Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]

Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

Band: 18 (1965)

Heft: 2

Artikel: Spectroscopie RMN de haute résolution dans le champ magnétique terrestre

Autor: Béné, Georges J.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-739186

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 12.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

SPECTROSCOPIE RMN DE HAUTE RÉSOLUTION DANS LE CHAMP MAGNÉTIQUE TERRESTRE

PAR

Georges J. BÉNÉ

Il est tout à fait remarquable que la résonance magnétique nucléaire des substances à l'état liquide — dont la découverte a déjà près de vingt ans, et dont les développements les plus remarquables (haute résolution, techniques d'irradiation multiple) ont plus de dix ans — n'ait pas complètement été abandonnée par les physiciens: plusieurs raisons justifient le fait que ce domaine d'investigation ait conservé un intérêt de caractère fondamental, elles sont liées aux progrès considérables accomplis cette dernière décade à la fois dans la sensibilité et le pouvoir de résolution des spectromètres, et dans la mise au point de méthodes permettant une meilleure interprétation des spectrogrammes.

Tout d'abord essentiellement spectroscopie du proton, les techniques de la haute résolution ont été progressivement étendues à d'autres noyaux comme le fluor 19, le phosphore 31, le silicium 29 et le carbone 13, pour ne citer que ceux qui ont déjà fait l'objet de travaux nombreux et importants.

Les progrès les plus spectaculaires ont porté sur l'accroissement de la sensibilité des spectrographes: la méthode qui a eu jusqu'ici le plus grand développement a consisté simplement à élever la fréquence de travail et bien entendu l'amplitude du champ magnétique directeur H_0: de 6 Kilooersteds, on a passé à 23 Koe ce qui portait la fréquence de travail pour les résonances protoniques de 25 à 100 MHz. L'emploi des aimants supraconducteurs et les progrès dans la technique des ondes métriques ont déjà permis la réalisation de spectromètres protoniques fonctionnant à 200 MHz. Nous n'insisterons pas sur l'intérêt de cette évolution: l'amplitude du signal nucléaire croît comme Ho^2 et dans de nombreux cas la condition, alors réalisée: δ (shift chimique) $\gg J$ (constante d'interaction indirecte) simplifie grandement l'interprétation des spectrogrammes.

Il n'est pas inopportun de noter ici une difficulté fondamentale que cette technique ne résout pas: les temps de relaxation des liquides diamagnétiques mobiles sont souvent compris entre 1 et 10 secondes; la largeur naturelle des raies est donc comprise entre 0,15 et 0,015 Hz. Pour une fréquence de travail de 150 MHz ceci représente un

pouvoir de résolution supérieur à 10^9 — qui n'est pas atteint: la largeur des raies est donc le plus souvent réduite à la largeur instrumentale; outre l'inconvénient propre de ce manque de résolution, il entraîne l'impossibilité de mesurer directement le temps de relaxation spin spin, donnée importante comme nous le verrons plus loin pour l'interprétation correcte des spectres.

En outre les constantes d'interaction indirecte J ne sont accessibles, en grandeur et en signe relatif, que lorsqu'elles sont de l'ordre de 1 Hz ou plus grandes.

Tout récemment la polarisation dynamique a fait l'objet de tentatives intéressantes d'application à la haute résolution; on parvient ainsi, à travers les mécanismes de relaxation à porter sur les systèmes nucléaires une part appréciable de la polarisation, beaucoup plus grande, des électrons non appariés dans des conditions analogues de température et de champ directeur. Des facteurs d'amplification atteignant 150 ont été atteints pour les protons dans des conditions assez critiques de désoxygénation des solutions, de viscosité, de température. Malheureusement les effets de relaxation nucléaire et électronique, non gênants dans les champs faibles. diminuent appréciablement l'emploi de cette technique au-dessus de 10 Koe.

Je ne citerai que rapidement les méthodes de « prépolarisation » d'un si grand intérêt en champ faible ou même en vue de l'étude de la RMN en champ extérieur nul en raison de la limitation de leurs applications. Peut-être est-il plus important de citer les nouvelles méthodes d'analyse automatique des signaux par la méthode de Fourier ou d'accumulation des signaux en phase qui ont déjà permis, dans des cas limites, des résultats justifiant l'intérêt qui leur est porté.

L'amélioration ou tout au moins la conservation du pouvoir de résolution doit aller de pair avec un accroissement de sensibilité. La plupart des appareils commerciaux atteignent environ 0,5 Hz de résolution absolue et les limites de l'application de la polarisation dynamique sont dues à une diminution de ce pouvoir de résolution dans les champs élevés.

Nous avons tenté, à Genève, de surmonter cette difficulté en nous plaçant résolument dans des champs Ho inférieurs à 1 œ. La perte de sensibilité est compensée par une électronique bien adaptée, un volume considérable des échantillons; mais l'accroissement du pouvoir de résolution s'est trouvé tout à fait appréciable. En bénéficiant de la remarquable homogénéité du champ magnétique terrestre (fig. 1) Ho = 0,45 œ, nous avons pu analyser en détail la raie de résonance de l'eau pure (fig. 2) $\Delta H = 17\mu$ œ et observer celle du benzène bien desoxygéné pour lequel $\Delta H = 3$ μœ (fig. 3). Le pouvoir de résolution qui atteint 1 μœ soit aux périodes calmes du champ terrestre, soit grâce à la compensation automatique de ses petites fluctuations à l'aide d'un magnétomètre à rubidium correspond, pour les protons, à une largeur de raie instrumentale de 0,004 Hz ou, si l'on veut, à un temps de relaxation de 40 secondes. Nous sommes en mesure d'observer les vraies largeurs de raie des résonances protoniques de la plupart des liquides mobiles diamagnétiques connus. Etendue à des spectres plus complexes (par exemple le triéthylphosphate) cette tech-

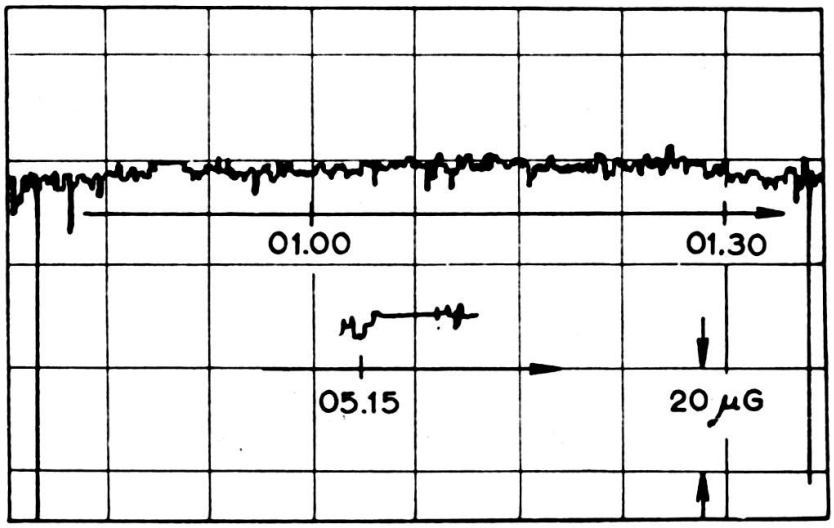


Fig. 1.

Petites variations du champ magnétique terrestre par période calme à la station de Jussy (Genève) entre 1 h. 00 et 1 h. 30 et vers 5 h. 15 du matin.

Fig. 2.

RMN des protons de l'eau pure dans le champ magnétique terrestre (les pics représentent un marquage du champ).

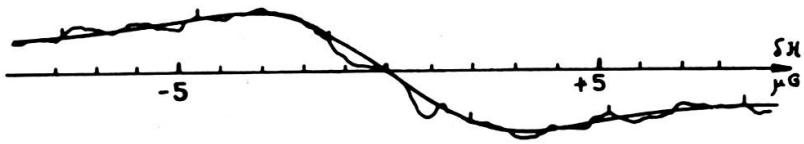


Fig. 3.

RMN des protons du benzène désoxygéné.

nique nous a permis de mettre en évidence des constantes J comprises entre 0,55 et 0,84 Hz (fig. 4 et 5) à une précision de l'ordre de 0,01 Hz.

On espère améliorer cette méthode — et notamment diminuer le volume des échantillons par l'adaptation de la polarisation dynamique à notre spectromètre —

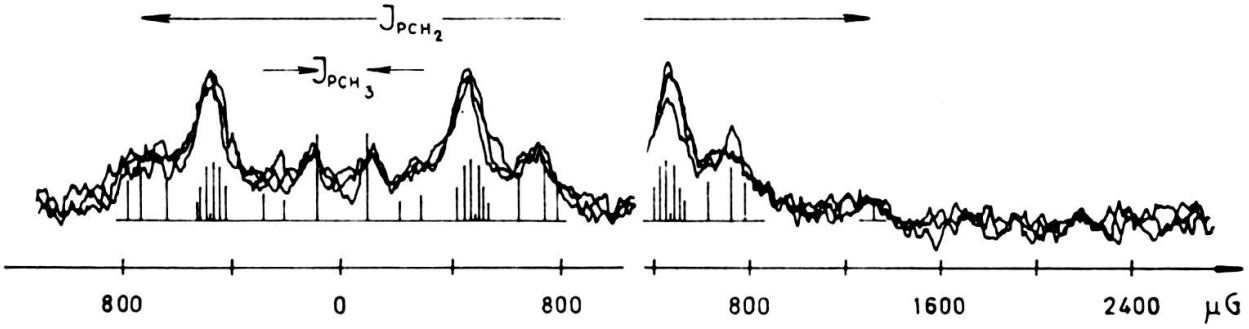


Fig. 4.
Résonance protonique du triéthylphosphate dans le champ magnétique terrestre.

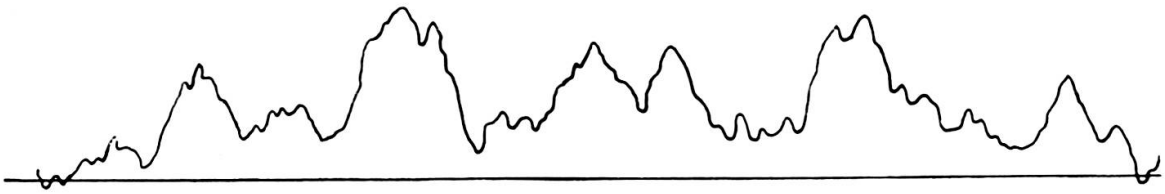


Fig. 5 A.
Résonance protonique du triéthylphosphite dans le champ magnétique terrestre.

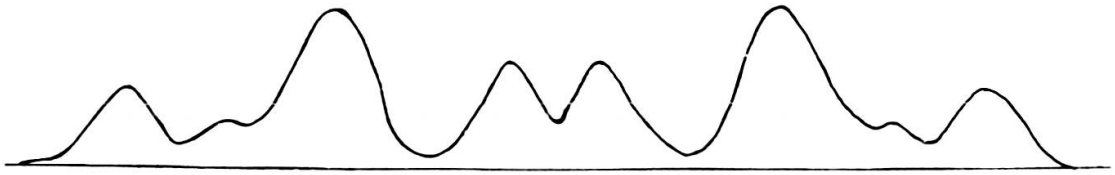
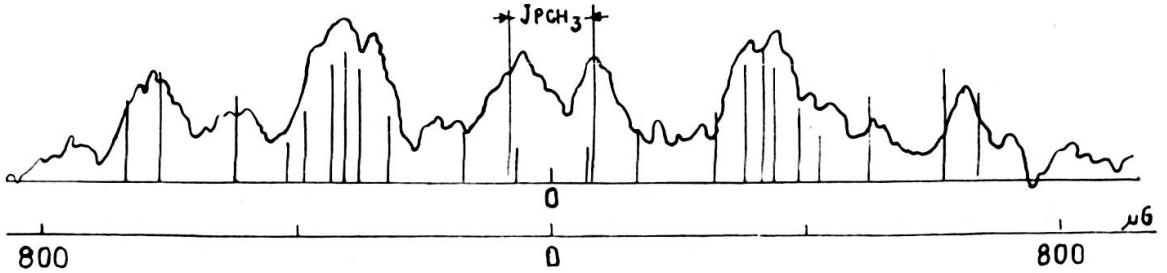


Fig. 5 B.
Le même spectre théorique.

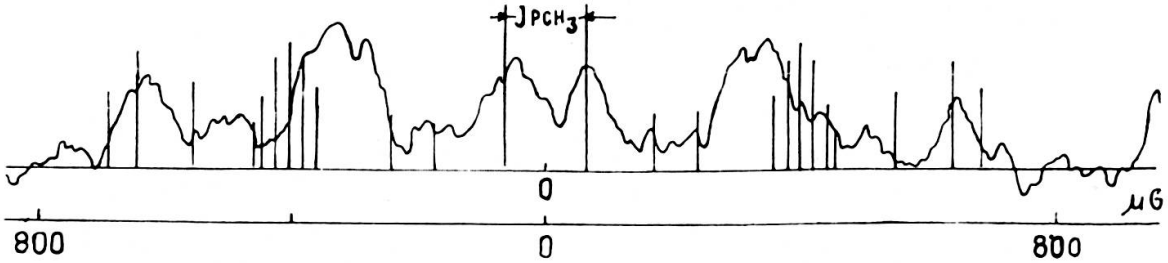
mais nous devons noter ici que cette technique n'est pas limitée dans ses possibilités ce qui permet d'espérer des facteurs d'amplification très élevés, et le plus souvent supérieurs à 600 selon les mécanismes de polarisation mis en jeu.

Le but essentiel de cette spectroscopie est évidemment l'étude des structures moléculaires et leur relation avec les grandeurs caractérisant les spectres, les déplacements chimiques δ, les constantes J. En fait, l'évaluation de ces constantes n'est pas aisée du tout, surtout si la molécule en question contient beaucoup de noyaux en interactions et si les spectres sont compliqués par des mouvements internes ou des interactions quadrupolaires. On cherche le plus souvent à relier le spectre observé

à l'échelle des niveaux quantifiés du système, ce qui requiert la connaissance non seulement des valeurs absolues mais des signes des constantes d'écran ou d'interaction indirecte J. Les calculatrices électroniques ont été et sont encore d'un secours sérieux dans l'évaluation des fréquences et des intensités des raies spectrales d'un système donné. Il est toutefois aisé de montrer que les spectres réduits à ces deux types de données ne permettent pas de déduire la valeur algébrique des constantes J. La théorie par contre donne essentiellement cette information ainsi que l'ordre de grandeur de la constante.



6 a. Spectre théorique avec $J_P—CH_2$ et $J_P—CH_3$ de signes différents



6 b. Spectre théorique avec $J_P—CH_2$ et $J_P—CH_3$ de même signe

Fig. 6 A et B.

Signes relatifs des couplages

$$J_{P-H(CH2)}$$

et

$$J_{P-H(CH3)}$$

dans le triéthylphosphite.
Comparaison des spectres théorique et expérimental.

Un premier résultat sérieux a été obtenu par les techniques de double irradiation, d'observations à plusieurs fréquences ou de transitions à quanta multiples donnant souvent les signes relatifs de plusieurs constantes d'interaction intéressant la même molécule. Sur ce point particulier la RMN aux basses fréquences a donné des résultats intéressants, permettant non seulement de déduire d'un seul spectre les signes relatifs de plusieurs constantes J, pourvu qu'elles concernent des interactions entre noyaux de nature différente, mais d'étendre une telle analyse à des constantes bien inférieures à 1 Hz. La figure 6 résume ces résultats dans le cas du triéthylphosphite, pour lequel

$$J_{P31-H1\,(CH3)} = 0{,}55 \text{ Hz}$$

Malgré l'intérêt de ces déterminations de signes relatifs, comme on l'a vu, l'intérêt fondamental réside dans la valeur algébrique réelle des constantes J. Des travaux, encore peu nombreux, mais fort intéressants, ont attaqué ce problème: Buckingham et McLauchlan (1963) ont déterminé le signe absolu de la constante de couplage C_{13}—H_1 par application d'un champ électrique à un liquide possédant un moment dipolaire pour provoquer une réorientation moléculaire. Shimizu (1964), a proposé plusieurs méthodes: la plus intéressante relie le signe absolu des constantes J à la grandeur des temps de relaxation ou des facteurs de saturation des diverses

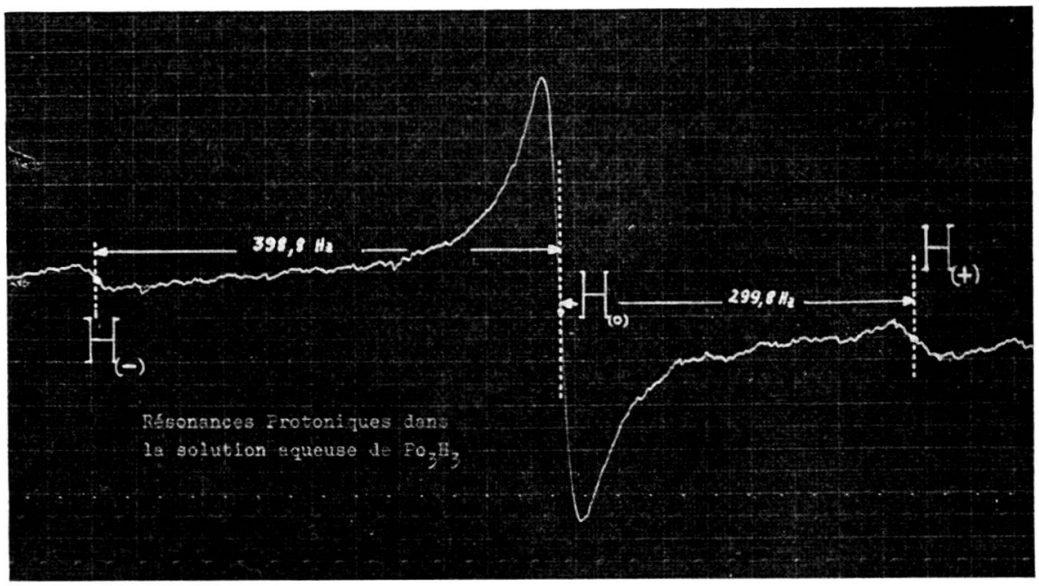


Fig. 7.
Résonance protonique dans une solution aqueuse d'acide phosphoreux.

composantes du multiplet résultant de l'interaction indirecte. Là encore une condition commode est que le champ extérieur soit assez homogène pour que la raie observée ne soit pas élargie artificiellement. Comme on l'a vu, cette condition est difficile à réaliser dans les champs élevés, mais par contre aisée dans le champ terrestre. Le Dr Erbéia, de notre laboratoire, avait déjà noté depuis plusieurs années, l'inégale largeur et forme des 4 raies composant un multiplet résultant de l'interaction de deux noyaux différents de spin $\frac{1}{2}$ (couple P^{31}—H^1) dans un champ extérieur de 1 œrsted. Cette dissymétrie est bien apparente dans la figure 7. Remarquons que dans ces expériences, la précision de la valeur de J n'est limitée que par celle du moment magnétique nucléaire du proton.

Ces travaux sont actuellement poursuivis sur d'autres molécules mettant en jeu soit les mêmes noyaux, soit les couplages F^{19}—H^1, N^{14}—H^1 et C^{13}—H^1.

Nous pensons que pour la précision des mesures, pour la détermination des constantes d'interaction inférieures à 1Hz et surtout pour la détermination des signes

des constantes de couplage, la spectrométrie dans le champ magnétique terrestre offre des possibilités complétant avantageusement les ressources des dispositifs fonctionnant dans le domaine conventionnel.

Institut de physique expérimentale
de l'Université de Genève.

RÉFÉRENCES

Spectres de haute résolution.

HOCHSTRASSER, G., G. J. BÉNÉ et R. EXTERMANN. Haute résolution et mesure des champs faibles par la résonance magnétique nucléaire. Extrait des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*. Paris, T. 248, pp. 218-220, séance du 12 janvier 1959.

—— Détermination de formes et de largeurs de raies très fines en résonance magnétique nucléaire. Thèse, Genève 1960. *Helvetica Physica Acta*, Volumen 34 (1961). 189-239.

Spectres de multiplets aux très basses fréquences.

BÉNÉ, G. J., E. DUVAL, A. FINAZ et G. HOCHSTRASSER. Spectres de haute résolution dans le champ magnétique terrestre. *C.R. Acad. Sc.*, t. 256, pp. 2365-2367. Paris, séance du 11 mars 1963.

—— E. DUVAL, A. FINAZ, G. HOCHSTRASSER et S. KOÏDÉ. Résonance magnétique nucléaire de composés organophosphorés dans le champ magnétique terrestre

Couplages $P^{31} - H^1$

Physics Letters, volume 7, number 1, 15 October 1963, pp. 34-35.

DUVAL, E. Résonance magnétique nucléaire de composés organophosphorés dans le champ magnétique terrestre

Couplages $P^{31} - H^1$

Thèse 3e cycle, Lyon 1964. *Revue de l'Institut français du Pétrole*, vol. 19, 1964, n° 5, mai.

ERBEIA, A. *Interactions indirectes entre spins différents dans les champs très faibles*. Thèse, Paris 1962 (en cours de publication).