

Glossaire

RMN : résonance magnétique nucléaire

Résonances magnétiques

DNP (« dynamic nuclear polarisation » ou polarisation dynamique nucléaire) : méthode consistant à transférer l'aimantation des électrons aux noyaux afin d'accroître considérablement l'aimantation nucléaire. À basse température, une augmentation de quatre ordres de grandeur par rapport à l'aimantation d'équilibre est possible.

HRMAS (« high-resolution magic-angle spinning » ou haute résolution sous rotation à l'angle magique) : utilisation de la rotation à l'angle magique pour l'étude d'échantillons semi-solides tels que des tissus biologiques.

IRM (imagerie par résonance magnétique) : méthode d'imagerie non invasive qui repose sur l'acquisition d'un spectre RMN pour un système plongé dans un gradient de champ magnétique. Son application la plus connue est l'IRM médicale qui utilise les protons des molécules d'eau du corps humain ; le contraste est alors dû aux temps de relaxation, qui varient d'un tissu à l'autre.

IRMf (IRM fonctionnelle) : méthode permettant de mesurer de manière localisée les variations de flux sanguin dans le cerveau, qui sont liées à l'activité neuronale.

MAS (« magic-angle spinning » ou rotation à l'angle magique) : méthode consistant à faire tourner l'échantillon autour d'un axe incliné à l'« angle magique », soit $54,74^\circ$, par rapport au champ magnétique statique. Utilisée principalement pour les solides, cette technique permet d'éliminer l'effet de certaines interactions. Des fréquences de rotation de plus de 100 kHz peuvent aujourd'hui être atteintes.

Relaxométrie : méthode consistant à mesurer la variation des temps de relaxation en fonction de l'intensité du champ magnétique.

RMN à onde continue : méthode d'acquisition de spectres RMN qui consiste à effectuer un lent balayage en fréquence avec une source radiofréquence et à mesurer l'absorption pour chaque fréquence. Cette méthode, quasiment plus utilisée depuis les années 1980, a été remplacée par la RMN par transformée de Fourier.

RMN bidimensionnelle (2D) : méthode permettant l'acquisition de spectres RMN à deux dimensions en fréquence, par exemple les fréquences de résonance du carbone-13 et du proton. Elle nécessite deux dimensions temporelles : le temps d'acquisition usuel en RMN 1D et un temps indirect incrémenté lors d'une succession d'expériences 1D.

La RMN 2D peut être utilisée pour la séparation (par ex., couplage scalaire en fonction du déplacement chimique), la corrélation (par ex., existence ou non d'un couplage scalaire entre deux spins) et l'échange (par ex., échange chimique entre deux fonctions dans une molécule).

RMN chromatographique : méthode consistant à placer l'échantillon dans un support chromatographique afin de faciliter une identification des composés reposant à la fois sur les interactions RMN et la mobilité moléculaire.

RMN multidimensionnelle : extension de la RMN bidimensionnelle à des dimensions plus élevées par l'utilisation de dimensions indirectes supplémentaires.

RMN par transformée de Fourier : méthode d'acquisition de spectres RMN qui consiste à exciter simultanément l'ensemble des spins nucléaires avec une impulsion radiofréquence, puis à enregistrer le signal induit par leur évolution temporelle. Le spectre RMN est alors obtenu par transformée de Fourier du signal de précession libre. Cette approche conduit à une grande variété d'expériences par l'ajout d'impulsions et de dimensions supplémentaires.

RPE (résonance paramagnétique électronique) : domaine voisin de la RMN, qui étudie les spins électroniques et non nucléaires. En RPE, les fréquences de résonances vont de quelques GHz à quelques centaines de GHz pour les champs magnétiques utilisés expérimentalement. En conséquence, bien qu'elle partage les principes physiques de la RMN, la RPE fait appel à une instrumentation et à des expériences distinctes.

Dynamique de spin

Abondance naturelle : pour un isotope, pourcentage d'un élément naturellement présent sous cette forme. On distingue notamment les isotopes « abondants », d'abondance naturelle proche de 100 %, comme ^1H et ^{19}F , et les isotopes « dilués », comme ^{13}C et ^{17}O . Pour ces derniers, on choisit parfois de procéder à un enrichissement isotopique, c'est-à-dire de préparer un système chimique dans lequel le pourcentage d'un isotope est supérieur à son abondance naturelle. Cela permet notamment d'augmenter l'intensité du signal enregistré en RMN.

Aimantation : vecteur décrivant l'état d'un ensemble de spins. À l'équilibre, l'aimantation est alignée avec le champ magnétique statique. Les impulsions entraînent une rotation de l'aimantation, et on enregistre en RMN le signal causé par la précession de l'aimantation autour du champ magnétique statique.

Champ magnétique statique : champ magnétique intense indépendant du temps dans lequel est placé l'échantillon pour une expérience de RMN. Ce champ est dans la grande majorité des cas généré par un aimant supraconducteur ; il doit avoir une grande homogénéité (faible variation dans l'espace) et une grande stabilité (faible variation dans le temps). On le caractérise par la fréquence de résonance des protons, par exemple 400 MHz pour un champ de 9,4 T ou 1 GHz pour un champ de 23,5 T. Pour certaines applications, le champ peut être généré par un aimant permanent ou un électroaimant.

Fréquence de Larmor : fréquence de précession d'un spin soumis à un champ magnétique.

Gradient de champ magnétique : variation du champ magnétique à travers l'espace. Un gradient de champ

magnétique est introduit délibérément dans certaines expériences, comme en imagerie où il permet d'établir un lien entre position et fréquence de résonance.

Impulsion : champ magnétique oscillant à la fréquence de résonance qui permet d'agir sur les spins. En RMN, la durée des impulsions va de quelques microsecondes à plusieurs centaines de millisecondes et leur intensité est très inférieure à celle du champ magnétique statique.

Isotopes : noyaux d'un même élément qui diffèrent par leur nombre de neutrons. Deux isotopes peuvent avoir un nombre de spin différent et donc des propriétés différentes en RMN, comme par exemple le carbone-12, pour lequel $I = 0$ et qui est donc « muet » en RMN, et le carbone-13 pour lequel $I = 1/2$.

Nombre quantique de spin : nombre entier ou demi-entier (0, 1/2, 1, 3/2...) qui caractérise la norme du moment cinétique de spin. La RMN étudie les noyaux de nombre de spin I non nul.

On distingue les noyaux de nombre de spin $I = 1/2$ (^1H , ^{13}C , ^{15}N ...) et les spins $I > 1/2$ pour lesquels existe une interaction supplémentaire, l'interaction quadripolaire, et donc une méthodologie RMN distincte. Les électrons, étudiés en RPE et DNP, ont un spin $I = 1/2$.

Radiofréquence : domaine de fréquence dans lequel se situent les fréquences de résonance en RMN.

Rapport gyromagnétique : rapport entre le moment magnétique et le moment cinétique d'une particule. Plus il est élevé, plus le signal acquis en RMN pour un même nombre d'atomes est intense. Le rapport gyromagnétique du proton ^1H est par exemple quatre fois plus élevé que celui du carbone-13.

Spin : moment cinétique intrinsèque des particules quantiques, comme les noyaux atomiques et les électrons.

Instrumentation

Les instruments d'aujourd'hui et de demain sont décrits dans l'article de D. Sakellariou.

Interactions

Anisotropie de déplacement chimique : contribution au déplacement chimique qui dépend de l'orientation du système par rapport au champ magnétique statique (voir articles Babonneau, Caldarelli, Canet, Copéret, Courtieu, Dumez, Elena-Herrmann, Kieffer *et coll.*).

Couplage dipolaire : interaction entre deux spins nucléaires, analogue de l'interaction dipolaire classique entre deux moments magnétiques. Le couplage dipolaire est également appelé couplage direct ou couplage à travers l'espace (voir articles Babonneau, Blackledge, Caldarelli, Canet, Copéret, Courtieu, Dumez, Gambarelli, Kieffer *et coll.*).

Couplage scalaire : interaction entre deux spins nucléaires transmise par les électrons de liaison. Le couplage scalaire est également appelé couplage direct ou couplage à travers les liaisons (voir articles Babonneau, Blackledge, Caldarelli, Copéret, Courtieu, Elena-Herrmann, Kieffer *et coll.*).

Déplacement chimique : modification de la fréquence de résonance d'un spin nucléaire causée par son environnement électronique. Le déplacement chimique est dû au champ magnétique induit localement par les courants électroniques produits en réponse à la présence d'un champ magnétique externe (voir articles Babonneau, Caldarelli, Canet, Copéret, Courtieu, Dumez, Elena-Herrmann, Kieffer *et coll.*).

Interactions anisotropes : interactions dont l'intensité dépend de l'orientation du système par rapport au champ magnétique statique. C'est le cas de l'interaction dipolaire, de l'anisotropie de déplacement chimique et de l'interaction quadripolaire. En solution, ces interactions sont moyennées à zéro par le mouvement moléculaire et n'influencent pas la position des pics dans le spectre RMN ; elles interviennent cependant pour la relaxation nucléaire. Ces interactions jouent un rôle prépondérant en RMN du solide.

Interactions paramagnétiques : en RMN, ce terme désigne l'ensemble des interactions impliquant le spin d'un électron non apparié (voir articles Babonneau, Canet, Gambarelli, Kieffer *et coll.*).

Interaction quadripolaire : interaction entre la distribution de charge d'un noyau et la distribution de charge de son environnement électronique. Cette interaction n'intervient que pour les noyaux de spin $I > 1/2$, qu'on appelle également noyaux quadripolaires (voir articles Babonneau, Canet, Copéret, Courtieu, Dumez *et coll.*).

Dynamique et relaxation

Diffusion : déplacement aléatoire des particules dans leur milieu sous l'effet de l'agitation thermique ou de gradient de concentration (voir articles Caldarelli, Canet, Kieffer, Mariette, Sakellariou *et coll.*).

Effet Overhauser : transfert d'aimantation due aux fluctuations des interactions spin-spin, causées, par exemple, par le mouvement atomique. L'effet Overhauser nucléaire (NOE, pour « nuclear Overhauser effect ») désigne plus spécifiquement le transfert d'aimantation entre noyaux (voir articles Canet, Gambarelli, Kieffer, Sakellariou *et coll.*).

PRE (« paramagnetic relaxation enhancement » ou exaltation de la relaxation par l'interaction paramagnétique) : réduction du temps de relaxation observée en présence d'un site paramagnétique (voir article Kieffer *et coll.*).

RDC (« residual dipolar coupling » ou couplage dipolaire résiduel) : couplage résultant de réduction partielle du couplage dipolaire par la réorientation des molécules dans un milieu orienté tel un cristal liquide. Dans un liquide isotrope, la moyenne du couplage dipolaire est nulle, c'est pourquoi on parle de couplage « résiduel » (voir articles Blackledge, Courtieu, Kieffer *et coll.*).

Relaxation : retour à l'équilibre du système de spin après une perturbation telle qu'une impulsion radiofréquence (voir articles Caldarelli, Canet, Kieffer, Mariette, Sakellariou *et coll.*).

Relaxation longitudinale : retour à l'équilibre de la composante longitudinale de l'aimantation, c'est-à-dire la composante parallèle au champ magnétique statique. On parle également de relaxation spin-spin.

Relaxation transversale : retour à l'équilibre de la composante transversale de l'aimantation, c'est-à-dire la composante perpendiculaire au champ magnétique statique. On parle également de relaxation spin-réseau.

Temps de corrélation : temps caractéristique des mouvements moléculaires, comme la rotation d'ensemble ou la réorientation des liaisons chimiques.

Concepts expérimentaux

Corrélation : signal RMN permettant de mettre en évidence l'existence d'une interaction entre spins.

Découplage : stratégie consistant à éliminer l'effet d'une interaction sur le spectre RMN, par exemple le couplage

scalaire hétéronucléaire ^1H - ^{13}C lors de l'acquisition de spectre ^{13}C . Le découplage a le plus souvent pour objectif d'améliorer la résolution et la sensibilité.

Hétéronucléaire/homonucléaire : une méthode de corrélation, de découplage ou de recouplage est dite homonucléaire si elle concerne une interaction entre deux noyaux d'un même isotope, par ex. ^1H - ^1H , et hétéronucléaire pour deux noyaux d'isotopes distincts, par ex. ^1H et ^{13}C .

Recouplage : stratégie consistant à réintroduire l'effet d'une interaction sur le spectre RMN. Le recouplage dipolaire est par exemple utilisé pour mesurer les couplages dipolaires pour des solides en rotation à l'angle magique.

Résolution : capacité à distinguer deux pics dans un spectre RMN. La résolution augmente avec l'intensité du champ magnétique statique et peut être améliorée par l'utilisation de séquences de découplage. Une résolution élevée est nécessaire pour étudier des systèmes de grande taille à l'échelle atomique.

Sensibilité : capacité à distinguer le signal RMN du bruit dans un spectre RMN. La RMN souffre en comparaison d'autres spectroscopies d'une faible sensibilité et de nombreuses méthodes sont mises en œuvre pour remédier à cela.

Échantillon d'une vaste panoplie de séquences

COSY (« correlation spectroscopy ») : séquence 2D homonucléaire où les pics de corrélation indiquent l'existence d'un couplage scalaire entre deux noyaux (voir articles Courtieu, Sablé *et coll.*).

CP (« cross polarisation ») : élément de séquence permettant d'effectuer un transfert de polarisation hétéronucléaire dans les solides (voir articles Babonneau, Copéret *et coll.*).

CPMG (« Carr Purcell Meiboom Gill ») : séquence constituée d'un train d'impulsions, extension de l'écho de spin, qui permet d'éliminer l'effet de certaines interactions (voir articles Caldarelli, Copéret, Elena-Herrmann *et coll.*).

DEER (« double electron electron resonance ») : séquence RPE permettant de mesurer des distances entre spins électroniques allant jusqu'à 80 Å (voir article Gambarelli *et coll.*).

DOSY (« diffusion ordered spectroscopy ») : séquence 2D permettant d'effectuer une séparation en fonction simultanément du déplacement chimique et du coefficient de diffusion (voir articles Caldarelli, Canet *et coll.*).

DQ/SQ (« double quanta »/« single quantum ») : séquence 2D de corrélation homonucléaire où la présence de pics de corrélation renseigne sur l'existence d'un couplage dipolaire intense entre deux spins et donc sur leur proximité dans l'espace (voir articles Babonneau, Copéret, Dumez *et coll.*).

Écho de spin, SE (« spin echo ») : utilisation d'une impulsion pour éliminer l'effet net de certaines interactions au terme d'une période d'évolution (voir articles Caldarelli, Canet, Copéret *et coll.*).

EXSY (« exchange spectroscopy ») : séquence 2D homonucléaire permettant de mesurer des transferts de polarisation sur des temps allant de la milliseconde à plusieurs secondes (voir article Courtieu *et coll.*).

HETCOR (« heteronuclear correlation ») : séquence 2D hétéronucléaire où la présence de pics de corrélation renseigne sur l'existence d'un couplage dipolaire intense entre deux spins et donc sur leur proximité dans l'espace (voir articles Copéret, Courtieu *et coll.*).

HMBC (« heteronuclear multiple bond correlation ») : séquence 2D hétéronucléaire où les pics de corrélation permettent d'identifier des paires d'atomes séparés par deux liaisons chimiques ou plus (voir articles Courtieu, Sablé *et coll.*).

HSQC (« heteronuclear single quantum correlation ») : séquence 2D hétéronucléaire où les pics de corrélation permettent d'identifier des paires d'atomes séparés par une liaison chimique (voir articles Caldarelli, Courtieu, Elena-Herrmann, Sablé *et coll.*).

IR (« inversion recovery ») : séquence permettant la mesure de temps de relaxation longitudinale (voir article Canet *et coll.*).

JRES (« J-resolved spectroscopy ») : séquence 2D permettant de séparer les noyaux en fonction simultanément de leur déplacement chimique et de leurs couplages scalaires (voir articles Courtieu, Elena-Herrmann *et coll.*).

MQMAS (« multiple quantum magic-angle spinning ») : séquence 2D permettant d'obtenir un spectre dépourvu de l'influence de l'interaction quadripolaire et ainsi d'accéder aux valeurs de déplacements chimiques (voir articles Babonneau, Dumez *et coll.*).

NOESY (« nuclear Overhauser effect spectroscopy ») : séquence 2D homonucléaire utilisée pour mesurer le transfert de polarisation dû à l'effet Overhauser nucléaire, identique en pratique à la séquence EXSY (voir articles Canet, Kieffer, Sablé *et coll.*).

TOCSY (« total correlation spectroscopy ») : séquence 2D homonucléaire où les pics de corrélation indiquent que deux noyaux appartiennent au même système de spin (voir articles Caldarelli, Elena-Herrmann, Sablé *et coll.*).

TROSY (« transverse relaxation optimised spectroscopy ») : séquence 2D de corrélation hétéronucléaire qui exploite un mécanisme de relaxation dit de corrélation croisée pour améliorer la résolution (voir article Kieffer *et coll.*).

RMN sur ordinateur

Protocole de recuit simulé : méthode de simulation numérique qui permet de rechercher des conformations stables d'édifices moléculaires en les portant artificiellement à haute température avant de les laisser « refroidir » (voir articles Courtieu, Kieffer *et coll.*).

Simulation de dynamique moléculaire : méthode qui consiste à effectuer l'intégration numérique des équations du mouvement pour un ensemble d'atomes. La description des interactions peut être quantique ou empirique (voir articles Babonneau, Blackledge, Kieffer *et coll.*).

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, « density functional theory ») : méthode de chimie numérique qui permet de calculer la structure électronique d'une molécule ou d'un matériau ainsi que certaines propriétés RMN, comme le déplacement chimique, le couplage scalaire et le couplage quadripolaire (voir articles Babonneau, Copéret, Dumez *et coll.*).