

Principes de base

Exercice 1.

Un spectromètre de RMN opère à 500 MHz pour l'observation du proton.

Sachant que $\gamma(^1\text{H}) = 26,75 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$ et que $\gamma(^{113}\text{Cd}) = -5,96 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$, calculer la fréquence d'observation du noyau ^{113}Cd .

La relation qui donne la fréquence de résonance ν en fonction du champ appliqué B_0 et le rapport gyromagnétique γ est

$$\nu = -\frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad \text{et donc} \quad \nu(^{113}\text{Cd}) = \nu(^1\text{H}) \times \frac{\gamma(^{113}\text{Cd})}{\gamma(^1\text{H})} = -111.4 \text{ MHz}$$

Le signe négatif du résultat indique qu'au même champ \vec{B}_0 la précession de Larmor des noyaux ^1H et ^{113}Cd s'effectue dans des sens opposés.

Exercice 2.

Deux noyaux, 1 et 2, ont pour déplacement chimique $\nu_1 = 2.5 \text{ ppm}$ et $\nu_2 = 3.0 \text{ ppm}$. L'intensité de leur couplage scalaire est de 12 Hz.

Sont-ils faiblement ou fortement couplés selon que la fréquence d'observation est 600 MHz ou 60 MHz ?

Le déplacement chimique δ d'un noyau de fréquence de résonance ν défini par rapport à une substance de référence est défini par :

$$\delta = \frac{\nu - \nu^{\text{ref}}}{\nu^{\text{ref}}} \times 10^6 \quad (1)$$

Une différence de déplacement chimique $\Delta\delta$ correspond donc à une différence de fréquence de résonance $\Delta\nu$ telle que

$$\Delta\delta = \delta\nu \times \frac{10^6}{\nu^{\text{ref}}} \quad \text{ou} \quad \Delta\nu = \Delta\delta \times \frac{\nu^{\text{ref}}}{10^6}$$

A 600 MHz, $\Delta\nu = 0,5 \times 600 = 300 \text{ Hz}$. En considérant que $|J| \ll |\Delta\nu|$, le couplage est faible. A 60 MHz, $\Delta\nu = 30 \text{ Hz} = 2.5 J$. Le couplage peut alors être considéré comme fort.

Exercice 3.

Un échantillon est excité par une impulsion de fréquence ν^{RF} .

Quelle est la fréquence et le sens de rotation du référentiel tournant par rapport au référentiel du laboratoire ?

L'intensité du champ magnétique de cette impulsion est de "25 kHz". Que cela signifie-t-il ?

Que vaut B_1^{\max} , l'amplitude maximale du champ magnétique d'excitation (en RMN du ^1H) ?

Combien de temps faut-il pour réaliser une impulsion d'angle de nutation égal à 90° ?

De combien de dB faut-il atténuer la puissance de l'amplificateur d'émission pour ce temps soit doublé ?

Le référentiel tournant tourne autour de l'axe z du référentiel du laboratoire à la fréquence ν^{RF} , dans le sens de la précession de Larmor.

Tant que dure l'impulsion de RF, l'aimantation macroscopique d'un noyau en résonance tourne, dans le cas présent, à une fréquence ν_1 de 25 kHz autour d'un axe horizontal du référentiel tournant. Le champ \vec{B}_1 polarisé linéairement a pour expression dans le référentiel du laboratoire :

$$\vec{B}_1 = B_1^{\max} \cos(2\pi\nu^{\text{RF}}t + \varphi)\vec{i}$$

qui est la somme vectorielle de deux champs tournants en sens opposés aux fréquences $\pm\nu^{\text{RF}}$ et d'intensités égales à $B_1^{\max}/2$. La résolution des équations de Bloch dans le référentiel tournant indique que

$$\nu_1 = \frac{\gamma B_1^{\max}/2}{2\pi}$$

et donc que

$$B_1^{\max} = \frac{4\pi\nu_1}{\gamma} = 1,17 \text{ mT}$$

L'aimantation qui tourne à la fréquence ν_1 pendant l'impulsion fait un tour complet en $1/\nu_1 = 40 \mu\text{s}$ et donc tourne de 90° en $10 \mu\text{s}$.

Pour multiplier ce temps par un facteur f en gardant l'angle de nutation inchangé, il faut diviser ν_1 par f et donc diviser par f l'intensité du courant électrique qui parcourt la bobine RF. Pour ce faire, il faut aussi diviser par f la tension appliquée à la bobine et donc diviser par f^2 la puissance fournie par l'amplificateur qui délivre l'impulsion RF. Cela est équivalent à atténuer cette puissance de

$$\text{atténuation} = 10 \log f^2 = 20 \log f \simeq 6 \text{ dB.}$$

Exercice 4.

On considère une impulsion d'angle de nutation $\pi/2$ radians et durée $100 \mu\text{s}$.

Pour quelle valeur d'offset (exprimée en Hz) un noyau verra-t-il son aimantation tourner d'un angle de 2π ?

Quel est l'intérêt d'un tel calcul ?

Pour cette impulsion de durée $\tau = 100 \mu\text{s}$:

$$2\pi\nu_1\tau = \Omega_1\tau = \pi/2.$$

Un noyau d'offset $\nu_0 = \Omega_0/2\pi$ soumis à la même impulsion voit son aimantation tourner d'un angle

$$\Omega^{\text{eff}}\tau = \sqrt{\Omega_0^2 + \Omega_1^2}\tau = 2\pi$$

On en déduit

$$\Omega_0^2 + \Omega_1^2 = 16\Omega_1^2 \quad \text{et donc} \quad \nu_0 = \sqrt{15}\nu_1 = \frac{\sqrt{15}}{4\tau} \simeq 9,7 \text{ kHz.}$$

A 100 MHz en RMN du ^{13}C , cela représente environ 100 ppm de différence de déplacement chimique entre le centre du spectre et le noyau considéré. Il est ainsi possible d'exciter les

noyaux ^{13}CO sans toucher les $^{13}\text{C}\alpha$ dans les protéines.

Exercice 5.

Quels sont l'angle de rotation et la phase de l'impulsion composite définie par la suite d'impulsions $\pi/2(x)\pi(y)\pi/2(x)$?

Il faut savoir comment les axes X , Y et Z du référentiel tournant sont transformés par l'impulsion composite :

$$\begin{array}{ccccccc} & \pi/2(x) & & \pi(y) & & \pi/2(x) & \\ X & \longrightarrow & X & \longrightarrow & -X & \longrightarrow & -X \\ Y & \longrightarrow & Z & \longrightarrow & -Z & \longrightarrow & Y \\ Z & \longrightarrow & -Y & \longrightarrow & -Y & \longrightarrow & -Z \end{array}$$

L'impulsion composite laisse l'aimantation sur Y invariante et inverse le sens de celle sur X et sur Z . Il s'agit donc d'une impulsion $\pi(y)$.

La règle de transformation utilisée ci-dessus est la suivante :

- Si l'axe de rotation associé à l'impulsion est colinéaire avec l'aimantation, rien ne passe.
- Dans le cas contraire
 - une impulsion d'angle π et de phase quelconque inverse le sens de l'aimantation.
 - une impulsion d'angle $\pi/2$ effectue les transformations suivante :

$$\pi/2(x) : Y \longrightarrow Z \quad Z \longrightarrow -Y \quad \pi/2(y) : X \longrightarrow -Z \quad Z \longrightarrow X$$

Le sens de l'axe final est donné par la règle du tire-bouchon. En prenant le premier cas comme exemple, une rotation d'angle $\pi/2$ et d'axe X correspond à une translation du tire-bouchon dans le sens des X positifs qui amène effectivement l'axe Y sur l'axe Z . Cela n'est vrai que si les axes X , Y et Z , pris dans cet ordre, forment un trièdre d'orientation directe et que si le modèle du tire-bouchon est standard.

Exercice 6.

Une impulsion réelle d'angle $\pi/2$ radians et de durée τ peut être modélisée au premier ordre par une impulsion idéale de même angle suivie d'un délai de durée δ .

Exprimer δ en fonction de τ .

Quel est l'effet de ce délai sur le spectre produit par transformation de Fourier du FID obtenu ?

On considère une impulsion $\pi/2(y)$ d'intensité Ω_1 et de durée τ qui agit sur un noyau d'offset $\Omega_0 \ll \Omega_1$. La pulsation Ω_1 est reliée à la durée de l'impulsion par

$$\Omega_1 \tau = \pi/2$$

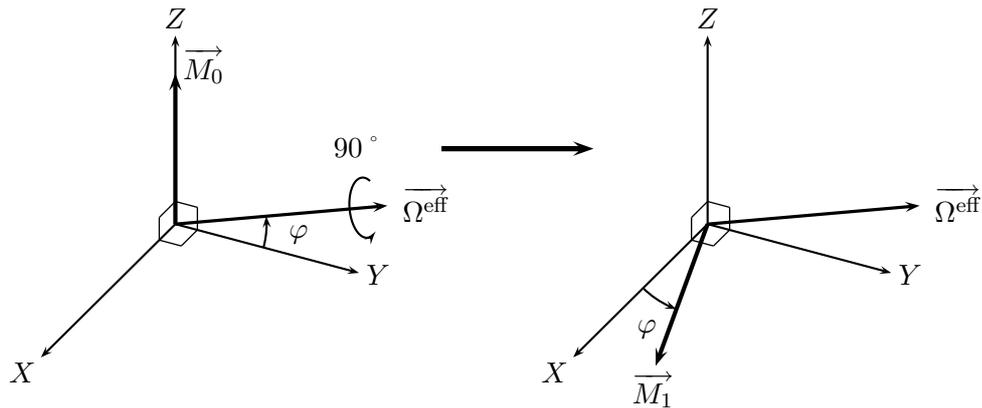
La fréquence angulaire effective Ω^{eff} de rotation de l'aimantation d'équilibre autour de la direction du champ effectif est très proche de Ω_1 et considérée comme égale à Ω_1 au premier ordre :

$$\Omega^{\text{eff}} = \sqrt{\Omega_1^2 + \Omega_0^2} = \Omega_1 \sqrt{1 + \Omega_0^2/\Omega_1^2} \simeq \Omega_1 (1 + \Omega_0^2/2\Omega_1^2)$$

L'axe du champ effectif est très proche de l'axe Y et fait avec dernier un angle φ tel que

$$\tan \varphi = \Omega_0/\Omega_1 \simeq \varphi$$

L'angle entre l'axe de rotation et l'aimantation initiale \vec{M}_0 est $\pi/2 - \varphi$, qui est aussi (approximativement) l'angle entre l'aimantation finale \vec{M}_1 et l'axe Y . Au premier ordre \vec{M}_1 est dans le plan XY et fait un angle φ avec l'axe X .



Une impulsion parfaite $\pi/2(y)$ amène \vec{M}_0 exactement sur l'axe X . Pendant un délai δ , cette aimantation tourne d'un angle $\varphi = \Omega_0 \delta$ dans le plan XY . Ainsi :

$$\delta = \frac{\varphi}{\Omega_0} = \frac{1}{\Omega_1} = \tau \times \frac{2}{\pi}$$

L'angle qui repère la position finale de l'aimantation dans le plan XY dépend linéairement de l'offset Ω_0 lorsque $\Omega_0 \ll \Omega_1$, ce qui est interprétable par l'existence du délai δ "inclus" dans l'impulsion. A ce délai s'ajoute celui qui est inséré entre la fin de l'impulsion et le début de l'acquisition du signal. Le délai global introduit un déphasage de l'aimantation et donc du signal qui dépend de l'offset du noyau étudié. Cela conduit à effectuer une correction de phase dans le spectre qui dépend linéairement du déplacement chimique.

Exercice 7.

L'aimantation d'équilibre d'un échantillon est soumise à l'action d'une impulsion de radiofréquence d'angle de nutation α et de phase φ nulle.

Calculer dans le référentiel tournant les coordonnées du vecteur aimantation juste après l'impulsion.

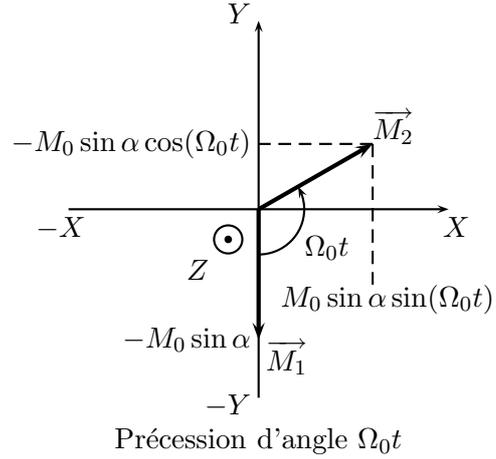
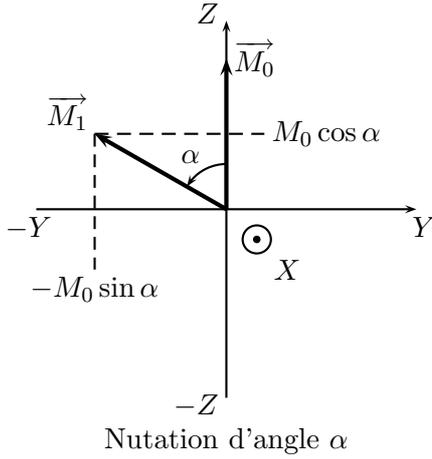
Pour un noyau d'offset Ω_0 (en rad.s^{-1}), que deviennent ces coordonnées après t secondes d'évolution libre ? Les calculs seront effectués soit géométriquement soit à l'aide du formalisme des opérateurs cartésiens.

Donner l'expression du signal de FID $s(t)$ en tenant compte de la relaxation et des inhomogénéités du champ B_0 .

Répondre aux mêmes questions pour une impulsion de phase φ quelconque.

La phase de l'impulsion étant nulle, l'aimantation initiale \vec{M}_0 tourne d'un angle α autour de l'axe X du référentiel tournant, et se dirige vers l'axe $-Y$:

$$\vec{M}_1(0, -M_0 \sin \alpha, M_0 \cos \alpha)$$



Pendant la période de précession, \vec{M}_1 tourne d'un angle $\Omega_0 t$ autour de l'axe Z pour donner \vec{M}_2 . La composante de \vec{M} sur l'axe Z est invariante et celle sur l'axe $-Y$ se dirige vers l'axe X :

$$\vec{M}_2(M_0 \sin \alpha \sin(\Omega_0 t), -M_0 \sin \alpha \cos(\Omega_0 t), M_0 \cos \alpha) \quad (2)$$

S'agissant de l'aimantation macroscopique de noyaux isolés, le formalisme des opérateurs cartésiens fournit un résultat rigoureusement identique. L'état initial du système est

$$\sigma_0 = I_z$$

Pendant l'impulsion de durée τ , d'intensité Ω_1 et de phase nulle, l'hamiltonien \mathcal{H}^{RF} agit sur le système :

$$\mathcal{H}^{\text{RF}} = \Omega_1 I_x \quad \text{avec} \quad \Omega_1 \tau = \alpha.$$

Les opérateurs \mathcal{H}^{RF} et σ_0 ne commutent pas et l'état σ_1 du système après l'impulsion est donné par

$$\sigma_1 = I_z \cos \alpha + \{I_x, I_z\} \sin \alpha = I_z \cos \alpha - I_y \sin \alpha$$

La notation $\{\mathcal{A}, \mathcal{B}\}$ est définie par

$$\{\mathcal{A}, \mathcal{B}\} = \frac{1}{i} [\mathcal{A}, \mathcal{B}]$$

où $[\mathcal{A}, \mathcal{B}] = \mathcal{A}\mathcal{B} - \mathcal{B}\mathcal{A}$ est le commutateur des opérateurs \mathcal{A} et \mathcal{B} . Cette notation évite d'introduire des nombres complexes pendant les calculs d'évolution des systèmes, quand ils sont effectués dans la base des opérateurs cartésiens.

Pendant la période de précession libre

$$\mathcal{H}^{\text{evo}} = \Omega_0 I_z.$$

Puisque $[\mathcal{H}^{\text{evo}}, I_z] = 0$ et $[\mathcal{H}^{\text{evo}}, I_y] \neq 0$, l'état du système évolue pendant le temps t de l'état σ_1 vers l'état σ_2 selon :

$$\begin{aligned} \sigma_2 &= I_z \cos \alpha - \sin \alpha (I_y \cos(\Omega_0 t) + \{I_z, I_y\} \sin(\Omega_0 t)) \\ &= \sin \alpha \sin(\Omega_0 t) I_x - \sin \alpha \cos(\Omega_0 t) I_y + \cos \alpha I_z \end{aligned} \quad (3)$$

La similitude formelle des équations 2 et 3 traduit, pour un ensemble de noyaux isolés, l'équivalence des approches de la dynamique des spins par le modèle vectoriel et par l'opérateur densité.

Le signal de FID $s(t)$ enregistré au cours de l'évolution libre du système est identifié, à un facteur multiplicatif près, avec le nombre complexe $M_x(t) + iM_y(t)$, où l'aimantation est mesurée *dans le référentiel tournant*. Le modèle vectoriel fournit explicitement les valeurs de

M_x et de M_y , alors que ces grandeurs sont respectivement proportionnelles aux coefficients multiplicatifs des opérateurs I_x et I_y . Ainsi

$$\begin{aligned} s(t) &= \sin \alpha \sin(\Omega_0 t) - i \sin \alpha \cos(\Omega_0 t) \\ &= -i \sin \alpha (\cos(\Omega_0 t) + i \sin(\Omega_0 t)) \\ &= -i \sin \alpha \exp(i\Omega_0 t) \end{aligned}$$

Pour tenir compte de la décroissance de l'aimantation transversale sous l'effet conjugué de la relaxation transversale et de l'inhomogénéité du champ B_0 , il faut multiplier l'expression de $s(t)$ précédemment obtenue par e^{-t/T_2^*} :

$$s(t) = -i \sin \alpha \exp(i\Omega_0 t) e^{-t/T_2^*}$$

où T_2^* est le temps de relaxation transversal apparent.

Lorsque la phase de l'impulsion est nulle, l'aimantation transversale fait un angle initial (à $t = 0$) égal à $-\pi/2$ avec l'axe X , ce qui explique la présence du facteur multiplicatif $-i$ dans l'expression de $s(t)$. Si la phase de l'impulsion est augmentée de φ (et donc égale à φ), l'angle entre $\vec{M}(t = 0)$ et l'axe X est augmenté d'autant. Cela n'est vrai que parce que l'aimantation initiale est alignée sur l'axe Z . Le signal est alors multiplié par $\exp(i\varphi)$:

$$\begin{aligned} s(t) &= -i \exp(i\varphi) \exp(i\Omega_0 t) e^{-t/T_2^*} \\ &= e^{i(\varphi - \pi/2)} \exp(i\Omega_0 t) e^{-t/T_2^*} \end{aligned} \quad (4)$$

Du point de vue des opérateurs, faire tourner l'aimantation d'un angle φ autour de l'axe Z est équivalent à appliquer fictivement un opérateur ΩI_z tendant un temps τ tel que $\Omega\tau = \varphi$.

D'une manière générale, le résultat de l'action d'un opérateur $\mathcal{H} = \Omega\mathcal{A}$ pendant le temps τ sur un état \mathcal{B} ne dépend que de \mathcal{B} et du produit $\mathcal{H}\tau = \Omega\tau\mathcal{A}$. Par abus de langage, l'action de \mathcal{H} pendant le temps τ sera par la suite désignée comme l'action de l'opérateur $\mathcal{H}\tau$:

$$\frac{\Omega\mathcal{A}}{\tau} \rightarrow \iff \frac{\Omega\tau\mathcal{A}}{\tau}$$

Ceci se justifie par la relation générale

$$\sigma(\tau) = \exp(-i\mathcal{H}\tau) \sigma(\tau = 0) \exp(+i\mathcal{H}\tau)$$

Ainsi, faire agir successivement sur σ_1 les opérateurs $\Omega_0 t I_z$ et φI_z est équivalent à faire agir l'opérateur $(\Omega_0 t + \varphi) I_z$:

$$\sigma_2 = \sin \alpha \sin(\Omega_0 t + \varphi) I_x - \sin \alpha \cos(\Omega_0 t + \varphi) I_y + \cos \alpha I_z$$

qui conduit à l'expression de $s(t)$ donnée par la relation 4.

Exercice 8.

On considère un système de deux noyaux couplés I et S .

Ecrire l'expression de l'opérateur d'évolution libre de ce système. Tracer l'évolution des états $I_{x,y,z}$ et $2I_{x,y,z}S_{x,y,z}$ sous l'action de cet opérateur pendant un temps t .

Calculer la FID correspondante et le spectre associé, s'il y a lieu.

Justifier la nomenclature usuelle des états.

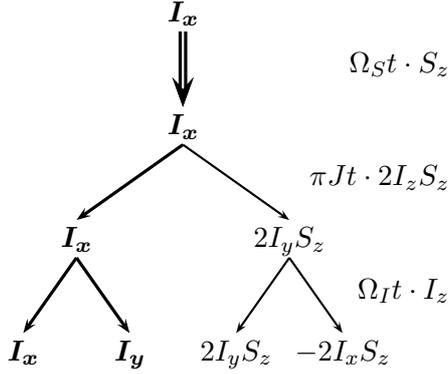
On désignera par Ω_I et Ω_S les offset des noyaux I et S dans leurs référentiels tournants respectifs (qui sont confondus si le système est homonucléaire). La grandeur J désigne l'intensité (en Hz) du couplage scalaire partagé par I et S . L'opérateur d'évolution libre du système s'écrit

$$\mathcal{H}^{\text{evo}} = \Omega_I I_z + \Omega_S S_z + \pi J 2I_z S_z$$

Les trois termes de cet opérateur commutent entre eux et peuvent donc être appliqués successivement à un état initial dans un ordre arbitrairement ou judicieusement choisi.

Les opérateurs I_z , S_z et $2I_zS_z$ sont invariants par action de \mathcal{H} car ils commutent avec chacun de ses termes. Ces trois opérateurs, auxquels il faut adjoindre l'opérateur unité (invariant par toute transformation), décrivent les populations des quatre états de spins associés aux états quantiques définis par $m_s^I = \pm 1/2$ et $m_s^S = \pm 1/2$. Ils ne peuvent pas évoluer sous l'action de \mathcal{H}^{evo} vers de l'aimantation transversale détectable.

L'évolution libre de chacun des états I_x , I_y , $2I_xS_z$ et $2I_yS_z$ conduit à une combinaison linéaire de ces mêmes états. Considérons l'évolution de I_x :



Le calcul est conduit ici graphiquement. Une double flèche indique que l'opérateur d'évolution commute avec l'état auquel il s'applique. Dans le cas contraire, un opérateur $\Omega\mathcal{A}$ qui agit pendant le temps t sur un opérateur \mathcal{B} conduit à la somme de $\cos(\Omega t)\mathcal{B}$ (flèche de gauche) et de $\sin(\Omega t)\{\mathcal{A}, \mathcal{B}\}$ (flèche de droite).

Au cours de l'évolution, I_x varie comme

$$\cos(\pi Jt) \cos(\Omega I t) = \frac{1}{2} (\cos((\Omega_I - \pi J)t) + \cos((\Omega_I + \pi J)t))$$

c'est-à-dire aux pulsations $\pm(\Omega_I \pm \pi J)$ des transitions à ± 1 quanta du noyau I , qui correspondent aux fréquences $\pm(\nu_I \pm J/2)$. Pour cette raison, les états I_x , I_y , $2I_xS_z$ et $2I_yS_z$ sont désignés comme états à ± 1 quanta du noyau I .

Si le temps t est celui de l'acquisition du signal à partir de l'état I_x à $t = 0$, alors

$$\begin{aligned} s_x(t) &= \cos(\pi Jt) \cos(\Omega I t) \\ s_y(t) &= \cos(\pi Jt) \sin(\Omega I t) \\ s(t) &= s_x(t) + i s_y(t) \\ &= \cos(\pi Jt) \exp(i\Omega I t) \\ &= \frac{1}{2} [\exp(+i\pi Jt) + \exp(-i\pi Jt)] \exp(i\Omega I t) \\ &= \frac{1}{2} [\exp(i(\Omega_I + \pi J)t) + \exp(i(\Omega_I - \pi J)t)] \end{aligned}$$

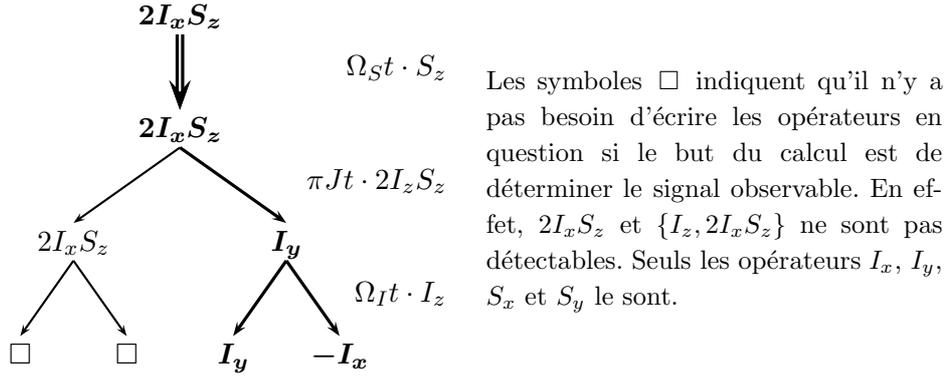
La TF de ce signal fait apparaître un doublet de raies d'intensités relatives $\frac{1}{2}$ aux fréquences $\nu_I \pm J/2$.

L'évolution libre de l'état I_y est qualitativement comparable à celle de I_x , à ceci près que

$$s(t) = \frac{1}{2} i [\exp(i(\Omega_I + \pi J)t) + \exp(i(\Omega_I - \pi J)t)]$$

Le déphasage de $\pi/2$ de l'aimantation initiale de I dans le plan XY se traduit par un déphasage identique dans le signal et dans le spectre obtenu par TF.

L'évolution libre de l'état $2I_xS_z$ est donnée par le graphe suivant :



ce qui conduit au signal mesuré

$$s(t) = i \sin(\pi J t) \exp(i \Omega_I t)$$

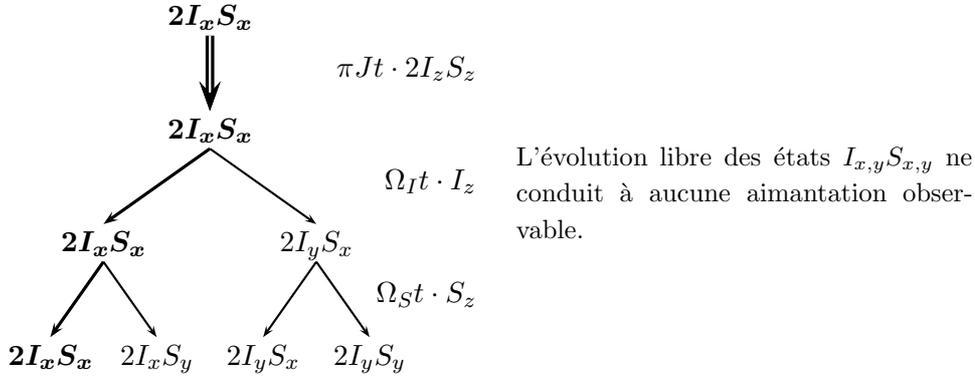
$$= \frac{1}{2} [\exp(i(\Omega_I + \pi J)t) - \exp(i(\Omega_I - \pi J)t)]$$

qui donne après TF un doublet de raies d'intensités relatives $\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$ aux fréquences $\nu_I \pm J/2$. Un tel doublet est dit "antiphase", par opposition à celui issu de l'évolution de I_x qui est "en phase".

L'évolution libre de $2I_y S_z$ est qualitativement comparable à celle de $2I_x S_y$ et conduit au même signal, à un facteur i près :

$$s(t) = -\sin(\pi J t) \exp(i \Omega_I t)$$

L'évolution libre de chacun des états $2I_x S_x$, $2I_y S_x$, $2I_x S_y$ et $2I_y S_y$ conduit à une combinaison linéaire de ces mêmes états. Considérons l'évolution de $2I_x S_x$:



L'état $2I_x S_x$ est modulé au cours de son évolution par le facteur

$$\cos(\Omega_I t) \cos(\Omega_S t) = \frac{1}{2} [\cos((\Omega_I + \Omega_S)t) + \cos((\Omega_I - \Omega_S)t)]$$

qui exprime une variation aux pulsations $\pm(\Omega_I \pm \Omega_S)$, c'est-à-dire aux fréquences des transitions à zéro et double quanta, respectivement égales à $\pm(\nu_I - \nu_S)$ et $\pm(\nu_I + \nu_S)$. Les états $I_{x,y} S_{x,y}$ sont dits "à zéro et double quanta".

Exercice 9.

On considère un système hétéronucléaire de deux noyaux couplés I et S . Tracer les trois séquences d'écho de spin possibles.

Donner dans chaque cas l'expression de l'opérateur d'évolution réduit qui lui est associé et indiquer comment il s'utilise.

La séquence de refocalisation peut concerner le noyau I seul (cas A) ou le noyau S seul (cas B) ou les deux à fois (cas C).

A I : $-\tau-\pi-\tau-$
 S : $-\tau-\tau-$

B I : $-\tau-\tau-$
 S : $-\tau-\pi-\tau-$

C I : $-\tau-\pi-\tau-$
 S : $-\tau-\pi-\tau-$

La succession de transformations subie par le système de spins pendant l'écho s'écrit :

$$\frac{\mathcal{H}^{\text{evo}}}{\tau} \xrightarrow{\text{"}\pi\text{"}} \frac{\mathcal{H}^{\text{evo}}}{\tau}$$

où "π" est la séquence de refocalisation et \mathcal{H}^{evo} est l'hamiltonien d'évolution libre du système, supposé faiblement couplé :

$$\mathcal{H}^{\text{evo}} = \Omega_I I_z + \Omega_S S_z + \pi J 2I_z S_z$$

Cette succession d'évènements est équivalente à

$$\frac{\text{"}\pi\text{"}}{2\tau} \xrightarrow{\mathcal{H}^{\text{red}}}$$

où l'hamiltonien réduit \mathcal{H}^{red} se déduit de \mathcal{H}^{evo} en en conservant que les termes qui sont invariants par action de la séquence "π". Dans le cas A :

$$\begin{aligned} I_z &\xrightarrow{\pi I_{x,y}} -I_z \\ S_z &\xrightarrow{\pi I_{x,y}} S_z \\ 2I_z S_z &\xrightarrow{\pi I_{x,y}} -2I_z S_z \end{aligned}$$

et donc $\mathcal{H}^{\text{red}} = \Omega_S S_z$. Le résultat de la séquence d'écho de spin ne dépend ni du déplacement chimique de I (via Ω_I) ni du couplage. Ces interactions sont dites "refocalisées" au cours de l'écho de spin. De manière analogue, dans le cas B, $\mathcal{H}^{\text{red}} = \Omega_I I_z$.

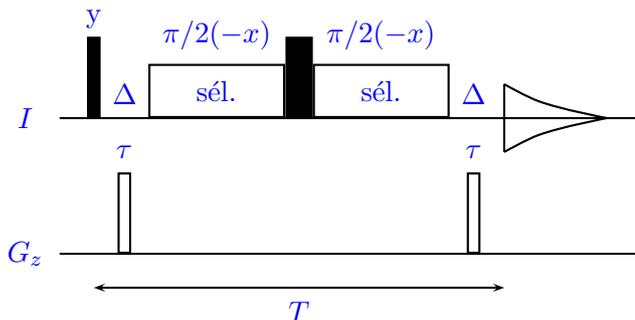
Dans le cas C :

$$\begin{aligned} I_z &\xrightarrow{\pi I_{x,y}} -I_z \xrightarrow{\pi S_{x,y}} -I_z \\ S_z &\xrightarrow{\pi I_{x,y}} S_z \xrightarrow{\pi S_{x,y}} -S_z \\ 2I_z S_z &\xrightarrow{\pi I_{x,y}} -2I_z S_z \xrightarrow{\pi S_{x,y}} 2I_z S_z \end{aligned}$$

et donc $\mathcal{H}^{\text{red}} = 2I_z S_z$. Seule l'interaction de couplage n'est pas refocalisée.

Exercice 10.

La séquence d'impulsion suivante est destinée à enregistrer le spectre de RMN ^1H d'une substance dissoute dans un mélange $\text{H}_2\text{O} / \text{D}_2\text{O}$.



Toutes les impulsions sont appliquées exactement à la fréquence de l'eau. Les impulsions sélectives sont supposées n'affecter que le signal de l'eau.

Montrez qu'une impulsion de gradient de champ statique d'intensité G , appliquée pendant le temps τ à un noyau de rapport gyromagnétique γ fait tourner l'aimantation autour de l'axe Z des noyaux à l'altitude z d'une quantité $\phi = kz$ où $k = -\gamma G\tau$.

Analysez l'action de la séquence d'impulsions pour le signal de l'eau et pour les autres signaux.

Pendant une impulsion de gradient de direction z et à l'altitude z de l'échantillon ($z = 0$ au centre magnétique de la sonde)

$$B_0(z) = B_0 + Gz$$

La pulsation de Larmor pour un noyau de rapport gyromagnétique γ dépend de z et de G , elle vaut

$$\omega(z, G) = -\gamma(B_0 + Gz) = -\gamma B_0 - \gamma Gz = \omega(z, G = 0) - \gamma Gz$$

Tout se passe donc comme si à l'altitude z , la pulsation de Larmor des noyaux est augmentée de $-\gamma Gz$. Le supplément de champ B_0 entraîne pendant le temps τ un supplément d'angle de précession de l'aimantation transversale :

$$\phi = -\gamma G\tau z = kz$$

que ce soit dans le référentiel fixe ou dans le référentiel tournant. Si au début de l'impulsion de gradient l'aimantation transversale ne dépend pas de z , elle se trouve distribuée de manière hélicoïdale le long de l'axe Z après le temps τ . Le pas de l'hélice λ correspond à l'espacement Δz tel que $|\Delta\phi| = 2\pi$ à savoir

$$2\pi = |k|\Delta z \quad \text{soit} \quad \lambda = \frac{2\pi}{|k|}$$

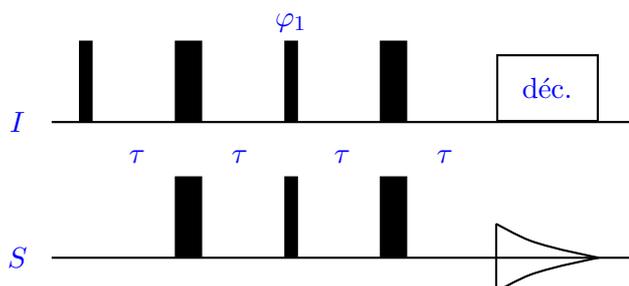
Une telle distribution spatiale d'aimantation transversale ne produit aucun signal si le nombre de tours d'hélice est très grand devant 1. G est généralement suffisamment intense pour satisfaire à cette condition. Ainsi, il n'est possible d'enregistrer un signal non nul que si l'aimantation transversale est indépendante de z .

Pour le signal de l'eau, les trois impulsions RF du centre de la séquence ont un effet global nul. L'offset de l'eau étant nul, l'aimantation transversale créée par la première impulsion RF est déphasée de kz par la première impulsion et par la seconde impulsion de gradient, soit au total de $\phi = 2kz$. Le signal de l'eau est ainsi supprimé.

Pour les autres signaux que celui de l'eau, tout se passe comme si les impulsions sélectives n'existent pas. La séquence est alors celle d'un écho de spin homonucléaire. L'action des impulsions de gradients, identiques entre elles, est compensée en ce qui concerne les offsets des noyaux. Il faut toutefois maintenir T assez petit pour que les couplages J des noyaux n'agissent pas manière significative ($JT \ll 1$).

Exercice 11.

La séquence INEPT complète (refocalisée) s'écrit :



Les impulsions étroites et larges sont respectivement d'angle $\pi/2$ et π . Leur phase vaut x sauf indication contraire.

avec $\tau = 1/4J$, où J est la constante de couplage des noyaux I et S .

Quelle doit être la valeur de la phase φ pour que le transfert d'aimantation de I vers S soit le plus efficace possible ?

Quels sont les rôles du premier et du second écho de spin ?

Quel est l'intérêt de cette séquence ?

On considère que l'état initial du système s'écrit

$$\sigma_0 = I_z + aS_z \quad \text{où} \quad a = \gamma_S/\gamma_I$$

Avec $I \equiv {}^1\text{H}$, $a = 1/4$ si $S \equiv {}^{13}\text{C}$ et $a = -1/10$ si $S \equiv {}^{15}\text{N}$. L'évolution de l'état initial commence par

$$\begin{aligned} 1^{\text{ère}} \text{ impulsion :} & \quad I_z \xrightarrow{\pi/2I_x} -I_y \\ 1^{\text{er}} \text{ écho :} & \quad -I_y \xrightarrow{\pi I_x} I_y \xrightarrow{\pi S_x} I_y \xrightarrow{\frac{\pi J 2I_z S_z}{2 \times 1/4J}} -2I_x S_z \end{aligned}$$

L'état obtenu évoluerait vers un doublet antiphase si le signal était détecté à partir de cet instant. Un tel état est appelé état *couplé* d'aimantation transversale du noyau I . Le but des deux impulsions simultanées d'angle $\pi/2$ suivantes est de réaliser un transfert d'aimantation de I vers S via un état de type "population" $2I_z S_z$. Il faut pour le créer que $\varphi = \pm y$. Avec $\varphi = y$:

$$\text{transfert :} \quad -2I_x S_z \xrightarrow{\pi/2I_y} 2I_z S_z \xrightarrow{\pi/2S_x} -2I_z S_y$$

un état couplé d'aimantation transversale du noyau S est créé. Il est facile de vérifier que $\varphi = \pm x$ produit un état à zéro et double quanta, qui ne fournira pas d'aimantation détectable pendant la période d'acquisition du signal.

Finalement :

$$2^{\text{ième}} \text{ écho :} \quad -2I_z S_y \xrightarrow{\pi I_x} 2I_z S_y \xrightarrow{\pi S_x} -2I_z S_y \xrightarrow{\pi/2 \cdot 2I_z S_z} S_x.$$

La séquence de découplage exercée sur les noyaux I pendant l'acquisition du signal provenant des noyaux S peut être assimilée à une succession d'écho de spins où seuls les noyaux I sont soumis aux impulsions d'angle π . En conséquence l'hamiltonien d'évolution pendant l'acquisition se réduit à $\mathcal{H}^{\text{dec}} = \Omega_S S_z$. L'état S_x évolue alors pendant l'acquisition pour donner un singulet d'offset Ω_S .

L'aimantation initiale de S , décrite par aS_z , subit les transformations :

$$\begin{aligned} 1^{\text{ère}} \text{ impulsion :} & \quad aS_z \xrightarrow{\pi/2I_x} aS_z \\ 1^{\text{er}} \text{ écho :} & \quad aS_z \xrightarrow{\pi I_x} aS_z \xrightarrow{\pi S_x} -aS_z \xrightarrow{\pi/2 \cdot 2I_z S_z} -aS_z \\ \text{transfert :} & \quad -aS_z \xrightarrow{\pi/2I_y} -aS_z \xrightarrow{\pi/2S_x} aS_y \\ 2^{\text{ième}} \text{ écho :} & \quad aS_y \xrightarrow{\pi I_x} aS_y \xrightarrow{\pi S_x} -aS_y \xrightarrow{\pi/2 \cdot 2I_z S_z} a \cdot 2I_z S_x. \\ \text{détection :} & \quad a \cdot 2I_z S_x \xrightarrow{\Omega_S t} \text{rien de détectable} \end{aligned}$$

Seule l'aimantation initiale de I conduit à un signal détectable de S , sous forme d'un singulet d'offset Ω_S et d'intensité relative 1. L'expérience "impulsion-détection" appliquée aux noyaux S donnerait un signal d'intensité relative a , c'est-à-dire plus faible que celui fourni par la séquence INEPT. Un transfert d'aimantation par effet Overhauser est toutefois possible et fournirait une amplification du signal de S par un facteur au plus égal à $1 + 1/2a$, soit 3 si $S \equiv {}^{13}\text{C}$ et -4 si $S \equiv {}^{15}\text{N}$. La séquence INEPT procure des amplifications par un facteur 4 et -10, respectivement pour les noyaux ${}^{13}\text{C}$ et ${}^{15}\text{N}$.

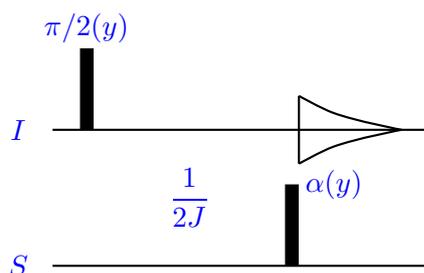
Le premier écho de spin sert à créer de l'aimantation transversale couplée de I convertible en aimantation transversale couplée de S . Le second écho de spin est nécessaire pour obtenir de l'aimantation transversale de S non couplée, susceptible de fournir un signal pendant la période d'acquisition. La séquence complète (aimantation en phase I vers aimantation en phase de S) nécessite une durée de l'ordre de $1/J$.

Exercice 12.

La séquence suivante est appliquée à système hétéronucléaire de deux spins I et S couplés. Pour simplifier, on considèrera d'abord que $\Omega_I = 0$.

Comment le signal observé varie-t-il en fonction de l'angle α ?

Quelle est l'application pratique de cette séquence ?



Le calcul de l'évolution de l'aimantation initiale de I donne

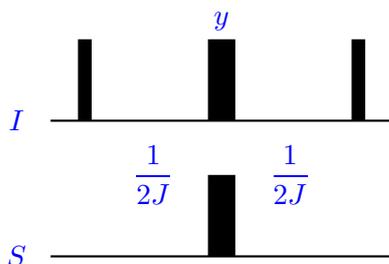
$$I_z \xrightarrow{\pi/2I_y} I_x \xrightarrow{0I_z} I_x \xrightarrow{\Omega_S S_z} I_x \xrightarrow{\pi/2I_z S_z} 2I_y S_z \xrightarrow{\alpha S_y} \cos \alpha 2I_y S_z + \sin \alpha 2I_y S_x$$

Lorsque α vaut $\pi/2$, il n'y a aucune aimantation détectable pour le noyau I car l'aimantation initiale a été intégralement convertie en état à 0 et 2 quanta. En augmentant progressivement α depuis la valeur nulle, l'intensité du doublet antiphase produit par l'évolution de $2I_y S_z$ diminue. Il est facile de vérifier que le résultat est inchangé si $\Omega_I \neq 0$ et si on tient compte de l'évolution de l'aimantation initiale du noyau S .

La recherche du doublet d'intensité nulle permet de calibrer une impulsion appliquée aux noyaux S en détectant le noyau I . Cette situation est celle des expériences 2D dites de "détection inverse" (HSQC, HMQC).

Exercice 13.

La séquence BIRD



est appliquée à l'aimantation d'équilibre d'un système IS couplé.

Comment est transformée l'aimantation initiale du noyau I ?

Répondre à la même question pour un noyau I isolé soumis à la même séquence.

Quel est l'intérêt de cette séquence ?

Pour un noyau I couplé :

$$\begin{aligned}
 \text{1}^{\text{ère}} \text{ impulsion :} & \quad I_z \xrightarrow{\pi/2 I_x} -I_y \\
 \text{écho :} & \quad -I_y \xrightarrow{\pi I_y} -I_y \xrightarrow{\pi S_x} -I_y \xrightarrow{\pi/2 \cdot 2I_z S_z} I_y \\
 \text{dernière impulsion :} & \quad I_y \xrightarrow{\pi/2 I_x} I_z
 \end{aligned}$$

et pour un noyau I non couplé

$$\begin{aligned}
 \text{1}^{\text{ère}} \text{ impulsion :} & \quad I_z \xrightarrow{\pi/2 I_x} -I_y \\
 \text{écho :} & \quad -I_y \xrightarrow{\pi I_y} -I_y \\
 \text{dernière impulsion :} & \quad -I_y \xrightarrow{\pi/2 I_x} -I_z
 \end{aligned}$$

Dans le cas où $I \equiv {}^1\text{H}$ et $S \equiv {}^{13}\text{C}$, pour un échantillon en abondance naturelle du ${}^{13}\text{C}$, il y a environ 99 noyaux I isolés pour 1 noyau I couplé. Dans l'expérience HMQC, ce sont ces derniers qu'on souhaite observer. Les signaux des noyaux isolés sont en théorie éliminables par le programme de phase mais l'efficacité de cette seule méthode est limitée. La séquence BIRD laisse l'aimantation d'intérêt à sa position d'équilibre alors que celle de noyaux isolés est inversée le long de l'axe Z . En attendant le délai nécessaire pour que l'aimantation inversée passe par zéro (par relaxation longitudinale) avant de commencer la séquence HMQC, on réalise une suppression substantielle de signaux qui conduisent à la création du bruit "t1".

Exercice 14.

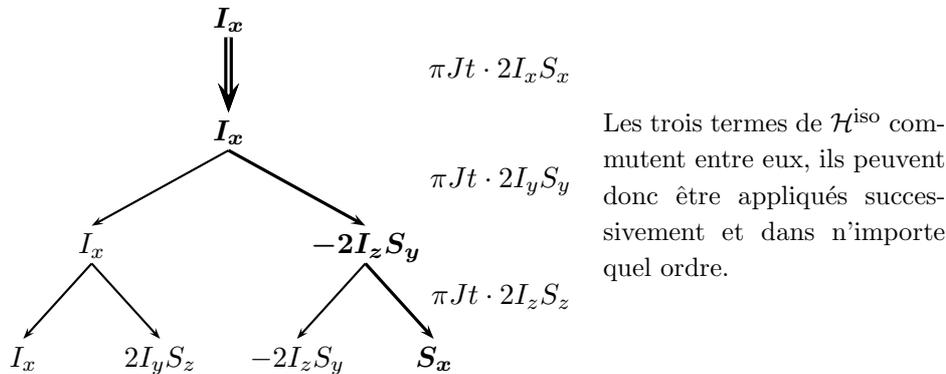
Un système de spins homonucléaire IS est soumis à une impulsion d'excitation sélective d'angle $\pi/2$ sur le noyau I . Le système est ensuite soumis à un train d'impulsions de refocalisation de durée t . On considère que l'opérateur qui agit alors sur le système de spins s'écrit

$$\mathcal{H}^{\text{iso}} = \pi J(2I_x S_x + 2I_y S_y + 2I_z S_z).$$

Déterminer l'état du système à la fin de cette séquence de mélange isotrope.

Combien faut-il de temps pour transférer l'aimantation de I vers un maximum d'aimantation en phase de S ?

En considérant que l'impulsion initiale a créé un état I_x , son évolution sous l'action de \mathcal{H}^{iso} pendant le temps t est fournie par le schéma suivant :



\mathcal{H}^{iso} crée de l'aimantation transversale non couplée de S à partir d'aimantation transversale non couplée de I , en quantité proportionnelle à $\sin^2(\pi Jt)$. Cette quantité atteint son

premier maximum quand $\pi Jt = \pi/2$, c'est-à-dire quand $t = 1/2J$. A cet instant tous les termes de l'état du système autres que S_z ont une valeur nulle. La séquence de mélange isotrope est à la base de la séquence d'implisions 2D TOCSY. Elle est utilisée ici avec une impulsion sélective d'excitation dans la séquence 1D TOCSY.

Exercice 15.

Écrire l'opérateur d'évolution libre d'un système de trois spins I , S et L couplés deux à deux.

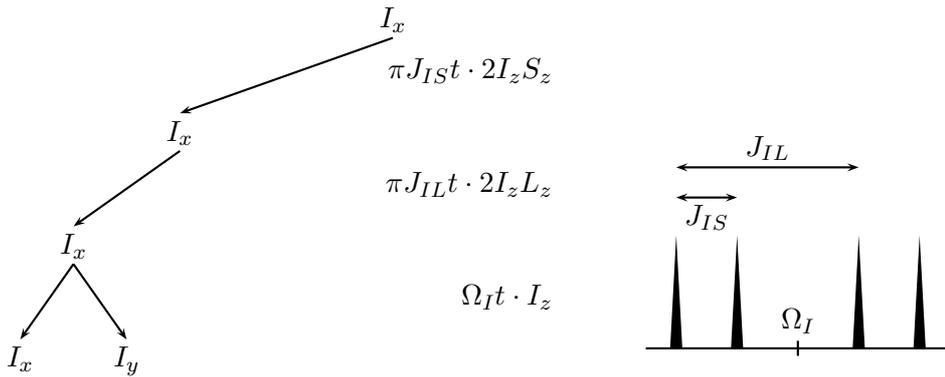
Comment évoluent les états I_x , $2I_xS_z$ et $4I_xS_zL_z$ pendant le temps t ?

Quel est l'opérateur réduit correspondant à une séquence d'écho de spin où seule l'aimantation du noyau I est refocalisée ?

L'opérateur hamiltonien d'évolution libre d'un système de trois spins I , S et L faiblement couplés s'écrit

$$\mathcal{H}^{\text{evo}} = \Omega_I I_z + \Omega_S S_z + \Omega_L L_z + \pi J_{IS} 2I_x S_z + \pi J_{IL} 2I_x L_z + \pi J_{SL} 2S_x L_z$$

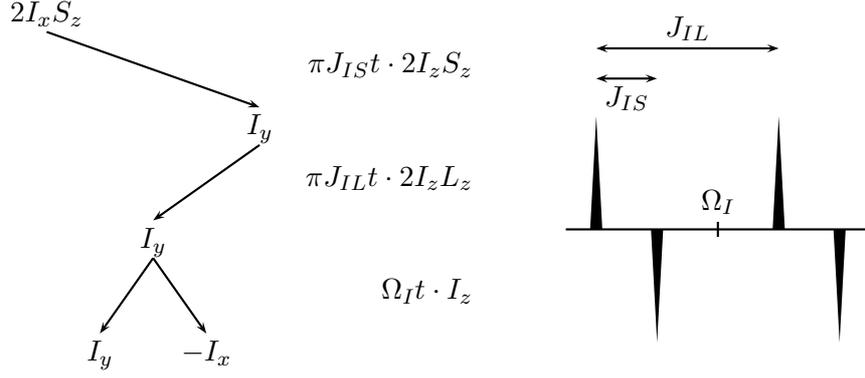
Les états initiaux I_x , $2I_xS_z$ et $4I_xS_zL_z$ correspondent à de l'aimantation transversale du noyau I , respectivement non couplée, couplée avec S , et couplée avec S et L . Chacun de ces trois états commute avec les opérateurs d'évolution $\Omega_S S_z$, $\Omega_L L_z$ et $\pi J_{SL} 2S_x L_z$. L'évolution libre de I_z est déterminée par :



Seules les branches de l'arbre qui contribuent au signal sont représentées. Le signal enregistré est ainsi déterminé par

$$\begin{aligned} s(t) &= \cos(\pi J_{IS} t) \cos(\pi J_{IL} t) \exp(i\Omega_I t) \\ &= \frac{1}{4} (\exp(i\pi J_{IS} t) + \exp(-i\pi J_{IS} t)) (\exp(i\pi J_{IL} t) + \exp(-i\pi J_{IL} t)) \exp(i\Omega_I t) \\ &= \frac{1}{4} \exp(i(\Omega_I + \pi J_{IS} + \pi J_{IL}) t) + \frac{1}{4} \exp(i(\Omega_I + \pi J_{IS} - \pi J_{IL}) t) \\ &\quad + \frac{1}{4} \exp(i(\Omega_I - \pi J_{IS} + \pi J_{IL}) t) + \frac{1}{4} \exp(i(\Omega_I - \pi J_{IS} - \pi J_{IL}) t) \end{aligned}$$

et sa TF fourni quatre signaux d'intensités relatives $\frac{1}{4}$ aux fréquences $\nu_I \pm J_{IS}/2 \pm J_{IL}/2$. Le même type de calcul, mené pour un état initial $2I_xS_z$ conduit à

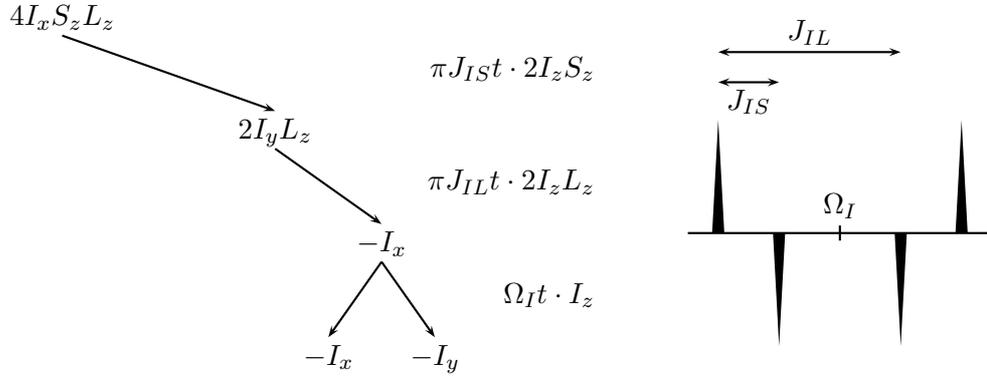


Ainsi :

$$\begin{aligned}
s(t) &= i \sin(\pi J_{IS} t) \cos(\pi J_{IL} t) \exp(i\Omega_I t) \\
&= \frac{1}{4} (\exp(i\pi J_{IS} t) - \exp(-i\pi J_{IS} t)) (\exp(i\pi J_{IL} t) + \exp(-i\pi J_{IL} t)) \exp(i\Omega_I t) \\
&= \frac{1}{4} \exp(i(\Omega_I + \pi J_{IS} + \pi J_{IL}) t) + \frac{1}{4} \exp(i(\Omega_I + \pi J_{IS} - \pi J_{IL}) t) \\
&\quad - \frac{1}{4} \exp(i(\Omega_I - \pi J_{IS} + \pi J_{IL}) t) - \frac{1}{4} \exp(i(\Omega_I - \pi J_{IS} - \pi J_{IL}) t)
\end{aligned}$$

dont la TF fournit quatre raies d'intensités relatives $\frac{1}{4}$, $-\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$ et $-\frac{1}{4}$ aux mêmes fréquences que précédemment. La constante de couplage J_{IS} est ici dite "active" car deux raies distantes de J_{IS} Hz sont de signe opposés. La constante de couplage J_{IL} est en conséquence dite "passive". Ces termes apparaissent dans l'analyse des spectres COSY des systèmes a 3 spins.

L'évolution du terme $4I_x S_z L_z$ a lieu comme suit :



Ainsi :

$$s(t) = -\sin(\pi J_{IS} t) \sin(\pi J_{IL} t) \exp(i\Omega_I t).$$

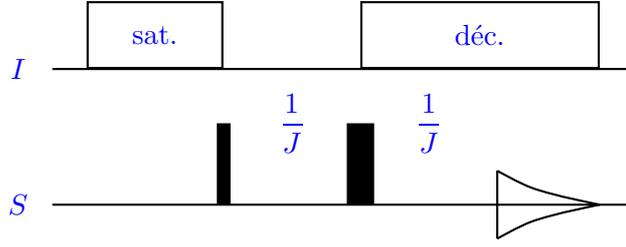
Le développement en exponentielles complexes des deux fonctions sinus fait apparaître un doublet de doublet de pics doublement antiphase, d'intensités relatives $\frac{1}{4}$, $-\frac{1}{4}$, $-\frac{1}{4}$ et $\frac{1}{4}$ où les deux constantes de couplage du noyau I sont actives. Chaque opérateur de couplage intervient par la branche droite (sinus) de l'arbre puisqu'il y a nécessité de faire disparaître le " S_z " et le " L_z " de $4I_x S_z L_z$ pour obtenir un terme $I_{x,y}$ détectable.

Les seuls termes de \mathcal{H}^{evo} qui sont invariants par action de $\pi I_{x,y}$ sont S_z , L_z , $2S_z L_z$. En conséquence l'hamiltonien réduit \mathcal{H}^{red} qui correspond à un écho de spin où seule l'aimantation de I est inversée est donné par

$$\mathcal{H}^{\text{red}} = \Omega_S S_z + \Omega_L L_z + \pi J_{SL} 2S_z L_z$$

Exercice 16.

La séquence d'impulsions de l'expérience "J-résolue"



est appliquée à un système de spins $I_n S$ ($n = 1, 2$ ou 3) où les n spins I sont équivalents et sont couplés à S avec la constante J .

Ecrire la succession des transformations qu'il faut appliquer à l'état initial du système pour trouver son état juste avant l'acquisition.

Simplifier cette liste en utilisant le concept d'opérateur réduit.

En déduire pourquoi le signe des pics spectraux dépend de la parité de n .

On considère ici un système de trois noyaux (^1H) de type "I" notés I, J et K et d'un noyau S (^{13}C), le tout représentant par exemple un groupe méthyle. Les noyaux I, J et K couplent identiquement au noyau S avec la constante J . Le champ RF appliqué aux ^1H pendant la période de relaxation a pour but d'égaliser les populations des états $m_s^{I,J,K} = \pm 1/2$ et de produire un accroissement de l'aimantation initiale de S par effet Overhauser. La première impulsion crée un état S_x . En ne gardant de l'hamiltonien d'évolution libre que les termes qui ne commutent pas avec S_x , la succession des évènements qu'il faut lui appliquer est la suivante :

$$\frac{\pi 2I_z S_z}{1/J} \rightarrow \frac{\pi 2J_z S_z}{1/J} \rightarrow \frac{\pi 2K_z S_z}{1/J} \rightarrow \frac{\Omega_S S_z}{1/J} \rightarrow \frac{\pi S_x}{1/J} \rightarrow \frac{\Omega_S S_z}{1/J}$$

Sachant que

$$\frac{\Omega_S S_z}{1/J} \rightarrow \frac{\pi S_x}{1/J} \rightarrow \frac{\Omega_S S_z}{1/J} \text{ est équivalent à } \frac{\pi S_x}{1/J}$$

puisque l'action de πS_x ne laisse pas S_z invariant (règle de fabrication de \mathcal{H}^{red} pour l'écho de spin), le calcul à effectuer est :

$$S_x \frac{\pi 2I_z S_z}{1/J} \rightarrow \frac{\pi 2J_z S_z}{1/J} \rightarrow \frac{\pi 2K_z S_z}{1/J} \rightarrow \frac{\pi S_x}{1/J}$$

Chacun des trois premiers opérateurs ne couplant pas avec S_x , ce calcul fournit le résultat

$$S_x \frac{\pi 2I_z S_z}{1/J} \rightarrow -S_x \frac{\pi 2J_z S_z}{1/J} \rightarrow S_x \frac{\pi 2K_z S_z}{1/J} \rightarrow -S_x \frac{\pi S_x}{1/J} \rightarrow -S_x$$

Si S couple avec un nombre n impair (ou pair) de noyaux I , il y a un nombre impair (ou pair) de signes négatifs appliqués à l'état initial, d'où la modulation de signe des pics spectraux observés en fonction de $(-1)^n$ et donc en fonction de la parité de n .