

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 .

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 ?

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 ?

Exercice 4.

On considère une impulsion d'angle de nutation $\pi/2$ radians et durée 100 μs .

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 ?

Exercice 5.

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

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 ?

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 $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$), 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.

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.

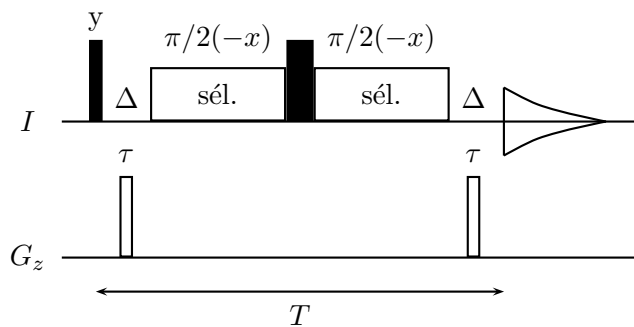
Exercice 9.

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.

Exercice 10.

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



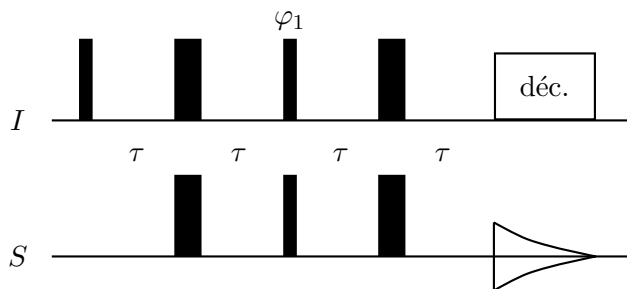
Toutes les impulsions sont appliquées exactement à la fréquence de l'eau. Les impulsions sélectives sont supposées n'affecter que le signal de l'eau.

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.

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 ?

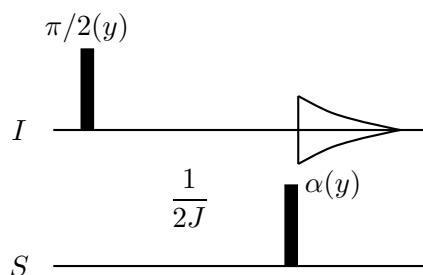
Quel est l'intérêt de cette séquence ?

Exercice 12.

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

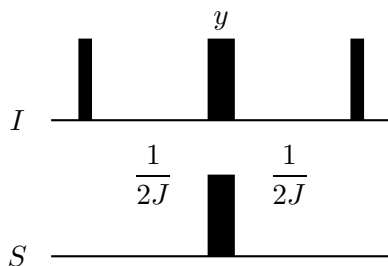
Comment le signal observé varie-t-il en fonction de l'angle α ?

Quelle est l'application pratique de cette séquence ?



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 ?

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 ?

Exercice 15.

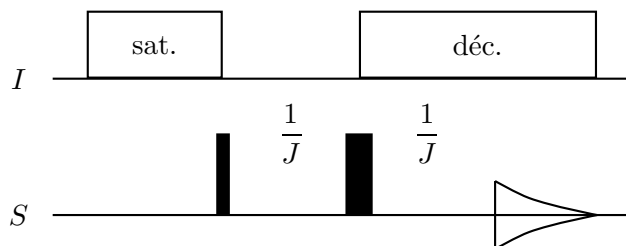
Ecrire l'opérateur d'évolution libre d'un système de trois spins I , S et L couplés deux à deux.

Comment évoluent les états I_x , $2I_x S_z$ et $4I_x S_z L_z$ 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 ?

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 .