

➤ 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 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



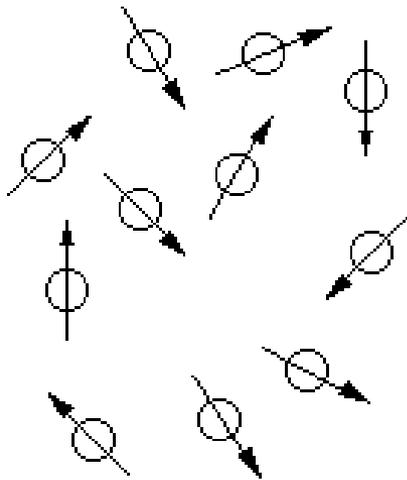
➤ La relaxation

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

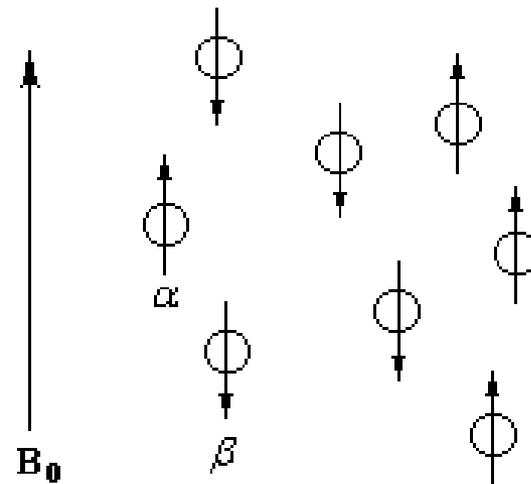
➤ Rappel sur la RMN

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

Sans champ magnétique externe

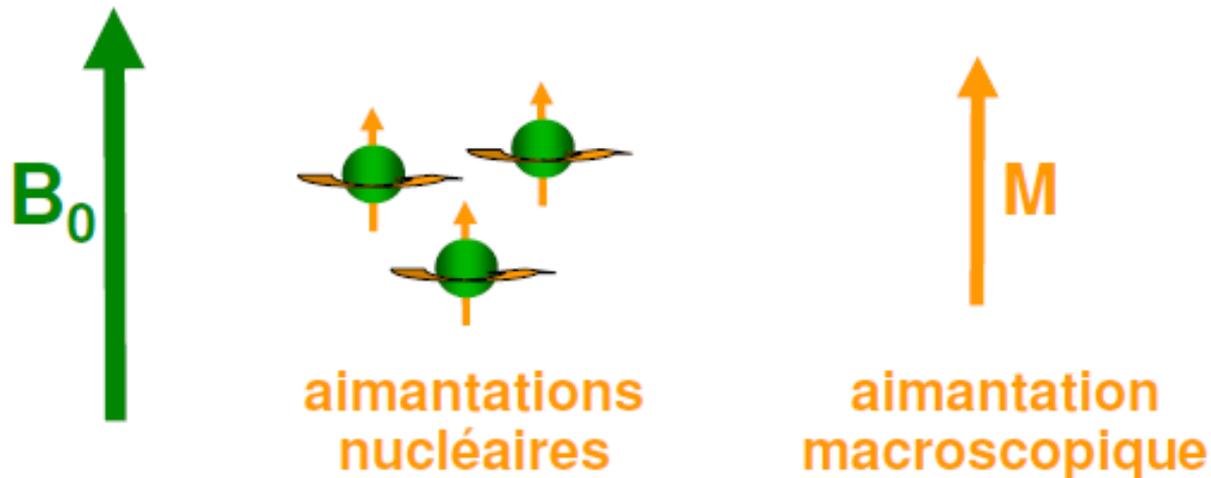


En présence d'un champ magnétique B_0



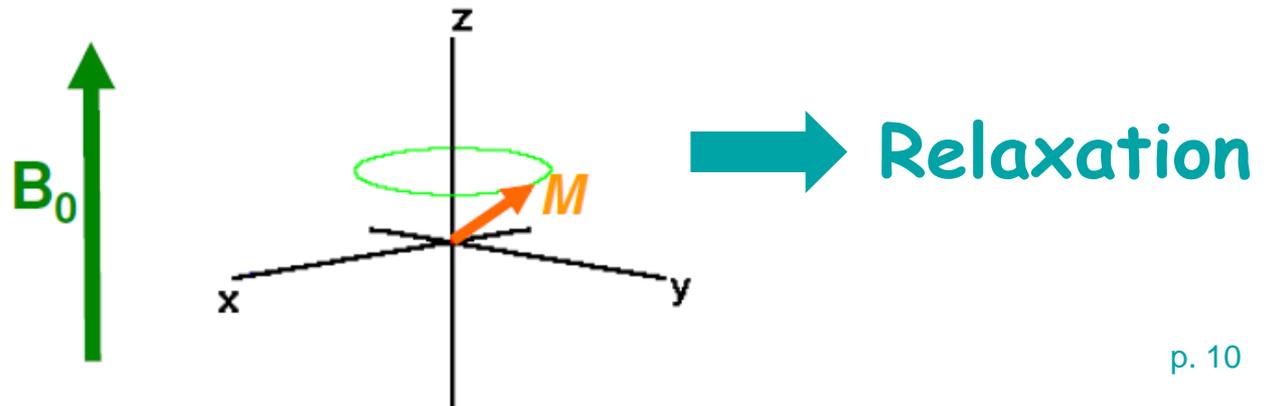
> Rappel sur la RMN

- 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

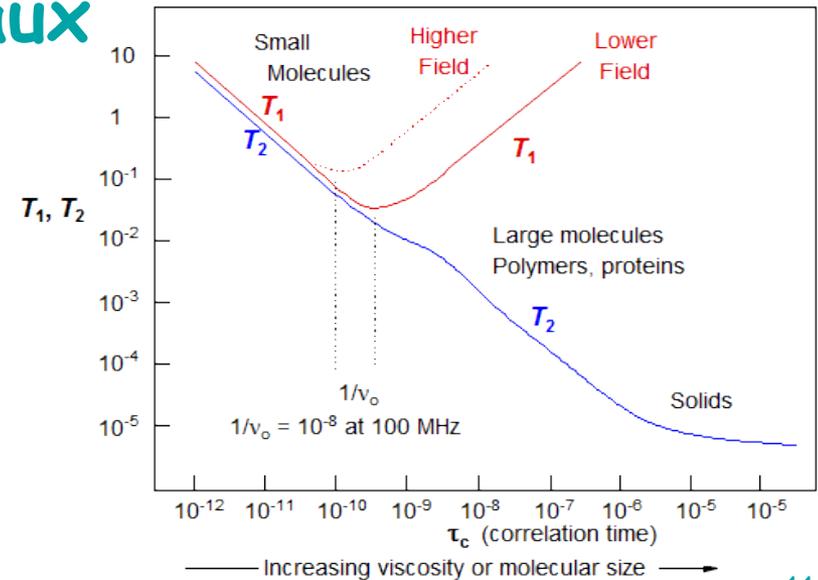


➤ Origine de la relaxation

➤ 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

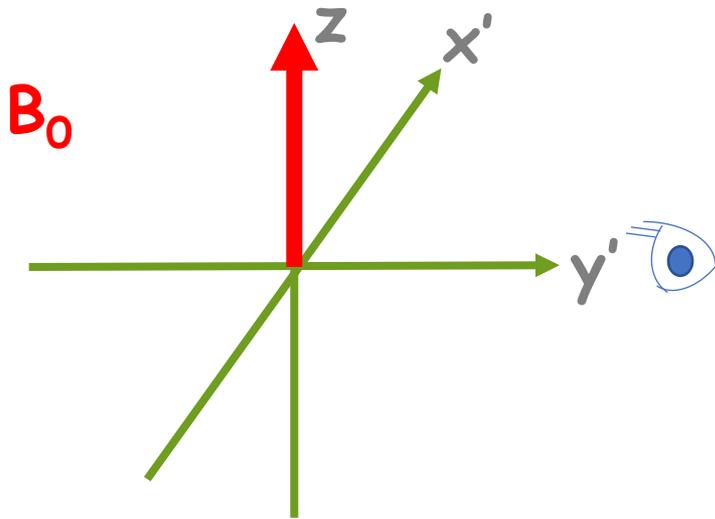
- ❖ Présence d'une molécule contenant un électron libre
- ❖ Interactions dipolaires e^- /noyau

➤ Détection du signal RMN

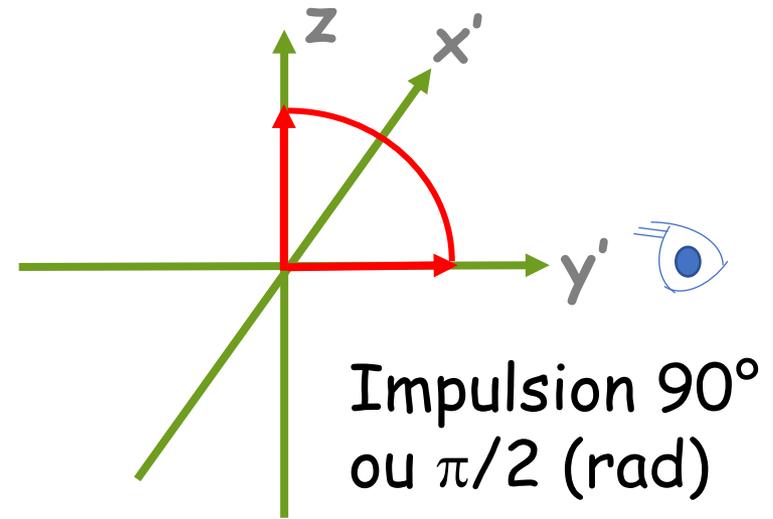
- Aimantation le long du champ magnétique principal B_0 (axe z)
- Détection du signal dans le plan transversal (axes x & y)
- Représentation de l'aimantation macroscopique sous forme vectorielle

➤ Représentation vectorielle

Le spectromètre RMN



Les spins

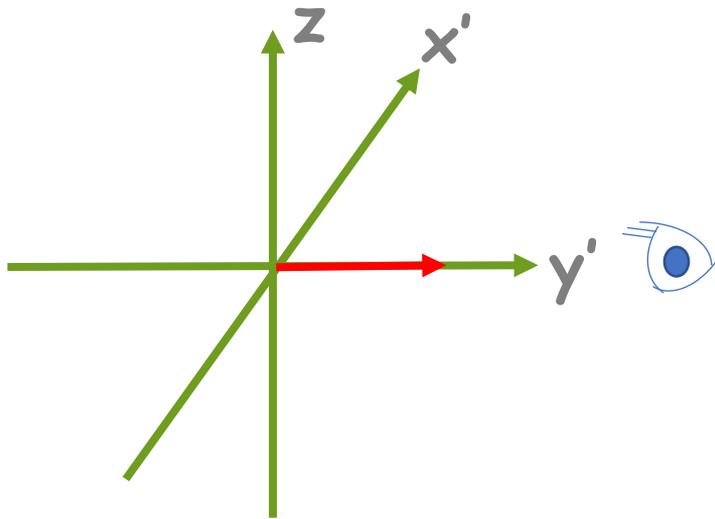


> Les 2 types de relaxation

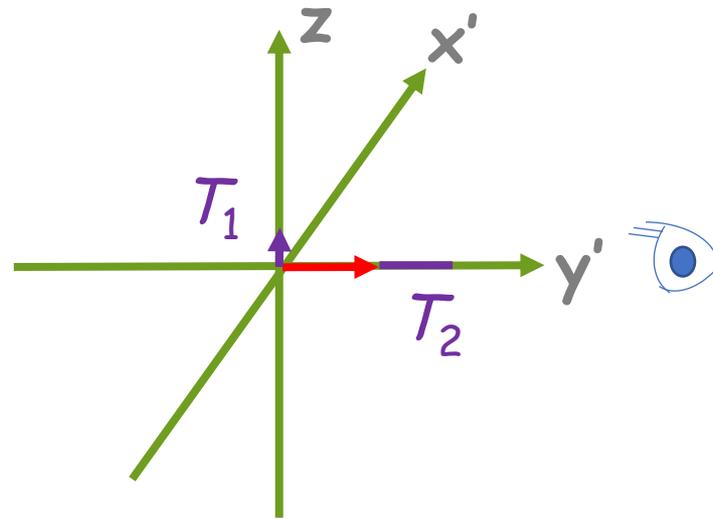
- Relaxation spin-réseau ou relaxation longitudinale → T_1
- Relaxation spin-spin ou relaxation transversale → T_2

➤ La relaxation sous forme vectorielle

Systeme
excité

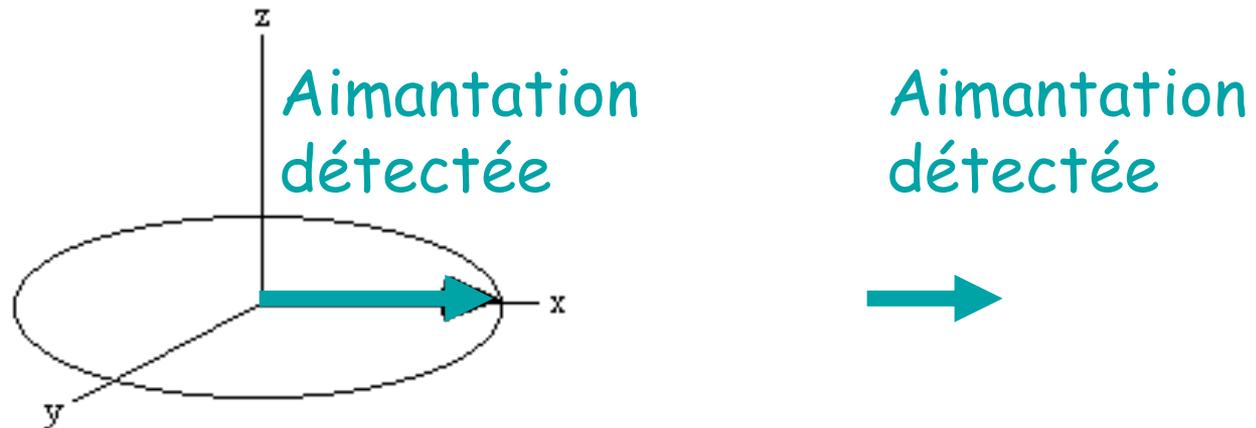


Systeme
relaxant



➤ 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

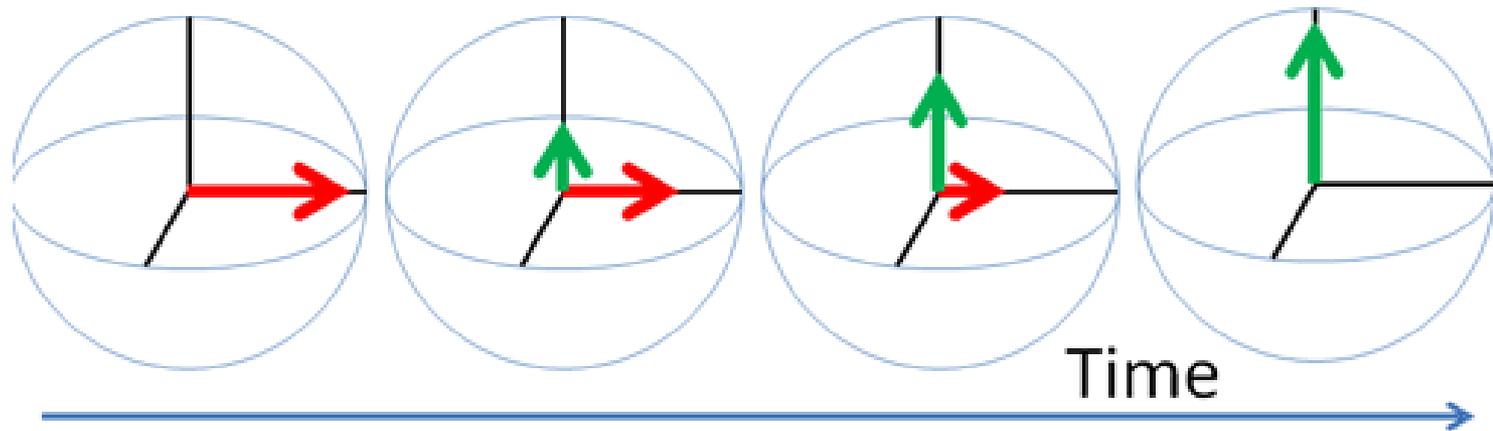


INRAE

➤ Comment mesurer les temps de relaxation

➤ Relaxation T_1

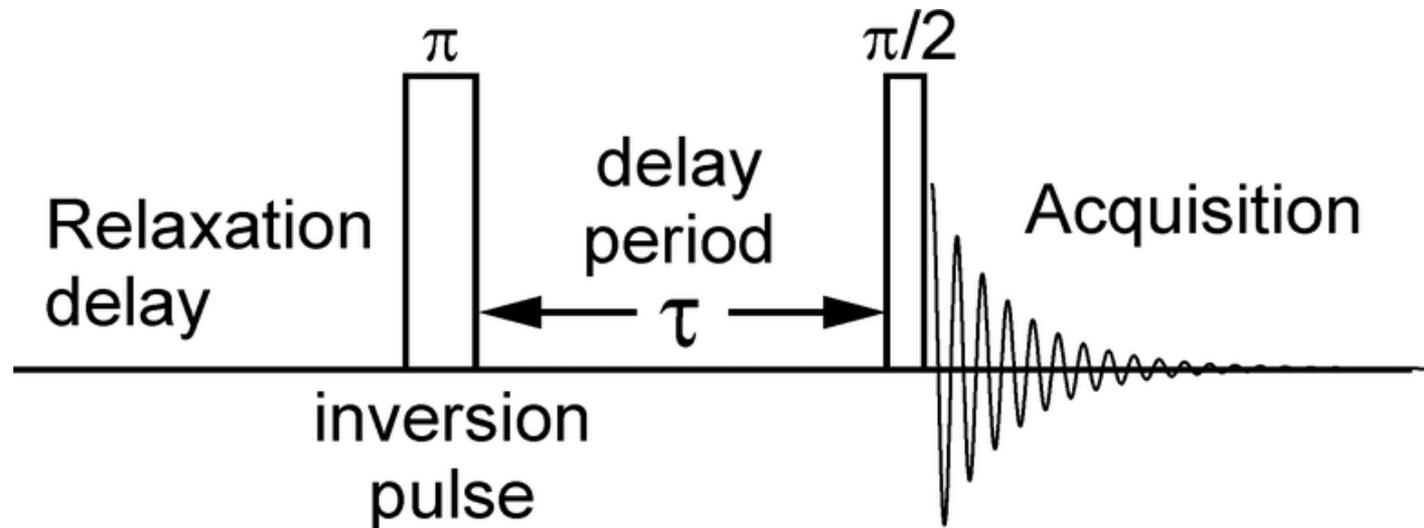
- Transfert d'énergie du spin vers le réseau
- Retour à l'état d'équilibre (Boltzman)



➤ Comment mesurer T_1

➤ Mesure indirecte

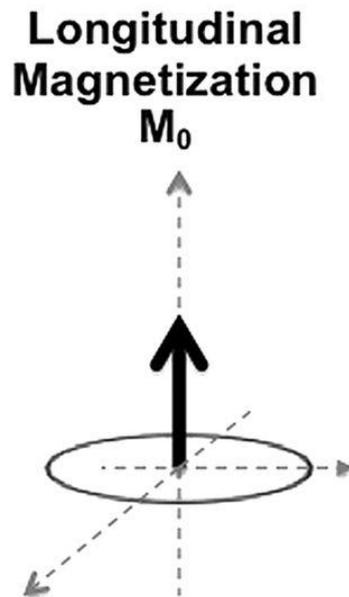
➤ Séquence d'inversion-récupération



➤ Comment mesurer T_1

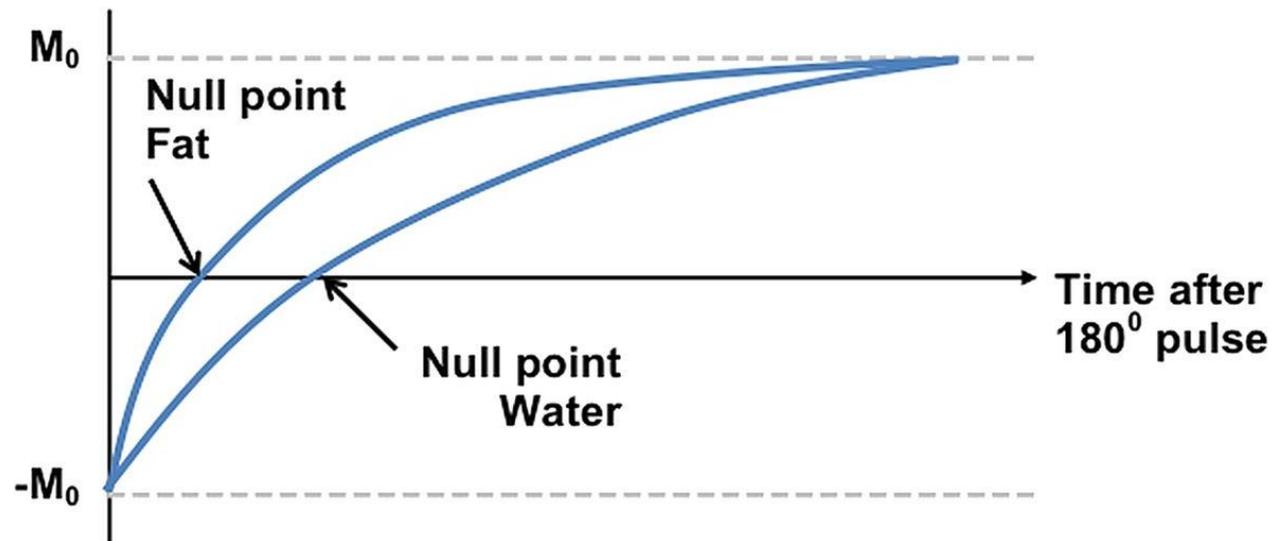
➤ Mesure indirecte

➤ Séquence d'inversion-récupération



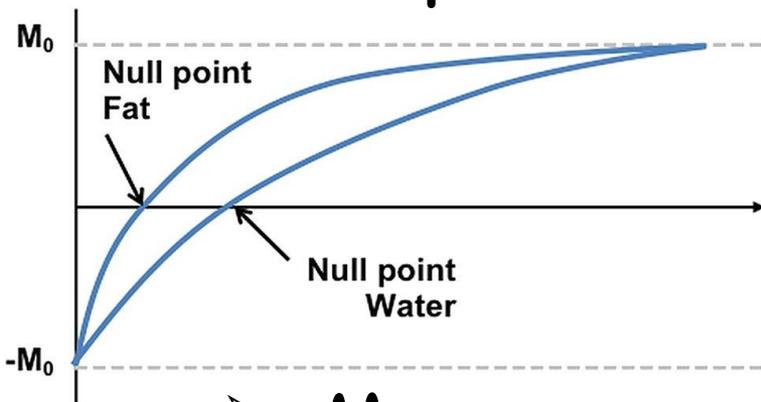
➤ Comment mesurer T_1

- 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

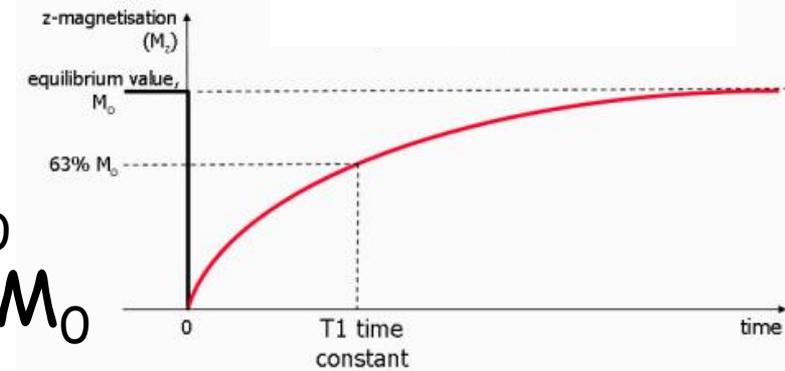
- Mesure rapide $S_\tau = 0; \tau = T_1 \ln 2$

➤ 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

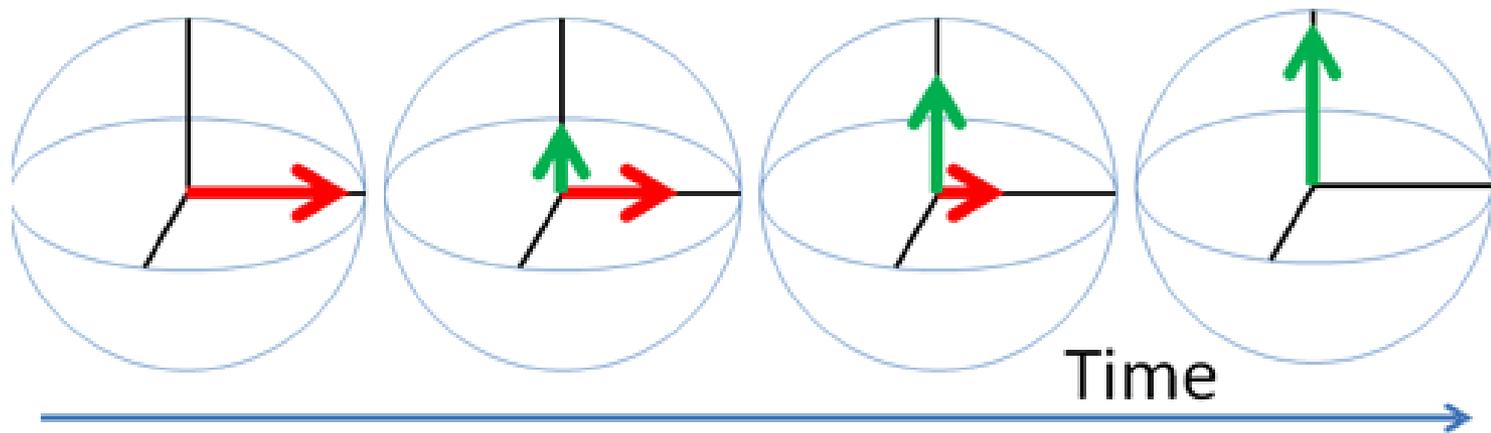
- ❖ $1 \times T_1 = 63\% M_0$
- ❖ $5 \times T_1 = 99,3\% M_0$
- ❖ $10 \times T_1 = 99,99\% M_0$



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

➤ Relaxation T_2

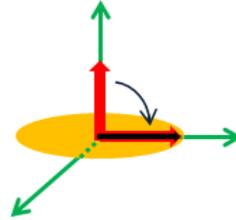
- Décroissance de l'aimantation dans le plan X-Y
- Interactions entre les spins et leurs champs magnétiques



> 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

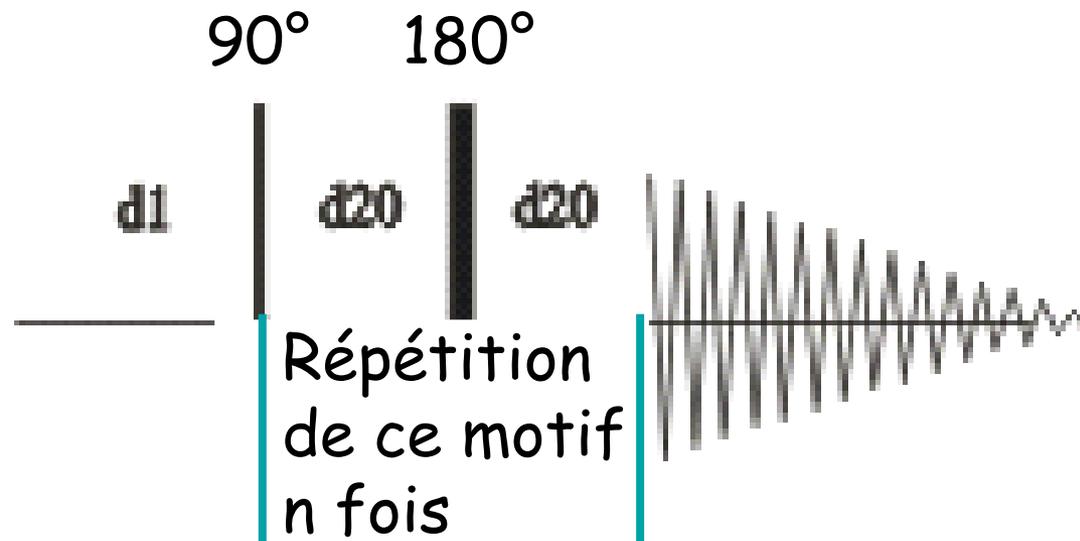
Non

Besoin d'enregistrer un spectre pour chaque écho

Décroissance du signal enregistrée en 1 acquisition

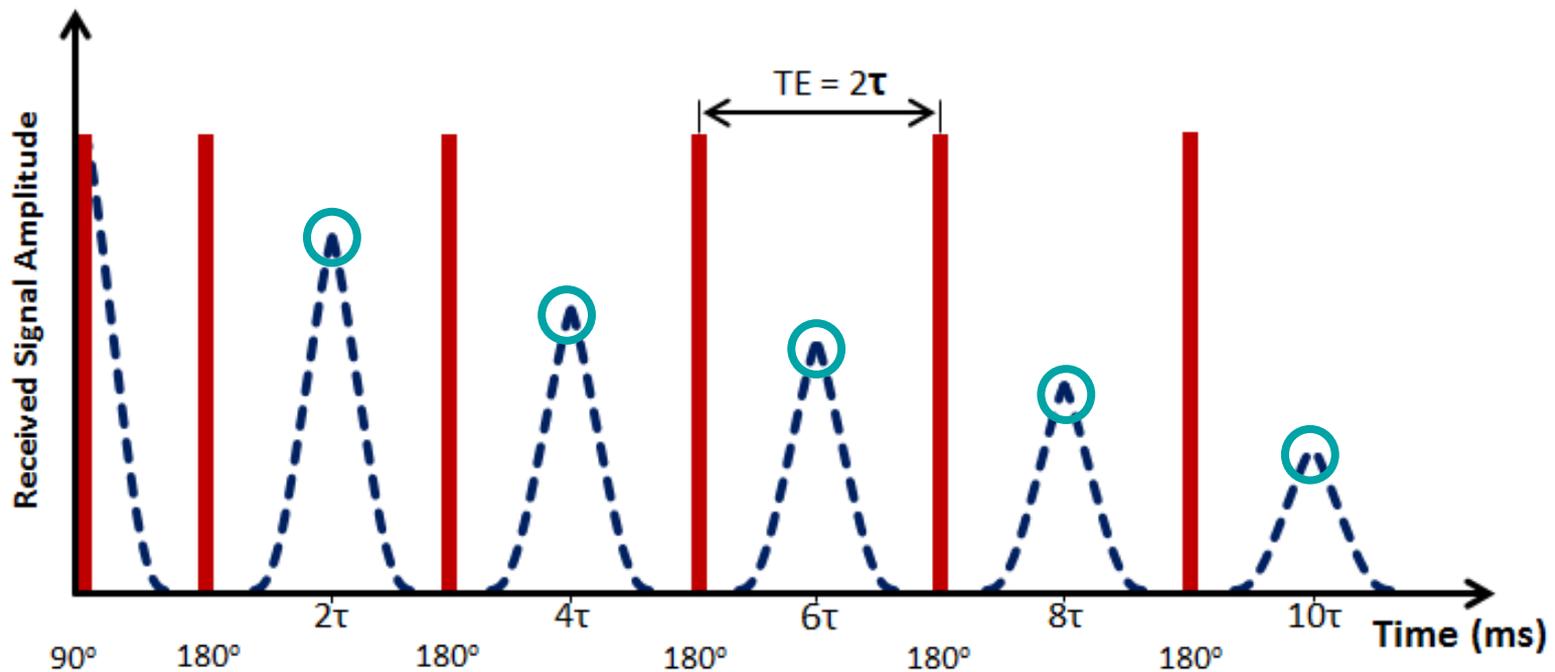
➤ T_2 AVEC information de δ

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



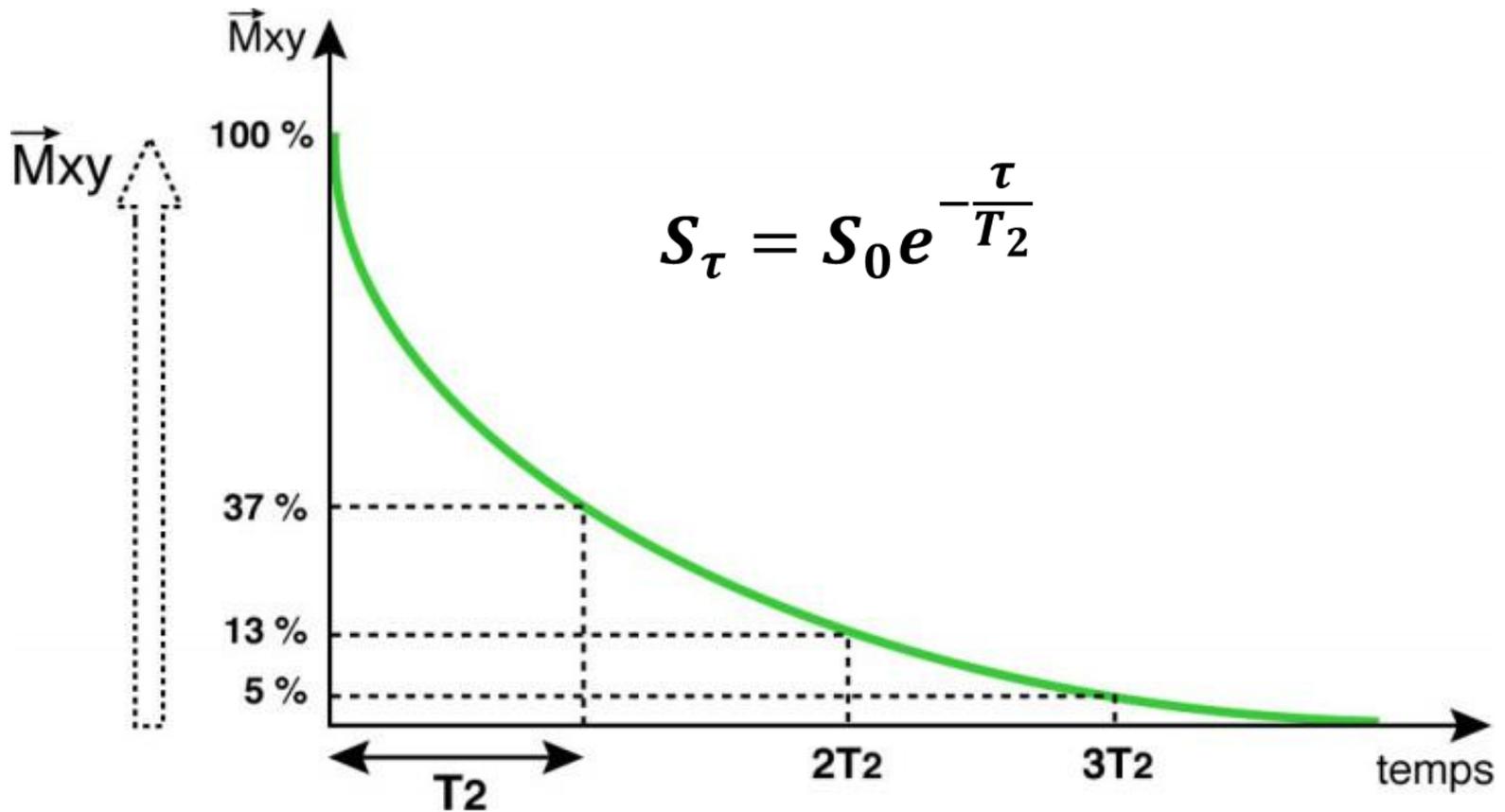
➤ T_2 SANS information de δ

- 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

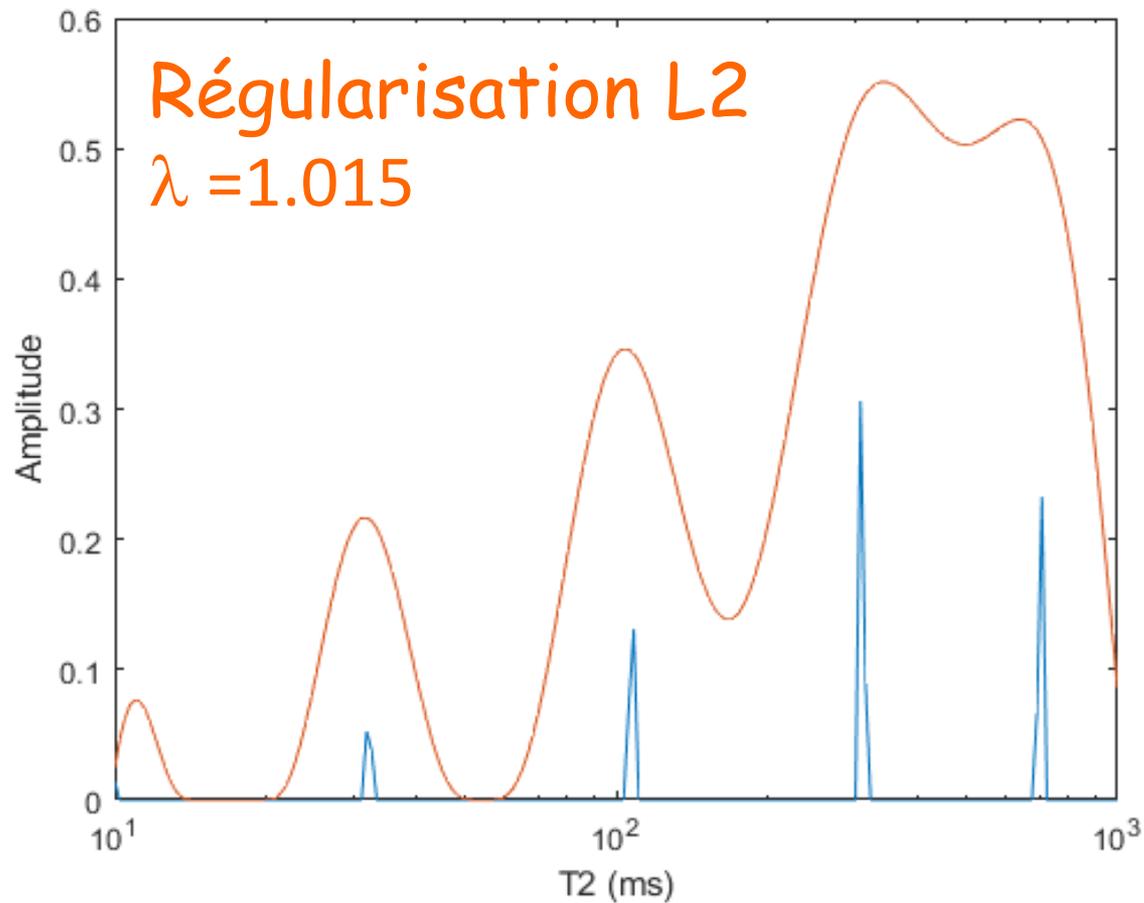
➤ Contraintes sur l'analyse

- ❖ 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

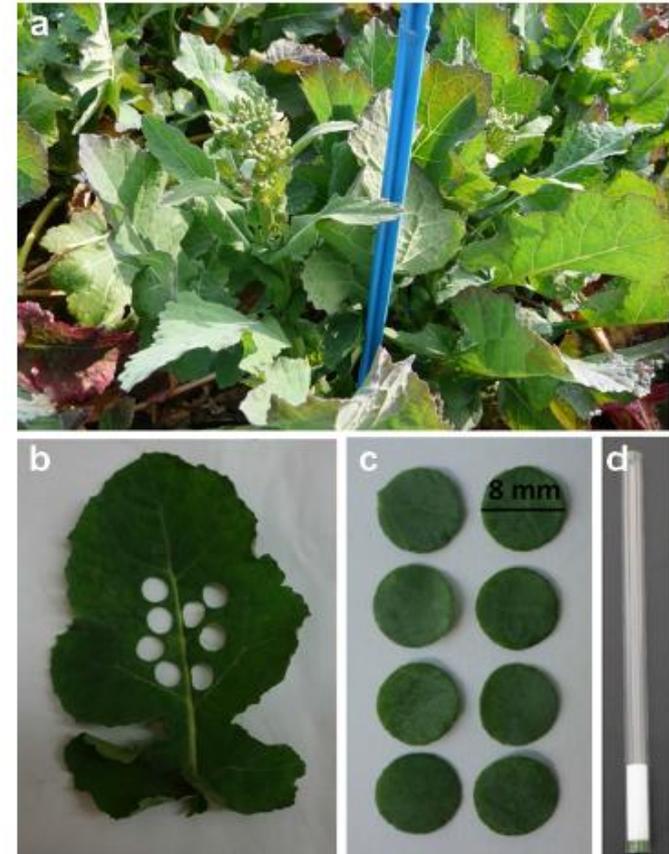
➤ ...



➤ Etudes *in situ*

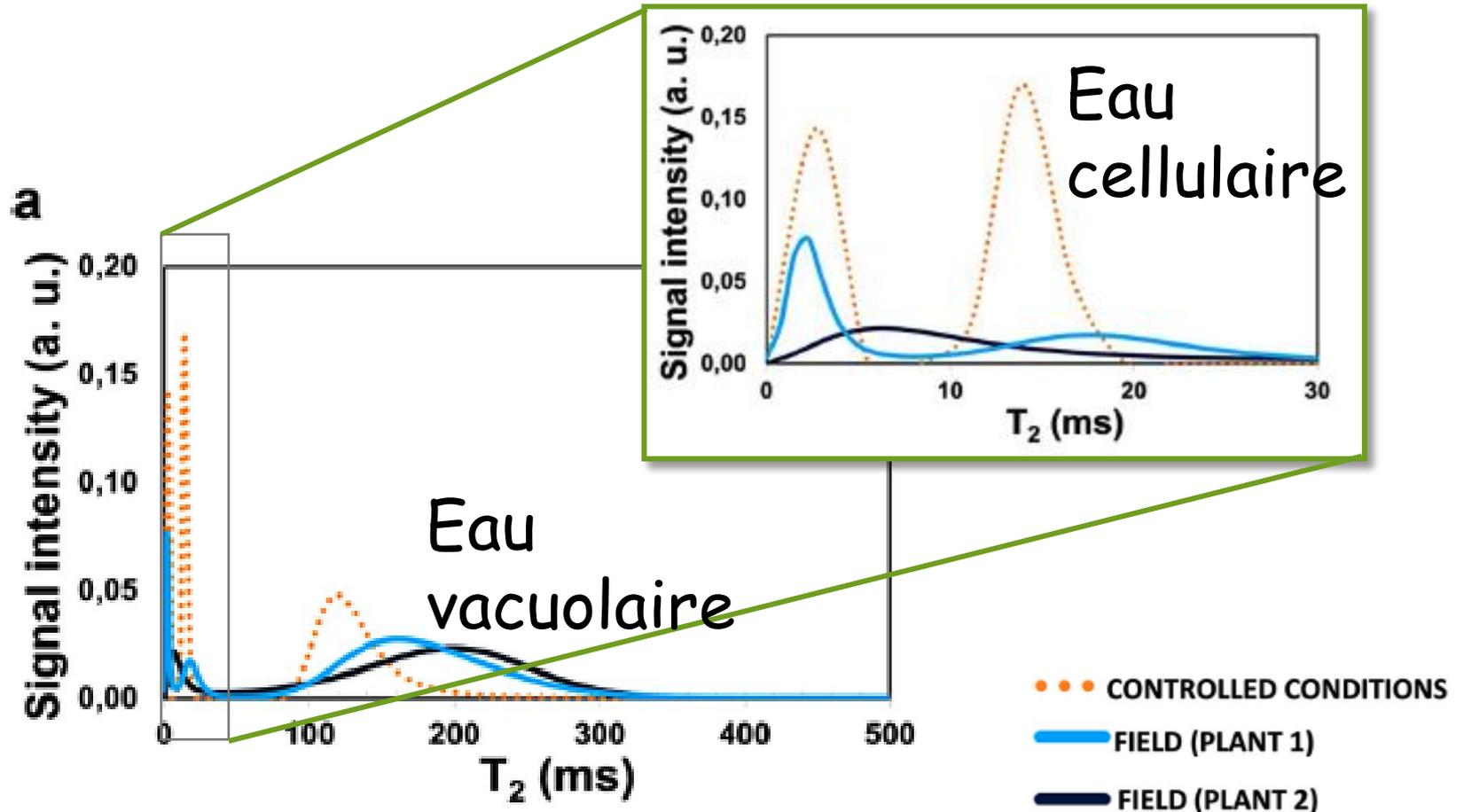


Fig. 1 Mobile NMR laboratory with the NMR spectrometer including the magnet system and the probe assembly (1), the electronic control NMR unit (2), the battery (3) and a standard laptop computer for measurement control (4)



Colza

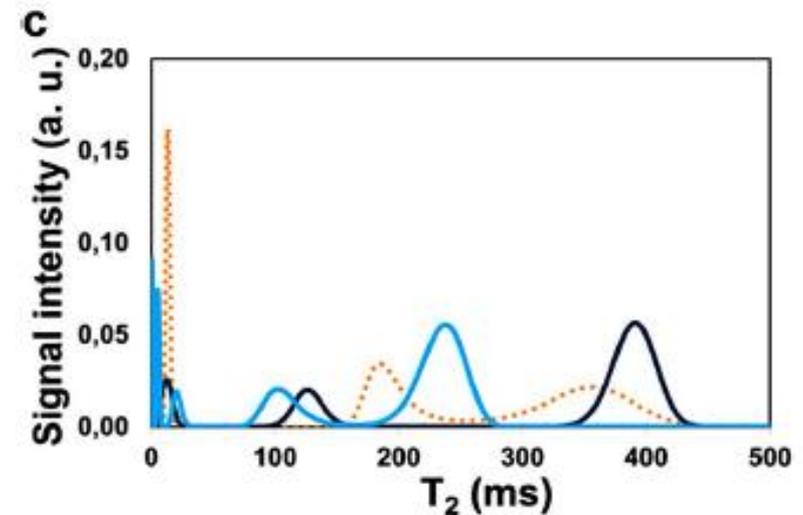
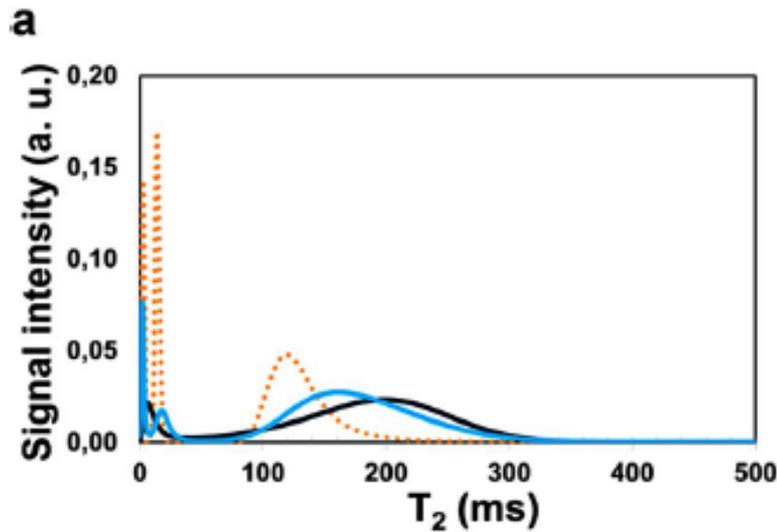
➤ T_2 de la feuille de colza



➤ Evolution du T_2 en fonction de l'âge

« Jeunes » feuilles

« Vieilles » feuilles



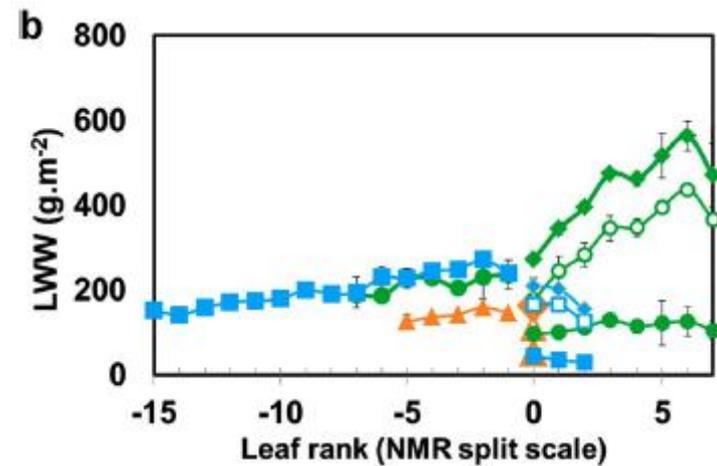
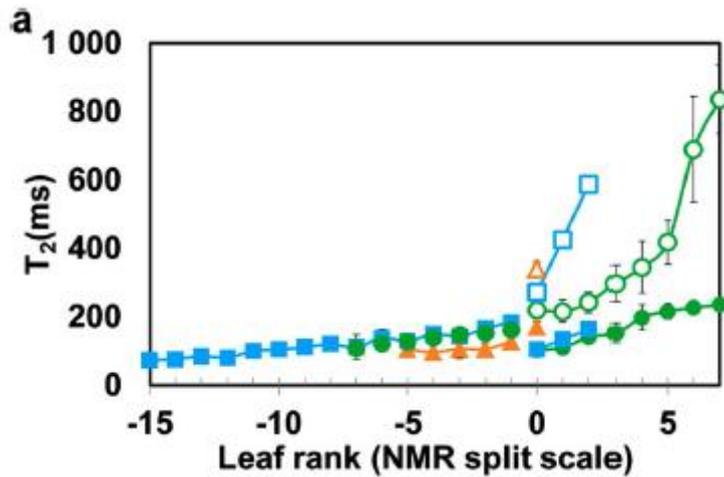
- ● CONTROLLED CONDITIONS
- FIELD (PLANT 1)
- FIELD (PLANT 2)



➤ 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**

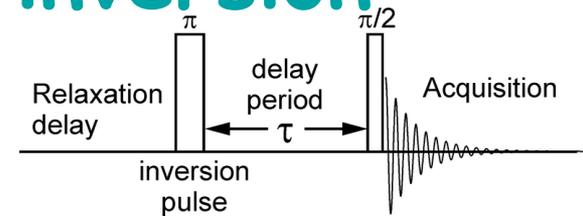


➤ Relaxation en RMN

- 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

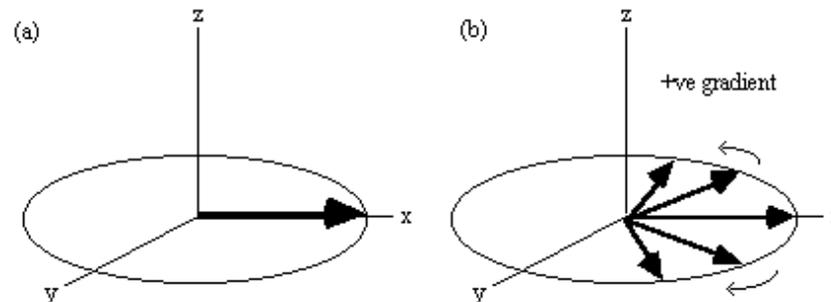
- Mesure indirecte par **inversion-récupération**



- 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