MAGNETISME ET RMN









M. Zanca

UM1-CHU Montpellier et UMR 5221 CNRS-UM2



Magnétisme & RMN Plan du cours

1. INTRODUCTION

PAES

- 2. NOTIONS ÉLEMENTAIRES DE MAGNÉTISME Magnétisme des fermions et des noyaux Conséquences dans la matière
- 3. LE PHÉNOMÈNE DE RMN
 - Conditions nécessaires (spin non nul, champ imposé) Aimantation induite et précession à la résonance Excitation/Relaxation et signal de RMN
- APPLICATIONS DE LA RMN (*)
 Séquences et contrastes en IRM
 Notions de déplacement chimique et de SRM

(*) cette partie sera approfondie dans les cours suivants



Ce à quoi on veut aboutir, par exemple en proton





Comprendre et interpréter un spectre ¹H

Déterminer des structures, des conformations...

Comment localiser les ¹H tissulaires dans l'espace (IRM) ?

INTRODUCTION

Comment "jouer" avec les contrastes ?

Nocivité de l'IRM ?







Champ Électrique et Champ Magnétique, Moment Magnétique Dipolaire

RAPPELS









Le champ électrique créé par q en P, à la distance r

de q peut se concevoir comme l'effet de l'interaction de cette charge immobile avec l'espace. Cette "information" :

- est un vecteur de direction qP (vecteur unitaire u_r), $E_P \sim u_r$
- directement proportionnel à q $\mathbf{E}_{P} \sim q.\mathbf{u}_{r}$
- identique en module $\forall P \in$ la sphère de rayon r et dilué dans la surface de rayon r $E_P \sim q.u_r/(4\pi r^2)$
- qui dépend des propriétés (di)électriques du milieu, par ex. dans le vide (ε_{o}) $E_{P} \sim q.u_{r}/(4\pi\varepsilon_{o}r^{2})$







Le champ magnétique peut se concevoir, de la même façon, comme l'effet de l'interaction avec l'espace de cette charge si elle se déplace (vitesse v). Cette "information" :

- est un vecteur \perp à la direction qP (vecteur unitaire $\wedge u_r$)
- directement proportionnel à q et v $\mathbf{B}_{\mathbf{P}} \sim q. \mathbf{v} \wedge \mathbf{u}_{\mathbf{r}}$
- identique en module $\forall P \in$ la sphère de rayon r et dilué dans la surface de rayon r $\mathbf{B}_{P} \sim q \cdot \mathbf{v} \wedge \mathbf{u}_{r} / (4\pi r^{2})$
- qui dépend de propriétés de perméabilité du milieu, par ex. dans le vide (μ_o) $\mathbf{B}_P \sim \mu_o.q. \mathbf{v} \wedge \mathbf{u}_r / (4\pi r^2)$





B terrestre $\approx 47 \ \mu\text{T}$ au centre de la France, IRM 1 à 3 T (20 000 à 60 000 fois plus fort) SRM 3 à 16 T (jusqu'à plus de 300 à 500 000 fois !!)



DUCTION MAGNÉTISME RMN APPLICATIONS Champs électrique & magnétique ... créés par une charge

Bien réaliser que, dans le vide $\vec{B}_P = \mu_o \vec{H}_P$

Alors que, dans un matériau $\forall \vec{B}_P = \mu \vec{H}_P$

H est le champ magnétisant, indépendant du milieu... B est le champ (d'induction) magnétique dont on a l'habitude, mais attention, il dépend du milieu qu'il baigne

Dans un matériau quelconque, $\mu = \mu_o (1 + \chi)$ remplace μ_o .

 χ est la susceptibilité magnétique du matériau, elle le caractérise magnétiquement (nous avons chacun notre propre χ).



Champ magnétique généré par une spire parcourue par un courant électrique

MAGNÉTISME

On part d'une spire de rayon r, d'aire A, parcourue par un courant i. **B** est généré en P sur l'axe de la bobine (\bot)



PAES

 $\sum^{2\pi} \vec{E}_P = \vec{0}$

Le champ (d'induction) magnétique élémentaire au centre P de la bobine est donné par :

 $d\vec{B}_P = \frac{\mu}{\Delta \pi} . de. \frac{\vec{v} \wedge \vec{u}_r}{2}$

$$\vec{B}_p = \frac{-\mu}{2r}.i.\vec{n} = K.i.\vec{n}$$

et, après calcul

K, facteur de forme de la spire, vaut, pour un solénoïde de N spires et de longueur L, $K = [-\mu/(2r)].NL$

COROLLAIRE : les e⁻ orbitaux génèrent un champ magnétique négatif





Cette quantité, à la différence de la masse ou de la charge, est de nature vectorielle

COROLLAIRE : les e⁻ orbitaux possèdent un magnétique négatif





2 produits (interactions) possibles :

Produit scalaire, énergie magnétique qui oriente μ dans **B** :

$$E = -\vec{\mu}.\vec{B} = \mu.B.\cos(\vec{\mu},\vec{B})$$

Produit vectoriel, engendre précession de μ autour de **B** à $\omega = 2\pi v = \gamma B$:

$$\vec{\Gamma} = \vec{\mu} \wedge \vec{B} = \mu . B. \sin(\vec{\mu}, \vec{B})$$





Magnétisme orbital de l'électron Vision classique : révolution autour du noyau

L'électron de charge -e parcourt son "orbite" avec une période T; il équivaut à un courant de spire d'intensité i = -e/T.

Sa vitesse angulaire ou "pulsation" est Sa quantité de mouvement est

PAES

MAGNÉTTSME

$$\omega = d\theta/dt = 2\pi f = 2\pi/T$$

 $\vec{p}_e = m_e.\vec{v}$

Le moment cinétique électronique orbital, \perp à \vec{r} et \vec{p}_e , est donné par

$$\vec{L}_{oe} = \vec{r} \wedge \vec{p}_{e}$$

Le moment magnétique (dipolaire) associé, orbital électronique, est induit colinéairement à L_{oe} par le "courant électronique orbital" et vaut

$$\vec{\mu}_{oe} = iA_o\vec{n}$$







- 1- Nombre quantique de spin, s
- s = 1/2 pour les fermions (neutron, proton, électron)
- s entier pour les bosons (s = 0 pour le photon)
- S = nul, demi-entier ou entier pour les noyaux atomiques
- 2- Moment cinétique intrinsèque (de spin), \vec{S} $\left|\vec{S}\right| = \hbar \sqrt{s(s+1)}$ avec $\hbar = h/2\pi$
- 3- Moment magnétique intrinsèque (de spin), $\vec{\mu} = \gamma . \vec{S}$ $|\vec{\mu}| = \gamma . \hbar \sqrt{s(s+1)}$ avec $\gamma = g . e / 2m$ PAES



Application : Vision quantique du Magnétisme orbital de l'e-



$$\left| \vec{L}_{oe} \right| = \hbar \sqrt{l(l+1)}$$
$$\left| \vec{\mu}_{oe} \right| = \gamma . \hbar \sqrt{l(l+1)}$$

Moment magnétique dipolaire, orbital électronique, colinéaire à L_{oe}

Rapport gyromagnétique orbital







MAGNÉTISME RMN APPLICATIONS **MAGNÉTISME INTRINSÈQUE de l'électron** L'électron "tourne aussi sur lui-même"

Moment cinétique \vec{S} , Moment magnétique $\vec{\mu}_s$,

tous deux confondus sous le terme unique de "spin".

Par analogie
$$\vec{\mu}_s = \gamma_s \cdot \vec{S} = (g_s \cdot \gamma_{oe}) \cdot \vec{S}$$
, avec

 $g_s = 2,0023$ facteur de LANDE de spin électronique distingue l'intrinsèque (spin) de l'orbital, avec $\vec{\mu}_s \approx 2\vec{\mu}_{oe}$

 γ_s responsable mouvement de précession des spins dans le champ magnétique à une fréquence de 28 GHz/Tesla (RPE).

PAES



 $\gamma_s = g_s \frac{-e}{2m}$

INTRODUCTION MAGNÉTISME RMN APPLICATIONS

D'où le magnétisme global de l'électron Combinaison des moments μ_{oe} et μ_s

Addition vectorielle des moments cinétiques orbital et intrinsèque . La résultante est quantifiée par un (ensemble de) nombre(s) quantique(s) $j = / \pm s$ tel(s) que $|\vec{J}| = |\vec{L}_{oe} + \vec{S}| = \hbar \sqrt{j(j+1)}$

Le moment *magnétique électronique global est* lui aussi quantifié par *j* :

$$\vec{\mu}_{e} = \vec{\mu}_{oe} + \vec{\mu}_{s} = -\frac{e}{2m_{e}}(\vec{L}_{oe} + g_{e}\vec{S}) = \gamma_{e}.\vec{J}$$

La même analogie permet ainsi d'écrire

$$\vec{u}_e = \gamma_e . \vec{J} = (g_e . \gamma_{oe}) . \vec{J}$$

On peut montrer que la constante g_e vaut $g_e = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}$

 g_e , facteur de LANDE électronique, relie les rapports gyromagnétiques orbital et global : $\gamma_e = g_e \gamma_{oe}$



Le "Magnéton de BOHR"

Unité quantique de magnétisme électronique

L'énergie potentielle d'interaction de $\vec{\mu}_{oe}$ avec un champ magnétique statique \vec{B}_o est quantifiée par la mécanique quantique selon $E_B = \mu_{z,oe} B_o$ où $\mu_{z,oe} = \gamma_{oe} \hbar m$ représente le module de la projection de $\vec{\mu}_{oe}$ sur \vec{B}_o . Le nombre quantique magnétique *m* vaut $\pm \frac{1}{2}$ pour l'électron et les autres fermions, proton et neutron.

La grandeur $\mu_B = \gamma_{oe} \hbar$ est le "Magnéton de BOHR" ; il vaut 0,93.10⁻²³ Am². C'est "l'unité quantique" d'aimantation électronique. Ainsi $\mu_{z,oe} = \frac{1}{2}\mu_B$

 γ_{oe} est responsable d'un mouvement de précession de $\vec{\mu}_{oe}$ dans le champ magnétique \vec{B}_o à une fréquence de 14 GHz/Tesla, ce qui donne l'ordre de grandeur des fréquences utilisées en Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).



APPLICATIONS

Le magnéton nucléaire Vision quantique du magnétisme des noyaux

Par analogie, la grandeur
$$\mu_N = \gamma_N .\hbar$$
 serait le "Magnéton nucléaire", si γ_N existe



Leur moment cinétique est noté \vec{I} Leur moment magnétique est noté $\vec{\mu}$

Magnétisme nucléaire $\gamma_N \ll magnétisme électronique \gamma_e$, en raison du rapport inverse des masses : $m_{1H} \approx 1836.m_e \implies \gamma_e \approx 1836.\gamma_N$





 $\gamma_p \Rightarrow$ précession du p⁺ (¹H) dans un champ magnétique à 42,6 MHz/Tesla (résonance magnétique nucléaire ou RMN).





Par analogie avec p⁺:
avec
$$\gamma_{n^{\circ}} = g_{n^{\circ}}.\gamma_{oe}.m_{e}/m_{n^{\circ}}$$

 $\vec{\mu}_{n^{\circ}} = g_{n^{\circ}}.\gamma_{oe}.m_{e}/m_{n^{\circ}}$

Le facteur de LANDE neutronique, est négatif et vaut $q_{n^{\circ}} = -3,826$

En pratique, on considère $m_{n^{\circ}} \approx m_{p_{+}}$

0

$$\vec{\mu}_{n^{\circ}} \approx g_{n^{\circ}} \frac{e}{2m_{p^{+}}} \vec{I}$$

PAES (*) Les quark u (2e/3) et d (-e/3), donnent le p^+ (uud) et le n° (udd)



Le Magnétisme Nucléaire Global Résultante dans un noyau atomique

Noyau atomique = combinaison $\{p^+, n^\circ\}$.

Spins combinéspar espèce de particule,
sans mélanges (p⁺ avec p⁺, n° avec n°),
deux à deux, en opposition (↑↓)

(cf. doublets électroniques, principe d'exclusion de PAULI).

Spin résultant nul pour doublets, non nul pour célibataires

⇒ spin nucléaire résultant, S : nul, demi entier ou entier ... voire > 1 (modèle nucléaire en couches)

RODUCTION MAGNÉTISME RMN APPLICATIONS Le Magnétisme Nucléaire Global Exemples de spins nucléaires

¹²C, 6 p⁺ et 6 n°, 3x($\uparrow\downarrow$) pour chaque famille de particule. Résultante globale nulle, S = 0 ¹²C n'a pas de spin nucléaire, RMN impossible

¹³C, 6 p⁺ et 7 n°, 3x($\uparrow\downarrow$) pour chaque famille de particule, mais reste 1 n° célibataire (\uparrow), donne son spin au noyau entier Spin ¹³C, S = 1/2, RMN possible (noyau "dipolaire")

```
<sup>23</sup>Na, 11 p<sup>+</sup> et 12 n°,
5x(\uparrow\downarrow) et 1x(\uparrow) pour les p<sup>+</sup> et 6x(\uparrow\downarrow) pour les n°
Devrait donner S = 1/2
En fait, S = 3/2, ne s'explique que par le modèle en couches
PAES
```

Le Magnétisme Nucléaire global RMN impossible si 5 = 0

RMN impossible dans le cas où S = 0.

Le tableau ci-dessous donne des exemples de noyaux de spin non nul :

Noyau	$^{1}\mathrm{H}$	$^{2}\mathrm{H}$	$^{12}\mathrm{C}$	$^{13}\mathrm{C}$	$^{16}\mathrm{O}$	17O	¹⁹ F	²³ Na	$^{31}\mathrm{P}$	⁴³ Ca
Spin S	1/2	1	0	1/2	0	5/2	1/2	3/2	1/2	7/2

Le spin nucléaire de certains noyaux

Il est impossible de prévoir, par un calcul simple, quels noyaux ont un spin > 1





C'est le noyau ¹H qui possède le plus fort γ_N Par exemple $\gamma(^{13}C) = \gamma(^{1}H)/4$.

En outre, ¹H est le plus abondant naturellement (100%) et le plus représenté dans les tissus biologiques sous forme d'eau et de lipides. C'est donc lui que l'on utilisera en imagerie médicale (IRM), et nous nous limiterons désormais à son étude (spin s = $\frac{1}{2}$)



Le magnétisme à l'échelle moléculaire

1 - Absence de champ magnétique suffisant

Toute molécule possède un $\vec{\mu}_{mol}$ global, résultant des $\vec{\mu}_{e}$ et $\vec{\mu}_{N}$ présents dans la molécule.

En l'absence de tout \mathbf{B}_{o} , tous les $\vec{\mu}_{mol}$ sont orientés de façon aléatoire par les mouvements browniens moléculaires, thermo-dépendants. Leur somme est donc nulle : la matière n'est normalement pas aimantée macroscopiquement,

$$\sum_{i} \vec{\mu}_{mol,i} = \vec{0}$$

L'orientation des spins n'est possible que par un B_o d'autant plus intense que l'échantillon contenant les spins est plus chaud. En particulier, à température ambiante, le B_o terrestre (environ 47 µT) ne suffit pas à induire, dans les matériaux courants, une M significative, sauf à descendre suffisamment en température.



Le magnétisme à l'échelle moléculaire 2- Polarisation magnétique si B suffisant

Désorientation thermique des spins contrecarrée par un **B** qui doit être d'autant plus intense que la θ° des spins est plus élevée.

Tout matériau plongé dans un B suffisant se polarise :

- par distorsion des (^{↑↓}) et des mouvements des spins orbitaux (e⁻ ou noyaux), c'est le diamagnétisme ;
- par orientation des spins célibataires (↑) ou (↓) (e⁻ ou noyaux), c'est le paramagnétisme ;

La distorsion et/ou l'orientation des **spins nucléaires** est négligeable % à celles des e⁻, mais sont sources de la **RMN**.





Ces phénomènes de polarisation induisent dans le matériau une aimantation "macroscopique" M dont l'intensité par unité de volume ou "intensité d'aimantation" est proportionnelle à B, plus exactement à H :

$$\vec{J} = \frac{d\vec{M}}{dV} = \chi_m \cdot \vec{H}$$

J est mesurée en OERSTED, càd $10^3/4\pi$ A.m⁻¹ J, l'intensité d'aimantation, a même dimension que H χ_m , nombre sans dimension, est la susceptibilité magnétique du matériau

U/1

APPLICATIONS

INTRODUCTION MAGNÉTISME

Le magnétisme à l'échelle moléculaire 4- Susceptibilité magnétique

Si μ_o est la perméabilité magnétique du vide, μ celle du matériau, le champ magnétique s'écrit $\vec{B}_o = \mu_0 \vec{H}$ dans le vide et $\vec{B} = \mu . \vec{H}$ en présence du matériau.

Tout se passe comme si le matériau, en raison des polarisations magnétiques générées par \vec{H} , contre-réagissait à $\vec{B}_o = \mu_0 \vec{H}$ par un champ propre $\vec{B}' = \mu_0 \vec{J}$

Le champ global *B* dans le matériau est alors donné par $B = B_o + B'$: $\vec{B} = \mu_o(\vec{H} + \vec{J}) = \mu_o(1 + \frac{J}{H})\vec{H} = \mu_o(1 + \chi_m)\vec{H}$ où $\vec{J} = d\vec{M}/dV = \chi_m\vec{H}$ χ_m est la susceptibilité magnétique du matériau et $\mu = \mu_o(1 + \chi_m)$

Diamagnétisme si ∃ symétrie moléculaire (Cu, Pb, <mark>eau et tissus biologiques</mark>, graphite)

La combinaison en paires des e⁻ ($\uparrow\downarrow$), annule le magnétisme résultant : pas de moment magnétique permanent.

Les matériaux diamagnétiques ne s'aimantent qu'en présence d'un H extérieur, qui distord le mouvement des e⁻ en générant d'infimes $\delta \vec{\mu}_e$

Les moment magnétique sont opposés à H : les corps diamagnétiques sont **repoussés par les aimants**.

Le χ_m (tissus biologiques par ex.) est très faible (10⁻⁵), indépendant de la θ° et négatif (**J** et **H** sont opposés) PAES



DUCTION MAGNÉTISME RMN APPLICATIONS Les matériaux paramagnétiques (Paramagnétisme électronique essentiellement)

Paramagnétisme si asymétrie moléculaire ou e⁻ célibataires : oxygène, platine, ... Cu⁺⁺, Mn⁺⁺, Co⁺⁺ Gd⁺⁺ radicaux libres et certains produits o

Co⁺⁺, Gd⁺⁺, radicaux libres et certains produits de contraste en IRM.

Ces e⁻ portent moment magnétique électronique (de spin) permanent très supérieur aux $\delta \vec{\mu}_e$ diamagnétiques.

Pas aimantés en l'absence d'un H extérieur, car les spins de leurs atomes s'orientent au hasard.

H induit une aimantation // à lui et de même sens, intense car générée par les e⁻ : χ_m est intense, positive et θ° -dépendante (loi de LANGEVIN).





Mise en évidence en 1946 par BLOCH et PURCELL, prix Nobel de Physique en 1952...



Edward M. PURCELL Université de Harvard - USA



Felix BLOCH Université de Stanford - USA





Ensemble élémentaire de noyaux Notion de VOXEL

VOXEL : volume élémentaire dans le Système de Spins de l'échantillon, à qui correspond le "pixel" dans l'image.

De tous les noyaux de l'échantillon, la RMN ne mettra en évidence que ceux de spin non nul ($S \neq 0$) : **c'est l'aspect nucléaire de la RMN**, condition nécessaire à sa réalisation (mais non suffisante).

Chaque voxel contient un nombre extrêmement grand de spins (noyaux de nature différente, de spin non nul), qui sont en permanence en mouvements aléatoires (agitation thermique ou mouvement brownien).

A température ambiante (~ 300° K), les effets de l'agitation thermique sont » à ceux du champ magnétique terrestre (47 µT) : à cette température, le champ magnétique terrestre est donc sans effet apparent sur l'orientation des spins moléculaires de matériaux dia- et para-magnétiques (mais il oriente les boussoles, aimants permanents faits de matériel ferro-magnétique).





Application d'un champ magnétique B_o Le champ imposé est orienté dans un seule direction

L'espace est magnétiquement "an-isotrope"







B_o toujours // Oz et de même intensité, $\forall \{x, y, z\}$








B_o suffisant si ... l'énergie $\vec{\mu}_i \cdot \vec{B}_o$ est suffisante ... pour contrer les effets de la θ° (kT, loi de Boltzmann), génératrice de mouvements browniens et donc d'orientations aléatoires de ces spins...

Compétition entre champ appliqué et température à la température du corps humain, les champs appliqués en IRM clinique sont 10 000 à 60 000 fois > B_o terrestre



INTRODUCTION MAGNÉTISME RMN APPLICATIONS En présence du champ magnétique B_o Effets énergétiques liés au seul produit scalaire $\vec{\mu}.\vec{B}_o$

A l'échelle microscopique, on observe :

1- Orientation des spins dans B_o , autant que de possibilités quantiques, à un rythme T_1 dépendant (aspect énergétique, longitudinal)

2- Levée de dégénérescence énergétique (effet Zeeman nucléaire), faisant apparaître ≠ niveaux énergétiques
3- Répartition thermique des spins sur les niveaux apparus, obéissant, à l'équilibre, à la loi de Boltzmann

Conséquence macroscopique :

Apparition, au rythme T_1 , d'une aimantation macroscopique (donc observable), longitudinale et alignée, à l'équilibre, sur le champ B_o imposé



NTRODUCTION MAGNÉTISME RMN APPLICATIONS Nombre quantique magnétique dans B_o Rappels et définitions

Le nombre quantique de spin "s" quantifie le module du spin (moment cinétique/magnétique) de la particule selon $|\vec{\mu}| = \gamma . \hbar . \sqrt{s(s+1)}$

En l'absence de \mathbf{B}_{o} , la direction des $\vec{\mu}$ est \forall Seul son module est quantifié.

B_o impose "m", nombre quantique magnétique, qui quantifie le module de la projection des spins sur B_o, selon :

$$\left|\vec{\mu}_{Z}\right| = \left|\vec{\mu}\right| \cdot \cos\theta = \gamma \cdot \hbar \cdot m$$

Ainsi, B_o , via m, impose θ . Or $m \in [-S, +S](1)$, donc prend 2S+1 valeurs, ce qui implique autant de projections, donc d'orientations possibles (Δ , à l'équilibre, $\theta \neq 0$) PAES







mais sans jamais s'y aligner et parallèlement auquel (longitudinalement) les échanges d'énergie sont optimaux, alors qu'ils sont nuls transversalement.





¹H, S = $1/2 \Rightarrow m = \pm \frac{1}{2}$, 2 états possibles.

En fait les spins de même valeur de m sont répartis aléatoirement sur le demi cône correspondant, avec le voxel pour sommet ($\theta_m = \theta_{o,m}$ à l'équilibre).

m = +1/2, spins orientés "up", pseudo // à **B**_o, répartis sur demi-cône >

m = -1/2, spins orientés "down", pseudo anti// à B_o , répartis sur demi-cône <

Dans les 2 cas, $\theta_m \ge \theta_{o,m}$, jamais nul : les spins ne s'alignent jamais sur Bo, car l'énergie est quantifiée par m.























obéit à loi de Boltzmann :

$$\frac{n_{\alpha}}{n_{\beta}} = \exp(-\frac{E_{\alpha} - E_{\beta}}{kT_{\acute{e}q}})$$

k: constante de Boltzmann, $T: \theta^{\circ}$ absolue (Kelvin) du SS.

 $\Delta n_{\acute{eq}} / N_T \approx 10^{-5}$ pour ¹H à 300 K pour B_o = 1T ; elle est très faible, et nous verrons qu'avec elle, le signal RMN aussi : la RMN est une technique très peu sensible !





$$\vec{M}_{T}(t) = \sum_{i} \vec{\mu}_{Ti} = \vec{0}$$
 et $\vec{M}_{L}(t) = (n_{\alpha} - n_{\beta})_{t} \cdot \vec{\mu}_{z}$

La résultante globale, macroscopique, est longitudinale (M_L), alignée sur B_o et de même sens, et ce \forall le temps t.

 $M_L(t)$ pousse le long de B_o et vaut, à l'équilibre, sa valeur limite (maximale) car elle croît quand le bicône se (re)ferme, au même rythme T_1 auquel s'orientent les spins, depuis l'état "oursin" vers l'état "bicône θ_o ":

$$\vec{M}_{o} = \vec{M}_{L} (t \ge 7.T_{1}) = (n_{\alpha} - n_{\beta})_{eq} \cdot \vec{\mu}_{z}$$







de l'équation d'équilibre de Boltzmann

$$\frac{\vec{M}_o}{V} = \frac{(n_\alpha - n_\beta)_{\acute{eq}}}{V} \vec{\mu}_z = \frac{N_T}{V} \left[\frac{\gamma^2 \hbar^2}{4k}\right] \frac{\vec{B}_o}{T_{\acute{eq}}}$$

A l'équilibre, l'aimantation induite / volume de voxel est :

- proportionnelle à densité de spins dans le voxel, N_T/V et à B_o
- inversement proportionnelle à la θ° (interne) de l'échantillon



Caractériser un tissu par son Mo Lien densité de noyaux / susceptibilité magnétique

On sait que :
$$\vec{J} = \frac{\vec{M}_o}{V} = \chi_m^N \cdot \vec{H}_o$$
 et $\vec{B}_o = \mu_o \vec{H}_o$

D'où la susceptibilité du milieu



La grandeur $\rho = N_T/V$ est donc la densité de spins dans le tissu (échantillon) soumis à l'expérience de RMN. C'est, en IRM du ¹H, la densité volumique de noyaux hydrogènes, c'est-à-dire, en pratique, le degré d'hydratation ou de lipidation du tissu étudié.

On remarquera aussi la dépendance à la température...





macroscopique longitudinale M_L , véritable boussole virtuelle.







Contemporain des effets énergétiques

En présence du champ magnétique B

Effet mécanique lié au seul produit vectoriel

RMN

A l'échelle microscopique, il s'agit :

de la précession (Larmor) de tout spin autour de B_o , à une fréquence caractéristique, propre au système (résonance)

 $\vec{\mu} \wedge B_{o}$

Conséquences macroscopiques :

L'aimantation macroscopique induite, somme de tous les spins, précesse aussi autour de B_o , donc sur elle même, à la même fréquence, celle de résonance du système : c'est une véritable "boussole gyroscopique", lui conférant des propriétés particulières si on la désaligne (excitation RMN)





Vecteur \perp aux deux autres, il entraîne tous les spins dans une rotation autour de B_o , sur la surface des bicônes et dans le sens indirect :

précession de Larmor.

La vitesse de cette précession rétrograde est donnée par l'équation de Larmor :

$$\breve{\omega}_o = 2\pi . v_o = -\gamma . \vec{B}_o$$



 ω_{o} est la pulsation de Larmor, v_{o} la fréquence de résonance PAES





Il s'effectue à la fréquence de résonance v_o , même pendant la repousse de M_L (orientation des spins).

Si le champ disparaît (même apparemment, cas d'une excitation RF à la résonance), la précession "disparaît" (au moins en apparence).

Tout vecteur aimantation précesse autour de **B**_o à la vitesse angulaire $\omega_o = \gamma B_o \dots$ ω_o ne dépend que de la nature du noyau, par son γ , et de l'intensité de **B**_o



U//1



l'aimantation macroscopique **M**L "fabriquée" à partir d'eux



L'aimantation macroscopique est une boussole gyroscopique







EN RESUMÉ Pour faire de la RMN

RMN

Sé

Condition nécessaire mais insuffisante : noyaux de spin non nul dans le voxel analysé.

Condition suffisante si B_o suffisant, induit dans le voxel autant de M qu'il y existe de familles de noyaux de spin non nul

Chaque M est une "boussole gyroscopique" qui pousse au rythme T1 le long de B_o en précessant autour de lui à sa fréquence propre, liée à la nature du noyau (par γ) : $\omega_o = \gamma B_o$ (LARMOR)

Équilibre, $M(tr \ge 7.T1) \approx M_o$, alignée sur B_o donc tout en longitudinal rien en transverse



L'expérience de RMN champ RF (B_1) à la résonance

RMN

L'expérience de RMN consiste donc à perturber le SS pour l'amener hors équilibre en diminuant/détruisant l'aimantation longitudinale M_L pour faire apparaître (à sa place) une M_T mesurable. Cela revient en fait à une bascule de M

La RMN est aussi une technique de spectroscopie, où des photons d'énergie adaptée (suffisante) génèrent des transitions de populations entre niveaux énergétiques

C'est le photon qui est le lien entre l'aspect énergétique (spectroscopique) et l'aspect géométrique lié à **M** (boussole gyroscopique)



L'expérience de RMN champ RF (B_1) à la résonance

RMN

L'expérience de RMN :

revient à basculer l'aimantation induite M_L

par des photons agissant par leur composante magnétique, B_1 .

L'énergie du photon excitateur :

doit obéir à la relation d'Einstein : $hv \ge \Delta E_o$ mais en RMN, ΔE_o petit impose la résonance : $hv = \Delta E_o$.

Le photon excitateur doit posséder la fréquence propre du SS pour en influencer les spins, fréquence déterminée par l'énergie de B_1 selon : $h_1, -AE \rightarrow 2\pi i, -\chi B$

$$h \nu_o = \Delta E_o \Longrightarrow 2\pi . \nu_o = \gamma . B_o$$

On retrouve la relation de Larmor, qui constitue la condition de résonance en RMN.



Si l'énergie d'un photon excitateur à la résonance, $hv = \Delta E_o$, permet de retrouver la relation de Larmor, $\omega_o = 2\pi v_o = \gamma B_o$, c'est qu'il doit exister un lien, caché dans le photon, entre ce saut énergétique et la précession des spins...

Il y a en effet accord exact entre la fréquence de ce photon et la fréquence de précession des spins dans B_o , càd avec le ω_o des noyaux à exciter,

par exemple 42 MHz en IRM du 1H à 1 Tesla,ou26 MHz en SRM du 31P à 1,5 Teslaou encore42 MHz en SRM du 13C à 4 Tesla.





La probabilité de pompage de spins (flip ou transitions $\alpha \rightarrow \beta$), est égale à celle des retours stimulés (flop ou transitions $\beta \rightarrow \alpha$)

En pratique, pour un SS non encore excité et proche de l'équilibre, $n_{\alpha} > n_{\beta}$ et les photons RF "pompent" plus de spins vers β (Flip) qu'ils n'en font retourner à l'état fondamental α (Flop). C'est ce qui se passe au cours de l'expérience de RMN, pendant l'excitation du SS par le **B**₁ résonant de la RF (photon dont $\nu = \nu_o$).

La probabilité de retour par fluorescence est nulle dans le cas de la RMN, remplacée par la relaxation magnétique.







Artifices et conventions Champ radiofréquence = champ tournant

RMN

Un photon hv est un REM où les champs E_1 et B_1 "pulsent" à la fréquence v du photon.

Seule la composante magnétique B_1 est à même d'influencer les spins si elle est à la résonance et :

$$\vec{B}_1 = B_1^0 \cos(2\pi v_o t + \varphi) = B_1^0 \cos(\omega_o t + \varphi)$$

Equivaut à un champ B_1 tournant \perp^{ment} à B_o , dans le même sens que les spins et à la même vitesse, ω_o , afin d'être en phase avec eux et s'accorder à leur précession (résonance).

En pratique, l'intensité de B_1 est beaucoup plus petite que celle de B_o .





Etat après un peu plus d'un tour





Le trièdre orthonormé (Oxyz) dont l'axe Oz porte B_o est fixé au laboratoire. Dans ce **repère fixe**, les spins précessent autour de B_o à la vitesse angulaire ω_o (précession de Larmor) : la présence de B_o impose à toute aimantation, alignée ou non sur lui, de lui précesser autour à $\omega_o = \gamma B_o$

On imagine un repère tournant qui n'existe que pendant l'application du champ B_1 et entraîné par lui dans sa rotation transverse à la résonance (ω_o), dans le même sens que les spins.

Dans ce repère, tous les spins apparaîtront immobiles par rapport à B_o , comme si B_o n'existait plus.





U/1





PAES

U/1



La nutation s'effectue dans (z'Oy'), avec B_1 pour axe de rotation, à la vitesse angulaire ω_1 , en même temps que M_L tend à s'aligner sur B_1 .

M_L fera plusieurs (milliers) de tours avant de débuter son alignement sur **B**₁. L'IRM et la RMN impulsionnelle appliquent la RF pendant un τ très bref tel que $\eta \leq 180^\circ$:

$$\eta = \omega_1 \cdot \tau = -\gamma B_1 \cdot \tau$$

Si η = 90°, tout M_L se retrouve en M_T , si η < 90°, M_T = M_L .sin η

$$M_T = M_L . \sin \eta = M_o . [1 - \exp(\frac{-tr}{T_1})] . \sin \eta$$








NB : toutes les aimantations précessent à ω_o car toutes voient B_o PAES



Seules possibilités : relaxations magnétiques (croisées)

PRÉSENCE DE Bo



Transitions spontanées impossibles en RMN

Des transitions spontanées censées permettre le retour des spins excités sur le niveau α du SS ("flop"), et donnant des photons de "fluorescence RF", ont en effet une probabilité quasi nulle : elle ne vaut que ~ 10⁻²⁵ sec⁻¹ à 30 MHz (7500 Gauss ou 0,75 Tesla pour le ¹H).

Ce processus n'intervient donc absolument pas en RMN, où aucun retour spontané à l'équilibre par "fluorescence RF" n'est possible.

Le retour à l'équilibre ne peut donc se faire que par des mécanismes de relaxation magnétique (T_1 et T_2 dépendants)



APPLICATIO

Arrêt de l'excitation RF Relaxation magnétique et signal de RMN

RMN

Retour radiatif spontané (fluorescence) impossible en RF (probabilité ≈ nulle).



Retour à l'équilibre par "relaxation magnétique", 2 modes que nous considèrerons comme indépendants :

>repousse vers M_o , le long de B_o et au rythme T_1 , de la fraction de M_L perdue pendant la bascule ;

Isparition de toute M_T , dont les effets sont perçus comme ceux d'une émission RF donnant le signal de RMN (FID), oscillation à la résonance, amortie via T₂.

On a toujours T_2 \leq T_1 ($T_2 = T_1$ seulement pour les fluides)





Dans tissus biologiques, $T_1 \approx 10T_2$, la repousse de M_L et la disparition de M_T se font en apparence sans relation : éventail qui s'ouvre (en transverse) plus vite que ne se referme le parapluie (en longitudinal).





NTRODUCTION MAGNÉTISME RMN APPLICATIONS Arrêt de l'excitation RF Retour à l'équilibre par relaxation magnétique M_L repousse vers M_o de façon exponentielle saturante, au rythme T_1 , temps de relaxation "longitudinal" ou "spin-réseau", mettant en jeu des processus énergétiques (les spins perdent leur excès de θ° au sein même du réseau):

$$M_L(tr) = M_o[1 - \exp(-\frac{tr}{T_1})]$$

 M_T disparaît de façon exponentielle décroissante, à son propre rythme T_2 , temps de relaxation "transversal" ou "spin-spin", ne mettant en jeu que des processus entropiques (les spins se déphasent en échangeant de l'énergie qu'entre eux, sans échange de θ° avec le réseau):

$$M_T(te) = M_T^o \exp(-\frac{te}{T_2})$$





Le Temps de Relaxation T_2

RMN

 T_2 rythme la disparition du signal, càd de toute composante transverse, M_T , par déphasage des spins







en T2

décroissance vers zéro plus petit le T2 plus rapide la décroissance

Temps

 $M_t = M_0 exp\left(\frac{-t}{T_2}\right)$

Relaxations magnétiques Résumé : propriétés de T1 & T2

RMN

T1

Temps de relaxation Spin-Réseau Croissance saturante de M_L vers M_o Phénomène longitudinal et énergétique Plus petit le T_1 , plus rapide la croissance

T2

Temps de relaxation Spin-Spin Décroissance de M_T vers zéro Phénomène transversal et entropique Plus petit le T₂, plus rapide la décroissance







FID : Free Induction Decay, Signal de Précession Libre



Séquence de RMN = succession temporelle :

- d'événements physiques (impulsions RF, prise du signal,...)
- séparés de délais variables et incontournables,
- délais appliqués pour moduler la pondération du signal par les différents paramètres de la RMN (densité de noyaux, temps de relaxation T_1 et T_2 , diffusion, flux, ...).

Au minimum, 3 phases :

- Induire \mathbf{M}_{L} le long de \mathbf{B}_{o} (rythme T_{1})
- Bascule de M_L par une RF (B_1) à la résonance, génère M_T
- Recueil du signal pendant la disparition de M_T (rythme T_2)





Recueil du signal et séquences RMN Génération du signal dans une séquence de RMN

Dans cette séquence de RMN, on répète :
- le délai, tr, où
$$M_L$$
 (re)pousse le long de $B_o(T_1)$
 $M_L(tr) = M_o[1 - \exp(-\frac{tr}{T_1})]$

- <u>la bascule</u> de $\eta = \gamma B_1 \tau$, par pulse RF résonant ($B_1 \ a \ \omega_o$) de durée τ . La M_T initiale, juste en fin de bascule, est alors : $M_T^o(tr, \tau) = M_L(tr) . \sin \eta = M_o [1 - \exp(-\frac{tr}{T_1})] \sin(\gamma B_1 \tau)$
- <u>le recueil du signal</u>, après avoir laissé décroître M_T en T_2 pendant te à partir de sa valeur initiale avant d'enregistrer le FID ou l'écho dont le contenu global est donné par :

$$M_T(tr,\tau,te) = M_o[1 - \exp(-\frac{tr}{T_1})]\exp(-\frac{te}{T_2})\sin\eta$$





Si l'on tient compte du caractère oscillatoire résonant du signal de RMN, acquis pendant tm

Signal =
$$M_T^o(\eta).e^{-te/T^2}.cos(2\pi v_o tm+\phi)$$

avec

$$M_{T}^{o}(\eta) = k.N(^{1}H).(1-e^{-tr/T_{1}}).sin\eta$$

 M_o , via N(¹H), T_1 et T_2 sont dits paramètres intrinsèques... Propres à chaque tissu, ils évoluent selon les pathologies

te, tr et η sont dits paramètres extrinsèques, contrôlables par le médecin pour ajuster les contrastes en IRM PAES

U//1

Dépendances physio-pathologiques du signal de RMN

<u>La densité de protons</u>, N(¹H) ou M_o, liée au degré d'hydratation et/ou de lipidation des

tissus, fournit des contrastes de type tomodensitométrique.

Les temps de relaxation T_1 et T_2 modulent le signal de base donné par M_0 . Leur valeur dans les tissus est liée à la dynamique locale de l'eau mais elle dépend aussi de paramètres physique tels la température du milieu, la présence d'éventuelles sources de relaxation, d'origine paramagnétique par exemple (électrons célibataires de produits de contraste endo- ou exogènes), de la nature du tissu, du cycle cellulaire, ... Elle évolue en outre avec la pathologie, conférant à l'IRM sa grande valeur diagnostique potentielle.

U/1



La valeur des T_1 et T_2 (tissulaires par ex.) dépend ainsi, entre autres facteurs, de la viscosité du milieu.

C'est ainsi que l'os cortical (solide) est invisible en IRM : son signal pousse très lentement (T1 très grand), vers une densité de ¹H très faible (très peu d'eau dans l'os !), et disparaît trop vite (T2 très petit)...





Quelques applications

Contrastes en IRM, Imagerie par RMN

Issue des travaux de DAMADIAN en 1971, qui montrent des différences entre tissus sains et cancéreux

ex. : mélanome malin







L'IRM repose en pratique sur des techniques d'imagerie en coupes par tomographie numérique (Lauterbur, ...)





Pondération T_2 pour tr \gg T_1 (pas vrai ici) et te de l'ordre des T_2 : T_2 court apparaît en hyposignal % T_2 long et moyen



Quelques applications Paramètres de contrastes en IRM

Pondération (en) M_o

- Pour tr \geq 7.T1 et te infime
- Les images ont un contraste pauvre, en densité de spins
- Forte densité en hypersignal % faible densité

$\begin{array}{l} \mbox{Pondération (en) } T_1 \ (et \ M_o) \\ \mbox{Pour tr} \approx T_1 \ et \ te \ infime \\ \mbox{Attention, } M_o \ obligatoirement \ présent \ mais \ sous-entendu \\ T_1 \ moyen \ en \ hypersignal \ \% \ T_1 \ long \end{array}$

Pondération (en) T_2 (et M_o) pour tr $\ge 7.T_1$ et te de l'ordre des T_2 Attention, M_o obligatoirement présent mais sous-entendu T_2 court apparaît en hyposignal % T_2 long et moyen PAES



IRM pondérée T₁ en SE

On bascule de 90° après tr \approx T1





Os cortical noir (solide), LCR noir, Matière Grise grise, Matière Blanche blanche, Graisse ss cut très blanche



IRM pondérée T₂ en SE

On bascule de 90° après tr >> T1 et on mesure avec te ≈ T2









temps de relaxation long et moyen.

Signal



Pièges de contraste Croisement des courbes et isosignal

Exemple de kystes séreux du sein en T2 : la pathologie n'apparaît pas sur la 1^{ère} image (E1 pour écho 1)





APPLICATIONS

Quelques applications La spectroscopie de RMN (ou SRM)

La SRM rend accessible à l'expérimentation :

1- L'identification de composés chimiques, depuis l'analyse des structures moléculaires primaires par séparation des différents groupements chimiques résonants à celle des conformations spatiales
3D et des mouvements moléculaires

2- L'étude des interactions chimiques, depuis les taux de réactions (cinétiques, échanges, ...) jusqu'aux mécanismes influençant (régulant) ces taux

L'intérêt de la SRM en biologie :

Il est essentiellement lié à son caractère *non invasif et non destructif*, rendant accessible l'étude *in situ* de certains *métabolismes* d'organismes vivants, intacts (voies et flux métaboliques, mécanismes de leur régulation physio-pathologique ...) et le suivi dans le temps (l'organisme reste vivant)



TRODUCTION MAGNÉTISME RAN APPLICATIONS La spectroscopie de RMN (ou SRM) Remargues de chimie structurale

Groupement chimique

Ensemble d'atomes impliqués dans une même série de liaisons et possédant des propriétés identiques. Il en est ainsi des groupements suivants : -CH3, -CH2-, -OH, =CH-, -COOH, -COO-

Equivalence chimique

Se dit pour des atomes dont la substitution de l'un par l'autre ne change ni la structure ni les propriétés physico-chimiques du groupement qui les contient. Par ex., les 3 H d'un groupement -CH3 sont équivalents, car parfaitement interchangeables, de même pour les 2 H du -CH2.

En SRM, les noyaux équivalents ont exactement la même fréquence de résonance, et on ne peut les distinguer. Ainsi, dans des conditions quantitatives adéquates, un spectre de SRM en ¹H de l'éthanol donnera un pic de -CH3 1,5 fois plus élevé que celui de -CH2 et 3 fois plus que celui de -OH ...

U/1



La spectroscopie de RMN (ou SRM) Effet d'écran électronique

Un noyau subit plusieurs effets d'écran de la part :

- 1- du nuage électronique caractéristique du groupement impliquant le noyau (diamagnétisme),
- 2- des éventuels électrons célibataires impliqués (paramagnétisme)
- 3- des courants de cycles aromatiques, ou d'éventuels groupements dipolaires

Ces écrans sont d'intensité variable selon le groupement "i" concerné et correspondent à des micro-champs locaux ΔB_i actifs sur quelques Å seulement. Le champ effectivement vu par les noyaux de ce groupement sera donc différent d'un groupement à l'autre :

$$\vec{B}_{eff,i} = \vec{B}_o \pm \Delta \vec{B}_i \implies \vec{\omega}_{eff,i} = 2\pi v_{eff,i} = \gamma \vec{B}_{eff,i}$$

Le spectre de RMN est formé de tous les $\omega_{eff,i}$ observables qui, sous cette forme, dépendent directement de l'intensité B_o du champ statique imposé, rendant difficiles les comparaisons entre \neq appareils à \neq champs, d'où La notion de déplacement chimique.



La spectroscopie de RMN (ou SRM) Déplacement chimique

On définit le déplacement chimique δ_i du groupement « i » par :

$$\delta_i = \frac{B_{eff,i} - B_{eff,réf}}{B_o} 10^6$$

Nombre pur, sans dimension, il s'exprime en ppm (parties par millions) car les ΔB correspondants sont minimes (quelques dizaines de ppm au plus), ce qui explique le 10⁶.

Ramener δ à l'intensité B_o permet de s'affranchir du module du champ statique imposé et de rendre les δ_i comparables d'une machine à l'autre (quel que soit le module du B_o utilisé).







On conçoit intuitivement que l'effet d'écran soit maximum pour une structure parfaitement symétrique où la densité électronique au niveau des noyaux observés est maximale, càd non "déplacée" de ces noyaux.



C'est effectivement le cas pour le "tétra-méthyl-silane, $[CH_3]_4$ -Si", substance pour laquelle la valeur du champ effectivement observé par les noyaux H et C est la plus éloignée de B_o , càd pour laquelle ΔB est maximal. Pour toutes les autres substances (ou au moins leur grande majorité), les ΔB_i seront moindres.



La spectroscopie de RMN (ou SRM) Noyaux les plus utilisés en SRM biologique in-vivo

Noyau	Spin	Fréquence de Résonance (MHz)	Abondance naturelle	Sensibilité relative	étendue δ (ppm)
¹ H	1/2	63,60	99,9 %	100,0 %	10
¹⁹ F	1/3	59,80	100,0 %	84,0 %	300
31 P	1/4	25,70	100,0 %	6,6 %	30
¹³ C	1/5	16,00	1,1 %	1,6 %	200







The END .

MAGNÉTISME

Merci de votre patience et de votre écoute :

RMN

OUF !

APPLICATIONS



INTRODUCTION