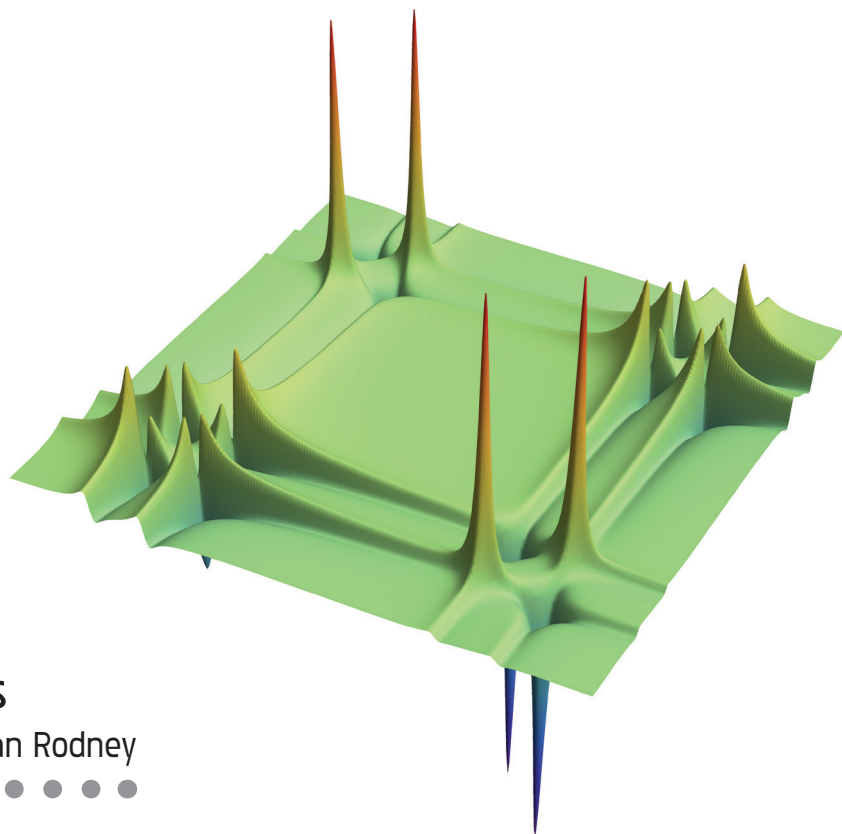




ENSEIGNEMENT SUP CHIMIE



P.J. Hore

J.A. Jones

S. Wimperis

Traduction : Alan Rodney

# RMN : LA BOÎTE À OUTILS

## COMMENT FONCTIONNENT LES SÉQUENCES D'IMPULSION ?

Original English  
language edition by

**OXFORD**  
UNIVERSITY PRESS

edp sciences





# RMN : la boîte à outils

Comment fonctionnent  
les séquences d'impulsion ?

DEUXIÈME ÉDITION

P.J. Hore

J.A. Jones

S. Wimperis

Traduction : Alan Rodney

Original English  
language edition by

**OXFORD**  
UNIVERSITY PRESS

**edp sciences**

“NMR: The Toolkit”, 2nd Edition, was originally published in English in 2015. This translation is published by arrangement with Oxford University Press. EDP Sciences is solely responsible for this translation from the original work and Oxford University Press shall have no liability for any errors, omissions or inaccuracies or ambiguities in such translation or for any losses caused by reliance thereon.

© P.J. Hore, J.A. Jones, S. Wimperis, 2015.  
Les auteurs ont fait valoir leurs droits moraux.

Imprimé en France

ISBN (papier) : 978-2-7598-2122-8 - ISBN (ebook) : 978-2-7598-2425-0

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés, réservés pour tous pays. La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (alinéa 1<sup>er</sup> de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du code pénal.

© EDP Sciences 2019

# Préface à la première édition anglaise

---

On relève fréquemment une utilisation des qualificatifs « perturbant » et « énigmatique » dans des analyses critiques de livres portant sur la résonance magnétique nucléaire (RMN). En fait, ces termes ne visent pas tant les textes eux-mêmes, mais surtout la vaste et étonnante panoplie – qui ne cesse de s'étendre – de techniques, d'applications, de séquences d'impulsions, de jargon et, bien entendu, d'acronymes qui caractérisent la spectroscopie RMN moderne. Pour bien comprendre et utiliser intelligemment la RMN de nos jours, il ne suffit plus d'être habiles dans l'interprétation des déplacements chimiques, de couplages scalaires et de schémas appelés multiplets. Il faut aussi être à l'aise dans deux, trois, voire quatre dimensions, détendus quand il s'agit de conduire des expériences sur les systèmes de spin hétéronucléaires, excités par une cohérence quantique multiple et en phase quand on utilise des impulsions radiofréquences qui ressemblent à une partition d'une sonate de Beethoven. Ce livre tente d'expliquer comment certaines de ces expériences se déroulent.

Oxford et Exeter P.J. H.,  
Mars 2000 J.A. J.,  
S. W.

# Préface à la seconde édition anglaise

---

Nous avons dû résister, pendant la rédaction de cette seconde édition de la *Boîte à outils*, à la forte tentation d'élargir son contenu, ou d'en approfondir certains points, ou encore d'en changer l'orientation. Nous nous sommes plutôt évertués à corriger autant d'erreurs et d'inexactitudes que possible et avons réorganisé certaines sections qui nous paraissaient moins que satisfaisantes. Si vous, les lecteurs, vous apercevez des erreurs ou des passages mal formulés, nous vous invitons à nous en faire part.

Les changements apportés à la Partie A sont, somme toute, mineurs. Le chapitre 1 comporte un rappel sur les niveaux d'énergie de spin et sur leur rapport aux spectres ; le chapitre 2 inclut une brève discussion des transformées de Fourier hypercomplexes et une nouvelle section qui traite du découplage hétéronucléaire et le traitement appelé « opérateur de produit » des échos de spin du chapitre 3 a été redistribué. La section sur la RMN à trois dimensions du chapitre 5 a été élargie et le chapitre 6 contient maintenant une discussion des cycles de phase emboîtés.

La Partie B a subi un peu plus de modifications, dans la mesure où des logiciels mathématiques devenus facilement accessibles nous ont permis d'aborder des problèmes un peu plus complexes. Nous avons inséré une nouvelle section sur les impulsions hors résonance dans le chapitre 8, tandis que le chapitre 9 a aussi une nouvelle section sur l'utilisation de propagateurs et du concept de l'hamiltonienne moyenne pour éclairer des problèmes d'échos de spin. Le traitement de spins équivalents – et, partant, du protocole TOCSY – a été déplacé du chapitre 9 vers le chapitre 10 afin de suivre plutôt que de précéder la discussion des couplages forts. Le calcul que nous donnions de la décroissance d'induction libre pour un système bi-spin fortement couplé au chapitre 10 a été remanié et nous avons ajouté un court extrait du code *Mathematica* pour montrer à quel point il est devenu facile d'effectuer de tels calculs sur ordinateur. Pour finir, les Annexes – qui auparavant étaient parsemées sur plusieurs chapitres – ont été regroupées à la fin de l'ouvrage, et nous en avons ajouté quelques-unes.

À la fin de chaque chapitre, le lecteur trouvera des exercices. Nous espérons qu'ils vous aideront à valider et à approfondir votre compréhension du contenu du livre. Des solutions *in extenso* sont données, en ligne à [www.oxfordtextbooks.co.uk/orc/hore2e/](http://www.oxfordtextbooks.co.uk/orc/hore2e/). Chaque chapitre comporte un résumé. Il y a un tableau d'expériences et un listing de logiciels utiles à la fin de cet ouvrage.

Nous sommes reconnaissants à Andy Baldwin et à Tim Claridge, et surtout à Geoffrey Bodenhausen et Philip Kuchel, qui nous ont

prodigué d'utiles commentaires sur le contenu de la première édition et de sages suggestions pour l'améliorer. Nous exprimons notre gratitude à d'autres lecteurs qui nous ont fait parvenir des commentaires et/ou des corrections ces 14 dernières années.

Oxford et Glasgow P.J. H.

Octobre 2014 J.A. J.

S. W.





# Préambule

---

Qu'est donc ce texte ? Encore un livre sur la RMN ? « Oui » et « non ». Il en existe de nombreux et d'excellents sur la RMN, rédigés soit par des néophytes, soit par des experts ; notre espoir est que celui-ci sera un peu différent. Il a été conçu pour donner un court descriptif qui permette d'aborder et de comprendre la conduite d'expériences modernes en RMN, principalement pour ceux qui utilisent un spectromètre RMN (ou pourraient être amenés à en utiliser un) et qui se demandent pourquoi les spectres ont telle ou telle allure. Nous parlerons peu des aspects pratiques, et ne discuterons pas des applications, car les deux sujets sont amplement documentés par ailleurs. Nous espérons fournir – d'une manière accessible et relativement informelle – les outils conceptuels et théoriques nécessaires pour comprendre quelques-unes des techniques, multi-impulsionnelle, multi-nucléaire, multi-dimensionnelle, mises en œuvre par les chimistes et les biochimistes afin de sonder les structures et la dynamique de molécules placées en milieu liquide. Nous n'essayerons donc pas d'être exhaustifs.

Dans cette optique, il s'agit ici de deux livres (Partie A et Partie B) qui n'en font qu'un en réalité, couvrant à peu près les mêmes domaines, mais de manière distincte. En principe, le lecteur peut aborder les deux Parties indépendamment l'une de l'autre, même si, sans doute, il serait plus simple de commencer au 1<sup>er</sup> chapitre de la Partie A (chapitres 1 à 6), qui aborde d'abord le *modèle vectoriel*, qui fournit une description graphique d'expériences RMN simples puis aborde le formalisme plus puissant de *l'expansion d'opérateurs de produits* qui permet d'appréhender les mécanismes qui sous-tendent de nombreuses séquences d'impulsions complexes et qui prédisent les spectres qui vont apparaître à l'affichage. Dans la mesure où nous aurons abordé certaines techniques assez sophistiquées vers la fin de la Partie A, nous reprendrons notre exposé des éléments de base dans la Partie B (chapitres 7 à 10) qui démontrent à quel point la seule mécanique quantique peut faciliter la compréhension des techniques de RMN à un niveau plus fondamental. Entre autres, la Partie B essaie de montrer la réalité des opérateurs de produits et de justifier quelques-uns des résultats et des idées que nous avons présentés aux lecteurs comme un acte de foi dans la Partie A. Elle montre aussi comment aborder des cas qui se trouvent hors de la portée de la technique des opérateurs de produits.

Nous allons présupposer que nos lecteurs sont assez familiers avec les interactions fondamentales qui régissent l'allure des spectres simples d'échantillons placés en milieux liquides, c'est-à-dire les déplacements chimiques et les couplages scalaires. Si vous avez besoin de rafraîchir vos connaissances, nous recommandons les chapitres 1-3 du livre intitulé *Nuclear Magnetic Resonance* (Oxford University Press) par P.J. Hore [également disponible chez EDP Sciences, traduit en français]. Le

chapitre 6 du premier livre recouvre le contenu du 1<sup>er</sup> chapitre de cette *Boîte à outils* et pourrait se révéler utile, si vous jugez que notre présentation du modèle vectoriel est trop dense ou si vous aimeriez avoir une autre introduction à la RMN bidimensionnelle. Les deux ouvrages se conforment maintenant à la convention admise pour les signes des fréquences de Larmor et pour les rotations produites par des impulsions radiofréquences.

Bien que notre approche soit mathématique, par nécessité, nous avons essayé de garder les démonstrations aussi simples que possible, tout en maintenant un niveau raisonnable de précision. Les lecteurs trouveront en marge de brefs rappels d'éléments d'algèbre et les plus habiles d'entre vous, mathématiquement parlant, pourrez vous en passer si vous le souhaitez. Nous avons placé en annexes des segments et exposés qui auraient perturbé une lecture continue du texte.

# Table des matières

---

Préface à la première édition anglaise	v
Préface à la seconde édition anglaise	vi
Préambule	ix
Table des matières	xi

## PARTIE A. **Opérateurs de produits**

---

<b>1. Le modèle vectoriel</b>	<b>3</b>
1.1. Introduction	3
1.2. Magnétisation nette	3
1.3. Le cadre rotationnel	4
1.4. La nutation	5
1.5. La précession libre	6
1.6. Les temps de relaxation, $T_1$ et $T_2$	8
1.7. Échos de spin	8
1.8. Résumé	10
1.9. Exercices	11
<b>2. Les transformées de Fourier en RMN</b>	<b>13</b>
2.1. Introduction	13
2.2. Détection du signal RMN	13
2.3. La RMN bidimensionnelle	16
2.4. Spectres bidimensionnels en phases pures	18
2.5. Découplage	19
2.6. Résumé	20
2.7. Exercices	21
<b>3. Les opérateurs de produit I</b>	<b>23</b>
3.1. Introduction	23
3.2. Les opérateurs de produit pour un spin isolé	23
3.3. Les opérateurs de produits pour deux spins couplés	26
3.4. Les échos de spin	28
3.5. Résumé	30
3.6. Exercices	30
<b>4. Opérateurs de produits II</b>	<b>33</b>
4.1. Introduction	33
4.2. INEPT	33

4.3.	La cohérence multi-quantique	35
4.4.	Systèmes multi-spin	38
4.5.	DEPT 39	
4.6.	Résumé	41
4.7.	Exercices	42
<b>5.</b>	<b>La RMN bidimensionnelle</b>	<b>43</b>
5.1.	Introduction	43
5.2.	COSY	43
5.3.	DQF-COSY	45
5.4.	NOESY	47
5.5.	TOCSY	49
5.6.	HMQC	50
5.7.	HSQC	52
5.8.	La RMN tridimensionnelle	53
5.9.	Résumé	55
5.10.	Exercices	55
<b>6.</b>	<b>Cyclage de phase <i>versus</i> gradients de champ pulsés</b>	<b>57</b>
6.1.	Introduction	57
6.2.	Chemins de transfert de cohérence	57
6.3.	Cyclage de phase	59
6.4.	Les gradients de champs pulsés	62
6.5.	Résumé	64
6.6.	Exercices	64
<b>PARTIE B. Mécanique quantique</b>		
.....		
<b>7.</b>	<b>Mécanique quantique</b>	<b>69</b>
7.1.	Introduction	69
7.2.	Les vecteurs ket et bra	69
7.3.	Opérateurs	70
7.4.	Le moment cinétique	71
7.5.	La précession libre	73
7.6.	Les impulsions radiofréquences	75
7.7.	Exponentielles de matrices et d'opérateurs	75
7.8.	Résumé	77
7.9.	Exercices	77

<b>8. Matrices de densité</b>	79
8.1. Introduction	79
8.2. L'opérateur de densité	79
8.3. Résolution de l'équation de Liouville-von Neumann	81
8.4. Des moyennes d'ensemble	82
8.5. Applications en RMN	84
8.6. Lien avec les opérateurs de produits	86
8.7. Résumé	88
8.8. Exercices	88
<b>9. Couplages faibles</b>	91
9.1. Introduction	91
9.2. Opérateurs de densité pour des systèmes à deux spins	91
9.3. Couplage scalaire (ou « $J$ »)	93
9.4. Couplage faible : une approche « brutale »	94
9.5. Couplage faible : une approche plus astucieuse	96
9.6. Échos de spin	97
9.7. Évolution de cohérences multi-quantiques	99
9.8. Résumé	100
9.9. Exercices	100
<b>10. Couplages forts et équivalences</b>	103
10.1. Introduction	103
10.2. La décroissance d'induction libre	103
10.3. Échos de spin	106
10.4. Spins équivalents	108
10.5. TOCSY	109
10.6. Résumé	111
10.7. Exercices	111
Annexes	113
Annexe A. NOE, relaxation transversale et les équations de Solomon	113
Annexe B. Matrices et vecteurs	114
Annexe C. Les opérateurs	117
Annexe D. Les exponentielles de matrice	119
Annexe E. L'exponentielle matricielle d' $\hat{I}_x$	121
Annexe F. Le cadre rotationnel	122
Annexe G. Descriptions d'opérateurs d'états purs	125
Annexe H. Les impulsions hors résonance, sélectrices de fréquences	126

Annexe I. Les produits directs	127
Annexe J. États purs pour des systèmes à double spin	129
Annexe K. Quelques propriétés de matrices commutatrices	129
Annexe L. Liens de commutation dans des systèmes à double spin	130
Bibliographie	133
Tableau des expériences	135

Partie A

---

## **Opérateurs de produits**

---







---

# Le modèle vectoriel

---

## 1.1. Introduction

Le modèle vectoriel, comme on l'appelle en spectroscopie RMN, est une arme redoutable pour tout spectroscopiste professionnel, car il permet d'obtenir une forme d'image non mathématique, à la fois intuitive et simple, dont tout cerveau, en définitive, a besoin. Tout en fournissant une excellente façon de comprendre des expériences en RMN menées sur des noyaux *isolés* à spin- $\frac{1}{2}$ , le modèle vectoriel n'offre qu'un degré limité d'applicabilité quand il s'agit d'analyser des spins interagissants ou « couplés » et ne peut servir d'aucune manière à comprendre le fonctionnement profond de nombreuses expériences importantes en RMN. Néanmoins, le modèle se révèle essentiel et sert de base pour un formalisme bien plus puissant et adaptable, appelé la *description par opérateurs de produits (DOP)*, sur lequel nous reviendrons au cours des chapitres 3-5. Nous prenons pour acquis que le lecteur a des connaissances élémentaires en RMN et avec le modèle vectoriel, que nous allons revoir à présent.

## 1.2. Magnétisation nette

La mécanique quantique élémentaire nous apprend qu'un noyau atomique avec un nombre de spin quantique  $I$  placé dans un champ magnétique  $\mathbf{B}_0$  possède  $2I + 1$  niveaux d'énergie non dégénérés, que l'on identifie par leur *nombre magnétique quantique*  $m$  qui va en diminuant de  $I$  à  $-I$  par palier de valeur 1 (unité). En ne tenant pas compte du *déplacement chimique* – sur lequel nous reviendrons à la section 1.5 plus loin – de même, en négligeant le *couplage scalaire* ( $-J$ ), qui interviennent pour les systèmes possédant plus d'un spin, les énergies de ces différents niveaux s'expriment ainsi :

$$E(m) = -\hbar B_0 m = \hbar \omega_0 m \quad (1.1)$$

où  $\omega_0 = -\gamma B_0$ , c'est-à-dire, la *fréquence de Larmor*, qui dépend de l'intensité du champ magnétique et de la valeur de  $\gamma$ , le *rapport gyromagnétique*, propriété intrinsèque du nucléide. On notera que  $\omega_0$  est une fréquence *angulaire*, mesurée en radians par seconde, laquelle doit être divisée par  $2\pi$  pour obtenir une fréquence dite conventionnelle,  $\nu_0 = \omega_0/2\pi$ , mesurée en hertz (Hz). Des transitions peuvent avoir lieu

Le lecteur trouvera une analyse plus détaillée de ces sujets élémentaires dans *Nuclear Magnetic Resonance*, Hore (2015).

Un noyau avec spin- $\frac{1}{2}$  est un noyau avec le nombre quantique  $I = \frac{1}{2}$  ; voir section 1.2.

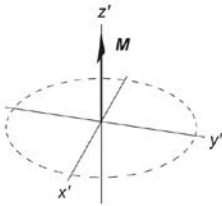
Le nombre quantique de spin  $I$  peut être un entier ou un demi-entier, c'est-à-dire avec les valeurs  $I = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}$  en fonction du nucléide analysé.

Par convention on écrira les quantités vectorielles en **gras italique**, car elles possèdent une amplitude et une orientation. On utilise souvent le même symbole mais en *italique maigre* pour donner la longueur du vecteur. Ainsi  $B_0$  désigne l'intensité du champ magnétique  $\mathbf{B}_0$ .

Il est à noter que pour des noyaux ayant une valeur positive de  $\gamma$  (le cas le plus courant), la fréquence de Larmor correspondante est négative. Dans de nombreux cas de figure, on peut l'ignorer et nous allons précisément le faire ici. Pour avoir une analyse plus soignée, voir Levitt, *The Signs of Frequencies and Phases in NMR* (1997).

À partir de maintenant, nous n'allons considérer que les noyaux avec  $I = -\frac{1}{2}$ , connus familièrement sous le vocable « noyaux spin- $\frac{1}{2}$  ». Des exemples notables sont les noyaux de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$  et  $^{31}\text{P}$ .

Le tesla (T) est l'unité SI pour l'intensité d'un champ magnétique (appelé aussi l'induction magnétique) :  $1 \text{ T} = 10^4 \text{ gauss (G)}$ .



**Fig. 1.1** La magnétisation nette  $\mathbf{M}$  dans un cadre de laboratoire en équilibre thermique.

La magnétisation intrinsèque du noyau  $^1\text{H}$  est donnée par  $M = \frac{1}{2}\gamma\hbar$  et  $k_B \approx 1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$  est la constante de Boltzmann.

entre niveaux d'énergie selon la règle de sélection  $\Delta m = \pm 1$ . Les énergies associées à de telles transitions sont égales aux écarts entre niveaux contigus, tous identiques :  $\Delta E = |E(m + 1) - E(m)| = \hbar|\omega_0|$ .

Par exemple, un noyau  $^1\text{H}$  (le proton) possède un nombre de spin quantique  $I = \frac{1}{2}$  et il peut occuper un parmi deux niveaux d'énergie distincts, que l'on désigne souvent par  $\alpha$  ( $m = +\frac{1}{2}$ ) et  $\beta$  ( $m = -\frac{1}{2}$ ), avec une séparation de 400 MHz environ quand l'intensité de  $B_0 = 9,4 \text{ T}$ . L'image classique donnée pour décrire cette situation veut que le moment magnétique nucléaire effectue une précession dans le champ magnétique  $\mathbf{B}_0$  à la fréquence de Larmor avec son axe de précession aligné, soit en parallèle basse (énergie) ou anti-parallèle (haute énergie), à l'orientation du champ  $\mathbf{B}_0$ . Pour un échantillon macroscopique en équilibre thermique, on trouvera un très léger excédent de spins au niveau d'énergie basse, et il en résulte une magnétisation nette  $\mathbf{M}$  de l'échantillon ; ce champ M est stationnaire et aligné parallèle à  $\mathbf{B}_0$  (figure 1.1). L'orientation du champ  $\mathbf{B}_0$  définit l'axe  $z'$  d'un système aux coordonnées  $x', y', z'$  que l'on appelle *le cadre de laboratoire* ; les axes  $x'$  et  $y'$  axes sont (arbitrairement) fixes dans l'espace. (Les raisons pour les indices « prime » sur  $x', y'$  et  $z'$  seront clarifiées bientôt.)

L'intensité de cette magnétisation nette dépend de la magnétisation intrinsèque du spin nucléaire et de la distribution des spins entre niveaux d'énergie  $m = \pm\frac{1}{2}$  que l'on calcule en se servant de la distribution Boltzmann. Puisque l'écart d'énergie est faible, comparé au niveau  $k_B T$  à la température ambiante, il est raisonnable d'avoir recours à une approximation dite de « haute température » pour estimer le degré de polarisation.

$$\frac{\Delta n_{\text{eq}}}{n_{\text{total}}} = \frac{n_{\text{bas}} - n_{\text{haut}}}{n_{\text{bas}} + n_{\text{haut}}} \approx \frac{\Delta E}{2k_B T} \tag{1.2}$$

qui débouche sur une valeur d'environ  $3,2 \times 10^{-5}$  pour  $^1\text{H}$  à 9,4 T et à 298 K.

### 1.3. Le cadre rotationnel

La magnétisation nette peut quitter sa position d'équilibre sous les effets d'une impulsion, c'est-à-dire un champ magnétique oscillant qui est activé pendant un court laps de temps, disons aligné avec l'axe  $x'$  du cadre de laboratoire. Étant donné que les fréquences de ces champs oscillants sont généralement de l'ordre de plusieurs centaines de mégahertz, on les appelle des *champs de radiofréquences (rf)* et des *impulsions radiofréquences*. L'opérateur choisit une fréquence proche de la fréquence de Larmor  $\omega_0$ , appelée aussi la *fréquence de résonance* des spins analysés. L'effet d'une impulsion de résonance dans le voisinage est de dévier le vecteur  $\mathbf{M}$  de l'axe  $z'$ . Mais dès que ce mouvement est amorcé,  $\mathbf{M}$  va immédiatement entamer une précession autour de l'axe (c'est-à-dire  $\mathbf{B}_0$ ) à la fréquence de Larmor. Il s'avère difficile de visualiser ces mouvements superposés en raison de leur dépendance rapide et complexe sur le facteur temps.

Une simplification de ce problème revient à considérer le champ radiofréquences – qui oscille linéairement – comme la somme de deux champs tournant en sens inverse, l'un par rapport à l'autre, avec des fréquences angulaires  $\omega_{rf}$  et  $-\omega_{rf}$ . On ne retiendra que la composante qui tourne dans le même sens que la fréquence de Larmor ( $\omega_{rf}$ ) ; l'autre ( $-\omega_{rf}$ ) est largement hors résonance et n'a que peu d'effet sur les spins. Si maintenant nous considérons l'expérience RMN sous l'angle d'un *cadre rotationnel*, tournant autour de l'axe  $z'$  avec une fréquence angulaire  $\omega_{rf}$ , le champ radiofréquences tournant paraîtra comme stationnaire. Ainsi, dans le cadre rotationnel, on peut voir l'impulsion simplement comme une application temporaire d'un champ magnétique statique  $\mathbf{B}_1$ , orthogonal à  $\mathbf{B}_0$ . L'autre conséquence quand on adopte le cadre rotationnel est que le champ statique est remplacé par un *champ déplacé*  $\Delta\mathbf{B}_0$  le long de l'axe  $z'$  (cf. section 1.5). Dans de nombreuses situations, le champ radiofréquences  $\mathbf{B}_1$ , quand il est activé, est suffisamment intense pour que  $\Delta\mathbf{B}_0$  puisse être ignoré. Les axes du cadre rotationnel sont étiquetés  $x$ ,  $y$  et  $z$ , les deux dernières lettres correspondant à l'axe  $z'$  du cadre de laboratoire.

## 1.4. La nutation

Dans le cadre rotationnel, l'effet d'une impulsion radiofréquences se fait sentir très simplement : une fois l'impulsion activée, la magnétisation nette « voit » un champ magnétique  $\mathbf{B}_1$  apparemment statique qui effectue une précession (également appelée « *nutation* ») autour de son axe jusqu'au moment où elle est désactivée (figure 1.2).

Il convient de noter que, contrairement à ce qui est dit dans certains textes élémentaires, les axes et le sens de la précession ont été définis tels qu'une impulsion autour de l'axe  $+x$  dévie  $\mathbf{M}$ , au départ, vers l'axe  $-y$ . La fréquence angulaire de la précession est donnée par  $\omega_1 = -\gamma B_1$ . L'angle  $\beta$  de la précession est obtenu par  $\beta = \omega_1 t_p$ , où  $t_p$  est la *durée* (ou *longueur*) de l'impulsion. Le temps peut être choisi de sorte que l'angle d'inversion  $\beta$  vaut soit  $\pi/2$  (une impulsion à  $90^\circ$ ) si on cherche une excitation maximale de la magnétisation transversale, soit  $\pi$  (une impulsion à  $180^\circ$ ), ce qui inverse l'équilibre de la magnétisation (figure 1.3).

La plupart des spectromètres modernes peuvent créer des impulsions autour de n'importe quel axe dans le plan  $xy$  du cadre rotationnel. Ceci dit, pour de nombreuses expériences, on se sert uniquement d'impulsions autour des axes  $+x$ ,  $+y$ ,  $-x$  et  $-y$ . Dans la pratique, pour obtenir ce décalage de l'orientation de l'axe de l'impulsion par rapport au cadre rotationnel, on modifie la *phase* du champ radiofréquences dans le cadre du laboratoire sans que cela nécessite un quelconque ajustement physique de la bobine qui génère les radiofréquences. Nous devons garder à l'esprit que le terme « phase » n'est pas absolu. Quand nous parlons de la phase d'une impulsion, nous désignons, en fait, la phase

La composante du signal qui se trouve à  $-\omega_{rf}$  produit un petit changement (que l'on choisit d'ignorer le plus souvent) de la fréquence de résonance, appelé le *déplacement Bloch-Siegert*.

Puisque le cadre rotationnel tourne en même temps que le spin, la fréquence de précession apparente est réduite. Par conséquent, partant de l'Éq. 1.1, le champ apparent doit lui aussi être réduit. C'est un raisonnement qui est justifié à l'Annexe F.

Des processus équivalents ont lieu dans d'autres formats de spectroscopie cohérente RMN et la précession de spin illustre un processus de mécanique quantique générale appelé « *oscillations de Rabi* » qui est décrit par Jones et Jaksch dans leur *Quantum Information, Computation and Communication* (2012).

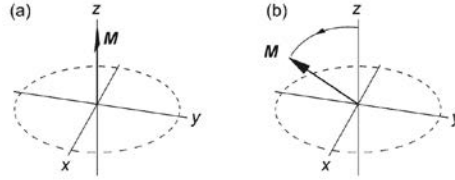
Nous allons supposer, ici comme ailleurs dans ce livre, que l'impulsion de radiofréquences est exactement alignée avec la transition entre niveaux d'énergie. On reviendra brièvement sur la question des impulsions non alignées au chapitre 8.

Peu importe, en fait, quelle convention de signes est adoptée, à condition que l'expérimentateur soit consistant dans son choix. Ce sont précisément des conventions différentes qui expliquent qu'il y ait parfois des différences mineures entre nos équations et figures et celles d'autres textes.

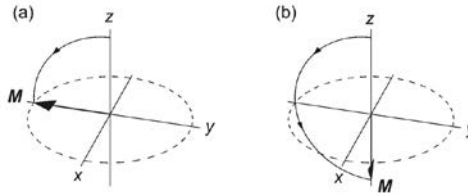
Comme nous l'avons observé plus haut, dans le cas d'un noyau ayant une valeur positive de  $\gamma$ , la fréquence de précession  $\omega_1$  doit en fait être négative. Le lecteur intéressé peut consulter Levitt (1997) pour de plus amples explications de ce problème qui peut être abordé de plusieurs façons. Nous avons simplement choisi de faire l'impasse.

De telles impulsions sont désignées par leur angle de précession et par leur axe d'orientation. Par exemple, une impulsion notée  $90_x$  génère une précession de  $90^\circ$  autour de l'axe  $x$  dans un cadre rotationnel.

d'un champ de radiofréquences relative à une autre phase prise comme référence, par exemple, celle du détecteur (cf. chapitre 2).



**Fig. 1.2** L'effet d'une impulsion radiofréquences. (a) Avant l'envoi de l'impulsion,  $M$  est orienté le long de l'axe  $z$  du cadre rotationnel. (b) Pendant l'impulsion,  $M$  entame une précession autour du champ  $B_1$ , qui, lui, est aligné avec l'axe  $x$ .



**Fig. 1.3** La magnétisation nette,  $M$ , (a) après l'envoi d'une impulsion à  $90^\circ$  et (b) après une impulsion à  $180^\circ$ , les deux orientées le long de l'axe  $x$  dans le cadre rotationnel.

## 1.5. La précession libre

Si le spectre RMN ne comprend qu'un seul pic, par exemple le spectre  $^1H$  de l'eau, l'expérimentateur peut régler la fréquence de l'émetteur exactement sur celle de la fréquence de Larmor,  $\omega_{rf} = \omega_0$ . Une impulsion à  $90_x$  fait tourner la magnétisation nette  $M$  en direction de l'axe  $-y$  mais elle n'entame pas alors de précession autour de l'axe  $z$ . La raison en est que la transformation depuis le cadre de laboratoire vers le cadre rotationnel élimine le champ magnétique statique  $B_0$ . Le champ décalé  $\Delta B_0$ , le long de l'axe, est :

$$\Delta B_0 = B_0 + \omega_{rf}/\gamma = -(\omega_0 - \omega_{rf})/\gamma \tag{1.3}$$

qui disparaît si  $\omega_{rf} = \omega_0$ , c'est-à-dire si la fréquence de l'impulsion est réglée exactement sur celle de la résonance.

La valeur précise de Larmor n'est pas donnée, dans la formule de la section 1.2, mais plutôt par

$$\omega_0 = -\gamma B_0(1 - \sigma) \tag{1.4}$$

où  $\sigma$ , la *constante de blindage* dépend de l'environnement chimique local du noyau analysé. Cela donne des fréquences de résonances différentes pour des noyaux qui se trouvent dans des environnements différents. Comme ces variations de fréquence sont proportionnelles à  $B_0$ , il convient de décrire ces *déplacements chimiques* par des décalages fractionnels par rapport à une fréquence de référence et ils sont

L'origine du champ de déplacements dans un cadre rotationnel est décrite dans l'Annexe F.

# Tableau des expériences

---

<b>Abrégé (acronyme)</b>	<b>Nom en entier</b>	<b>Section</b>
COSY	COrrrelation SpectroscopY	5.2
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer	4.5
DQF-COSY	Double Quantum Filtered COSY	5.3
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Correlation	5.6
HNCA	Hydrogen Nitrogen Carbon $\alpha$ Correlation	5.8
HN(CO)CA	Hydrogen Nitrogen Carbon $\alpha$ Correlation with indirect transfer via Carbonyl Carbon	5.8
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Correlation	5.7
HSQC-NOESY	Heteronuclear Single Quantum Correlation Nuclear Overhauser Effect SpectroscopY	5.8
HSQC-TOCSY	Heteronuclear Single Quantum Correlation Total Correlation SpectroscopY	5.8
INADEQUATE	Incredible Natural Abundance Double QUAntum Transfer Experiment	4.3
INEPT	Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer	4.2
NOESY	Nuclear Overhauser Effect SpectroscopY	5.4
NOESY-HSQC	Nuclear Overhauser Effect SpectroscopY with Heteronuclear Single Quantum Correlation	5.8
ROESY	Rotating frame Overhauser Effect SpectroscopY	5.5
TOCSY	TOTal Correlation SpectroscopY	5.5
TOCSY-HSQC	TOTal Correlation SpectroscopY with Heteronuclear Single Quantum Correlation	5.8

**Peter Hore**

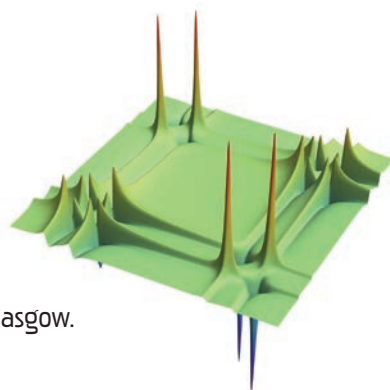
est professeur de chimie de l'université d'Oxford,

**Jonathan Jones**

est chef de l'enseignement du département  
de physique de l'université d'Oxford,

**Stephen Wimperis**

est professeur de résonance magnétique de l'université de Glasgow.



.....

**La collection « Enseignement Sup Chimie » se présente comme une introduction sur des sujets incontournables en chimie. Adaptée aux besoins des étudiants et des chercheurs, le traitement rigoureux, mais accessible, de chaque sujet est idéal pour ceux qui veulent une amorce dans un sujet donné pour les préparer à une étude ou à une recherche plus avancée.**

Cet ouvrage présente un court descriptif permettant d'aborder et de comprendre la conduite d'expériences en Résonance Magnétique Nudéaire (RMN). Il est destiné à tous les utilisateurs de spectromètre RMN qui cherchent à analyser les différentes allures des spectres obtenus. Les aspects pratiques et les applications ne sont pas ici traités.

Ce livre fournit, d'une manière accessible et relativement informelle, les outils conceptuels et théoriques nécessaires pour comprendre quelques-unes des techniques, multi-impulsionnelle, multi-nudéaire, multi-dimensionnelle, mises en œuvre par les chimistes et les biochimistes afin de sonder les structures et la dynamique de molécules placées en milieu liquide.

Bien que l'approche soit mathématique, les auteurs ont proposé des démonstrations aussi simples que possible, tout en maintenant un niveau raisonnable de précision. De brefs rappels d'éléments d'algèbre en marge et des exercices corrigés à la fin de chaque chapitre complètent l'ouvrage.

En complément à cet ouvrage : « La spectroscopie à résonance magnétique nudéaire » par P.J. Hore, EDP Sciences, ISBN : 978-2-7598-2119-8

« ... outil indispensable pour les étudiants en chimie »



ISBN : 978-2-7598-2122-8



9 782759 821228

**edp sciences**  
www.edpsciences.org