Histoire de la RMN : autour de ses premiers acteurs... et après

Publié le 15.09.06 | Par Maurice Goldman

La résonance magnétique nucléaire, ou RMN, fut découverte dans la matière condensée à la fin de 1945 par deux équipes américaines : Purcell, Torrey et Pound à Harvard ; et Bloch, Hansen et Packard à Stanford. Avant de la décrire, il convient d'évoquer ses précédents.

Cet article, paru dans l'Actualité Chimique de mars 2004, est accessible ci-après au format PDF. Il décrit l'évolution de la RMN, de ses débuts aux développements et applications les plus récents.

DOCUMENTS À TÉLÉCHARGER

Histoire_de_la_RMN_Goldman.pdf

Télécharger

Article sur l'histoire de la RMN, rédigé par Maurice Goldman

1. Glossaire

1.1. Angle magique

Angle avec le champ magnétique statique appliqué dont le carré du cosinus est égal à 1/3. Au cours d'une rotation autour d'un axe à l'angle magique, soit des spins dans le référentiel tournant, soit de l'échantillon, la partie indépendante du temps de la partie efficace des interactions dipolaires est nulle.

1.2. Déplacement chimique

Déplacement de la fréquence de résonance d'un spin nucléaire, résultant du champ produit à l'emplacement de ce spin par l'aimantation de son environnement électronique, induite par le champ appliqué extérieur. Il est proportionnel au champ appliqué, mais non forcément aligné avec lui dans les solides, et dépend des liaisons chimiques, qu'il permet d'identifier par observation du spectre de résonance RMN.

1.3. Diffusion de spin

On distingue la diffusion spatiale, homogénéisation de l'aimantation spatialement inhomogène dans les solides par renversement mutuel des aimantations de spins voisins sous l'effet des interactions entre spins, et la diffusion spectrale qui est un effet de multiples processus de relaxation croisé dans les liquides.

1.4. Doublets de Pake

Ce sont les doublets de résonance observés initialement sur des systèmes de deux spins de protons identiques dans des monocristaux, sous l'effet de leur interaction dipolaire. Leur écart en fréquence dépend de l'angle entre l'axe de la paire et le champ magnétique.

1.5. Echos de spin

Dans un champ magnétique inhomogène, l'aimantation transversale au champ de chaque partie de l'échantillon effectue une précession à une fréquence différente et par interférence destructive des déphasages, le signal total décroit à zéro. Si on applique une impulsion de radiofréquence qui renverse tous les aimantations partielles de 180°, la précession qui s'ensuit dans le même champ inhomogène conduit à une remise en phase de toutes les aimantations, et l'on voit réapparaitre un signal, appelé écho de spin.

1.6. Effet Zeeman

Séparation en énergie de niveaux quantiques de spins, nucléaires dans le cas présent, sous l'effet d'un champ magnétique, et proportionnelle à la valeur de ce champ. Initialement découvert par Zeeman (1896) par ses conséquences en spectroscopie atomique optique.

1.7. Fréquence de Larmor

Fréquence de précession de moments magnétiques classiques autour d'un champ magnétique, proportionnelle à sa valeur, en vertu d'un théorème d'électrodynamique classique de Larmor. Elle est synonyme de fréquence de résonance magnétique, cas particulier de la fréquence associée au phénomène de résonance, beaucoup plus général. Le traitement quantique conduit à un résultat identique.

1.8. Hamiltonien

Grandeur physique caractérisant les interactions auxquelles est soumis un système physique. En mécanique quantique, c'est un opérateur déterminant l'évolution temporelle de ce système. Sa valeur moyenne est égale à l'énergie du système.

1.9. Interaction dipolaire

Interaction magnétique entre une paire d'aimants nucléaires. Ces aimants ont la propriété mathématique de dipôles, et sont appelés dipôles magnétiques. En mécanique quantique, ce sont des opérateurs proportionnels au spin. Dans les solides et en champ magnétique élevé, seule une partie d'entre elle influence la résonance, celle qui est indépendante du temps lors d'une rotation autour de la direction du champ. On l'appelle interaction dipolaire efficace, ou tronquée, ou encore séculaire. Dans un liquide, où l'orientation des molécules varie au cours du temps, sa valeur moyenne est nulle.

1.10. Interaction indirecte

Interaction entre spins nucléaires voisins, résultat indirect de l'interaction de chacun d'eux avec le nuage électronique environnant. Elle est indépendante de la valeur du champ appliqué, mais dépend de la liaison chimique entre les spins. Elle possède une valeur moyenne non nulle dans les liquides.

1.11. Knight shift

Ce nom, conservé de l'anglais, désigne le déplacement de fréquence de résonance des spins nucléaires dans les solides conducteurs par interaction avec les électrons de conduction, proportionnel à l'aimantation de ces derniers et à la densité de leur

fonction d'onde à l'emplacement des noyaux.

1.12. Moments d'une raie de résonance

Ce sont les valeurs moyennes sur l'ensemble de la raie du produit d'une puissance déterminée de l'écart à la fréquence moyenne de résonance pat l'amplitude du signal en ce point. Les moments successifs sont proportionnels aux dérivées successives à l'origine du signal temporel observé à la suite d'une impulsion de radiofréquence.

1.13. Polarisation

C'est le rapport entre l'aimantation d'un système de spins et l'aimantation maximum qu'il est susceptible d'avoir. On peut l'utiliser, soit comme une grandeur vectorielle lorsque son orientation diffère de celle du champ extérieur, soit comme une grandeur algébrique lorsqu'elle est alignée avec le champ : positive lorsque l'aimantation est dans le sens du champ, et négative lorsqu'elle lui est opposée.

1.14. Polarisation dynamique

Processus conduisant à la production en état de régime d'une polarisation nucléaire différente de sa valeur d'équilibre thermique, souvent beaucoup plus élevée. Il peut consister dans la saturation par irradiation à sa fréquence de résonance de l'aimantation d'une autre espèce de spins, essentiellement électronique dans les liquides ou les solides conducteurs, ou bien dans l'irradiation légèrement hors résonance de spins électroniques dans les solides isolants.

1.15. Précession

C'est en mécanique la rotation d'un vecteur autour d'un axe à angle constant avec celui-ci. Lorsque l'aimantation de spins est rendue non parallèle au champ magnétique, par exemple par une impulsion de radiofréquence, son évolution est une précession autour de la direction du champ, accompagnée d'un amortissement dû à la relaxation.

1.16. Référentiel tournant

En présence de la précession de spins, si au lieu de considérer ses composantes sur des axes fixes on les remplace par leur projection sur des axes tournant autour du champ, celles-ci auront une évolution apparente modifiée. Il en sera de même pour celle résultant de l'interaction avec un champ de radiofréquence, des déplacements chimiques et des interactions dipolaires ou indirectes. On peut rendre compte de cette évolution apparente en utilisant des interactions apparentes différentes des véritables, appelées interactions effectives dans le référentiel tournant. Ceci peut conduire à une énorme simplification du traitement théorique.

1.17. Relaxation

On en distingue deux.

La relaxation spin-réseau est l'évolution résultant du couplage d'un système de spins avec les variables dynamiques de son environnement, translation ou rotation Brownienne dans les liquides, vibrations dans les solides, variables désignées sous le nom de réseau. Cette évolution du système de spins se produit lorsqu'il est initialement perturbé, et conduit à l'équilibre thermique avec le réseau.

La relaxation spin-spin désigne l'évolution d'une variable caractérisant l'état de spins excités sous l'effet des interactions statiques entres spins. Il s'agit souvent de l'aimantation transversale au champ.

1.18. Relaxation croisée

Evolution couplée des aimantations longitudinales de spins de fréquence de résonance différentes, sous l'effet de la modulation

de leurs interactions par les mouvements dus au réseau.

1.19. Résonance quadripolaire

C'est une résonance entre niveaux de spin séparés en énergie par interaction avec un gradient de champ électrique, induite par interaction magnétique avec un champ de radiofréquence. La forme mathématique de l'interaction avec le champ électrique est celle produite par un quadripôle. Les gradients de champ électriques nécessaires sont trop élevés pour être produits artificiellement, et résultent de la distribution de charges électriques entourant le noyau, dans un solide.

1.20. Spectroscopie multidimensionnelle

Il s'agit de dimensions de fréquence. La première en date et la plus fréquente est la spectroscopie à deux dimensions. Elle est obtenue en excitant un système de spins, le laissant évoluer en aveugle pendant un premier temps, puis après une nouvelle excitation en observant son signal en fonction d'un second temps. La séquence est répétée avec des premiers temps d'évolution variables. Le spectre est obtenu par une double transformée de Fourier par rapport à ces deux temps.

1.21. Température de spin

Concept lié au quasi-équilibre d'un système de spins dans un solide, soumis à un spectre quasi-continu de niveaux d'énergie, dans le référentiel du laboratoire ou dans le référentiel tournant. Ce quasi-équilibre, résultant d'une relaxation spin-spin, correspond a une distribution de populations parmi les niveaux d'énergie conforme à une distribution de Boltzmann, correspondant à une maximisation de l'entropie à énergie constante, et caractérisée par une température. Cette température peut être différente de celle du réseau, et relaxer vers la température de celle-ci. Ce concept n'a de sens que si le temps d'évolution interne est beaucoup plus court que le temps de relaxation spin-réseau. En conséquence du fait que le spectre d'énergie possède une borne supérieure aussi bien qu'inférieure, la température peut être absolue négative aussi bien que positive.

CRÉDITS

AUTEUR(S)/AUTRICE(S)

Maurice Goldman

Directeur de recherche honoraire au Commissariat à l'énergie atomique (CEA), membre de l'Académie des Sciences.

MISE EN LIGNE

Hagop Demirdjian

Docteur en chimie théorique, ancien élève de l'École Normale Supérieure Lyon, responsable éditorial du site CultureSciences-Chimie de 2004 à 2008.

PARTENAIRE(S)

Cet article est issu du numéro de mars 2004 de l'Actualité Chimique.

L'Actualité Chimique