

Spectroscopies

FICHE-MÉTHODE - Interprétation de séquences d'impulsions

Interpréter l'effet d'une séquence d'impulsions en résonance magnétique nucléaire revient à déterminer les composantes du vecteur aimantation \vec{M} pendant la période d'acquisition afin d'en déduire le signal acquis par la bobine et donc le spectre résultant.

1. Opérateur densité et aimantation

On considère un système de N spins équivalents de fréquence de LARMOR ω_0 et de décalage en fréquence (*offset*) Ω_0 . Chaque spin i est décrit par la fonction d'onde $|\varphi_i\rangle$

$$|\varphi_i\rangle = c_{+i} |+\rangle + c_{-i} |-\rangle \quad (1)$$

On définit l'opérateur densité $\hat{\sigma}$ par

$$\hat{\sigma} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i| = \overline{|\varphi\rangle \langle \varphi|} \quad (2)$$

La décomposition de l'opérateur densité $\hat{\sigma}$ sur la base des opérateurs $\{\hat{E}, \hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z\}$

$$\hat{\sigma} = a_E \hat{E} + a_x \hat{I}_x + a_y \hat{I}_y + a_z \hat{I}_z \quad (3)$$

permet d'accéder aux composantes de l'aimantation \vec{M} dans la mesure où

$$\mathcal{M}_x \propto a_x \quad \mathcal{M}_y \propto a_y \quad \mathcal{M}_z \propto a_z \quad (4)$$

Décrire l'évolution temporelle de l'opérateur densité $\hat{\sigma}$ revient à décrire l'évolution temporelle de l'aimantation \vec{M} .

2. Opérateur densité et évolution temporelle

L'évolution temporelle de l'opérateur densité $\hat{\sigma}$ est régie par l'équation de LIOUVILLE-VON NEUMANN

$$\frac{d\hat{\sigma}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\sigma}] \quad (5)$$

où $\hat{\mathcal{H}}$ désigne l'hamiltonien du système. Dans le cas où $\hat{\mathcal{H}}$ est indépendant du temps, on admet que

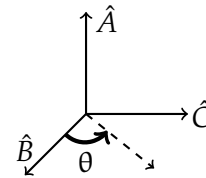
$$\hat{\sigma}(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{\mathcal{H}}t\right) \hat{\sigma}(0) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{\mathcal{H}}t\right) \quad (6)$$

En particulier, pour trois opérateurs \hat{A} , \hat{B} et \hat{C} vérifiant la propriété de commutation $[\hat{A}, \hat{B}] = i\hbar\hat{C}$

ainsi que les propriétés équivalentes par permutation circulaire, on peut montrer que

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar} \theta \hat{A}\right) \hat{B} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \theta \hat{A}\right) = \cos(\theta) \hat{B} + \sin(\theta) \hat{C} \quad (7)$$

ce qui peut s'interpréter graphiquement, au sein d'un repère direct $\{\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}\}$, par une rotation dans le sens direct d'angle θ de l'axe défini par l'opérateur \hat{B} autour de l'axe défini par l'opérateur \hat{A} .



3. Séquences d'impulsions et hamiltoniens $\hat{\mathcal{H}}$

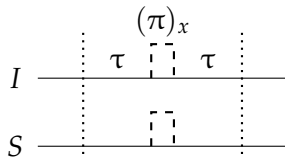
L'évolution de l'opérateur densité $\hat{\sigma}$ au cours d'une séquence d'impulsions est régie par les différents hamiltoniens $\hat{\mathcal{H}}$ successifs appliqués au système de spin.

On considère deux ensembles de spin, I et S , de fréquences de LARMOR respectives $\omega_{0,I}$ et $\omega_{0,S}$ ou encore de décalages en fréquence respectifs $\Omega_{0,I}$ et $\Omega_{0,S}$, couplés scalairement avec une constante de couplage J .

Impulsions	$\hat{\mathcal{H}}_{\text{réf. tour}}$
évolution libre	$\Omega_{0,I} \hat{I}_z + \Omega_{0,S} \hat{S}_z + 2\pi J \hat{I}_z \hat{S}_z$
$\left(\frac{\pi}{2}\right)_{x,I}$ ou $(\pi)_{x,I}$	$\omega_{1,I} \hat{I}_x$
$\left(\frac{\pi}{2}\right)_{y,I}$ ou $(\pi)_{y,I}$	$\omega_{1,I} \hat{I}_y$
$\left(\frac{\pi}{2}\right)_{x,S}$ ou $(\pi)_{x,S}$	$\omega_{1,S} \hat{S}_x$
$\left(\frac{\pi}{2}\right)_{y,S}$ ou $(\pi)_{y,S}$	$\omega_{1,S} \hat{S}_y$

Remarque. On considère que les impulsions sont dures et courtes, de sorte qu'il ne soit pas nécessaire de prendre en compte l'influence du champ résultant selon z , c'est-à-dire de $\Omega_{0,I} \hat{I}_z$ et $\Omega_{0,S} \hat{S}_z$, ni le couplage scalaire sur l'hamiltonien impulsif.

Dans le cas de l'écho de spin, on peut montrer que les séquences sont équivalentes à des séquences fictives permettant de décrire plus facilement l'évolution de l'opérateur densité $\hat{\sigma}$.



Les effets des différentes séquences d'écho de spin sont compilés dans le tableau suivant.

Écho de spin		Refocalisation		
sur I	sur S	offset I	offset S	couplage
✓	✓	✓	✓	×
✓	×	✓	×	✓
×	✓	×	✓	✓

Les séquences équivalentes s'en déduisent, en prenant en compte que tout écho de spin sur un canal donné est équivalent à une période d'évolution 2τ sous un hamiltonien équivalent lié à la refocalisation, suivi d'une impulsion $(\pi)_x$.

Exemple. Considérons l'écho de spin appliqué uniquement au canal I. Il en résulte que l'hamiltonien équivalent applicable pendant la période 2τ s'écrit $\hat{\mathcal{H}}_{\text{equiv.}} = \Omega_{0,S} \hat{S}_z$ dans la mesure où seul l'offset de S n'est pas refocalisé au cours de l'écho de spin.

