

Serge Akoka

# Introduction à la Résonance Magnétique Nucléaire

avec 204 illustrations en couleurs



## **Table des matières**

<b>PREMIER CONTACT .....</b>	<b>1</b>
1. NUCLEAIRE.....	1
2. MAGNETIQUE.....	1
3. RESONANCE .....	2
4. DETECTION .....	3
5. RELAXATION.....	4
6. ANALYSE DU SIGNAL.....	4
7. AMPLITUDE DU SIGNAL.....	5
8. FREQUENCES .....	5
<b>CHAPITRE 1 - PRINCIPES DE BASE.....</b>	<b>7</b>
1.1. LE MOMENT MAGNETIQUE .....	7
1.1.1. Définition .....	7
1.1.2. Aspect énergétique .....	9
1.2. LE MODELE VECTORIEL.....	10
1.2.1. L'aimantation.....	10
1.2.2. La précession de Larmor .....	11
1.3. LA RESONANCE .....	13
1.3.1. Modèle vectoriel .....	13
1.3.2. Aspect énergétique .....	17
1.4. RELATIONS ENTRE LES DEUX MODELES .....	17

1.5. LA RELAXATION.....	19
1.5.1. La relaxation longitudinale .....	19
1.5.2. La relaxation transversale.....	20
1.5.3. Influence de l'inhomogénéité de $\vec{B}_0$ .....	20
1.6. L'EXPERIENCE DE RMN .....	21
1.6.1. Le signal RMN dans le modèle énergétique.....	22
1.6.2. Le signal RMN dans le modèle vectoriel .....	22
1.6.3. Du signal au spectre RMN.....	23
1.7. POUR ALLER PLUS LOIN .....	24
<b>CHAPITRE 2 - INTERPRETATION D'UN SPECTRE RMN .....</b>	<b>25</b>
2.1. LE DEPLACEMENT CHIMIQUE .....	25
2.1.1. L'unité de mesure des déplacements chimiques.....	27
2.1.2. Influence de l'électro-attractivité des groupements voisins .....	27
2.1.3. Effets des courants électroniques .....	28
2.1.4. Tables de déplacements chimiques .....	32
2.1.5. Equivalence et non-équivalence de déplacement chimique .....	32
2.2. LE COUPLAGE SPIN-SPIN .....	34
2.2.1. Le Phénomène de couplage .....	35
2.2.2. Couplages multiples.....	36
2.2.3. Allure des multiplets pour deux groupes de noyaux couplés .....	38
2.2.4. Valeur de la constante de couplage J .....	39
2.2.5. Quantification des énergies en présence de couplage spin-spin. ....	41
2.2.6. Couplage au second ordre .....	43
2.2.7. Système de spins et notation alphabétique .....	46
2.3. L'AIRES DES PICS .....	46
2.4. INFLUENCE DE LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE .....	47
2.4.1. Influence de la fluidité sur la largeur de raie .....	47
2.4.2. Influence de l'échange chimique sur la forme de raie .....	48
2.4.3. Influence sur le couplage apparent.....	52
2.4.4. Echange entre deux sites différemment peuplés .....	53
2.5. METHODE D'ANALYSE D'UN SPECTRE RMN- <sup>1</sup> H .....	54
2.5.1. Opérations préliminaires .....	54
2.5.2. Début de l'analyse .....	55
2.5.3. Progression de l'analyse .....	56
2.6. POUR ALLER PLUS LOIN .....	62

<b>CHAPITRE 3 - LA RMN IMPULSIONNELLE .....</b>	<b>63</b>
3.1. TRANSFORMATION DE FOURIER.....	63
3.1.1. Définition .....	63
3.1.2. Analyse graphique .....	63
3.1.3. Détection en quadrature.....	66
3.1.4. Forme de raie .....	67
3.2. TRAITEMENT DU SIGNAL .....	68
3.2.1. Caractéristiques d'un spectre .....	68
3.2.2. Amélioration du rapport signal sur bruit .....	72
3.2.3. Amélioration de la résolution .....	73
3.3. NOTIONS DE PHASE.....	77
3.3.1. Phase d'une impulsion .....	77
3.3.2. Phase de détection.....	78
3.3.3. Phase d'une raie .....	80
3.3.4. Correction de phase .....	81
3.4. REPETITION .....	83
3.4.1. Accumulation du signal.....	83
3.4.2. Saturation partielle .....	84
3.5. LES EQUATIONS DE BLOCH.....	87
3.5.1. Evolution de l'aimantation en absence de champ radiofréquence.....	88
3.5.2. Evolution de l'aimantation pendant une impulsion RF .....	89
3.6. POUR ALLER PLUS LOIN .....	93
<b>CHAPITRE 4 - LE SPECTROMETRE RMN.....</b>	<b>95</b>
4.1. STRUCTURE GENERALE.....	95
4.2. LE CHAMP MAGNETIQUE $\vec{B}_0$ .....	96
4.2.1. L'aimant.....	97
4.2.2. Correction des inhomogénéités du champ $\vec{B}_0$ .....	100
4.2.3. Correction de l'instabilité temporelle de $\vec{B}_0$ .....	101
4.3. LA CHAINE D'EMISSION .....	104
4.3.1. Le synthétiseur .....	104
4.3.2. Le modulateur.....	104
4.3.3. L'amplificateur.....	104
4.4. L'ANTENNE .....	105
4.5. LA CHAINE DE RECEPTION .....	107
4.5.1. Le préamplificateur .....	108

4.5.2. Le récepteur .....	108
4.5.3. Le convertisseur analogique-numérique .....	109
4.5.4. Le filtre .....	109
4.6. POUR ALLER PLUS LOIN .....	109
<b>CHAPITRE 5 - AUTRES NOYAUX QUE LE PROTON .....</b>	<b>111</b>
5.1. LE SPIN NUCLEAIRE .....	111
5.2. COUPLAGE DU PROTON AVEC LES AUTRES NOYAUX .....	113
5.2.1. Couplage avec un noyau de spin $\frac{1}{2}$ .....	113
5.2.2. Couplage avec un noyau quadripolaire .....	114
5.3. OBSERVATION D'UN NOYAU ABONDANT DE SPIN $\frac{1}{2}$ .....	115
5.3.1. Sensibilité .....	115
5.3.2. Déplacements chimiques .....	115
5.3.3. Couplages spin-spin .....	116
5.3.4. Découplage .....	117
5.3.5. L'effet nucléaire Overhauser .....	118
5.4. OBSERVATION D'UN NOYAU DE FAIBLE ABONDANCE ET DE SPIN $\frac{1}{2}$ .....	118
5.4.1. Impact de la faible abondance naturelle .....	119
5.4.2. Déplacements chimiques .....	121
5.4.3. Couplages spin-spin .....	121
5.4.4. Découplage et effet nOe .....	125
5.5. OBSERVATION D'UN NOYAU QUADRIPOLAIRE .....	126
5.6. POUR ALLER PLUS LOIN .....	129
<b>CHAPITRE 6 - RELAXATION .....</b>	<b>131</b>
6.1. RELAXATION ET DYNAMIQUE MOLECULAIRE .....	132
6.1.1. Champ local fluctuant .....	132
6.1.2. Relation avec la dynamique moléculaire .....	134
6.2. PROBABILITES DE TRANSITION ET VITESSES DE RELAXATION .....	136
6.2.1. Système à un spin .....	136
6.2.2. Système à deux spins .....	138
6.3. MECANISMES DE RELAXATION .....	139
6.3.1. Anisotropie de déplacement chimique .....	140
6.3.2. Spin-rotation .....	140
6.3.3. Relaxation dipolaire .....	141
6.3.4. Relaxation paramagnétique .....	142
6.3.5. Relaxation quadripolaire .....	142
6.4. MESURE DES TEMPS DE RELAXATION .....	143

6.4.1. La séquence d'Inversion-Récupération .....	143
6.4.2. Mesure du $T_1$ à l'aide de la séquence d'Inversion-Récupération .....	144
6.4.3. Estimation rapide du $T_1$ .....	144
6.4.4. Echo de spin .....	145
6.4.5. Mesure du $T_2$ .....	146
6.5. EFFET NUCLEAIRE OVERHAUSER (nOe).....	150
6.5.1. Définition .....	150
6.5.2. Origine de l'effet nOe.....	151
6.5.3. nOe et dynamique moléculaire .....	153
6.6. POUR ALLER PLUS LOIN .....	154
<b>CHAPITRE 7 - RMN MULTI-IMPULSIONNELLE .....</b>	<b>155</b>
7.1. ECHO DE SPIN .....	155
7.1.1. Echo de spin sur un système couplé .....	155
7.1.2. Edition de spectre .....	160
7.2. TRANSFERT DE POLARISATION .....	166
7.2.1. Impact de la méthode d'acquisition sur la sensibilité .....	166
7.2.2. Système de deux spins $\frac{1}{2}$ couplés.....	168
7.2.3. La séquence INEPT .....	170
7.2.4. L'INEPT refocalisée.....	173
7.2.5. La séquence DEPT .....	175
7.2.6. Polarisation croisée.....	178
7.3. CYCLE DE PHASE .....	181
7.3.1. Spectroscopie de différence .....	181
7.3.2. EXORCYCLE.....	183
7.3.3. CYCLOPS.....	183
7.3.4. Combinaison de cycles de phase.....	184
7.4. IMPULSIONS DE GRADIENT DE CHAMP MAGNETIQUE .....	184
7.4.1. Principe .....	184
7.4.2. Défocalisation et refocalisation par des impulsions de gradient .....	185
7.5. DETECTION INVERSE.....	187
7.5.1. HMQC .....	187
7.5.2. HSQC.....	188
7.6. POUR ALLER PLUS LOIN .....	189
<b>CHAPITRE 8 - RMN MULTIDIMENSIONNELLE.....</b>	<b>191</b>
8.1. GENERALITES.....	191
8.1.1. Principe .....	191

8.1.2. Modes de représentation.....	195
8.1.3. Transformation de Fourier à deux dimensions .....	196
8.1.4. Discrimination des signes des fréquences dans la dimension 1 .....	198
8.1.5. Exemple de techniques 2D .....	201
8.1.6. Conséquences sur le temps d'acquisition, la résolution et le bruit .....	202
8.2. LES PRINCIPALES CORRELATIONS 2D .....	205
8.2.1. Corrélations hétéronucléaires.....	205
8.2.2. Corrélations homonucléaires .....	211
8.3. POUR ALLER PLUS LOIN .....	222
<b>CHAPITRE 9 - IMPULSIONS RADIO-FREQUENCE.....</b>	<b>223</b>
9.1. IMPULSION RF RECTANGULAIRE .....	223
9.1.1. Calibration .....	223
9.1.2. Imperfections.....	224
9.2. COMBINAISONS D'IMPULSIONS RECTANGULAIRES .....	226
9.2.1. Impulsions composites.....	226
9.2.2. Découplage par impulsions composites.....	227
9.2.3. Sélectivité avec les impulsions rectangulaires .....	229
9.3. IMPULSIONS MODULEES EN AMPLITUDE .....	232
9.3.1. Impulsions de base.....	232
9.3.2. Impulsions « pure phase » .....	233
9.4. IMPULSIONS MODULEES EN AMPLITUDE ET EN FREQUENCE.....	235
9.4.1. Impulsions optimisées numériquement .....	235
9.4.2. Impulsions définies par des fonctions analytiques.....	236
9.5. IMPULSIONS ADIABATIQUES.....	238
9.5.1 Définition .....	239
9.5.2. Formes d'impulsions adiabatiques .....	241
9.5.3. Impulsions adiabatiques de refocalisation .....	244
9.5.4. Découplage adiabatique.....	245
9.6. POUR ALLER PLUS LOIN .....	246
<b>CHAPITRE 10 - SPECTROSCOPIE RMN QUANTITATIVE .....</b>	<b>247</b>
10.1. GENERALITES.....	247
10.1.1. Les noyaux visibles.....	247
10.1.2. Précision et justesse de la mesure de S.....	248
10.2. METHODES DE DETERMINATION DE S .....	249
10.2.1. Intégration .....	249
10.2.2. Ajustement à un modèle théorique .....	250

10.3. SIGNAL DE REFERENCE .....	253
10.3.1. Référence interne.....	253
10.3.2. Référence externe .....	254
10.3.3. Substitution par un échantillon fantôme .....	254
10.3.4. Référence hétéronucléaire.....	255
10.3.5. La méthode PULCON.....	255
10.3.6. La méthode ERETIC .....	256
10.4. OPTIMISATION DU COUPLE $\beta$ /TR .....	257
10.4.1. Contraintes imposées par la justesse visée .....	257
10.4.2. Contraintes imposées par la précision visée .....	258
10.5. INFLUENCE DU DECOUPLAGE.....	260
10.5.1. Effet $nOe$ .....	260
10.5.2. Impact d'un mauvais découplage sur la quantification .....	262
10.6. INFLUENCE DE LA SEQUENCE D'IMPULSIONS .....	264
10.6.1. Justesse .....	264
10.6.2. Précision.....	266
10.7. POUR ALLER PLUS LOIN .....	268
<b>CHAPITRE 11 - IMAGERIE ET SPECTROSCOPIE LOCALISEE .....</b>	<b>269</b>
11.1. LOCALISATION EN IRM.....	269
11.1.1. Les gradients de champ magnétique.....	269
11.1.2. Sélection d'un plan de coupe .....	270
11.1.3. Codage en fréquence .....	271
11.1.4. Construction d'une image bidimensionnelle par rétroprojection .....	272
11.1.5. Codage en phase.....	273
11.1.6. Construction d'une image par la méthode dite 2DFT .....	274
11.2. CONTRASTE EN IRM .....	275
11.2.1. Pondération en $T_1$ à partir d'une séquence d'écho de spin.....	276
11.2.2. Pondération en $T_2$ à partir d'une séquence d'écho de spin.....	277
11.2.3. Composition des contrastes.....	278
11.3. IRM RAPIDE.....	279
11.4. IRM ULTRA-RAPIDE.....	280
11.4.1. RF Echo Planar .....	281
11.4.2. Gradient Echo Planar Imaging .....	282
11.5. SPECTROSCOPIE LOCALISEE .....	284
11.5.1. La séquence PRESS.....	285
11.5.2. J-modulation .....	285



11.5.3. Choix du temps d'écho .....	286
11.5.4. Imagerie de déplacement chimique (CSI) .....	286
11.5.5. Suppression du signal de l'eau .....	287
11.6. POUR ALLER PLUS LOIN .....	288
<b>CHAPITRE 12 - FORMALISME DE L'OPERATEUR DENSITE.....</b>	<b>289</b>
12.1. RAPPELS DE MECANIQUE QUANTIQUE.....	289
12.1.1. Fonction d'onde .....	289
12.1.2. Operateur .....	290
12.1.3. Mesure d'une Grandeur A.....	291
12.1.4. Operateurs associés au moment angulaire .....	291
12.1.5. Evolution d'un système dans le temps .....	292
12.1.6. Relations de commutation.....	293
12.1.7. Operateur densité .....	295
12.1.8. Application à l'analyse d'une expérience de RMN .....	295
12.2. POPULATION DE SPIN ½ NON COUPLES .....	296
12.2.1. Description du système .....	296
12.2.2. Etat d'équilibre.....	296
12.2.3. Interaction de $\vec{\mu}$ avec $\vec{B}_0$ .....	296
12.2.4. Interaction avec un champ radiofréquence .....	297
12.2.5. Evolution du système au cours d'une séquence à une impulsion .....	297
12.3. POPULATION DE DEUX SPINS ½ FAIBLEMENT COUPLES.....	299
12.3.1. Description du système .....	299
12.3.2. Etat d'équilibre .....	300
12.3.3. Interaction de $\vec{\mu}$ avec $\vec{B}_0$ et interaction entre les spins .....	300
12.3.4. Evolution du système au cours d'une séquence à une impulsion .....	302
12.3.5. Evolution du système au cours d'une séquence d'écho de spin .....	305
12.3.6. Evolution du système au cours d'une séquence INEPT .....	308
12.4. POUR ALLER PLUS LOIN .....	310
<b>REFERENCES.....</b>	<b>311</b>
<b>INDEX .....</b>	<b>317</b>