

Serge Akoka

Introduction à la Résonance Magnétique Nucléaire

avec 204 illustrations en couleurs



Chapitre 1 - Principes de base

1.1. Le moment magnétique

1.1.1. Définition

Le noyau d'un atome peut être considéré, en première approximation, comme une sphère chargée positivement et tournant sur elle-même. La charge du noyau en rotation, équivalente à un courant électrique, produit un champ magnétique. Le noyau peut donc être assimilé à un petit aimant ayant un pôle nord et un pôle sud. Le champ magnétique produit par le noyau est appelé moment magnétique et noté $\vec{\mu}$ (figure 1-1).^[1,2]

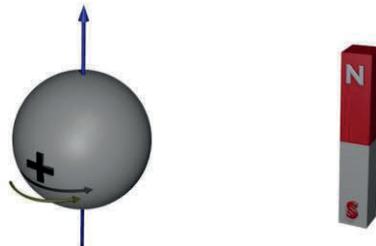


Figure-1-1 Le noyau possède un moment magnétique qui peut être assimilé en première approximation à un petit aimant.

Dans un échantillon macroscopique, un grand nombre de noyaux coexistent. En absence d'un champ magnétique externe, ils sont orientés de manière totalement statistique (figure 1-2a) et sont animés d'un mouvement aléatoire par l'agitation thermique.

A un instant t , pour tout moment magnétique, il est donc toujours possible de trouver un autre moment ayant même orientation et sens opposé. La résultante globale, pour l'ensemble de l'échantillon, est donc nulle.

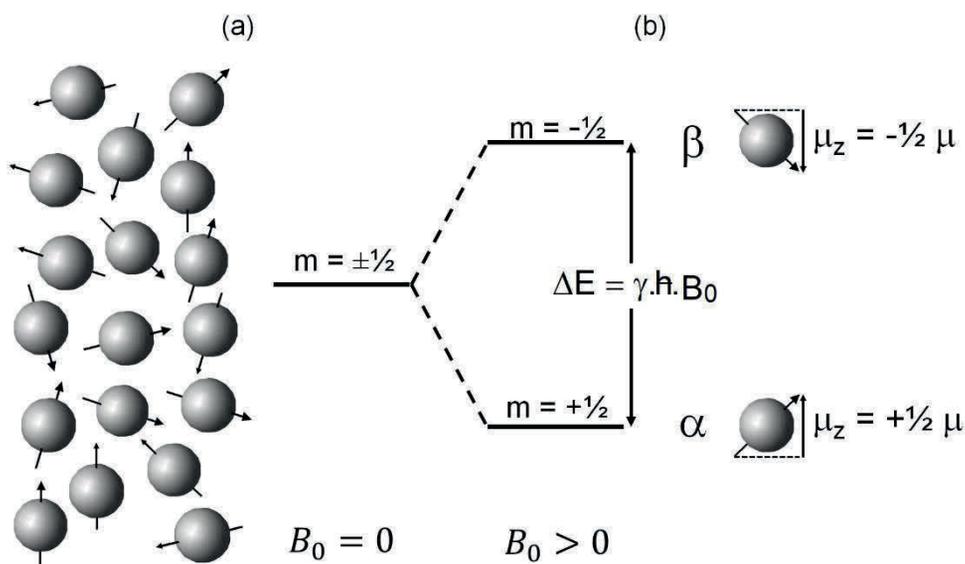


Figure 1-2 Orientations et énergies des noyaux de ^1H (protons) en fonction du module du champ magnétique externe \vec{B}_0 . (a) Pour $B_0 = 0$, les noyaux sont orientés de manière aléatoire et ont tous la même énergie. (b) Pour $B_0 > 0$, m peut prendre les valeurs $+1/2$ (état α) ou $-1/2$ (état β) ; les orientations, et donc les énergies, de ces deux états sont différentes.

En revanche, en présence d'un champ magnétique externe, que nous appellerons \vec{B}_0 , les moments magnétiques vont s'orienter. ^[1, 2] Comme il s'agit de particules, cette orientation se fera en respectant les lois de la mécanique quantique. Pour un proton, le noyau de l'atome d'hydrogène, le moment magnétique ne peut prendre que deux

orientations, l'une correspondant à $\mu_z = +\frac{\mu}{2}$, que nous appellerons l'état α , ou état parallèle, et l'autre, correspondant à $\mu_z = -\frac{\mu}{2}$, que nous appellerons l'état β , ou état anti-parallèle (figure 1-2b). Ici, μ_z est la composante de $\vec{\mu}$ dans la direction de \vec{B}_0 .^[1] Le champ magnétique conditionne uniquement la composante μ_z et n'a aucune influence sur les composantes perpendiculaires à \vec{B}_0 .

1.1.2. Aspect énergétique

En absence de champ magnétique extérieur, toutes les orientations possèdent la même énergie. En revanche, en présence du champ magnétique \vec{B}_0 , une interaction existe entre \vec{B}_0 et le moment nucléaire $\vec{\mu}$. L'énergie de cette interaction est égale à :

$$E_m = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\mu_z \cdot B_0$$

Cette énergie dépend donc de l'orientation de $\vec{\mu}$ par rapport à \vec{B}_0 . Elle vaut :^[3]

$$E_m = -m \cdot \gamma \cdot \hbar \cdot B_0 = -m \cdot h \cdot \nu_0 \quad (1-1)$$

avec $m = +\frac{1}{2}$ pour l'état α , $m = -\frac{1}{2}$ pour l'état β et $\nu_0 = \frac{\gamma \cdot B_0}{2\pi}$.

Ainsi, en présence de \vec{B}_0 , il existe une différence d'énergie $\Delta E = h \cdot \nu_0$ entre les deux niveaux d'énergie (figure 1-2b).

L'état de plus faible énergie, et donc le plus stable, correspond aux noyaux orientés dans la direction du champ magnétique. Le niveau de plus haute énergie correspond aux noyaux orientés dans la direction opposée. En présence d'un champ magnétique externe, les noyaux devraient donc tous être sur le premier niveau. Toutefois, l'agitation thermique contrarie cette organisation en fournissant à certains noyaux l'énergie nécessaire pour passer sur les niveaux supérieurs.

L'équation de Boltzmann gouverne alors les populations sur les différents niveaux d'énergie :^[3]

$$\frac{n_\alpha}{n_\beta} = e^{\frac{\Delta E}{k \cdot T}} \quad (\text{avec : } \Delta E = \gamma \cdot \hbar \cdot B_0 = h \cdot \nu_0) \quad (1-2)$$

Compte tenu des énergies mises en jeu en RMN, $\Delta E \ll k \cdot T$ et l'approximation suivante est parfaitement justifiée :^[1]

$$\frac{\Delta}{N} = \frac{\Delta E}{4 \cdot k \cdot T} = \frac{\gamma \cdot \hbar \cdot B_0}{4 \cdot k \cdot T}$$

Dans cette expression, N est le nombre total de spins détectés, $n_\alpha = \frac{N}{2} + \Delta$ est la population du niveau α et $n_\beta = \frac{N}{2} - \Delta$ est la population du niveau β .

Le rapport $\frac{\Delta}{N}$ est par conséquent proportionnel à B_0 et au rapport gyromagnétique γ . Il est également inversement proportionnel à la température. Compte tenu des valeurs de B_0 utilisées pour les appareils de RMN, ce rapport est de l'ordre de 10^{-5} . A l'équilibre, la population du niveau α est donc légèrement plus élevée que celle du niveau β .

1.2. Le modèle vectoriel

1.2.1. L'aimantation

Comme nous l'avons vu dans la section précédente, les moments magnétiques des noyaux des atomes d'hydrogène ne peuvent adopter que deux orientations en présence d'un champ magnétique externe : l'une sensiblement parallèle à \vec{B}_0 et l'autre sensiblement anti-parallèle (figure 1-3a). Le nombre de noyaux parallèles étant légèrement supérieur à celui des noyaux antiparallèles, la somme vectorielle de tous les moments magnétiques nucléaires est alors non-nulle et dirigée dans la direction du champ \vec{B}_0 .

Cette somme est l'aimantation nucléaire et notée \vec{M} (figure 1-3b). Le module de l'aimantation peut être calculé à partir de l'expression du moment magnétique $\vec{\mu}$ ainsi que de la différence de population entre les niveaux α et β .

$$M_0 = n_\alpha \cdot \left(\frac{1}{2}\right) \cdot \mu + n_\beta \cdot \left(-\frac{1}{2}\right) \cdot \mu = \Delta \cdot \gamma \cdot \hbar$$

Et en tenant compte de l'expression de Δ : ^[1]

$$M_0 = N \cdot \frac{\gamma^2 \cdot \hbar^2 \cdot B_0}{4 \cdot k \cdot T} \quad (1-3)$$

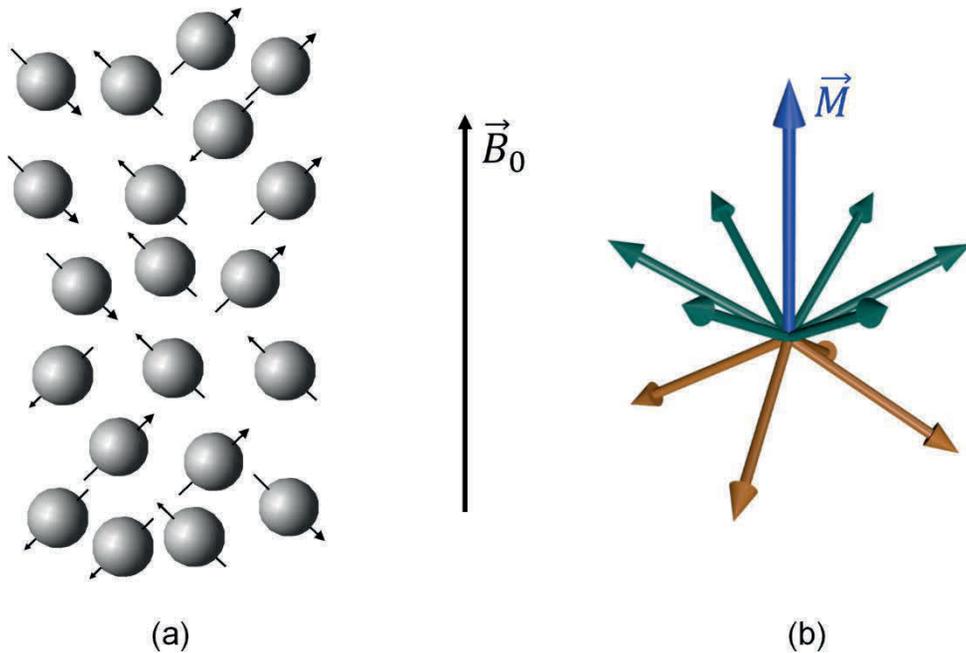


Figure 1-3 Orientation des moments magnétiques nucléaires en présence d'un champ magnétique externe (a). \vec{M} est la somme vectorielle des moments magnétiques. En présence d'un champ magnétique, \vec{M} est non nulle et dirigée dans la direction de ce champ (b).

1.2.2. La précession de Larmor

De plus, lorsqu'un champ magnétique tel que $\vec{\mu}$ est plongé dans un champ magnétique intense tel que \vec{B}_0 il est possible de montrer que $\vec{\mu}$ est animé d'un mouvement de précession, autour de \vec{B}_0 , analogue au mouvement de l'axe d'une toupie autour de la verticale (figure 1-4).

La vitesse à laquelle ce mouvement de précession s'effectue est donnée par la relation de Larmor : ^[2]

$$\omega_0 = \gamma \cdot B_0 \quad (1-4)$$

Ce mouvement de précession se faisant autour de \vec{B}_0 , il ne change donc rien à l'orientation ou au module de l'aimantation \vec{M} .

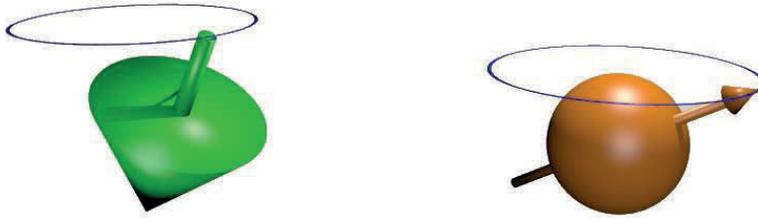


Figure 1-4 Mouvement de précession : (a) d'une toupie autour de la verticale, (b) d'un moment magnétique autour du champ \vec{B}_0 .

L'origine de ce mouvement de précession réside dans le fait que, plongé dans un champ magnétique \vec{B} , un moment magnétique $\vec{\mu}$ subit un couple : ^[1,2]

$$\vec{\Gamma} = \vec{\mu} \wedge \vec{B} \quad (\text{où } \wedge \text{ est un produit vectoriel}). \quad (1-5)$$

En appliquant le théorème du moment cinétique :

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\mu} \wedge \vec{B} \quad \text{ou} \quad \frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \cdot \vec{\mu} \wedge \vec{B} \quad (\text{en tenant compte de : } \vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{L})$$

Cette relation vectorielle peut être écrite sous forme de trois équations différentielles (une pour chaque composante) :

$$\frac{d\mu_x}{dt} = \gamma \cdot B \cdot \mu_y \quad (1-6)$$

$$\frac{d\mu_y}{dt} = -\gamma \cdot B \cdot \mu_x \quad (1-7)$$

$$\frac{d\mu_z}{dt} = 0 \quad (1-8)$$

Rappel :

$$(U \wedge V)_x = U_y \cdot V_z - U_z \cdot V_y$$

$$(U \wedge V)_y = U_z \cdot V_x - U_x \cdot V_z$$

$$(U \wedge V)_z = U_x \cdot V_y - U_y \cdot V_x$$

La solution de ces équations est de la forme :

$$\mu_x = \mu_x^{\dot{a} t=0} \cdot \sin(\omega \cdot t)$$

$$\mu_y = \mu_y^{\dot{a} t=0} \cdot \cos(\omega \cdot t)$$

$$\mu_z = \mu_z^{\dot{a} t=0}$$

$$\text{avec } \vec{\omega} = -\gamma \cdot \vec{B}$$

μ_z est constant et μ_{xy} tourne autour de \vec{B} . Le vecteur $\vec{\mu}$ est donc bien animé d'un mouvement de précession autour de \vec{B} .

1.3. La résonance

1.3.1. Modèle vectoriel

Comme nous l'avons vu, l'aimantation est proportionnelle au nombre de noyaux, et c'est elle qui est mesurée en RMN. Toutefois, \vec{M} n'est pas observable lorsqu'elle est parallèle à \vec{B}_0 (figure 1-5a), il faut donc la basculer de 90° .^[4,5]

Pour faire tourner \vec{M} , il suffit d'appliquer transitoirement un autre champ magnétique \vec{B}_1 dirigé à 90° de \vec{B}_0 . Les moments magnétiques sont alors animés d'un mouvement de précession autour de \vec{B}_1 . Dès qu'une rotation de 90° a été obtenue, le champ \vec{B}_1 est coupé (figure 1-5b).^[6]

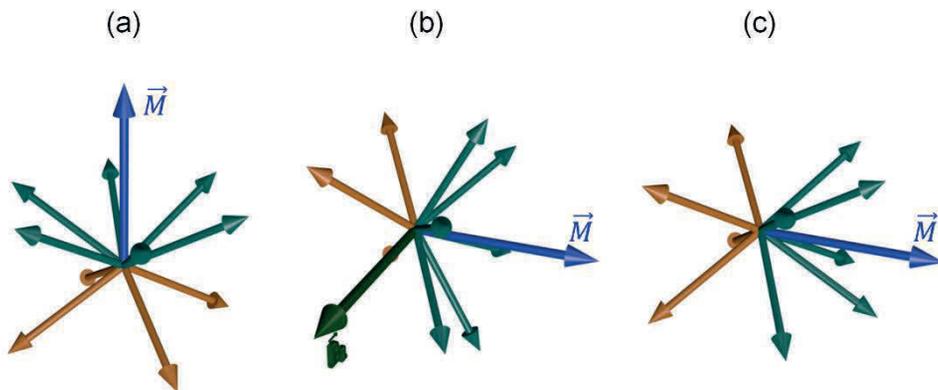


Figure 1-5 \vec{M} est la somme vectorielle des moments magnétiques. En présence de \vec{B}_0 (dirigé suivant z), \vec{M} est non nulle et dirigée suivant z (a). L'application d'un champ \vec{B}_1 perpendiculaire à \vec{B}_0 provoque la rotation de 90° de tous les moments magnétiques (b). Dès que \vec{B}_1 n'est plus appliqué, les moments magnétiques reprennent une polarisation et une précession uniquement gouvernées par \vec{B}_0 mais \vec{M} est alors dans le plan transversal (c).

La figure 1-5c montre qu'après l'application du champ \vec{B}_1 , les populations des états α et β sont identiques. Ce qui explique la disparition d'une aimantation suivant z.

Par ailleurs, les composantes des moments magnétiques perpendiculaires à \vec{B}_0 sont distribuées de manière parfaitement statistique avant l'application de \vec{B}_1

(figure 1-5a). En revanche, après l'application du champ \vec{B}_1 (figure 1-5c), un léger excès est observé dans la direction perpendiculaire à \vec{B}_1 et à \vec{B}_0 . Une « cohérence » est apparue entre les composantes transversales (perpendiculaires \vec{B}_0) des moments magnétiques. ^[6]

L'aimantation \vec{M} étant la somme de tous les moments magnétiques nucléaires, elle est alors orientée à 90° de \vec{B}_0 et peut être mesurée.

Toutefois, le champ magnétique \vec{B}_0 est présent en permanence au cours d'une expérience de RMN. Pendant l'application de \vec{B}_1 l'aimantation est donc animée d'un mouvement complexe qui est la composition de la précession autour de \vec{B}_0 à la vitesse $\omega_0 = \gamma \cdot B_0$ et de la précession autour de \vec{B}_1 à la vitesse $\omega_1 = \gamma \cdot B_1$. Ce mouvement est en fait une précession autour du champ $\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1$.

Par ailleurs, \vec{B}_1 doit pouvoir être activé et supprimé rapidement afin de provoquer une bascule contrôlée de l'aimantation. De ce fait, \vec{B}_1 est beaucoup moins intense que \vec{B}_0 , qui est un champ statique (en pratique \vec{B}_1 est environ mille fois moins intense que \vec{B}_0).

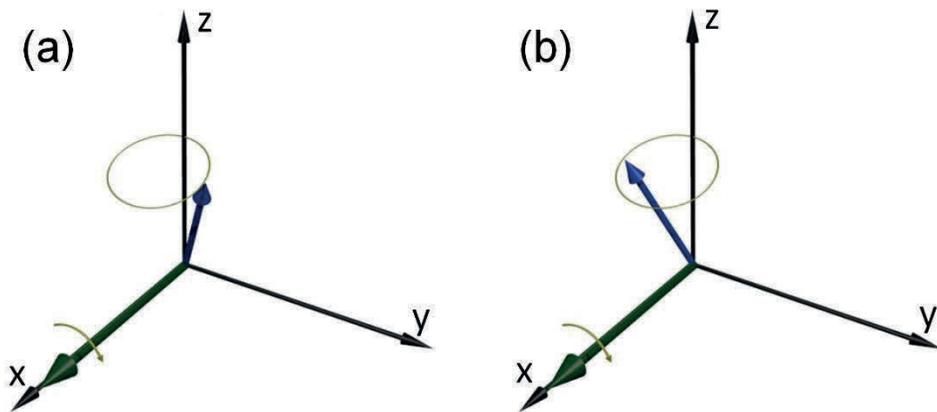


Figure 1-6 Action sur l'aimantation \vec{M} d'un champ \vec{B}_1 fixe en présence de \vec{B}_0 . Les flèches indiquent le sens de précession autour de \vec{B}_1 . Au début de l'application de \vec{B}_1 , la précession écarte effectivement l'aimantation \vec{M} de la direction de \vec{B}_0 (a). Mais dès que la précession autour de \vec{B}_0 a provoqué une rotation de plus d'un quart de tour, l'action de \vec{B}_1 ramène l'aimantation suivant \vec{B}_0 (b).