



HAL
open science

**Cours L3 Pro de Chimie analytique à l'UCA:
Relaxométrie; RMN du solide et d'échantillons mous;
instrumentation & IRM**

Guilhem Pagès

► **To cite this version:**

Guilhem Pagès. Cours L3 Pro de Chimie analytique à l'UCA: Relaxométrie; RMN du solide et d'échantillons mous; instrumentation & IRM. Licence. France. 2021. hal-03238785

HAL Id: hal-03238785

<https://hal.inrae.fr/hal-03238785>

Submitted on 27 May 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

INRAE

- **Résumé: les points importants en RMN d'échantillons (semi-)solides**

➤ Les échantillons solides en RMN

- Apparition de **différents types d'anisotropies**, entraînant une forte dégradation du spectre RMN
- Pour moyenner à 0 ces anisotropies et retrouver un spectre RMN exploitable, **rotation à l'angle magique**



➤ Cas des échantillons mous

- Rotation à **vitesse**s faibles de l'échantillon (quelques kHz)
- Conditions expérimentales de la **RMN du liquide** (^1H , RMN nD classique)
- On parle de **RMN HRMAS** (high resolution magic angle spinning)

➤ Cas des échantillons solides

- Rotation à **vitesse élevées** de l'échantillon (dizaines de kHz)
- Observation de noyaux X. Besoin d'augmenter la sensibilité de l'expérience. Principalement **découplage et polarisation croisée**
- On parle de **RMN du solide** ou **MAS**



INRAE



➤ La relaxométrie

Guilhem Pagés

INRAE

➤ Notions théoriques



> La relaxation

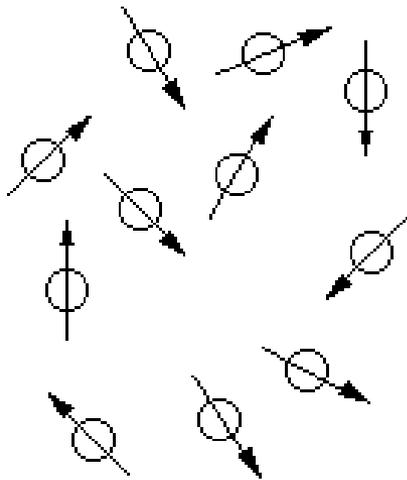
- Retour à l'état d'équilibre d'un système après une perturbation (système excité)



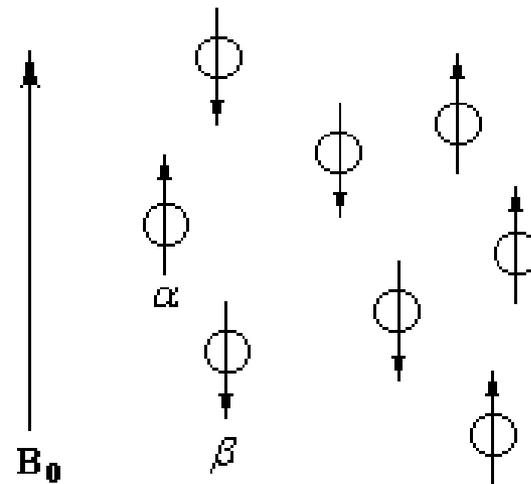
➤ Rappel sur la RMN

- Dans un champ magnétique B_0 , les noyaux sont alignés le long de B_0 (parallèlement ou antiparallèlement)

Sans champ magnétique externe

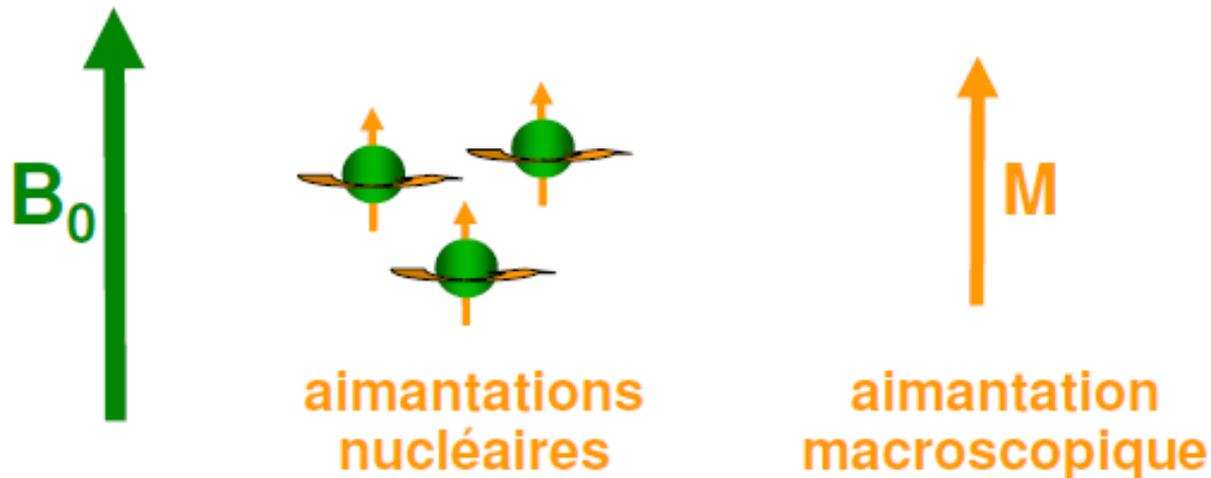


En présence d'un champ magnétique B_0



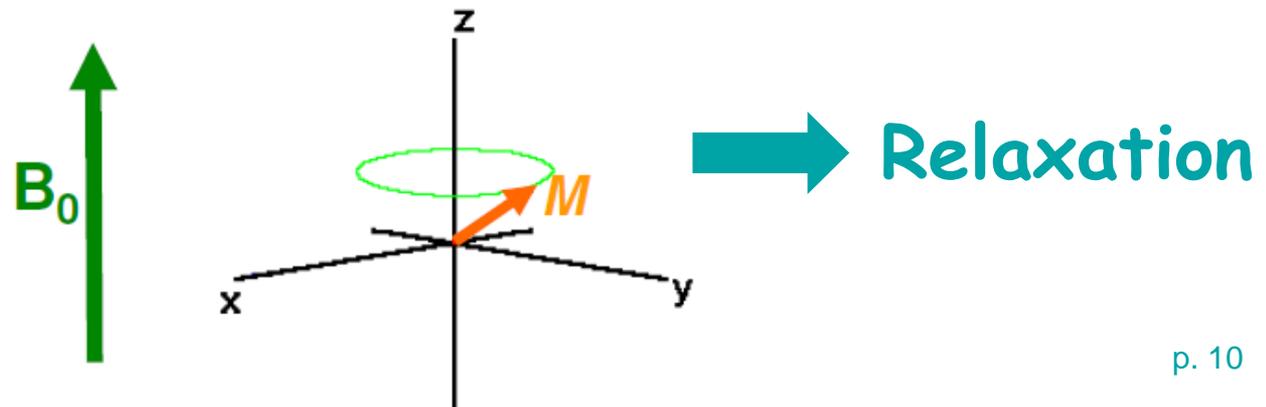
> Rappel sur la RMN

- Dans un champ magnétique B_0 , les noyaux sont alignés le long de B_0 (parallèlement ou antiparallèlement)



➤ Rappel sur la RMN

- Dans un champ magnétique B_0 , les noyaux sont alignés le long de B_0 (parallèlement ou antiparallèlement)
- Impulsion RF pour basculer les noyaux dans le plan transversal
- Enregistrement du signal

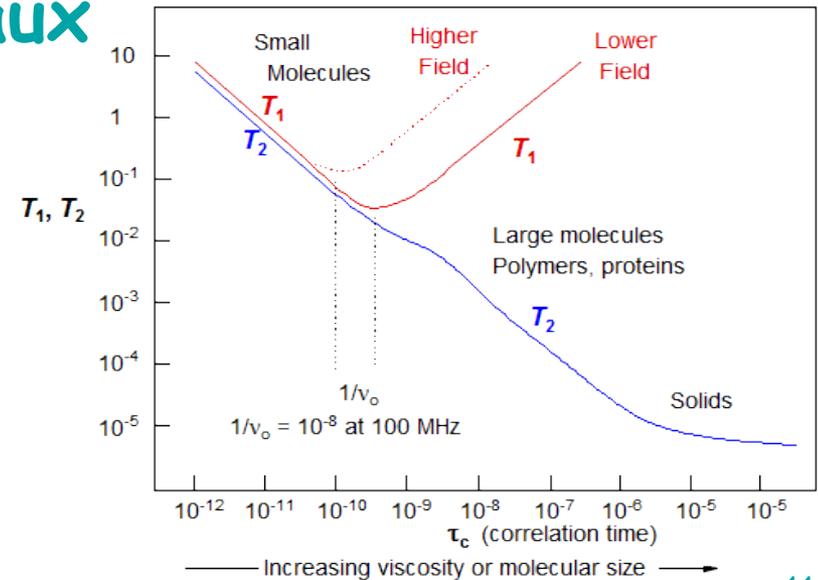


➤ Origine de la relaxation

➤ Tout système excité va relaxer!

➤ Champs magnétiques locaux liés aux mouvements moléculaires

➔ Fluctuations de B_0 liées au temps de corrélation des noyaux



➤ Mécanismes de relaxation

➤ Relaxation dipolaire

- ❖ Orientation des spins ne change pas par rapport à B_0
- ❖ Position change à cause de l'agitation thermique

➔ Champ magnétique local fluctuant

➤ Relaxation paramagnétique

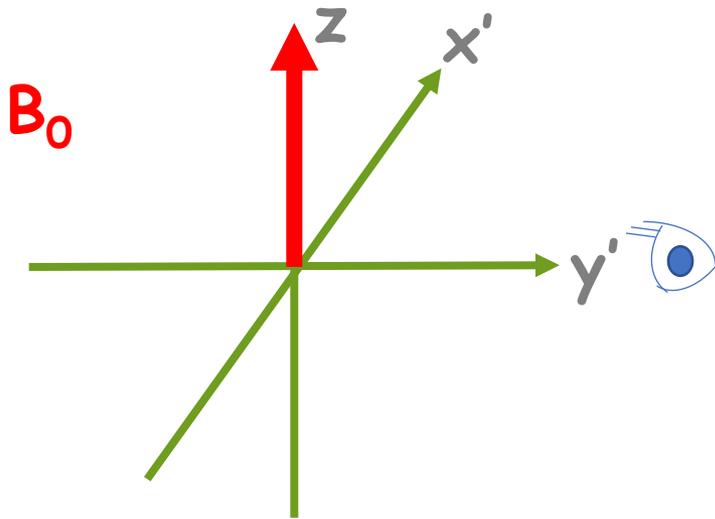
- ❖ Présence d'une molécule contenant un électron libre
- ❖ Interactions dipolaires e^- /noyau

➤ Détection du signal RMN

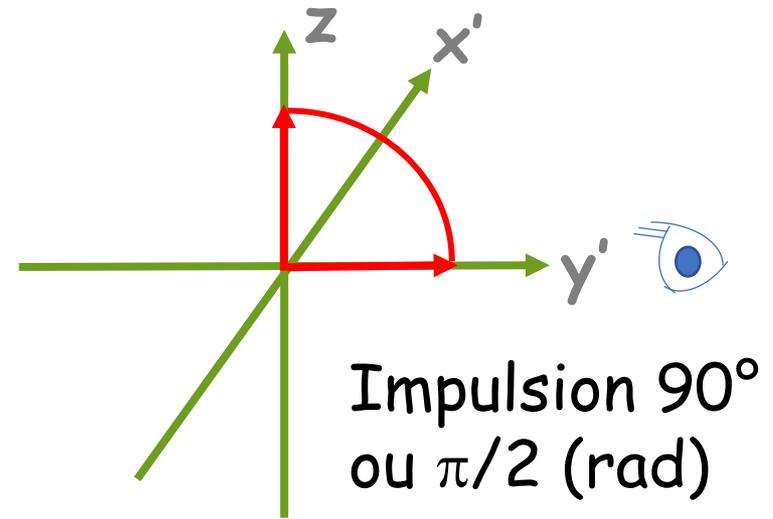
- Aimantation le long du champ magnétique principal B_0 (axe z)
- Détection du signal dans le plan transversal (axes x & y)
- Représentation de l'aimantation macroscopique sous forme vectorielle

➤ Représentation vectorielle

Le spectromètre RMN



Les spins

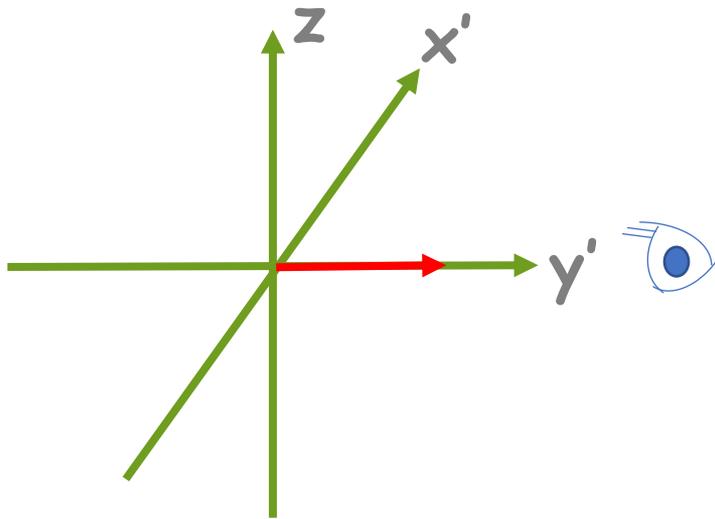


> Les 2 types de relaxation

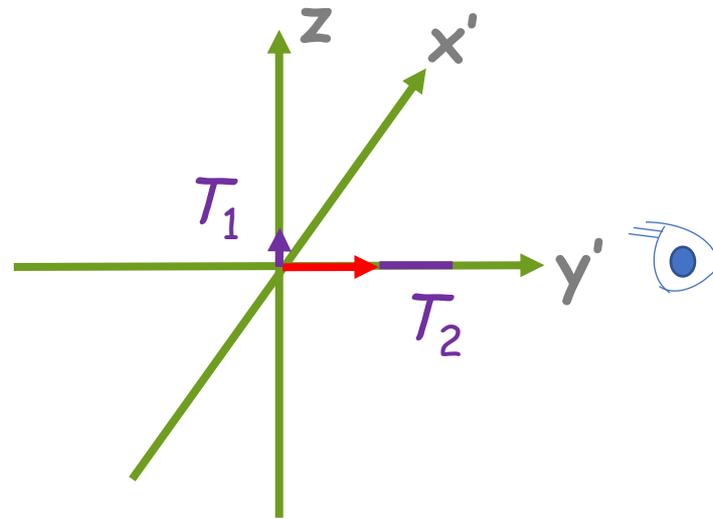
- Relaxation spin-réseau ou relaxation longitudinale → T_1
- Relaxation spin-spin ou relaxation transversale → T_2

➤ La relaxation sous forme vectorielle

Systeme
excité

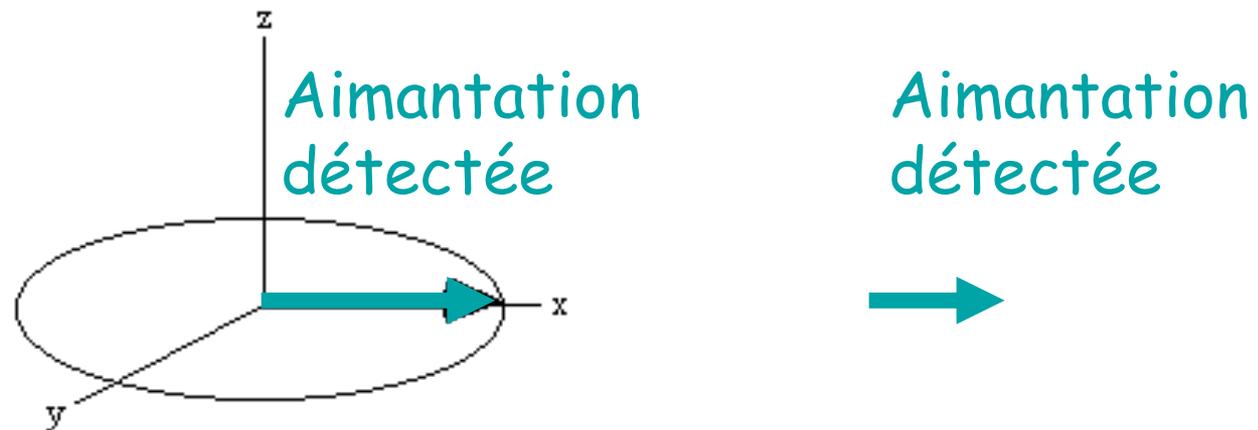


Systeme
relaxant



➤ Déphasage de l'aimantation

- Les fréquences de précession (dans le plan) ne sont pas identiques dus à des hétérogénéité de champ
- Diminution de la norme du vecteur aimantation

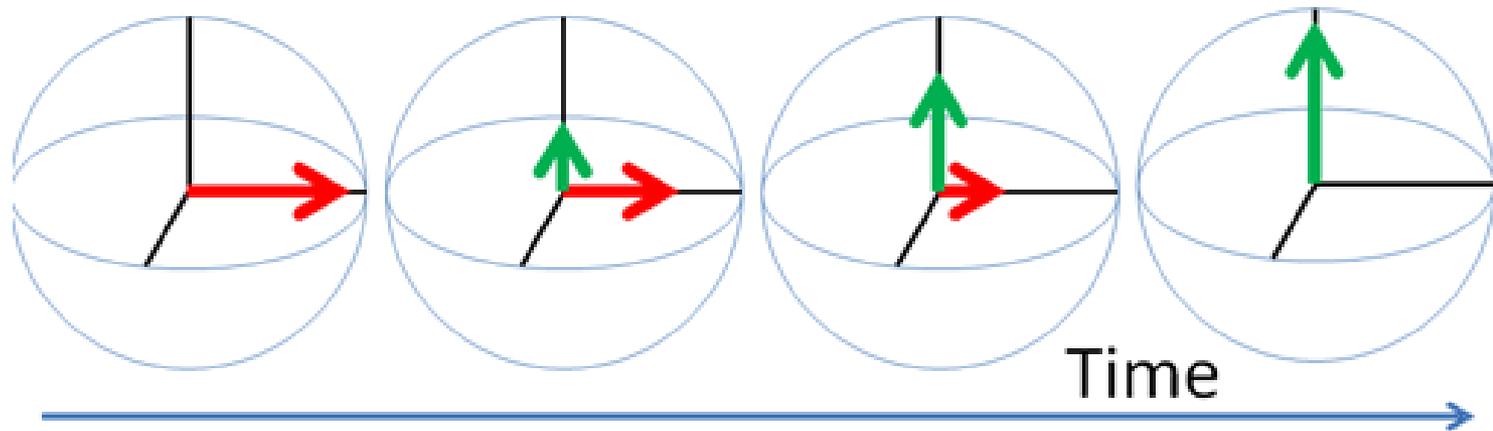


INRAE

➤ Comment mesurer les temps de relaxation

➤ Relaxation T_1

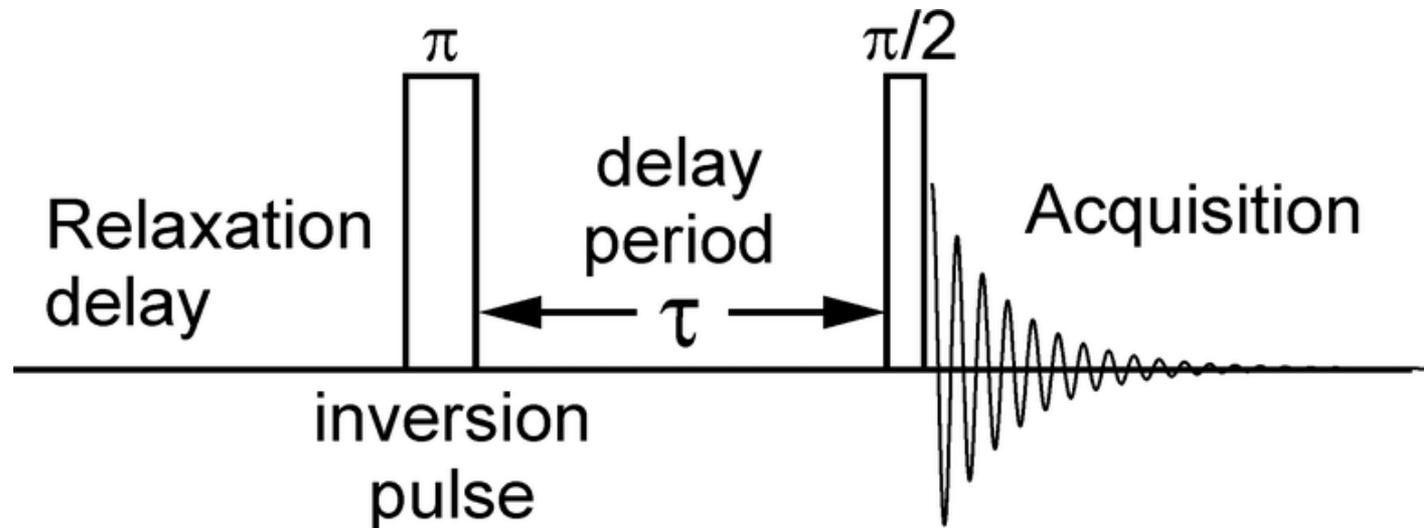
- Transfert d'énergie du spin vers le réseau
- Retour à l'état d'équilibre (Boltzman)



➤ Comment mesurer T_1

➤ Mesure indirecte

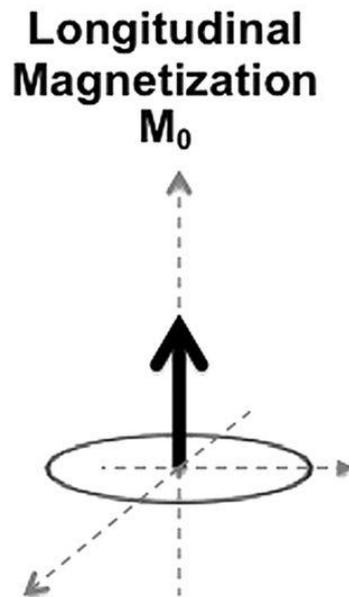
➤ Séquence d'inversion-récupération



➤ Comment mesurer T_1

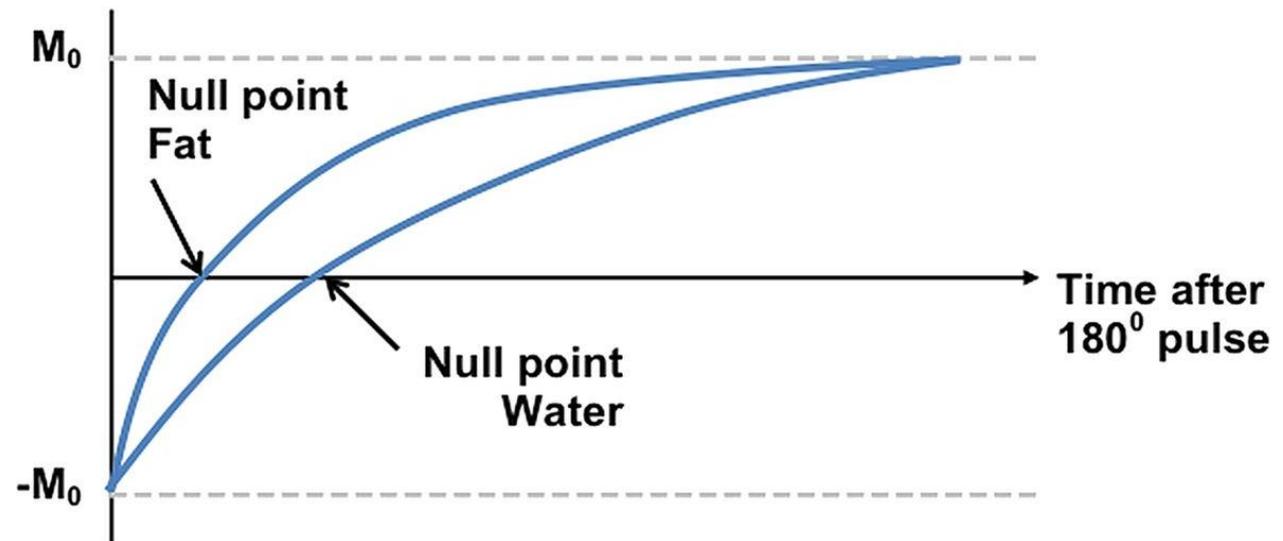
➤ Mesure indirecte

➤ Séquence d'inversion-récupération



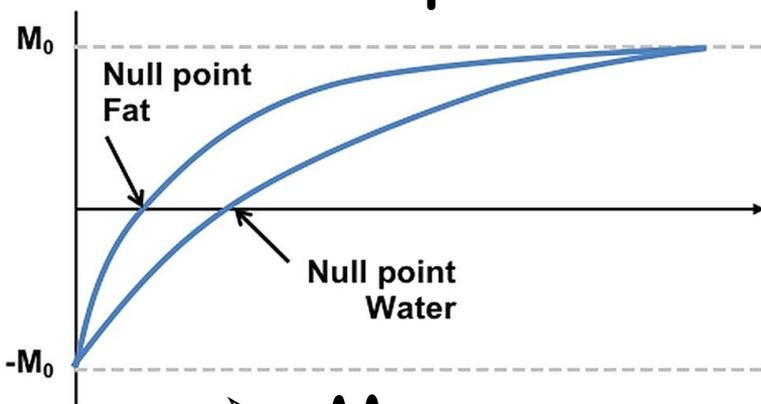
➤ Comment mesurer T_1

- Mesure indirecte
- Séquence d'inversion-récupération
- Evolution du signal en fonction du temps



➤ Comment mesurer T_1

- Mesure indirecte
- Séquence d'inversion-récupération
- Expression analytique



$$S_\tau = S_0 \left(1 - \alpha e^{-\frac{\tau}{T_1}}\right)$$

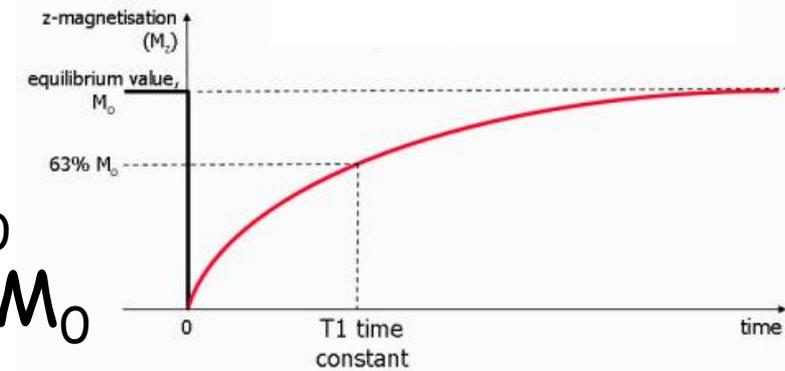
$\alpha = 2$ dans les conditions idéales

- Mesure rapide $S_\tau = 0; \tau = T_1 \ln 2$

➤ Valeur du T_1 critique pour quantifier

- Quantification: l'aimantation doit être revenue à son niveau initial avant de recommencer une expérience
- Aimantation récupérée après une expérience

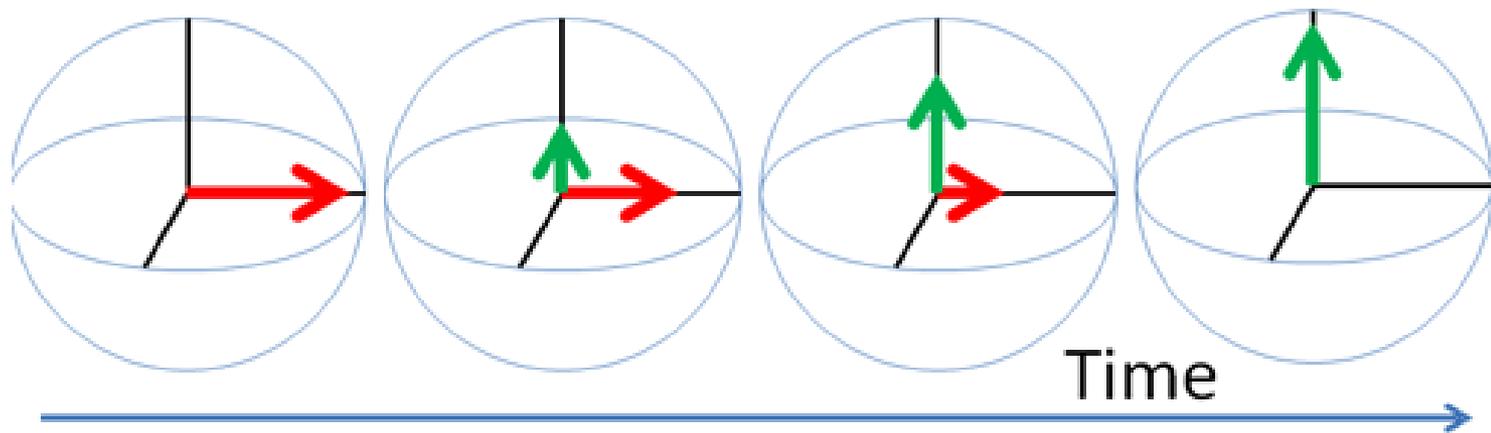
- ❖ $1 \times T_1 = 63\% M_0$
- ❖ $5 \times T_1 = 99,3\% M_0$
- ❖ $10 \times T_1 = 99,99\% M_0$



➔ Indispensable de connaître T_1 pour faire de la quantification en RMN

➤ Relaxation T_2

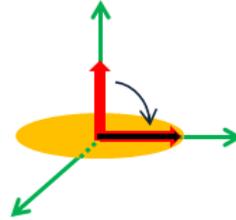
- Décroissance de l'aimantation dans le plan X-Y
- Interactions entre les spins et leurs champs magnétiques



➤ Mesure du T_2

➤ Basée sur des échos de spin

Excitation RF



➔ Un des schémas de base de la RMN!!

> Mesure du T_2

➤ Basée sur des échos de spin

➤ Besoin d'enregistrer des déplacements chimiques?

Oui

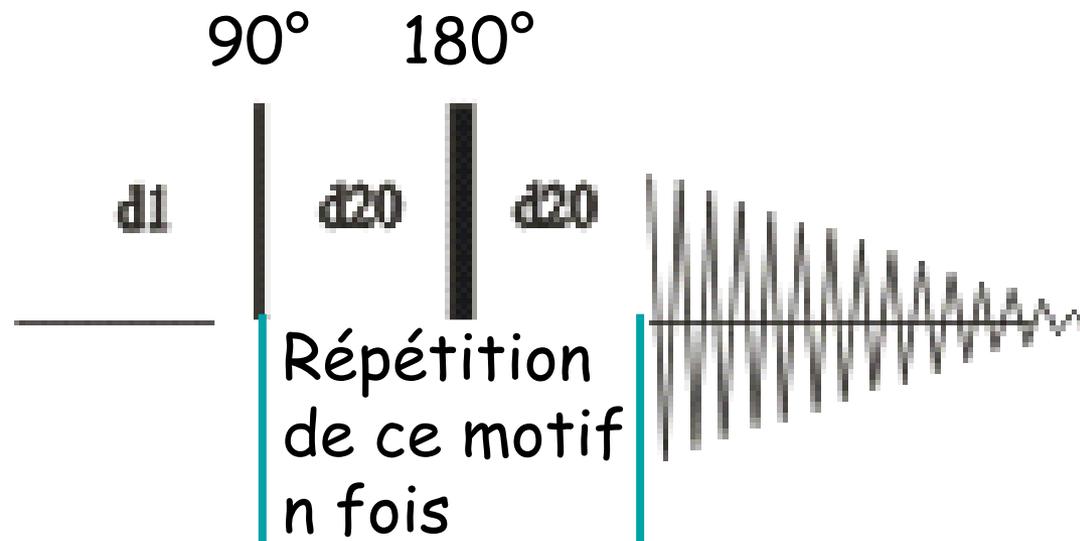
Non

Besoin d'enregistrer un spectre pour chaque écho

Décroissance du signal enregistrée en 1 acquisition

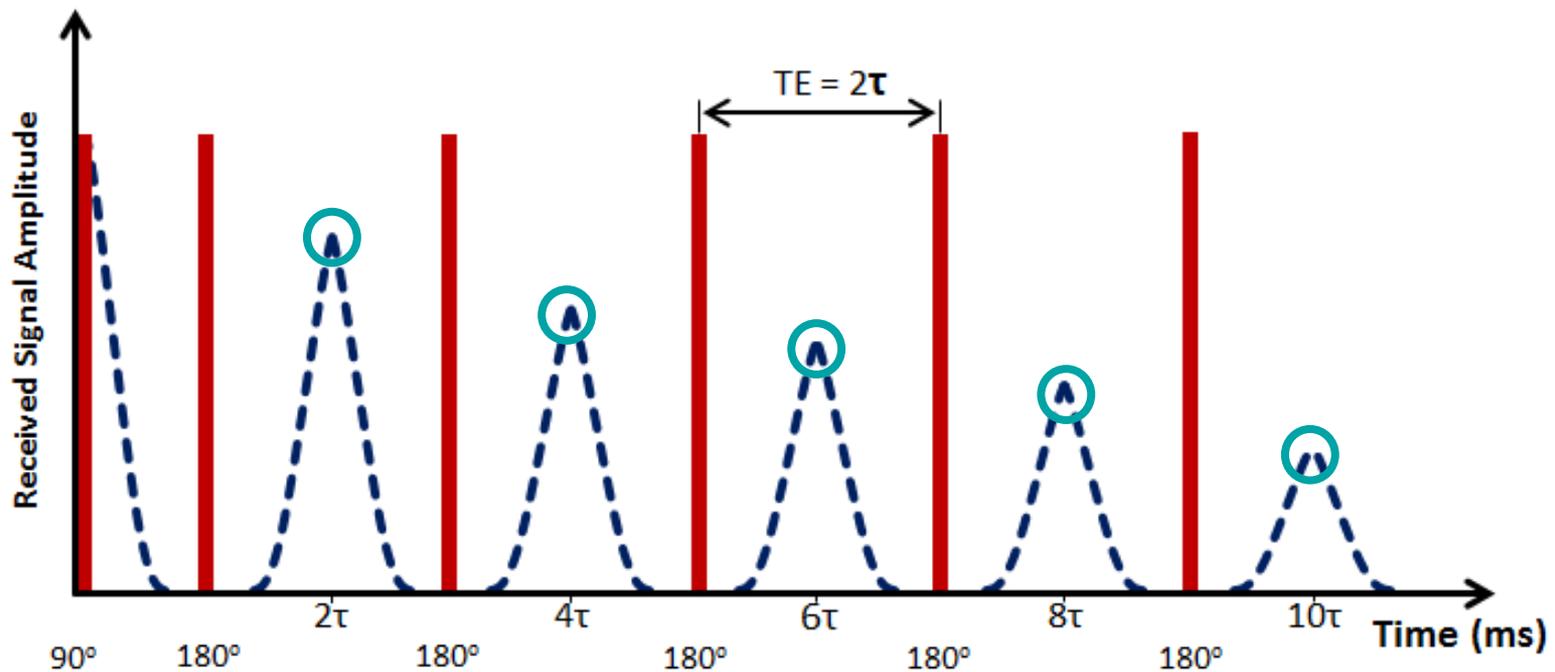
➤ T_2 AVEC information de δ

- Besoin d'enregistrer toute la FID pour conserver l'information sur les δ
- Incrément progressif du nombre d'échos



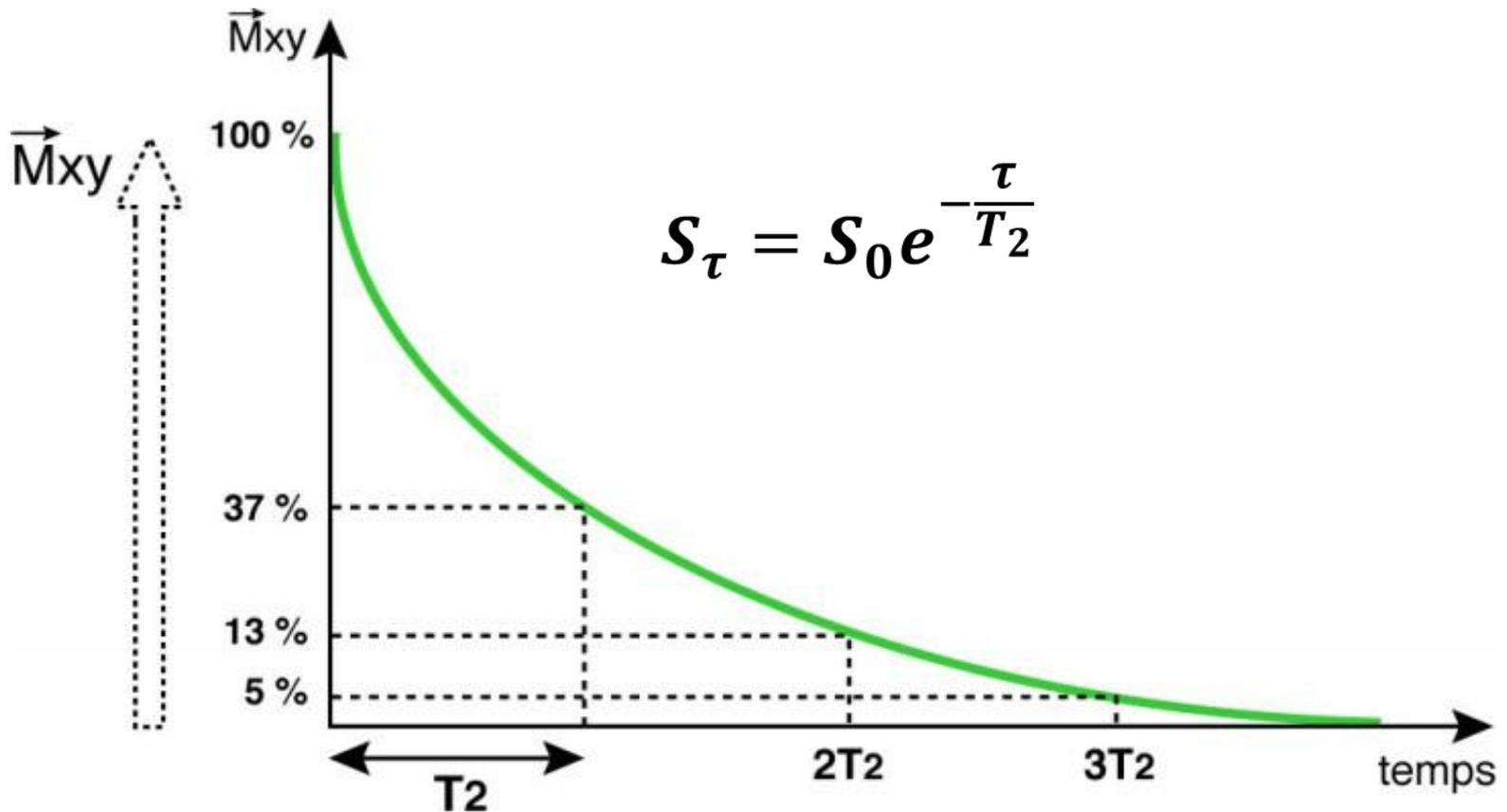
➤ T_2 SANS information de δ

- Besoin de n'enregistrer que le signal au sommet de l'écho



➤ Expression du signal

➤ Décroissance exponentielle du signal



➤ Quelques points de vigilances

- N'observer le signal que pour les échos pairs
 - ❖ Annule les effets de l'inhomogénéité du champ B_0 et de diffusion
- Avoir une valeur de τ courte
 - ❖ Limite les effets de l'échange et de la diffusion sur la mesure
- Inverser les phases entre l'impulsion 90° et 180°
 - ❖ Limite les problèmes de phase

➤ Traitement des données

$$S_{\tau} = S_0 e^{-\frac{\tau}{T_2}}$$

- Dans des échantillons complexes, décroissance multi-exponentielle

$$S_{\tau} = \sum_i S_{0,i} e^{-\frac{\tau}{T_{2,i}}}$$

- Distribution de T_2 plutôt que des valeurs discrètes

$$S_{\tau} = \int_i S_{0,i} e^{-\frac{\tau}{T_{2,i}}}$$

➤ Traitement des données

- « Simple » pour un système bien défini (molécules en solution homogène)
- « Complexe » avec un système multi-compartiments (pores, cellules,...)

➤ Système multi-compartiments

- Analyse basée sur la transformée inverse de Laplace
- Problème mal posé = pas de solution unique
- Choix d'une stratégie d'analyse
 - ❖ Minimisation (aucun *a priori*)
 - ❖ Minimisation avec contraintes
 - ❖ Min. avec contraintes + régularisation

➤ Stratégie d'analyse

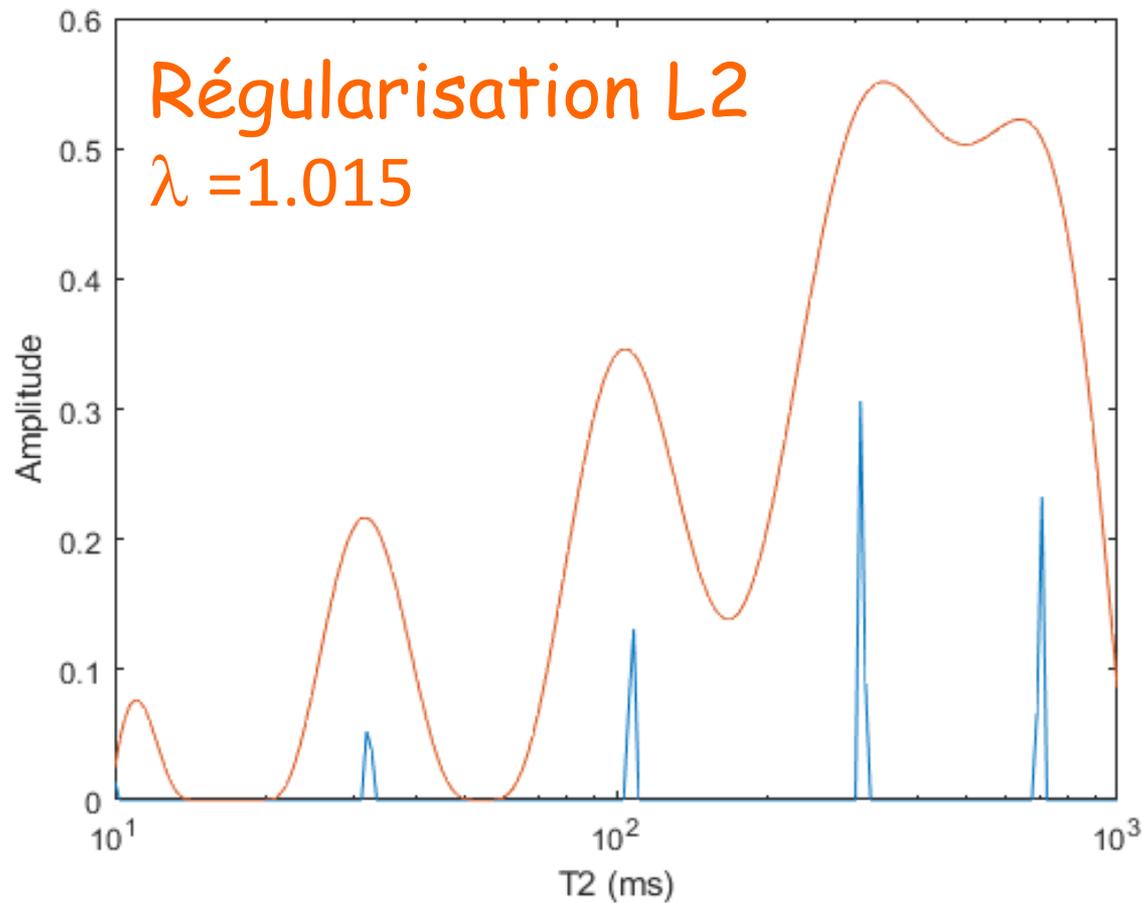
➤ Contraintes sur l'analyse

- ❖ T_2 bornés (compris entre des valeurs)
- ❖ T_2 seulement positifs

➤ Régularisation

- ❖ = ajout d'une contrainte, pénalité sur l'analyse pour éviter le « sur fitting »
- ❖ Régularisateurs: Tikhonov, Philips-Twomey, L1, L2, ...

➤ Exemple d'analyse d'une décroissance



INRAE

➤ Exemple: Relaxométrie et bas champ RMN

Musse M., Plant Methods., 2017, 13, 53

➤ Avantages de la RMN bas champ

- Aucune maintenance
 - ❖ Spectromètre de pailleasse
 - ❖ Aucun cryofluide
- Facile d'utilisation
- Peut-être portable (mesures *in situ*)



➤ Applications

➤ Matériaux

➤ Agro alimentaire

➤ Agro écologie

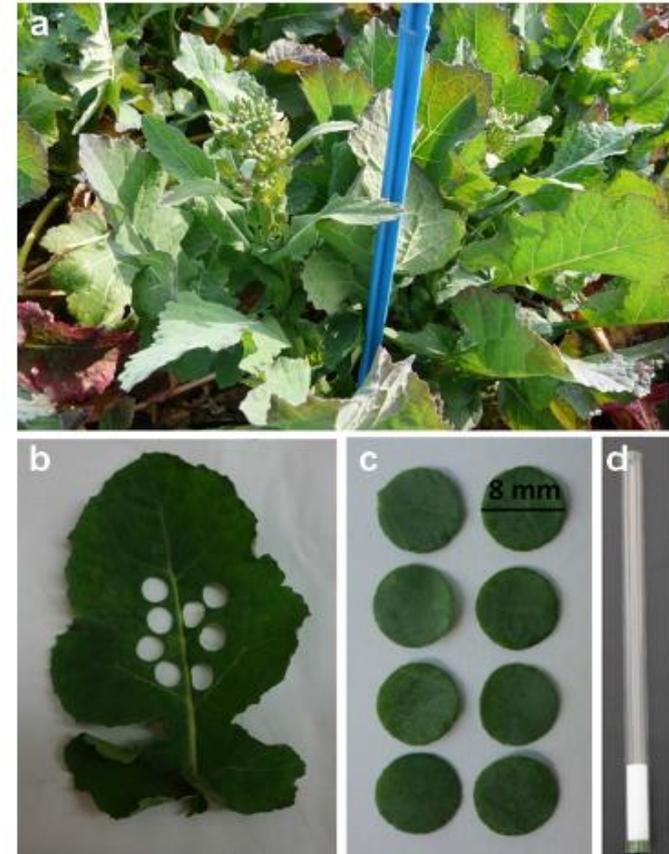
➤ Archéologie

➤ ...

➤ Etudes *in situ*

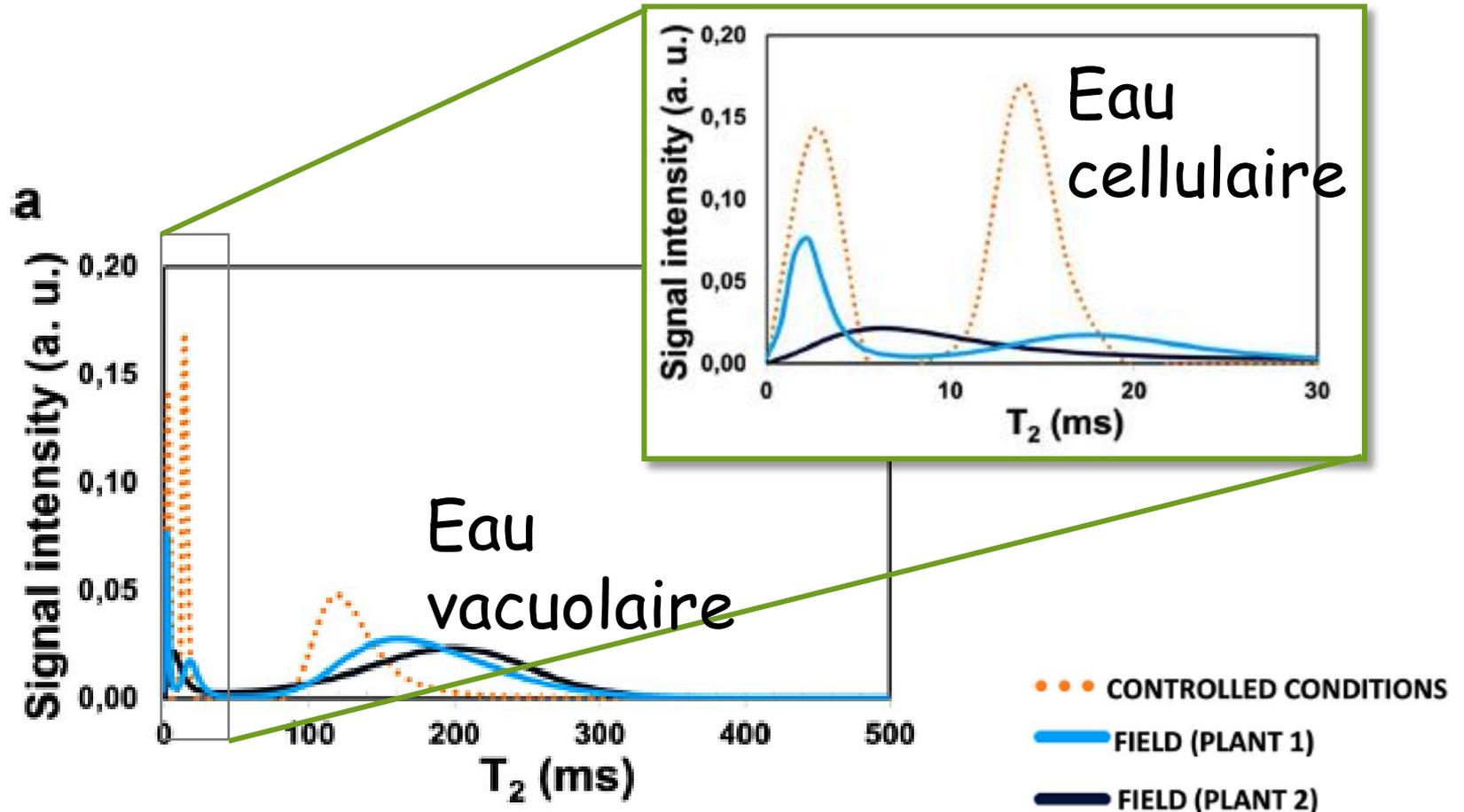


Fig. 1 Mobile NMR laboratory with the NMR spectrometer including the magnet system and the probe assembly (1), the electronic control NMR unit (2), the battery (3) and a standard laptop computer for measurement control (4)



Colza

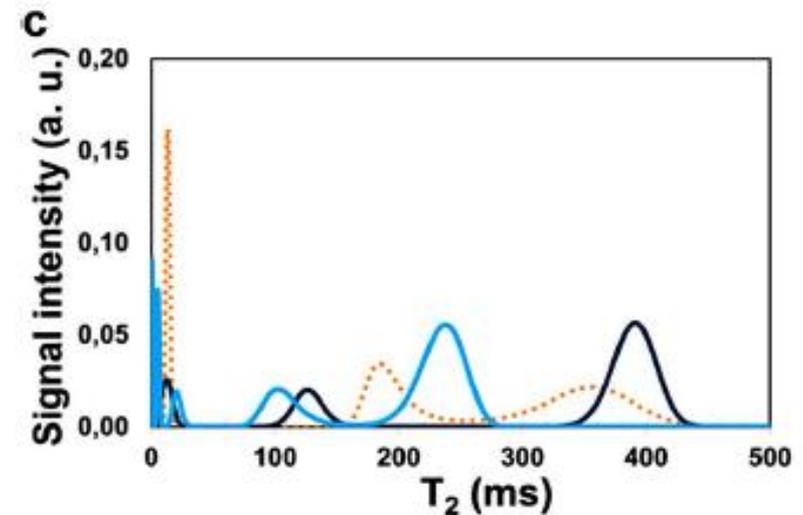
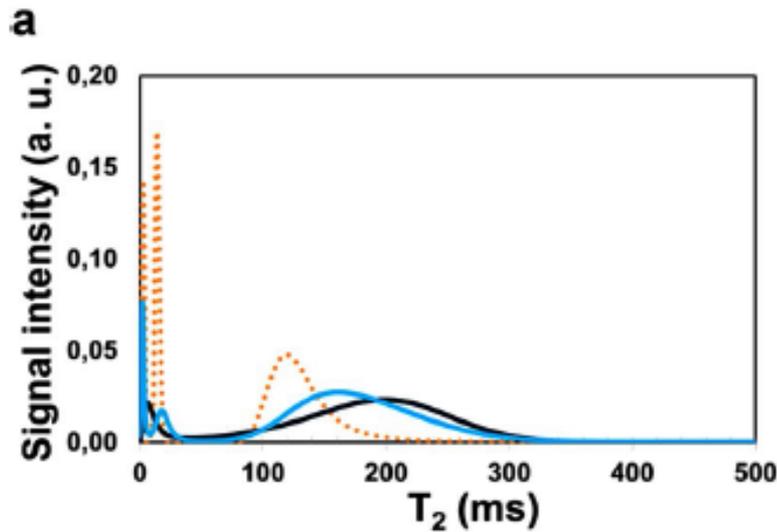
➤ T_2 de la feuille de colza



➤ Evolution du T_2 en fonction de l'âge

« Jeunes » feuilles

« Vieilles » feuilles



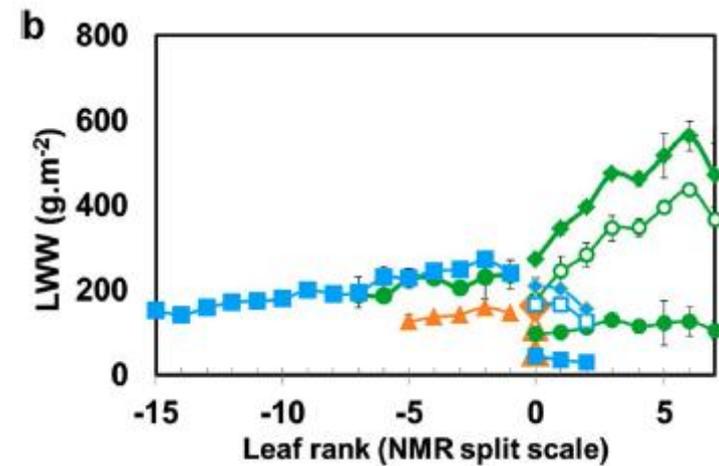
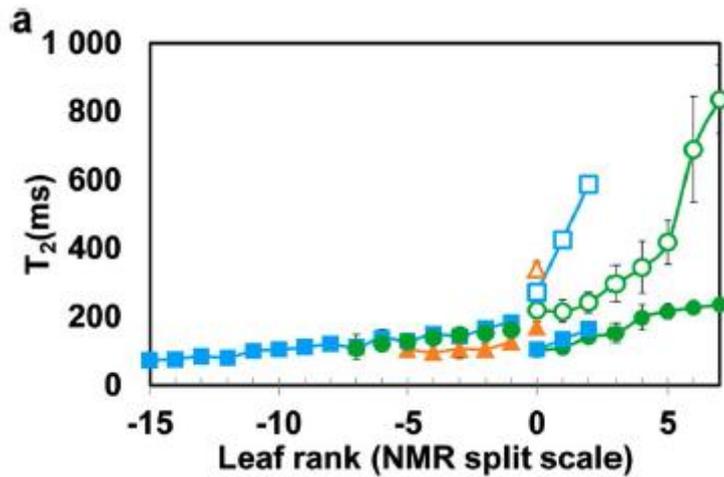
- ● CONTROLLED CONDITIONS
- FIELD (PLANT 1)
- FIELD (PLANT 2)



➤ Evolution du T_2 en fonction de l'age

T_2 vacuolaire

f(composante vacuolaire)



FIELD		COMP. 4		COMP. 5		COMPS. 4+5
CONTROLLED CONDITIONS [6]		COMP. 4		COMP. 5		COMPS. 4+5
CONTROLLED CONDITIONS [7]		COMP. 4		COMP. 5		COMPS. 4+5



INRAE

➤ **Résumé: les points importants**

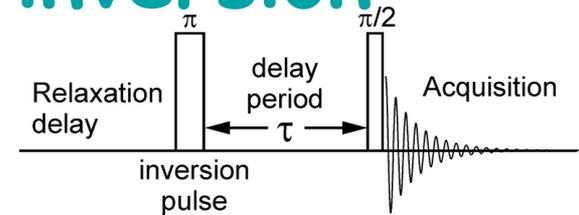


➤ Relaxation en RMN

- Retour de l'aimantation à **l'état d'équilibre** après une excitation
- Deux types de relaxation
 - ❖ Retour à l'état initial, **relaxation transversale** ou T_1
 - ❖ Perte de l'aimantation par déphasage du signal dans le plan, **relaxation longitudinale** ou T_2

➤ Relaxation transversale T_1

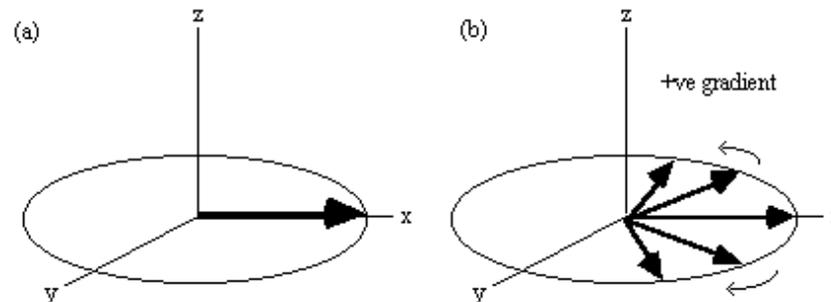
- Mesure indirecte par **inversion-récupération**



- Mesure complète longue mais possibilité **d'estimer rapidement T_1** à partir du point spécifique où le **signal est nul**
- **T_1 critique pour mesure quantitative.** Temps de $5 \times T_1$ nécessaire avant de répéter l'expérience

➤ Relaxation transversale T_2

- Relaxation due aux interactions entre les spins.
- Perte de signal dans le plan due au **déphasage des spins**
- Mesure du T_2 grâce à **l'écho de spin**
- T_2 corrélé à la **mobilité des molécules**



INRAE

- Prochains cours (pour l'instant)
05 & 07 janvier @ 7h45
Instrumentation
IRM + examen