

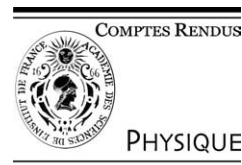


ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

C. R. Physique 5 (2004) 293–295



Highly polarized nuclear spin systems and dipolar interactions in NMR/Systèmes de spins nucléaires fortement polarisés et interactions dipolaires en RMN

Foreword

Nuclear magnetic resonance (NMR) has been discovered more than fifty five years ago. Since then, its field of application has grown continuously, reaching domains as different as food science, petroleum exploration, medicine or quantum computing. Indeed, NMR can provide valuable information in many domains, since almost all atoms have at least one isotope with a nuclear magnetic moment (non-vanishing nuclear spin), since little energy is involved and since, finally, the coupling between the nuclear spins and the surroundings is sufficiently small to be treated as a perturbation. This explains the capability of NMR to explore the core of matter through local probes at an atomic resolution. Even if magnetic resonance is sensitive to the local environment, NMR spectra still reveal the long range symmetry of the sample, allowing its use for characterizing ordered, disordered or partially ordered systems. It is certainly as an analytical method that NMR has experienced the largest extension (R.R. Ernst, Nobel Prize for Chemistry 1991), illustrated nowadays by the presence of spectrometers in almost all chemistry laboratories. Other applications of NMR were recently recognized through Nobel prizes. Firstly, NMR has now been proved to be a real alternative to X-ray crystallography for determining the solution structure of biomolecules such as proteins or DNA fragments, with the key advantage of allowing the exploration of their internal dynamics (K. Wüthrich, Nobel Prize for Chemistry 2002). Secondly, NMR has reached hospital world through its non-invasive imaging feature, becoming a very important diagnosis tool in medicine (P.C. Lauterbur and P. Mansfield, Nobel Prize for Medecine 2003).

Even if NMR is now used in many fields, the concepts of NMR originate from the physics of condensed matter. The present special issue of the *Comptes Rendus Physique* mainly focuses on two connected axes of active research in physics: highly polarized nuclear spin systems and dipolar interactions. This issue follows a symposium held 10 March 2003 at CEA/Saclay in the honor of the 70th birthday of Maurice Goldman. This symposium comprised different conferences on fields connected to NMR such as polymers, magnetic resonance imaging or quantum computers.

Maurice Goldman has worked for more than forty years in the field of NMR in condensed matter physics and made many important contributions to the two domains presented in this special issue. He was introduced to NMR by Anatole Abragam and became rapidly a specialist in relaxation theory and nuclear magnetism. He was one of the predominant contributors to the creation of spin thermodynamics applied to nuclear magnetic resonance in solids through the spin temperature concept [1]. Then Maurice Goldman played a key-role in the description and observation of the phase transition experienced by highly polarized nuclear spins to ferro-, heli- or antiferromagnetic states, the bilinear interactions between the spins being the dipolar interactions [2]. His achievement in the field of nuclear magnetic resonance was recognized by the joint prize of the French and British Physical Societies (Holweck prize, 1977). During the last two decades, he has made important contributions in liquid state NMR with a monograph on the theoretical principles derived from a series of lectures given at the Service Hospitalier Frédéric Joliot [3] and articles on different aspects of relaxation. He thus treated cross-relaxation induced by cross-correlation [4], relaxation in the presence of off-resonance rf irradiation [5,6], chemical exchange [7] or the derivation of the general theory of relaxation valid at any temperature [8]. His broad interest has led him also to relaxation [9] and NMR lineshape in solids [10], to magic angle spinning NMR experiments in solids [11,12], to polarized neutrons [13], to the effect of dipolar fields in liquids [14], to the study of polymers [15], or to the effect of mechanical rotations on the measured NMR frequency [16–18]. More recently, as an scientific adviser to Amersham Health, he is exploiting his knowledge on the foundations of NMR for applications in MRI.

If research in nuclear magnetic ordering is not as active as it was, the problematic of highly polarized nuclear spin systems and of the exploitation of dipolar interactions are still the subject of many studies, as the present Issue tries to illustrate.

The main inherent limitation of NMR is the sensitivity of detection, which is always poor at thermal equilibrium due to the low energy involved. This results in low polarization (typically smaller than 10^{-4}). This low sensitivity, in fact, defines the minimal size or concentration of the sample which can be studied or the maximal resolution achievable on any image obtained by MRI. The brute force way to improve the polarization, either by lowering the temperature or increasing the static magnetic field is usually impeded by other experimental constraints such as the temperature of activity of a biological compound or the inability to build magnets with a field larger than about 25 T. As reported in this Issue, other different solutions have been explored to circumvent this inherently low polarization. Their principle consists in transferring order to nuclear spins from a more polarized system. The source could be circularly polarized photons (optical pumping), thermally polarized electrons (Dynamic Nuclear Polarization) or a highly populated quantum state (parahydrogen). As also illustrated in this Issue, new detection schemes can represent good alternatives to the low sensitivity of NMR.

The dipolar interaction is often the key interaction in NMR of spins $1/2$. Indeed, if the Zeeman Hamiltonian defines the resonance frequency and the thermal polarization in high magnetic field, dipolar interactions directly influence the shape of the resonance line either through splitting or through line-width. Even if this coupling is always present, its consequence for NMR spectra is affected by molecular motions, mechanical rotations or spin manipulations through pulses. This opens the way to a broad range of experiments for which either molecular dynamics is explored through its effect on the rate of magnetization decay, or it is used as a mechanism for transferring magnetization coherently (as in solids or polymers), or incoherently through cross-relaxation. The exploitation of the well-known form of the dipolar interaction finally allows the extraction of structural constraints, for instance in the case of partial molecular alignment.

Avant-propos

La résonance magnétique nucléaire (RMN) a été découverte il y a maintenant plus de cinquante cinq ans et depuis elle s'est continuellement étendue vers de nouveaux champs d'application, atteignant des domaines aussi divers que l'analyse agro-alimentaire, la médecine, la recherche pétrolière ou encore les ordinateurs quantiques. En effet, la RMN permet d'accéder à de nombreuses informations, car presque tous les atomes disposent d'au moins un isotope doté d'un moment magnétique nucléaire (spin nucléaire non nul), car l'énergie mise en jeu est très faible et qu'enfin le faible couplage entre les spins nucléaires et leur environnement peut être traité comme une perturbation. Ainsi la RMN constitue une sonde locale du cœur de la matière avec une résolution atomique. En plus d'être sensible à l'environnement proche, la RMN révèle toujours la symétrie à longue distance de l'échantillon, ce qui la rend utile pour l'étude des systèmes ordonnés, désordonnés ou partiellement ordonnés. Comme l'illustre la présence de spectromètres RMN dans la plupart des laboratoires de synthèse chimique, c'est certainement comme méthode d'analyse que la RMN a connu son plus fort développement (R.R. Ernst, prix Nobel de Chimie 1991). Cependant ce sont d'autres réalisations qui ont été reconnues récemment à travers deux prix Nobel. Tout d'abord, la RMN s'est affirmée comme une réelle alternative à la diffraction des rayons X pour déterminer la structure dans l'espace de molécules biologiques comme des fragments d'ADN ou des protéines. Elle présente de plus l'avantage majeur de rendre possible l'étude de leur dynamique interne (K. Wüthrich, prix Nobel de Chimie 2002). De plus, la RMN s'est étendue vers les hôpitaux grâce à sa capacité d'imagerie non-invasive, devenant un outil de diagnostic médical très répandu (P.C. Lauterbur et P. Mansfield, prix Nobel de médecine 2003).

Quoiqu'utilisés dans de nombreux domaines, les concepts de RMN proviennent de la physique de la matière condensée. Ce numéro spécial des Comptes Rendus de Physique s'attache principalement à décrire des travaux actuels de recherche autour de deux axes : les systèmes de spins nucléaires fortement polarisés et l'interaction dipolaire. Ce numéro fait suite à un symposium qui a eu lieu le 10 mars 2003 au CEA/Saclay en l'honneur du soixante-dizième anniversaire de Maurice Goldman. Cette journée comprenait aussi différents exposés sur des thèmes connectés à la RMN, comme les polymères, l'imagerie par résonance magnétique ou les ordinateurs quantiques.

Maurice Goldman a travaillé pendant plus de quarante ans dans le domaine de la physique de la matière condensée par une approche utilisant la résonance magnétique. Il a effectué plusieurs contributions majeures aux deux domaines présentés dans ce numéro spécial. Il a découvert la RMN dans le groupe d'Anatole Abragam et devint rapidement un spécialiste de la théorie de la relaxation et du magnétisme nucléaire. Il a d'abord été un des principaux créateurs de la théorie de la température de spins qui permet de décrire les phénomènes de résonance magnétique nucléaire dans les solides [1]. Ensuite Maurice Goldman a joué un rôle clé dans la description et l'observation des transitions de phases vers des états ferro-, héli- ou antiferromagnétique nucléaires, obtenus grâce à l'utilisation de systèmes de spins nucléaires très fortement polarisés et du fait du couplage dipolaire entre eux [2]. Ses travaux lui valurent le prix Holweck en 1977 conjointement attribué par les sociétés française et britannique de physique. Durant les deux dernières décennies, Maurice Goldman a effectué plusieurs contributions majeures à la RMN en phase liquide sous la forme d'un ouvrage décrivant les aspects théoriques, issu d'une série de cours donnés au Service Hospitalier Frédéric Joliot [3] et de différents articles. Ceux-ci traitaient de la relaxation croisée par corrélation croisée [4], de la relaxation en présence d'irradiation hors résonance [5,6], de l'échange chimique [7] ou encore de la théorie de la relaxation valable pour toute température [8]. Son vaste intérêt pour les méthodes de résonance en général l'a également conduit à travailler sur la relaxation [9] et la forme de raie [10] en RMN du solide, la RMN des échantillons solides tournant à l'angle magique [11,12], les neutrons polarisés [13], l'effet du champ dipolaire dans les liquides [14], les polymères [15] ou encore les changements de fréquences induits par la rotation de l'échantillon [16–18]. Depuis peu, il est conseiller scientifique chez Amersham Health où il utilise sa connaissance des fondements de la RMN à des fins d'applications en IRM.

Si la recherche sur l'ordre magnétique nucléaire n'est plus aussi active qu'elle ne le fut, la problématique des systèmes de spins nucléaires fortement polarisés et de l'exploitation de l'interaction dipolaire reste l'objet de nombreuses études comme tentent de l'illustrer les articles de ce numéro spécial.

La principale limite que l'on rencontre en RMN est la faiblesse du signal détecté due aux faibles énergies mises en jeu. Il en résulte une faible polarisation à l'équilibre thermique (typiquement inférieure à 10^{-4}). Cette difficulté dans la détection du signal définit de fait la taille minimale (concentration) des échantillons étudiables ou encore la résolution maximale accessible dans une expérience d'imagerie. Les solutions directes pour augmenter la polarisation, qui consistent à baisser

la température ou à augmenter le champ magnétique, sont souvent rendues impossibles par les contraintes telles que la température physiologique ou l'incapacité à fabriquer des aimants avec des champs statiques supérieurs à environ 25 T. Pour contourner cette faible polarisation, différentes options sont explorées. Leur principe consiste dans le transfert de l'ordre présent dans un système plus fortement polarisé vers les spins nucléaires. Il peut s'agir de photons polarisés circulairement (pompage optique), de spins électroniques polarisés thermiquement (polarisation nucléaire dynamique) ou encore d'un niveau quantique fortement peuplé (hydrogène dans l'état para). Comme différents articles l'illustrent aussi dans ce numéro, le recours à de nouvelles méthodes de détection de la RMN peut s'avérer bénéfique en terme de sensibilité.

L'interaction dipolaire est souvent clé pour la RMN des spins 1/2. En effet, si l'Hamiltonien Zeeman définit la fréquence de résonance et la polarisation thermodynamique, l'Hamiltonien dipolaire influence directement l'aspect de la raie de résonance. Cela peut être sous la forme de l'apparition d'une sous-structure ou d'une variation de la largeur de la raie. Même si cette interaction est toujours présente, car elle correspond à l'interaction de deux moments magnétiques nucléaires, ses conséquences sur les spectres RMN peuvent être modifiées par le mouvement moléculaire, la rotation mécanique de l'échantillon ou encore la modification de la dynamique des spins obtenue par l'emploi d'impulsions. Ces possibilités donnent accès à un grand nombre d'expériences. Elles permettent de remonter à la dynamique interne de la molécule par l'étude de l'effet de l'interaction dipolaire sur la vitesse de décroissance de l'aimantation, ou d'utiliser ce mécanisme pour transférer l'aimantation de manière, soit cohérente comme dans les solides ou les polymères, soit incohérente grâce à la relaxation croisée. Finalement la connaissance de l'expression de l'interaction dipolaire permet, par exemple dans le cas d'un alignement moléculaire partiel, d'extraire des informations structurales.

References

- [1] M. Goldman, Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids, Oxford University Press, Oxford, 1971.
- [2] A. Abragam, M. Goldman, Nuclear Magnetism: Order and Disorder, Oxford University Press, Oxford, 1982.
- [3] M. Goldman, Quantum Description of High-Resolution NMR in Liquids, Oxford University Press, Oxford, 1988.
- [4] M. Goldman, Interference effects in the nuclear relaxation of a pair of unlike spins 1/2 nuclei, J. Magn. Reson. 60 (1984) 437–452.
- [5] H. Desvaux, M. Goldman, A new NMR method for measuring the rotational correlation time of molecules in the liquid state, Mol. Phys. 81 (1994) 955–974.
- [6] H. Desvaux, P. Berthault, N. Birlirakis, M. Goldman, Off-resonance ROESY for the study of dynamic processes, J. Magn. Reson. A 108 (1994) 219–229.
- [7] M. Goldman, A simple formalism for the analysis of NMR in the presence of exchange, Mol. Phys. 86 (1995) 301–315.
- [8] M. Goldman, Formal theory of spin–lattice relaxation, J. Magn. Reson. 149 (2001) 160–187.
- [9] M. Goldman, L. Shen, Spin–spin relaxation in LaF₃, Phys. Rev. 144 (1966) 321–331.
- [10] M. Goldman, T. Tabti, C. Fermon, J.-F. Jacquinot, G. Saux, A model for the influence of motion on the NMR lineshape, J. Magn. Res. A 103 (1993) 288–296.
- [11] M. Goldman, L. Quiroga, J. Virlet, Adiabatic and sudden variation of the nuclear dipolar interactions by multipulses, J. Magn. Reson. 51 (1983) 540–545.
- [12] M. Goldman, P.J. Grandinetti, A. Llor, Z. Olejniczak, J.R. Sachleben, J.W. Zwanziger, Theoretical aspects of higher-order truncations in solid-state nuclear magnetic resonance, J. Chem. Phys. 97 (1992) 8947–8960.
- [13] Y. Roinel, V. Bouffard, G.L. Bacchella, M. Pinot, P. Meriel, P. Roubeau, O. Avenel, M. Goldman, A. Abragam, First study of nuclear antiferromagnetism by neutron diffraction, Phys. Rev. Lett. 41 (1978) 1572–1574.
- [14] M. Goldman, H. Desvaux, Cross-precession induced by the average dipolar field in high-resolution NMR, Chem. Phys. Lett. 256 (1996) 497–501.
- [15] T. Tabti, M. Goldman, J.-F. Jacquinot, C. Fermon, G. Le Goff, Relaxation without spin diffusion in fractal systems: polymers in glassy solutions, J. Chem. Phys. 107 (1997) 9239–9251.
- [16] M. Goldman, V. Fleury, M. Guéron, NMR frequency shift under sample spinning, J. Magn. Reson. A 118 (1996) 11–20.
- [17] M. Goldman, Theory of EPR on a rotating sample: an illustration of Berry's phase, Eur. Phys. J. B 2 (1998) 147–156.
- [18] P. Tekely, M. Goldman, Radial-field side bands in MAS, J. Magn. Reson. 148 (2001) 135–141.

Hervé Desvaux
Laboratoire commun de RMN
URA CEA/CNRS 331
Service de chimie moléculaire
CEA/Saclay, 91191 Gif sur Yvette
France
E-mail address: hdesvaux@cea.fr (H. Desvaux)