

LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE, APPLICATION À LA SPECTROSCOPIE RMN

Dossier de validation du M2
Agrégation de Physique 2019

Jules FILLETTE

11 avril 2019

Table des matières

1	Origine de l'aimantation	3
1.1	Moment cinétique, moment magnétique	3
1.2	Moment magnétique nucléaire	3
1.3	Le vecteur aimantation	4
2	Interaction avec un champ statique	4
2.1	Dynamique classique : pulsation de Larmor	4
2.2	États d'énergie du spin dans un champ uniforme	5
2.3	Aimantation	5
3	RMN impulsionnelle : interaction avec le champ tournant	6
3.1	Dynamique du spin sous l'effet du champ tournant	6
3.2	Dynamique de l'aimantation, et détection	6
3.3	Interprétation de la pulsation propre	7
	Bibliographie	8

Introduction

La multitude de prix Nobels attribués à l'étude de la résonance magnétique et aux découvertes associées atteste de l'importance fondamentale de cette technique pour la science moderne. A l'origine est Isaac Rabi et sa première mesure du phénomène de résonance magnétique nucléaire en 1938; le prix Nobel de physique lui sera attribué en 1944. Viennent ensuite F. Bloch et E. Purcell qui réalisent séparément, en 1946, les premières mesures du magnétisme nucléaire par induction magnétique : ils se partagent le prix Nobel de physique en 1952. En 1950, E. Hahn perce le secret des échos de spin sur lesquels reposent les techniques multi-impulsionnelles utilisées dans les appareils actuels. Dans le même temps, W. Proctor et W. Dickinson se penchent sur l'application de la résonance magnétique à la spectroscopie et découvrent indépendamment le phénomène de déplacement chimique. Une étape majeure est franchie par R. Ernst en 1966 : la mise au point de la spectroscopie RMN par transformée de Fourier (prix Nobel de chimie en 1991). Citons enfin les deux prix Nobels les plus récents en lien avec la technique qui va nous occuper ici :

- K. Wüthrich, dont les travaux ont permis de déterminer la structure tridimensionnelle des macromolécules en solution, a reçu le prix Nobel de chimie en 2002;
- P. Lauterbur et P. Mansfield se sont vus attribuer le prix Nobel de médecine en 2003 pour leurs découvertes ayant permis le développement de l'imagerie par résonance magnétique (IRM).

C'est donc un vaste domaine, non pas de la physique mais de la science dans sa globalité, que nous abordons ici. C'est surtout un phénomène récent dans l'histoire de la physique dont la méthode peut être comprise au niveau ciblé mais dont la compréhension détaillée, plus fondamentale, et la mise en œuvre technique, complexe, dépassent largement le cadre de cet exposé. Brièvement, la résonance magnétique nucléaire (que nous abrègerons dorénavant en RMN, comme il est d'usage), comme tout phénomène de résonance, consiste à faire interagir optimalement deux phénomènes a priori distincts. D'une part, un rayonnement électromagnétique de fréquence donnée. D'autre part, la transition d'un noyau entre deux niveaux d'énergie dont l'origine sera bientôt expliquée. Lorsque les deux phénomènes interagissent effectivement, le transfert d'énergie de l'un à l'autre est favorisé : c'est la résonance. Celle-ci ne peut intervenir que si les énergies des deux phénomènes en jeu coïncident.

Nous chercherons d'abord à comprendre l'objet fondamental sur lequel porte la résonance magnétique nucléaire, à savoir le moment magnétique des noyaux (en particulier celui du proton) et à l'échelle qui nous intéresse, l'aimantation. Dans une deuxième partie nous étudierons l'interaction de l'aimantation avec un champ magnétique statique et uniforme, ce qui nous amènera à comprendre que la spectroscopie consiste principalement en une mesure la plus fine possible d'une fréquence de résonance dite fréquence de Larmor. Nous aborderons finalement la technique de mesure à proprement parler.

1 Origine de l'aimantation

1.1 Moment cinétique, moment magnétique

Une première approche du moment magnétique consiste en l'étude du modèle de Bohr de l'atome. On ne le détaille pas ici (il fait l'objet de tout bon TD de mécanique quantique en CPGE) mais on en rappelle les éléments principaux. Considérant l'atome comme un noyau ponctuel de charge $+e$ autour duquel gravite sur une orbite circulaire de rayon a un électron unique de charge $-e$, celui-ci parcourt une distance $2\pi a$ en une durée T .

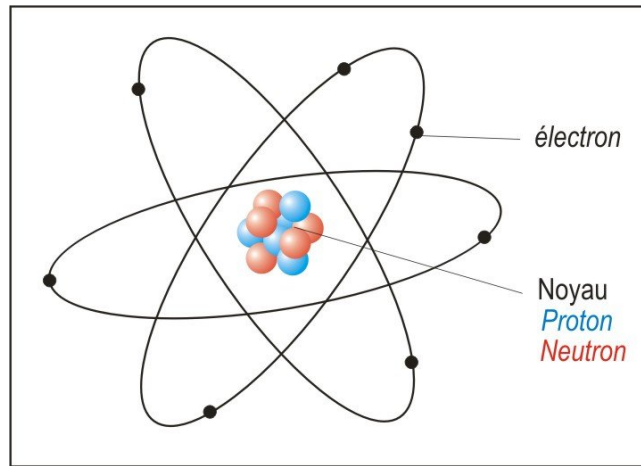


FIGURE 1 – Modèle de Bohr de l'atome. Orbites des électrons.

On montre alors le moment cinétique de l'électron $\vec{L} = \vec{r} \wedge m \vec{v}$ et le moment magnétique lié à la spire de courant ainsi créée, correctement orientée, $\vec{M} = i \vec{S}$, sont liés par :

$$\vec{M} = \gamma \vec{L}$$

où γ est le rapport gyromagnétique de l'électron et vaut $\gamma = -e/2m \approx -8,793 \times 10^{10} \text{ C.kg}^{-1}$. Pour le proton, objet principal de la RMN, le rapport gyromagnétique vaut $\gamma/2\pi = 42,576 \text{ MHz/T}$. L'utilité de cette nouvelle unité se révélera par la suite.

1.2 Moment magnétique nucléaire

Le lien que nous venons d'établir entre le moment magnétique et le moment cinétique ne tient *a priori* compte que du moment cinétique orbital. Or il peut aussi exister un moment magnétique dû à la présence d'un moment cinétique de spin. Le lien précédemment établi reste vrai mais doit être corrigé par un facteur multiplicatif :

$$\vec{M}_s = g\gamma \vec{S}$$

\vec{S} est le spin de la particule, et g est appelé facteur de Landé et vaut respectivement $-2,002(\dots)$ et $+5,585(\dots)$ pour l'électron et le proton.

Dans le cas du noyau, l'origine du moment magnétique n'est pas à chercher du côté du moment cinétique orbital : il n'en possède pas. Il ne peut se comprendre que par une interprétation quantique de son spin. En effet, un noyau atomique est un système lié constitué de protons et de neutrons interagissant par les forces nucléaires (interactions faibles et fortes, répulsion coulombienne). Si dans l'état fondamental du noyau (ses états d'énergie supérieure n'étant jamais atteints dans les conditions usuelles de nos expériences de RMN) la valeur propre du carré du moment cinétique est $I(I+1)\hbar^2$, le nombre quantique I est appelé spin du noyau. Dès lors,

- si $I = 0$, les interactions électromagnétiques du noyau sont caractérisées par sa charge totale et tous les autres moments multipolaires (électrique ou magnétique) sont nuls. C'est par exemple le cas des particules α (noyau d'hélium 4).
- si $I = 1/2$, le noyau possède une charge électrique et un moment dipolaire magnétique. C'est notamment le cas du proton, qui va particulièrement nous intéresser, mais aussi celui de toutes les particules de spin $1/2$.
- Les cas $I \geq 1/2$ se traitent de manière analogue mais ne nous intéressent pas ici.

Nous avons uniquement considéré jusque là l'étude d'un moment magnétique isolé, mais l'intérêt de la RMN réside évidemment en une mesure plus générale et ne porte pas sur un unique moment mais sur un échantillon d'atomes ou de molécules contenant un grand nombre N d'entités *a priori* distinctes.

1.3 Le vecteur aimantation

Considérons un échantillon cible d'une étude RMN. Il peut être isolé, notamment si on veut déterminer par spectroscopie l'organisation d'une molécule dans l'espace, mais il peut aussi consister en un sous volume mésoscopique d'un corps macroscopique, par exemple si on s'intéresse à l'imagerie médicale et que l'on met la RMN à profit pour sonder la composition de certaines zones d'un patient. Dans la suite de notre étude, nous prendrons pour échantillon le cas le plus simple d'un ensemble isolé de N protons identiques, de spin $1/2$. C'est alors la projection du spin sur l'axe de référence, noté O_z qui vaut $\hbar/2$. Sa norme quant à elle est donnée par $\sqrt{I(I+1)} = \sqrt{3}/2$. Gardons à l'esprit, avant de prolonger l'étude, que pour la particule élémentaire qu'est le proton le moment cinétique est réduit au spin \vec{S} , et le moment magnétique se résume à

$$\vec{\mu} = g\gamma \vec{S}$$

Dès lors, si les relations d'indétermination nous empêche de connaître l'orientation exacte des spins par rapport à l'axe O_z , nous pouvons réduire l'espace qui leur est accessible à un cône décrivant autour de cet axe un angle $\alpha = 55^\circ$ (de sorte que $\sqrt{I(I+1)} \cos(\alpha) = 1/2$).

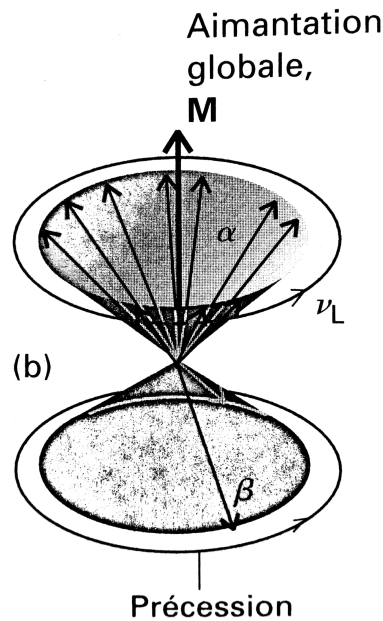


FIGURE 2 – Cône de précession des moments magnétiques autour d'un champ magnétique statique et uniforme.

La moyenne des N moments magnétiques de l'échantillon est appelée aimantation, notée \vec{M} . Dans le cas de plus général où l'échantillon n'est soumis à aucun champ magnétique, les différentes orientations (direction et sens) ont la même énergie et la répartition statistique des spins sur le cône se fait aléatoirement vers le haut ou vers le bas de sorte que dans la limite thermodynamique ($N \gg 1$),

$$\vec{M} = \vec{0}$$

Dans la perspective de lier le comportement dynamique de l'aimantation à l'environnement dans lequel évolue l'échantillon, une telle valeur pour \vec{M} est sans intérêt et il nous faut étudier son interaction avec un champ magnétique.

2 Interaction avec un champ statique

2.1 Dynamique classique : pulsation de Larmor

L'échantillon étudié étant placé dans un champ magnétique \vec{B} uniforme selon la direction z , nous voulons comprendre la dynamique des vecteurs moment magnétique. Revenons momentanément à l'étude d'un moment unique (sans considération sur son origine ni son environnement). Le moment cinétique est noté \vec{L} , le moment magnétique $\vec{\mu} = \gamma \vec{L}$ et le système subit alors un couple $\vec{\mu} \wedge \vec{B}$. L'équation classique d'évolution de \vec{L} est alors donnée par le théorème du moment cinétique appliqué dans le référentiel du laboratoire :

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\mu} \wedge \vec{B}$$

soit encore

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \wedge \vec{B}$$

On reconnaît une équation de précession. La norme et la projection sur l'axe O_z (axe de \vec{B}) du moment magnétique sont constantes : celui-ci précesse autour de l'axe à angle constant. La projection de l'équation précédente sur le plan orthogonal à \vec{B} permet de trouver la pulsation du mouvement de précession. Celle-ci est appelée précession de Larmor et vaut

$$\omega_L = 2\pi\nu_L = -\gamma B$$

2.2 États d'énergie du spin dans un champ uniforme

Dans le même contexte, l'énergie acquise par le noyau dépend de la projection de son moment magnétique sur l'axe du champ suivant :

$$E_{m_I} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\gamma B \vec{S} \cdot \text{vecu}_z = -\gamma \hbar B m_I$$

On peut alors exprimer cette énergie en fonction de la fréquence de Larmor introduite ci-dessus :

$$E_{m_I} = -m_I h\nu_L$$

Ainsi, plus le champ B est élevé, plus haute est la fréquence de Larmor, et plus l'énergie d'interaction entre le champ et le moment magnétique est importante. Pour un noyau de spin $\frac{1}{2}$ par exemple, sa projection sur l'axe de référence peut prendre les deux valeurs $\pm m_I \hbar/2$ et on voit ainsi apparaître un système à deux niveaux, dont la différence d'énergie s'exprime

$$\Delta E = h\nu_L$$

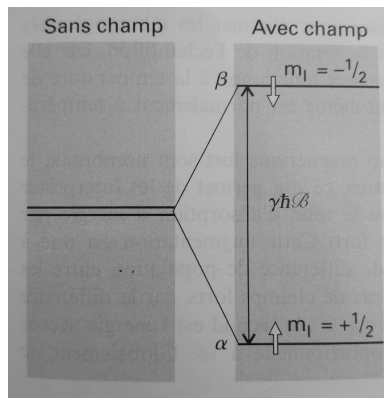


FIGURE 3 – Dégénérescence des niveaux d'énergie sous l'effet d'un champ magnétique statique et uniforme.

C'est entre ces deux niveaux d'énergie déduits de l'interaction entre le moment magnétique et le champ que des transitions pourront avoir lieu. Celles-ci peuvent être induites par un rayonnement électromagnétique à condition que les énergies a priori distinctes des deux phénomènes soient égales et si et seulement si :

$$\nu \approx \nu_L$$

2.3 Aimantation

Du fait de la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie, la symétrie dans la répartition des spins parmi les deux niveaux va être elle aussi brisée. En effet, on considère $N = N_+ + N_-$ spins à répartir dans deux niveaux d'énergie $E_+ = -h\nu_L/2$ et $E_- = h\nu_L/2$. Appliquant la statistique de Boltzmann, la population de l'état + est

$$N_+ = \frac{N}{2\mathcal{Z}} \exp(-h\nu_L/2k_B T)$$

et celle de l'état - est

$$N_- = \frac{N}{2\mathcal{Z}} \exp(h\nu_L/2k_B T)$$

(\mathcal{Z} est la fonction de partition du système, sans intérêt pour notre étude). Ainsi, sous l'effet du champ magnétique \vec{B} statique et uniforme, la population de spin orientés dans le sens du champ \vec{B} devient plus importante, cette configuration minimisant l'énergie.

A ce stade, un ordre de grandeur s'impose : l'écart entre les niveaux d'énergie est $h\nu_L$, l'énergie thermique est $k_B T$, de sorte que pour des protons à 300 K sous 10 T (qui est déjà un champ particulièrement intense!) on a $h\nu_L/k_B T = 7 \times 10^{-5}$ de sorte que $N_-/N_+ = \exp(h\nu_L/k_B T) \rightarrow 1$ et la différence de population entre les deux niveaux est infinitésimale. Minimale, certes, mais pour un nombre suffisamment important de spins dans l'échantillon l'aimantation résultante \vec{M} est strictement non nulle. En revanche les spins précessent tous ensemble de sorte que l'aimantation est fixe. Elle est ainsi particulièrement difficile à détecter.

Une solution pour détecter cette aimantation et de la faire précesser à son tour, et se servir de son mouvement pour induire un courant dans une bobine de détection. Lequel courant sera connu, de même que la vitesse de l'aimantation, ce qui permettra de remonter à la valeur de \vec{M} .

3 RMN impulsionnelle : interaction avec le champ tournant

L'objectif final d'une opération de RMN, que ce soit en spectroscopie ou en imagerie médicale, est d'accéder à une information la plus précise possible sur la fréquence de résonance des protons (ou autres atomes) d'un échantillon. L'objet de la dernière partie sera d'expliquer pourquoi. Pour cela, une première idée pourrait être de balayer l'espace en fréquence de l'excitation et noter chaque fréquence pour laquelle la réponse est résonante. Cette technique est d'autant plus précise que le balayage est lent et, pour obtenir une précision satisfaisante, il faudrait un temps de mesure conséquent pour chaque élément mésoscopique du volume étudié. On préfère donc exciter simultanément toutes les fréquences possibles et étudier la répartition spectrale du signal de réponse pour savoir quelles fréquences ont résonné. Reste à comprendre deux choses : comment exciter les différentes fréquences sachant que le champ \vec{B} est constant (et le plus intense possible), et comment récupérer-t-on le signal?

3.1 Dynamique du spin sous l'effet du champ tournant

Soit B_t l'intensité du champ tournant. On suppose dans un premier temps que le champ en question tourne autour de l'axe O_z à la pulsation ω et on note les pulsations de Larmor associées au deux champs en question $\omega_0 = -\gamma B$ et $\omega_t = -\gamma B_t$. Si a priori l'équation du mouvement se met sous une forme plus complexe

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge [\vec{B} + \vec{B}_t]$$

on peut la ramener à une forme plus agréable en se plaçant dans le référentiel tournant autour du champ initial à la pulsation ω . La dérivée dans ce référentiel s'écrit

$$\left(\frac{d\vec{M}}{dt}\right)_t = \frac{d\vec{M}}{dt} - \omega \vec{u}_z \wedge \vec{m}$$

et, en remplaçant la dérivée par l'équation dynamique, et avec $\Delta\omega = \omega - \omega_0$, on obtient :

$$\left(\frac{d\vec{M}}{dt}\right)_t = \vec{M} \wedge [\Delta\omega \vec{u}_z - \omega_t \vec{u}_x]$$

On reconnaît à nouveau une équation de précession : le spin précesse autour d'un champ effectif déduit des champs statique et tournant selon $\vec{B}_{eff} = [\Delta\omega \vec{u}_z - \omega_t \vec{u}_x]/\gamma$ et le mouvement global est une rotation autour de ce champ effectif combiné à la rotation autour de l'axe de champ statique.

3.2 Dynamique de l'aimantation, et détection

Sous l'effet du champ tournant, donc, les spins précessent autour d'un axe différente de \vec{u}_z . On leur impose ainsi un mouvement d'ensemble de sorte qu'en moyenne l'aimantation aussi se trouve impactée par la présence du champ tournant : du point de vue d'un observateur extérieur, le vecteur aimantation tourne dans le plan orthogonal au champ uniforme \vec{B} . Si l'observateur extérieur est une bobine fixe dans le référentiel du laboratoire, le mouvement du vecteur aimantation dans sa zone d'influence induit un courant dont la forme exacte dépend de la vitesse de précession (pulsation de Larmor associée au champ tournant), et de la norme du vecteur aimantation; information d'intérêt dans notre étude. Le champ tournant est appliqué en impulsion courte (de l'ordre de la microseconde) de sorte qu'au cours du temps les spins individuels se déphasent puisqu'ils précessent à des vitesses différentes du fait qu'ils ne voient pas tous exactement le même champ (voir ci-après). Le vecteur aimantation décroît alors exponentiellement en un temps caractéristique τ .

Enfin, comment la fréquence propre du noyau ainsi mesurée peut-elle nous renseigner sur son environnement?

3.3 Interprétation de la pulsation propre

Soit un champ \vec{B} appliqué à l'extérieur de l'échantillon, le noyau étudié se trouve soumis à un champ corrigé $\vec{B} + \delta\vec{B}$. En effet, le champ \vec{B} est susceptible d'engendrer dans la matière des courants électroniques induits par un moment angulaire orbital électronique dont la résultante locale est proportionnelle à \vec{B} et s'écrira dans la suite (en projection sur l'axe O_z) : $\delta B = -\sigma B$. σ est une constante sans dimension appelée **constante d'écran** du noyau (généralement positive) dont la valeur dépend de l'environnement proche du noyau et notamment de la structure électronique qui l'entoure. Sous l'influence de ce nouveau champ local $\vec{B}_{loc} = (1 - \sigma)\vec{B}$, la fréquence de Larmor n'est plus $\frac{\gamma B}{2\pi}$ mais devient $\nu_L = (1 - \sigma)\frac{\gamma B}{2\pi}$. C'est ainsi que l'environnement du noyau, dont dépend σ , influe sur la valeur de sa fréquence de résonance. Dès lors après calibrage, et sous réserve d'avoir mieux compris l'influence de l'environnement électronique sur σ , la mesure de la fréquence de résonance propre des noyaux de l'échantillon renseigne sur ses caractéristiques.

D'ailleurs, la grandeur généralement utilisée en chimie pour décrire la fréquence de résonance d'un noyau est le déplacement chimique noté δ , lié à la fréquence ν de résonance et à une fréquence de référence ν_0 selon :

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

Pour les protons, la référence est la résonance du proton dans le triméthylsilane (TMS) ; pour les autres noyaux on utilise d'autres références, par exemple le carbone 13 dans le TMS, le phosphore 31 dans une solution de H_3PO_4 à 85%... L'avantage de cette définition de δ et qu'elle est indépendante de la référence choisie, et de l'appareil de mesure ce qui permet de pouvoir comparer les spectres obtenus en laboratoire à des références absolues répertoriées dans la littérature. De cette manière, on lie facilement δ à σ :

$$\delta = (\sigma_0 - \sigma) \times 10^6$$

de sorte que plus le déplacement chimique est grand, plus σ diminue : le champ local perçu par le noyau est quasiment identique au champ extérieur : on dit qu'il est déblindé, c'est-à-dire qu'il est plus ou moins débarrassé de son nuage électronique. C'est notamment le cas lorsqu'il est lié à un atome fortement électro-négatif.

Conclusion

Cette étude ne prétend en aucun cas expliquer ni la théorie ni le fonctionnement de la résonance magnétique nucléaire et de la spectroscopie associée : nous avons la plupart du temps abordé le sujet en n'étudiant qu'un unique atome, parfois réduit à un unique proton, exceptionnellement étendu à une assemblée de protons tous identiques. Nous avons volontairement laissé de côté la majorité des détails techniques de mécanique quantique tant par manque de place que par ignorance. En revanche, nous aurons en quelques pages résumer l'accessible du sujet : d'où vient le moment magnétique des noyaux, comment se comportent-ils en présence d'un champ magnétique statique et uniforme. Nous avons mis en évidence l'intérêt de la RMN impulsionnelle pour mettre en mouvement l'aimantation non nulle précédemment acquise, et mesurer le courant induit par elle dans une bobine appropriée. Enfin, nous avons présenté le lien entre la mesure de fréquence de résonance qui nous avait occupé jusque là et l'environnement dans lequel évolue le noyau en question, qui est la seule motivation à cette étude. Bien sûr cet exposé appelle un prolongement. D'une part, il faudrait détailler le lien entre l'environnement du noyau et le champ magnétique effectivement ressenti par lui lorsqu'un champ extérieur est appliqué. D'autre part, on cherchera à comprendre l'évolution de cette technique spectroscopique depuis le cadre simplifié du laboratoire vers son application en imagerie médicale et tout ce qu'elle implique de complexité : échantillon vivant, résolution verticale...

Bibliographie

- [1] P. Atkins. *Chimie physique*. De Boeck Université, 2000.
- [2] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Mécanique Quantique*, volume Tome I. Hermann, 1973.
- [3] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Mécanique Quantique*, volume Tome II. Hermann, 1973.
- [4] A. Durupthy. *Hprépa Chimie. 2e année, PC/PC**. Hachette supérieur, 2004.