

L'IRM : des fondamentaux à l'application

Jean-Marc Nuzillard



Institut de Chimie Moléculaire de Reims, UMR CNRS 7312

UNIVERSITÉ DE REIMS

CHAMPAGNE-ARDENNE

Université de Reims Champagne Ardenne

jean.marc.nuzillard@gmail.com

Bases physiques communes à la RMN et à l'IRM

Plan

- Noyaux atomiques
- Descriptions physiques des phénomènes
- Interaction entre noyau atomique et champ magnétique
- Aimantation macroscopique
- Précession, relaxation, nutation
- Impulsions de radiofréquence et sélectivité
- Signal et bruit
- Programme de phases
- Echo de spin
- Opérateur densité

Noyaux atomiques

Noyaux atomiques

- La composition d'un noyau atomique définit un isotope ${}^{A}_{Z}X$
- A est le nombre de nucléons (protons et neutrons confondus) ou nombre de masse
- Z est le nombre de protons qui définit l'élément chimique X, ou nombre de charge
- Exemple : ¹³₆C aussi noté ¹³C
- Abondance naturelle
- Spin
- Rapport gyromagnétique

Noyaux atomiques

Noyau	Spin I	Abondance naturelle (%)	υ obs. (MHz) (B ₀ =2.3488 T)	Rapport gyromagnétique γ [10 ⁷ rad T ⁻¹ s ⁻¹]
¹ H	1/2	99,98	100	26.7519
² H	1	0,016	15.3	4.1066
¹⁰ B	3	19,58	10.7	2.8746
¹¹ B	3/2	80,42	32.0	8.5843
¹² C	0	98,9	-	-
¹³ C	1/2	1,108	25.1	6.7283
14N	1	99,63	7.2	1.9338
15N	1/2	0,37	10.1	-2.712
¹⁶ O	0	99,96	-	_
17O	5/2	0,037	13.6	-3.6279
¹⁹ F	1/2	100	97.1	25.181
²⁹ Si	1/2	4,70	19.9	-5.3188
³¹ P	1/2	100	40.4	10.841

Descriptions physiques des phénomènes

Trois manières de décrire la physique de la RMN et de l'IRM

- La description *scalaire* se focalise sur les niveaux d'*énergie* d'interaction possibles entre un noyau et un champ magnétique
- La description vectorielle montre l'évolution du vecteur d'aimantation macroscopique de l'échantillon au cours des événements
- La description *matricielle* est fondée sur l'évolution de l'*opérateur densité* associé à la description quantique de particules se trouvant dans des états différents.



 $\hat{\sigma} = \sum_{i} p_{i} |\psi_{i} \rangle \langle \psi_{i} |$ $i\hbar \frac{\partial \hat{\sigma}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\sigma}]$

 $\langle A \rangle = \text{Tr}(\hat{\sigma}\hat{A})$

Moment magnétique de spin



- Proportionnalité entre le moment cinétique de spin et le moment magnétique : $\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$
- γ : Rapport gyromagnétique (ou aussi, magnétogyrique), peut être positif ou négatif

Moment cinétique de spin

- En mécanique classique, le moment cinétique est un vecteur, c'est l'équivalent de la quantité de mouvement pour un mouvement de rotation.
- En mécanique quantique, le nombre quantique de spin *I* définit l'intensité du moment cinétique propre (de spin, interne, intrinsèque...) d'une particule.
- Les valeurs possibles de *I* sont 0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2,... $\|\vec{I}\| = \hbar \sqrt{I(I+1)}$
- $\hbar = h/(2\pi)$
- h : constante de Planck, 6.63 10^{-34} J · s

Moment magnétique

- En électromagnétisme, le moment magnétique d'une boucle de courant d'intensité I et de surface S de normale \vec{n} est défini par le vecteur $\vec{\mu} = IS\vec{n}$.
- L'existence d'un moment magnétique est révélée par son interaction avec un champ magnétique $\overline{B_0}$
- Energie d'interaction : $\vec{E} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B_0}$
- Couple de forces : $\vec{\Gamma} = \vec{\mu} \wedge \vec{B_0}$



Projections du moment cinétique de spin \vec{I}

- On va en avoir besoin...
- Valeur algébrique de la projection de \vec{I} sur un axe quelconque (Oz) :

 $I_z = \hbar m_I$ avec $-I \le m_I \le I$ (soit 2I + 1 valeurs)



Projection du moment magnétique de spin $\vec{\mu}$

•
$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$$
. Si $\vec{\mu} = \mu_x$. $\vec{i} + \mu_y$. $\vec{j} + \mu_z$. \vec{k} alors $\mu_z = \vec{\mu} \cdot \vec{k}$

• Valeur algébrique de la projection de $\vec{\mu}$ sur un axe quelconque (Oz) : $\mu_z = \gamma \cdot \hbar \cdot m_I$ avec $-I \le m_I \le I$ (soit 2I + 1 valeurs)



Interaction entre noyau atomique et champ magnétique

Interaction de $\vec{\mu}$ avec un champ magnétique $\vec{B_0}$

- Energie d'interaction $\vec{E} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B_0}$
- Aimant macroscopique (aiguille de boussole) :

$$\overrightarrow{B_{0}}$$

$$\overrightarrow{P}$$

$$\overrightarrow{P$$



Etat énergétique de référence

Interaction de $\vec{\mu}$ avec un champ magnétique $\vec{B_0}$

- Energie d'interaction $\vec{E} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B_0} = -\mu_z \cdot \vec{B_0}$ si $\vec{B_0} = B_0 \cdot \vec{k}$
- Spin nucléaire, I = 1/2 et $\gamma > 0$:



Condition de résonance (magnétique et nucléaire)

• Une onde électromagnétique de fréquence ν (pulsation $\omega = 2\pi\nu$) peut induire une transition entre niveaux énergétiques si :

$$\Delta E = h\nu = \hbar\omega$$
$$\Delta m_I = \pm 1$$

• Pour les spins nucléaires :

$$\Delta E = \gamma B_0 \hbar \qquad \qquad \nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \\ \omega = \gamma B_0$$

• Ces relations sont encore valides si I > 1/2 ou si $\gamma < 0$.

Interaction de $\vec{\mu}$ avec un champ magnétique $\vec{B_0}$



https://chem.ch.huji.ac.il/nmr/whatisnmr/whatisnmr.html#basis

Noyaux quadripolaires

- Les noyaux de spin $I \ge 1$ possèdent un moment quadripolaire électrique.
- En plus du champ électrique lié à leur charge globale (de symétrie sphérique) ils présentent un champ électrique semblable à celui crée par un arrangement quadripolaire de charges électriques, caractérisé par le moment quadripolaire *Q*
- Un noyau quadripolaire n'interagit pas avec un champ électrique uniforme. Sauf en situation de symétrie moléculaire, la distribution de densité électronique d'une molécule crée sur les noyaux un champ électrique inhomogène qui agit sur les noyaux quadripolaire.
- En phase liquide, la réorientation des molécules crée une interaction d'intensité aléatoire. Il en résulte une relaxation rapide de l'aimantation de ces noyaux.
- Les noyaux quadripolaires sont plus difficiles à étudier par RMN en phase liquide que les noyaux de spin ½.



Transitions à multiple quanta

- La règle de sélection des transitions $\Delta m_I = \pm 1$ ne s'applique que pour l'observation directe de ces transitions.
- Un noyau de spin I > 1 peut évoluer à une fréquence correspondant à $\Delta m_I \neq \pm 1$ sous l'action combinée de plusieurs interactions
- Les transitions pour les quelles $\Delta m_I \neq \pm 1$ sont des transitions « à multiples quanta »
- Les transitions à multiples quanta sont accessibles aux noyaux quadripolaires et aux ensembles de noyaux de spin ½ couplés par interaction scalaire.



Spin-3/2: ⁷Li, ¹¹B, ²³Na, ³³S, ³⁵Cl, ³⁷Cl, ³⁹K, etc.

Déplacement chimique

$$v = \frac{\gamma B_0^{\text{local}}}{2\pi} \text{ avec } B_0^{\text{local}} = B_0(1-\sigma)$$

- La fréquence de résonance dépend de la valeur de B_0 sur les noyaux atomiques, qui dépend de la nature de l'environnement électronique, caractérisée par la constante d'écran σ
- Le déplacement chimique est défini pour un noyau relativement à une substance de référence (TMS en RMN du ¹H et du ¹³C). C'est une grandeur fondamentale pour l'utilisation structurale de la RMN

• Déplacement chimique :
$$\delta = \frac{v - v^{\text{TMS}}}{v^{\text{TMS}}} \times 10^6$$

Aimantation macroscopique

Polarisation

- Un noyau atomique est rarement seul...
- Dans une collection de N noyaux (I = 1/2) plongés dans un champ magnétique $\overrightarrow{B_0}$, N_{α} sont dans l'état α et N_{β} dans l'état β $N = N_{\alpha} + N_{\beta}$.
- La sensibilité des mesures en RMN/IRM dépend de la polarisation $\Delta N = N_{\alpha} N_{\beta}$
- A l'équilibre thermodynamique, N_{α} et N_{β} sont imposés par la loi de *Maxwell-Boltzmann*
- Il est possible d'augmenter ΔN par des méthodes d'*hyperpolarisation*

Polarisation

- $N_{\alpha/\beta} \propto e^{-\frac{E_{\alpha/\beta}}{kT}}$ où k est la constante de Boltzmann, k = R/N, où R est la constante des gaz parfaits (8,32 J/K) et N est le nombre d'Avogadro (6,02 10²³)
- Dans l'hypothèse usuelle (dite des « hautes températures ») $|E_{\alpha} - E_{\beta}| \ll kT$ la polarisation vaut :

$$\Delta N = N \frac{\hbar \gamma B_0}{2kT}$$

 La polarisation augmente avec le nombre de noyaux, le rapport gyromagnétique, le champ statique B₀ et avec une baisse de température de l'échantillon.

Aimantation macroscopique à l'équilibre

- Somme des aimantations microscopiques $\vec{M} = \sum_{i} \vec{\mu_{i}}$
- Sur l'axe Oz du champ magnétique $\overrightarrow{B_0}$:

$$M_z^{\text{eq}} = N_\alpha \mu_z (m_I = +1/2) + N_\beta \mu_z (m_I = -1/2)$$

$$M_z^{\text{eq}} = (N_\alpha - N_\beta) \mu_z (m_I = +1/2) \text{ car } \mu_z (m_I = -1/2) = -\mu_z (m_I = +1/2)$$

soit $M_z^{\text{eq}} = N \frac{\hbar^2 \gamma^2 B_0}{4kT}$

- Par symétrie autour de l'axe O_z , $\frac{M_x^{eq}}{M_x} = M_y^{eq} = 0$
- L'aimantation macroscopique \vec{M} d'équilibre est colinéaire avec $\vec{B_0}$
- La plupart des séquences d'acquisition en RMN/IRM sont explicables en suivant l'évolution de l'aimantation macroscopique (modèle vectoriel).

Précession, relaxation, nutation

Evolution de l'aimantation macroscopique

- À l'équilibre thermodynamique l'aimantation macroscopique \vec{M} est invariante dans le temps.
- Si rien n'est fait, il ne se passe rien.
- Il se passe « quelque chose » si \vec{M} est écartée de sa position d'équilibre
- Nous allons successivement regarder comment
 - s'opère le retour du non-équilibre vers l'équilibre : Précession et Relaxation
 - obtenir un état hors équilibre : Nutation

Précession de Larmor

- L'aimantation est écartée d'un angle θ quelconque de sa position d'équilibre
- En appliquant à \vec{M} les lois de la mécanique classique, son évolution est déterminée par

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{B_0}$$

• Le mouvement de \vec{M} est circulaire, de vitesse angulaire constante ω_0 et où l'angle θ est invariable.

$$\omega_0 = -\gamma B_0$$



A éviter absolument

Quand l'échantillon est plongé dans le champ magnétique B_0 , les états de spins se séparent (levée de dégénérescence) en différents niveaux d'énergie. Au bout d'un certain temps, un état d'équilibre est atteint. Pour un spin $I = \frac{1}{2}$, on distingue deux niveaux d'énergie correspondant aux orientations α (+ $\frac{1}{2}$) et β (- $\frac{1}{2}$), répartis en deux populations n_{α} et n_{β} selon une distribution de Boltzman. Par ailleurs, les spins ont un mouvement de précession autour de B_0 avec un angle Θ et sont équi-répartis sur les cônes de précession : c'est l'incohérence des phases (figure 1).



fiqure 1. distribution des moments nucléaires de pin *I=*¹/₂ autour d'un double cône (incohérence des phases)

- Le comportement d'un noyau unique est décrit par la mécanique quantique et est irrémédiablement incompatible avec la notion de trajectoire
- Il n'y a pas de mouvement de précession de Larmor pour un noyau unique car il n'y a pas de trajectoire.

Précession de Larmor, relaxation

- Le mouvement de précession est « rapide »
- Pour B_0 égal à 2,35 T, $\nu_0 = \omega_0/2\pi$ vaut environ 100 MHz et \vec{M} effectue un tour en 10 ns.
- La précession de Larmor est incapable de ramener \vec{M} à sa position d'équilibre ($\theta = 0$).
- Les composantes de \overrightarrow{M} , longitudinale $(\overrightarrow{M_z}, \text{ parallèle à } \overrightarrow{B_0})$ et transversale $(\overrightarrow{M_{xy}}, \text{ perpendiculaire à } \overrightarrow{B_0})$ sont modifiées par la **relaxation**



Relaxation

• Les mesures algébriques M_z et M_{xy} des composantes $\overrightarrow{M_z}$ et $\overrightarrow{M_{xy}}$ de l'aimantation macroscopique évoluent vers l'équilibre selon une loi cinétique du 1^{er} ordre, « indépendamment » l'une de l'autre :

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_z^{eq}}{T_1} \qquad \frac{dM_{xy}}{dt} = -\frac{M_{xy} - M_z^{eq}}{T_2}$$

- Les temps caractéristiques T_1 et T_2 sont les temps de relaxation longitudinale et transversale, respectivement.
- Ces équations sont issues de l'observation (phénoménologiques) et non de l'analyse des causes physiques de la relaxation.

Relaxation

 Ordres de grandeurs de T₁ et de T₂ : ms à s. La relaxation est un processus « lent » par rapport à la précession (ns).



Précession et Relaxation

- La précession et la relaxation opèrent simultanément.
- L'acquisition du signal de RMN s'effectue pendant la précession-relaxation



$$M_x(t) = M_x(t=0) \cdot \cos \omega_0 t \cdot e^{-\frac{t}{T_2}}$$
$$M_y(t) = M_x(t=0) \cdot \sin \omega_0 t \cdot e^{-\frac{t}{T_2}}$$
$$M_z(t) = M^{\text{eq}} \left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}\right)$$

Relaxation transversale apparente

- L'aimantation transversale est amortie, même en l'absence de relaxation, par les inhomogénéités spatiales du champ B_0
- La fréquence de précession n'est pas la même dans les différentes parties de l'échantillon. Les aimantations dans les différentes parties se déphasent de plus en plus au cours du temps
- L'amortissement de l'aimantation transversale est décrit par la relaxation transversale apparente, et caractérisé par le temps T_2^*

•
$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \gamma \Delta B_0$$
 et donc $T_2^* < T_2$



Un spectromètre très très simplifié



- L'aimantation Mest mise hors équilibre par l'action de la partie magnétique variable B₁(t) d'une onde électromagnétique créée par une bobine (antenne en IRM) qui sert aussi à la détection du signal.
- La bobine peut servir à l'excitation de l'échantillon et à la réception de la tension électrique induite par la précession de M.

Champ magnétique excitateur $\overrightarrow{B_1}(t)$

- Dans l'axe de la bobine/antenne, axe Ox du « référentiel du laboratoire ».
- $B_1(t) = 2B_1^{\max} \cdot \cos(\omega^{\text{ref}}t + \phi)$
- B_1^{max} définit l'intensité du champ excitateur : $\Omega_1 = \gamma B_1^{\text{max}}$
- Ordre de grandeur de $\Omega_1/2\pi$: quelques dizaines de kHz. Fréquence de **nutation**.
- $\omega^{\text{ref}}/2\pi = \nu^{\text{ref}}$ est la fréquence du champ excitateur et doit être aussi proche que possible des fréquences de résonance des noyaux à exciter, ≈ 0 à 1200 MHz. Le champ excitateur est qualifié de champ de radio-fréquence ou champ « RF ».
- v^{ref} définit la fréquence du « référentiel tournant » OXYZ dans lequel l'analyse de l'action du champ RF sur l'aimantation est simplifiée.
- ϕ est la phase de l'impulsion, relative à la définition d'un instant t = 0.
- L'action du champ $\overrightarrow{B_1}$ est simplifiée si elle est observée dans le **référentiel tournant**

Référentiel tournant

- Oxyz est le référentiel lié au laboratoire, dit « référentiel fixe »
- Le référentiel OXYZ « tournant » a son axe OZ confondu avec l'axe OZ
- Le référentiel OXYZ tourne autour de l'axe Oz dans le sens de la précession de Larmor et à la fréquence de référence (« master clock ») v^{ref}



- La précession de Larmor observée dans 0xyz à la pulsation ω_0 est observée dans 0XYZ à la pulsation $\Omega_0 = \omega_0 \omega^{\text{ref}}$ appelée « offset »
- Si $\Omega_0 = 0$, les noyaux sont dits « en résonance », condition de travail usuelle en IRM

Excitation « en résonance »

- L'aimantation tourne autour d'un axe horizontal du référentiel tournant à la pulsation Ω_1
- Exemple : avec $\Omega_1/2\pi = 25$ kHz, un tour est effectué en 40 µs et ¼ de tour est effectué en 10 µs. Cela convertit l'aimantation longitudinale initiale en aimantation purement transversale. En arrêtant le champ RF après 10 µs on réalise une excitation par une impulsion de champ RF
- La phase ϕ de l'impulsion détermine l'angle ϕ entre l'axe de rotation du plan OXY et l'axe OX. Ici, $\phi = 0$



Excitation « un peu hors-résonance »

- Pour un noyau « hors-résonance » $\Omega_0 \neq 0$.
- Dans le cas général, \vec{M} subit une rotation définie le vecteur de rotation $\Omega^{eff} = \Omega_1(\cos \phi \vec{i'} + \sin \phi \vec{j'}) + \Omega_0 \vec{k'}$ où $\vec{i'}, \vec{j'}$ et $\vec{k'}$ sont les vecteurs unitaires du référentiel tournant. lci, $\phi = 0$
- La rotation de \vec{M} <u>s'effectue</u> dans la direction et le sens défini par Ω^{eff} et à la pulsation $\|\Omega^{\text{eff}}\|$



• Cas où $|\Omega_0| < \Omega_1$

Excitation « très hors-résonance »

- Cas où $|\Omega_0| > \Omega_1$
- L'aimantation reste au voisinage de l'axe OZ (effet d'offset important)
- Le champ RF ne produit que très peu d'aimantation transversale détectable
- La valeur de $\Omega_1/2\pi$ définit la sélectivité (limite entre production et nonproduction d'aimantation transversale) de l'impulsion RF



Précession, nutation et relaxation

- La relaxation est généralement négligeable pendant les impulsions brèves (quelques μs)
- Des impulsions sélectives de quelques ms sont utiles à la fois en IRM (sélection de tranche) et en RMN (sélection de résonances) et la relaxation peut y intervenir
- L'évolution de l'aimantation dans le cas général (hors couplages…) est donnée par les équations de Bloch (F. Bloch, prix Nobel de physique en 1952). Ici, $\phi = 0$

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}M_x}{\mathrm{d}t} &= M_y\Omega_0 - \frac{1}{T_2}M_x \\ \frac{\mathrm{d}M_y}{\mathrm{d}t} &= M_z\Omega_1 - M_x\Omega_0 - \frac{1}{T_2}M_y \\ \frac{\mathrm{d}M_z}{\mathrm{d}t} &= -M_y\Omega_1 - \frac{1}{T_1}(M_z - M_z^{\mathrm{eq}}) \end{aligned}$$

Sélectivité, impulsion « rectangulaire » (on/off)

• Pour une impulsion RF d'excitation de durée τ et d'angle de nutation en résonance de 90° : $\Omega_1 \tau = \pi/2$



Aimantation transversale

Impulsions modulées en amplitude/phase

 Les profils de sélectivités des impulsions RF pour l'IRM et la RMN peuvent être choisis en modulant l'intensité et/ou la phase de l'impulsion au cours de son émission



Signal et bruit

Signal

- Le « signal » de RMN/IRM a pour origine la force électromotrice induite dans la bobine/antenne réceptrice placée au voisinage de l'échantillon/patient par la précession de l'aimantation macroscopique
- Ainsi : $e(t) \propto \frac{dM_x}{dt}$
- Avec $M_x(t) = M_x(t=0)$. $\cos \omega_0 t \cdot e^{-\frac{t}{T_2^*}}$ et $M_x(t=0) = M_z^{eq}$ $e(t) \propto N \frac{\gamma^3 B_0^2}{T}$



FID : Free Induction Decay

- Le facteur de proportionnalité inclut de nombreux paramètres dont celui qui décrit comment l'échantillon/patient est couplé magnétiquement à la bobine/antenne, et dépend des caractéristiques du circuit électronique de réception du signal
- Cette relation suppose que la polarisation est celle obtenue par la loi de Boltzmann. Le signal détecté peut être amplifié par hyperpolarisation

Signal

- Le signal (FID) est produit dans la sonde ou l'antenne
- L'échantillon est placée dans la bobine (RMN) ou antenne (IRM) caractérisée par
 - Un inductance L
 - Une résistance r
 - La tension induite $\rm V_{\rm NMR}$
- La tension induite est « amplifiée » par le circuit résonateur électrique constitué par L et C_T. Sa fréquence de résonance doit être proche de V_{NMR}
- La résonance magnétique est détectée au moyen d'une résonance électrique
- C_T est le condensateur d'accord de la sonde « **tuning** » (ajustement de la fréquence de résonance)
- Le signal est acheminé par une ligne coaxiale caractérisée par son impédance (résistance généralisée aux courants alternatifs)
- L'impédance du circuit oscillant doit être égale à celle de la ligne de transport (fixe) et est ajustée avec C_M
- C_M est le condensateur d'accord de la sonde « **matching** » (ajustement de l'impédance)
- Le signal détecté est une tension électrique, grandeur analogique e(t)

Rapport Signal sur Bruit

- L'enregistrement du signal de RMN/IRM contient la superposition du signal issu de l'échantillon/patient et d'un signal aléatoire, le « bruit » qui provient de toutes les étapes d'enregistrement et de traitement du signal.
- bruit(t) $\propto \gamma^{\frac{1}{2}} B_0^{\frac{1}{2}}$
- Le bruit dépend aussi de la température du matériau qui constitue la bobine réceptrice. Réduire cette température réduit le bruit.
- Sondes cryogéniques signal/bruit $\propto N \frac{\gamma^{\frac{5}{2}}B_0^{\frac{3}{2}}}{T}$ si la polarisation est celle issue de la loi de Boltzmann.
- Augmentez B_0 !!!

Rapport Signal sur Bruit

- L'enregistrement du signal de RMN/IRM contient la superposition du signal issu de l'échantillon/patient et d'un signal aléatoire, le « bruit » qui provient de toutes les étapes d'enregistrement et de traitement du signal.
- bruit(t) $\propto \gamma^{\frac{1}{2}} B_0^{\frac{1}{2}}$
- Le bruit dépend aussi de la température du matériau qui constitue la bobine réceptrice. Réduire cette température réduit le bruit.
- Sondes cryogéniques
- signal/bruit $\propto N \frac{\gamma^{\frac{5}{2}} B_0^{\frac{3}{2}}}{T}$ si la polarisation est celle issue de la loi de Boltzmann.
- Les aimants sont de plus en plus gros...



Un spectromètre très simplifié

- Après amplification, le signal est démodulé.
- La démodulation est équivalente à un changement de fréquence
- La fréquence v^{ref} est soustraite aux fréquences présentes dans le signal
- La tension de fréquence v^{ref} est aussi disponible avec un déphasage de 90°
- La double démodulation, « en quadrature » mesure les composantes de l'aimantation transversale dans le référentiel tournant sur les axes OX et OY: M_X et M_Y.



Un spectromètre très simplifié

- $s_X(t)$ et $s_Y(t)$, les mesures de $M_X(t)$ et $M_Y(t)$ sont des tensions électriques, analogiques.
- Pour en extraire l'information du signal il faut numériser s_X(t) et s_Y(t). Pour les numériser il faut les échantillonner.





Signal complexe élémentaire (une seule résonance)

- Signal émis par
 - Un seul type de noyau
 - en l'absence de couplage scalaire visible
 - En RMN du ¹H, par exemple : H₂O, ¹²CHCl₃
- Les valeurs de s_X et de s_Y sont identifiées à un facteur multiplicatif près à celles, M_X et M_Y , de l'aimantation transversale dans le référentiel tournant
- Dans le référentiel tournant, la précession de l'aimantation s'effectue à la pulsation $\Omega_0=\omega_0-\omega^{\rm ref}$
- À t = 0 l'aimantation fait un angle ϕ_0 avec l'axe OX
- À l'instant t l'aimantation fait un angle $\Omega_0 t + \phi_0$ avec l'axe OX
- La relaxation transversale apparente multiplie le signal par un facteur de décroissance $\exp(-\lambda_0 t)$ avec $\lambda_0 = 1/T_2^*$. λ_0 est la vitesse de relaxation apparente.
- $s_X(t) = c_0 \exp(-\lambda_0 t) \cos(\Omega_0 t + \phi_0)$ et $s_Y(t) = c_0 \exp(-\lambda_0 t) \sin(\Omega_0 t + \phi_0)$ avec $c_0 \in \mathbb{R}$
- Signal complexe élémentaire $s_0(t) = s_X(t) + is_Y(t)$ $i^2 = -1 \exp(i\theta) = \cos(\theta) + i\sin(\theta)$

• $s_0(t) = c_0 \exp(i\phi_0) \cdot \exp(i(\Omega_0 + i\lambda_0)t)$. L'amplitude complexe du signal est $a_0 = c_0 \exp(i\phi_0)$ avec $a_0 \in \mathbb{C}$. L'amortissement par relaxation est équivalent à une fréquence complexe $i\lambda_0$.

Signal composite

- Signal émis par un échantillon réel, somme discrète de M signaux élémentaires
- $s(t) = \sum_{k=0}^{M-1} a_k \exp((i\Omega_k \lambda_k)t)$
- C'est la somme d'un nombre fini de signaux analogiques élémentaires
- L'utilisateur de ce signal est intéressé par ses paramètres, à savoir M et les a_k, Ω_k et λ_k. Une telle analyse du signal est du ressort de la technique de « prédiction linéaire » ou de la « full inverse Laplace transformation ».
- Modélisation continue : $s(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\Omega) \exp(i\Omega t) d\Omega$
- $S(\Omega)$ est le spectre (de Fourier) du signal. Cette fonction donne la répartition des amplitudes de signaux élémentaires sinusoïdaux non amortis, les $\exp(i\Omega t)$, en fonction de la fréquence Ω .

Transformation de Fourier d'un signal analogique

- Modélisation continue : $s(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\Omega) \exp(i\Omega t) d\Omega = TF^{-1}(S(\Omega))$
- Transformation de Fourier : $S(\Omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} s(t) \exp(-i\Omega t) dt = TF(s(t))$
- Le spectre $S(\Omega)$ est la **transformée de Fourier** du signal s(t).
- Le signal s(t) est la **transformée de Fourier inverse** du spectre $S(\Omega)$.
- Ce formalisme est inadapté aux signaux numériques échantillonnés.
- Dans la pratique il faut recourir à la TF « discrète ».

TF d'un signal élémentaire élémentaire causal

- Signal $s_{00}(t) = c_0 \exp(i\phi_0) \exp((i\Omega_0 \lambda_0)t)$ avec $c_0 = 1$ et $\phi_0 = 0$
- Signal causal : s(t < 0) = 0



• $S(\Omega) = \mathcal{A}(\Omega) + i\mathcal{D}(\Omega)$, fonctions de Lorentz (ou lorentziennes) en « Absoption » et en « Dispersion ».

•
$$\mathcal{A}(\Omega) = \frac{1/\lambda_0}{1 + \left(\frac{\Omega - \Omega_0}{\lambda_0}\right)^2}$$
 et $\mathcal{D}(\Omega) = -\frac{\Omega - \Omega_0}{1 + \left(\frac{\Omega - \Omega_0}{\lambda_0}\right)^2}$
• $\mathcal{A}(\Omega)$ est « symétrique » et $\mathcal{D}(\Omega)$ est « antisymétrique » Ω_0

Programme de phases

Phase d'une impulsion

- La phase d'une impulsion est l'angle entre l'axe OX du référentiel tournant et l'axe de rotation de l'aimantation.
- Dans la pratique changer la phase d'une impulsion revient à décaler le signal fourni par l'oscillateur principal (master clock, fréquence v^{ref})



• Illustration d'un changement de phase « instantané »





Phase d'une impulsion, nutation de 90°

- Les séquences utilisent en très grande majorité des impulsions de phase 0°, 90°, 180°, 270° (0, $\pi/2$, π , $3\pi/2$)
- Ces phases sont aussi notées x, y, −x (ou x̄), −y (ou ȳ) ou encore 0, 1, 2, 3
- Une impulsion d'angle de nutation 90° transforme l'aimantation longitudinale initiale (d'équilibre) en aimantation transversale quelque soit sa phase







- Après une impulsion $\pi/2_x$ ($\phi = 0$) l'aimantation est aligné sur l'axe « -0Y »
- A l'instant t = 0 de l'acquisition du signal pour la séquence impulsion-détection, l'aimantation fait un angle $\phi_0 = -\pi/2$ avec l'axe 0X

Impulsions $\pi/2_v$ et $\pi/2_{\phi}$



- Après une impulsion $\pi/2_y$ ($\phi = \pi/2$) l'aimantation est aligné sur l'axe OX.
- A l'instant t = 0 de l'acquisition du signal pour la séquence impulsion-détection, l'aimantation fait un angle $\phi_0 = 0$ avec l'axe OX
- D'une manière générale $\phi_0 = \phi \pi/2$
- Augmenter ϕ de $\Delta\phi$ augmente aussi ϕ_0 de $\Delta\phi$

• La séquence d'écho de spin intervient dans la majorité des séquences de spectroscopie de RMN et d'imagerie IRM



- Elle est utilisée pour mesurer les temps de relaxation T_2 et pour l'obtention d'un contraste T_2 en IRM.
- L'écho de spin appliqué aux systèmes couplés permet de sélectionner les interactions (précession, couplage scalaire) qui agissent pendant le temps 2τ



• Séquence où les deux impulsions ont des phases différentes de $\pi/2$



- Le résultat est indépendant de la valeur de Ω_0 et est (en l'absence de diffusion translationnelle) insensible aux inhomogénéités du champ magnétique statique $\overline{B_0}$. L'impulsion π centrale est dite « de **refocalisation** » car elle s'exerce sur de l'aimantation transversale.
- L'intensité de l'aimantation transversale est multipliée par $\exp(-2\tau/T_2)$ et non par $\exp(-2\tau/T_2^*)$ s'il n'y avait pas l'impulsion π



• Séquence où les deux impulsions ont des phases identiques



• L'aimantation transversale finale est maintenant en direction opposée à l'aimantation initiale.

Opérateur densité

Opérateur densité

 Exemple : Système à un spin I = ½ dans un monde parfait. Description dans le référentiel tournant. Séquence Impulsion-Détection.



- L'état d'un système de spins σ est représenté comme une combinaison linéaire des opérateurs de base cartésiens E/2, I_x, I_y, I_z représentés comme les matrices de Pauli dans la base des états α et β.
- Dans le cas général $\sigma = aE/2 + bI_x + cI_y + dI_z$ avec a,b,c,d des coefficients réels
- Les opérateurs n'opèrent sur rien. Ils évoluent à partir d'une valeur initiale et donnent accès à l'aimantation mesurable.
- Etat initial, équilibre thermodynamique $\sigma_0 = E/2 + \frac{\Delta N}{N}I_z$ où N est le nombre de noyaux de l'échantillon et ΔN la différence des populations des noyaux dans les états α et β
- Les transformations appliquées à σ_0 sont linéaires. E/2 est invariant et le facteur $\Delta N/N$ sera toujours présent dans l'expression de σ . Pour simplifier : $\sigma_0 = I_z$

Mesure du signal

- Mesure de l'aimantation et du signal de RMN dans le référentiel tournant :
- Si $\sigma = a_x I_x + a_y I_y + a_z I_z$ alors $M_x = a_x$, $M_y = a_y$ et $M_z = a_z$
- Mesure du signal : $s_x = a_x$ et $s_y = a_y$
- Signal complexe : $s(t) = a_x + ia_y$ obtenu par détection en quadrature



Opérateur hamiltonien

- Un système évolue sous l'action d'un opérateur Hamiltonien ${\mathcal H}$
- *H* est l'équivalent en mécanique quantique de l'expression de l'énergie *E* pour système physique classique
- *H* est exprimé en « unités *ħ* » et sera considéré indépendant de *t* (constant) par intervalles
- *H* est une somme de termes de la forme ΩA où Ω est l'énergie du système exprimé comme une pulsation et A un opérateur de base.
- L'action d'un terme ΩA de \mathcal{H} , constant, sur l'état σ_0 pendant le temps t dépend du produit Ωt et de la **relation de commutation** qui existe entre les opérateurs A et σ_0
- Cette action est symbolisée par $\sigma_0 \xrightarrow{\mathcal{H},t} \sigma_1(t)$ ou par $\sigma_0 \xrightarrow{\Omega t.A} \sigma_1(t)$

$$\{A, B\} = \frac{1}{i}(AB - BA)$$
$$\{A, A\} = 0$$
$$\{A, B\} = -\{B, A\}$$
$$\{I_x, I_y\} = I_z$$
$$\{I_y, I_z\} = I_x$$
$$\{I_z, I_x\} = I_y$$

Relations de commutation

Évolution des états

- Exemple : Une impulsion dure d'angle de nutation θ , de phase $\pi/2$ et durée τ est associée à l'opérateur hamiltonien $\mathcal{H} = \Omega_1 I_y$ tel que $\Omega_1 \tau = \theta$
- L'action de cette impulsion est notée $\xrightarrow{\theta.I_y}$
- L'état initial $\sigma_0 = I_z$ ne commute pas avec l'hamiltonien $\Omega_1 I_y$. L'état du système change.
- Si $\{A, B\} = 0$ alors $B \xrightarrow{\Omega t.A} B$
- Si $\{A, B\} = C \ (\neq 0)$ et $\{A, C\} = -B$ alors $B \xrightarrow{\Omega t \cdot A} \cos(\Omega t) B + \sin(\Omega t) C$
- Avant l'impulsion : $\sigma_0 = I_Z$
- Pendant l'impulsion : $\sigma_0 \xrightarrow{\Omega_1 \tau . I_y} \sigma_1$
- Après l'impulsion : $\sigma_1 = \cos(\Omega_1 \tau) I_z + \sin(\Omega_1 \tau) \{I_y, I_z\} = \cos \theta I_z + \sin \theta I_x$
- Pendant la détection $\mathcal{H} = \Omega_0 I_z : \sigma_1 \xrightarrow{\Omega_0 t \cdot I_z} \sigma(t)$
- A l'instant $t : \sigma(t) = \cos \theta I_z + \sin \theta [\cos(\Omega_0 t)I_x + \sin(\Omega_0 t)\{I_z, I_x\}]$
- Soit $\sigma(t) = \cos \theta I_z + \sin \theta \cos(\Omega_0 t) I_x + \sin \theta \sin(\Omega_0 t) I_y$ à l'instant t de la détection du signal

 $\{A, B\} = \frac{1}{i} (AB - BA)$ $\{A, A\} = 0$ $\{A, B\} = -\{B, A\}$ $\{I_x, I_y\} = I_z$ $\{I_y, I_z\} = I_x$ $\{I_z, I_x\} = I_y$

Opérateur densité, mesure du signal

• Exemple : $\sigma(t) = \cos \theta I_z + \sin \theta \cos(\Omega_0 t) I_x + \sin \theta \sin(\Omega_0 t) I_y$

 $\vec{M} \begin{vmatrix} \sin\theta\cos(\Omega_0 t) \\ \sin\theta\sin(\Omega_0 t) \\ \cos\theta \end{vmatrix}$

- Ce résultat est celui qui serait obtenu à partir des rotations de \vec{M} dans l'espace physique 3D : rotation d'angle θ autour de l'axe OY suivi d'une rotation d'angle $\Omega_0 t$ autour de l'axe OZ, à partir de la position d'équilibre initiale
- Alors $s(t) = \sin \theta \cos(\Omega_0 t) + i \sin \theta \sin(\Omega_0 t) = \frac{\sin \theta \exp(i\Omega_0 t)}{\sin \theta \exp(i\Omega_0 t)}$
- Introduction artificielle de la relaxation transversale apparente
- $s(t) = \sin \theta . \exp(i\Omega_0 t) . \exp(-t/T_2^*)$

Cohérences, populations

- $I_x \xrightarrow{\Omega_I t.I_z} \cos(\Omega_I t) I_x + \sin(\Omega_I t) I_y$ et $I_y \xrightarrow{\Omega_I t.I_z} \cos(\Omega_I t) I_y \sin(\Omega_I t) I_x$
- Avec $I_{+} = I_{x} + iI_{y}$ et $I_{-} = I_{x} iI_{y}$ ou $I_{x} = \frac{I_{+} + I_{-}}{2}$ et $I_{y} = \frac{I_{+} I_{-}}{2i}$

•
$$I_+ \xrightarrow{\Omega_I t.I_Z} \exp(-i\Omega_I t)I_+ \text{ et } I_- \xrightarrow{\Omega_I t.I_Z} \exp(+i\Omega_I t)I_-$$

- Les états I₊ et I₋ évoluent sous l'action de l'opérateur d'évolution libre vers des multiples d'eux-mêmes. Ce sont des états propres de cet opérateur.
- Avec $\Omega_I t = \phi$, $I_+ \xrightarrow{\phi_{I_z}} \exp(-i\phi)I_+$ et $I_- \xrightarrow{\phi_{I_z}} \exp(+i\phi)I_-$
- Cela est lié aux relations de commutation : $\{I_z, I_+\} = -iI_+$ et $\{I_z, I_-\} = +iI_-$
- Les états *I*₊ et *I*₋ sont appelées cohérences du système de spin

• $I_z \xrightarrow{\phi_{I_z}} I_z$. L'état I_z est lié aux populations des états du système.

Merci de votre attention !



https://github.com/nuzillard/Livre_RMN/blob/main/livre.pdf

Spin dynamics : basics of nuclear magnetic resonance / Malcolm H. Levitt. ISBN 978-0-470-51117-6