École Polytechnique Fédérale de Lausanne

SECTION DE PHYSIQUE

Travaux Pratiques III

Résonance Magnétique Nucléaire

“Théorie et Manuel Pratique”

Responsable: Prof. Arnaud Comment

Assistants: Andrea Capozzi

Dr. Najat Salameh

Année académique 2013 – 2014
# Table des matières

1 Principes de base en résonance magnétique nucléaire (RMN) ........................................ 1
   1.1 Approche semi - classique .................................................................................. 3
      1.1.1 Spin isolé dans un champ magnétique ......................................................... 3
      1.1.2 Aimantation d’un système de spin ................................................................. 7
      1.1.3 Equations de *Bloch* .................................................................................. 10
   1.2 Signal *RMN* et séquence de mesure .................................................................... 14
      1.2.1 Signal *RMN* ............................................................................................... 14
      1.2.2 Mesure du temps de relaxation $T_2$ et écho de spin ....................................... 16
      1.2.3 Mesure du temps de relaxation $T_1$ ............................................................... 18

2 Instrumentation ......................................................................................................... 21
   2.1 Spectromètre *RMN* ............................................................................................ 21
      2.1.1 Spectromètre *RMN* standard ......................................................................... 21
           2.1.1.1 Bobine (*Probe*) et optimisation du spectromètre ................................... 23
      2.2 Sources de champ magnétique ............................................................................ 24

3 Expériences RMN I et RMN II .................................................................................... 27
   3.1 *Instruments* ........................................................................................................ 27
   3.2 Software ................................................................................................................ 29
      3.2.1 Pour commencer ............................................................................................... 29
      3.2.2 1ère séance : préparation des échantillons et calibration du pulse .................... 30
           3.2.2.1 Préparation des échantillons ....................................................................... 30
           3.2.2.2 Calibration du pulse ............................................................................... 30
      3.2.3 2ème séance : temps de relaxation $T_1$ ............................................................ 31
3.2.4 3ème séance : temps de relaxation $T_2$ .............................................. 31
3.2.5 4ème séance : imagerie ................................................................. 31

A Notions d’IRM ......................................................... 37

<table>
<thead>
<tr>
<th>Section</th>
<th>Page</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>A.1 Construction de l’image</td>
<td>38</td>
</tr>
<tr>
<td>A.2 Contraste</td>
<td>40</td>
</tr>
<tr>
<td>A.3 Agents de contraste</td>
<td>40</td>
</tr>
<tr>
<td>A.4 Méthode de back - projection</td>
<td>41</td>
</tr>
</tbody>
</table>
Chapitre 1

Principes de base en résonance magnétique nucléaire (RMN)

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique extrêmement puissante qui permet d’obtenir des informations détaillées sur la structure et les propriétés physico-chimiques qui caractérisent un système. Pour pouvoir effectuer des expériences de RMN, un champ magnétique statique principal, $\vec{H}_0$, et un champ magnétique oscillant dans le domaine des radiofréquences (ou rf), $\vec{H}_1$, sont nécessaires. Le champ oscillant est généré par une bobine à l’intérieur de laquelle est placé l’échantillon (voir figure 1.1). En fonction du noyau qui le constitue et de la valeur du champ magnétique statique, l’échantillon absorbe et réémet de l’énergie, de manière particulièrement efficace à une fréquence bien particulière, dite de résonance. L’analyse d’un tel processus permet de remonter aux propriétés de l’échantillon. Le phénomène de RMN a été découvert de façon indépendante par Bloch et Purcell en 1942 et leur a valu le premier prix Nobel en 1952.

Le phénomène de RMN se base sur la propriété de la plupart des noyaux atomiques, à savoir de posséder un moment angulaire intrinsèque, $\vec{I}$, appelé spin nucléaire, résultat du couplage entre les moments angulaires des neutrons et des protons constituant le noyau. Du point de vue de la mécanique quantique, chaque noyau est associé à un nombre quantique de spin $I$ et un nombre quantique magnétique $m_I$ pouvant prendre les valeurs $+I$ et $-I : m_I = -I, -I + 1, ..., I - 1, I$. Il est possible de connaître simultanément le module du spin nucléaire, ainsi que la valeur de l’une de ses composantes (usuellement la projection le
FIGURE 1.1 – Représentation schématique d’une expérience de RMN [1].

long de l’axe z dans le système de référence)\(^1\) :

\[
\begin{align*}
\left| \vec{l} \right|^2 &= \hbar^2 I (I + 1) \\
I_z &= \hbar m_I
\end{align*}
\] (1.1) (1.2)

A tout noyau doté de spin est associé un moment magnétique nucléaire selon la formule suivante \(^2\) :

\[\vec{\mu}_I = \gamma_I \vec{l}\] (1.3)

Le module du moment magnétique nucléaire résultant est donc :

\[
|\vec{\mu}_I| = \gamma_I \hbar \sqrt{I (I + 1)} = g_n M_n \sqrt{I (I + 1)}
\] (1.4)

avec \(\gamma_I\) et \(g_n\), deux caractéristiques du noyau - respectivement le rapport gyromagnétique et le facteur de Landé - alors que \(M_n = \mu_B / 1836.15 = e\hbar / 2M_pc\) est le magnéton nucléaire\(^3\).

La technique de RMN peut être décrite soit selon une approche semi-classique, soit quantique. Pour faciliter la lecture, nous présenterons uniquement la description semi-classique qui traite les grandeurs en jeu en tant que quantités vectorielles.

\(^1\) Comme on peut le voir, la composante le long de \(z\) est quantifiée et peut prendre seulement certaines valeurs. \(\hbar = 1.05457 \times 10^{-27}\text{erg} \cdot \text{s}\) est la constante de Planck \(\hbar\) divisée par \(2\pi\).

\(^2\) \(\mu_B = 0.92 \times 10^{-20}\text{erg/Gauss}\) est le magnéton de Bohr ; \(e = 1.602 \times 10^{-19}\text{C}\) est la charge élémentaire de l’électron ; \(c = 2.99 \times 10^{10}\text{cm/s}\) est la vitesse de la lumière dans le vide ; \(M_p = 1.67 \times 10^{-24}\text{g}\) est la masse du proton.

\(^3\) Par exemple pour le noyau d’hydrogène \(\text{^1H}\) : \(\mu_I = 2.796 M_n\), \(g_n = 5.59\), \(\gamma_I / 2\pi = 42.576\text{MHz/T}\).
1.1 Approche semi - classique

1.1.1 Spin isolé dans un champ magnétique

Considérons une région avec un champ magnétique statique $\vec{H}_0 = H_0 \hat{z}$ orienté dans la direction de $\hat{z}$ du système de référence ($\Sigma_{lab}$), et introduisons un spin nucléaire isolé, $\vec{I}$, qui forme un angle $\theta$ avec $\hat{z}$. A ce spin est associé un moment magnétique selon la formule (1.3). Le spin est soumis au moment de force :

$$\vec{N} = \vec{\mu}_I \wedge \vec{H}_0$$  \hspace{1cm} (1.5)

qui tend à l’aligner selon $\hat{z}$. Par conservation du moment angulaire, le spin effectue un mouvement de précession autour de $\vec{H}_0$ avec un angle $\theta$. Le deuxième membre de l’équation (1.5) correspond à l’équation du mouvement d’un spin nucléaire placé dans un champ magnétique statique. En tenant compte de l’équation (1.3), elle peut être écrite en fonction du moment magnétique qui lui est associé [3] :

$$\frac{d\vec{\mu}_I}{dt} = \gamma_I \vec{\mu}_I \wedge \vec{H}_0$$  \hspace{1cm} (1.6)

En projetant (1.6) sur les axes cartésiens de $\Sigma_{lab}$, on obtient les équations du mouvement pour chaque composante de $\vec{\mu}_I$ :

$$\frac{d(\mu_I)_x}{dt} = \gamma_I H_0 (\mu_I)_y$$ \hspace{1cm} (1.7)

$$\frac{d(\mu_I)_y}{dt} = -\gamma_I H_0 (\mu_I)_x$$ \hspace{1cm} (1.8)

$$\frac{d(\mu_I)_z}{dt} = 0$$ \hspace{1cm} (1.9)

Les équations (1.7 - 1.9) décrivent le mouvement de précession de $\vec{\mu}_I$ autour de $\vec{H}_0$ à la fréquence $\omega_L = -\gamma_I H_0$ appelée fréquence de Larmor$^4$. Le signe négatif indique que le mouvement a lieu dans le sens horaire$^5$.

Supposons maintenant que nous souhaitons modifier l’angle $\theta$ de précession. Pour cela, il est possible

---

$^4$ Le terme fréquence de Larmor utilisé pour $\omega_L = -\gamma_I H_0$ est une convention : il s'agit en réalité d'une vitesse angulaire (rad/s). La fréquence de précession au sens physique du terme est donnée par $\nu_L = \omega_L / 2\pi$. Dans ce texte, nous utiliserons le terme fréquence pour indiquer les grandeurs physiques $\omega$ et $\nu$, sauf dans certains cas spécifiques.

$^5$ Par convention, le sens positif est le sens trigonométrique, ou encore anti-horaire. Donc, sur la figure 1.3, une rotation dans le sens horaire de $\vec{\mu}_I$ autour de $\vec{H}_0$ se traduit par une valeur négative de $\omega_L$. 
CHAPITRE 1. PRINCIPES DE BASE EN RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE (RMN)

D’appliquer dans le plan $x$ - $y$ de $\Sigma_{lab}$, pendant un intervalle de temps déterminé $\tau$\(^6\), un champ magnétique oscillant $\vec{H}_1$ de manière à faire varier l’orientation de $\vec{\mu}_I$, le faisant précesser autour de la direction du champ lui-même. Un tel champ est appelé champ de radiofréquence (rf) car il est généré par une bobine (placée dans le plan $x - y$) dans laquelle circule un courant alternant à une fréquence typiquement comprise entre 10 kHz et 300 MHz. Ce champ rf peut être vu comme la somme de deux composantes circulairement polarisées, toutes deux d’amplitude $H_1$, qui tournent, respectivement en sens horaire et anti-horaire (voir figure 1.2). Dans une expérience de RMN, on suppose la condition suivante : $H_1 << H_0$. Il en découle que seule la composante qui tourne dans la même direction que $\vec{\mu}_I$ contribue à en modifier l’orientation en sommant son effet sur les différentes périodes de précession du moment magnétique ; en revanche, la composante qui tourne en direction opposée a une contribution nulle sur une période, et son action peut donc être négligée. L’expression analytique d’un champ tournant à la fréquence $\omega_{rf}$ dans le plan $x - y$ devient [3] :

$$\vec{H}_1 = H_1 \left[ \cos (\omega_{rf} t) \hat{x} + \sin (\omega_{rf} t) \hat{y} \right]$$

(1.10)

En présence d’un champ rf, (1.6) devient :

$$\frac{d\vec{\mu}_I}{dt} = \gamma \vec{\mu}_I \wedge \left( \vec{H}_0 + \vec{H}_1 \right)$$

(1.11)

---

6. Dans ce texte, nous faisons référence uniquement à la RMN impulsionnelle ; $\tau$ est typiquement compris entre quelques $\mu$s et quelques ms selon le type de résonateur et d’échantillon.
1.1. APPROCHE SEMI - CLASSIQUE

Figure 1.3 – Précision en sens horaire du moment magnétique $\vec{\mu}_I$ autours du champ statique $\vec{H}_0$ à la fréquence $\omega_L = -\gamma I H_0$ et rotation du champ $\vec{H}_1$ à la fréquence $\omega_{rf}$ [2].

L'action de $\vec{H}_1$ est extrêmement efficace lorsque ce dernier tourne en concert avec le moment magnétique $\vec{\mu}_I$, à savoir lorsque $\omega_{rf} = \omega_L$, mettant en valeur le fait que la composante active de $\vec{H}_1$ est celle qui tourne en sens horaire. Le phénomène est illustré dans la figure 1.3.

Pour remonter analytiquement à la condition de résonance, il est utile d'introduire un nouveau système de référence ($\Sigma_{rot}$), en rotation autour de $\Sigma_{lab}$, de manière solidaire avec le champ $\vec{H}_1$, et avec $\hat{z} = \hat{z}'$.
Par des calculs simples d'algèbre, on peut écrire l'équation du mouvement du moment magnétique dans $\Sigma_{lab}$ en fonction de celle dans $\Sigma_{rot}$ [3] :

$$\frac{d\vec{\mu}_I}{dt} = \left(\frac{d\vec{\mu}_I}{dt}\right)' + \vec{\Omega} \wedge \vec{\mu}_I$$

(1.12)

Le second membre de l'équation (1.12) exprime la vitesse d’entraînement d’un vecteur fixe dans $\Sigma_{rot}$, alors que $\vec{\Omega} = \omega_{rf} \hat{z}$ représente le vecteur vitesse angulaire qui fournit des informations sur l’axe, la direction et la fréquence de rotation de $\Sigma_{rot}$ par rapport à $\Sigma_{lab}$ (voir figure 1.4). En substituant (1.11) dans (1.12), et précisant que dans $\Sigma_{rot}$ le champ $\vec{H}_1$ est fixe dans le plan $x' - y'$, on obtient l’équation du mouvement de $\vec{\mu}_I$ dans le référentiel tournant en fonction d’un champ magnétique efficace $\vec{H}_{eff} = (H_0 + \omega_{rf} / \gamma I) \hat{z}' + H_1 \hat{x}'$

7. Dans le référentiel tournant, les vecteurs et directions sont indiqués par un exposant, comme par exemple $\hat{a}'$.

8. Supposant que $\vec{H}_1$ soit aligné le long de $x'$. 
CHAPITRE 1. PRINCIPES DE BASE EN RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE (RMN)

Figure 1.4 – Schéma illustratif du mouvement d’un seul moment magnétique dans un référentiel tournant solidaire à $\vec{H}_1$ [2].

qui prend compte de la non-inertie de $\Sigma_{rot}$ [3] :

$$\left(\frac{d\vec{\mu}_I}{dt}\right)' = \gamma_I \vec{\mu}_I \wedge \vec{H}_{eff} = \vec{\mu}_I \wedge \left[(-\omega_L + \omega_r) \hat{z}' - \omega_1 \hat{x}'\right]$$ (1.13)

où $\omega_1 = -\gamma_I H_1$ représente la fréquence de précession du moment magnétique autour du champ $\vec{H}_1$.

De (1.13) il résulte que, dans le référentiel tournant, si $\omega_r = \omega_L$, le moment magnétique $\vec{\mu}_I$ subit exclusivement le champ $\vec{H}_1$ fixe (il ne précessa pas autour de $\vec{H}_0$). Ainsi, à la condition de résonance, l’action du champ rf est optimale et l’équation (1.13) devient :

$$\left(\frac{d\vec{\mu}_I}{dt}\right)' = \vec{\mu}_I \wedge \gamma_I H_1 \hat{x}' = \vec{\mu}_I \wedge -\omega_1 \hat{x}'$$ (1.14)

De 1.14, on peut voir qu’à résonance, même si $H_1 << H_0$, le champ rf réussit efficacement à faire varier l’angle de précession $\theta$ du moment magnétique le faisant précesser dans le sens horaire, à la fréquence $\omega_1$, autour de l’axe le long duquel il est appliqué.

Un champ $\vec{H}_1$ appliqué par intervalle de temps fini $\tau$ s’appelle impulsion rf. La rotation de $\vec{\mu}_I$ illustrée précédemment est quantifiée comme angle de bascule selon la relation [3] :

$$\Delta \theta = \gamma_I H_1 \tau$$ (1.15)

Les impulsions typiques en NMR sont les impulsions $\pi$ et $\pi/2$ qui déterminent un angle de bascule de $\vec{\mu}_I$ ou, comme on le verra plus tard, de l’aimantation du système égal à 180° et 90°, respectivement 9.

9. Voir le paragraphe 1.2.
1.1.2 Aimantation d’un système de spin

Considérons d’abord un système de \( N \) noyaux \textit{indépendants} les uns des autres, tous de la même espèce, avec un numéro quantique de spin \( I = 1/2 \), et occupant un volume \( V \). Supposons en outre que le système soit en contact thermique avec le \textit{réseau} et puisse échanger de l’énergie avec ce dernier. On définit par aimantation du système le moment magnétique moyen par unité de volume [3] :

\[
\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_I
\]  

(1.16)

où la somme est égale à tous les moments magnétiques contenus dans \( V \). En général, l’aimantation du système est exprimée en fonction de la position et du temps \( \vec{M} = \vec{M}(\vec{r}, t) \).

Un moment magnétique \( \vec{\mu}_I \) immergé dans un champ magnétique statique \( \vec{H}_0 = H_0 \hat{z} \) a une énergie égale à [3] :

\[
U = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{H}_0
\]  

(1.17)

Concernant la quantification du moment angulaire, si on explicite l’expression de \( \vec{\mu}_I \) avec (1.3), l’équation (1.17) peut seulement prendre des valeurs discrètes déterminées par (1.1) :

\[
U = - (\mu_I)_z H_0 = -\gamma_I h m_I H_0
\]  

(1.18)

La conséquence de l’application d’un champ magnétique sur un système de noyaux dotés d’un spin consiste en une levée de dégénérescence, appelée \textit{Effet Zeeman}, des différents niveaux : les noyaux prennent des valeurs d’énergie différentes selon les valeurs de \( m_I \) qui les caractérisent, de telle manière à résoudre la dégénération de spin. Dans notre cas, nous avons \( I = 1/2 \). Le numéro magnétique quantique peut donc prendre seulement deux valeurs \( m_I = \pm 1/2 \). En appliquant un champ magnétique, nous observons la séparation de deux niveaux Zeeman dont les énergies correspondent aux états de \textit{spin - up} et \textit{spin - down},

10. Comme on le verra par la suite, on parle ici de signal \textit{RMN} provenant des noyaux d’hydrogène (\(^1\)H), et donc tout développement se limite ici au cas \( I = 1/2 \). Pour ce type de systèmes, seules deux orientations du spin nucléaire sont possibles le long de \( z \) : \( m_I = \pm 1/2 \). Ainsi, nous ne parlerons pas des effets quadrupolaires des noyaux avec \( I > 1/2 \). Pour plus de détails sur le sujet, se référer à [2].

11. Par \textit{réseau}, on entend tout ce qui entoure le système de spins, soit tous les autres degrés de liberté [2].

12. En l’absence de champ magnétique, les états d’une particule correspondant à différentes valeurs de \( m_I \) possèdent tous la même énergie, et l’on parle alors de niveaux d’énergie dégénérés.
qui valent respectivement :

\[
E_{\uparrow} = E\left( m_I = +\frac{1}{2} \right) = -\frac{\hbar}{2} \gamma_I H_0 \tag{1.19}
\]

\[
E_{\downarrow} = E\left( m_I = -\frac{1}{2} \right) = +\frac{\hbar}{2} \gamma_I H_0 \tag{1.20}
\]

En se référant à la figure 1.5, il est aisé de deviner qu’en absence de champ magnétique, la valeur de l’aimantation le long d’une direction déterminée (dans notre cas le long de \( \hat{z} \)) est nulle puisque, étant à la même énergie, les états \( |\uparrow\rangle \) et \( |\downarrow\rangle \) sont peuplés du même nombre de particules. Dans l’approche classique, nous dirions que, à cause de l’agitation thermique, les différents moments magnétiques sont orientés de façon aléatoire et le résultat de (1.16) est donc nul. En appliquant le champ \( \vec{H}_0 = H_0 \hat{z} \), l’état \( |\uparrow\rangle \) a une énergie inférieure en comparaison avec l’état \( |\downarrow\rangle \). Après avoir atteint la condition d’équilibre thermique, la population des niveaux d’énergie obéit à la distribution de la statistique de Maxwell - Boltzmann : les probabilités qu’un noyau soit dans l’état \( |\uparrow\rangle \) ou l’état \( |\downarrow\rangle \) sont respectivement :

\[
P_{\uparrow} = \frac{\exp \left( -\frac{E_{\uparrow}}{k_B T} \right)}{\exp \left( -\frac{E_{\uparrow}}{k_B T} \right) + \exp \left( -\frac{E_{\downarrow}}{k_B T} \right)} \tag{1.21}
\]

\[
P_{\downarrow} = \frac{\exp \left( -\frac{E_{\downarrow}}{k_B T} \right)}{\exp \left( -\frac{E_{\uparrow}}{k_B T} \right) + \exp \left( -\frac{E_{\downarrow}}{k_B T} \right)} \tag{1.22}
\]

où \( k_B = 1.38 \times 10^{-16} \text{erg/K} \) représente la constante de Boltzmann, le dénominateur de (1.21 - 1.22) la fonction de distribution \( Z \) et \( T \) la température en Kelvin. De (1.21 - 1.22) l’état \( |\uparrow\rangle \) est statistiquement favorisé et donc, en présence de \( \vec{H}_0 \), il sera plus peuplé que l’état \( |\downarrow\rangle \). Il en résulte une aimantation non
nulle dans la direction parallèle au champ statique. 

La valeur de l’aimantation d’équilibre du système le long de l’axe d’application du champ magnétique peut s’exprimer comme [3] :

\[ M_0 = \frac{N}{V} \langle (\mu_I)_z \rangle = \frac{N}{V} \sum_{m_I} P(m_I) \hbar \gamma_I m_I \]  
(1.23)

où \( \langle (\mu_I)_z \rangle \) représente la moyenne quantique de la composante d’un seul moment magnétique le long de \( \hat{z} \) et \( \hbar \gamma_I m_I = g_n M_n m_I = (\mu_I)_z \). Pour le système étudié (paramagnétique idéal\(^{13}\)), on trouve que l’aimantation à l’équilibre vaut \(^{14}\) [1] :

\[ M_0 = \frac{N}{V} \mu_I \tanh \left( \frac{\mu_I H_0}{k_B T} \right) \]  
(1.24)

avec \( \mu_I \) donné par (1.4). Dans les limites du bas champ et/ou de hautes températures (\( \hbar \gamma_I H_0 << k_B T \)), nous retrouvons l’expression classique du paramagnétisme de Curie [1] :

\[ M_0 = \frac{N}{V} \frac{\mu^2_I}{3 k_B T} H_0 = \chi_0 H_0 \]  
(1.25)

où \( \chi_0 \) représente la susceptibilité nucléaire statique du système. La séparation entre les deux niveaux d’énergie vaut \( \Delta E = E_\uparrow - E_\downarrow = \hbar \gamma_I H_0 \) et par conséquent, à moins de se trouver à très basse température proche du zéro absolu, l’aimantation à l’équilibre, le long de \( \hat{z} \) est déterminée par une faible différence entre les deux états. Ainsi, pour \( T = 300 \text{ K} \) et \( H_0 = 1,5 \text{ T} \) nous trouvons :

\[ \frac{N_\uparrow - N_\downarrow}{N_\uparrow + N_\downarrow} = 5 \times 10^{-6} \]  
(1.26)

où \( N_\uparrow = P_\uparrow N \) et \( N_\downarrow = P_\downarrow N \) représentent le nombre de noyaux dans les états \( |\uparrow\rangle \) et \( |\downarrow\rangle \) respectivement.

Pour la composante transversale de l’aimantation (\( M_{xy} = \sqrt{M_x^2 + M_y^2} \)) le problème est différent. En effet, après application du champ \( \vec{H}_0 = H_0 \hat{z} \), chaque moment magnétique, à condition qu’il se trouve dans l’état \( |\uparrow\rangle \) ou l’état \( |\downarrow\rangle \), commence à précesser autour de l’axe \( \hat{z} \) sans aucune cohérence de phase (voir figure 1.6). Dans un tel cas, les contributions des différents \( \vec{\mu}_I \) à \( \vec{M}_{xy} \) s’annulent mutuellement et la valeur moyenne de \( \vec{M}_{xy} \) résultante est nulle (Random Phase Approximation - ou RPA).

Par conséquent, à l’application d’un champ \( \vec{H}_0 = H_0 \hat{z} \) et une fois à l’équilibre, le système possède alors

\(^{13}\) Par paramagnétique idéal, nous parlons d’un système dans lequel le champ magnétique local est égal au seul champ externe appliqué [2].

\(^{14}\) Si \( I > 1/2 \) : \( M_0 = g_N M_N I \left[ \frac{2I+1}{2I} \coth \frac{2I+1}{2} - \frac{1}{2I} \coth \frac{I}{2} \right] \) où l’expression entre parenthèses carrée est la Fonction de Brillouin et \( \xi = \mu_I H_0/k_B T \).
une aimantation mesurable le long de $\hat{z}$ :

$$M_x = 0; \quad M_y = 0; \quad M_z = M_0 \quad (1.27)$$

### 1.1.3 Equations de Bloch

L’objectif principal d’une expérience classique de RMN est l’étude du retour à l’équilibre de l’aimantation après avoir perturbé le système avec une ou plusieurs impulsions rf$^{15}$. L’analyse des caractéristiques de ce processus permet de remonter aux informations fondamentales du système étudié.

Considérons alors un système de $N$ noyaux, tous de la même espèce, immergés dans un champ magnétique statique $\vec{H}_0$, et concentrons nous sur l’évolution temporelle de son aimantation après l’avoir éloignée de sa position à l’équilibre par l’intermédiaire d’une impulsion$^{16}$ du champ rf $\vec{H}_1$ appliqué à l’instant $t = 0$. Si les $N$ noyaux n’étaient impliqués dans aucun type d’interaction, l’équation du mouvement de l’aimantation s’obtiendrait simplement en substituant (1.6) dans (1.16) [3] :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma I \vec{M} \wedge \vec{H}_0 \quad (1.28)$$

---

$^{15}$ Voir le paragraphe 1.2.

$^{16}$ La durée de l’impulsion est considérée comme très courte en comparaison des temps caractéristiques en jeu. Dans ce cas, il est permis de négliger l’évolution du système pendant que $\vec{H}_1$ est allumé.
1.1. APPROCHE SEMI-CLASSIQUE

La projection de (1.28) le long de l’axe \(\hat{z}\) et dans le plan \(x - y\) mènent aux deux équations suivantes :

\[
\begin{align*}
\frac{dM_z}{dt} &= 0; \\
\frac{d\vec{M}_{xy}}{dt} &= \gamma_1 \vec{M}_{xy} \wedge \vec{H}_0
\end{align*}
\]

Pour un système réel, les équations (1.29) sont incomplètes. En effet, les noyaux interagissent autant avec le réseau qu’entre eux, avec pour conséquence l’apparition de deux paramètres de relaxation dans les équations (1.29) : les composantes perpendiculaire et parallèle de \(\vec{M}\) “se relaxent” de manière à tendre vers leurs valeurs d’équilibre données par (1.27), de telle manière à ce que l’énergie magnétique du système

\[
U_M = -\vec{M} \cdot \vec{H}_0 = -M_z H_0
\]

soit minimale. Cependant, ces deux composantes se relaxent de façon différente, étant donné que les interactions physiques en jeu sont elles-même différentes [3].

Concentrons-nous sur la première des équations (1.29). Suite à la perturbation, il est permis de supposer que la présence permanente du champ statique entraîne le retour à l’équilibre de \(M_z\) à une vitesse constante et proportionnelle à la différence \(M_0 - M_z\) :

\[
\frac{dM_z}{dt} = \frac{1}{T_1} (M_0 - M_z)
\]

où \(T_1\) est appelé temps de relaxation spin - réseau et décrit à quelle vitesse \(M_z\) retourne à sa valeur d’équilibre \(M_0\) grâce à l’échange énergétique entre le système de spin et ce qui l’entoure. L’équation (1.30) prend la même forme, que ce soit dans \(\Sigma_{lab}\) ou dans \(\Sigma_{rot}\) et, après intégration, on trouve [3] :

\[
M_z(t) = M_z(0) \exp \left( -\frac{t}{T_1} \right) + M_0 \left( 1 - \exp \left( -\frac{t}{T_1} \right) \right)
\]

En ce qui concerne l’évolution temporelle de la composante \(\vec{M}_{xy}\), il est nécessaire de prendre en compte un effet supplémentaire par rapport au cas précédent. Chaque noyau constituant le système ressent un champ magnétique local qui correspond à la somme du champ statique externe et d’un champ interne généré par les noyaux voisins. En général, la valeur d’un tel champ varie dans le temps et l’espace en raison des fluctuations rapides auxquelles sont soumis les spins nucléaires\(^{17}\); il suit que les moments magnétiques en chaque point du champ principal ne résonnent pas tous à la même fréquence, mais couvrent une certaine distribution centrée autour de \(\omega_L\). Pour cette raison, les composantes transversales des spins, qui constituent \(\vec{M}_{xy}\), tendent à se déphaser réduisant sa valeur à zéro plus rapidement que s’il ne s’agissait uniquement de l’interaction spin - réseau. Ce déphasage est dû à l’interaction spin - spin qui contribue à

\(^{17}\) Pour des champs statiques de l’ordre du Tesla, on parle de variations de l’ordre de \(10^{-3}\) T.
la relaxation de la composante transversale de l’aimantation sans transfert d’énergie au réseau [4]. Dans $\Sigma_{lab}$ l’équation du mouvement de $\vec{M}_{xy}$ devient [3] :

$$\frac{d\vec{M}_{xy}}{dt} = \gamma I \vec{M}_{xy} \wedge \vec{H}_0 - \frac{1}{T_2} \vec{M}_{xy}$$

(1.32) où $T_2$ est appelé temps de relaxation spin - spin (avec typiquement $T_2 < T_1$).

Les équations différentielles (1.30) et (1.32) sont les projections des équations de Bloch le long de la direction du champ statique et du plan perpendiculaire à ce dernier :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma I \vec{M} \wedge \vec{H}_0 + \frac{1}{T_1} (M_0 - M_z) \hat{z} - \frac{1}{T_2} \vec{M}_{xy}$$

(1.33)

L’équation (1.33) est l’extension de l’aimantation macroscopique de (1.6) en prenant compte des phénomènes de relaxation. En projetant (1.33) sur les trois axes de coordonnées et résolvant les équations différentielles, on peut voir, que dans $\Sigma_{lab}$ le système évolue de la façon suivante :

$$M_x (t) = (M_x (0) \cos \omega_L t - M_y (0) \sin \omega_L t) \exp \left( -\frac{t}{T_2} \right)$$

(1.34)

$$M_y (t) = (M_y (0) \cos \omega_L t + M_x (0) \sin \omega_L t) \exp \left( -\frac{t}{T_2} \right)$$

(1.35)

$$M_z (t) = M_z (0) \exp \left( -\frac{t}{T_1} \right) + M_0 \left( 1 - \exp \left( -\frac{t}{T_1} \right) \right)$$

(1.36)

Les équations (1.34 - 1.36) montrent que, quand le système n’est pas à l’équilibre thermique, l’aimantation transversale décroit vers zéro de façon exponentielle, précessant dans le sens horaire autour de $\hat{z}$ à la fréquence de Larmor et avec une amplitude égale à $\gamma I H_0$, alors que l’aimantation longitudinale retourne à sa valeur à l’équilibre, toujours avec un comportement exponentiel mais avec une autre constante de
1.1. APPROCHE SEMI-CLASSIQUE

Figure 1.8 – Observation dans $\Sigma_{rot}$ du retour à l’équilibre de $M_z$ et de $M_{xy}$ du système suite à une impulsion $\frac{\pi}{2}$ à la résonance.

temps. Si nous étudions le système de spins dans $\Sigma_{rot}$ et si nous le perturbons avec une impulsion $\frac{\pi}{2}$ de telle manière à rabattre l’aimantation à l’équilibre dans le plan $x’-y’$ (voir figure 1.7), les équations de Bloch, à la résonance, prennent les formes suivantes pour les composantes $M_z$ et $\tilde{M}_{xy}$ :

\[
M_z(t) = M_0 \left( 1 - \exp \left( -\frac{t}{T_1} \right) \right) \quad (1.37)
\]
\[
M_{xy}(t) = M_0 \exp \left( -\frac{t}{T_2} \right) \quad (1.38)
\]

où pour la composante transverse, étant fixe dans $\Sigma_{rot}$, on ne considérera que le module. L’évolution de $M_z$ et $M_{xy}$ est illustrée dans la figure 1.8.

Tout ce qui a été dit jusqu’à maintenant à propos de l’évolution temporelle de l’aimantation présuppose que le champ $\tilde{H}_0$ soit parfaitement homogène sur tout le volume occupé par l’échantillon. D’un point de vue expérimental, il est tout à fait impossible d’avoir un aimant qui génère un tel champ. La conséquence directe est la décroissance de l’aimantation transverse $\tilde{M}_{xy}$ avec une constante de temps plus courte que celle due à la seule interaction spin-spin. En effet, si l’échantillon est immergé dans un champ non-homogène, les spins en différents points de l’échantillon résonnent à une fréquence légèrement différente soit en raison de la dépendance de la position au champ magnétique local, ou à la valeur de $\tilde{H}_0$. Dans de telles conditions, l’effet de déphasage des composantes transverses des spins est amplifié. Si $T_2'$ représente la contribution au déphasage des spins due aux inhomogénéités de champ, après avoir perturbé le système, l’aimantation transversale $\tilde{M}_{xy}$ va décroître vers zéro avec la constante de temps $T_2^*$ telle que :

\[
\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2'} \quad (1.39)
\]
En utilisant des combinaisons spécifiques d’impulsions, il est possible de calculer les inhomogénéités de champ et mesurer la valeur de $T_2^{18}$.

1.2 Signal RMN et séquence de mesure

Dans une expérience de RMN, la procédure pour mesurer les deux temps caractéristiques de relaxation de l’aimantation est dépendante des instruments expérimentaux$^{19}$. En outre de l’aimant qui génère le champ $\vec{H}_0$, nous avons également besoin d’une bobine (ou résonateur), placée dans le plan $x – y$, qui permet à la fois de produire les impulsions rf, mais aussi de détecter le signal, réponse du système à la perturbation. Dans l’approche qui suit, on suppose que les impulsions émises par la bobine ont une forme carrée et que leur durée $\tau$ est beaucoup plus petite que $T_1$ et $T_2$ de manière à pouvoir négliger la relaxation du système lorsque le champ $\vec{H}_1$ est allumé. A partir de maintenant, les fréquences sont exprimées par leur module (par exemple $\omega_L = \gamma_1 H_0$).

1.2.1 Signal RMN

A chaque fois que l’aimantation est éloignée de sa position d’équilibre le long de $\hat{z}$, il est possible de recueillir un signal RMN. En effet, ce dernier est généré par la composante transverse $\vec{M}_{xy}^{20}$ : comme vu plus haut, dans son mouvement de précession à la fréquence $\omega_L$ autour de $\vec{H}_0$, l’amplitude de $\vec{M}_{xy}$ diminue exponentiellement induisant dans la bobine, en accord avec les lois de Faraday et Lenz, une force électromotrice ($\textit{fem}$) alternée à la fréquence de Larmor. Avec $S(t)$ le signal, on a :

$$S(t) = \textit{fem} = -\frac{d\Phi_M(t)}{dt}$$

où $\Phi_M(t)$ est le flux de champ magnétique. Le signal recueilli de cette manière est appelé FID (Free Induction Decay). Par le principe de réciprocité, il est possible d’exprimer l’équation (1.40) en fonction de l’aimantation de l’échantillon (supposée dépendre de sa localisation spatiale), et du dit champ magnétique

$^{18}$ Voir le paragraphe 1.2.
$^{19}$ Pour une description des appareils, voir le Chapitre 4.
$^{20}$ $M_z$ est parallèle au bobinage du résonateur et fournit alors une contribution nulle au flux du champ magnétique qui la traverse.
1.2. SIGNAL RMN ET SÉQUENCE DE MESURE

Figure 1.9 – Induction de la $f_{em}$ dans la bobine et signal de FID.

La réception\(^{21}\) de la bobine $B_{rec}^\sim (\vec{r})$ [3] :

$$S(t) = f_{em} = -\frac{d}{dt} \int_{\text{sample}} \vec{M}(\vec{r}, t) \cdot B_{rec}^\sim (\vec{r}) d\vec{r}$$ \hspace{1cm} (1.41)

Par certaines conditions, et substituant les équations (1.34 - 1.36), l’équation (1.41) peut être écrite de manière exhaustive. En effet, avec la contribution de $M_z$ nulle, et avec le mouvement de $\vec{M}_{xy}$ décrit en utilisant le formalisme complexe, puis en combinant les équations (1.34 - 1.35), tout en supposant que l’échantillon soit suffisamment petit pour considérer $\vec{B}_{rec}$ et $\vec{M}_{xy}$ homogènes sur tout le volume, on obtient :

$$S(t) \propto -\frac{d}{dt} \left[ V_{\text{sample}} M_{xy} (0) \exp (i (\phi_0 - \omega_L t)) \exp \left( -\frac{t}{T_2^*} \right) \right] $$ \hspace{1cm} (1.42)

où $\phi_0$ et $M_{xy}$ dépendent respectivement de la phase et de la durée de l’impulsion rf, et où $V_{\text{sample}}$ représente le volume de l’échantillon. Après dérivation, et en précisant que généralement $\omega_L \gg 1/T_2^*$, on obtient :

$$S(t) \propto \omega_L V_{\text{sample}} M_{xy} (0) \exp \left( -\frac{t}{T_2^*} \right) \exp \left( i \left( \frac{\pi}{2} + \phi_0 - \omega_L t \right) \right) $$ \hspace{1cm} (1.43)

Ainsi, le signal d’une FID dans $\Sigma_{lab}$ oscille à la fréquence $\omega_L$ et décroit exponentiellement avec la constante de temps $T_2^*$ (voir figure 1.9); ce signal est également proportionnel\(^{22}\) au volume de l’échantillon, au champ $\vec{H}_0$ (via $\omega_L$) et à la valeur de l’aimantation transversale moyenne juste après l’impulsion.

Le signal RMN est en général acquis en quadrature de phase sur deux canaux séparés : le canal

---

21. Le *champ magnétique de réception* de la bobine $\vec{B}_{rec} (\vec{r})$ est le champ magnétique qui serait produit en $\vec{r}$ par la bobine pour chaque unité de courant hypothétique $y$ circulant [3].

22. Le symbole de proportionnalité s’impose car l’intensité du signal recueilli dépend du circuit de mesure.
CHAPITRE 1. PRINCIPES DE BASE EN RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE (RMN)

Figure 1.10 – Courbes d’absorption et de dispersion : en abscisse est reporté le décalage en fréquence Δω et zéro coïncide avec ω₀.

réel (déphasé de 90° par rapport à l’impulsion rf) et le canal imaginaire (en phase avec l’impulsion rf).

La Transformée de Fourier (FT) des deux signaux fournit respectivement les courbes d’absorption et dispersion du système (voir figure 1.10). Le signal est généralement maximisé sur le canal réel, en réglant ad hoc la phase du récepteur de manière à avoir une FID du type :

\[ S_{\text{real}}(t) \propto \omega_L V_{\text{sample}} M_{xy}(0) \exp \left( -\frac{t}{T^*_2} \right) \exp \left( -i\omega_L t \right) \]  

(1.44)

Selon le Théorème de Convolution, la FT de (1.44) a la forme d’une Lorentzienne 23 centrée en ω₀ [4] :

\[ f_{\text{abs}}(\omega) = FT (S_{\text{real}}(t)) \propto T^*_2 \frac{1}{\pi} \frac{1}{1 + T^*_2 (\omega - \omega_L)^2} \]  

(1.45)

L’équation (1.45) représente un autre élément important dans une expérience de RMN. En effet, de (1.45) on peut voir clairement que la largeur à mi-hauteur de la courbe d’absorption est liée au temps de relaxation \(T^*_2\) :

\[ FWHM(\omega) = \frac{2}{T^*_2}; \quad FWHM(\nu) = \frac{1}{\pi T^*_2} \]  

(1.46)

où les deux termes représentent respectivement la largeur à mi-hauteur en rad/s et Hertz.

1.2.2 Mesure du temps de relaxation \(T_2\) et écho de spin

Comme mentionné à la fin du paragraphe 1.1.3, à cause des inhomogénéités de champ, \(\tilde{M}_{xy}\) décroît avec une constante de temps \(T^*_2\). Ainsi, seulement une impulsion \(\pi/2\), qui détermine le signal d’une FID comme

23. Ceci est vrai pour le cas idéal d’échantillons composés d’un seul type de noyau et avec décroissance mono-exponentielle. En pratique, la forme de la courbe d’absorption peut différer de la Lorentzienne et même être asymétrique [4].
1.2. SIGNAL RMN ET SÉQUENCE DE MESURE

Figure 1.11 – Représentation de la séquence SE et illustration schématique de la dynamique de spin.

celui décrit dans (1.44) avec \(M_{xy}(0) = M_0\), n’est pas suffisante pour mesurer le temps de relaxation \(T_2\). Pour récupérer l’effet des inhomogénéités de \(\tilde{H}_0\) et isoler la relaxation de \(\tilde{M}_{xy}\) due seulement à l’interaction spin - spin, on utilise une séquence appelée Spin - Echo (SE). Cette dernière inclut successivement deux impulsions, la première de \(\pi/2\) et la seconde de \(\pi\), séparées par un intervalle de temps \(\tau_{echo}\) appelé temps d’écho. Pour comprendre ce qu’il se passe, on étudie le problème dans \(\Sigma_{rot}\) en se référant à la figure 1.11 et en considérant que l’aimantation soit constituée par seulement deux spins. À l’instant \(t = 0\), on applique une impulsion \(\pi/2\) le long de \(x'\). L’aimantation tourne alors dans le plan \(x' - y'\) et est initialement orientée dans le sens positif de l’axe \(\hat{y}'\). À cause des inhomogénéités de champ, on suppose que les spins 1 et 2 ressentent respectivement un champ statique \(H_0 + \Delta\) et \(H_0 - \Delta\) : les deux spins précessent à une fréquence respectivement plus grande et plus petite que \(\omega_L\). Après un intervalle de temps \(\tau_{echo}\), les deux spins seront déphasés d’un certain angle. À ce stade, en appliquant une impulsion \(\pi\) le long de \(y'\), dite impulsion de refocalisation, les spins sont basculés de 180° autour de cet axe et après un temps supplémentaire \(\tau_{echo}\), ils tournent en phase le long de \(\hat{y}'\) formant alors ce que l’on appelle un écho de spin.\(^{24}\) Durant l’intervalle de temps \(2\tau_{echo}\) l’interaction spin - spin a agi et alors le pic de l’écho se retrouve atténué, respectivement à la valeur initiale \(M_0\), d’une quantité \(\exp\left(-\frac{2\tau_{echo}}{T_2}\right)\) en accord avec l’équation (1.38). En faisant varier \(\tau_{echo}\), on arrive à reconstruire la courbe de relaxation de \(M_{xy}\) due uniquement à l’interaction spin - spin, remontant ainsi à la valeur de \(T_2\). Ceci est vrai si les spins restent figés à leurs positions pendant le temps d’écho. En cas de diffusion à l’intérieur du volume de l’échantillon, les spins subissent des inhomogénéités autres que celles du champ magnétique statique. Ceci entraîne la récupération partielle du déphasage avec

\(^{24}\) Le signal d’écho a la forme de deux FID dos-à-dos.
18 CHAPITRE 1. PRINCIPES DE BASE EN RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE (RMN)

Figure 1.12 – Représentation de la séquence CPMG.

pour conséquence une perte de signal\(^{25}\). Cet effet est particulièrement évident dans les liquides pour des valeurs relativement grandes de \(\tau_{echo}\). En effet, on peut montrer que, en prenant en compte l’effet de diffusion, le comportement de \(M_{xy}\) mesuré avec une séquence SE devient [3] :

\[
M_{xy} = M_0 \exp \left( -\frac{\gamma^2 G^2 D (2\tau_{echo})^3}{3} \right) T_2 \exp \left( -\gamma^2 G^2 D \left( \frac{2\tau_{echo}}{3} \right) \right)
\]  

(1.47)

où \(D\) est le coefficient de diffusion de l’échantillon et \(G\) est un gradient de champ magnétique qui modélise les inhomogénéités. Pour limiter l’effet de la diffusion dans la mesure du \(T_2\), on utilise la séquence Carr - Purcell - Meiboom - Gill (CPMG), laquelle, à la différence de la séquence SE, après une impulsion de refocalisation le long de \(\hat{y}’\) inclut un train de \(n\) impulsions de \(\pi\), toujours le long du même axe, chacun espaçé par \(2\tau_{echo}\). Il en découle que pour \(t = 2\tau_{echo}, 4\tau_{echo}, 6\tau_{echo}, \ldots\) on génère un signal d’écho. Ainsi, sans varier la valeur de \(\tau_{echo}\) on peut reconstruire la relaxation de \(M_{xy}\) en ne lançant qu’une seule séquence (voir la figure 1.12). On peut démontrer que le comportement de \(M_{xy}\) mesuré avec une séquence CPMG s’écrit [3] :

\[
M_{xy} = M_0 \exp \left( -\frac{t}{T_2} \right) \exp \left( -\frac{\gamma^2 G^2 D \left( 2\tau_{echo} \right)^2 t}{12n^2} \right)
\]

(1.48)

où \(t\) représente l’instant auquel on lit le signal. De (1.48) on voit que l’effet de la diffusion peut être supprimé en incrémentant le nombre d’impulsions de refocalisation.

1.2.3 Mesure du temps de relaxation \(T_1\)

Pour mesurer le temps de relaxation spin - réseau la séquence la plus utilisée est celle de Saturation Récupération (SR). Elle a été conçue de manière à mettre en évidence le retour à l’équilibre de \(M_z\) en gardant en tête que le système de mesure n’est sensible qu’aux composantes transversales de l’aimantation.

---

25. La courbe de relaxation de \(M_{xy}\) reconstruite à partir de l’enveloppe des pics obtenus aux différents échos en variant \(\tau_{echo}\) n’est plus exponentielle.
On étudie le problème dans $\Sigma_{\text{rot}}$ et on se reporte à la figure 1.13. À l’instant $t = 0$, on applique une impulsion $\pi/2$ le long de $\hat{x}'$, et donc l’aimantation est rabattue dans le plan perpendiculaire et se trouve le long de $\hat{y}'$. Cette fois, on se concentre sur ce qu’il se passe le long de l’axe $\hat{z}'$. L’interaction spin - réseau intervient immédiatement après et commence à reconstruire la composante longitudinale de l’aimantation. Après un temps $\tau_{\text{rec}}$, $M_z$ prend une valeur égale à $M_0 \left(1 - \exp \left(-\frac{\tau_{\text{rec}}}{T_1}\right)\right)$ comme le prédit l’équation (1.37).

A ce stade, si on applique de nouveau une impulsion $\pi/2$ le long de $\hat{x}'$ (dit axe de lecture) pour mesurer, en utilisant la hauteur initiale de la $FID$ qui est générée, la valeur de $M_z$ durant $\tau_{\text{rec}}$. En faisant varier $\tau_{\text{rec}}$, on peut reconstruire la courbe de relaxation de $M_z$, remontant à la valeur de $T_1$ du système. Il arrive cependant que le $T_2^\star$ soit si court durant le temps mort du spectromètre que l’on perd trop de signal pour effectuer cette évaluation. Dans ces cas, on remplace l’impulsion de lecture par une séquence $SE$ qui a l’avantage d’utiliser un $\tau_{\text{echo}}$ le plus court possible. Souvent, pour être sûr d’arriver à la “repousse” complète de $M_z$, on remplace, à $t = 0$, l’impulsion $\pi/2$, par une série de $N$ impulsions de $\pi/2$. Chacune d’entre elle est séparée de la suivante par un intervalle de temps $\tau_{\text{sat}} \gg T_2^\star$ de manière à ne pas avoir d’aimantation résiduelle dans le plan avant l’application de l’impulsion suivante (voir figure 1.14). Pour finir, il est important de souligner que dans chaque cas, le signal de l’écho est maximisé avec une séquence du type $\pi/2 - \tau_{\text{echo}} - \pi/2$, c’est-à-dire en réduisant de moitié l’impulsion de refocalisation. Une séquence de ce type est dite d’écho solide et s’utilise généralement pour des échantillons non en solution.

26. Le temps mort du spectromètre est le temps nécessaire à ce dernier pour passer de $\text{sender}$ (émission de l’impulsion) à $\text{receiver}$ (réception du signal).
Figure 1.14 – Représentation d’une séquence SR complétée par une séquence SE pour la lecture du signal et de la série initiale d’impulsions $\pi/2$ pour annuler complètement l’aimantation $M_z$. 
Chapitre 2

Instrumentation

2.1 Spectromètre RMN

2.1.1 Spectromètre RMN standard

Dans la figure 2.1 est illustré un schéma simplifié d’un spectromètre standard pour RMN pulsée à Transformée de Fourier. Presque l’ensemble des instruments est géré par un PC (figure 2.1(i)) par l’intermédiaire duquel sont fixés les différents paramètres de l’expérience, comme la fréquence de travail $\omega_{rf}$, le type de séquence et la durée des impulsions $rf$ à envoyer à l’échantillon placé au centre de la bobine, elle-même placée au centre de l’aimant. Dans l’énumération ci-dessous, nous illustrons la fonction des différents éléments du schéma et l’ordre dans lequel ils entrent en jeu pour effectuer une mesure.

- Le Générateur de Fréquence (a) est un circuit oscillant à fréquence fixe avec une précision de l’ordre du Hz et avec phase constante. A partir de la fréquence fondamentale du circuit, et par multiplication et division, on peut obtenir les fréquences de travail souhaitées $\omega_{rf}$.

- Le signal émis par (a) entre dans le Modulateur (b) qui le répartit, avec des amplitudes égales, sur quatre lignes déphasées respectivement de 0°, 90°, 180°, 270° par rapport au signal d’entrée. Chaque ligne est dotée d’un interrupteur géré par le Programmeur d’Impulsions (c).

- Le Programmeur d’Impulsions permet d’envoyer la séquence de mesure choisie : il ferme à chaque fois l’une des quatre lignes pendant un intervalle de temps donné $\tau$ qui coïncide avec la durée d’application de l’impulsion $rf$ qui atteint l’échantillon.

- Le signal ainsi généré a, en sortie de (b), la forme $S(t) \propto \cos(\omega_{rf}t + \psi)$ avec $\psi = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ, 270^\circ$. Ce signal après être passé par un Amplificateur de Puissance (d), entre dans le Duplexeur (e).

- Le Duplexeur est formé par deux éléments principaux : les diodes croisées et le filtre $\lambda/4$ (voir
Figure 2.1 – Schéma simplifié d'un spectromètre pour RMN pulsee à Transformée de Fourier.

Figure 2.2. Il sert à découpler la partie du circuit utilisée pour envoyer l'impulsion d'excitation (émission) de celle qui sert à recueillir le signal de réception (réception). Le duplexeur a deux actions principales ; la première de protéger le Préamplificateur (g) des signaux “haute tension” provenant du pulse d'excitation, la seconde de filtrer uniquement le signal provenant de l'échantillon vers le Préamplificateur (g) pendant la réception (voir figure 2.3).

- En accord avec ce qui a été dit dans le paragraphe 1.2, la réponse de l'échantillon à une impulsion unique est de la forme $R(t) \propto \exp\left(-\frac{t}{T_1^*}\right) \cos(\omega_L t + \alpha)$ avec $\alpha$ comme inconnue et fonction des caractéristiques de l'échantillon et de l'électronique qui sépare la bobine du Pré-amplificateur.

- En sortie de (g), le signal est divisé sur deux lignes $CH_1$ et $CH_2$, et passe respectivement par deux multiplicateurs de signaux $Mixer_1$ et $Mixer_2$.

- $Mixer_1$ et $Mixer_2$ multiplient $R(t)$ par deux signaux de référence, en quadrature entre eux, provenant directement de (a) auquel s’ajoute une phase notée $\beta$ par l’intermédiaire du Dephaser (h). Les deux signaux de référence sont du type $S_{ref}(t) \propto \cos(\omega_{rf} t + \beta + \Delta_i)$ avec $\Delta_i$ égal à 0° et 90°, respectivement pour $i = 1$ et $i = 2$. 
2.1. SPECTROMÈTRE RMN

Figure 2.2 – Schéma du Duplexer. CD 1 : diode croisée 1 ; CD 2 : diode croisée 2 ; Probe : circuit résonant LC.

– Appliquant un filtre passe-bas à la sortie des deux multiplicateurs et supposant que le système se trouve à la résonance \( \omega_L = \omega_{rf} \), les signaux qui entrent dans le Convertisseur AD (i) via CH 1 et CH 2 deviennent alors :

\[
\begin{align*}
CH 1 & \rightarrow \Gamma \exp \left( -\frac{t}{T_2^*} \right) \cos \varphi \\
CH 2 & \rightarrow \Gamma \exp \left( -\frac{t}{T_2^*} \right) \sin \varphi
\end{align*}
\]

où \( \varphi = \alpha - \beta \) et \( \Gamma \) est une constante, fonction de l’électronique du circuit. Les équations (2.1) et (2.2) représentent le signal des canaux réel et imaginaire mentionnés au paragraphe 1.2. En fixant de manière appropriée la valeur de \( \beta \), il devient possible de maximiser le signal sur un des deux canaux \(^1\), typiquement le canal réel.

– Une fois digitalisé via (i), le signal peut être processé en utilisant le PC.

2.1.1.1 Bobine (Probe) et optimisation du spectromètre

La Probe, représentée dans la figure 2.1 est un circuit résonant LC en parallèle où \( L \) est l’inductance de la bobine qui entoure l’échantillon, \( C \) est la capacité du circuit qui peut être réglée par un condensateur variable. Pour optimiser les performances du spectromètre, la Probe doit satisfaire les trois conditions suivantes :

\(^1\) La mesure du signal RMN est un exemple de démodulation à sensibilité de phase, une technique très puissante sur laquelle se base l’amplificateur lock-in.
- **Condition de résonance** : la bobine et les condensateurs doivent être réglés de manière à satisfaire la relation \( \omega_{rf} = 1/\sqrt{LC} \).

- **Réglage de l’impédance** : l’impédance de sortie de (d) vaut 50 \( \Omega \); pour maximiser la puissance transmise à l’échantillon avec les impulsions \( rf \) tout en minimisant l’onde réfléchie, l’impédance d’entrée du circuit doit être elle aussi de 50 \( \Omega \) pour la fréquence de résonance \( \omega_{rf} \) à laquelle on travaille. Le réglage s’effectue en agissant sur le condensateur variable.

- **Facteur de qualité élevé** : pour un circuit LC en série, le facteur de qualité \( Q \) est décrit par la relation \( Q = R^{-1} \sqrt{L/C} \) où \( R \) est la résistance des câbles. Avoir un facteur de qualité élevé signifie que l’on travaille avec un circuit résonant hautement sélectif sensible uniquement à des signaux de réponse de l’échantillon se situant dans un domaine de fréquence très étroit autour de \( \omega_{rf} \).

### 2.2 Sources de champ magnétique

Dépendant de la valeur du champ magnétique \( H_0 \) recherché, il existe essentiellement deux types de dispositifs : l’**électroaimant** et l’**aimant supraconducteur**.

Le champ magnétique du premier est génééré par deux éléments principaux se faisant face, éléments constitutés par des **bobines de cuivre**. Le **courant continu** qui circule dans les bobines, de manière à produire un champ statique, est fourni par un transformateur relié au réseau électrique du laboratoire. La valeur maximale du champ magnétique que peut fournir l’électroaimant est \( H_0 = 2 \text{ T} \).

L’**aimant supraconducteur** est utilisé pour couvrir un domaine de \( 2 \text{ T} \div 7 \text{ T} \). Dans ce cas, le champ magnétique est produit par une bobine de \( Cu-NbTi \), où le \( NbTi \) constitue le matériau supraconducteur (\( T_c \approx 9 \text{ K} \)), alors que le cuivre (\( Cu \)) protège et donne de la stabilité aux fils de la bobine. La bobine est contenue dans un environnement hyper-isolé rempli d’hélium liquide, lui-même entouré par un environnement rempli d’azote liquide dont la fonction est de pré-refroidir le système. Le tout est isolé de l’environnement extérieur par du **vide** semblable à celui décrit pour les cryostats.
2.2 SOURCES DE CHAMP MAGNÉTIQUE

Figure 2.3 – Actions du duplexeur. $\lambda/4$ est un transformateur d’impédance selon la relation $Z_iZ_o = Z^2$, où $Z^2$ est l’impédance caractéristique du dispositif. Les diodes croisées sont de très bons conducteurs pour des signaux de voltage supérieur à un seuil de $|0.7|$ V et isolant en-dessous de ce seuil. En transmission (schéma du haut), CD 1 et CD 2 sont court-circuitées. Dans ces conditions, l’impédance à l’entrée de $\lambda/4$ est nulle, alors qu’elle est infinie à sa sortie. Le voltage provenant de l’amplificateur est alors dirigé vers l’échantillon. Le préamplificateur est protégé de la tension survivant éventuellement au $\lambda/4$ grâce à CD 2 qui dirige la tension restante vers la terre. En réception (schéma du bas), CD 1 et CD 2 ne sont plus passantes. L’impédance à l’entrée de $\lambda/4$ est alors infinie, et nulle à sa sortie. Dans ces conditions, le signal provenant du circuit résonant (Probe) est dirigé vers le préamplificateur.
Chapitre 3

Expériences RMN I et RMN II

3.1 Instruments

Vous pouvez allumer l’ordinateur (utilisateur : rmnipn ; mot de passe : suprarmn). Puis, dans l’ordre :

- Allumer le système de refroidissement (voir figure 3.1) ;

Figure 3.1 – Système de refroidissement. Après avoir enclenché NR.1 (ou NR.3) (cercle rouge), vérifier que l’eau circule (la bille indiquée par la flèche rouge doit monter à mi-hauteur).

- Allumer ensuite l’alimentation de l’aimant (voir figure 3.2) ;

27
Figure 3.2 – Pour allumer l’aimant de l’expérience RMN I, il faut appuyer sur (1). Lorsque que tous les indicateurs sont stables, tirer puis descendre (2) et finalement appuyer sur “operate” (3). Pour l’expérience RMN II, allumer (4) et (5) puis suivre les instruction en (6).

- Allumer l’amplificateur (voir figure 3.3) ;

Figure 3.3 – Pour l’expérience RMN I, il faut simplement allumer l’interrupteur dans l’encart rouge sur l’image de gauche. Pour l’expérience RMN II, appuyer sur (1), puis laisser sur “standby” (2) au moins 10 minutes avant d’appuyer sur (3).

- Allumer le préamplificateur (voir figure 3.4). Il doit être réglé sur 12 V (Attention : maximum 15 V) ;
3.2 Software

3.2.1 Pour commencer

- Ouvrir l’application HTCBasic (utilisateur : tpa) ;
- Appuyer sur continue, puis suivre les instructions du software jusqu’à arriver au front panel ;
- Charger la séquence onepulse depuis le catalogue, cliquer sur load ;

Figure 3.4 – Allumer (1). Trois cross-diodes sont utilisées dans cette expériences : 2 pour l’impulsion rf (2), et 1 pour le préamplificateur (3).

- Placer l’échantillon au centre de l’aimant (voir figure 3.5) ;

Figure 3.5 – L’échantillon doit être au centre de l’aimant (1), au centre du résonateur (2) qui servira à l’émission des impulsions rf et à la réception du signal.
– Changer le nom du datafile dans le frontpanel puis appuyer sur entrer ;
– Appuyer sur run. Charger (load) le fichier datafile depuis le catalogue. À partir de là, il est possible de traiter les données ;
– Chercher la fréquence de résonance :
  – Appuyer sur cont depuis le front panel ;
  – Choisir une valeur du dwell time suffisamment longue (typiquement de l’ordre de 3 µs) pour obtenir une FID complète avec une ligne de base de la même longueur que la partie décroissante de la FID ;
  – Choisir la plus petite valeur de delay pour éviter des ringing1 sur la FID ;
  – Choisir une longueur de pulse (de l’ordre des 5 µs) ;
  – Appuyer sur SynthFreq puis changer la fréquence de démodulation du spectromètre soit avec les boutons en bas de l’écran, soit avec la ligne de commande ;
  – Une fois que l’on ne voit plus les oscillations de FID, appuyer sur SET ;
  – Accorder le résonateur (tuning/matching). Pour cela, se placer 10 kHz off resonance puis avec le tourne-vis non-magnétique visser ou dévisser la capacité variable afin d’obtenir la hauteur de FID la plus importante. Une fois trouvée, se remettre à résonance (−10 kHz) et cliquer sur SET puis STOP ;
  – Appuyer sur run pour acquérir et enregistrer le signal dans le domaine temporel ;
  – Traiter les données (voir section 3.2.2.2) pour vérifier si l’on se trouve à la bonne fréquence après transformée de Fourier.

3.2.2 1ère séance : préparation des échantillons et calibration du pulse

3.2.2.1 Préparation des échantillons

Les échantillons sont constitués d’eau et de différentes concentrations (0,1 M ; 0,05 M ; 0,025 M) de CuSO4 – 5H2O (masse molaire = 249,7 g/mol).

3.2.2.2 Calibration du pulse

– Chercher la bonne fréquence de résonance ;
– Charger la séquence onepulse. Laisser l’intensité du pulse à 0 dB (pleine puissance) ;

1. Le ringing est une perturbation due à la décharge d’énergie du circuit résonant et apparaît comme un spike au début de la FID.
3.2. SOFTWARE

- Choisir une certaine longueur de pulse (p.ex. 5 µs);
- Cliquer sur run pour acquérir et enregistrer le signal dans le domaine temporel;
- Cliquer sur TRAIT depuis le MAIN menu à droite pour accéder au traitement des données;
- Remonter à la dernière acquisition avec le bouton page up (sur le clavier);
- Corriger la ligne de base sur la phase en cliquant sur les boutons appropriés en bas de l’écran.

Adapter le Left shift pour couper le signal indésirable (typiquement, le ringing). Pour cela, clic droit sur le graphique, zoom, appuyer sur esc (pour voir les points et pas la ligne). A partir de là, il est possible de compter le nombre de points à enlever. Zoom out puis corriger à nouveau la ligne base. Effectuer la transformée de Fourier et corriger une fois de plus la ligne de base. Noter la valeur de l’intégrale.

Réaliser toutes ces étapes pour différentes longueurs de pulse dans le but de déterminer les paramètres à utiliser pour effectuer un pulse à 90° ainsi que la valeur du $H_1$.

3.2.3 2ème séance : temps de relaxation $T_1$

- Chercher la bonne fréquence de résonance;
- Charger la séquence $T1inv8$ du catalogue et mettre le trigger à 500 ms;
- En vous référant à la section 1.2.3, déterminer le temps de relaxation $T_1$ des différents échantillons ($t_{rec}$ correspond à tau1 sur le spectromètre). Mettre $tau2$ égale à zéro.

3.2.4 3ème séance : temps de relaxation $T_2$

- Chercher la bonne fréquence de résonance;
- Charger la séquence oneecho, mettre le trigger à 500 ms et delay à 5 µs;
- En vous référant à la section 1.2.2, déterminer le temps de relaxation $T_2$ des différents échantillons.

3.2.5 4ème séance : imagerie

- Choisir un fantôme en Teflon (par exemple le cylindre avec les deux trous identiques). Mettre de la bande de Teflon au fond du tube à essai, puis le fantôme et finalement remplir le tube avec une solution préparée à la 1ère séance. Veiller à ne pas remplir au delà de la surface supérieure du Teflon.

S’aider au besoin d’une seringue et d’une longue aiguille;
- Chercher la bonne fréquence de résonance;
- Charger la séquence cyclops, mettre le trigger à 500 ms;
– Créer un fichier (voir plus haut) pour effectuer d’abord une série de tests/réglages ;

– Allumer le gradient de champ (voir figure 3.8) ;

Figure 3.8 – Allumer le gradient pour pouvoir effectuer les expériences d’imagerie. L’amplitude doit être comprise entre 6 – 12 V.

– Choisir un nombre de moyennages suffisant pour avoir une bonne résolution spectrale (par exemple 400) ;

– run, puis traiter les données comme d’habitude. Cette fois, vous devriez voir deux maxima correspondant aux deux trous du fantôme pris en exemple. Refaire la même chose, les gradients éteints, et observer les différences. Déterminer le bon left shift qui sera par la suite utilisé pour l’image, ainsi que le bon dwell time afin que les bords du spectre soient au bord de la fenêtre d’acquisition ;

– Créer un nouveau fichier qui servira à l’acquisition de l’image ;

– Cliquer sur run puis tourner l’échantillon d’un pas. Eteindre le gradient, mettre le nombre de moyennages au minimum puis vérifier que l’on se trouve toujours à résonance. Une fois à résonance, remettre le grand nombre de moyennages, allumer le gradient et cliquer à nouveau sur run. Répéter
l’opération pour obtenir 32 projections (extension = 33, donc 32 données acquises) ;

– Chercher dans le catalogue le fichier que vous avez créé pour l’imagerie ;

– Cliquer sur le bouton Project en bas de l’écran ;

– Faites varier les paramètres de la routine de back-projection afin d’obtenir la meilleure image possible.
Figure 3.6 – Changer le nom du fichier de données (en haut), et chargement du fichier de données (en bas).
Figure 3.7 – Recherche de la résonance. De haut en bas: *FID* off resonance, *FID* on resonance.
Annexe A

Notions d’IRM

L’IRM (Imagerie par Résonance Magnétique) est une modalité d’imagerie utilisée dans le but de visualiser les structures internes du corps humain, mais également de comprendre la fonction ou la chimie d’un organe. Le principe physique à la base de cette modalité est la RMN, donc l’utilisation de champs magnétiques à la place de toute radiation ionisante, comme c’est le cas pour d’autres modalités comme les rayons X et le CT (Computed Tomography). Cette propriété la rend en général non nuisible pour le patient. En pratique clinique, la modalité d’IRM est extrêmement utile pour l’étude des tissus mous, à la fois avec une bonne résolution spatiale, comparable à celle offerte par le CT, et garantissant un contraste optimal permettant de distinguer, avec beaucoup de clarté, la présence de lésions ou tumeurs dans un organe donné.

Une image IRM est le produit du signal RMN provenant des tissus que l’on souhaite étudier. Il est intuitif de concevoir que plus le signal est intense, meilleure sera la qualité de l’image. Se reportant à (1.43), où l’on voit que le signal RMN est proportionnel à la Fréquence de Larmor ($\omega_L = \gamma_I H_0$) et au nombre de noyaux imagés (cela dépend du volume de l’échantillon). Il en découle que la qualité d’une image dépend fortement de l’amplitude du champ statique ainsi que l’espèce nucléaire étudiée. En raison de son abondance dans le corps humain, certainement le plus sensible pour une expérience d’IRM.

1. Pour pouvoir subir un examen IRM, le patient ne doit avoir aucun élément ferromagnétique ou ferrimagnétique à l’intérieur de son corps. Des objets de ce type, immergés dans des champs magnétiques intenses, sont soumis à des forces importantes qui peuvent provoquer des déplacements des ces éléments et pouvant alors induire des lésions internes.
2. La résolution spatiale est la distance minimale entre deux objets qu’un instrument de mesure est capable de discerner.
3. Le contraste d’une image est il rapport entre la valeur la plus haute (point le plus lumineux) et la valeur la plus basse (point le plus sombre) de la luminosité d’un objet. En pratique clinique, plus le contraste est important, plus il est facile de distinguer différents tissus les uns des autres.
4. Le corps humain est principalement constitué d’eau.
ANNEXE A. NOTIONS D’IRM

<table>
<thead>
<tr>
<th>noyau</th>
<th>spin</th>
<th>$\gamma_1/2\pi$ (MHz/τ)</th>
<th>ab. nat. (%)</th>
<th>ab. bio. (%)</th>
<th>sens. rel.</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>$^1H$</td>
<td>1/2</td>
<td>42.576</td>
<td>99.98</td>
<td>63</td>
<td>1</td>
</tr>
<tr>
<td>$^{13}C$</td>
<td>1/2</td>
<td>10.71</td>
<td>1.1</td>
<td>6.4</td>
<td>1.6 $\times 10^{-2}$</td>
</tr>
<tr>
<td>$^{17}O$</td>
<td>5/2</td>
<td>5.77</td>
<td>0.04</td>
<td>26</td>
<td>3 $\times 10^{-2}$</td>
</tr>
<tr>
<td>$^{14}N$</td>
<td>1</td>
<td>3.08</td>
<td>99.63</td>
<td>1.5</td>
<td>10$^{-3}$</td>
</tr>
</tbody>
</table>

Table A.1 – Liste des espèces nucléaires les plus abondantes dans la matière biologique. Pour chaque isotope, on rapporte la valeur du spin, du rapport gyromagnétique, l’abondance naturelle, l’abondance dans la matière biologique et la sensibilité RMN rapportée au $^1H$.

A.1 Construction de l’image

La philosophie à la base de l’IRM est d’établir une correspondance bijective entre le signal RMN provenant d’un noyau déterminé $^1H$ à l’intérieur du corps humain et sa position, de telle manière à, en traitant le signal recueilli, parvenir à reconstruire l’image de la région étudiée. Pour ce faire, on utilise des gradients de champ qui rendent les valeurs de champ magnétique, mais également la fréquence de résonance des différrents noyaux d’hydrogène présents, dépendants fortement de leur position.

Typiquement, une image IRM représente une section d’une région anatomique donnée. Pour y parvenir, il est nécessaire d’utiliser trois gradients différents. En supposant que le champ $H_0$ ait la même de $\hat{z}$, on a : gradient de sélection de coupe $G_z$, gradient d’encodage de phase $G_y$ et gradient d’encodage de fréquence $G_x$, où les indices indiquent les directions d’application des gradients. Si l’on considère une séquence typique pour l’imagerie comme celle représentée dans la figure A.1, on peut voir comment agissent les différents gradients :

– **Gradient de sélection de coupe** - La première étape consiste à choisir la section du corps que l’on souhaite imager. Pour cela, on applique en même temps que les impulsions rf 5 un gradient linéaire de champ magnétique le long de $H_0$. Dans ces conditions, seuls les spins appartenant au plan passant par le point $\bar{z}$ pour lequel $\omega_{rf} = \gamma_1 H_0 + \gamma_1 G_z \bar{z}$ seront excités. 6

– **Gradient d’encodage de phase** - Une fois que la coupe est isolée, le gradient d’encodage de phase instaure une dépendance des coordonnées $y$ au mouvement de précession des spins (différence de

---

5. Dans une séquence d’imagerie, les impulsions $rf$ envoyées sont du type : $H_1(t) \propto \sin(\omega_{rf} t) \text{sinc}(\Delta \omega t)$. Dans le domaine fréquentiel, une impulsion de ce type excite de manière uniforme tous les spins qui résonnent dans une fenêtre de $\Delta \omega$ centrée en $\omega_{rf}$.

6. Une impulsion réelle est caractérisée par une certaine longueur de bande. Ainsi, les spins appartenant à une tranche d’épaisseur finie seront excités. Il est possible de démontrer qu’avec une impulsion comme celle présentée dans la note 5 la largeur de la coupe excitée est de $\Delta z = \frac{\Delta \omega}{\gamma_1}$. 
**A.1. CONSTRUCTION DE L’IMAGE**

39

Figure A.1 – Schéma simplifié d’une séquence typique de *Spin - Echo* pour l’imagerie. TE et TR représentent respectivement le *tempo d’écho* et le *temps de répétition* de la séquence.

<table>
<thead>
<tr>
<th>Tissu</th>
<th>$T_1$ (ms)</th>
<th>$T_2$ (ms)</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>matière grise</td>
<td>950</td>
<td>100</td>
</tr>
<tr>
<td>matière blanche</td>
<td>600</td>
<td>80</td>
</tr>
<tr>
<td>muscle</td>
<td>4500</td>
<td>2200</td>
</tr>
<tr>
<td>graisse</td>
<td>250</td>
<td>60</td>
</tr>
<tr>
<td>sang</td>
<td>1200</td>
<td>100 ÷ 200</td>
</tr>
</tbody>
</table>

Table A.2 – Valeurs typiques pour les temps de relaxation $T_1$ et $T_2$ relatifs à des tissus différents à $H_0 = 1.5$ T.

phase *dépendante en y*). En général, $G_y$ est appliqué entre deux impulsions *rf*.

- *Gradient d’encodage en fréquence* - est appliqué pendant l’acquisition du signal de manière à créer une dispersion contrôlée des fréquences de résonance des spins dans la direction de $\hat{x}$.

Après ces étapes, le signal *RMN* receuilli est une superposition extrêmement complexe de fréquences et phases dépendantes des coordonnées spatiales du système. En échantillant et en utilisant une transformée de Fourier, *FFT* (*Fast Fourier Transform*), inverse, il est possible d’obtenir l’image correspondante.$^7$

---

7. Pour un traitement détaillé, se référer à [3].
<table>
<thead>
<tr>
<th>Contraste</th>
<th>TE</th>
<th>TR</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>Pondération $\rho_0$</td>
<td>court</td>
<td>long</td>
</tr>
<tr>
<td>Pondération $T_1$</td>
<td>court</td>
<td>court</td>
</tr>
<tr>
<td>Pondération $T_2$</td>
<td>long</td>
<td>long</td>
</tr>
</tbody>
</table>

Table A.3 – Cette table résume les critères pour obtenir les trois types de contraste d’une image IRM. Les valeurs typiques de $TR$ et $TE$ à $H_0 = 1.5$ T sont respectivement supérieures à 2000 ms et 80 ms pour des temps longs, alors qu’ils sont inférieurs à 1000 ms et 30 ms pour les temps courts [3].

A.2 Contraste

Sur une image IRM il est possible de distinguer différents tissus car ils présentent, en général, différents temps de relaxation (voir table A.2) et densité de proton ($\rho_0$). Ainsi, en calibrant correctement les paramètres de la séquence, il devient possible de mettre en évidence les différentes régions de la zone anatomique que l’on souhaite étudier. Par exemple, le signal RMN mesuré pour une séquence SE comme celle de la figure A.1 est [3] :

$$Signal \propto \rho_0 \left(1 - \exp \left(-\frac{TR}{T_1}\right) \exp \left(-\frac{TE}{T_2}\right)\right)$$

(A.1)

où $TE$ est le temps d’écho et $TR$ le temps de répétition de la séquence. Alors, si (A.1) est le résultat des contributions de deux tissus différents $A$ et $B$, avec $T_2^A > T_2^B$ et $T_1^A > T_1^B$, imposant ainsi une valeur de $TR$ grande, de manière à ce que la relaxation longitudinale des deux tissus soit quasi complète, et un $TE$ comparable à la valeur de $T_2^A$ et $T_2^B$, le tissu $A$ apparaîtra plus clair sur l’image (contribution principale au signal) que le tissu $B$ (contribution mineure au signal). Par extension, une image peut être contrastée en la pondérant en $T_1$, $T_2$ ou densité de proton. La table A.3 résume les paramètres à utiliser pour obtenir ces trois types de pondération pour une séquence SE.

A.3 Agents de contraste

Des fois, modifier les paramètres d’acquisition de la séquence ne suffit pas à donner suffisamment de contraste à l’image. En particulier lorsqu’il s’agit de différencier, à l’intérieur d’une même structure, à la fois les tissus sains de ceux malades. Pour cela, il est nécessaire d’employer des agents de contraste. Ces derniers ont des propriétés magnétiques telles que, une fois injectés dans les tissus, en modifient les temps
Figure A.2 – Images IRM de l’encéphale, avant (à gauche), et après (à droite) l’injection d’un agent de contraste positive. On remarque comment l’agent de contraste met en évidence à la fois la présence d’un vaisseau sanguin sain (flèche orange) et la présence d’une masse tumorale en raison de sa forte vascularisation qui la caractérise (flèches jaunes).

de relaxation.

En particulier, il est question d’agents à contraste positif quand leur présence provoque essentiellement une diminution du temps de relaxation spin - matrice du tissu. On parle de contraste positif car ils entraînent une augmentation du signal RMN dans la zone dans laquelle ils se concentrent (hypersignal).

On parle en revanche d’agents de contraste négatif quand leur présence provoque principalement une diminution du temps de relaxation spin - spin des tessus. On parle de contraste négatif car ils entraînent une diminution du signal RMN dans la zone dans laquelle ils se concentrent (hyposignal).

Les agents de contraste ont des propriétés physico-chimiques différentes : les agents à contraste positif sont généralement des composés paramagnétiques à base de gadolinium (Gd) et représentent la première génération d’agent de contraste ; les agents à contraste négatif sont généralement sous la forme de solutions colloïdales de nanoparticules d’oxydes de fer (p.ex. Fe₃O₄) avec comportement superparamagnétique.

A.4 Méthode de back - projection

Comme on l’a vu dans le paragraphe A.2, pour reconstruire une image IRM en deux dimensions en utilisant la FFT, on a besoin de deux gradients de champ différents, un pour l’encodage de phase (qui est associé à la coordonnée $y$ de l’image) et une pour l’encodage en fréquence (qui est associé à la coordonnée $x$ de l’image).
ANNEXE A. NOTIONS D’IRM

Figure A.3 – Vue schématique du dispositif RMN disponible aux travaux pratiques.

$x$ de l’image). En utilisant l’algorithme mathématique de back-projection\(^8\), basé sur la transformée inverse de Radon, il est possible de reconstruire une image bidimensionnelle en utilisant seulement le gradient d’encodage de phase. Cette technique est celle qui sera utilisée dans ces travaux pratiques car nous ne disposons que d’un seul gradient que nous supposons être dans la direction $x$ (voir figure 1.1) dans le référentiel du laboratoire.

Supposons que notre échantillon soit un tube à essai contenant de l’eau et un objet en Teflon\(^9\), et que nous souhaitons obtenir une image RMN de cet objet. Cela est possible puisque nous travaillons à la fréquence de résonance du noyau $^1H$. Ainsi, nous n’aurons aucun signal provenant du Teflon et donc il sera possible de distinguer les deux différentes composantes de l’échantillon. L’idée de base de la méthode de Back-Projection consiste à recueillir une série de projections de l’échantillon à différents angles par rapport à la direction du gradient d’encodage en fréquence, toutes équidistantes et séparées par le même pas angulaire $\Delta \theta$. Le nombre de projections est tel que $n \Delta \theta = 2\pi$. L’ensemble de telles projections constitue la transformée de Radon de l’échantillon. Il est clair que dans ce cas, l’opération d’encodage de phase avec le deuxième gradient de champ (présent dans le cas de reconstruction de l’image par FFT inverse), est remplacé par la rotation de l’objet, fournissant ainsi la seconde variable nécessaire à la reconstruction d’une image 2D. Le signal provenant du n-ième spin sera une fonction de la fréquence de résonance du n-ième point quand l’échantillon a tourné d’un angle $\theta'$ par rapport à l’axe du gradient d’encodage de phase :

$$S_n = S_n(x_n, \theta')$$  \hspace{1cm} (A.2)

La figure A.4 illustre ce qui se produit lorsqu’un spectre NMR est acquis en l’absence et en présence

\(^8\) L’algorithme mathématique de back-projection est généralement utilisé pour reconstruire les images CT. Pour plus de détails, se référer à [3].

\(^9\) Le Teflon est un matériau plastique constitué d’atomes de carbone et fluor.
Figure A.4 – a) Spectre RMN d’un tube à essai contenant de l’eau et un objet en Teflon en l’absence d’un gradient de champ. b) Spectre RMN d’un tube à essai contenant de l’eau et un objet en Teflon en présence d’un gradient de champ.

QUESTIONS

- Quelle propriété doivent avoir les noyaux que nous souhaitons étudier par RMN ?
- A quelle fréquence précessent les spins immergés dans un champ magnétique externe ?
- En une phrase, comment est définie l’aimantation ?
- L’aimantation d’un échantillon est-elle plus importante à 30 K ou 300 K et pourquoi ?
- Quelle est la conséquence de l’application d’un champ magnétique statique ?
- En présence d’un champ magnétique externe, comment sont réparties les populations de spins up et down ?
- En une phrase, à quoi correspond $T_1$ ? $T_2$ ? $T_2^*$ ?
- Si le $T_2^*$ est trop court par rapport au temps mort du spectromètre, comment peut-on faire pour quand même mesurer un signal (quelle séquence utiliser ?) ?
- Pourquoi la composante du champ $H_1$ qui tourne en sens inverse par rapport à la précession des spins peut être négligée ?
- Quel signal mesure-t-on avec une séquence du type $180^\circ$ - délai - acquisition ?
- Considérons un ensemble de 1000 noyaux de $^1H$ et un autre de 1000 noyaux de $^2H$ ; pour un champ magnétique et des paramètres de spectromètre identiques, lequel des deux ensembles génère le signal le plus élevé pour une impulsion $90^\circ$ ?
- De combien de champs magnétiques a-t-on besoin pour faire de l’imagerie par résonance magnétique ?
Bibliographie


