

LP n°27 : RMN. Principe physique ; interaction spin/champ ; noyaux étudiés en RMN ; noyau $s = 1/2$; fréquence de Larmor ; les deux catégories d'appareils. (BTS chimiste)

Prérequis :

- Dipôle électrostatique, dipôle magnétique
- Production de champs magnétiques (notion de moment magnétique, énergie)
- Spin électronique
- Notions de base de l'électromagnétisme
- Statistique de Boltzmann

Bibliographie :

- Atkins
- Friebolin
- BFR 4
- Cagnac

Introduction : Vous avez déjà vu la spectroscopie IR, UV et fluorescence, mais aujourd'hui, on va s'intéresser à une spectroscopie qui vise un autre domaine de fréquence et qui concerne les noyaux, la RMN. Vous allez bientôt être confrontés à des spectres qui ressemblent à .. Notre but va être de comprendre l'origine de ce spectre et de voir quelles sont les abscisses, les ordonnées, et ce que ça indique.

I Le spin

1 Analogie entre le spin nucléaire et le spin électronique

Atkins p514 γ m, S, I condition pour avoir $I \neq 0$ valeur de m_I

2 Spin et champ magnétique

On dit qu'il y a proportionnalité, importance de γ dire qu'il peut être négatif, valeurs *Friebolin p 3*, *Atkins p 514* Ordres de grandeurs pour le moment magnétique, interaction entre μ et B par analogie électrostatique. Levée de dégénérescence grâce au champ B, montrer que c'est ridicule face à kT, donc qu'il faut un champ B élevé. Comparaison avec les autres ordres de grandeurs des énergies des autres spectroscopies.

○ Spectroscopie : interaction onde-matière, ici on a une interaction onde électromagnétique-noyau qui est le cœur de la spectroscopie RMN.

II Spectroscopie RMN

Une énergie liée à une fréquence on va donc voir ce qu'il se passe pour un noyau seul.

1 Noyaux étudiés en RMN

On a vu qu'il fallait I non nul, mais aussi l'abondance isotopique *Friebolin p3*

2 Cas du spin seul

Introduction de la fréquence de Larmor à partir de ce qu'ils ont vu en IR : $h\nu$ est une énergie, $\hbar\gamma B_0$ aussi, on a donc une fréquence caractéristique : la fréquence de Larmor. Expliquer ce que c'est en mécanique classique, à quoi ça correspond. *BFR4 p150* Introduire le phénomène de résonance, si on excite à la bonne fréquence, on va faire passer les molécules d'un spin à un autre.

○ En général, on étudie un ensemble de molécules, il faut donc un traitement statistique.

3 Aimantation macroscopique

Résultante de l'aimantation microscopique, aimantation globale, résultante du moment magnétique, montrer que cet écart est très faible, il va falloir être rusé pour voir la différence. En plus, la résultante est ridicule comparée au champ produit. *Atkins p 517*

4 Principe de la RMN

Expliquer avec les mains la précession de Larmor, dire qu'on va faire une transition entre deux niveaux, que la probabilité de transition est proportionnelle à l'écart de population. En fait on va regarder le champ B dans une autre direction, mais il y a deux appareillages

III Appareillage *Friebolin*

1 Inversion de population

Parler des deux champs, faire avec les mains le basculement, dire que le vecteur aimantation tourne proportionnellement au temps *Friebolin p11* Dire que B_1 est faible. Ordre de grandeur. On a mis le système hors équilibre, donc on étudie le retour à l'équilibre. *Expérience* : manip de résonance ??

○ Pour faire la transition, il y a deux manières de procéder.

2 Appareil à onde continue

Schéma, dire que l'on fait tout les B_1 jusqu'à arriver à exciter le spin, mais problème : long et peu sensible

3 Appareil à impulsion

Dire que $\tau\Delta\nu \propto 1$ donc avec une impulsion, on fait une excitation de toutes les fréquences. Équivalence temps/fréquence via la transformée de Fourier. Parler de l'analogie avec la cloche *Atkins*. Dire que maintenant, on sait que le spectre est en fréquence en abscisse et en volt en ordonnée (mesure via la bobine qui a servi à exciter par induction, donc on mesure des volts) on regarde donc la FID (Free Induction Decay)

○ On a vu une technique spectroscopique, mais en quoi c'est utilisé, pourquoi ?

IV Applications

En pratique, chaque atome voit la moyenne du champ B et de ses voisins, donc constante d'écran *Friebolin p22* On peut donc avoir accès à la structure spatiale de chaque atome et déterminer des structures. En pratique, on utilise le déplacement chimique *Friebolin p24* pour ne plus dépendre de B comme ça tout le monde parle avec la même unité.

Conclusion : Cette technique spectroscopique est maintenant routinière en laboratoire car très puissant pour connaître la structure, maintenant, on peut même faire la structure de protéine, le domaine est en constante évolution, et il y a eu beaucoup de PN, dont un pour l'imagerie récemment, mais on eut l'étendre à la RMN du solide.