin

On utilise une séquence de 2 pulses : le premier est un pulse  $\frac{\pi}{2}$ , et le second un pulse  $\pi$ , appliqué avec un retard  $\tau$  (fig. 5).

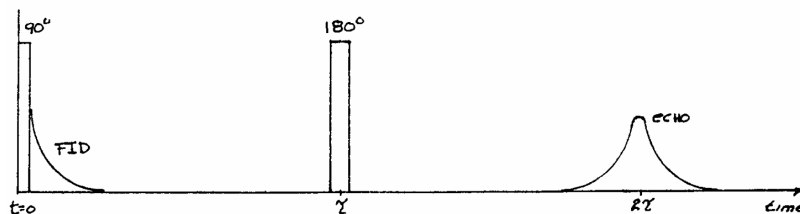
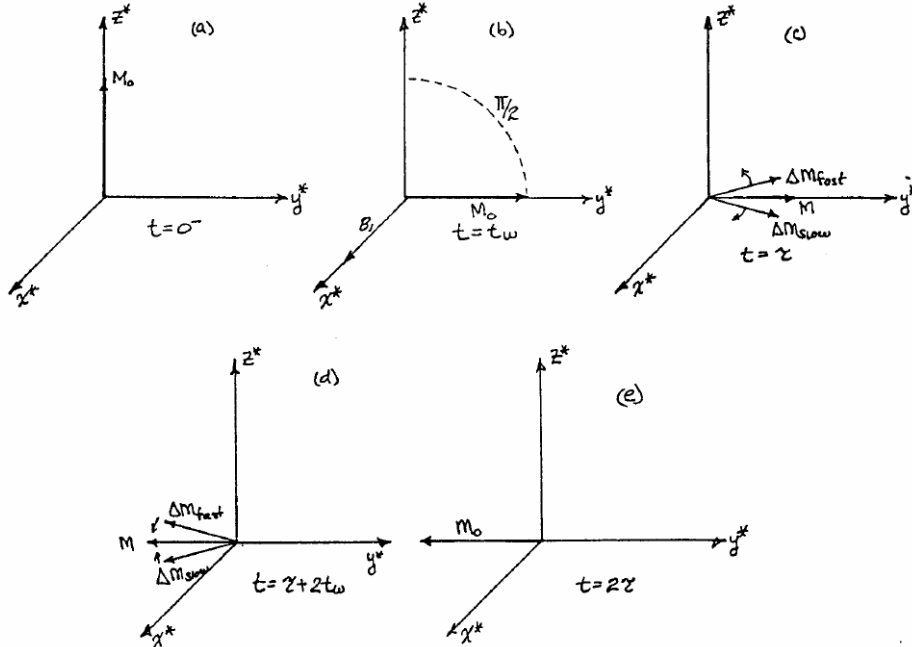


Fig. 5 – Séquence de pulses et réponse à un écho de spin.

Le 1<sup>er</sup> pulse fait basculer l'aimantation  $\vec{M}$  dans le plan  $Oxy$  à l'instant  $t = 0$ . Après ce pulse,  $M_{xy}$  se met à décroître exponentiellement en un temps  $T_2$  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.

Appliqué après un délai  $\tau$ , le 2<sup>ème</sup> pulse est un pulse  $\pi$  qui retourne l'aimantation longitudinale  $M_z$  en  $-M_z$ . Cela a pour effet d'inverser le sens de rotation des spins. Les spins qui ressentaient un champ fort avant ce pulse ressentent toujours ce champ fort, donc précessent toujours rapidement, mais dans l'autre sens (fig. 6). 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 celle en  $t = 0$ , à cause des interactions magnétiques dont dépend le temps de relaxation  $T_{2,\text{intr}}$  (fig. 6). Il suffit alors de mesurer cette décroissance pour remonter à  $T_{2,\text{intr}}$ .



**Fig. 6** – Principe de l'écho de spin.

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, et quand ils entendent le coup de sifflet (à l'instant  $t = \tau$ ), ils doivent faire demi-tour et courir aussi vite qu'ils le peuvent de nouveau. En principe, à l'instant  $t = 2\tau$ , tous les coureurs doivent se retrouver alignés sur la ligne de départ. Si certains coureurs ont été perturbés par une intervention du public, un malaise, une interaction avec d'autres coureurs, il en manquera quelques-uns à l'appel. Cette dernière métaphore traduit le fait que l'écho de spin compense les inhomogénéités de  $B_0$ , mais pas celles de  $\gamma$  : les interactions spin-spin sont toujours déphasantes, quel que soit le sens de la précession.

Remarque : Même une fois les inhomogénéités de champ compensées grâce à l'écho de spin, l'appareil Teachspin ne peut pas mesurer des  $T_{2,\text{intr}}$  arbitrairement courts. Au mieux  $T_{2,\text{intr}} > 5 \times 10^{-5}\text{s}$ .

### ► Mesure de $T_{2,\text{intr}}$

- ▷ Appliquer la séquence de 2 pulses schématisée sur la figure 5, et observer l'écho de spin au temps  $t = 2\tau$ .
- ▷ Tracez l'amplitude maximale de l'écho de spin en fonction de  $2\tau$  (on pourra utiliser le mode « persistant » de l'oscilloscope). En déduire  $T_{2,\text{intr}}$  et comparer à la valeur attendue (19 ms).

### 3.5 Mesure de $T_1$

Pour mesurer  $T_1$ , une séquence de 2 pulses est également nécessaire (fig. 7). Le 1<sup>er</sup> est un pulse  $\pi$  qui permet de se placer hors-équilibre et de retourner les spins de l'autre côté du plan  $Oxy$ . Après ce pulse, l'aimantation est donc purement longitudinale et vaut  $-M_0$ . À mesure que les spins relaxent, l'aimantation va retourner à sa valeur d'équilibre thermique  $+M_0$  en suivant une évolution exponentielle (fig. 8) :

$$M_z(t) = M_0(1 - 2e^{-t/T_1})$$

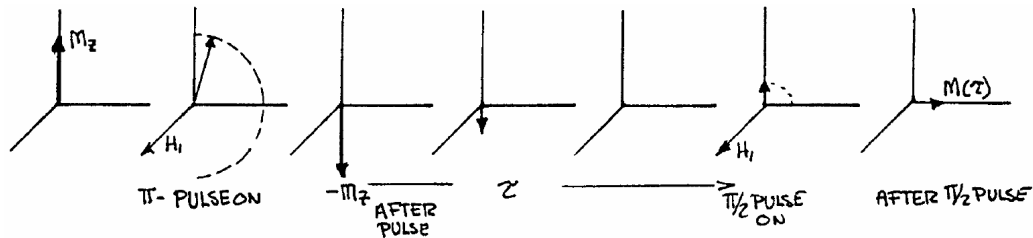


Fig. 7 – Séquence de pulses pour la mesure de  $T_1$ .

Le second est un pulse  $\frac{\pi}{2}$ . En effet, rappelons que le spectromètre n'est sensible qu'à l'aimantation transverse  $M_{xy}$  et ne peut pas détecter directement  $M_z$ . Au bout d'un temps  $\tau$ , on va donc appliquer un pulse  $\frac{\pi}{2}$  pour faire pivoter  $M_z$  dans le plan  $Oxy$ . Le spectromètre détecte alors un signal  $M_{xy}(\tau)$  image de  $M_z(\tau)$  : l'amplitude du signal FID qui suit le pulse  $\frac{\pi}{2}$  est proportionnelle à l'aimantation selon  $z$  juste avant le pulse  $\frac{\pi}{2}$  (cf. courbe du haut sur la figure 8). En faisant varier  $\tau$ , on peut alors tracer  $M_z(\tau)$  comme une fonction de  $\tau$  et en tirer  $T_1$ .

La grandeur que l'on mesure sur la sortie « detector out » est l'amplitude redressée  $|M_z|(\tau)$  (tracée en bas sur la figure 8). On voit donc d'abord l'amplitude maximale du FID diminuer, puis passer par 0 quand  $M_z$  s'annule, puis augmenter jusqu'à atteindre la valeur  $M_0$ . La valeur  $\tau_0$  pour laquelle le signal FID s'annule est telle que  $M_z(\tau_0) = 0$  soit  $\tau_0 = T_1 \ln 2$  (cette propriété peut être utilisée comme méthode rapide d'évaluation de  $T_1$ ).

- ▷ Faire varier le délai  $\tau$  et mesurer l'évolution de l'amplitude redressée  $|M_z|(\tau)$ .
- ▷ En déduire la valeur de  $T_1$  et comparer à la valeur attendue (23 ms).

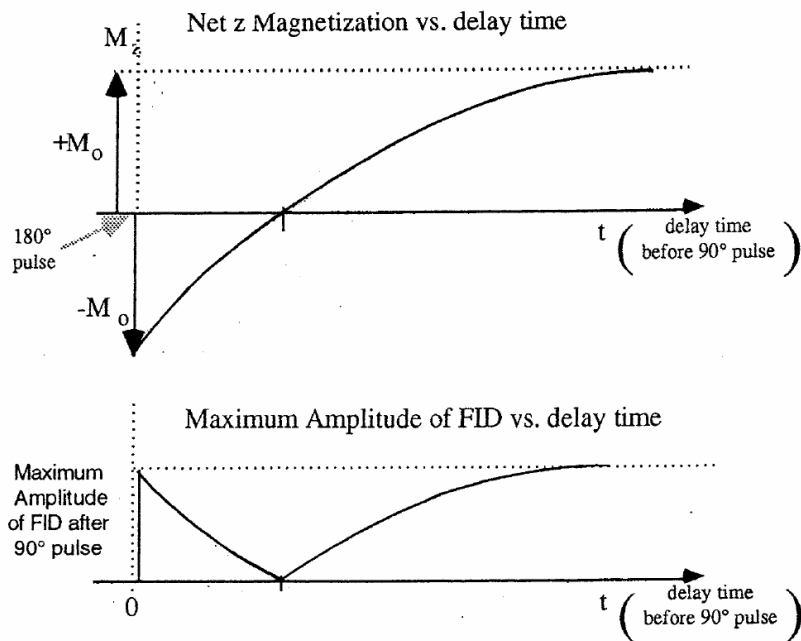


Fig. 8 – Haut : évolution de l'aimantation longitudinale  $M_z(\tau)$  pendant la mesure de  $T_1$ . Bas : Evolution de l'amplitude du signal  $|M_z(\tau)|$  mesurable par notre dispositif.

## 4 Conclusion

Les valeurs obtenues dans vos expériences pour  $T_1$  et  $T_2$  sont à comparer aux valeurs expérimentales obtenues pour le glycérol dans la référence [2] :  $T_1 = 23$  ms et  $T_2 = 19$  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 !

