

# **MAGNETISME**

**NOTIONS DE BASE**

**EN VUE DE L'ETUDE PHENOMENOLOGIQUE  
DU PRINCIPE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE**

**MICHEL ZANCA**

JANVIER 2010

**TABLE DES MATIERES**

Avertissement .....	5
Symboles et formulaire .....	6
A- INTRODUCTION .....	7
B- QUELQUES REPERES HISTORIQUES .....	8
C- NOTIONS ELEMENTAIRES DE MAGNETISME.....	9
C1- Magnétisme dans le vide : champ magnétisant, induction et champ magnétiques.....	9
C1A- Génération du champ électrique $\vec{E}_p$ dans le vide de l'espace.....	9
C1B- Génération du champ magnétique $\vec{B}_p$ dans le vide de l'espace .....	10
C2- Magnétisme dans une spire de courant .....	10
C2A- Génération de $\vec{B}_p$ dans le vide de la spire : loi de BIOT et SAVART .....	11
C2B- Dipôle magnétique ou Moment magnétique dipolaire dans une spire de courant .....	11
C3- Magnétisme dans la matière.....	12
C3A- Notion de spin d'une particule .....	12
C3B- Le magnétisme de l'électron .....	12
C3B-2- Cas de l'électron dans sa révolution orbitale autour du noyau (indice "oe" pour orbital électronique) .....	12
C3B-2- Cas de l'électron dans sa révolution "sur lui-même" (indice "s" pour spin).....	13
C3B-3- Combinaison des moments orbital et intrinsèque .....	13
C3C- LE MAGNETISME NUCLEAIRE : NOYAUX DE SPIN NON NUL, CONDITION NECESSAIRE A LEUR OBSERVATION PAR RMN.....	14
C3C-1- Moment magnétique de spin du proton .....	14
C3C-2- Moment magnétique de spin du neutron.....	15
C3C-3- Moment magnétique de spin du noyau atomique .....	15
C3D- Le magnétisme à l'échelle moléculaire.....	16
C3D-1- Moment magnétique macroscopique (aimantation) induit(e).....	16
C3D-2- Intensité d'aimantation .....	16
C3D-3- Susceptibilité magnétique .....	16
C3D-4- Matériaux diamagnétiques.....	17
C3D-5- Matériaux paramagnétiques.....	17
C3D-6- Matériaux ferromagnétiques.....	17
C3D-7- Modification des lignes de champ selon le magnétisme des matériaux .....	18
D- LE PHENOMENE DE RMN .....	19
D1- Définitions de base : système des spins (SS) et réseau (RS) .....	19
D1A- Système de spins et réseau .....	19
D1B- Propriétés .....	19
D1C- Relations SS-SS .....	19
D1D- Relations SS-RS.....	19
D2- SYSTEME DE SPINS EN L'ABSENCE DE CHAMP MAGNETIQUE, NOTION DE DEGENERESCENCE ENERGETIQUE .....	20
D2A- Ensemble elementaire de noyaux : notion de voxel .....	20
D2B- voxel(S) EN ABSENCE DE CHAMP MAGNETIQUE .....	20
D3- Système de spins en présence d'un champ magnétique statique intense.....	21
D3A- l'Interaction energetique et ses conséquences :.....	21
D3A-1 Le nombre quantique magnétique m et l'orientation des $\vec{\mu}$ dans le champ imposé :.....	21
D3A-2 L'énergie d'interaction magnétique et la mise en évidence de niveaux cachés : .....	22
D3A-3 Répartition et dynamique d'orientation des spins dans $\vec{B}_o$ :.....	23
D3A-4 Populations de spins sur les différents niveaux énergétiques :.....	23
D3B- l'Interaction Vectorielle mécanique et ses conséquences :.....	23
D3B-1 Rappel sur les couples mécaniques de rotation en géométrie classique :.....	24

D3B-2 Application au couple mécanique de précession en RMN .....	24
D3B-3 Analyse du mouvement des spins dans $\vec{B}_o$ : .....	24
D3C- Conséquences macroscopiques : aimantation induite le long du champ .....	26
D3C-1 Aspect statistique et conséquences macroscopiques : .....	26
D3C-2 Aimantation macroscopique induite à l'équilibre : .....	26
D3C-3 Lien entre aimantation macroscopique à l'équilibre, densité de noyaux et susceptibilité magnétique : .....	27
D3C-4 Cinétique d'induction de l'aimantation macroscopique : .....	28
D3C-5 Notion d'isochromat : .....	28
D4- PERTURBATION DU SS PAR UN CHAMP RF ( $\vec{B}_1$ ) ADAPTE .....	29
D4A- CONDITIONS NECESSAIRES A L'EXPERIENCE DE RMN ET PRINCIPES D'EXCITATION : .....	29
D4A-1 Rappels et notion de résonance : .....	29
D4A-2 Excitabilité d'un Système de Spin et transitions de spins : .....	29
D4A-2a Transitions spontanées : .....	30
D4A-2b Transitions induites : .....	30
D4A-2c Transitions de relaxation : .....	30
D4B- Artifices mathématiques et conventions : .....	31
D4B-1 Champ radiofréquence - champ tournant : .....	31
D4B-2 Repère fixe et repère tournant : .....	31
D4C- Effet d'un champ RF $\vec{B}_1$ à la résonance (de fréquence $\nu_o$ ) : .....	32
D4C-1 Retours sur le phénomène de résonance .....	32
D4C-2 Interprétation quantique et probabiliste de l'effet de $\vec{B}_1$ : .....	32
D4C-2a Vision énergétique de l'excitation RF et alignement de $\vec{M}$ sur $\vec{B}_1$ .....	32
D4C-2b Vision probabiliste de l'excitation RF et notion de saturation magnétique : .....	33
D4C-2c Rythme d'alignement de $\vec{M}$ sur $\vec{B}_1$ et temps de relaxation transverse $T_{1\rho}$ dans le repère tournant .....	34
D4C-3 Interprétation vectorielle et macroscopique de l'excitation : .....	34
D4C-3a Champ effectif et équation du mouvement de $\vec{M}$ en présence de $\vec{B}_1$ .....	34
D4C-3b Précession de l'aimantation macroscopique induite par $\vec{B}_o$ autour de $\vec{B}_{eff}$ .....	35
D4C-3c Alignement de l'aimantation macroscopique induite par $\vec{B}_o$ sur $\vec{B}_{eff}$ .....	35
D4D- Aimantation transverse et signal de RMN .....	36
D5- ARRET DE L'EXCITATION RF, RELAXATION ET SIGNAL RMN .....	37
D5A- La désexcitation par relaxation magnétique : .....	37
D5A-1 Repousse de $\vec{M}_L$ par relaxation énergétique : .....	37
D5A-2 Disparition de $\vec{M}_T$ par relaxation entropique : .....	38
D5B- Recueil du signal et séquences de RMN .....	39
D5B-1 Enregistrement du signal de RMN : .....	39
D5B-2 Notion de séquence de RMN : .....	40
D5B-3 Exemples de séquence de RMN : .....	40
D5B-3a La séquence SR : .....	40
D5B-3b Echo de spins et séquence SE : .....	41
D5C- Nature du signal de RMN dans une séquence de type SE : .....	42
D5C-1 Expression globale du signal .....	42
D5C-2 Dépendance du signal de RMN : .....	43
D5C-3 Application à l'étude des contrastes observables en IRM .....	43
E- APPLICAtions de la rmn .....	45
E1- retour sur la Signification de la resonance .....	45
E2- La spectroscopie de rmn (ou srm) .....	47
E2A- Interet de la spectroscopie de rmn En chimie .....	47

E2A-1	Identification de composés chimiques .....	47
E2A-2	Etude des interactions chimiques .....	47
E2B-	Interet de la spectroscopie de rmn En biologie .....	47
E2B-1	Caractérisation des compositions chimiques et des structures .....	47
E2B-3	Problèmes rencontrés.....	47
E2C-	Noyaux les plus utilisés en SRM biologique in-vivo .....	47
E2D-	NOTION DE déplacement chimique .....	48
E2D-1	Quelques rappels de chimie structurale.....	48
E2D-1a	Groupement chimique .....	48
E2D-1b	Equivalence chimique .....	48
E2D-2	Déplacement chimique $\delta$ (chemical shift des anglo-saxons) .....	48
E2D-2a	Effet d'écran électronique .....	48
E2D-2b	Substance de référence .....	48
E2D-2c	Déplacement chimique .....	48
E2D-2d	Spectre type d'un cerveau normal .....	49

## **AVERTISSEMENT**

---

Certaines parties de ce cours peuvent être omises en première lecture, dans la mesure où elles ne sont pas essentielles à la connaissance, mais ne sont présentées que par souci de complément informatif ou démonstratif.

## SYMBOLES ET FORMULAIRE

$\vec{B}$	représente une induction magnétique (champ magnétique), noté $\vec{B}_o$ quand statique, $\vec{B}_1$ quand issu d'un photon de radiofréquence		
$c$	célérité de la lumière (vitesse dans le vide)		299 792 458 m/s
$e$	Charge élémentaire		1,602 189 2.10 <sup>-19</sup> C
$\epsilon_o$	permittivité du vide	$\epsilon_o = 1/\mu_o c^2$	8,854 19.10 <sup>-12</sup> F/m
$g_e$	facteur de LANDE électronique		2,002 319 313
$g_H$	facteur de LANDE protonique		5,585 691 2
$g_{n^\circ}$	facteur de LANDE neutronique		-3,826 086
$g_{Nyx}$	facteur de LANDE d'un noyau de spin non nul		
$\gamma_{oe}$	rapport gyromagnétique orbital de l'électron	$\gamma_{oe} = e/2m_e$	8,794 024.10 <sup>10</sup> rd/s/T
$\gamma_e$	rapport gyromagnétique de spin de l'électron	$\gamma_e = g_e \cdot \gamma_{oe}$	1,760 844.10 <sup>11</sup> rd/s/T
$\gamma_{n^\circ}$	rapport gyromagnétique (de spin) du neutron	$\gamma_{n^\circ} = g_{n^\circ} \cdot e/2m_{n^\circ}$	-1,829 994.10 <sup>8</sup> rd/s/T
$\gamma_p$	rapport gyromagnétique (de spin) du proton	$\gamma_H = g_H \cdot e/2m_p$	2,675 199.10 <sup>8</sup> rd/s/T
$h$	Constante de PLANCK		6,626 176.10 <sup>-34</sup> J.s
$k$	Constante de BOLTZMANN		1,380 662.10 <sup>-23</sup> J/K
$\vec{L}_i$	symbolise un vecteur moment cinétique		
$m_e$	masse de l'électron au repos		9,109 534.10 <sup>-31</sup> kg
$m_p$	masse du proton au repos		1,672 648 5.10 <sup>-27</sup> kg
$m_{n^\circ}$	masse du neutron au repos		1,674 954 3.10 <sup>-27</sup> kg
$\mu_o$	perméabilité du vide	$\mu_o = 1/\epsilon_o c^2$	4 $\pi$ .10 <sup>-7</sup> H/m
$\mu_B$	magnéton de BOHR, unité de $\mu$ pour les électrons	$\mu_B = e h/2m_e$	9,274 078.10 <sup>-24</sup> J/T
		$\mu_B / \mu_N$	1 836,15
$\mu_e$	moment magnétique de l'électron ( $s = 1/2$ )	$\mu_e = g_e \cdot \mu_B \cdot s = g_e \cdot \mu_B / 2$	9,284 832.10 <sup>-24</sup> J/T
$\mu_{Nyx}$	moment magnétique d'un noyau de spin « $s$ »	$\mu_{Nyx} = g_H \cdot \mu_N \cdot s$	
$\mu_p, \mu_H$	moment magnétique du proton ( <sup>1</sup> H)	$\mu_p = \mu_H = g_H \cdot \mu_N / 2$	1,410 617.10 <sup>-26</sup> J/T
$\vec{\mu}_i$	symbolise un vecteur moment magnétique		
$\mu_N$	magnéton nucléaire, unité de $\mu$ pour les noyaux	$\mu_N = e h/2m_p$	5,050 824.10 <sup>-27</sup> J/T
$\mu_{z,i}$	représente le module de la projection d'un $\vec{\mu}_i$ sur $\vec{B}$		
$m$	nombre quantique (de spin) magnétique ; il prend 2s+1 valeurs, de -s à +s par pas de 1		
$s$	nombre quantique de spin ; il vaut 1/2 pour les fermions (électron, proton, neutron) et 1 pour les bosons (photon)		

## A- INTRODUCTION

---

Le rappel de quelques notions de magnétisme va nous conduire à acquérir les bases de compréhension de la RMN (Résonance Magnétique Nucléaire), technique qui permet de fabriquer les images IRM du corps humain.

La RMN est d'abord une technique expérimentale de spectroscopie nucléaire hertzienne. Elle utilise en effet la composante "**magnétique**" de certains rayonnements électromagnétiques (REM) de radiofréquences (RF, typiquement entre 1 et 800 MHz actuellement), ce qui permet de sonder la matière au niveau (des spins) de certains de ses "**noyaux**" et d'en traduire la réponse sous forme de signal temporel ou de spectre. La RMN ne concerne en effet que les noyaux atomiques dont une propriété, le "spin", n'est pas nulle. En outre, certains niveaux énergétiques "cachés" de ces noyaux ne sont révélés que lorsqu'ils sont plongés dans un champ magnétique : c'est l'effet ZEEMAN nucléaire. Enfin, comme on sait, l'énergie de la matière est quantifiée, c'est-à-dire qu'elle ne peut évoluer, aux niveaux atomique et nucléaire, que par sauts discrets. Ces sauts d'énergie sont provoqués par l'absorption des rayonnements RF dont la fréquence (c'est-à-dire l'énergie) correspond précisément à la hauteur de ces sauts ; on parle ainsi de "**résonance**" : l'excitation énergétique des noyaux n'est obtenue que pour des REM dans la gamme d'énergie des radiofréquences (ondes radio), c'est-à-dire que seules les fréquences métriques sont capables d'être absorbées pour ensuite être restituées plus ou moins "déformées" par la matière.

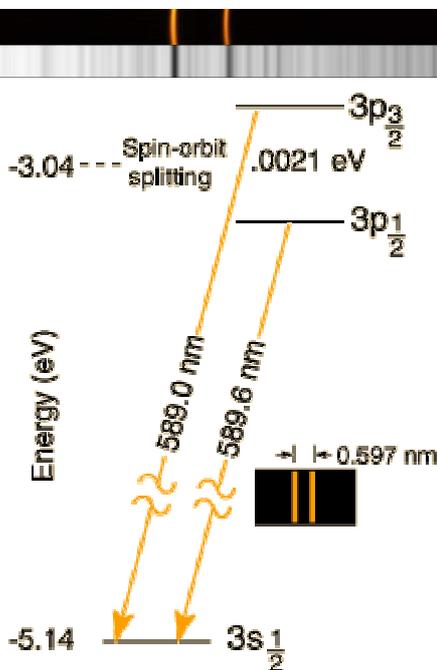
L'expérience de RMN n'est donc réalisable que si 3 conditions sont remplies :

- noyaux atomiques dits sensibles, de spin non nul,
- existence d'un (fort) champ magnétique statique capable de contrecarrer les effets dispersifs de la température et, en orientant les spins nucléaires, de révéler certains niveaux énergétiques "cachés" et d'induire une aimantation nucléaire macroscopique mesurable,
- excitation du système ainsi constitué par des ondes de radiofréquences d'énergie appropriée (résonance).

Le choix du noyau observable s'effectue ainsi par celui de la fréquence (de résonance) des ondes radio utilisées. Il existe cependant d'infimes variations de cette fréquence de résonance pour un même noyau atomique selon son environnement moléculaire : l'analyse de sa réponse ("spectre" de RMN) fournit alors non seulement la structure du groupe atomique dans lequel il est impliqué, mais également la conformation spatiale et la dynamique de cette structure. Si en outre un codage spatial est appliqué de façon appropriée, on obtiendra des images des différentes structures portant ces noyaux (IRM).

## B- QUELQUES REPERES HISTORIQUES

Le spin a été originellement postulé théoriquement pour l'électron, afin d'expliquer l'existence des doublets séries dans les spectres atomiques des alcalins (Na par exemple dans le jaune, cf. ci-dessous). On a plus tard généralisé la notion à toute particule élémentaire et donc aux noyaux atomiques.



Le doublet du Sodium, en émission (vapeur de Na) et en absorption (spectre solaire)  
(source : <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/Hbase/quantum/sodzee.html>)

La RMN a quant à elle été mise en évidence en 1946 par BLOCH et PURCELL, qui ont eu pour cela le prix Nobel de Physique en 1952. Depuis lors, elle est utilisée comme technique de spectroscopie en physique et chimie pour la détermination de structures chimiques et de conformations moléculaires et pour sonder certaines propriétés physiques des matériaux. Elle est également utilisée en biochimie et biologie pour l'étude *in vivo* de certains métabolismes.

Ce n'est que relativement récemment, après que DAMADIAN ait montré en 1971 des différences entre tissu sain et cancéreux, que la RMN a conquis le domaine des explorations médicales *in vivo* chez l'homme, plus comme technique d'imagerie (IRM) que de spectroscopie (SRM).

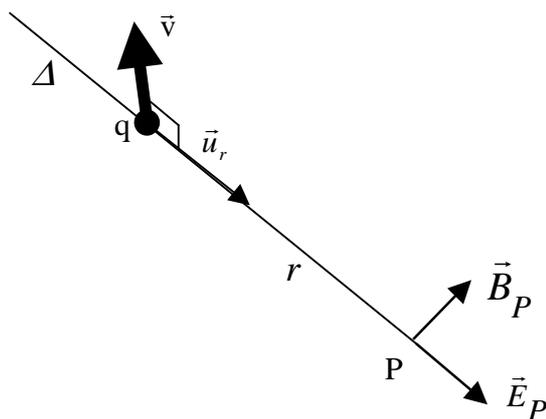
## C- NOTIONS ELEMENTAIRES DE MAGNETISME

### C1- MAGNETISME DANS LE VIDE : CHAMP MAGNETISANT, INDUCTION ET CHAMP MAGNETIQUES

Toute particule chargée en mouvement produit en un point P de l'espace un champ magnétique  $\vec{B}$  et un champ électrique  $\vec{E}$  perpendiculaires entre eux. Lorsque cette particule vibre, par exemple, les champs générés forment en fait un rayonnement électromagnétique (REM) qui se propage dans la direction de la vibration (vitesse  $\vec{v}$ ).

#### C1A- GENERATION DU CHAMP ELECTRIQUE $\vec{E}_p$ DANS LE VIDE DE L'ESPACE

L'existence d'une charge q en un point de l'espace génère une "perturbation" de l'espace environnant, qui est perçue dans toutes les directions... on parle de champ central (centré sur q) et de lignes de champ radiales. A la distance r de q, tout se passe comme si "l'information q" s'était diluée dans la surface d'une sphère de rayon r, c'est-à-dire dans  $4\pi r^2$ . Au point P dans la direction  $\Delta$ , seule la fraction  $1/4\pi r^2$  de q sera perçue. Le champ électrique  $\vec{E}_p$  est alors, par définition, la grandeur vectorielle qui "fuit" q (dans le sens de  $\vec{u}_r$ , si q est positive) et dont l'intensité représente cette fraction perçue ( $q/4\pi r^2$ ) au travers de la "perméabilité électrique" du milieu emplissant l'espace ( $1/\epsilon_0$  dans le vide), soit :



$$\vec{E}_p = \frac{1}{4\pi r^2} \frac{1}{\epsilon_0} q \cdot \vec{u}_r \quad [\text{V/m}]$$

$$\vec{H}_p = \frac{1}{4\pi r^2} \cdot q \cdot (\vec{v} \wedge \vec{u}_r) \quad [\text{A/m}]$$

$$\vec{B}_p = \mu_0 \vec{H}_p \quad [\text{Vs/m}^2]$$

q est la charge électrique de la particule,  $\vec{v}$  sa vitesse ( $v \ll c$ ), r sa distance au point P et  $\vec{u}_r$  le vecteur unitaire de r, orienté de q vers P.

Une charge q' située en P est soumise à une force d'attraction (si de signe opposé à q) ou de répulsion (si de même signe que q). Cette force centrale  $\vec{F}'$  s'écrit :

$$\vec{F}' = q' \cdot \vec{E}_p = q' \frac{1}{4\pi r^2} \frac{1}{\epsilon_0} q \cdot \vec{u}_r$$

La symétrie de la relation précédente montre que, s'il est vrai que q' est soumise à  $\vec{F}'$  en subissant le champ électrique  $\vec{E}_p$  généré par q, il est tout aussi exact de considérer que q est soumise à une force  $\vec{F} = \vec{F}'$  en subissant le champ électrique  $\vec{E}'_p$  généré par q'

$$\vec{F} = q \cdot \vec{E}'_p \quad \text{avec} \quad \vec{E}'_p = \frac{1}{4\pi r^2} \frac{1}{\epsilon_0} q' \cdot \vec{u}_r$$

La force  $\vec{F}'$  traduit l'effet de l'interaction énergétique entre la quantité électrique q' et le champ électrique  $\vec{E}_p$  qui l'influence. En effet, cette force déplace q' par rapport à q, par exemple d'une distance dr pendant le

temps  $dt$ , ce qui correspond à une variation d'énergie potentielle électrique  $dE$  (càd un travail  $dW$ ) donné par le produit scalaire

$$dE = -dW = -\vec{F} \cdot d\vec{r}$$

### C1B- GENERATION DU CHAMP MAGNETIQUE $\vec{B}_p$ DANS LE VIDE DE L'ESPACE

Lorsqu'en outre la charge  $q$  se déplace, elle génère aussi, via son vecteur vitesse, un champ (d'induction) magnétique  $\vec{B}_p$ . Les seules différences d'avec  $\vec{E}_p$  sont la combinaison vectorielle de  $\vec{v}$  avec  $\vec{u}_r$ , conférant à  $\vec{B}_p$  un sens donné par la règle dite du "tire-bouchon" (vers soi lorsqu'on tourne de  $v$  vers  $u_r$  dans le sens direct), et le coefficient de "perméabilité magnétique" du milieu emplissant l'espace ( $\mu_o$  dans le vide). Le champ magnétisant  $\vec{H}_p$  "ignore" la perméabilité magnétique du milieu. L'intérêt de considérer plutôt  $\vec{H}_p$  que  $\vec{B}_p$  est de s'affranchir, *a priori*, de la nature du milieu où règne le champ. Si  $c$  mesure la célérité de la lumière (vitesse dans le vide) et  $\epsilon_o$  la permittivité électrique du vide, la perméabilité magnétique du vide vaut :

$$\mu_o = \frac{1}{\epsilon_o c^2} = 4\pi \cdot 10^7 \text{ NA}^{-2}$$

$\vec{B}$  se mesure en Tesla ( $\text{Vsm}^{-2}$  ou  $\text{NA}^{-1}\text{m}^{-1}$ , 1 Tesla = 10 000 Gauss). Le champ magnétique terrestre vaut environ 47  $\mu\text{T}$ . Les champs actuellement utilisés en IRM clinique sont de l'ordre de 1 à 3 Tesla, pour une dizaine de Tesla en IRM de recherche et quelques dizaines en RMN !

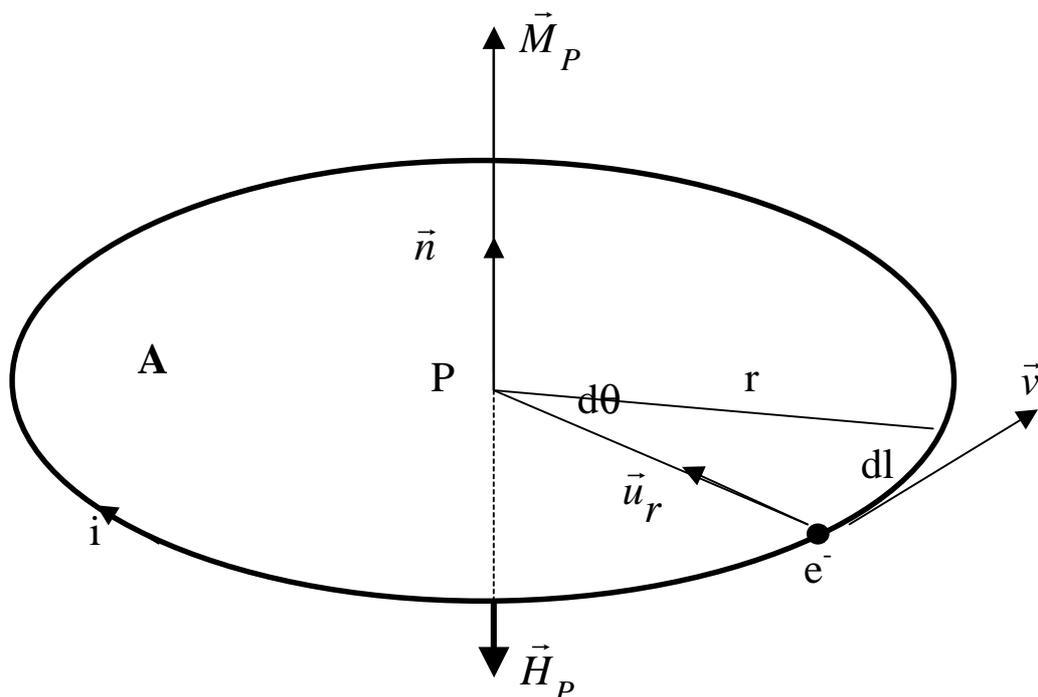
$\vec{B}$  représente en fait le flux  $\Phi$  (mesuré en Weber) généré par la charge en mouvement à travers une surface  $S$  d'espace :

$$B = d\Phi / dS$$

$\vec{B}$  "oriente" les *dipôles magnétiques* (*moments magnétiques*, càd aimants, boussoles, ...) dans une direction privilégiée de l'espace (anisotropie).

### **C2- MAGNETISME DANS UNE SPIRE DE COURANT**

En RMN (et IRM), le champ magnétique est généré par un courant électrique parcourant un bobinage (supra) conducteur (solénoïde par exemple). On considère donc la charge (négative)  $e$  d'un électron en mouvement pendant le temps  $dt$  sur un parcours  $dl = v \cdot dt = r \cdot d\theta$  (fraction de la circonférence  $2\pi r$ ) d'un circuit électrique formé d'une spire de rayon  $r$  et d'aire  $A = \pi \cdot r^2$ .



Dans son parcours autour de P le long de la spire, l'électron produit une série de champs électriques orientés radialement dans le plan de la spire avec P pour origine commune et dont la somme algébrique est donc nulle. Seul  $\vec{H}_p$  se construit le long de l'axe de la spire, par accumulation d'éléments  $d\vec{H}_p$ . En effet, cet électron produit, pendant dt dans le circuit de la spire, un courant  $i = -de/dt$  de sens inverse au parcours de la charge et, au centre P de la spire, éloigné de  $r$  et situé *dans le vide*, un champ magnétisant élémentaire  $d\vec{H}_p$  donné, d'après le § C1A, par

$$d\vec{H}_p = \frac{1}{4\pi} \cdot de \cdot \frac{\vec{v} \wedge \vec{u}_r}{r^2}$$

Or,

$$de \cdot \vec{v} = de \frac{d\vec{l}}{dt} = -i \cdot d\vec{l}$$

D'où,

$$d\vec{H}_p = \frac{-1}{4\pi} \cdot i \cdot \frac{d\vec{l} \wedge \vec{u}_r}{r^2}$$

$\vec{u}_r$  reste le vecteur unitaire vers P.

### C2A- GENERATION DE $\vec{B}_p$ DANS LE VIDE DE LA SPIRE : LOI DE BIOT ET SAVART

Dans le vide

$$d\vec{B}_p = \frac{-\mu_o}{4\pi} \cdot i \cdot \frac{d\vec{l} \wedge \vec{u}_r}{r^2}$$

et dans un matériau  $\nabla$ ,

$$d\vec{B}_p = \frac{-\mu}{4\pi} \cdot i \cdot \frac{d\vec{l} \wedge \vec{u}_r}{r^2}$$

$\mu_o$  est la perméabilité magnétique du vide,  
 $\mu$  celle du matériau.

Le champ magnétique total,  $\vec{B}_p$  dans le vide, au centre de la spire et orthogonalement à son plan, donc le long de l'axe de la spire, est donné par :

$$\vec{B}_p = \frac{-\mu_o}{4\pi} \cdot i \cdot \int_{spire} \frac{d\vec{l} \wedge \vec{u}_r}{r^2}$$

Or,  $d\vec{l} \wedge \vec{u}_r = \vec{n} \cdot dl \cdot \sin(\vec{dl}, \vec{u}_r) = \vec{n} \cdot dl \cdot \sin(90^\circ) = \vec{n} \cdot dl$

et,  $dl = r \cdot d\theta$

donc  $\vec{B}_p = \frac{-\mu_o}{4\pi} \cdot i \cdot \int_{spire} \frac{dl}{r^2} \vec{n} = \frac{-\mu_o}{4\pi r} \cdot i \cdot \vec{n} \int_0^{2\pi} d\theta$  et

$$\vec{B}_p = -\mu_o \frac{1}{2r} i \cdot \vec{n}$$

Enfin, pour un solénoïde de N spires,

$$\vec{B}_p = -\mu_o \frac{N}{2r} i \cdot \vec{n}$$

Pour un circuit de forme quelconque, il est possible, d'après l'équation précédente, d'écrire  $\vec{B}$  sous une forme générale dépendant d'une constante géométrique  $K$  (forme du bobinage, distance du point P). Ainsi

$$\vec{B} = \mu_o \cdot K \cdot i \cdot \vec{n} = \mu_o \vec{H} \Leftrightarrow \vec{H} = K \cdot i \cdot \vec{n}$$

$H$  et  $B$  sont donc calculables quelle que soit la forme du circuit électrique qui les génère grâce à cette constante de forme  $K$  qui, pour un solénoïde de N spires de rayon  $r$ , vaut donc  $K = -N/2r$

### C2B- DIPOLE MAGNETIQUE OU MOMENT MAGNETIQUE DIPOLAIRE DANS UNE SPIRE DE COURANT

Si dans le vide le champ magnétique  $B$  est relié au champ magnétisant  $H$  par la perméabilité magnétique du vide  $\mu_o$ , dans le matériau qui occupe la spire c'est la perméabilité magnétique  $\mu$  du milieu correspondant qui fait le lien (voir plus loin, *susceptibilité magnétique*).

De façon général donc, sur l'axe de la spire :  $\vec{B} = \mu \vec{H}$

Il existe en outre, à l'intérieur de la spire de courant, dans le milieu, une aimantation de la matière de ce milieu, quantité magnétique qui subit l'influence du champ, sous la forme d'un *dipôle magnétique ou moment magnétique dipolaire*  $\vec{M}$ , situé dans l'axe de la spire (orthogonalement à son plan) et donné par

$$\vec{M} = i \cdot A \cdot \vec{n}$$

Ce moment  $\vec{M}$  est un aimant, vecteur qui interagit avec le vecteur champ magnétique  $\vec{B}$  de 2 façons différentes :

1. Sous la forme d'un produit scalaire qui mesure l'énergie potentielle magnétique capable d'orienter  $\vec{M}$  dans  $\vec{B}$  :  

$$E = -\vec{M} \cdot \vec{B} = M \cdot B \cdot \cos(\vec{M}, \vec{B})$$
2. Sous la forme d'un produit vectoriel, véritable couple de torsion qui fait tourner  $\vec{M}$  autour de  $\vec{B}$  (précession) :  

$$\vec{\Gamma} = \vec{M} \wedge \vec{B} = M \cdot B \cdot \sin(\vec{M}, \vec{B})$$

### C3- MAGNETISME DANS LA MATIERE

La matière est formée de particules élémentaires, électrons, protons et neutrons, doués, chacun à leur niveau, de (différentes formes de) magnétisme.

#### C3A- NOTION DE SPIN D'UNE PARTICULE

Le spin a été originellement postulé théoriquement pour l'électron, afin d'expliquer l'existence des doublets séries dans les spectres atomiques des alcalins (Na par exemple dans le jaune). On a plus tard généralisé la notion à toute particule élémentaire et donc aux noyaux atomiques.

Le spin est d'abord une propriété intrinsèque, quantique, de toute particule "isolée". On peut approcher cette propriété en imaginant que la particule tourne sur elle-même, bien que la réalité physique soit différente. Le spin est en fait défini par le *nombre quantique de spin* « s » qui vaut 1/2 pour les fermions (neutron, proton, électron) et est entier pour les bosons (s = 0 pour le photon). Il quantifie le module du moment cinétique intrinsèque (de spin)  $\vec{S}$  de la particule selon :

$$|\vec{S}| = \hbar \sqrt{s(s+1)} \quad \text{avec} \quad \hbar = h / 2\pi$$

$h$  est la constante de Planck ( $6,626\ 176 \cdot 10^{-34}$  J.s)

La direction du vecteur  $\vec{S}$  est a priori quelconque, puisque seul le module est quantifié.

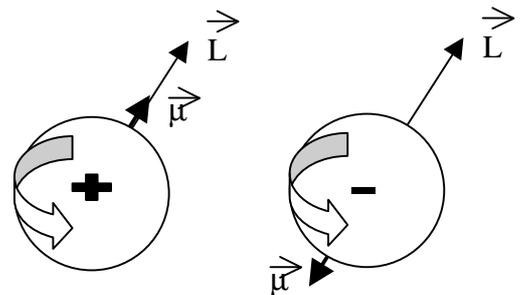
La charge de la particule permet, par le biais du rapport gyromagnétique  $\gamma$ , d'associer un vecteur *moment magnétique intrinsèque (de spin)*  $\vec{\mu}$  au vecteur  $\vec{S}$ , par la relation connue :

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{S}$$

Pour une particule chargée positivement,  $\vec{S}$  et  $\vec{\mu}$  sont de même sens (cas du proton), mais de sens opposé dans le cas contraire (cas de l'électron). En mécanique quantique,  $s$  quantifie le module de  $\vec{\mu}$  comme celui de  $\vec{S}$  selon l'expression suivante :

$$|\vec{\mu}| = \gamma \hbar \sqrt{s(s+1)}$$

Par abus de langage, on confond souvent, sous la même terminologie de spin, aussi bien le nombre quantique  $s$  que les moments  $\vec{S}$  ou  $\vec{\mu}$ .



#### C3B- LE MAGNETISME DE L'ELECTRON

Son origine est double, intrinsèque, comme tout fermion, lié au spin de l'électron et noté  $\mu_s$ , et orbital, noté  $\mu_{oe}$ , lié aux "mouvements" de l'électron sur ses orbitales électroniques.

##### C3B-2- Cas de l'électron dans sa révolution orbitale autour du noyau (indice "oe" pour orbital électronique)

Dans ce qui suit,  $m_e$  est la masse de l'électron,  $e$  sa charge,  $r$  le rayon de l'orbite supposée circulaire et  $v$  sa vitesse linéaire.

L'électron parcourt son orbite, d'aire  $A_o = \pi.r^2$ , avec une fréquence  $f$ , donc une période  $T$ ; il équivaut à un courant de spire d'intensité  $i = -e/T$ .  
 Sa vitesse angulaire ou "pulsation" est donnée par  $\omega = d\theta/dt = v/r = 2\pi f = 2\pi/T$   
 Sa quantité de mouvement est donnée par  $\vec{p}_e = m_e \cdot \vec{v}$

Le moment cinétique électronique orbital, orthogonal à  $\vec{r}$  et  $\vec{p}_e$ , est donné, par définition, par l'expression suivante

$$\vec{L}_{oe} = \vec{r} \wedge \vec{p}_e = r \cdot m_e v \cdot \sin(\vec{r}, \vec{v}) \cdot \vec{n} = m_e r^2 \omega \cdot \vec{n}$$

$\vec{L}_{oe}$  est quantifié par un nombre quantique  $l$  tel que  $|\vec{L}_{oe}| = \hbar \sqrt{l(l+1)}$

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

"courant électronique orbital" et vaut

$$\vec{\mu}_{oe} = i A_o \vec{n} = \frac{-e}{T} \pi \cdot r^2 \vec{n}$$

Or  $1/T = \omega/2\pi$  et  $\omega r^2 = L/m_e$ , d'où

$$\vec{\mu}_{oe} = -\frac{e}{2m_e} \vec{L}$$

Le rapport gyromagnétique orbital de l'électron,  $\gamma_{oe} = \frac{-e}{2m_e}$  caractérise l'électron de façon non ambiguë. Puisque  $e > 0$  (charge  $-e < 0$  pour l'électron),  $\gamma$  est négatif et  $\vec{\mu}_{oe}$  et  $\vec{L}_{oe}$  sont de sens opposé.

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  $\pm 1/2$  pour l'électron et les autres fermions, proton et neutron.

La grandeur

$$\mu_B = \gamma_{oe} \cdot \hbar$$

est le "*Magnéton de BOHR*"; il vaut  $0,93 \cdot 10^{-23} \text{ Am}^2$ . C'est « l'unité quantique » d'aimantation électronique.

Ainsi

$$\mu_{z,oe} = \frac{1}{2} \mu_B$$

$\gamma_{oe}$  est responsable d'un *mouvement de précession* de  $\vec{\mu}_{oe}$  dans un 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).

### C3B-2- Cas de l'électron dans sa révolution "sur lui-même" (indice "s" pour spin)

En plus de ce spin orbital, l'électron possède un spin intrinsèque, que l'on pourrait concevoir macroscopiquement comme s'il tournait sur lui-même. Il possède donc des moments intrinsèques, dits "de spin", l'un *cinétique*  $\vec{S}$ , l'autre *magnétique*  $\vec{\mu}_s$ , tous deux confondus sous le terme unique de "spin". On écrira, par analogie avec les propriétés orbitales mais en ajoutant une constante de proportionnalité  $g_s$  :

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

La constante expérimentale  $g_s$  vaut 2,0023. Elle est appelée *facteur de LANDE de spin électronique* et relie les rapports gyromagnétiques orbital et de spin :

$$\gamma_s = g_s \cdot \gamma_{oe}$$

D'où la composante de  $\vec{\mu}_s$  sur la direction de  $\vec{B}$  :  $\mu_{z,s} = \frac{g_s}{2} \mu_B = \mu_B$

### C3B-3- Combinaison des moments orbital et intrinsèque

Les moments cinétiques orbital et intrinsèque s'ajoutent vectoriellement et leur résultante  $\vec{J}$ , ou moment cinétique électronique global, sera quantifiée par un (ensemble de) nombre(s) quantique(s)

$j = l \pm s$  tel(s) que :

$$|\vec{J}| = |\vec{L}_{oe} + \vec{S}| = \hbar \sqrt{j(j+1)}$$

Il en résulte un moment *magnétique électronique global*  $\vec{\mu}_e$  lui aussi quantifié par  $j$  :

$$\vec{\mu}_e = \vec{\mu}_{oe} + \vec{\mu}_s = -\frac{e}{2m_e}(\vec{L}_{oe} + g_e \vec{S}) = \gamma_e \cdot \vec{J}$$

La même analogie permet ainsi d'écrire

$$\vec{\mu}_e = \gamma_e \cdot \vec{J} = (g_e \cdot \gamma_{oe}) \cdot \vec{J}$$

On peut montrer que la constante  $g_e$  vaut

$$g_e = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}$$

Elle est appelée *facteur de LANDE électronique* et relie les rapports gyromagnétiques orbital et global :

$$\boxed{\gamma_e = g_e \cdot \gamma_{oe}}$$

### C3C- LE MAGNETISME NUCLEAIRE : NOYAUX DE SPIN NON NUL, CONDITION NECESSAIRE A LEUR OBSERVATION PAR RMN

Les protons et neutrons formant les noyaux sont des fermions qui possèdent donc un spin intrinsèque de  $1/2$  et les moments correspondants, notés  $\vec{I}$  pour le cinétique et  $\vec{\mu}$  pour le magnétique. Si l'on considère ces nucléons dans le cadre du modèle nucléaire en couche, on comprendra qu'ils possèdent en outre, comme l'électron, des moments orbitaux, qui se combinent avec les moments intrinsèques pour donner des moments résultants globaux. En raison du rapport des masses, le magnétisme nucléaire est beaucoup plus faible que le magnétisme électronique. Une simple analogie avec l'électron permet de définir le *magnéton nucléaire*  $\mu_N$  comme le pendant du *magnéton de BOHR*  $\mu_B$  en remplaçant la masse de l'électron,  $m_e$ , par celle,  $m_p$ , du noyau le plus simple, le proton, d'où :

$$\mu_B = \frac{e}{2m_e} \cdot \hbar \quad \Rightarrow \quad \mu_N = \frac{e}{2m_p} \cdot \hbar = \mu_B \cdot \frac{m_e}{m_p}$$

Ainsi

$$\mu_B = 1836 \cdot \mu_N$$

Ceci permet de définir un  $\gamma_N$  qui s'exprime selon

$$\boxed{\gamma_N = \frac{e}{2m_p}}$$

#### C3C-1- Moment magnétique de spin du proton

Le proton (noyau  $^1\text{H}$ ) étant une particule chargée, il possède un moment magnétique de spin  $\vec{\mu}_p$  associé à son moment cinétique intrinsèque  $\vec{I}$  par la relation  $\vec{\mu}_p = \gamma_p \cdot \vec{I}$ . Par analogie avec l'électron, le rapport gyromagnétique du proton dépend de sa charge, de sa masse et d'un facteur de LANDE particulier :

$$\vec{\mu}_p = g_H \frac{e}{2m_p} \vec{I}$$

La constante expérimentale  $g_H$  vaut environ 5,58 et porte le nom de *facteur de LANDE du proton*.

Le rapport gyromagnétique du proton,

$$\gamma_p = g_H \cdot \gamma_{oe} \cdot m_e / m_p$$

rend compte d'une *précession dans un champ magnétique*  $\vec{B}_0$  à une fréquence de 42,6 MHz/Tesla, ordre de grandeur des radiofréquences utilisées en résonance magnétique nucléaire (RMN).

En outre, comme  $m_p \gg m_e$  (environ 1840 fois),  $\mu_p \ll \mu_e$ . De plus, la composante de  $\vec{\mu}_p$  sur la direction de  $\vec{B}_0$  peut s'écrire ( $m = 1/2$ ) :

$$\mu_{z,p} = \frac{g_H}{2} \mu_N = 2,79 \mu_N$$

### C3C-2- Moment magnétique de spin du neutron

Le neutron n'a pas de charge apparente et ne devrait posséder qu'un moment cinétique de spin, le même que celui du proton ( $\vec{I}$ ). Mais force a été de constater qu'il possède aussi un moment magnétique *intrinsèque*, ce qui a laissé présager l'existence de particules constituantes "plus élémentaires" et chargées, les quarks. On peut donc écrire, par analogie avec le proton :

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

La constante expérimentale  $g_{n^{\circ}}$ , *facteur de LANDE neutronique*, est négative et vaut -3,826

D'où le rapport gyromagnétique pour le neutron :  $\gamma_{n^{\circ}} = g_{n^{\circ}} \gamma_{oe} m_e / m_{n^{\circ}}$

Enfin, comme pour le proton et avec  $m_{n^{\circ}} \approx m_{p^+}$  et  $m = 1/2$ , la composante de  $\vec{\mu}_{n^{\circ}}$  sur la direction de  $\vec{B}_o$  peut s'écrire :

$$\mu_{z,n^{\circ}} \approx \frac{g_{n^{\circ}}}{2} \mu_N \approx -1,913 \mu_N$$

### C3C-3- Moment magnétique de spin du noyau atomique

Un noyau atomique quelconque est un ensemble de protons ( $p^+$ ) et neutrons ( $n^{\circ}$ ).

Les spins des protons et des neutrons se combinent par espèce de particule, sans mélanges ( $p^+$  avec  $p^+$ ,  $n^{\circ}$  avec  $n^{\circ}$ ), deux à deux, en opposition ( $\uparrow\downarrow$ ) comme pour les doublets électroniques, selon un principe de type "exclusion de PAULI". La résultante de spin est nulle pour ces doublets et le spin nucléaire résultant peut donc être nul, demi entier ou entier et même  $> 1$  (nucléons célibataires sur des couches nucléaires différentes, d'où le concept de modèle en couche).

Exemples :

$^{12}\text{C}$  possède 6 protons et 6 neutrons, donc 3 doublets  $\uparrow\downarrow$  pour chaque famille de particule. La résultante globale est donc nulle : le  $^{12}\text{C}$  n'a pas de spin nucléaire, et il ne sera pas possible de faire de la RMN avec ce noyau ;

$^{13}\text{C}$  possède 6 protons et 7 neutrons, donc aussi 3 doublets  $\uparrow\downarrow$  pour chaque famille de particule, mais il reste 1 neutron célibataire  $\uparrow$  qui confère son spin au noyau entier : le  $^{13}\text{C}$  a un spin de 1/2, et il sera possible de faire de la RMN avec ce noyau qualifié de « dipolaire » ;

$^{14}\text{N}$  possède 7 protons et 7 neutrons, donc aussi 3 doublets  $\uparrow\downarrow$  pour chaque famille de particule, mais il reste 1 neutron et 1 proton célibataires  $\uparrow$  qui confèrent donc leur spin au noyau entier : le  $^{14}\text{N}$  a un spin de 1, et il sera possible de faire de la RMN avec ce noyau qualifié de « quadripolaire ».

Le *nombre quantique de spin nucléaire*,  $S$ , et donc le *moment magnétique nucléaire (de spin)*, résultant de cette combinaison, *peut être nul, demi entier ou entier*. L'expérience de RMN est alors impossible dans le cas où  $S$  est nul. Le tableau ci-dessous donne des exemples de noyaux de spin non nul.

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

Le spin nucléaire de certains noyaux

Lorsque son spin n'est pas nul, un noyau possède un *moment résultant*  $\vec{\mu}$  qui joue le rôle d'une véritable *boussole microscopique*, mais dont les propriétés sont quantiques.

Tenant compte de la relation entre magnéton de BOHR et magnéton nucléaire, la projection du moment magnétique de spin du noyau  $^1\text{H}$  sur la direction du champ magnétique vaut :

$$\mu_{z,Nyx}(^1\text{H}) = \mu_{z,p^+} = \mu_{z,H} = g_{p^+} \frac{\mu_B}{1836} \hbar s$$

tandis que celle d'un électron est donnée par  $\mu_{z,e} = g_e \mu_B \hbar s$

Le spin d'un noyau a effectivement un module beaucoup plus faible que celui d'un électron.

C'est le noyau  $^1\text{H}$  qui possède le plus fort  $\gamma_{Nyx}$  et l'on observera par exemple que  $\gamma(^{13}\text{C}) = \gamma(^1\text{H})/4$ . En outre c'est le noyau d'hydrogène 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  $s = 1/2$ ).

Ainsi, lorsque le spin nucléaire n'est pas nul, pourra-t-on écrire, par analogie et de façon générale :

$$\vec{\mu}_{Nyx} = \gamma_N \vec{I}_{Nyx}$$

D'où la définition du "Magnéton Nucléaire"

$$\mu_N = \gamma_N \cdot \hbar = \gamma_N \cdot \frac{h}{2\pi}$$

C'est le  $\gamma$  du noyau  $^1\text{H}$  qui est le plus fort (42,6 MHz/Tesla), et l'on observera par exemple que  $\gamma(^{13}\text{C}) = \gamma(^1\text{H})/4$ .

### C3D- LE MAGNETISME A L'ECHELLE MOLECULAIRE

Chaque molécule possède un  $\vec{\mu}_{mol}$ , moment magnétique moléculaire élémentaire, global, résultant des différents  $\vec{\mu}$  électroniques et nucléaires constituant la molécule.

En l'absence de tout champ magnétique extérieur et sauf pour le cas des matériaux ferromagnétiques (aimants permanents), 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*,

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

Les effets de "désorientation" des spins provoqués par l'agitation thermique ne pourront être contrecarrés que par application d'un champ magnétique externe, d'autant plus intense que la température de l'échantillon contenant les spins est plus élevée. C'est en particulier pourquoi, à température ambiante, *le champ magnétique terrestre (environ 47  $\mu\text{T}$ ) ne suffit pas à induire dans la plupart des matériaux courants une aimantation macroscopique significative*, sauf à descendre suffisamment en température.

#### C3D-1- Moment magnétique macroscopique (aimantation) induit(e)

Un matériau plongé dans un champ magnétisant extérieur  $\vec{H}$  est le siège de trois phénomènes :

- Polarisation magnétique par distorsion des doublets électroniques (orbitaux) et des mouvements des électrons orbitaux ; *c'est le diamagnétisme* ;
- Polarisation magnétique par orientation de singulets électroniques, électrons célibataires ; *c'est le paramagnétisme* ;
- Polarisation magnétique nucléaire éventuelle, négligeable par rapport aux précédentes.

Ces phénomènes provoquent l'apparition, dans le matériau, d'une aimantation « macroscopique » induite,  $\vec{M}$ , dont l'intensité est proportionnelle à  $\vec{H}$ .

#### C3D-2- Intensité d'aimantation

On définit l'intensité d'aimantation  $\vec{J}$  comme le *moment magnétique macroscopique induit par unité de volume V* du matériau :

$$\vec{J} = d\vec{M} / dV$$

$J$  se mesure en OERSTED, càd  $10^3/4\pi \text{ A.m}^{-1}$

Il se trouve que, à la constante  $10^3/4\pi$  près,  $\vec{J}$  possède la même équation aux dimensions que  $\vec{H}$ . Autrement dit,  *$\vec{J}$  est un véritable champ magnétisant interne au matériau, induit par le champ magnétisant externe  $\vec{H}$  qui baigne ce matériau.*

#### C3D-3- Susceptibilité magnétique

- Dans le vide, le champ magnétique s'écrit  $\vec{B}_o = \mu_o \vec{H}$ ,  
où  $\mu_o$  est la perméabilité magnétique du vide.
- Dans un matériau, il vaudra  $\vec{B}_o = \mu \vec{H}$ ,  
où  $\mu$  est la perméabilité magnétique du matériau.

- En fait, tout se passe comme si le matériau, en raison des polarisations magnétiques générées par  $\vec{H}$ , réagissait à  $\vec{B}_o = \mu_o \vec{H}$  par un champ propre  $\vec{B}' = \mu_o \vec{J}$  ;  
le champ global dans le matériau est ainsi  $\vec{B} = \mu_o (\vec{H} + \vec{J})$   
que l'on peut mettre sous la forme :  $\vec{B} = \mu_o (1 + \frac{J}{H}) \vec{H} = \mu_o (1 + \chi_m) \vec{H}$

$\chi_m$ , nombre pur, est la *susceptibilité magnétique* du matériau

On constate donc que

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

souvent appelée « densité de spins ou de noyaux », grandeur qui caractérise la susceptibilité magnétique d'un tissu par exemple... En outre, la perméabilité magnétique du matériau est donnée par

$$\mu = \mu_o (1 + \chi_m) .$$

#### C3D-4- Matériaux diamagnétiques

- il existe une certaine symétrie moléculaire et tous les électrons sont appariés (cuivre, plomb, eau et tissus biologiques, graphite) ;
- l'effet d'un  $\vec{H}$  extérieur sur le mouvement de ces électrons se solde par la genèse d'infimes  $\delta\vec{\mu}_e$  qui induisent une aimantation  $\vec{M}$  opposée à  $\vec{H}$  .
- C'est donc une propriété générale des tissus biologiques que  $\chi_m$  soit très faible ( $10^{-5}$ ), indépendante de la température et négative ( $\vec{H}$  et  $\vec{J}$  sont opposés) :

$$\chi_m = -\frac{ne^2 \mu_o}{6m_e} \bar{r}^2$$

$n$  est le nombre d'électrons par unité de volume de matière,  $\bar{r}$  le rayon orbital moyen correspondant.

#### C3D-5- Matériaux paramagnétiques

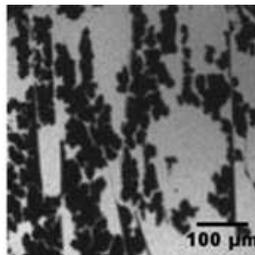
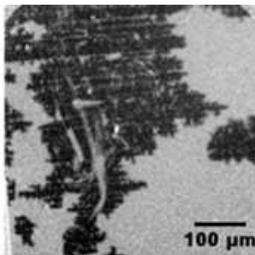
- Ils ont une symétrie moléculaire insuffisante et/ou possèdent des électrons célibataires (ions métalliques [Cu<sup>++</sup>, Mn<sup>++</sup>, Co<sup>++</sup>, Gd<sup>++</sup>], radicaux libres, certains produits de contraste en IRM).
- Ces électrons sont porteurs d'un moment magnétique électronique (de spin)  $\vec{\mu}_e$  permanent  $\gg \delta\vec{\mu}_e$  .
- La compétition entre l'agitation thermique et l'effet d'orientation imposé par  $\vec{B}$  se solde par une aimantation parallèle à  $\vec{B}$  et de même sens, relativement intense dans la mesure où elle est générée par les  $\vec{\mu}_e$  .
- Ainsi,  $\chi_m$  est-elle intense, positive et thermo-dépendante (loi de LANGEVIN). Par exemple, pour un gaz,

$$\chi_m^e = \frac{\mu_o}{3} \cdot \frac{n\mu_e^2}{kT}$$

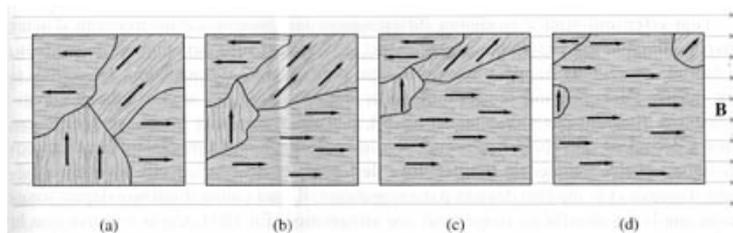
$\mu_o$  est la perméabilité du vide,  $n$  le nombre d'électrons célibataires par unité de volume,  $k$  la constante de BOLTZMANN,  $T$  la température absolue du gaz, en kelvin.

#### C3D-6- Matériaux ferromagnétiques

- Ces matériaux sont constitués de micro domaines où, même en l'absence de champ magnétique extérieur, les moments magnétiques électroniques  $\vec{\mu}_e$  sont arrangés de façon ordonnée, conférant au matériau ses propriétés d'aimant permanent (magnétite, fer, aciers, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Ni, Co).
- $\chi_m$  y est très élevée ( $\sum_i \vec{\mu}_{e,i} \gg \vec{\mu}_e$ ), de signe quelconque.
- Exemples de domaines ferromagnétiques



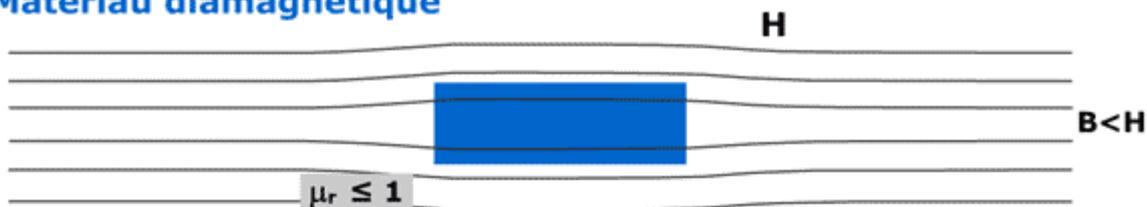
(source : <http://www.insp.upmc.fr/IMG/jpg/ferromagnetique.jpg>)



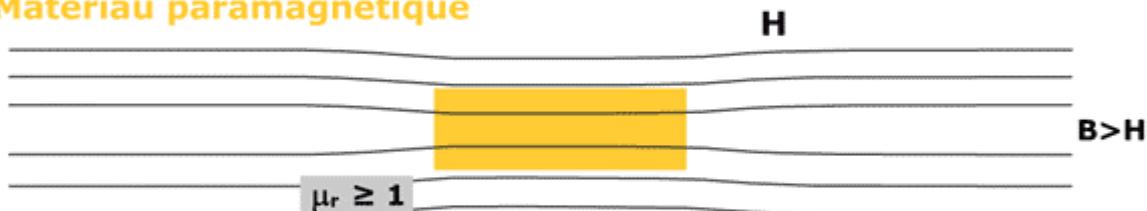
(source : [http://www.physique.vije.net/1STI/domaines\\_magnetiques.jpg](http://www.physique.vije.net/1STI/domaines_magnetiques.jpg))

C3D-7- Modification des lignes de champ selon le magnétisme des matériaux

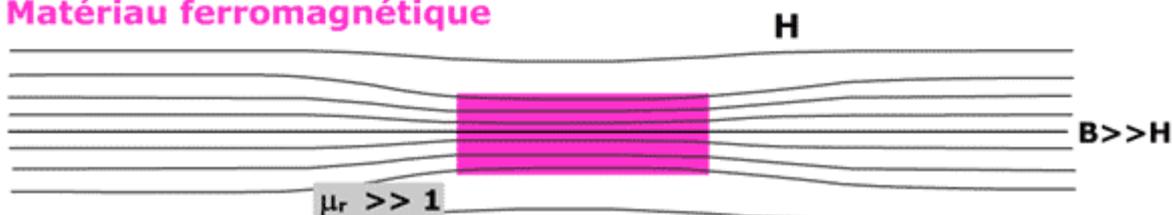
**Matériau diamagnétique**



**Matériau paramagnétique**



**Matériau ferromagnétique**



Comparaison des perméabilités magnétiques. (Source : [fr.wikipedia.org/wiki/Perméabilité\\_magnétique](http://fr.wikipedia.org/wiki/Perméabilité_magnétique))

---

## D- LE PHENOMENE DE RMN

---

### D1- DEFINITIONS DE BASE : SYSTEME DES SPINS (SS) ET RESEAU (RS)

#### D1A- SYSTEME DE SPINS ET RESEAU

On décide de modéliser l'échantillon en y isolant mentalement deux régions d'intérêt :

1. Le système de spins auquel on s'intéresse, noté SS.  
C'est la région particulière de l'échantillon dont les spins vont effectivement subir l'expérience de RMN.
2. Le réseau, noté RS  
Constitué du reste de l'échantillon, et de l'univers tout entier. C'est un réservoir thermique de capacité infinie, dont la température (celle du laboratoire en fait) est constante. Il est en échange énergétique (thermique) permanent avec SS.

#### D1B- PROPRIETES

Le peuplement de SS et de RS est formé des spins étudiés, c'est-à-dire en pratique des noyaux que l'on souhaite observer en RMN (par exemple les  $^1\text{H}$  en IRM et SRM, le  $^{13}\text{C}$  ou le  $^{31}\text{P}$  en SRM, ...).

Les seules interactions possibles seront celles existant entre spins ou entre spins et champs magnétiques, que ce soit à l'intérieur du seul SS, du seul RS, ou entre les deux.

#### D1C- RELATIONS SS-SS

Des interactions limitées à l'intérieur du seul SS (échanges d'énergie entre spins) ne modifient en rien son bilan énergétique tel que perçu à l'extérieur du SS (dans le réseau par ex.) ; elles seront donc de nature entropique vis à vis du RS (de l'univers).

#### D1D- RELATIONS SS-RS

Seules des interactions entre SS et RS modifient le bilan énergétique de SS.

En l'absence de toute excitation, SS et RS sont en équilibre énergétique, et la température du SS est égale à celle du RS (équilibre thermique en fait). Les excitations (par des REM) sont toujours de nature énergétique et, en modifiant l'état du SS, elles vont augmenter sa température. Le retour à l'équilibre n'est possible que par échange d'énergie entre (spins du) SS et (du) RS ; on parle de relaxation thermique. Tout échange énergétique contraint au seul SS ne permet pas le retour à l'équilibre ; il n'affecte que l'organisation des spins et leurs relations à l'intérieur du SS (aspect entropique).

## D2- SYSTEME DE SPINS EN L'ABSENCE DE CHAMP MAGNETIQUE, NOTION DE DEGENERESCENCE ENERGETIQUE

### D2A- ENSEMBLE ELEMENTAIRE DE NOYAUX : NOTION DE VOXEL

On considère un volume élémentaire de l'échantillon exploré, dont la représentation RMN se fera sous forme de spectre (SRM) ou d'image (IRM). Dans ce dernier cas, *le volume est appelé « voxel », auquel correspondra le « pixel » dans l'image.*

Si le spin de ces noyaux n'est pas nul, un ensemble de ceux-ci constituera un échantillon qualifié de "sensible" à l'expérience de RMN. *Parmi tous les noyaux de l'échantillon, la RMN mettra en évidence les seuls noyaux dont le spin n'est pas nul : c'est l'aspect nucléaire de la RMN.*

Il faut réaliser que chaque voxel contient un extrêmement grand nombre de spins (noyaux), qui sont en permanence en mouvement aléatoire (agitation thermique ou mouvement brownien).

### D2B- VOXEL(S) EN ABSENCE DE CHAMP MAGNETIQUE

Considérons un volume élémentaire (voxel), de spins nucléaires  $\vec{\mu}$  dont le nombre quantique de spin "S" non nul, par exemple des noyaux  $^1\text{H}$  ( $S = 1/2$ ).

*En l'absence d'un champ magnétique statique suffisamment intense  $\vec{B}_0$ , il n'existe pas de direction privilégiée et tous les spins  $\vec{\mu}$  sont orientés aléatoirement, dans l'espace et le temps :*

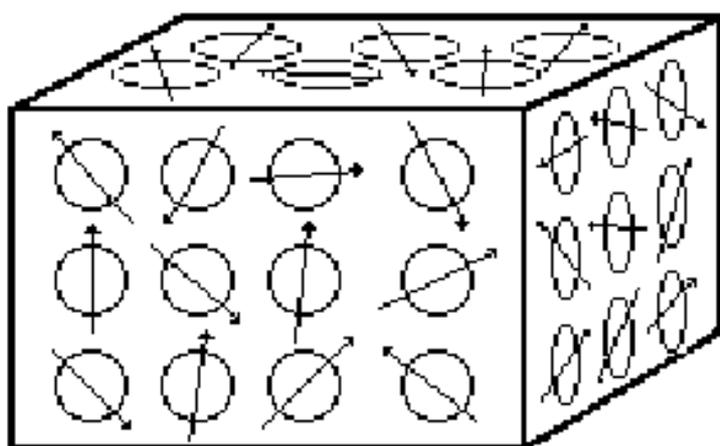
$$\sum_i \vec{\mu}_i = \vec{0}$$

En outre, l'énergie magnétique

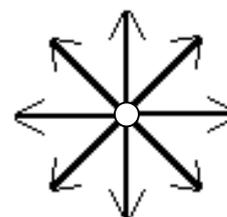
$$E_i = -\vec{\mu}_i \cdot \vec{B}_0$$

de chaque  $\vec{\mu}_i$  est nulle et tous les spins appartiennent à un même niveau d'énergie nulle, qualifié de "dégénéré".

Macroscopiquement, le voxel correspond à un point à partir duquel on verrait pointer toutes les flèches des spins dans toutes les directions de l'espace ; on peut rendre compte de cet état de choses en invoquant l'image d'une pelote d'épingles, ou celle d'un oursin en perpétuel mouvement (thermique) : on dira *qu'en l'absence de champ (d'induction) magnétique (externe) suffisamment intense, "les spins sont dans l'état oursin"...*



Vision microscopique d'un (point) voxel en IRM



Voxel (○)

En l'absence de champ magnétique, les spins sont dans "l'état oursin"

Vision macroscopique du même voxel

**Remarque :** l'absence de champ magnétique ne doit pas être comprise comme une absence effective de tout champ magnétique (situation irréaliste) mais comme la présence d'un champ dont l'intensité, et donc l'énergie magnétique potentielle sur les spins ( $\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$ ), est trop faible pour contrecarrer les effets thermiques (kT) générateurs d'orientations aléatoires de ces spins... Il s'agit donc d'une insuffisance d'intensité relativement à la température de l'échantillon, ce qui est typiquement le cas en champ terrestre à température ambiante :

$$\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \ll kT$$

k est la constante de Boltzmann, T la température de l'échantillon, en Kelvin (absolue).

### D3- SYSTEME DE SPINS EN PRESENCE D'UN CHAMP MAGNETIQUE STATIQUE INTENSE

Si le champ  $\vec{B}_o$  (conventionnellement orienté selon  $O\vec{z}$ ) est suffisamment fort pour interagir avec les spins  $\vec{\mu}$  en contrecarrant les effets thermiques :  $\vec{\mu} \cdot \vec{B}_o > kT$

... tous les spins  $\vec{\mu}$  du voxel vont se déterminer, relativement au champ magnétique appliqué  $\vec{B}_o$ , en accord avec deux combinaisons possibles des  $\vec{\mu}$  avec  $\vec{B}_o$  :

- le produit scalaire  $\vec{\mu} \cdot \vec{B}_o$  qui décrit l'interaction énergétique des  $\vec{\mu}$  avec  $\vec{B}_o$ , est responsable de la levée de dégénérescence énergétique du système de spins (effet Zeeman nucléaire) et de l'orientation de ces derniers dans le champ appliqué.
- le produit vectoriel,  $\vec{\mu} \wedge \vec{B}_o$ , responsable de la précession des spins autour du champ à la vitesse angulaire  $\omega_o$ , est à l'origine du phénomène de résonance, géométriquement décrit par la **relation de LARMOR** :

$$\omega_o = 2\pi \nu_o = \gamma \cdot B_o$$

#### D3A- L'INTERACTION ENERGETIQUE ET SES CONSEQUENCES :

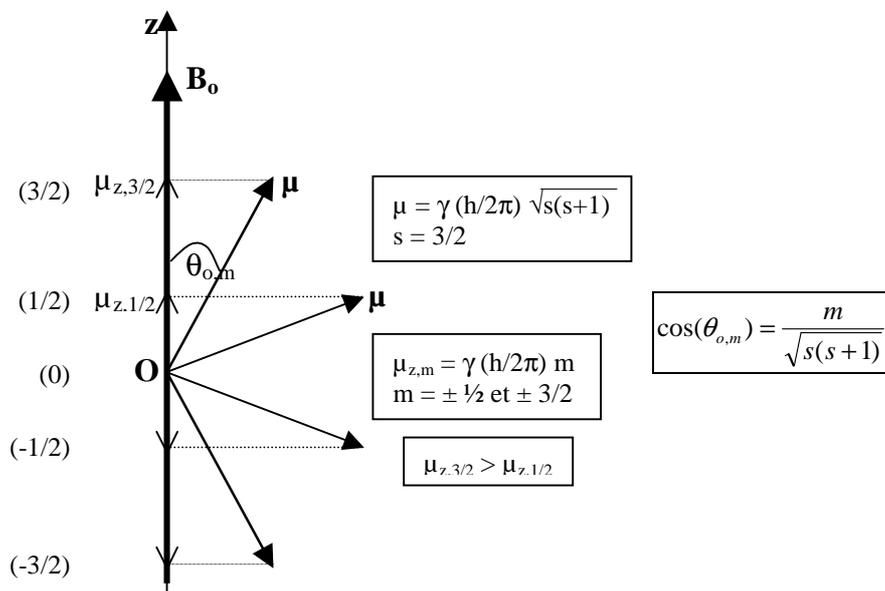
D3A-1 Le nombre quantique magnétique m et l'orientation des  $\vec{\mu}$  dans le champ imposé :

$\vec{B}_o$  va révéler des états énergétiques cachés : c'est l'aspect énergétique (magnétique) de la RMN.

On choisit conventionnellement d'appliquer  $\vec{B}_o$  selon  $O\vec{z}$ , qui devient une direction privilégiée, axe de quantification qui impose aux spins de "s'orienter" par rapport à lui, de  $2S+1$  façons différentes correspondant à autant de valeurs différentes possibles pour l'énergie d'interaction magnétique : c'est l'effet ZEEEMAN nucléaire, qui lève la dégénérescence énergétique en révélant  $2S+1$  niveaux énergétiques.

C'est le nombre quantique magnétique "m", qui impose l'orientation des  $\vec{\mu}$  en quantifiant le module  $\mu_z$  de leur projection sur l'axe de quantification selon :  $|\mu_z| = \mu_z = \hbar \gamma m = m \mu_N$

m prend  $2S+1$  valeurs entre -S et S par pas de 1. Pour le  $^1\text{H}$ ,  $S = 1/2 \Rightarrow m = \pm 1/2$ , deux orientations possibles, parallèle ( $\vec{\mu}_\parallel$ ,  $m = +1/2$ , état  $\alpha$ ) et antiparallèle ( $\vec{\mu}_{\text{anti}\parallel}$ ,  $m = -1/2$ , état  $\beta$ ). Mais pour le  $^{23}\text{Na}$  par exemple où S vaut  $3/2$ , quatre états sont possibles (en directions et énergies), et  $m = \pm 1/2$  et  $m = \pm 3/2$  (figure ci-dessous). En fait, les spins ne s'alignent jamais sur  $\vec{B}_o$ .



Les quatre orientations possibles des  $\mu$  du  $^{23}\text{Na}$  dans un champ magnétique : c'est le module de leur projection,  $\mu_z$ , qui détermine leur orientation

ATTENTION, à l'équilibre thermodynamique, lorsque tous les spins sont orientés dans le champ, il n'existe pas d'alignement vrai des  $\vec{\mu}$  sur  $\vec{B}_o$ , c'ad que  $\theta_o$  est différent de zéro. En effet, cet angle est tel que

$$\cos(\theta_{o,m}) = \frac{m}{\sqrt{s(s+1)}}$$

ce qui, pour un fermion par exemple ( $s = 1/2$ ,  $m = +/- 1/2$ ), correspond à  $\theta_o = +/- 54,76^\circ (54^\circ 45' 48,14")$

Le champ impose un axe de quantification par rapport auquel les spins s'orientent mais sans jamais s'y aligner et parallèlement auquel (longitudinalement) les échanges d'énergie sont optimaux, alors qu'ils sont nuls transversalement.

### D3A-2 L'énergie d'interaction magnétique et la mise en évidence de niveaux cachés :

En fait,  $m$  quantifie aussi, à travers  $\mu_z$ , l'énergie d'interaction magnétique selon :

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_o = -\mu B_o \cos(\vec{\mu}, \vec{B}_o) = -\mu_z B_o$$

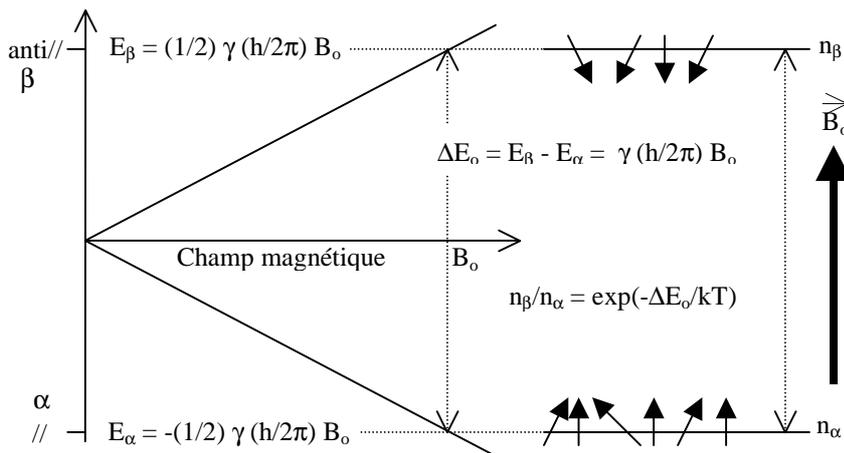
et

$$E_m = -\gamma \hbar m B_o = -m \mu_N B_o$$

L'écart énergétique entre 2 niveaux successifs ( $\Delta m = \pm 1$ ) vaut donc, en valeur absolue :

$$\Delta E_o = \gamma \hbar B_o = \mu_N B_o$$

$\Delta E_o$  augmente avec l'intensité du champ (figure ci-dessous), ce qui explique l'amélioration du signal de RMN à haut champ et la course aux champs intenses en IRM et SRM.



Les deux niveaux énergétiques  $\alpha$  et  $\beta$  d'un système de spins formé de spins  $s = 1/2$ , révélés par la présence du champ magnétique statique.

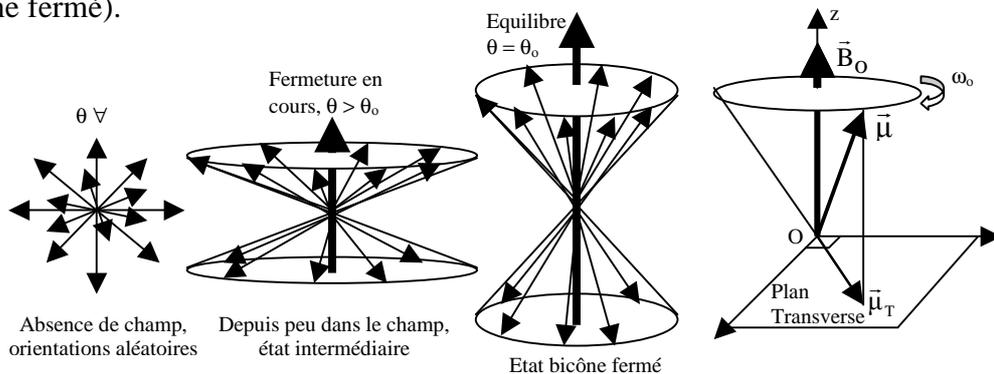
ATTENTION de ne pas confondre le diagramme énergétique où le niveau  $\beta$ , peuplé de spins anti//, est au dessus du niveau  $\alpha$  (peuplé de spins //) avec le diagramme géométrique précédent (bicône) où l'orientation des spins // est vers en haut ("up", sur  $B_o$ ) et celle des spins anti// vers en bas ("down", opposés à  $B_o$ ).

C'est  $E$ , l'énergie d'interaction magnétique entre les spins  $\vec{\mu}$  et le champ magnétique statique, qui provoque l'orientation des spins de SS dans  $\vec{B}_o$  (bicône des  $^1H$ ) et donc leur répartition sur les  $(2s+1)$  niveaux énergétiques "révélés".

Remarquons à nouveau que si le champ  $\vec{B}_o$  impose un axe de quantification par rapport auquel les spins s'orientent, c'est aussi parallèlement à lui (en longitudinal) que les échanges énergétiques entre SS et RS sont optimaux ( $\cos \theta = 1$  si  $\theta = 0^\circ$ ), alors qu'ils sont nuls en transverse ( $\cos \theta = 0$  si  $\theta = \pi/2$ ).

### D3A-3 Répartition et dynamique d'orientation des spins dans $\vec{B}_o$ :

En pratique, les spins se répartissent uniformément autour de l'axe de  $\vec{B}_o$  en se "déterminant" en pseudo // ou pseudo anti// selon leur niveau d'énergie (figure ci-dessous). Ils finissent par former un "bicône" qui se ferme progressivement à partir de l'état aléatoire (oursin, absence de champ) jusqu'à l'état d'équilibre où  $\theta = \theta_o$  (bicône fermé).



**Orientation et répartition des spins de  $^1\text{H}$  ( $s = 1/2$ )** sous forme d'un bicône qui se ferme jusqu'à  $\theta_o$ , état vers lequel tend l'équilibre et précession de chaque spin autour du champ magnétique statique à la pulsation de Larmor, exprimant la fréquence propre du système de spins.

La répartition des spins en bicône n'est évidemment pas instantanée. Elle se fait en fait selon une cinétique exponentielle saturante de constante de temps  $T_1$ , appelée "temps de relaxation longitudinal ou spin réseau".

### D3A-4 Populations de spins sur les différents niveaux énergétiques :

La répartition des spins sur les différents niveaux ZEEMAN obéit à une loi de BOLTZMANN. Si le SS n'est pas en équilibre avec le RS, tout se passe comme si sa température  $T$  était supérieure à celle du réseau ( $T_e$ ) ; ainsi, dans ces conditions, si  $n_\alpha$  et  $n_\beta$  sont les nombres de spins sur les niveaux énergétique  $\alpha$  et  $\beta$  (dans l'état

$\alpha$  "up" ou  $\beta$  "down"), alors

$$\frac{n_\alpha}{n_\beta} = \exp\left(-\frac{E_\alpha - E_\beta}{kT}\right)$$

$k$  est la constante de BOLTZMANN et  $T$  la température absolue (en Kelvin) du SS de l'échantillon analysé.  $E_\alpha - E_\beta = -\Delta E_o$ . Or, en RMN,  $\Delta E_o/kT$  est très petit devant 1, d'où, en se limitant au premier ordre du développement de l'exponentielle :

$$\frac{n_\alpha}{n_\beta} \approx 1 + \frac{\Delta E_o}{kT} \approx 1 + \frac{\gamma \hbar B_o}{kT} \approx 1 + \frac{\mu_N B_o}{kT}$$

Si  $n_\alpha + n_\beta = N_T$ , vu que  $n_\alpha \approx n_\beta$  alors  $n_\alpha \approx n_\beta \approx \frac{N_T}{2}$

et  $n_\alpha - n_\beta = \Delta n$  d'où finalement  $n_\alpha - n_\beta = \Delta n \approx \frac{N_T}{2} \cdot \frac{\mu_N B_o}{kT} \approx \frac{N_T \gamma \hbar B_o}{4\pi kT}$

$\Delta n/N_T$  est de l'ordre de  $10^{-5}$  pour le  $^1\text{H}$  à 300 K pour un champ de 1T ; elle est très faible, et nous verrons qu'avec elle, le signal RMN aussi : *la RMN est une technique très peu sensible !*

### D3B- L'INTERACTION VECTORIELLE MECANIQUE ET SES CONSEQUENCES :

Si l'énergie d'interaction des  $\vec{\mu}$  dans  $\vec{B}_o$  correspond au produit scalaire  $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_o$ , les vecteurs  $\vec{\mu}$  et  $\vec{B}_o$  interagissent également vectoriellement entre eux pour former un couple de torsion  $\vec{\Gamma} = \vec{\mu} \wedge \vec{B}_o$ , où  $\vec{\Gamma}$  est aussi un vecteur, ici de rotation, qui est perpendiculaire aux deux autres ( $\vec{\mu}$  et  $\vec{B}_o$ ), et dont le sens est donné par la "règle des trois doigts ou du tire-bouchon" :  $\vec{\Gamma}$  est orienté vers nous si on dévisse en partant de  $\vec{\mu}$  et en allant vers  $\vec{B}_o$ . Ce couple mécanique de torsion met chaque  $\vec{\mu}$  en mouvement dans  $\vec{B}_o$  sous la forme d'une **précession**, dans le sens indirect sur la surface des bicônes.

D3B-1 Rappel sur les couples mécaniques de rotation en géométrie classique :

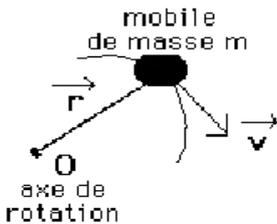
Si  $m$  est la masse (supposée constante) d'un corps animé d'un mouvement rectiligne, sa quantité de mouvement  $\vec{p} = m\vec{v}$  permet d'exprimer la résultante  $\vec{F}$  des forces appliquées au mobile selon :

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt} = m \frac{d\vec{v}}{dt} = m\vec{a}$$

$a$  est l'accélération subie par le corps sous l'influence des forces appliquées.

Pour des trajectoires courbes, on peut généraliser l'équation donnant  $\vec{F}$  à partir de la quantité de mouvement  $\vec{p}$  par celle donnant le couple  $\vec{\Gamma}$  des forces agissant sur le mobile à partir du moment cinétique, selon:

$$\vec{\Gamma} = \frac{d\vec{L}}{dt}$$



En effet, puisque

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p} = \vec{r} \wedge m\vec{v} \quad \text{et} \quad \vec{\Gamma} = \vec{r} \wedge \vec{F},$$

Alors

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \frac{d\vec{r}}{dt} \wedge \vec{p} + \vec{r} \wedge m \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{v} \wedge m\vec{v} + \vec{\Gamma} = \vec{\Gamma}$$

en effet,  $\vec{v}$  et  $m\vec{v}$  étant colinéaires,  $\vec{v} \wedge m\vec{v} = \vec{0}$ .

D3B-2 Application au couple mécanique de précession en RMN

En RMN, le couple  $\vec{\Gamma}$  s'écrit

$$\vec{\Gamma} = \vec{\mu} \wedge \vec{B}_o$$

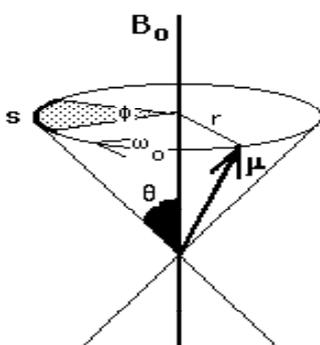
Et donc, d'après ci-dessus

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \frac{d\vec{L}}{dt} = \gamma \vec{\Gamma} = \gamma \cdot \vec{\mu} \wedge \vec{B}_o$$

Ces équations constituent les *équations de BLOCH*, qui, sous cette forme, décrivent le mouvement des spins  $\vec{\mu}$  dans le champ magnétique statique  $\vec{B}_o$  en l'absence de tout phénomène de relaxation.

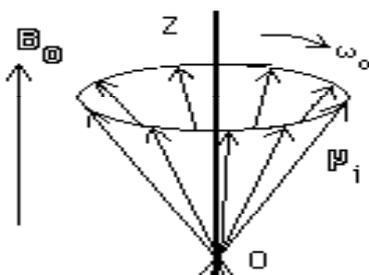
D3B-3 Analyse du mouvement des spins dans  $\vec{B}_o$  :

Il suffit pour ce propos d'évaluer les modifications en module et direction d'un vecteur  $\vec{\mu}$  dans  $\vec{B}_o$ . Pour cela, effectuons 2 produits scalaires différents :



- $\vec{\mu} \cdot \frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \cdot \gamma \vec{\Gamma} = 0$  car  $\vec{\mu}$  et  $\vec{\Gamma}$  sont orthogonaux. Or  $\vec{\mu} \cdot \frac{d\vec{\mu}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} (\vec{\mu}^2)$  ; le module de  $\vec{\mu}$  est donc constant, puisque sa dérivée est nulle.

- $\vec{B}_o \cdot \frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{B}_o \cdot \gamma \vec{\Gamma} = 0$  car  $\vec{B}_o$  et  $\vec{\Gamma}$  sont orthogonaux.  $\vec{B}_o$  étant constant,  $\vec{B}_o \cdot \frac{d\vec{\mu}}{dt} = \frac{d}{dt} (\vec{B}_o \cdot \vec{\mu})$  ; cette valeur étant nulle, le produit scalaire  $\vec{\mu} \cdot \vec{B}_o$  est constant, et donc avec, l'angle  $\theta$  entre  $\vec{\mu}$  et  $\vec{B}_o$ .



Finalement, le mouvement des  $\vec{\mu}$  dans  $\vec{B}_o$  est tel que le module de chacun d'eux ne varie pas, ni l'angle qu'il fait avec  $\vec{B}_o$  : il s'agit d'un *mouvement de précession des spins* autour du champ statique, qui se fait ici dans le sens rétrograde (càd horaire) en raison du sens de  $\vec{\Gamma}$ . Les  $\vec{\mu}$  précessent autour de  $\vec{B}_o$  sans jamais s'y aligner (mouvement conique).

La conséquence des deux observations précédentes est qu'il existe une vitesse angulaire de précession, définie comme  $\tilde{\omega}_o$ , car s'exprimant pour la valeur  $B_o$  du module du champ statique. Cette vitesse angulaire est celle du mouvement rétrograde ( $-\omega_o$ ) de l'extrémité des  $\vec{\mu}$ , décrivant un cercle de rayon  $r = \mu \sin \theta$  pendant le temps "t" la portion d'arc "s" (sous tendue par l'angle  $\varphi = -\omega_o t$ ) tel que :

$$s = r\varphi = -\mu\omega_o t \sin \theta$$

Ainsi,

$$\frac{ds}{dt} = -\mu\omega_o \sin \theta$$

Or,

$$\frac{ds}{dt} \equiv \frac{d\mu}{dt} = \gamma \cdot \frac{dL}{dt} = \gamma |\vec{\mu} \wedge \vec{B}_o| = \gamma \mu B_o \sin \theta$$

D'où, en identifiant

$$\boxed{\omega_o = -\gamma B_o} \quad \dots \text{ relation dite de Larmor}$$

Ou, sous forme vectorielle

$$\tilde{\omega}_o = -\gamma \cdot \vec{B}_o \quad (\text{sens indirect})$$

Ce mouvement est obligatoire dès que le champ existe et s'effectue à une fréquence précise,  $\nu_o$ , dite de résonance

$$\nu_o = \frac{\omega_o}{2\pi} = -\left(\frac{\gamma}{2\pi}\right) \cdot B_o$$

et ce quel que soit l'angle ( $\theta \geq \theta_o$ ) de chaque  $\vec{\mu}$  avec  $\vec{B}_o$ . Si  $\vec{B}_o$  disparaît, même apparemment (cas d'une excitation RF à la résonance), la précession disparaît.

L'application du théorème du moment cinétique fournit les **équations de Bloch** qui, sous la forme qui suit, décrivent le mouvement des spins  $\vec{\mu}$  dans le champ magnétique statique  $\vec{B}_o$  en l'absence de tout phénomène

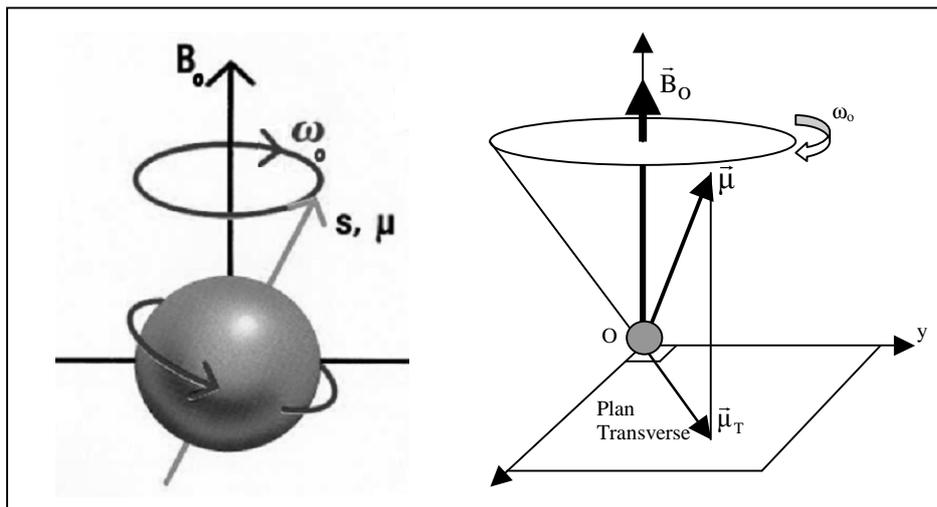
de relaxation :

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \frac{d\vec{L}}{dt} = \gamma \cdot \vec{\Gamma} = \gamma \cdot \vec{\mu} \wedge \vec{B}_o$$

La relation de LARMOR exprime la résonance dans sa signification mécanique : *toute aimantation liée à l'existence d'un moment cinétique (ici les spins  $\vec{\mu}$  sont liés à  $\vec{L}$  par  $\gamma$ ) est animée, une fois plongée dans un champ magnétique statique quelconque de module  $B_*$ , d'un mouvement de précession rétrograde autour de ce champ, à la pulsation (vitesse angulaire) de LARMOR pour ce champ, soit*

$$\omega_* = \gamma B_*$$

*autrement dit, si  $\vec{B}_*$  n'existe pas, la précession non plus...*



Ainsi, toute aimantation (vecteur moment magnétique) précesse autour de  $\vec{B}_o$  à la vitesse angulaire  $\omega_o$ . Cette vitesse dépend de la nature du noyau, par son rapport gyromagnétique ( $\gamma$ ), et de l'intensité du champ magnétique statique appliqué ( $\vec{B}_o$ ), par la relation de LARMOR :

$$\boxed{\tilde{\omega}_o = 2\pi \cdot \nu_o = -\gamma \cdot \vec{B}_o}$$

L'absence de précession implique donc l'absence (réelle ou apparente) de tout champ statique  $\vec{B}_o$ .

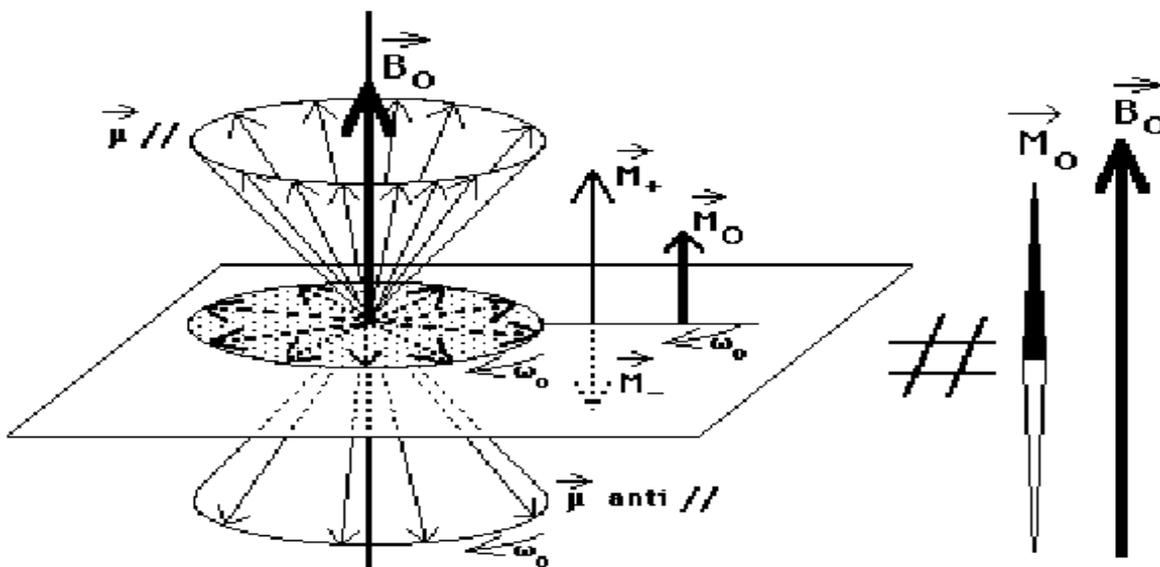
### D3C- CONSEQUENCES MACROSCOPIQUES : AIMANTATION INDUITE LE LONG DU CHAMP

#### D3C-1 Aspect statistique et conséquences macroscopiques :

Une vision résultante impliquant l'ensemble des spins du voxel concerné introduit la notion d'*aimantation macroscopique*, qui n'est autre qu'une conséquence directe de la combinaison géométrique vectorielle et dynamique des  $\vec{\mu}$  plongés dans  $\vec{B}_0$  et précessant autour de lui. C'est la propriété acquise par le matériau dans  $\vec{B}_0$  ; elle permet l'expérience effective de RMN, qui va consister à basculer cette aimantation à l'aide d'une radiofréquence appropriée. Un *matériau biologique* est capable d'acquérir une aimantation macroscopique induite non nulle lorsqu'il est plongé dans un (fort) champ magnétique statique ; il est en général *diamagnétique* (on a vu que cela correspond dans notre cas à des spins nucléaires non nuls et des doublets électroniques), tandis que les structures riches en électrons célibataires sont *paramagnétiques* (cas de certains produits de contraste en IRM).

#### D3C-2 Aimantation macroscopique induite à l'équilibre :

- Quel que soit le niveau de fermeture du bicône, et en particulier à l'équilibre thermique sur les 2 demi-cônes fermés à  $\theta_0$ , tous les  $\vec{\mu}$  sont répartis de façon aléatoire et précessent à  $\vec{\omega}_0$  autour de  $\vec{B}_0$  dans le sens rétrograde (celui des aiguilles d'une montre). Plus nombreux en  $n_\alpha$  (état //) qu'en  $n_\beta$  (état anti//), leur résultante globale n'est pas nulle
 
$$\sum_i \vec{\mu}_i = \vec{M} \neq \vec{0}$$
- En effet si, pour des raisons à la fois géométrique et dynamique, la résultante est bien nulle dans le plan transverse (normal à  $\vec{B}_0$ ), les composantes selon  $\vec{Oz}$  ne s'annulent pas et forment  $\vec{M}_+$  et  $\vec{M}_-$  // à  $\vec{B}_0$  mais opposées et telles que
 
$$\vec{M}_+ > \vec{M}_-$$
- Finalement, la résultante globale, // à  $\vec{B}_0$  et de même sens, est formée par la somme algébrique des deux composantes :
 
$$\vec{M} = \vec{M}_+ + \vec{M}_- = (n_\alpha - n_\beta) \vec{\mu}_z$$
- Elle vaut à l'équilibre la valeur limite (maximale)  $\vec{M}_0$  car  $\vec{M}$  croît quand le bicône se (re)ferme (rythme *T1*), depuis l'état "oursin" vers l'état "bicône  $\theta_0$ ".



- Toute aimantation non perturbée par un photon RF, et particulièrement à l'équilibre dans  $\vec{B}_0$ , est parallèle à  $\vec{B}_0$ , jamais perpendiculaire. Si les  $\vec{\mu}$  (aspect quantique) ne sont jamais vraiment alignés sur  $\vec{B}_0$ ,  $\vec{M}_0$  (donc  $\vec{M}$ ) l'est parfaitement (aspect macroscopique), comme l'est une boussole sur le champ magnétique terrestre.

D3C-3 Lien entre aimantation macroscopique à l'équilibre, densité de noyaux et susceptibilité magnétique :

Rappelons que la valeur de  $(n_\alpha - n_\beta)$ , qui dépend de la répartition des spins sur les différents niveaux ZEEMAN, est donnée par :

$$n_\alpha - n_\beta = \Delta n \approx \frac{N_T}{2} \cdot \frac{\mu_N B_o}{kT} \approx \frac{N_T \gamma \hbar B_o}{4\pi kT}$$

A l'équilibre, les niveaux de population en spins des niveaux // et anti// sont tels que la différence  $\Delta n_{eq}$  est maximale : la température  $T_{eq}$  du système de spins est identique à celle du monde extérieur. C'est  $\Delta n_{eq}$  qui est responsable de  $\vec{M}_o$ . Aussi peut-on écrire dans ce cas :

$$n_\alpha > n_\beta \quad \text{et} \quad \vec{\mu}_{z//} = (1/2)\vec{\mu}_N \quad \Rightarrow \quad \vec{M}_o = \Delta n_{eq} \cdot \vec{\mu}_{z//} = \frac{N_T}{4} \cdot \frac{\mu_N^2}{kT_{eq}} \vec{B}_o$$

D'où l'on déduit la susceptibilité magnétique nucléaire  $\chi_m^N$ , aimantation volumique par unité de champ

$$\text{magnétisant :} \quad \vec{J} = \frac{\vec{M}_o}{V} = \chi_m^N \cdot \vec{H} \quad \Rightarrow \quad \chi_m^N = \mu_o \frac{M_o}{V B_o} = \frac{\mu_o}{4} \frac{N_T}{V} \frac{\mu_N^2}{kT_{eq}}$$

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

On doit en fait considérer l'induction, et donc l'existence, de cette aimantation macroscopique  $\vec{M}_L$  aussitôt que l'échantillon est plongé dans  $\vec{B}_o$ , et donc bien avant qu'elle n'ait atteint l'équilibre ( $\vec{M}_o$ ). Elle est d'emblée alignée sur  $\vec{B}_o$  et donc longitudinale ( $\vec{M}_L$  pousse vers  $\vec{M}_o$  le long de  $\vec{B}_o$ ), telle que  $\vec{M}_L < \vec{M}_o$  et, comme toute aimantation dans  $\vec{B}_o$ , elle précesse autour de lui à la fréquence de LARMOR (donc tourne sur elle-même). Elle pousse selon une cinétique exponentielle saturante et tend vers  $\vec{M}_o$  de façon asymptotique, sans jamais vraiment l'atteindre, au même rythme  $T_1$  (*temps de relaxation longitudinal ou spin réseau*) que l'orientation des spins dans  $\vec{B}_o$  :

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

En effet, la cinétique de pousse de  $M_L$  vers  $M_o$  est linéaire, proportionnelle au "chemin" restant à parcourir vers  $M_o$ , soit, avec  $T_1$  pour constante de temps :

$$\frac{dM_L(t)}{dt} = \frac{1}{T_1} [M_o - M_L(t)]$$

Puisque  $dM_L = d(M_L - M_o)$ ,

$$\frac{d(M_o - M_L)}{dt} = -\frac{1}{T_1} (M_o - M_L)$$

équation différentielle du 1<sup>er</sup> ordre du type

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = -\frac{1}{T_1} \alpha(t)$$

dont la solution est

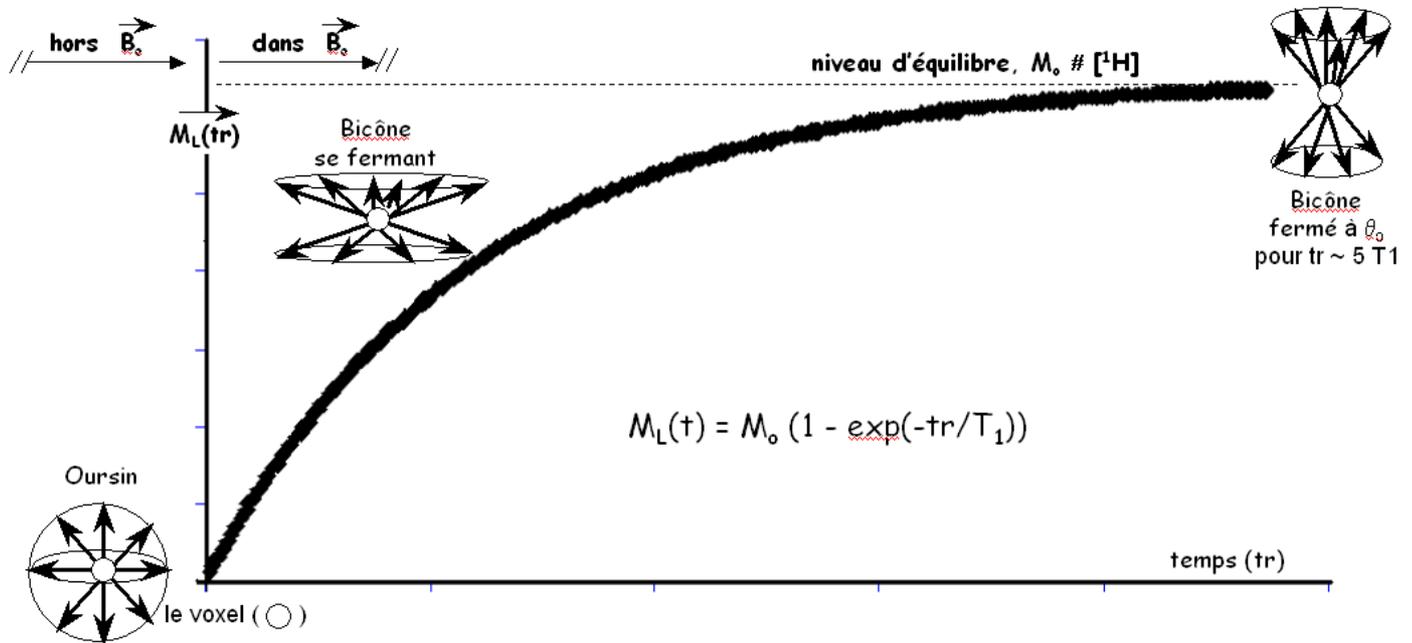
$$\ln[\alpha(t)] = -\frac{t}{T_1} + \ln[\alpha(0)]$$

ce qui conduit à l'équation décrite plus haut, puisque  $\alpha(0) = M_o$ .

On passe ainsi de la forme totalement non orientée et pour laquelle  $M_L = 0$ , par la forme bicône ouvert ( $\theta > \theta_o$  pour laquelle  $M_L < M_o$ ), jusqu'à la forme finale du bicône fermé ( $\theta = \theta_o$ ,  $M_L \approx M_o$ ). On peut en effet considérer qu'après 5 fois le  $T_1$  passés dans  $\vec{B}_o$  sans perturbation, la différence entre  $\vec{M}_o$  et  $\vec{M}_L$  est négligeable. L'énergie d'interaction magnétique des spins avec  $\vec{B}_o$  étant maximale en longitudinal, la *relaxation  $T_1$ , processus longitudinal, est de nature énergétique (au sens des échanges entre le système de spins et le réseau)*.

### D3C-4 Cinétique d'induction de l'aimantation macroscopique :

Nous avons vu en D3A-3 que la répartition des spins en bicône n'est pas instantanée mais qu'elle se fait selon une cinétique exponentielle saturante de constante de temps  $T_1$ , appelée "temps de relaxation longitudinal ou spin réseau", qui va donc caractériser également le rythme d'apparition de  $\vec{M}_L$ , l'aimantation macroscopique induite longitudinalement ( $\parallel$  à  $\vec{B}_0$ ), vers son niveau d'équilibre,  $\vec{M}_0$ , comme le montre le schéma ci-dessous.



### D3C-5 Notion d'isochromat :

En IRM, on considère l'échantillon comme formé d'un ensemble de voxels ;  $\vec{M}$  est donc aussi la somme des aimantations macroscopiques de chaque voxel  $\vec{M} = \sum_j \vec{M}_j$

En outre, le champ statique vu en réalité par un spin dépend de son environnement, les autres spins faisant plus ou moins écran à  $\vec{B}_0$  (déplacement chimique). On peut alors considérer, en les isolant mentalement, des groupes de spins qui voient la même valeur effective  $B_k$  du champ résultant. On parle d'*isochromats*, car tous les  $\vec{\mu}_i$  qui voient  $\vec{B}_k$  résonnent à la même fréquence  $\nu_k$  telle que

$$\omega_k = 2\pi\nu_k = \gamma B_k$$

et forment une sous population macroscopique  $\vec{M}_k$ .

On a alors  $\vec{M} = \sum_k \vec{M}_k$

La précession globale est donc "composite" et finalement les isochromats finissent par se déphaser. Ce déphasage n'a pas de conséquences tant que  $\vec{M}$  reste longitudinale, mais finit par annuler toute aimantation transverse pré existante, à un rythme de disparition cadencé par un deuxième temps de relaxation, noté  $T_2$  ou temps de relaxation spin-spin (transversal), dont on pourra affirmer la nature purement entropique (pas d'échange énergétique possible entre les  $\vec{\mu}_i$  et  $\vec{B}_0$  en transversal).

## D4- PERTURBATION DU SS PAR UN CHAMP RF ( $\vec{B}_1$ ) ADAPTE

### D4A- CONDITIONS NECESSAIRES A L'EXPERIENCE DE RMN ET PRINCIPES D'EXCITATION :

#### D4A-1 Rappels et notion de résonance :

- La condition nécessaire pour faire de la RMN est de disposer dans l'échantillon analysé d'un ensemble de noyaux de spin non nul : cette condition est nécessaire, mais non suffisante.
- Pour la rendre suffisante, il est indispensable de plonger l'échantillon dans un champ magnétique statique externe intense  $\vec{B}_0$  ; ce champ induit dans le matériau autant d'aimantations macroscopiques qu'il y existe de familles de noyaux de spin non nul, chacune jouant le rôle de véritable "boussole gyroscopique" alignée sur  $\vec{B}_0$  et précessant autour de lui à une fréquence propre au noyau considéré (par  $\gamma$ ) et proportionnelle à l'intensité de  $\vec{B}_0$  (relation de LARMOR). Le SS, formé par les spins de l'échantillon concernés par l'étude est, sinon à l'équilibre, proche de celui-ci, ce qui se manifeste par l'existence d'une *aimantation macroscopique uniquement longitudinale*  $\vec{M}_L \leq \vec{M}_0 // \vec{B}_0$ , et ce pour chaque espèce nucléaire de spin non nul.
- Il reste désormais à faire l'expérience de RMN proprement dite. A cette fin, on perturbe le système de spins, donc  $\vec{M}_L$ , par des photons RF agissant par leur composante magnétique, ici notée  $\vec{B}_1$ . La fréquence des photons correspond exactement à la pulsation de LARMOR de l'espèce nucléaire à exciter (résonance), par exemple 42 MHz en IRM du  $^1\text{H}$  à 1 Tesla, ou 26 MHz en SRM du  $^{31}\text{P}$  à 1,5 Tesla. La capacité de sélection du noyau à exciter revient à la RF  $\vec{B}_1$  (par la résonance) et non au champ statique  $\vec{B}_0$  qui, lui, se "contente" de préparer l'ensemble de tous les noyaux sensibles dans l'échantillon (càd de spin non nul).

- L'énergie d'un photon (REM) exciteur du système de spins doit obéir à la relation générale donnée par Einstein :

$$h\nu \geq \Delta E_0$$

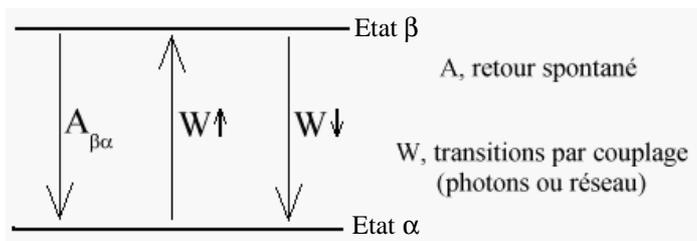
En RMN, la fréquence  $\nu$  est faible. Dans ces conditions, la relation d'Einstein ne fonctionne que pour l'égalité absolue, ce qui constitue une **condition de résonance propre à la RMN**. Elle impose au photon exciteur de posséder la fréquence propre du système pour influencer les spins, fréquence déterminée par l'intensité de  $\vec{B}_0$  :

$$h\nu_0 = \Delta E_0 \Rightarrow 2\pi\nu_0 = \gamma B_0$$

Cette fréquence appartient à la gamme des mégahertz (MHz) et concerne des photons de radiofréquences (RF). On retrouve la relation de Larmor, qui constitue donc la condition de résonance en RMN : un photon (REM) ne sera en résonance avec le SS que si sa **fréquence  $\nu_0$  obéit strictement à la relation de LARMOR**.

#### D4A-2 Excitabilité d'un Système de Spin et transitions de spins :

On considérera désormais un SS formé de spins de  $s = 1/2$ , donc de deux sous-niveaux énergétiques  $\alpha$  et  $\beta$  en présence de  $\vec{B}_0$  ; les transitions possibles des  $\vec{\mu}_i$  entre les deux états  $\alpha$  et  $\beta$  sont soit spontanées, soit induites par la RF, soit croisées avec les niveaux correspondants (a et b) du RS.



**D4A-2a Transitions spontanées :**

Ces transitions ne s'expriment qu'en l'absence de photons dans l'environnement immédiat du SS concerné. Elles sont censées permettre le retour des spins excités sur le niveau  $\alpha$  du SS, et donneraient des photons de "fluorescence RF", mais leur probabilité, qui est donnée par un coefficient A tel que :

$$A_{\beta\alpha} = \frac{2\gamma^2 \omega^2 \hbar^2}{3c^2}$$

ne vaut qu'environ  $10^{-25} \text{ sec}^{-1}$  à 30 MHz (7500 Gauss ou 0,75 Tesla pour le  $^1\text{H}$ ). Ce processus n'intervient donc absolument pas en RMN, où aucun retour spontané à l'équilibre par "fluorescence RF" n'est possible.

**D4A-2b Transitions induites :**

Ces transitions sont provoquées par des photons, en RMN des radiofréquences (RF) à la résonance.

Pendant une excitation RF, la probabilité globale de "pompage" de spin, c'est à dire de passages de  $\alpha$  vers  $\beta$  (ou "FLIP"), est donnée par :

$$W\uparrow = B_{\alpha\beta} \cdot \rho(\nu_o)$$

$\rho(\nu_o)$  est la densité de photons RF à la résonance ( $\nu_o$ ),

$B_{\alpha\beta}$  est le coefficient d'absorption stimulée (EINSTEIN) pour le couplage SS-REM ; il s'écrit :

$$B_{\alpha\beta} = \frac{Q\gamma^2 h}{V} \cdot \frac{kT}{\hbar\omega}$$

et vaut environ  $10^{-10} \text{ sec}^{-1}$  à  $T = 300 \text{ K}$ , pour un volume  $V$  de résonateur (SS) de  $1 \text{ cm}^3$  et un facteur de qualité  $Q$  de 100.

Pendant la même excitation RF, la probabilité globale de retour stimulé des spins excités de  $\beta$  vers  $\alpha$  est donnée par :

$$Prob \downarrow = A_{\beta\alpha} + W \downarrow \approx B_{\beta\alpha} \cdot \rho(\nu_o) \approx W \uparrow$$

En effet, dans le cas de la RMN,  $A_{\beta\alpha}$  est sans effet ; en outre, Einstein a montré que  $B_{\alpha\beta} = B_{\beta\alpha}$

On constate ainsi que  $W \uparrow$  et  $W \downarrow$  sont égaux en présence de photons à la résonance. 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 (FLIP) qu'ils n'en font retourner à l'état fondamental  $\alpha$  (FLOP). C'est ce que nous allons faire au cours de l'expérience de RMN, en excitant l'échantillon (SS) par un " $\vec{B}_1$  résonant", c'ad la fraction magnétique d'un REM de RF pulsant à la résonance ( $\nu = \nu_o$ ). La notation " $\vec{B}_1$ " permet de le distinguer du champ  $\vec{B}_o$ , statique et beaucoup plus intense.

**D4A-2c Transitions de relaxation :**

Ces transitions rendent compte du retour à l'état fondamental  $\alpha$  (FLOP) **en l'absence de photons**, en particulier après l'arrêt de l'excitation par une RF résonante. Dans la mesure où  $A_{\beta\alpha}$  est sans effet, la seule possibilité qu'ont les spins excités du SS (appartenant à l'état  $\beta$ ) de retourner à l'équilibre est alors par couplage énergétique avec le RS, en rejoignant l'état fondamental "a" de celui-ci ... ce qui n'empêche pas dans le même temps que certains spins du fondamental  $\alpha$  du SS subissent une transition croisée les amenant sur l'état excité "b" du RS.

On pourra écrire dans ce cas :

$$W \downarrow = n_a \cdot W_c \quad \text{et} \quad W \uparrow = n_b \cdot W_c$$

Où  $n_a$  et  $n_b$  sont les populations des niveaux de RS, et  $W_c$  est la probabilité de transition croisée.

Ce phénomène de relaxation magnétique est caractérisé par deux constantes de temps, l'une que nous connaissons déjà,  $T_1$ , qui rend compte du réalignement "longitudinal" des spins dans la direction de  $\vec{B}_o$ , l'autre,  $T_2$ , qui rend compte de l'inexistence, à l'équilibre, de toute aimantation "transversale" à  $\vec{B}_o$ .

## D4B- ARTIFICES MATHÉMATIQUES ET CONVENTIONS :

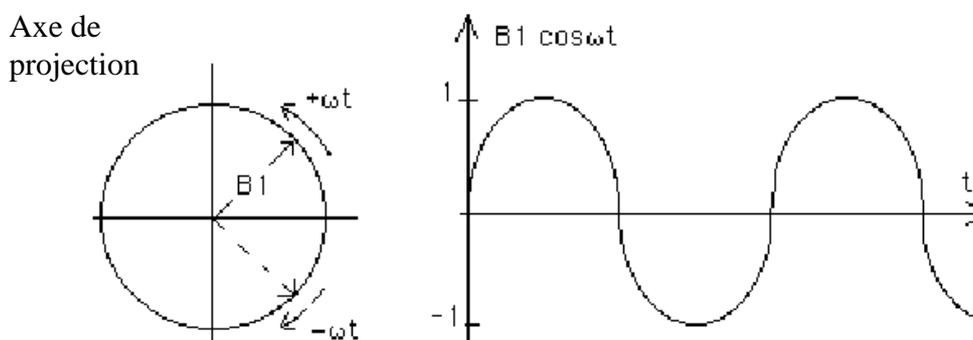
### D4B-1 Champ radiofréquence - champ tournant :

Les photons du rayonnement électromagnétique (REM) qui vont servir à faire l'expérience de RMN (exciter les spins) sont formés d'un micro-champ électrique  $\vec{E}_1$  et d'un micro-champ magnétique  $\vec{B}_1$ , perpendiculaires entre eux et à la direction de propagation des photons. En outre, ces champs "pulsent" à la fréquence des photons correspondants.

En pratique, on ignore la composante électrique en ne considérant que la partie  $\vec{B}_1$  de ce champ de radiofréquences (RF), seule capable d'influencer les  $\vec{\mu}_i$ . On peut ainsi écrire, pour un photon RF d'énergie  $h\nu$ , l'équation donnant  $\vec{B}_1$  :

$$|\vec{B}_1| = B_1 \cos(2\pi\nu t + \varphi) = B_1 \cos(\omega t + \varphi)$$

Cette équation rend aussi compte de la projection sur un axe fixe d'un vecteur de module  $B_1$  tournant dans le plan de cet axe à la vitesse angulaire  $\omega$ . Il est donc légitime de considérer ce REM, dans ses effets excitateurs sur les  $\vec{\mu}_i$ , comme un micro-champ magnétique  $\vec{B}_1$  qui, pour une énergie  $h\nu$  du photon correspondant, tourne à  $\omega = 2\pi\nu$  dans le sens indirect (celui des aiguilles d'une montre).



On constate que, pour influencer les spins, ce  $\vec{B}_1$  non seulement doit tourner dans le même sens que les  $\vec{\mu}_i$  et perpendiculairement à  $\vec{B}_0$  pour être en phase avec les spins (on parle de polarisation "σ" du champ RF exciteur), mais encore être à la résonance ( $\omega_0 = 2\pi\nu_0 = -\gamma B_0$  pour une énergie  $h\nu_0$  du photon). En pratique, l'intensité de  $B_1$  est beaucoup plus petite que celle de  $B_0$ .

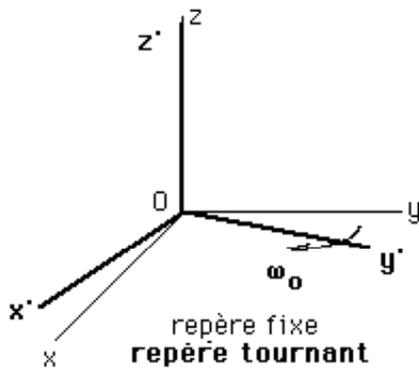
### D4B-2 Repère fixe et repère tournant :

On peut définir comme repère fixe le trièdre orthonormé (Oxyz) fixé au laboratoire et dont l'axe  $\vec{Oz}$  porte conventionnellement  $\vec{B}_0$ . Dans ce repère fixe, les  $\vec{\mu}_i$  précessent autour de  $\vec{B}_0$  à la vitesse angulaire  $\tilde{\omega}_0$  correspondant à la précession de LARMOR ; c'est en fait la présence de  $\vec{B}_0$  qui impose ce comportement, et ceci pour toute quantité magnétique ayant les propriétés des  $\vec{\mu}_i$ , donc pour toute aimantation, alignée ou non sur  $\vec{B}_0$ .

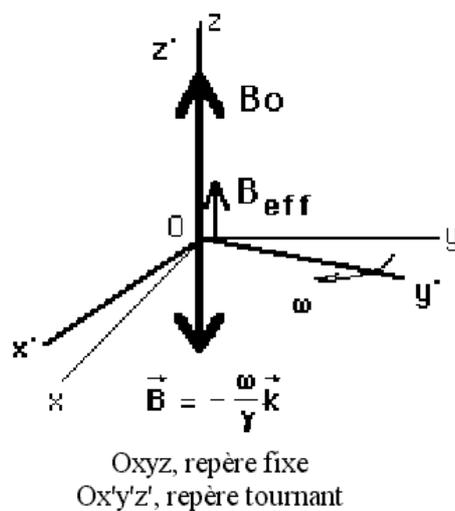
Lorsque la partie magnétique,  $\vec{B}_1$ , du champ RF est appliquée dans le plan transverse (xOy) de ce repère fixe, elle y tourne dans le sens indirect à la vitesse angulaire  $\omega = 2\pi\nu$ . Ce n'est qu'à la résonance que  $\omega = \omega_0 \dots$

On peut donc fort bien représenter les mêmes phénomènes physiques dans un repère orthonormé (Ox'y'z') ayant même origine et même axe  $\vec{Oz}' = \vec{Oz}$  que le repère fixe, dont le plan transverse (x'Oy') serait en "rotation glissante" autour de cet axe, dans le même sens (rétrograde) que les  $\vec{\mu}_i$  et à la même vitesse angulaire ( $\omega_0$ ) qu'eux. C'est en fait pendant l'application du champ RF, et uniquement dans cette situation, que l'on considérera ce repère tournant entraîné par la rotation de  $\vec{B}_1$ , donc "à la résonance" si et seulement si  $\vec{B}_1$  tourne à  $\omega_0$ . On considère, conventionnellement, que  $\vec{B}_1$  est appliqué sur l'axe  $\vec{Ox}'$  du repère tournant,

et que c'est lui qui l'entraîne dans son mouvement à la résonance. Nous allons voir que *tout se passe alors comme si, dans ce repère tournant à la résonance, les spins  $\vec{\mu}_i$  ne voyaient plus  $\vec{B}_0$  et n'étaient plus influencés que par  $\vec{B}_1$ .*



En effet, dans ce repère tournant à  $\omega_0$  dans le même sens que les spins, ceux-ci, les  $\vec{\mu}_i$ , ne précessent plus (c'est le repère lui-même qui précesse à leur place). Chaque spin qui voit normalement  $\vec{B}_0$  et précesse autour de lui à  $\omega_0$  paraît ne plus tourner dans le repère tournant entraîné par  $\vec{B}_1$  à la résonance ( $\omega_0$ ) si bien que tout se passe comme si  $\vec{B}_0$  n'existait plus ... une façon intuitive de considérer cet état de fait est de remarquer que si un  $\vec{B}_0$  positif provoque une précession à  $\vec{\omega}_0 = -\gamma\vec{B}_0$  dans le sens rétrograde, la rotation apparente du



reste du monde dans le sens direct ( $-\vec{\omega}_0 = \gamma\vec{B}_0$ ) telle qu'elle s'observe dans le repère tournant simule l'existence d'un  $\vec{B}_0$  négatif. Ainsi, dans le repère tournant, tout se passe comme si le champ magnétique effectif était nul [ $\vec{B}_0 + (-\vec{B}_0) = \vec{0}$ ], expliquant l'immobilité apparente des  $\vec{\mu}_i$ . Si le repère tournait à une vitesse angulaire  $\omega$  proche mais différente de  $\omega_0$ , le champ effectif dans le repère tournant serait donné par  $\vec{B}_{eff} = \vec{B}_0 - \frac{\omega}{\gamma}\vec{k}$  ;  $\vec{k}$  est le vecteur unitaire sur  $\vec{Oz}$ , ce qui revient à écrire :

$$\vec{B}_{eff} = \frac{\omega_0 - \omega}{\gamma}\vec{k}$$

#### D4C- EFFET D'UN CHAMP RF $\vec{B}_1$ A LA RESONANCE (DE FREQUENCE $\nu_0$ ) :

##### D4C-1 Retours sur le phénomène de résonance

Nous avons vu qu'en présence du seul  $\vec{B}_0$ , le SS supporte une aimantation macroscopique induite  $\vec{M}_L$ , de direction uniquement longitudinale (càd //  $\vec{B}_0$ ), qui tend vers sa valeur d'équilibre  $\vec{M}_0$  à un rythme cadencé par le temps de relaxation spin-réseau  $T_1$ .

Cependant, ce système se caractérise (vectoriellement) par une précession de tous les spins  $\vec{\mu}_i$ , et donc de l'aimantation macroscopique résultante  $\vec{M}_L$ , autour de  $\vec{B}_0$ , et ce à la fréquence propre  $\nu_0$  du SS, dite "de LARMOR", qui caractérise la résonance :

$$\vec{\omega}_0 = 2\pi\nu_0 = -\gamma\vec{B}_0$$

##### D4C-2 Interprétation quantique et probabiliste de l'effet de $\vec{B}_1$ :

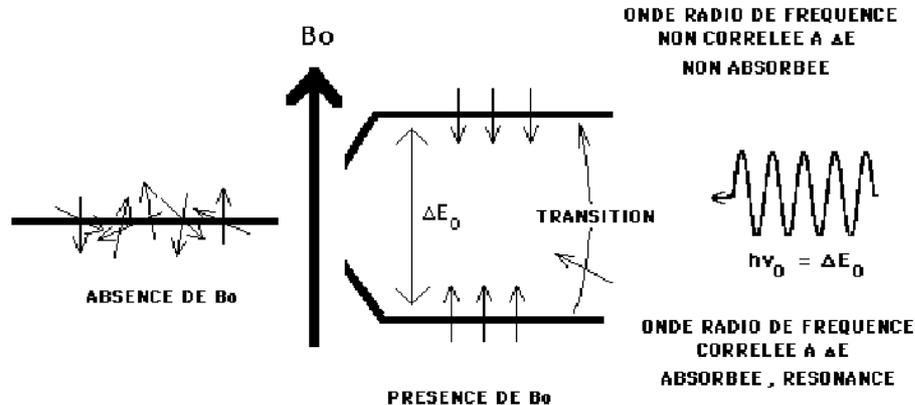
###### *D4C-2a Vision énergétique de l'excitation RF et alignement de $\vec{M}$ sur $\vec{B}_1$*

La résonance est caractérisée par la valeur particulière  $\hbar\nu_0$  de l'écart  $\Delta E_0$  entre les niveaux  $\alpha$  et  $\beta$  (pour  $s = 1/2$ ). En effet, pour être absorbé par le système de spins SS (et provoquer un transfert de spins entre 2 états énergétiques successifs du SS), un photon RF (REM) doit posséder la seule (radio)fréquence  $\nu_0$  conférant à la densité énergétique rayonnante,  $h\nu_0$  (ou  $\hbar\omega_0$ ) au niveau de ces spins, une valeur exactement égale (et non

supérieure ou égale !) à  $\Delta E_o$  (loi d'Einstein), ce qui s'écrit  $h\nu_o = \hbar\omega_o = -\gamma\hbar B_o$  et (re)fournit la célèbre relation de LARMOR exprimant la condition de résonance :

$$\boxed{2\pi\nu_o = \omega_o = -\gamma B_o}$$

L'excitation RMN n'est possible que pour une valeur particulière de la fréquence ( $\nu_o$ ) du champ RF en accord (résonance) avec l'intensité du champ appliqué ( $B_o$ ) et ce, quelle que soit l'intensité ( $B_1$ ) de ce champ RF, pourvu qu'elle soit suffisante ...



L'excitation du SS est liée à ce que le champ RF  $\vec{B}_1$  provoque des transitions stimulées entre les deux niveaux d'énergie du SS, finissant par peupler le niveau  $\beta$  aux dépens de l' $\alpha$ .

Or, nous avons vu que la répartition des spins sur les différents niveaux ZEEMAN obéit à une loi de BOLTZMANN. Avec  $n_\alpha$  et  $n_\beta$  comme nombres de spins sur les niveaux énergétique  $\alpha$  et  $\beta$  (dans l'état  $\alpha$  ou  $\beta$ ), le rapport de populations de spins est donné à l'équilibre par :

$$\frac{n_\alpha^o}{n_\beta^o} = \exp\left(\frac{\Delta E_o}{kT_e}\right) = \exp\left(-\frac{E_\alpha - E_\beta}{kT_e}\right)$$

$T_e$  est la température du réseau extérieur, çàd, à l'équilibre, celle du SS ;

$$n_\alpha^o > n_\beta^o, \quad E_\alpha - E_\beta = -\Delta E_o, \quad n_\alpha^o + n_\beta^o = N_T, \quad n_\alpha^o - n_\beta^o = \Delta n_o$$

et

$$\vec{M}_o = \Delta n_o \cdot \vec{\mu}_z$$

Supposons qu'avant application de la RF, le SS soit à l'équilibre, donc porteur de  $\vec{M}_o$ . Toute excitation RF ( $\vec{B}_1$ ) va donc, en dépeuplant  $\alpha$ , tendre à diminuer  $\Delta n_o$ ; l'aimantation correspondante sera donc inférieure à celle de l'équilibre, sans RF :

$$\vec{M}(\vec{B}_1) < \vec{M}_o.$$

Tout se passe comme si la RF diminuait l'amplitude de l'aimantation longitudinale, ce qui revient à considérer, pour le SS, une température  $T_s$  supérieure à celle du réseau ( $T_e$ ).

#### D4C-2b Vision probabiliste de l'excitation RF et notion de saturation magnétique :

Les probabilités de transition stimulées par des photons résonants sont données par  $W_{\alpha\beta}$  pour les transitions  $\alpha \mapsto \beta$  (FLIP) et  $W_{\beta\alpha}$  pour les transitions inverses (FLOP). Le fait  $\Delta E_o > 0$  entraîne  $n_\alpha^o > n_\beta^o$ ; comme  $W_{\alpha\beta} = W_{\beta\alpha} = W$  (Einstein) pour chaque spin, les FLIPS seront plus nombreux que les FLOPS, simplement parce qu'il y a plus de spins dans l'état  $\alpha$ , et l'on assistera, sous l'influence du champ RF  $\vec{B}_1$ , à un véritable "pompage de spins" du niveau  $\alpha$  vers le  $\beta$ , ce qui va diminuer  $\Delta n$ , dont l'évolution est donnée par l'équation

différentielle suivante :

$$\frac{d\Delta n}{dt} = \frac{dn_\alpha}{dt} - \frac{dn_\beta}{dt}$$

Puisque  $\frac{dn_\alpha}{dt} = -n_\alpha W_{\alpha\beta} + n_\beta W_{\beta\alpha}$  et  $\frac{dn_\beta}{dt} = n_\alpha W_{\alpha\beta} - n_\beta W_{\beta\alpha}$

en tenant compte de  $n_\alpha - n_\beta = \Delta n$ , il vient  $\frac{d\Delta n}{dt} = -2W \cdot \Delta n$

Il s'agit d'une équation différentielle du 1<sup>er</sup> ordre dont la solution est simplement :

$$\Delta n(t) = \Delta n_o \exp\left(-\frac{t}{T_{sat}}\right), \quad \text{avec} \quad 2W = 1/T_{sat}$$

Comme  $\Delta n$  rend compte de  $\vec{M}$ , on constate que l'aimantation macroscopique suit, pendant l'excitation par  $\vec{B}_1$ , la même loi exponentielle

$$M(t) = M_o \exp\left(-\frac{t}{T_{sat}}\right)$$

Ainsi, lorsqu'on applique le champ RF pendant une durée trop longue par rapport à  $T_{sat}$ , l'alignement de  $\vec{M}$  sur  $\vec{B}_1$  la transforme en aimantation transverse et tend à faire disparaître toute aimantation longitudinale : on parle de **saturation magnétique du SS par excès d'excitation**.

*D4C-2c Rythme d'alignement de  $\vec{M}$  sur  $\vec{B}_1$  et temps de relaxation transverse  $T_{1\rho}$  dans le repère tournant*

Dans le repère tournant à la résonance, seul  $\vec{B}_1$  est perçu et, s'il est appliqué suffisamment longtemps ("spin lock" des Anglo-Saxons),  $\vec{M}$  finira par s'aligner sur lui (en continuant, comme  $\vec{B}_1$ , à précesser autour de  $\vec{B}_o$  dans le repère fixe). Par analogie, en remplaçant  $\vec{B}_o$  par  $\vec{B}_1$ , la valeur maximum de  $\vec{M}$  dans ce nouvel équilibre sera donc, par analogie avec l'équation donnant  $\vec{M}_o$  au § D3C-3 :

$$\vec{M}_1 = N_T \frac{\mu_N^2}{kT_e} \vec{B}_1 < \vec{M}_o$$

Puisque, dans ce nouvel équilibre,  $\vec{M}_1$  est colinéaire à  $\vec{B}_1$ , il est transverse ; il est en outre nettement inférieur à  $\vec{M}_o$  puisque  $\vec{B}_1 \ll \vec{B}_o$ . Ainsi, en présence de  $\vec{B}_1$ , un déséquilibre des populations de spins se produit, qui se traduit par une bascule de  $\vec{M}_L$  et par l'apparition d'une aimantation *transverse* ; celle-ci, nulle avant toute application de  $\vec{B}_1$ , pousse vers  $\vec{M}_1$  avec une constante de temps  $T_{1\rho}$  qui s'exprime tant que dure  $\vec{B}_1$  selon :

$$\vec{M}_T(t) = M_1 [1 - \exp\left(-\frac{t}{T_{1\rho}}\right)]$$

$T_{1\rho}$ , qui caractérise la croissance dans le temps d'une aimantation transverse (par rapport à  $\vec{B}_o$ ) à la résonance, sera dit *temps de relaxation transverse (par rapport à  $\vec{B}_o$ ) dans le repère tournant, c'est à dire longitudinal par rapport à  $\vec{B}_1$* . En général  $T_{1\rho} \leq T_1$ .

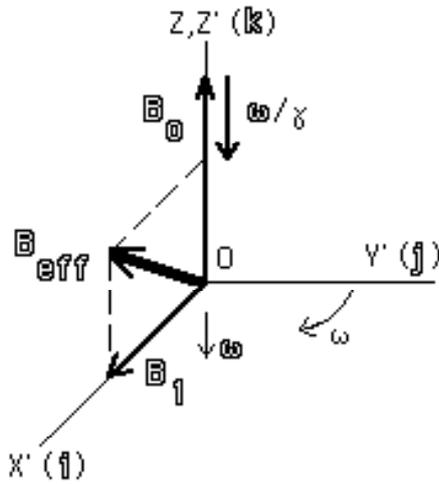
Il existe évidemment une relation entre  $T_{sat}$  et  $T_{1\rho}$  car, en présence de  $\vec{B}_1$ , la disparition de toute  $\vec{M}_L$  par saturation est due à son alignement sur  $\vec{B}_1$ , qui se fait au rythme  $T_{1\rho}$ .

### D4C-3 Interprétation vectorielle et macroscopique de l'excitation :

L'application de  $\vec{B}_1$  correspond en fait à une émission de photons RF à la résonance, c'est à dire d'énergie  $h\nu_o$ . On constate que la résonance est "portée" dans  $\vec{B}_1$  par sa pulsation sinusoidale ou vitesse de rotation  $\omega_o = 2\pi\nu_o$  autour de  $\vec{B}_o$  et non par son intensité  $B_1$ , qui doit simplement être suffisante pour exciter l'échantillon, sans trop le chauffer !

*D4C-3a Champ effectif et équation du mouvement de  $\vec{M}$  en présence de  $\vec{B}_1$*

Le champ  $\vec{B}_1$  est appliqué perpendiculairement à  $\vec{B}_o$  à l'aide d'une antenne RF. On a l'habitude de positionner  $\vec{B}_1$  sur l'axe  $\vec{Ox}'$  du repère tournant, qui est en fait généré par  $\vec{B}_1$ . La figure suivante représente la situation où  $\vec{B}_1$  pulse à  $\omega < \omega_o$ , dans un repère tournant à  $\omega$  dans le sens indirect, de telle sorte que, continûment,  $\vec{B}_1 \in \vec{Ox}'$ .



Le bilan est un champ effectif qui appartient au plan (x'Oz'), résultante de trois champs :

1. le champ statique principal  $\vec{B}_0 \in \vec{Oz}$  (vecteur unitaire  $\vec{k}$ ),
2. le champ radiofréquence  $\vec{B}_1$  sur  $\vec{Ox}'$  (vecteur unit.  $i'$ ),
3. et un champ équivalent à la rotation du repère tournant, de module  $\omega/\gamma$ , sur  $-\vec{Oz}$ .

De façon générale, en présence de  $\vec{B}_1$  et hors résonance :

$$\vec{B}_{eff} = B_1 i' + (B_0 - \frac{\omega}{\gamma}) \vec{k}$$

si résonance,  $B_0 - \frac{\omega}{\gamma} \vec{k} = \vec{0}$  car  $\omega = \omega_0 \Rightarrow \vec{B}_{eff} = \vec{B}_1$ .

Ainsi, lorsque  $\vec{B}_1$  est la résonance (c'est-à-dire que le photon exciteur possède la bonne fréquence,  $\nu_0$ ), tout se passe, dans le repère tournant, comme si  $\vec{B}_0$  avait disparu, et les  $\vec{\mu}_i$  ne seront plus influencés que par le seul champ restant observable,  $\vec{B}_{eff}$  ou  $\vec{B}_1$  s'il y a résonance.

Cependant, s'il n'y a pas résonance,  $\vec{M}$  subit, dans le repère fixe, un mouvement global complexe autour et vers le champ effectif (nous allons voir qu'il nute autour de  $\vec{B}_1$  qui, lui-même, précesse autour de  $\vec{B}_0$ ). L'équation générale du mouvement de l'aimantation dans le repère fixe reste donnée par l'expression

suivante :

$$\left(\frac{d\vec{M}}{dt}\right)_{fixe} = \gamma \cdot \vec{M} \wedge \vec{B}_{eff}$$

$\vec{B}_{eff}$  est le champ résultant entre  $\vec{B}_0$ , fixe, et  $\vec{B}_1$  qui précesse autour de lui. Ce système d'équations constitue les équations de BLOCH.

#### D4C-3b Précession de l'aimantation macroscopique induite par $\vec{B}_0$ autour de $\vec{B}_{eff}$

Comme toute aimantation "voyant" un champ magnétique,  $\vec{M}$  va tourner autour de  $\vec{B}_{eff}$  en un mouvement de précession. En pratique, si le repère tournant est à la résonance ( $\vec{B}_1$  pulse à  $\omega_0$ ), tout se passe, dans ce repère, comme si  $\vec{B}_0$  avait disparu et la fraction  $\vec{M}_L$  de l'aimantation longitudinale (re)poussée le long de  $\vec{B}_0$  ne va se mobiliser qu'autour de  $\vec{B}_1$  à une vitesse angulaire (pulsation) donnée par l'équation de LARMOR. Puisqu'on reste dans le repère tournant, on dit que  $\vec{M}_L$  "nute" autour de  $\vec{B}_1$  à la pulsation :

$$\omega_1 = 2\pi\nu_1 = -\gamma\mathcal{B}_1$$

La rotation s'effectue dans le plan (z'Oy') du repère tournant, càd avec  $\vec{B}_1$  pour axe de rotation. Le signe moins indique qu'elle se fait dans le sens indirect (vers  $\vec{Oy}'$ ).

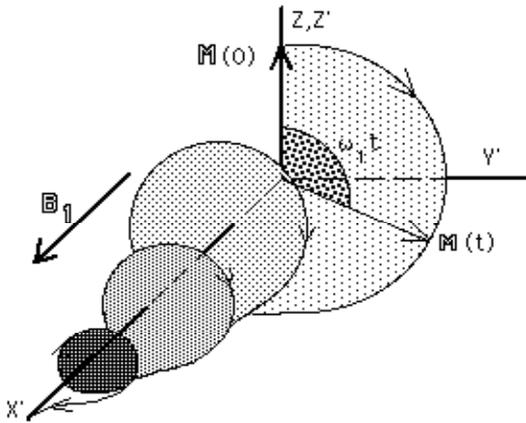
Si l'on applique  $\vec{B}_1$  pendant un temps  $\tau$  suffisamment bref, l'aimantation  $\vec{M}_L$  bascule, en restant dans (z'Oy'), d'un angle

$$\eta = \omega_1 \cdot \tau = -\gamma\mathcal{B}_1 \cdot \tau.$$

Si l'on fait en sorte que  $\eta = 90^\circ$ , toute l'aimantation macroscopique basculée se retrouve sur  $\vec{Oy}'$ , donc en transverse.

#### D4C-3c Alignement de l'aimantation macroscopique induite par $\vec{B}_0$ sur $\vec{B}_{eff}$

Comme toute aimantation macroscopique voyant un champ magnétique,  $\vec{M}_L$  vient s'aligner sur  $\vec{B}_{eff}$ . En pratique, si le repère tournant est à la résonance,  $\vec{B}_0$  ayant "disparu",  $\vec{M}_L$  ne va s'aligner que sur  $\vec{B}_1$ , et ce



Nutation et bascule de  $\vec{M}$  par rapport à  $\vec{B}_1$  dans le repère tournant à  $\tilde{\omega}_o$

toujours dans le repère tournant, mais beaucoup plus lentement qu'elle ne nute autour de lui. Il reste que le mouvement global dans le repère tournant sera une hélice amenant régulièrement  $\vec{M}_L$  sur  $\vec{O}x'$ , l'alignement final (permanent) de  $\vec{M}_L$  sur  $\vec{B}_1$  correspondant à la saturation décrite en D4C-2b. Cependant, la nutation est beaucoup plus rapide que l'orientation d'alignement, et  $\vec{M}_L$  fera plusieurs tours dans le plan ( $z'Oy'$ ) avant de décrocher de ce plan pour débiter son alignement sur  $\vec{B}_1$ . On a vu que l'on profite de ce fait en RMN impulsionnelle en appliquant  $\vec{B}_1$  pendant un temps  $\tau$  suffisamment bref afin que  $\vec{M}_L$  demeure dans ( $z'Oy'$ ) tout en tournant vers  $\vec{O}y'$  de l'angle  $\eta$  choisi.

#### D4D- AIMANTATION TRANSVERSE ET SIGNAL DE RMN

En pratique, l'effet de la RF sur  $\vec{M}$  est toujours une bascule autour de  $\vec{B}_1$  (nutation), ce qui génère une aimantation transverse  $\vec{M}_T$  qui apparaît aux dépens de l'aimantation longitudinale  $\vec{M}_L$ . Pour des temps " $\tau$ " d'application de  $\vec{B}_1$  suffisamment brefs, il est possible d'effectuer l'expérience de RMN sans saturation (RMN impulsionnelle). L'angle de bascule,  $\eta$ , est choisi par l'opérateur, ce qui perturbe le Système de Spins et génère la composante transverse de l'aimantation macroscopique dont l'intensité s'exprime selon

$$M_T = M_L \sin \eta .$$

Inconcevable en présence du seul  $\vec{B}_o$ , cette aimantation transverse devra commencer à disparaître aussitôt l'arrêt de  $\vec{B}_1$ , en même temps que repoussera l'aimantation longitudinale le long de  $\vec{B}_o$ , et ce afin que le SS retrouve son état d'équilibre.

**C'est l'application de  $\vec{B}_1$  qui permet de générer cette  $\vec{M}_T$  et c'est la mesure de cette dernière qui fournira le signal de RMN.**

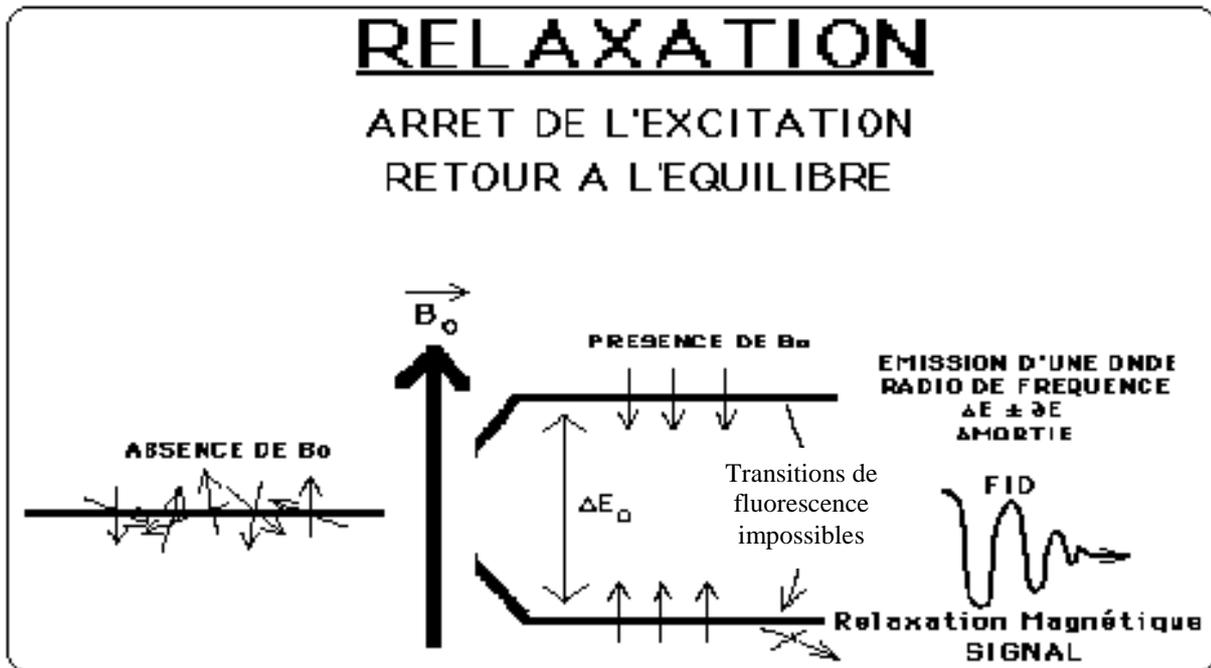
Ainsi, **le signal mesuré immédiatement en fin de bascule**, càd après un temps  $\tau$  passé par les spins (noyaux  $^1\text{H}$  par exemple) dans  $B_o$  et immédiatement en fin de la durée  $\tau$  supplémentaire nécessaire à la bascule, l'aimantation induite, donc le signal, vaudra :

$$S = k.M_L = k.M_o(1 - e^{-\tau/T_1}).\sin \eta$$

Où  $k$  est une constante de proportionnalité dépendant de contraintes "technologiques" (cf. § D3C-3).

## D5- ARRET DE L'EXCITATION RF, RELAXATION ET SIGNAL RMN

A l'arrêt de l'excitation, il y a désexcitation du système de spins par retour à l'équilibre. Tout retour radiatif spontané (fluorescence RF) étant impossible (probabilité quasiment nulle) le retour à l'équilibre se fait par "relaxation magnétique", dont les effets sont perçus comme ceux d'une émission RF, ce qui fournit le signal de RMN (FID ou écho, voir plus loin).



### D5A- LA DESEXCITATION PAR RELAXATION MAGNETIQUE :

Deux processus différents sont mis en jeu, liés physiquement, mais que l'on considérera cependant, par rigueur formelle et pédagogique, comme indépendants :

- d'une part la repousse de l'aimantation longitudinale  $\vec{M}_L$  le long de  $\vec{B}_0$ , au rythme  $T_1$ . Elle se fait dans le "sous univers longitudinal", indépendamment de ce qui se passe dans le "sous univers transversal" et suit le mécanisme décrit au § D3C-3.
- d'autre part, la disparition de toute fraction transverse de l'aimantation, comme celle existant après la bascule,  $M_T = M_{xy} = M_L \sin \eta$ , qui n'a été générée que par l'excitation RF. Nous allons voir qu'elle se fait à un rythme cadencé par un autre temps de relaxation,  $T_2$ , uniquement dans le "sous univers transversal" et donc indépendamment de ce qui se passe dans le "sous univers longitudinal".

Ainsi, lorsque  $T_1 \neq T_2$ , la repousse de  $\vec{M}_L$  et la disparition de  $\vec{M}_T$  se font en apparence sans relation. C'est le cas de la plupart des tissus biologiques pour lesquels  $\vec{M}_T$  disparaît environ 10 fois plus vite que ne repousse  $\vec{M}_L$ . Il n'y a que pour les structures fluides (eau liquide par exemple) où les rythmes sont identiques, car  $T_1 = T_2$ . Ceci pourrait laisser croire que l'aimantation "débascule" de  $-\eta$  pour se repositionner sur  $\vec{B}_0$ , ce qui est faux dans le cas général.

#### D5A-1 Repousse de $\vec{M}_L$ par relaxation énergétique :

Cette repousse est cadencée par  $T_1$ , le temps de relaxation "longitudinal" ou "spin-réseau". Il rend compte des transitions thermiques (W) autant que des transitions induites (B) par des micro champs locaux pulsants. Nous la connaissons déjà : c'est elle qui permet la première apparition de l'aimantation macroscopique induite le long de  $\vec{B}_0$ , et donc, à l'arrêt de  $\vec{B}_1$ , la repousse de  $\vec{M}_L$ , la composante longitudinale de l'aimantation, qui avait diminué sous l'effet de l'application de ce champ RF.

L'interaction énergétique des spins avec  $\vec{B}_0$  est dans ce cas maximale, comme le produit scalaire  $\vec{M}_L \cdot \vec{B}_0$ , puisque  $\vec{M}_L$  est parallèle à  $\vec{B}_0$ .  $T_1$  met donc en jeu des processus énergétiques.

Cette relaxation correspond effectivement à un échange d'énergie entre les spins du SS et ceux de l'extérieur (le réseau RS), d'où son nom de spin-réseau : les spins perdent leur excès de température au sein du réseau.

$\vec{M}_L$  croît au cours du temps de repousse ( $tr$ ) de façon exponentielle saturante vers  $\vec{M}_0$  avec la constante de temps  $T_1$ , selon l'équation déjà mentionnée au § D3C-3:

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

#### D5A-2 Disparition de $\vec{M}_T$ par relaxation entropique :

La relaxation entropique est cadencée par  $T_2$ , le temps de relaxation "transversal" ou "spin-spin".  $T_2$  rend compte des échanges entre spins limités au seul SS (FLIP / FLOP), ce qui désorganise par diffusion la cohérence des spins dans le SS. L'état excité du SS correspond en effet à  $T_s > T_e$ .

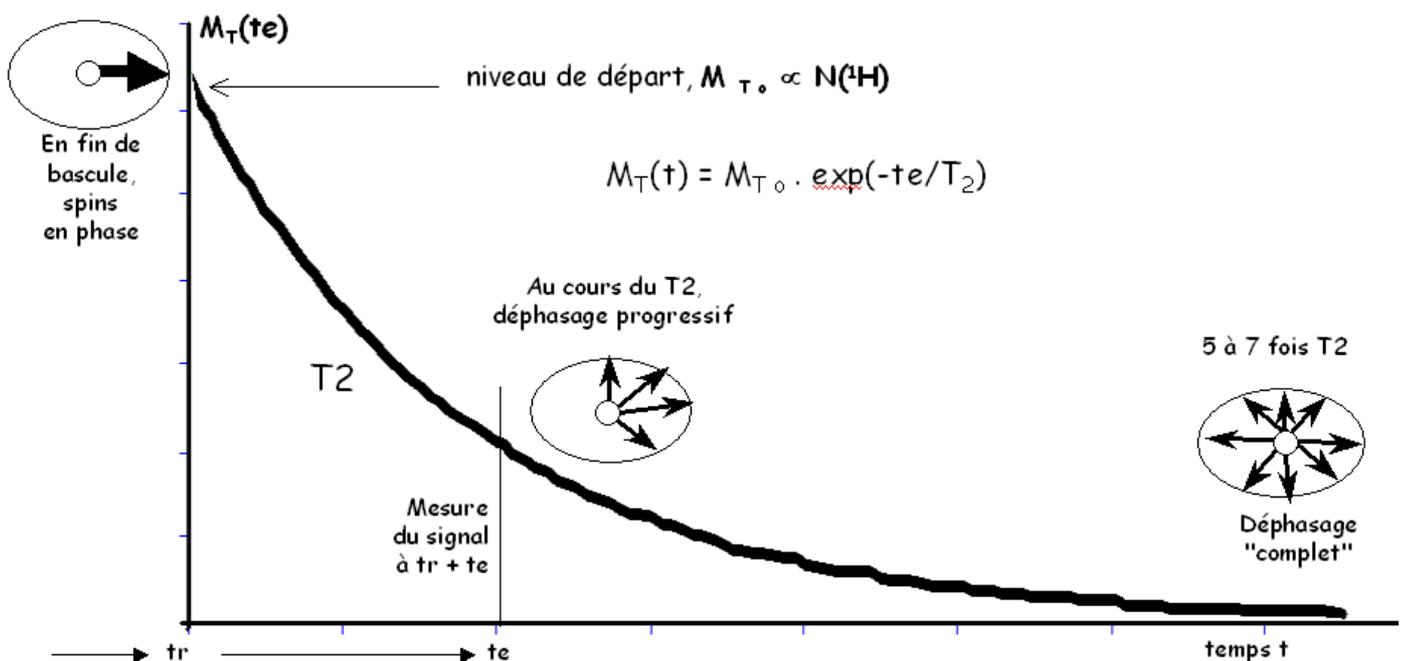
Cette relaxation rend compte de la disparition de toute aimantation transversale  $\vec{M}_T$ , à son propre rythme, que l'on peut, en dehors des processus de diffusion, représenter par une exponentielle décroissante au cours du temps, de constante de temps  $T_2$

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

En effet, la cinétique de disparition de  $M_T$  est linéaire, proportionnelle au "chemin" restant à parcourir vers zéro, soit, avec  $T_2$  pour constante de temps :

$$\frac{dM_T(t)}{dt} = -\frac{1}{T_2} M_T(t)$$

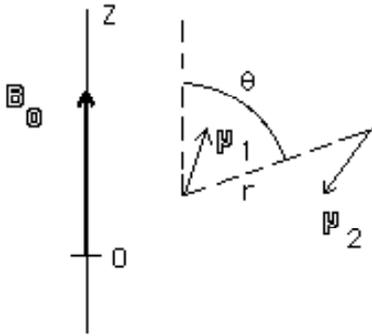
équation différentielle du 1<sup>er</sup> ordre dont la solution est donnée ci-dessus, avec  $M_T(0) = M_T^o$



Disparition, par déphasage des spins, de l'aimantation transversale  $\vec{M}_T$  au rythme  $T_2$

L'interaction énergétique des spins avec  $\vec{B}_0$  est nulle, comme le produit scalaire  $\vec{M}_T \cdot \vec{B}_0$ , puisque  $\vec{M}_T$  est orthogonale à  $\vec{B}_0$ . Les mécanismes générant la relaxation  $T_2$  sont de nature entropique. Cette relaxation correspond effectivement à un déphasage des spins entre eux à l'intérieur du SS.

Un de ces mécanismes est le retournement mutuel de deux spins ou "FLIP / FLOP" : ( $\uparrow\downarrow$ ) donne ( $\downarrow\uparrow$ ). Par ce moyen, les différences locales de  $T_s$  sont supprimées par un processus de transport correspondant à une "diffusion de spins" (constante de diffusion  $D_s$  environ  $10^{-13}$  cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>). Les spins échangent de l'énergie entre eux (à l'intérieur du SS) sans que l'énergie ZEEMAN ne soit affectée globalement dans le système (le RS ne "s'aperçoit de rien !"). Cet échange se fait par des interactions dipolaires génératrices de micro champs dipolaires locaux,  $\vec{B}_{loc}$ , propres au matériau, fluctuant en permanence au rythme des mouvements moléculaires (browniens), et donc générateurs de relaxation par leur seule composante à la résonance.



Interaction dipolaire entre 2  $\vec{\mu}_i$  dans  $B_0$

La valeur moyenne du champ créé par un  $\vec{\mu}_i$  sur un voisin distant de  $r$  est donnée par :

$$\vec{B}_{loc}^i = \vec{B}_{dipol}^i = \frac{\vec{\mu}_i}{4r^3} (3\cos^2\theta - 1)$$

On passe ainsi d'un état d'énergie dipolaire élevé ( $\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow$ ) à un état de faible énergie dipolaire ( $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ ), mais de forte entropie. Il s'agit donc là d'un simple effet entropique (véritable désorganisation à l'intérieur du SS) caractérisé par la constante de temps  $T_2$  ou temps de relaxation spin-spin.

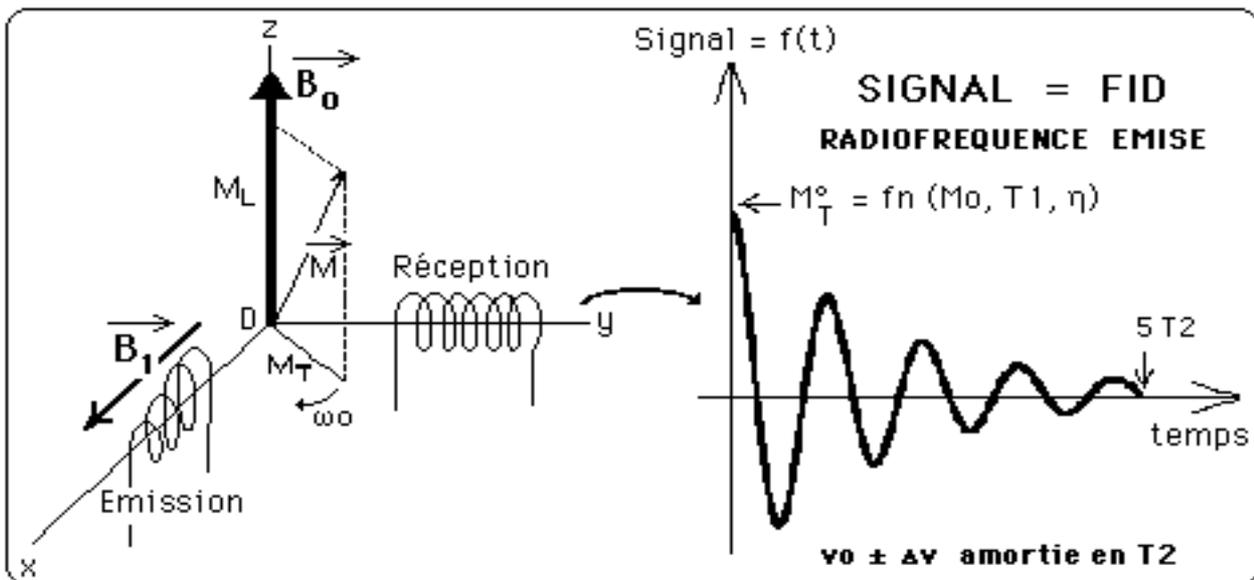
L'énergie totale du système n'étant pas mise en jeu, les mécanismes qui contribuent au temps de relaxation  $T_1$  ne sont pas impliqués.

Il faut savoir enfin que, dans les tissus biologiques,  $T_2 \leq T_1$ .

## D5B- RECUEIL DU SIGNAL ET SEQUENCES DE RMN

### D5B-1 Enregistrement du signal de RMN :

Aussitôt stoppée l'impulsion RF  $\vec{B}_1$ , la composante transverse de l'aimantation basculée par  $\vec{B}_1$  se retrouve ne "voir" que  $\vec{B}_0$  et, dans le repère fixe puisque  $\vec{B}_1$  n'existe plus, se met à précesser autour de lui à la résonance ( $\omega_0$ ).



Une antenne de radio (réceptrice) placée dans le plan transverse la considère comme un champ tournant et elle recueille un signal sinusoïdal, amorti en  $T_2$ , proportionnel, à chaque instant, à l'amplitude transverse à ce moment de l'aimantation basculée. Le signal RMN est donc un courant induit par  $\vec{M}_T = \vec{M}_{xy}$ , qui précesse librement dans  $\vec{B}_0$  ; on parle ainsi de "signal de précession libre" ou FID, pour "Free Induction Decay".

L'utilisation d'une technique de retournement des spins pour générer le signal permet d'en retarder l'enregistrement d'un temps "te" après la fin de l'impulsion RF. On parlera d'*écho de spin*, si le signal est généré par une impulsion RF, et d'*écho de gradient* s'il est généré par une inversion du gradient de lecture (voir imagerie).

### D5B-2 Notion de séquence de RMN :

Une séquence de RMN est une succession d'événements physiques (impulsions RF, enregistrement du signal, conversion analogique numérique, ...) séparés de délais variables et incontournables.

Le but est de générer un signal en le modulant en fonction des différents paramètres de la RMN (densité de noyaux, temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$ , diffusion, flux, ...). Lors d'une *séquence de RMN*, on répète successivement :

- une phase d'attente pour préparer l'aimantation longitudinale (pousse ou repousse le long de  $\vec{B}_0$ ). Si  $tr$  note le délai pendant lequel on laisse repousser  $\vec{M}_L$  juste avant l'impulsion RF de basculement, on écrira

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

- une phase d'excitation des spins, par application d'une impulsion RF résonante ( $\vec{B}_1$  à  $\omega_0$ ) de durée  $\tau$  permettant une bascule de  $\vec{M}_L$  d'un angle  $\eta = \gamma B_1 \tau$ . La composante transverse « initiale » de l'aimantation ainsi basculée, celle qui fournira le signal, est alors donnée, juste en fin d'application de  $\vec{B}_1$ , par :

$$M_T^o = M_{xy}^o = M_L \sin \eta$$

soit

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

une phase de recueil du signal, souvent après qu'on ait laissé décroître  $\vec{M}_T$  au rythme  $T_2$  pendant un temps  $te$  à partir de sa valeur initiale  $\vec{M}_T^o$ . On pourra donc écrire  $M_T(te) = M_T^o \exp(-\frac{te}{T_2})$

soit

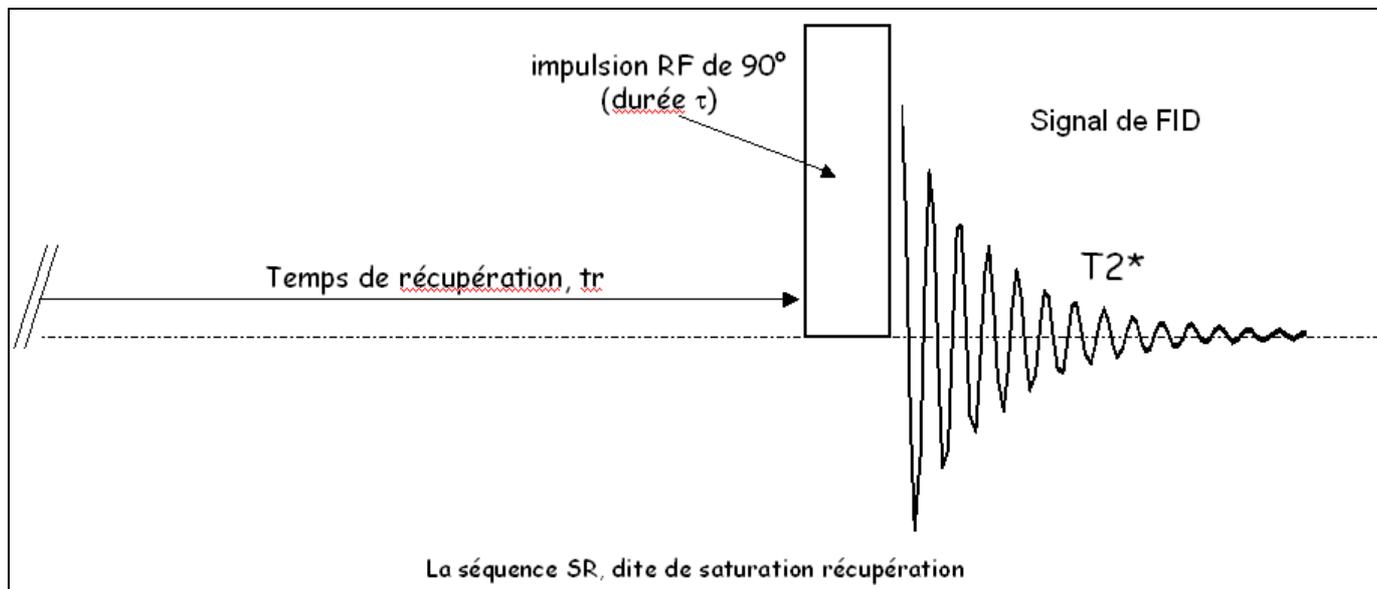
$$M_T = M_o [1 - \exp(-\frac{tr}{T_1})] \exp(-\frac{te}{T_2}) \sin \eta$$

### D5B-3 Exemples de séquence de RMN :

#### D5B-3a La séquence SR :

La séquence la plus simple, dite de saturation récupération (SR) consiste en 3 étapes :

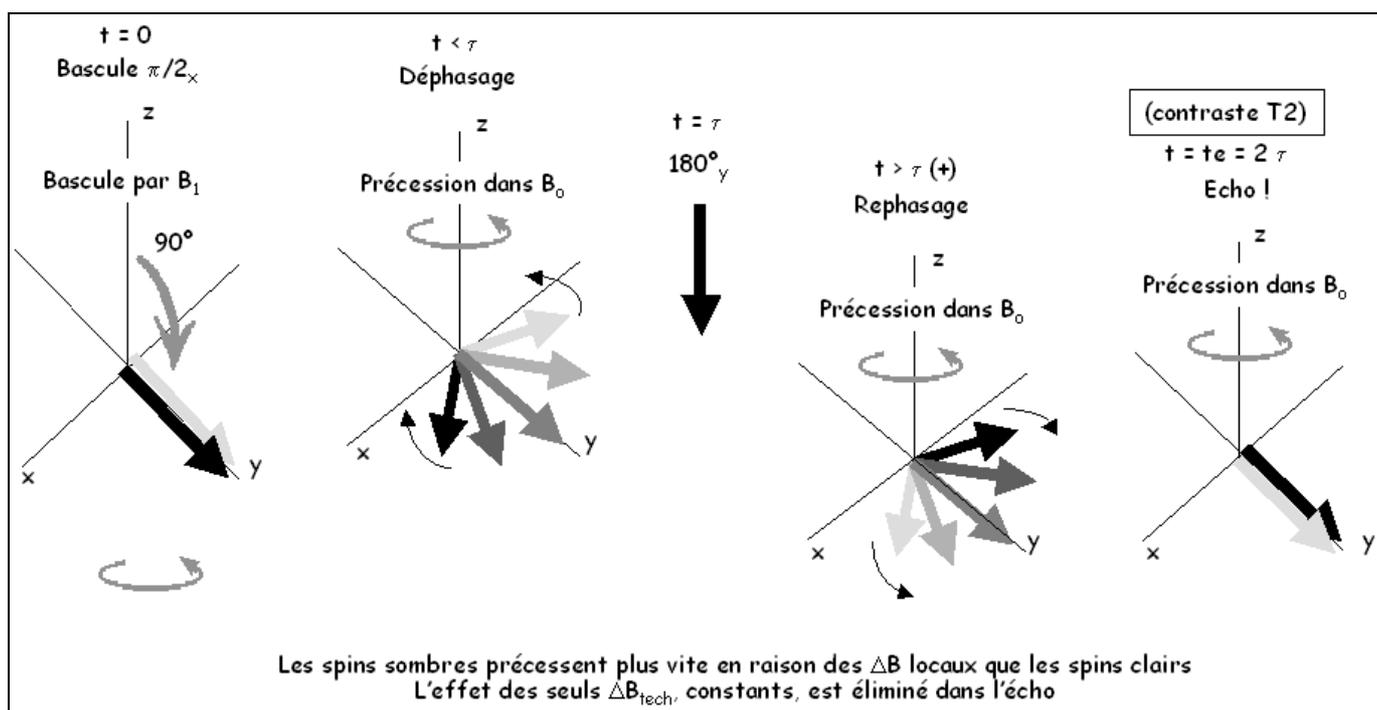
1. (Re)pousse de  $\vec{M}_L$  vers son équilibre  $\vec{M}_o$ , le long de  $\vec{B}_0$ , au rythme  $T_1$ , pendant le temps  $tr$
2. Application d'une impulsion de  $90^\circ$  qui bascule  $\vec{M}_L$  en  $\vec{M}_T$
3. Lecture du signal de FID pendant le temps  $tm$



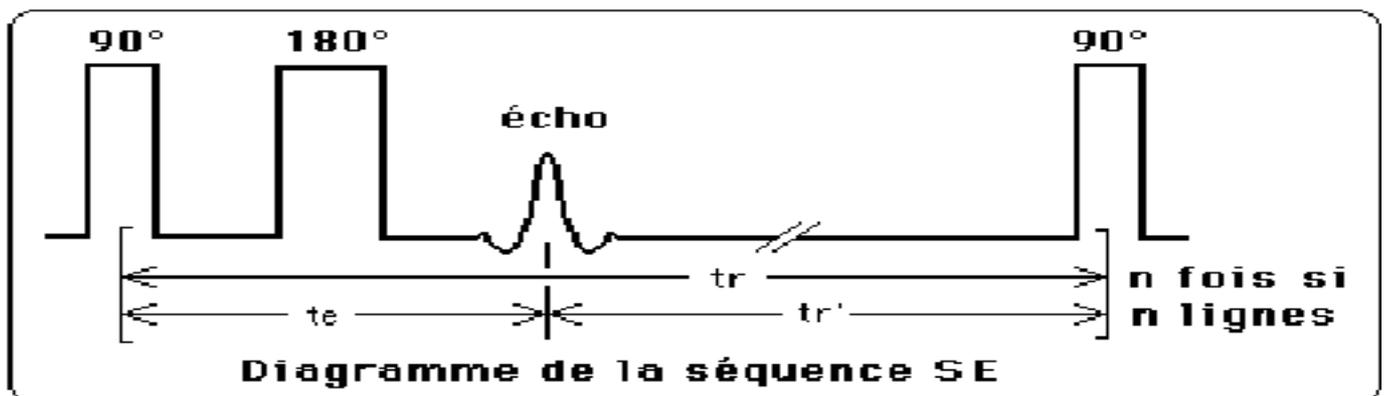
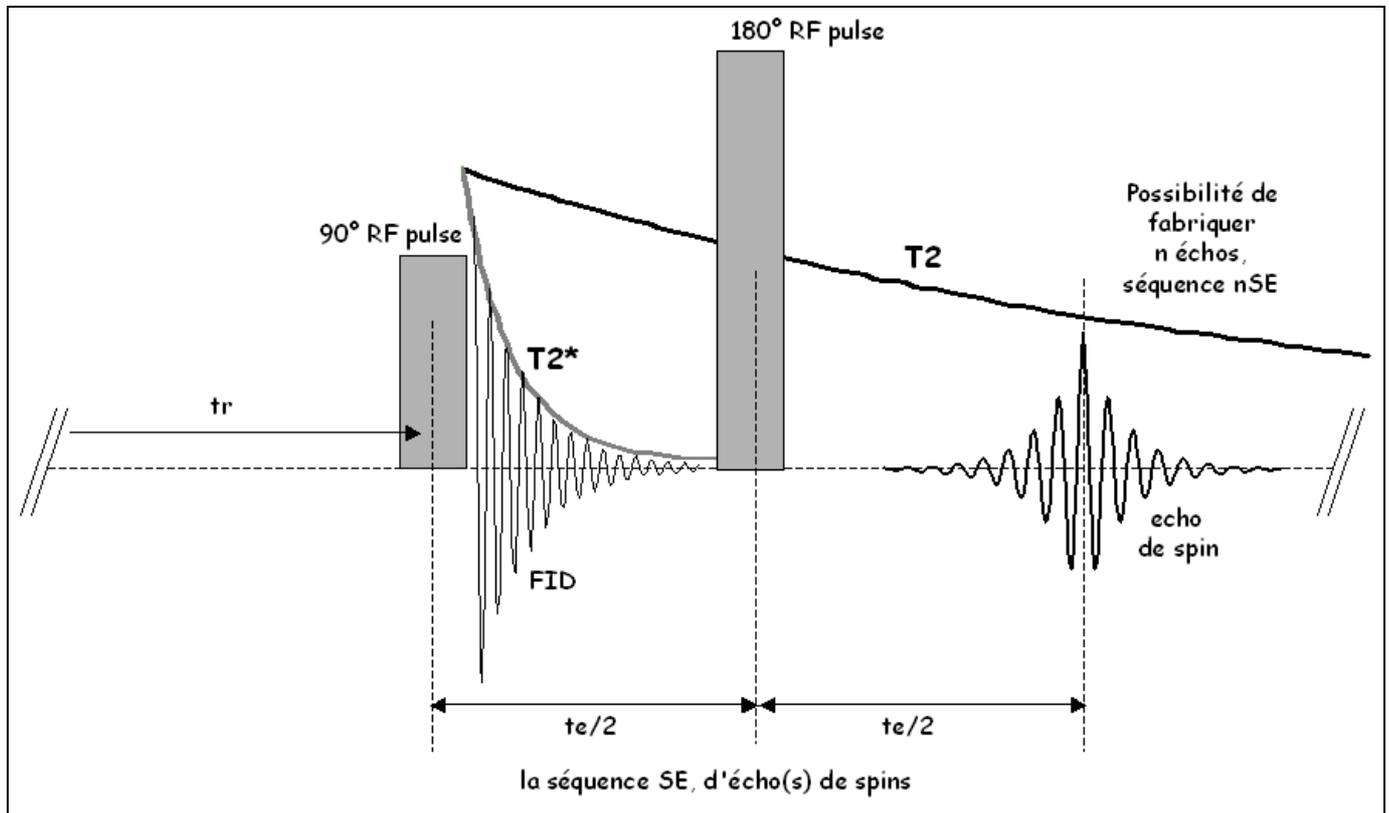
Cette technique présente cependant un inconvénient lié à la perte de signal due aux inhomogénéités du champ  $B_0$ , notées  $\Delta B_{tech}$ , qui diminuent  $T_2$  selon :  $\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \gamma \frac{\Delta B_0}{2\pi}$

*D5B-3b Echo de spins et séquence SE :*

Pour palier cet inconvénient, on utilise la technique d'écho de spin mise au point par Hahn au milieu du 20<sup>e</sup> siècle.



L'écho de spins est couramment employé en IRM sous la forme de séquences dites d'écho de spin (SE)



### D5C- NATURE DU SIGNAL DE RMN DANS UNE SEQUENCE DE TYPE SE :

#### D5C-1 Expression globale du signal

La mesure du signal s'effectue au niveau de  $te$  (pendant un délai  $tm$ ), au cours duquel on numérise, à la résonance  $\omega_0$ , un courant induit, proportionnel à  $M_T$  et sinusoïdal :

$$\text{Signal} = k.M_T.\cos(\omega_0 t + \varphi)$$

Soi, d'après D5B-2

$$\text{Signal} = k.M_o[1 - \exp(-\frac{tr}{T_1})]\exp(-\frac{te}{T_2})\sin \eta \cos(2\pi\nu_0 tm + \varphi)$$

On constate que ce signal dépend de facteurs qualifiés d'*intrinsèques* :

- la *fréquence de résonance*  $\nu_0$  (sélection de l'espèce nucléaire) ;
- l'intensité de l'aimantation macroscopique  $M_o$  (donc de la *densité des spins*, par exemple le degré d'hydratation ou de lipidation en IRM) ;
- les *temps de relaxation*  $T_1$  et  $T_2$ , spécifiques de l'environnement nucléaire (par exemple la physiopathologie en IRM).

Ces facteurs sont qualifiés d'*intrinsèques* car propres au noyau et au matériau (tissu) analysés.

Remarque : en général, la prise du signal se fait par démodulation avec une porteuse à la résonance  $\omega_0$ , comme en « FM » (modulation de fréquences), ce qui fait disparaître la modulation sinusoïdale du signal et n'en laisse que la décroissance en  $T_2$ , d'où

$$\text{Signal}_{\omega_0}(tr, \eta, te) = k.M_0[1 - \exp(-\frac{tr}{T_1})]\exp(-\frac{te}{T_2})\sin \eta$$

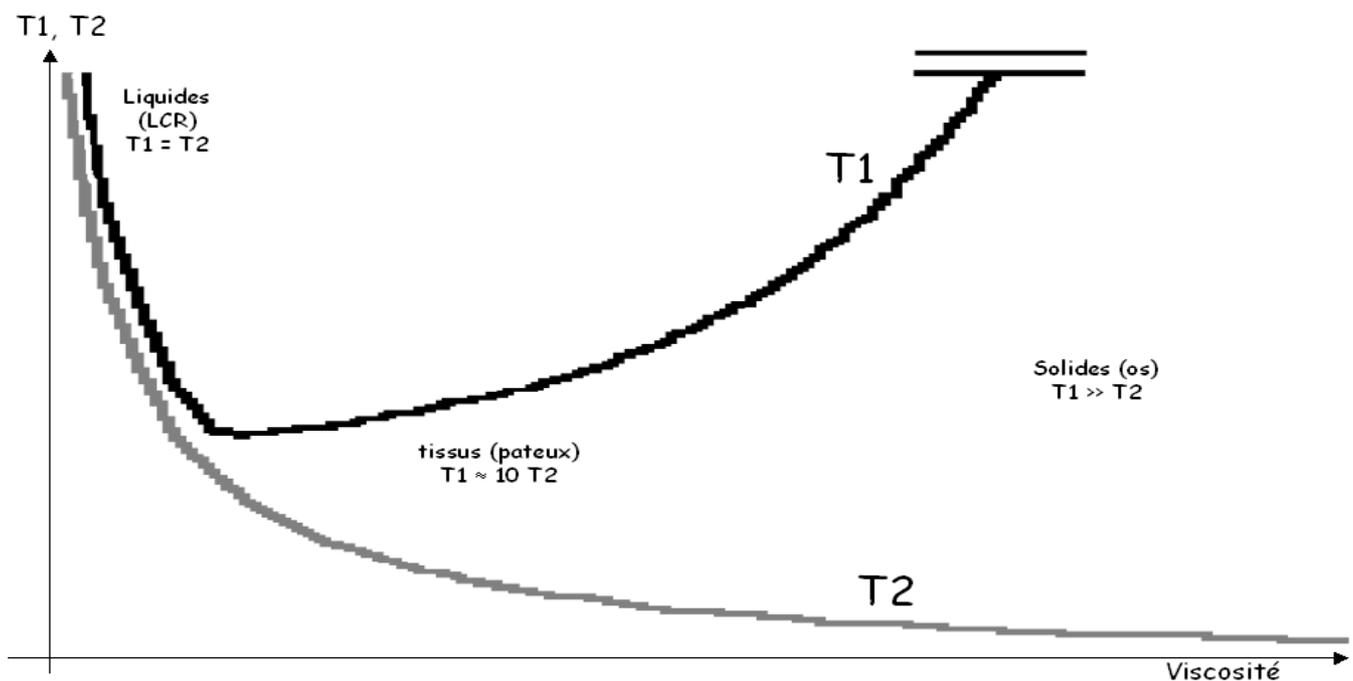
L'opérateur RMN aura le choix des *facteurs extrinsèques*, à savoir  $tr$ ,  $te$ ,  $tm$  et  $\eta$ , qui lui permettront de pondérer la qualité (en  $M_0$ ,  $T_1$  ou  $T_2$ ) et la quantité (en rapport signal/bruit par exemple) du signal. C'est dire l'importance de ce choix pour la mise en évidence en IRM des contrastes et la mise en exergue des pathologies.

### D5C-2 Dépendance du signal de RMN :

La densité de protons,  $N(1H)$  ou  $M_0$ , liée au degré d'hydratation et/ou de lipidation tissulaire/s fournit des contrastes "simples" de type tomodynamométrique (TDM)

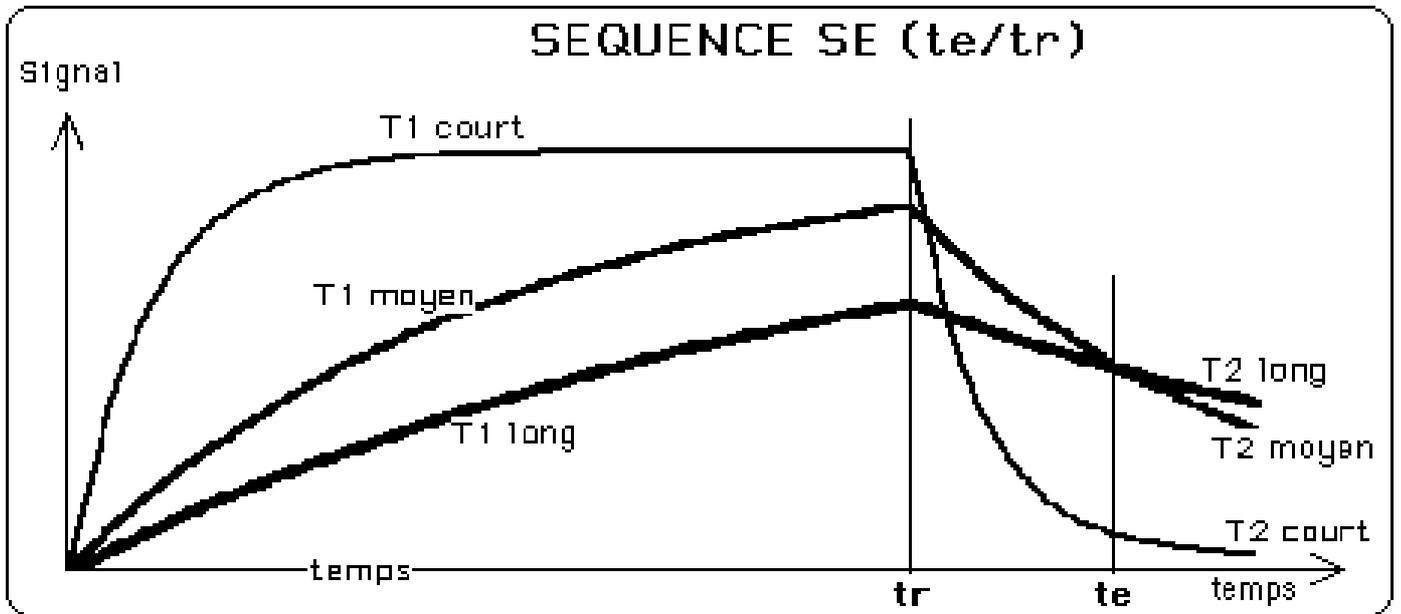
Les temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  modulent quant à eux le signal de base donné par  $M_0$ . Leur valeur dans les tissus est liée à la dynamique locale de l'eau mais elle dépend aussi de paramètres physique tels la température du milieu, la présence d'éventuelles sources de relaxation, d'origine 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.

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 trop lentement et disparaît trop vite.



### D5C-3 Application à l'étude des contrastes observables en IRM

La figure suivante montre un exemple type des contrastes que l'on peut attendre à partir de l'analyse de l'évolution du signal obtenu au moyen d'une séquence RMN de "Spin Echo". On constate que certaines valeurs de paramètres extrinsèques peuvent conduire à des ambiguïtés : ici le choix du  $te$  apparaît non approprié à la séparation *in fine* des tissus à temps de relaxation long et moyen.



## E- APPLICATIONS DE LA RMN

En médecine, le principe de RMN peut être utilisé pour fabriquer des images du corps humain (IRM) ou faire des spectres afin de suivre certains métabolismes in vivo (SRM).

### E1- RETOUR SUR LA SIGNIFICATION DE LA RESONANCE

Le phénomène de résonance caractérise la RMN ; il s'exprime à travers la célèbre relation de LARMOR qui relie la fréquence de résonance à l'espèce nucléaire impliquée dans l'expérience de RMN et au champ magnétique statique qui baigne ces noyaux, selon :

$$\tilde{\omega}_o = 2\pi\nu_o = -\gamma\vec{B}_o$$

Revenons sur la signification précise de cette relation, et sur les conséquences que l'on peut en tirer. On constate deux aspects :

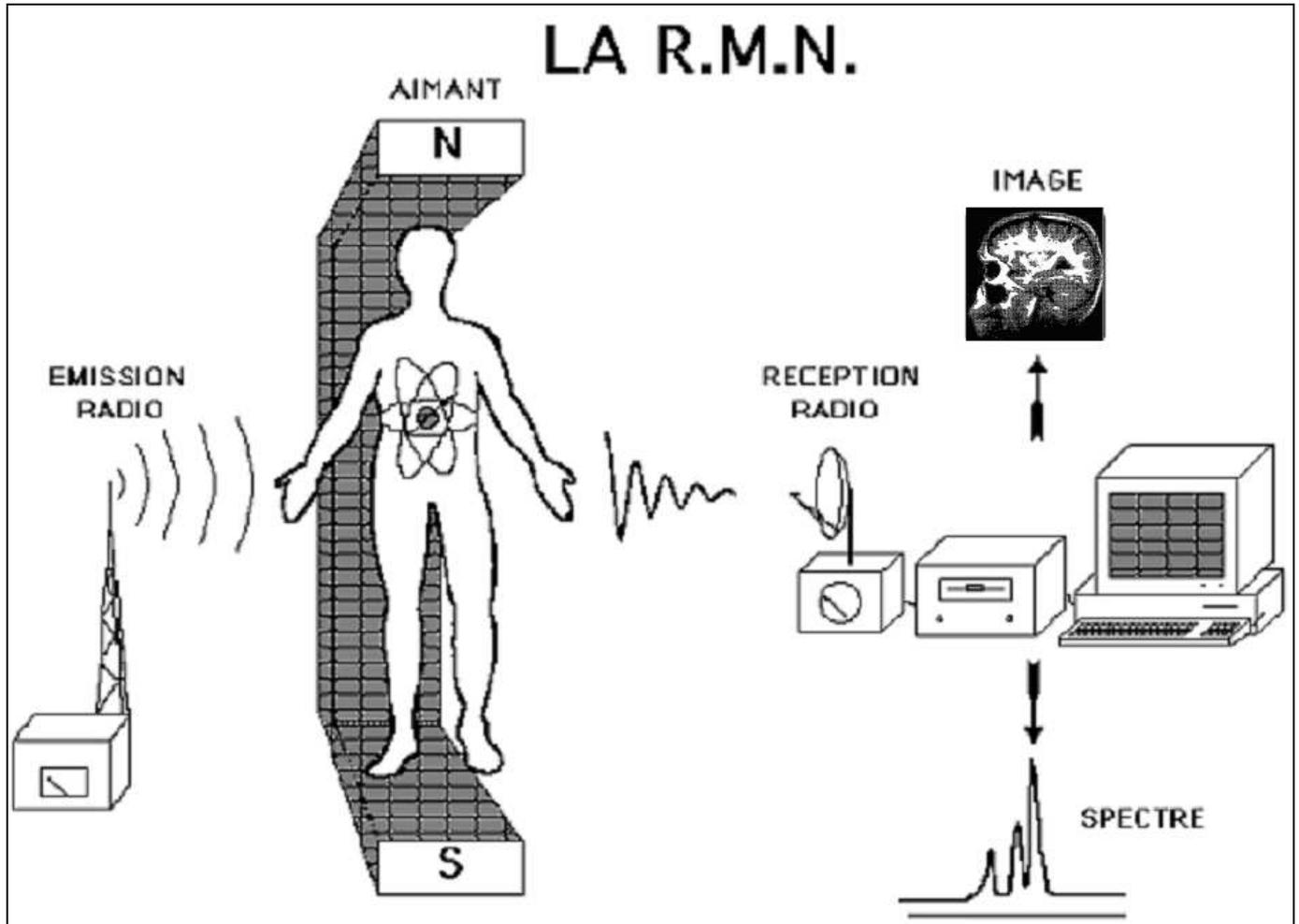
1. Pour une valeur donnée de  $\gamma$ , çàd à espèce nucléaire unique, correspond, pour la valeur  $B_o$  du champ, une fréquence (de résonance) unique  $\nu_o$ . La conséquence de cet aspect est simple : dans un champ donné, le choix de la fréquence permet celui de l'espèce nucléaire, par exemple 42 MHz pour le  $^1\text{H}$  et 10,5 MHz pour le  $^{13}\text{C}$  dans un champ de 1 Tesla.
2. Pour une espèce nucléaire donnée (par  $\gamma$ ), la valeur de la fréquence de résonance avec laquelle *exciter un noyau* ne dépend que de la valeur du champ magnétique statique qui baigne *effectivement* ce noyau. Or, le champ effectivement vu par un noyau,  $B_{\text{eff}}$ , est en pratique toujours différent de  $B_o$  d'où :

$$\tilde{\omega}_{\text{eff}} = 2\pi\nu_{\text{eff}} = -\gamma\vec{B}_{\text{eff}} \neq \vec{B}_o$$

A cela, deux raisons essentielles :

- L'environnement électronique du noyau lui masque la vraie valeur  $B_o$  du champ imposé ; on parle d'*effet d'écran* où des micro-champs locaux générés par les spins électroniques éloignent le  $B_{\text{eff}}$  du  $B_o$ , d'autant plus intensément que la densité électronique au noyau est forte. Les  $\Delta B$  correspondants sont minimales (quelques parties par millions), mais les variations de fréquences restent mesurables et permettent ainsi, par application de la relation de LARMOR, de *séparer différents groupements chimiques par leurs différences en environnement électronique* : c'est la *spectroscopie de RMN* (ou SRM), qui exploite des  $\Delta B$  dont les causes sont qualifiées d'*intrinsèques*, car dépendant uniquement des propriétés du matériau étudié.
- La génération volontaire de variations localisées et connues du champ imposé. Ces  $\Delta B$  ont donc des causes qualifiées d'*extrinsèques*, car dépendant uniquement de (la volonté de) l'opérateur. C'est ainsi que l'application, entre excitation et prise du signal de RMN, de *gradients directionnels de  $B_o$* , d'intensité et de durée connues, permet de déterminer très précisément le *tenseur de diffusion* de l'espèce nucléaire étudiée. Mais c'est aussi en imposant des *gradients de  $B_o$*  au cours des différentes étapes d'une séquence d'acquisition en RMN que l'on peut *coder l'espace* et obtenir des *images RMN* d'un organisme vivant (IRM).

D'où le schéma synthétique ci-dessous :



## E2- LA SPECTROSCOPIE DE RMN (OU SRM)

### E2A- INTERET DE LA SPECTROSCOPIE DE RMN EN CHIMIE

#### E2A-1 Identification de composés chimiques

Analyse des structures moléculaires primaires par séparation des différents groupements chimiques résonants

Analyse des conformations spatiales 3D et des mouvements moléculaires

#### E2A-2 Etude des interactions chimiques

Taux de réactions chimiques (cinétiques, échanges, ...)

Mécanismes chimiques influençant (régulant) ces taux

### E2B- INTERET DE LA SPECTROSCOPIE DE RMN EN BIOLOGIE

C'est une *méthode non invasive et non destructive*, moyen unique d'étude de la biochimie et de certains *métabolismes* d'organismes vivants, intacts, *in situ*.

#### E2B-1 Caractérisation des compositions chimiques et des structures

Tout comme en chimie, mais à partir d'échantillons vivants qui peuvent être des organes ou structures (cellules) isolés ou des organismes entiers anesthésiés ou non ...

#### E2B-2 Métabolismes cellulaires et tissulaires

La SRM permet l'étude, *in vivo*, des voies et flux métaboliques, ainsi que des mécanismes de leur régulation physio-pathologique ...

#### E2B-3 Problèmes rencontrés

Faible sensibilité de la SRM, comparativement aux autres techniques de spectroscopie

Seuls les métabolites mobiles (et donc mobilisés) sont observables, encore que les (très) faibles concentrations, inférieures en gros à la mM/L, ne sont pas accessibles

Très forte concentration en eau d'un organisme biologique ( $\approx 80$  M/L), obligeant à supprimer l'eau en SRM du  $^1\text{H}$  pour observer les métabolites d'intérêt (N-Acétyl-Aspartate, Choline, Créatine, lipides, ...)

### E2C- NOYAUX LES PLUS UTILISÉS EN SRM BIOLOGIQUE IN-VIVO

On peut utiliser, en SRM, tous les noyaux de spin non nul. Il faut savoir cependant que le noyau hydrogène ( $^1\text{H}$ ) est celui qui possède le plus de sensibilité globale.

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

## E2D- NOTION DE DEPLACEMENT CHIMIQUE

### E2D-1 Quelques rappels de chimie structurale

#### *E2D-1a Groupement chimique*

Un groupement chimique est formé d'un *ensemble d'atomes impliqués dans une même* (série de) *liaison(s)*, et qui possède donc certaines propriétés chimiques (réactionnelles) et physiques (conformationnelles, ...) spécifiques. Il en est ainsi des groupements suivants : -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-, -OH, =CH-, -COOH, -COO-, ...

#### *E2D-1b Equivalence chimique*

Se dit d'atomes dont la substitution de l'un par l'autre ne change en rien, ni la structure, ni les propriétés physico-chimiques du groupement dans lequel ils sont impliqués. C'est ainsi que les trois H du groupement -CH<sub>3</sub> sont équivalents, car parfaitement interchangeables entre eux, de même que les deux H du CH<sub>2</sub>-. En SRM, *les noyaux équivalents ont exactement la même fréquence de résonance*, et on ne peut donc les distinguer. C'est pourquoi, dans des conditions quantitatives adéquates, un spectre de SRM en <sup>1</sup>H de l'éthanol donnera un pic de -CH<sub>3</sub> 1,5 fois plus élevé que celui de CH<sub>2</sub>- et 3 fois plus que celui de -OH ...

### E2D-2 Déplacement chimique $\delta$ (chemical shift des anglo-saxons)

#### *E2D-2a Effet d'écran électronique*

Un noyau impliqué dans un groupement chimique donné subit plusieurs effets d'écran (shielding des Anglo-saxons) :

- de la part du nuage électronique caractéristique du groupement (diamagnétisme),
- de la part des électrons célibataires éventuellement impliqués dans le groupement (paramagnétisme)
- et de la part 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  $\Delta B_i$  actifs sur quelques Angstrom seulement. Ainsi, le champ effectivement vu par les noyaux impliqués dans le groupement « i » sera-t-il différent d'un groupement à l'autre :

$$\vec{B}_{eff,i} = \vec{B}_o \pm \Delta \vec{B}_i \quad \Rightarrow \quad \tilde{\omega}_{eff,i} = 2\pi\nu_{eff,i} = \gamma \vec{B}_{eff,i}$$

Le spectre de RMN est formé de tous les  $\omega_i$  observables. Cependant, sous cette forme, les  $\omega_i$  dépendent directement de l'intensité  $B_o$  du champ statique imposé, et les comparaisons entre différents appareillages à différents champs sont alors difficiles. On s'affranchit de cette difficulté en utilisant la notion de déplacement chimique, que nous allons définir ci-après.

#### *E2D-2b Substance de référence*

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, c'ad non « déplacée » de ces noyaux. C'est effectivement le cas pour le "tétra-méthyl-silane, [CH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>-Si", substance pour laquelle la valeur du champ effectivement observé  $\vec{B}_{eff,réf}$  par les noyaux H et C est la plus éloignée de  $B_o$ , c'ad pour laquelle  $\Delta B$  est maximal. Pour toutes les autres substances (ou au moins leur grande majorité), les  $\Delta B_i$  seront moindres.

#### *E2D-2c Déplacement chimique*

On peut donc définir le déplacement chimique  $\delta_i$  du groupement « i » comme :

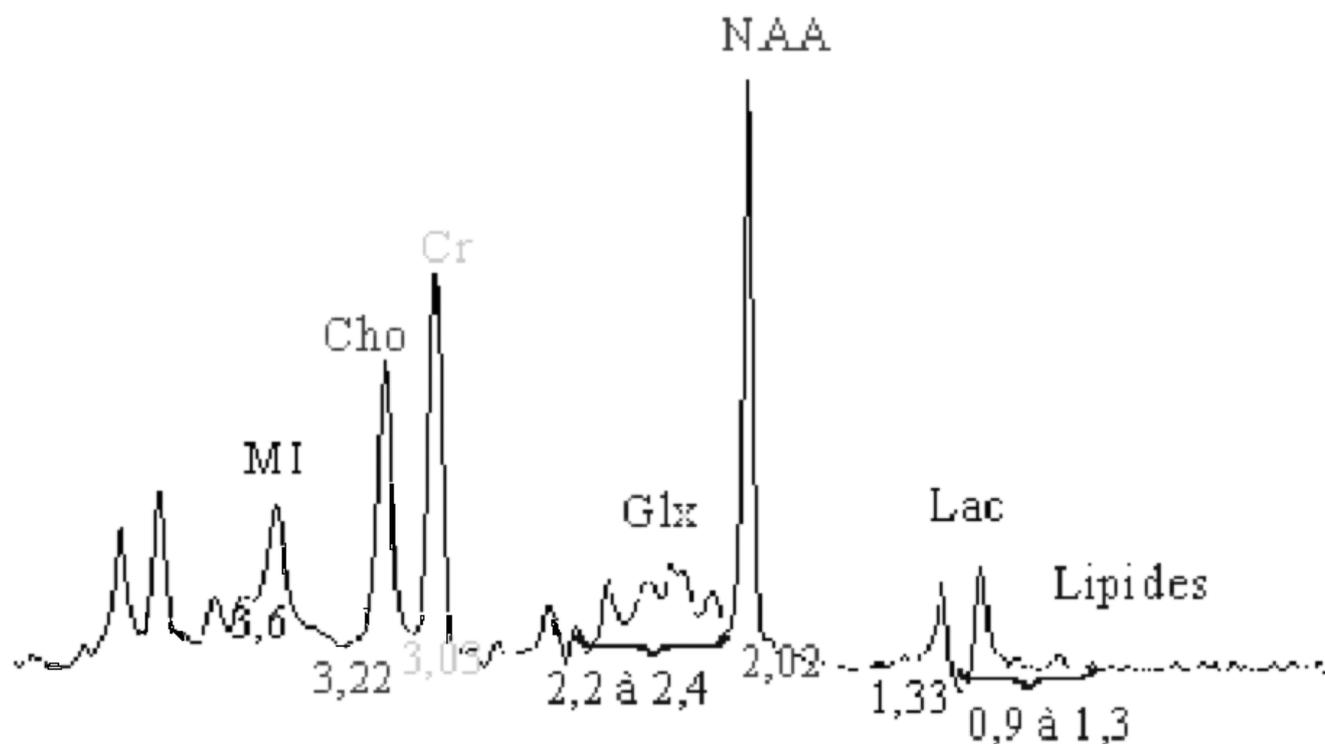
$$\delta_i = \frac{B_{eff,i} - B_{eff,réf}}{B_o} 10^6$$

Il s'agit d'un nombre pur, sans dimension, qui s'exprime en ppm (parties par millions), dans la mesure où, comme nous l'avons vu, les  $\Delta B$  correspondants sont minimales (quelques dizaines de parties par millions seulement au plus), ce qui explique le  $10^6$ .

Ramener  $\delta$  à  $B_o$  permet de s'affranchir du module du champ statique imposé et de rendre les  $\delta_i$  comparables d'une machine à l'autre (quel que soit le module du  $\vec{B}_o$  utilisé).

E2D-2d Spectre type d'un cerveau normal

La figure ci-dessous montre les différents métabolites observables dans une ROI (région d'intérêt) de cerveau sain (homme ou animal).



La signification, ultra-schématique, peut se traduire ainsi :

MI	myo-Inositol	
Cho	Choline	trahit le catabolisme membranaire
Cr	Créatine	trahit le niveau de respiration cellulaire (métabolisme aérobie)
Glx	Glutamates, glutamine	
NAA	N-Acétyl-aspartate	trahit la viabilité neuronale
Lac	Lactates	trahit la présence d'une ischémie (métabolisme anaérobie)

... à suivre ...