

# LP24: Résonance magnétique. Exemples et applications.

par David & Sergueï!

2012-2013 // Niveau de la leçon : L3.

## Rapports de Jury

- 2012, 2011**      Le jury souhaiterait que le terme de résonance soit dûment justifié sans oublier une discussion du facteur de qualité.
- 2010**            Il ne faut pas occulter les aspects pratiques: production des champs magnétiques, détection de la résonance.
- 2009**            Dans la leçon *Résonance magnétique. Exemples et applications*, le traitement pourra être classique ou quantique.

## Bibliographie

- (i) Jean-Louis Basdevant et Jean Dalibard, *Mécanique quantique* (avec son *cd-rom*).
- (ii) Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu et Franck Lalœ, *Mécanique quantique : tomes 1 et 2*.
- (iii) Christian Garing, *Milieux magnétiques*.
- (iv) Peter Atkins et Julio de Paula, *ATKINS' Chimie physique*.
- (v) Andrew Hunt, *La chimie de A à Z*.
- (vi) Julien Barthes et Pascal Langlois, *RMN macroscopique*, BUP 947 (octobre 2012).

## Pré-requis

- (i) électromagnétisme (champ et dipôles magnétiques),
- (ii) mécanique quantique (formalisme théorique, moments cinétiques, rotations et expérience de Stern et de Gerlach),
- (iii) physique statistique.

# Table des matières

	page
<b>1 Introduction</b>	<b>2</b>
<b>2 Description théorique de la résonance magnétique</b>	<b>3</b>
2.1 Dipôle magnétique dans un champ permanent . . . . .	3
2.2 Loi d'évolution du moment magnétique . . . . .	4
2.3 Transitions entre états quantiques . . . . .	6
2.4 Les phénomènes de relaxation . . . . .	9
2.5 Couplages entre dipôles . . . . .	11
<b>3 Applications expérimentales</b>	<b>12</b>
3.1 Spectroscopie par résonance magnétique, principe de la RMN . . . . .	12
3.1.1 Appareillage . . . . .	12
3.1.2 Techniques de détection de la résonance . . . . .	13
3.1.3 Analyse de la structure des molécules . . . . .	14
3.2 Cristallographie, orientation relative des molécules . . . . .	15
3.3 Imagerie par résonance magnétique . . . . .	16
<b>4 Conclusion</b>	<b>18</b>

Attention. Le contenu de ce polycopié est bien trop long pour une présentation orale. On a finalement préféré ne pas présenter le traitement quantique, ne pas trop détailler le terme de couplage entre moments magnétiques et discuter plus brièvement des applications.

## 1 Introduction

référence (i), pages 262-264

En plus de mettre en évidence l'existence du spin, l'expérience de Stern et de Gerlach a permis de réaliser en 1933 la première mesure du moment magnétique du proton (à 10% près). La difficulté de la mesure venait de l'interaction des noyaux avec les moments magnétiques des électrons environnants qui sont 1000 fois supérieurs.

En 1939 Rabi mis au point un procédé expérimental qui lui permis de réaliser la même mesure en améliorant la précision d'un facteur 1000. La technique qu'il employa s'appuie sur le principe de la *résonance magnétique*.

Cette technique vaudra à Rabi le prix Nobel en 1944, et parce que par ses effets magnétiques le spin joue le rôle de sonde locale au sein de la matière, à la radio de Stockholm à l'annonce de son prix on parle "*du fantastique exploit d'avoir pu d'établir un contact radio avec les constituants de la matière, en découvrant leurs fréquences de réception*".

Au cours de cette leçon nous allons expliquer la théorie de la résonance magnétique et nous décrirons l'influence de l'environnement sur la mesure. Cela nous permettra d'expliquer certaines applications de la résonance magnétique, principalement en chimie.

## 2 Description théorique de la résonance magnétique

### 2.1 Dipôle magnétique dans un champ permanent

référence (i) pages 256-258

La théorie de l'électromagnétisme permet de décrire l'interaction entre un dipôle magnétique et un champ extérieur permanent sous la forme suivante,

$$H_0 = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0 = -\mu_x B_{0x} - \mu_y B_{0y} - \mu_z B_{0z}$$

où  $H_0$  est l'Hamiltonien d'interaction,  $\boldsymbol{\mu}$  est le pseudo-vecteur moment magnétique et  $\mathbf{B}$  est le pseudo-vecteur champ magnétique.

Le moment magnétique est une conséquence du mouvement de particules chargées et on peut montrer qu'elle s'exprime en fonction du moment cinétique de la façon suivant,

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{I}$$

où  $\gamma$  est appelé *rapport gyromagnétique*<sup>1</sup> et  $\mathbf{I}$  est le moment cinétique (orbital, de spin ou une composition des deux).

Si on oriente le champ magnétique selon  $z$  de sorte que l'Hamiltonien  $\hat{H}_0 = -\gamma B_0 \hat{I}_z$ , ce dernier commute avec les opérateurs  $\hat{I}_z$  et  $\hat{I}^2$  et peut donc être diagonalisé dans la base propre du moment cinétique,  $|I, m_I\rangle$  (où  $m_I \in [-I, -I+1, \dots, I]$ ). Les énergies propres de ce système sont donc,

$$E_{m_I} = -\gamma m_I \hbar B_0 \quad \text{avec } m_I \in [-I, -I+1, \dots, I]$$

Le champ magnétique permet ainsi une levée de dégénérescence de l'énergie en terme des  $m_I$  (voir figure 1). La séparation entre deux niveaux d'énergie est  $\Delta E = -\hbar \gamma B_0 = \hbar \omega_0$  où  $\omega_0 = -\gamma B_0$  est appelée *pulsation de Larmor*.

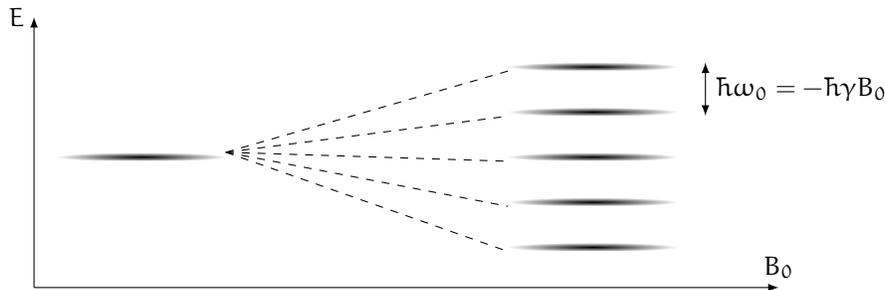


Figure 1: Un niveau dégénéré en terme du nombre quantique  $m_I$  subit une levée de dégénérescence si on applique un champ magnétique permanent  $B_0$ .

En pratique on s'intéresse à des échantillons dont le rapport gyromagnétique est de l'ordre<sup>2</sup> de  $\gamma = 3.10^8 \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et pour un champ magnétique  $B_0 = 1 \text{ T}$  on calcule  $\Delta E \approx 3.10^{-26} \text{ J} = 2.10^{-7} \text{ eV}$  : les énergies nécessaires à la transition d'un état à l'autre sont très faibles et à température ambiante on trouve que le rapport des populations à l'état fondamental et excité pour les protons (spin 1/2) est,

$$N_e/N_f = \exp(-\Delta E/k_b T) = 0,999993$$

Ce sont les transitions entre les différents niveaux d'énergie qui constituent la *résonance magnétique* et les résultats précédents montrent que cette technique nécessitera une forte sensibilité. Avant de s'intéresser à de telles considérations, intéressons nous à la façon dont on peut provoquer ces transitions<sup>3</sup>.

<sup>1</sup>Dans le cas classique le rapport gyromagnétique s'écrit  $\gamma = q/2m$ . Un traitement quantique mène à une expression similaire mais où apparaît un terme correctif, le facteur de Landé noté  $g$  (on écrit alors  $\gamma = qg/2m$ ). Quoi qu'il en soit  $\gamma$  dépend de l'entité étudiée.

<sup>2</sup>Pour les protons, le spin est 1/2 et  $\gamma = 2,67.10^8 \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

<sup>3</sup>À ce stade, on peut déjà prévoir que le mécanisme nécessitera un champ magnétique supplémentaire orthogonal à  $B_0$  sinon on risque de modifier les niveaux d'énergie.

## 2.2 Loi d'évolution du moment magnétique

référence (i) *cd-rom* illustrations 6.2 et 6.3 et (ii) pages 441-443 et 449

D'après le théorème d'Erhenfest, l'évolution de la valeur moyenne du moment magnétique s'exprime comme

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \boldsymbol{\mu} \rangle (t) = \langle [\boldsymbol{\mu}, \hat{H}_0] \rangle = \gamma \langle [\hat{\mathbf{I}}, \hat{H}_0] \rangle$$

Or on calcule que

$$\begin{aligned} [\hat{I}_x, \hat{H}_0] &= -\gamma [\hat{I}_x, \hat{I}_x B_x + \hat{I}_y B_y + \hat{I}_z B_z] = -\gamma B_y [\hat{I}_x, \hat{I}_y] - \gamma B_z [\hat{I}_x, \hat{I}_z] \\ &= i\hbar \gamma (\hat{I}_y B_z - \hat{I}_z B_y) = i\hbar (\hat{\mu}_y B_z - \hat{\mu}_z B_y) \end{aligned}$$

Le calcul est similaire pour les composantes  $I_y$  et  $I_z$ , par conséquent on obtient l'équation d'évolution

$$\frac{d}{dt} \langle \boldsymbol{\mu} \rangle = \gamma \langle \boldsymbol{\mu} \rangle \times \mathbf{B} \quad (1)$$

Cette équation d'évolution se retrouve aussi classiquement à l'aide du théorème du moment cinétique.

On considère le cas, décrit à la partie précédente, d'une particule dans un champ permanent  $\mathbf{B}_0 = B_0 \mathbf{u}_z$ . L'équation d'évolution décrit alors un effet précession du moment magnétique autour de  $\mathbf{B}_0$ , en effet si on réalise le produit scalaire de l'équation 1 par  $\langle \mathbf{M} \rangle$  ou par  $\mathbf{B}_0$  on obtient les relations,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} [\langle \boldsymbol{\mu} \rangle^2] &= 0 \\ \frac{d}{dt} [\langle \boldsymbol{\mu} \rangle \cdot \mathbf{B}_0] &= 0 \end{aligned}$$

On a donc un moment magnétique de norme constante et dont l'angle par rapport à  $\mathbf{B}_0$  est constant. Le projection de ce mouvement dans le plan  $xy$  permet de montrer que l'on a une rotation autour de l'axe  $z$  à la fréquence angulaire<sup>4</sup>  $\omega_0 = -\gamma B_0$  (voir figure 2).

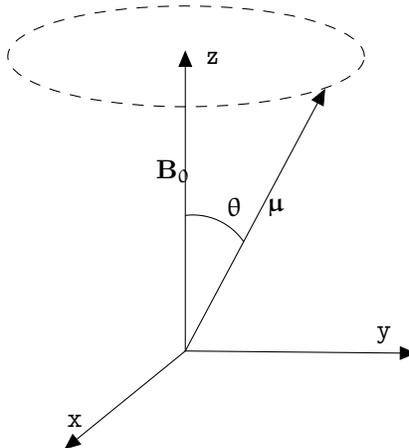


Figure 2: Précession du vecteur moment magnétique autour du champ permanent  $\mathbf{B}_0$ ; illustration 6.2 du *cd-rom*.

<sup>4</sup>Attention. Cette pulsation décrit une rotation *algébrique* par rapport au sens trigonométrique, le véritable sens de rotation physique dépend du signe de  $\gamma$ . Par exemple: (a) dans le cas d'un proton  $\gamma > 0$  et le moment magnétique tourne dans le sens horaire autour de  $\mathbf{B}_0$ , (b) dans le cas d'un neutron  $\gamma < 0$  et le moment magnétique tourne dans le sens anti-horaire autour de  $\mathbf{B}_0$ .

Pour perturber ce système et ainsi permettre les transitions d'énergie il faut un mécanisme qui modifie l'angle  $\theta$  entre  $\langle \boldsymbol{\mu} \rangle$  et  $\mathbf{B}_0$ , en effet on a  $\langle E \rangle = -\langle \boldsymbol{\mu} \rangle \cdot \mathbf{B}_0 = -\langle \mu \rangle B_0 \cos(\theta)$  et  $\langle \mu \rangle$  est constante. Une solution serait d'appliquer un champ magnétique  $\mathbf{B}_1$  dans le plan orthogonal à  $\mathbf{B}_0$ , de sorte à pousser  $\langle \boldsymbol{\mu} \rangle$  à basculer.

Mais à cause de la précession de  $\langle \boldsymbol{\mu} \rangle$  autour de  $\mathbf{B}_0$  le basculement du moment magnétique sous l'effet du champ  $\mathbf{B}_1$  n'est pas optimal si  $\mathbf{B}_1$  est *fixe*. Pour s'en convaincre, imaginons le moment magnétique aux positions (1) et (2) de la figure 3: à la position (1) l'angle  $\theta$  augmente; à la position (2) l'angle  $\theta$  diminue. Par conséquent ces deux mouvements antagonistes se compensent et le basculement engendré par  $\mathbf{B}_1$  n'est pas optimal à cause de la précession autour de  $\mathbf{B}_0$ .

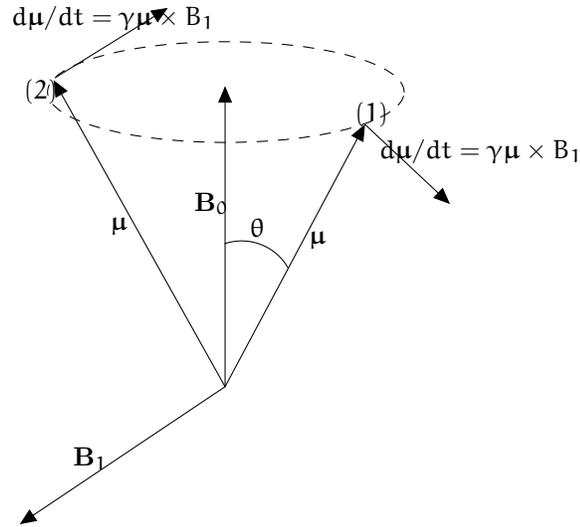


Figure 3: L'angle  $\theta$  a un sens d'évolution qui dépend du mouvement de précession autour du champ  $\mathbf{B}_0$ . Si le champ  $\mathbf{B}_1$  est *fixé*, à la position (1) on observe que  $\theta$  augmente et à la position (2) on observe que  $\theta$  diminue.

Pour que le moment magnétique ressente toujours le même couple il faut donc appliquer un champ  $\mathbf{B}_1$  qui suit le moment magnétique. On évite ainsi les mouvements antagonistes que l'on vient de décrire. Autrement dit, on se place dans le référentiel qui suit le mouvement de précession du moment magnétique autour de  $\mathbf{B}_0$  (dans ce référentiel le couple de  $\mathbf{B}_0$  n'apparaît pas car  $\langle \boldsymbol{\mu} \rangle$  y est fixe), et on y applique un champ permanent  $\mathbf{B}_1$ .

En présence du champ magnétique tournant à la vitesse angulaire  $\omega$ ,  $\mathbf{B}_1(t)$ ,

$$\mathbf{B}_1(t) = B_1(\cos(\omega t)\mathbf{e}_x + \sin(\omega t)\mathbf{e}_y)$$

et en notant  $R'$  le référentiel en rotation à la vitesse angulaire  $\omega$  autour de  $\mathbf{B}_0$  par rapport à  $R$  (avec  $R \equiv R'$  à  $t = 0$ ), on a:

$$\frac{d}{dt}(\langle \boldsymbol{\mu} \rangle)_{R'} = \frac{d}{dt}(\langle \boldsymbol{\mu} \rangle)_{R} - \boldsymbol{\omega} \times \langle \boldsymbol{\mu} \rangle = \gamma \langle \boldsymbol{\mu} \rangle \times (\mathbf{B}_0 + B_1 \mathbf{e}'_x) - \boldsymbol{\omega} \times \langle \boldsymbol{\mu} \rangle$$

On obtient ainsi l'équation d'évolution,

$$\frac{d}{dt}(\langle \boldsymbol{\mu} \rangle)_{R'} = \gamma \langle \boldsymbol{\mu} \rangle \times \mathbf{B}_{\text{eff}}$$

où  $\mathbf{B}_{\text{eff}}(t) = \mathbf{B}_0 + \boldsymbol{\omega}/\gamma + B_1 \mathbf{e}'_x = (\omega - \omega_0)/\gamma \mathbf{e}'_z - \omega_1/\gamma \mathbf{e}'_x$  est le champ magnétique permanent effectif dans le référentiel  $R'$ . La description de la précession que l'on a fait reste évidemment valable et on observe donc la précession

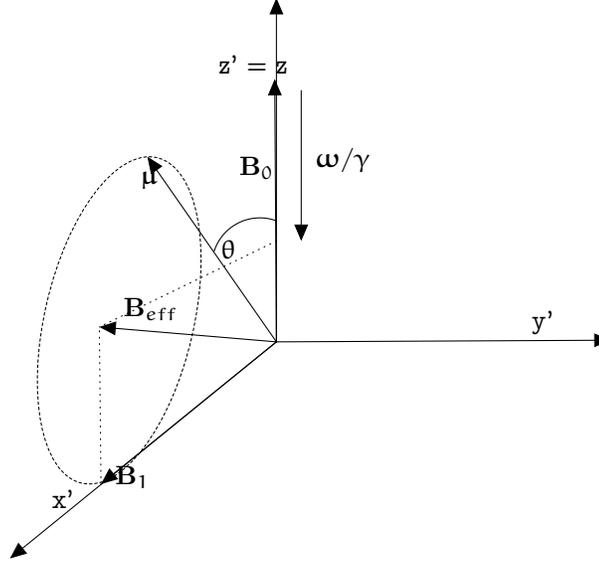


Figure 4: Précession du moment magnétique dans le référentiel tournant. Illustration 6.3 du *cd-rom*, on choisit  $\omega_1/\omega_0 = 0,3$  et on se place à  $\omega/\omega_0 = 0$  (champ statique),  $\omega/\omega_0 = 5$  (champ tournant off-résonance) et  $\omega/\omega_0 = 1$  (résonance).

du moment magnétique autour de  $\mathbf{B}_{\text{eff}}$  à la pulsation

$$\Omega = -\gamma \|\mathbf{B}_{\text{eff}}\| = -\frac{\gamma}{|\gamma|} \sqrt{\omega_1^2 + (\omega - \omega_0)^2}$$

où  $\omega_1 = -\gamma B_1$ . On obtient ainsi l'évolution du moment magnétique selon  $z$  suivante<sup>5,6</sup>,

$$\langle \mu_z(t) \rangle = \mu_0 \left( 1 - \frac{\omega_1^2}{\Omega^2} (1 - \cos(\Omega t)) \right)$$

L'amplitude des variations de la composante du moment magnétique selon  $\mathbf{B}_0$  est maximale quand  $\Omega$  est minimale, soit pour  $\omega = \omega_0$ . C'est la condition de *résonance magnétique*.

### 2.3 Transitions entre états quantiques

référence (ii), pages 444-445 pour le raisonnement et pages 711-713 pour le changement de référentiel (l'opérateur de la transformation est en fait donné à l'équation (22) page 445).

On peut compléter la description semi-classique que nous venons de faire par le calcul des probabilités de transitions entre états<sup>7</sup>. Nous allons voir que le traitement est en fait similaire au précédent. Le Hamiltonien s'écrit,

$$\hat{H}(t) = -\hat{\mu} \cdot \mathbf{B}(t) = \hat{H}_0 + \hat{W}$$

où,

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= \omega_0 \hat{S}_z \\ \hat{W} &= -\gamma B_1 (\hat{S}_x \cos(\omega t) + \hat{S}_y \sin(\omega t)) = \frac{\omega_1}{2} ((\hat{S}_x + i\hat{S}_y)e^{-i\omega t} + (\hat{S}_x - i\hat{S}_y)e^{i\omega t}) \\ &= \frac{\omega_1}{2} (\hat{S}_+ e^{-i\omega t} + \hat{S}_- e^{i\omega t}) \end{aligned}$$

<sup>5</sup>Le détail de la résolution est dans le livre de Christian Garing, *Milieux magnétiques* pages 88-99

<sup>6</sup>Le traitement quantique que l'on réalise plus loin nous permet de dériver ce résultat.

<sup>7</sup>Cette partie peut être sautée car redondante vis à vis de ce qui a été fait avant.

Ce Hamiltonien dépendant du temps ce qui rend difficile sa résolution. La solution c'est de procéder comme dans le cas du moment magnétique: on passe au référentiel tournant. L'opérateur de passage au référentiel tournant dans l'espace des spin est l'opérateur de rotation (autour de Oz, d'angle  $-\omega t$ ),

$$\hat{R}(t) = \exp(i\omega t \hat{S}_z / \hbar) = \begin{pmatrix} e^{i\omega t/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\omega t/2} \end{pmatrix}$$

Si dans le référentiel R les états s'expriment (on note  $|\pm\rangle$  les états propres de  $S_z$ ),

$$|\psi(t)\rangle = a_+(t) |+\rangle + a_-(t) |-\rangle$$

alors dans le nouveau référentiel les états s'expriment,

$$\begin{aligned} |\tilde{\psi}(t)\rangle &= \hat{R}(t) |\psi(t)\rangle = a_+(t) e^{i\omega t/2} |+\rangle + a_-(t) e^{-i\omega t/2} |-\rangle \\ &= b_+(t) |+\rangle + b_-(t) |-\rangle \end{aligned}$$

L'équation d'évolution des kets dans cette nouvelle base est,

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d|\tilde{\psi}(t)\rangle}{dt} &= \hat{R}(t) i\hbar \frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} + i\hbar \frac{d\hat{R}}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{R}(t) \hat{H} |\psi(t)\rangle + i\hbar \frac{d\hat{R}}{dt} |\psi(t)\rangle \\ &= \hat{R}(t) \hat{H}(t) \hat{R}^\dagger(t) |\tilde{\psi}(t)\rangle + i\hbar \frac{d\hat{R}}{dt} \hat{R}^\dagger(t) |\tilde{\psi}(t)\rangle \\ i\hbar \frac{d|\tilde{\psi}(t)\rangle}{dt} &= \hat{H}_{eff}(t) |\tilde{\psi}(t)\rangle \end{aligned}$$

où  $\hat{H}_{eff}(t) = \hat{R}(t) \hat{H}(t) \hat{R}^\dagger(t) + i\hbar \frac{d\hat{R}}{dt} \hat{R}^\dagger(t)$ . Or,

- $\frac{d\hat{R}}{dt} = \frac{i\omega \hat{S}_z}{\hbar} \exp(i\omega t \hat{S}_z / \hbar) = i\omega \hat{S}_z \hat{R}(t) / \hbar$  et comme  $\hat{R}(t) \hat{R}^\dagger(t) = \mathbb{I}$ , on en déduit que

$$i\hbar \frac{d\hat{R}}{dt} \hat{R}^\dagger(t) = -\omega \hat{S}_z$$

- comme  $\hat{R}(t)$  et  $\hat{H}_0$  commutent on a

$$\hat{R}(t) \hat{H}_0 \hat{R}^\dagger(t) = \omega_0 S_z$$

- parce que  $\hat{R}(t) \hat{S}_\pm \hat{R}^\dagger(t) = \exp(\pm i\omega t) \hat{S}_\pm$  on calcule,

$$\hat{R}(t) \hat{W}(t) \hat{R}^\dagger(t) = \frac{\omega_1}{2} (\hat{S}_+ + \hat{S}_-) = \omega_1 \hat{S}_x$$

On s'est donc ramené au Hamiltonien  $\hat{H}_{eff} = -\gamma \hat{S} \cdot \mathbf{B}_{eff}$  avec  $\mathbf{B}_{eff} = B_1 \mathbf{e}_x + (\omega_0 - \omega) B_0 / \omega_0 \mathbf{e}_z$ , sous forme matricielle on a:

$$\hat{H}_{eff} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \omega_0 - \omega_1 & \omega_1 \\ \omega_1 & -(\omega_0 - \omega_1) \end{pmatrix}$$

Après écriture de l'équation de Schrödinger en terme des amplitudes  $b_\pm(t)$  la dérivation des équation mène aux équations différentielles,

$$\begin{aligned} \dot{b}_+(t) &= i \frac{\omega - \omega_0}{2} b_+(t) - i \frac{\omega_1}{2} b_-(t) \\ \dot{b}_-(t) &= -i \frac{\omega_1}{2} b_-(t) - i \frac{\omega - \omega_0}{2} b_-(t) \end{aligned}$$

Considérons le cas de l'expérience de Rabi où le système est préparé à l'état  $|+\rangle$  avant d'atteindre le système de résonance magnétique (voir figure 5).

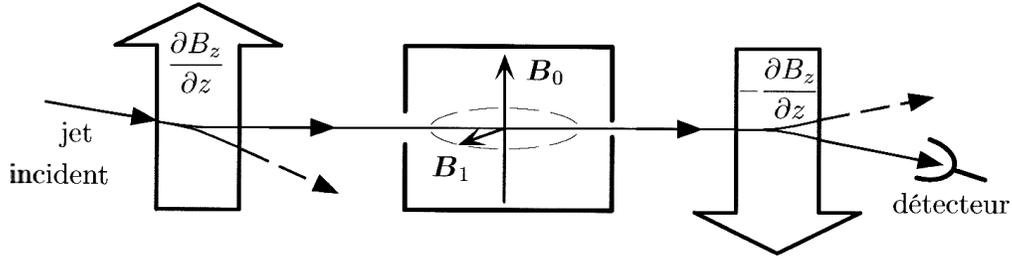


Figure 5: Schéma de principe de l'expérience de Rabi. Le système de résonance magnétique est au centre, il est précédé par un aimant de Stern et Gerlach qui prépare les particules à l'état de spin  $+1/2$ . Un second aimant de Stern et Gerlach permet de détecter les entités qui sont toujours à l'état  $+1/2$  en sortie. À la résonance le signal du détecteur chute. Illustration tirée de (i) p.263 .

On calcul alors les amplitudes  $b_{\pm}(t)$ ,

$$b_+(t) = \cos(\Omega t/2) - i \frac{\omega_0 - \omega}{\Omega} \sin(\Omega t/2)$$

$$b_-(t) = -i \frac{\omega_1}{\Omega} \sin(\Omega t/2)$$

par conséquent la probabilité de l'entité d'être à l'état excité est,

$$P_{+-}(t) \equiv |\langle -|\psi(t)\rangle|^2 = |a_-(t)|^2 = |b_-(t)|^2 = \left(\frac{\omega_1}{\Omega}\right)^2 \sin^2(\Omega \frac{t}{2})$$

$$= \frac{\omega_1^2}{\omega_1^2 + (\omega_0 - \omega)^2} \sin^2(\sqrt{\omega_1^2 + (\omega_0 - \omega)^2} \frac{t}{2})$$

On observe ainsi, qu'en moyenne, la probabilité que le moment magnétique soit dans l'état excité a un profil Lorentzien (voir figure 6),

$$\bar{P}_{+-} = \langle P_{+-}(t) \rangle = \frac{1}{2} \frac{\omega_1^2}{\omega_1^2 + (\omega_0 - \omega)^2}$$

Encore une fois on observe un effet de résonance pour  $\omega = \omega_0$ . On peut ajouter que la largeur du spectre à mi-hauteur est  $\Delta\omega = 2\omega_1 = 2\gamma B_1$ , par conséquent on peut introduire le facteur de qualité de la résonance suivant

$$Q = \frac{\omega_0}{\Delta\omega} = \frac{B_0}{2B_1}$$

On constate ainsi qu'on peut obtenir un bon facteur de qualité si  $B_0 \gg B_1$ , typiquement on utilisera un champ tournant de faible amplitude par rapport au champ permanent (d'un facteur  $10^{-6}$ , soit  $Q \approx 10^6$ !).

**Remarque:** Ces calculs nous permettent de remonter à la moyenne de l'opérateur  $\hat{\mu}_z$  que nous avons donné précédemment. On calcule,

$$\langle \hat{\mu}_z \rangle = \gamma \langle \hat{S}_z \rangle = \frac{\gamma \hbar}{2} (|b_+|^2 - |b_-|^2)$$

$$= \frac{\gamma \hbar}{2} \left(1 - \frac{\omega_1^2}{\Omega^2} (1 - \cos(\Omega t))\right)$$

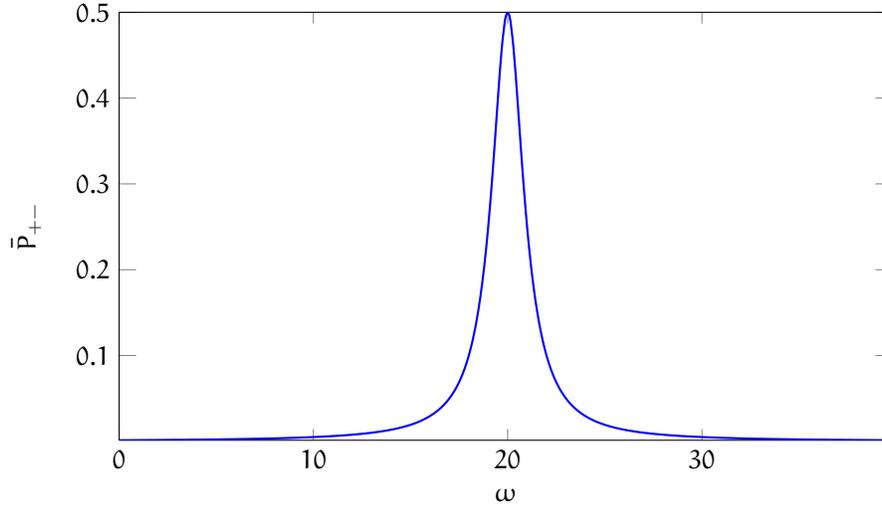


Figure 6: Probabilité de transition en fonction de la fréquence de rotation du champ tournant  $\mathbf{B}_1$

## 2.4 Les phénomènes de relaxation

référence (iii) page 95 (équations de Bloch et résolution) et (iv) pages 518 et 536-538 (aimantation et temps de relaxation)

À l'équilibre le rapport des population dans chaque état d'un échantillon soumis au champ permanent est  $N_+/N_- = \exp(-\Delta E/k_b T) \approx 1$ , ce qui permet le développement limité suivant  $N_+/N_- \approx 1 - \Delta E/k_b T$ . On en déduit donc que l'excédent de dipôles orientés selon  $\mathbf{B}_0$  est  $\Delta N = N\Delta E/2k_b T = \gamma \hbar N B_0 / 2k_b T$  on peut ainsi écrire le vecteur aimantation de l'échantillon:

$$\mathbf{M}_0 = \frac{N}{V} \frac{\gamma \hbar B_0}{2k_b T} \frac{\gamma \hbar \mathbf{e}_z}{2} = \frac{n\gamma^2 \hbar^2}{4k_b T} \mathbf{B}_0$$

Suite à l'action du champ tournant l'aimantation bascule d'un angle  $\theta'$  de sa position initiale  $\mathbf{M}_0$ . Après extinction de  $\mathbf{B}_1$  l'aimantation retourne à sa valeur initiale  $\mathbf{M}_0$ , pourtant les équations d'évolution que l'on a décrites montrent que la seule évolution possible pour l'aimantation soumise au champ  $\mathbf{B}_0$  est un mouvement de précession.

Le retour à la valeur initiale ou *relaxation* de l'aimantation est une conséquence des interactions de chaque moment dipolaire avec son environnement : les collisions, les déplacements des entités, la modification du champ local, etc.. sont tout autant de phénomènes qui vont contribuer à cet effet de relaxation.

Afin de décrire les effets de relaxation on introduit de façon phénoménologique des termes de dissipation dans l'équation d'évolution de l'aimantation (voir équation 1). On distingue deux effets,

- (i) La **relaxation longitudinale**. Ce processus décrit le retour de l'aimantation à sa valeur initiale  $\mathbf{M}_0$  avec un temps caractéristique  $T_1$ . On l'appelle parfois *relaxation spin-réseau* parce que ce phénomène traduit l'interaction entre les moments magnétique et l'environnement extérieur à cause de la dissipation d'énergie (l'angle entre  $\mathbf{M}$  et  $\mathbf{B}_0$  change). On écrit ce terme comme étant,

$$\frac{d\langle \mathbf{M} \rangle}{dt}_{\text{long.}} = -\frac{\langle M_z \rangle - M_0}{T_1} \mathbf{e}_z$$

Le temps  $T_1$  est caractéristique de la vitesse à laquelle l'équilibre thermique se fait avec l'extérieur, il est de l'ordre de la seconde dans le cas d'un liquide (mais peut être de l'ordre de plusieurs heures dans le cas des solides). Ce temps aura une conséquence sur le taux de répétition d'une mesure.

(ii) La **relaxation transverse**. Cet effet est une conséquence de la désynchronisation des moments magnétiques dans leur mouvement autour du champ  $\mathbf{B}_0$ . On observe cette désynchronisation à cause de l'interaction entre les moments magnétiques voisins, chaque entité modifie le champ magnétique local ce qui entraîne un déphasage entre le mouvement de précession des moments magnétiques. À terme la composante transverse de l'aimantation s'atténue (perte de cohérence). L'origine de ce phénomène explique pourquoi on parle parfois de *relaxation spin-spin*, les échanges d'énergies se font au sein du système de spin sans dissipation de l'énergie totale. On décrit ce phénomène par le terme,

$$\frac{d\langle \mathbf{M} \rangle}{dt}_{\text{transv.}} = -\frac{\langle M_x \rangle}{T_2} \mathbf{e}_x - \frac{\langle M_y \rangle}{T_2} \mathbf{e}_y$$

Le temps  $T_2$  est généralement inférieur au temps  $T_1$ , expérimentalement il limitera le temps d'acquisition<sup>8</sup> et donc la résolution du signal.

**Remarque:** Les inhomogénéités de champ à l'origine de la perte de cohérence peuvent aussi être du à l'inhomogénéité du champ  $\mathbf{B}_0$ . Généralement on note  $T_2^*$  pour décrire les effets propres aux interactions entre spins et  $T_2^*$  quand on ajoute aussi l'effet de  $\mathbf{B}_0$ . On estime que pour une inhomogénéité de champ  $\Delta B_0$ ,

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \gamma \Delta B_0$$

Les effets de relaxation nous amènent ainsi à écrire le système d'équations de Bloch,

$$\begin{aligned} \frac{d\langle M_x \rangle}{dt} &= \gamma(\langle \mathbf{M} \rangle \times \mathbf{B})_x - \frac{\langle M_x \rangle}{T_2} \\ \frac{d\langle M_y \rangle}{dt} &= \gamma(\langle \mathbf{M} \rangle \times \mathbf{B})_y - \frac{\langle M_y \rangle}{T_2} \\ \frac{d\langle M_z \rangle}{dt} &= \gamma(\langle \mathbf{M} \rangle \times \mathbf{B})_z - \frac{(\langle M_z \rangle - M_0)}{T_1} \end{aligned}$$

Si on écrit ces équations dans le référentiel tournant  $R'$  (où, en dehors des termes de relaxation, on observe une précession autour du champ  $\mathbf{B}_{\text{eff}} = (\omega_0 - \omega)B_0/\omega_0 \mathbf{e}_z + B_1 \mathbf{e}_x$ ), on calcule qu'en régime sinusoïdal permanent on a ( $d/dt \equiv 0$ ):

$$\begin{aligned} -\langle M'_x \rangle/T_2 + (\omega_0 - \omega)\langle M'_y \rangle &= 0 \\ -(\omega_0 - \omega)\langle M'_x \rangle - \langle M'_y \rangle/T_2 + \omega_1 \langle M'_z \rangle &= 0 \\ \omega_1 \langle M'_y \rangle + \langle M'_z \rangle/T_1 &= M_0/T_1 \end{aligned}$$

la résolution nous donne,

$$\begin{aligned} \langle M'_x \rangle &= \frac{\omega_1 T_2^2 (\omega_0 - \omega) M_0}{1 + \omega_1^2 T_1 T_2 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} \\ \langle M'_y \rangle &= \frac{\omega_1 T_2 M_0}{1 + \omega_1^2 T_1 T_2 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} \\ \langle M'_z \rangle &= \frac{(1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2) M_0}{1 + \omega_1^2 T_1 T_2 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} \end{aligned}$$

On constate qu'on ne peut plus rendre le facteur de qualité aussi grand qu'on le souhaite, on est limité par le temps de relaxation longitudinal  $T_2$ . La largeur à mi-hauteur est maintenant  $\Delta\omega = 2\sqrt{\frac{1 + \omega_1^2 T_1 T_2}{T_2^2}}$  par conséquent le facteur de qualité est,

$$Q = \frac{\omega_0}{\Delta\omega} = \frac{\gamma T_2 B_0}{2\sqrt{1 + \omega_1^2 T_1 T_2}} \leq \frac{\gamma T_2 B_0}{2}$$

<sup>8</sup>En effet, pour un temps  $t \gg T_2$  il n'y a plus de composantes transverses, on n'observe donc plus l'effet de la précession du moment magnétique autour de  $\mathbf{B}_0$  (car  $\theta = 0$ ). Par contre la norme du moment magnétique continue d'augmenter pour atteindre  $M_0$  si  $t \lesssim T_1$ .

Dans le cas des protons<sup>9</sup> en prenant comme ordre de grandeur  $T_2 = 10^{-3}$ s on calcule que  $Q_{\max} = 10^5 B_0$  (avec  $B_0$  en tesla). Il ne suffit plus d'avoir  $B_1$  aussi faible que possible pour que le facteur de qualité soit bon, la perte de cohérence introduit une limite de résolution.

De plus il faut que le champ permanent soit suffisamment homogène, sinon l'effet de décohérence lié à l'inhomogénéité de  $B_0$  réduit le facteur de qualité ( $T_2$  devient  $T_2^*$  et  $T_2^* < T_2$ ).

## 2.5 Couplages entre dipôles

références (ii) pages 1110-1115 et (iv) pages 524-530

Les phénomènes de relaxation que nous venons de décrire modélisent l'interaction *aléatoire* entre un moment magnétique et son environnement. L'interaction entre deux moment magnétiques dont la position l'un par rapport à l'autre est fixe mène a d'autres modification du spectre. Ce que nous allons voir maintenant.

Chaque dipôle magnétique produit un champ magnétique local qui modifie le mouvement de précession des entités alentour. La mécanique classique permet d'écrire que le terme de couplage entre deux particules 1 et 2 est,

$$\hat{W} = \frac{\mu_0}{4\pi} \gamma_1 \gamma_2 \frac{1}{r^3} [\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 - 3(\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \mathbf{n})(\hat{\mathbf{S}}_2 \cdot \mathbf{n})]$$

où  $\mathbf{n}$  désigne le vecteur unitaire de la droite qui joint les deux particules.

Dans le cas de particules différentes, la base des états propres sous l'influence du champ permanent  $\mathbf{B}_0$  est  $|\epsilon_1 \epsilon_2\rangle = |\epsilon_1\rangle_1 \otimes |\epsilon_2\rangle_2$  (les  $\epsilon$  sont les nombres quantiques  $m_l$ ). Si on traite cet Hamiltonien d'interaction en perturbation on calcule la correction en énergie suivante,

$$\Delta E = \langle \epsilon_1 \epsilon_2 | \hat{W} | \epsilon_1 \epsilon_2 \rangle$$

$\hat{W}$  ne fait apparaitre que des termes de spin croisés, les seuls termes qui conservent les nombres quantiques  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$  à la fois sont ceux en  $S_{1z} S_{2z}$ . On a donc,

$$\begin{aligned} \Delta E &= -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_1 \gamma_2}{r^3} (3\cos^2(\theta) - 1) \langle \epsilon_1 \epsilon_2 | \hat{S}_{1z} \hat{S}_{2z} | \epsilon_1 \epsilon_2 \rangle \\ &= \epsilon_1 \epsilon_2 \hbar \Delta \Omega \end{aligned} \quad (2)$$

où  $\Delta \Omega = -\frac{\mu_0}{16\pi} \frac{\gamma_1 \gamma_2}{r^3} (3\cos^2(\theta) - 1)$ .

Dans les cas où les deux particules sont de spin 1/2 on observe le comportement décrit à la figure 7, les deux raies se dédoublent sous l'effet du couplage. On peut donner une interprétation simple à cette structure fine: le moment magnétique  $\mu_1$  créé un champ local  $\mathbf{b}_1$  et en fonction du spin de la particule 1,  $\mathbf{b}_1$  sera aligné ou opposé à  $\mathbf{B}_0$ . Comme le champ magnétique total que subit la particule 2 est la somme  $\mathbf{b}_1 + \mathbf{B}_0$  qui a deux valeurs possibles, il apparaitra le dédoublement de la résonance.

On peut généraliser ce raisonnement à un moment magnétique quelconque, il suffit pour cela d'imaginer toutes les orientations de la projection du moment magnétique selon le champ  $\mathbf{B}_0$ .

---

<sup>9</sup> $\gamma_{\text{protons}} = 2,67.10^8 \text{rad.T}^{-1}.\text{s}^{-1}$

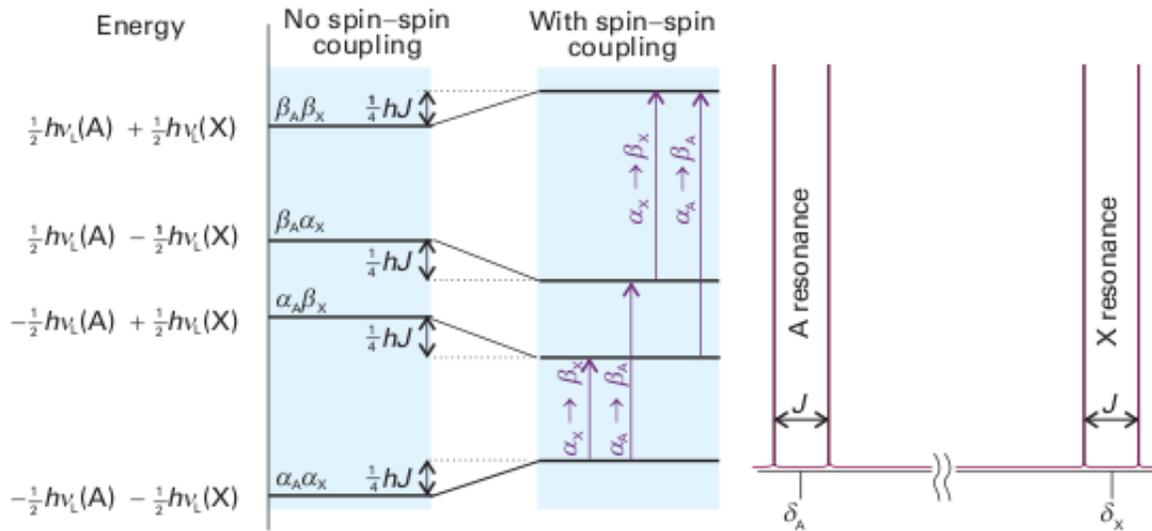


Figure 7: À gauche, on représente les états propres du système de deux entités de spin 1/2. L'état  $\alpha$  (resp.  $\beta$ ) représente le nombre quantique  $\epsilon = +1/2$  (resp.  $-1/2$ ). Les flèches verticales représentent les transitions observées. À droite, on représente le dédoublement du pic de résonance pour chacune des deux entités.

### 3 Applications expérimentales

#### 3.1 Spectroscopie par résonance magnétique, principe de la RMN

références : (i) page 262, (iv) pages 518-524 et 533-536 , (v) pages 374-376 et (vi) en entier ;

##### 3.1.1 Appareillage

[On présente l'appareillage à l'aide d'un montage de résonance magnétique décrit dans le BUP (voir références). On montre ensuite la résonance magnétique et le couplage de deux aiguilles aimantées.]

La mise en œuvre de la résonance magnétique afin de sonder les états de la matière nécessite un dispositif tel que celui décrit à la figure 8.

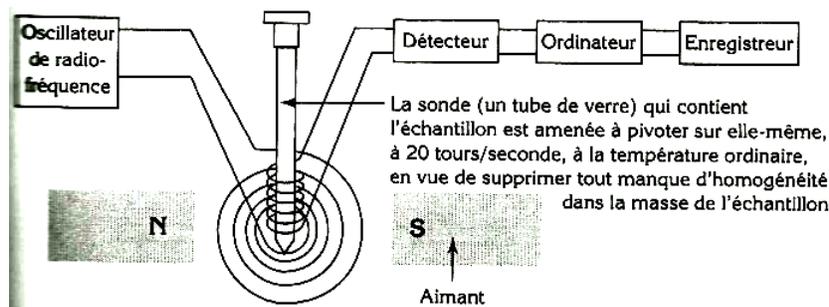


Figure 8: Représentation schématique d'une expérience de résonance magnétique.

Les éléments principaux qui constituent un appareil de spectroscopie sont,

- (i) Un électroaimant à l'origine d'un champ permanent  $B_0$ . Il s'agit d'un solénoïde parcouru par un courant continu, le courant doit être tel que le champ magnétique soit de l'ordre du tesla (champ magnétique intense afin

d'augmenter le facteur de qualité). Le passage du courant à travers les spires de l'aimant engendre une élévation de température par effet Joule, cet élément est donc souvent accompagné d'un circuit de refroidissement (pour obtenir de forts champ magnétique on utilise des bobines faite d'un matériau supraconducteur) .

- (ii) Un émetteur et un récepteur de champ tournant. L'émetteur est en fait une bobine parcourue par un champ sinusoïdale, le champ qu'elle produit est rectiligne mais peut se décomposer en deux champs tournants de fréquences opposées en effet:

$$\cos(\omega t)\mathbf{u}_x = \frac{1}{2}([\cos(\omega t)\mathbf{u}_x + \sin(\omega t)\mathbf{u}_y] + [\cos(\omega t)\mathbf{u}_x - \sin(\omega t)\mathbf{u}_y])$$

Figure 9: Décomposition d'un champ rectiligne sinusoïdale en deux champs tournants.

Cette superposition de deux champs tournants n'est pas gênante car seul l'un d'eux sera capable de fournir la condition de résonance magnétique.

Pour un champ magnétique typique de 1 Tesla, la fréquence de résonance est  $\omega_p/2\pi \approx 43$  MHz pour un proton et  $\omega_e/2\pi \approx 28$  GHz pour un électron. Ces fréquences sont dans le domaine radio, on dénomme parfois le champ tournant par *champ radiofréquence*.

**Remarque :** Certaines techniques (en régime pulsé) permettent l'utilisation simultanée d'une même bobine en émission et en réception.

### 3.1.2 Techniques de détection de la résonance

**Techniques historiques.** Historiquement la recherche d'une résonance se faisait selon l'une des deux méthodes suivantes,

- On fixe  $\mathbf{B}_0$  et on modifie la fréquence du champ tournant  $\mathbf{B}_1(t)$  jusqu'à atteindre la résonance [*frequency sweep method*];
- On fixe la fréquence du champ tournant  $\mathbf{B}_1(t)$  et on modifie l'amplitude de  $\mathbf{B}_0$  jusqu'à atteindre la résonance [*field sweep method*]. On parle alors d'appareil à onde continue [*continuous wave*].

Ce type d'appareil nécessite une analyse longue car il faut pouvoir opérer suffisamment lentement pour ne pas manquer un pic de résonance. Ce type de technique n'est plus utilisé en pratique, on lui préfère la spectroscopie impulsionnelle.

**La spectroscopie impulsionnelle, une technique moderne.** La technique consiste à irradier l'échantillon avec un champ tournant pendant un temps  $t_1$  à une fréquence proche de la gamme des fréquences d'intérêt. Au cours de ce laps de temps l'aimantation va basculer de son état d'aimantation initial d'un angle  $\theta = \gamma B_1 t_1$ . On détecte ensuite le retour de l'aimantation à sa valeur initiale.

**Remarques:**

- L'amplitude du champ magnétique  $B_1$  sélectionne la plage des pulsations que l'on va pouvoir détecter (voir figure 6). Si l'impulsion est émise à la pulsation  $\omega = \omega_0 \equiv -\gamma B_0$  la plage des pulsations excitées est de l'ordre de  $\Delta\omega = 2\sqrt{\frac{1+(\gamma B_1)^2 T_1 T_2}{T_2^2}} \approx 2\gamma B_1 = 2\omega \frac{B_1}{B_0}$  en s'aidant des relations que l'on a calculé précédemment.

- On obtient la rotation de  $\theta = \gamma B_1 t_1$  à condition d'avoir  $\omega_1 = \gamma B_1 \gg |\omega_0 - \omega|$ , ce qui rejoint la remarque précédente.
- L'angle est typiquement choisit égale à  $90^\circ$ ,  $180^\circ$  ou  $270^\circ$ , cela dépend de l'orientation et de la position du détecteur. Afin d'avoir un signal correct une *correction de phase* peut être réalisée sur le signal.

La difficulté de la technique c'est que le signal dure un temps court et qu'il est très bruité. C'est pourquoi il faut répéter la mesure dont on moyennera les résultats. Pour cela on émet une série d'impulsions suivies d'un retour à l'état initial. La durée du signal est de l'ordre de  $T_2$  et la période entre deux impulsions doit être d'au moins  $T_1$  (il faut que l'aimantation retourne à sa valeur initiale, sinon on risque de trop la tourner).

On obtient alors un signal exponentiellement amorti que l'on peut analyser par transformation de Fourier. Le spectre ainsi obtenu représente les résonance magnétiques de l'échantillon (voir figure 10).

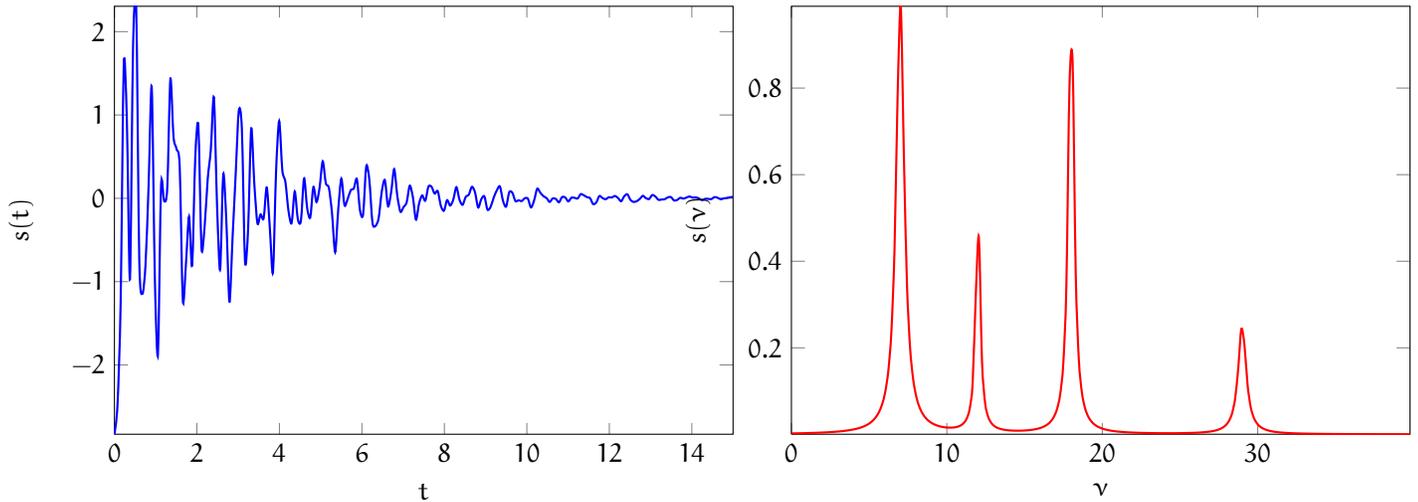


Figure 10: Exemple de signal obtenu lors de l'évolution libre de l'aimantation (à gauche) et transformée de Fourier (à droite) du signal obtenu.

### 3.1.3 Analyse de la structure des molécules

En chimie la résonance magnétique est employée à l'analyse de la résonance des atomes d'hydrogène des molécules. En effet la résonance dépend à la fois de l'entité mais aussi de son environnement, c'est ce terme de couplage qui intéresse les chimistes. Comme les atomes au sein des molécules sont en mouvement, l'étude du couplage nécessite que l'on prenne en compte les fonctions d'ondes spatiales.

Le terme de couplage que l'on a dérivé précédemment devient alors,

$$\Delta E = \epsilon_1 \epsilon_2 \hbar \langle \Psi | \Delta \Omega(r, \theta) | \Psi \rangle$$

où, pour rappel,  $\Delta \Omega(r, \theta) = -\frac{\mu_0}{16\pi} \frac{\gamma_1 \gamma_2}{r^3} (3\cos^2(\theta) - 1)$ . Comme l'échantillon est généralement liquide, le mouvement des molécules rend tous les angles  $\theta$  équiprobables et comme  $\langle \cos^2(\theta) \rangle = 1/3$  on trouve que

$$\Delta E = 0$$

Pour autant cela ne signifie pas qu'il n'y a aucun effet de couplage mais que ce couplage est *négligeable au premier ordre* (en effet on a dérivé  $\Delta E$  au premier ordre par la théorie des perturbations). Il s'avère que ce sont les termes d'ordre deux qui vont permettre le couplage.

Comme le nombre d'atomes d'hydrogènes d'une molécule est important on peut se faciliter la tâche si on classe les atomes d'hydrogène en *classes d'équivalences*, ces dernières sont des ensembles d'atomes d'hydrogène dont l'interaction avec les autres atomes et molécules est la même. On distingue alors deux situations,

- (a) **Couplage entre les atomes d'hydrogène d'une même classe.** Pour des raisons de symétrie entre les hydrogènes et à cause des règles de sélections permises par la transition, on peut montrer que  $\Delta E = 0$ .
- (b) **Couplage entre les atomes d'hydrogène de classes différentes.** Dans ce cas le couplage entre atomes n'est pas forcément nul mais il est rapidement décroissant avec la distance. Souvent on considère des interactions qui ne vont pas au delà de trois liaisons de l'atome d'hydrogène.

En plus des termes de couplage *spin-spin* que nous venons de décrire le spectre de résonance est modifié à cause des fluctuations du champ local. Ces fluctuations du champ local, notées  $\mathbf{b}$ , viennent de la mise en mouvement des charges du milieu – par exemple, les électrons – qui s'opposent au champ magnétique appliqué (loi de Lenz). On écrit habituellement  $\mathbf{b} = \sigma\mathbf{B}$  où  $\sigma$  est appelé *constante d'écran*, de sorte que le champ local est en fait,

$$\mathbf{B}_{\text{loc.}} = (1 - \sigma)\mathbf{B}_0$$

On a ainsi décalage des fréquences de résonance ( $\omega_0 = -\gamma\|\mathbf{B}_{\text{loc.}}\|$ ) en fonction de la valeur de  $\sigma$  qui dépend généralement de la densité électronique, de la molécule et du solvant.

**Remarque:** On peut prendre l'exemple des aromatiques afin d'illustrer cette propriété. On peut faire l'analogie du cycle délocalisé par une boucle de courant.

On obtient alors un spectre de résonance tel que celui présenté à la figure 11.

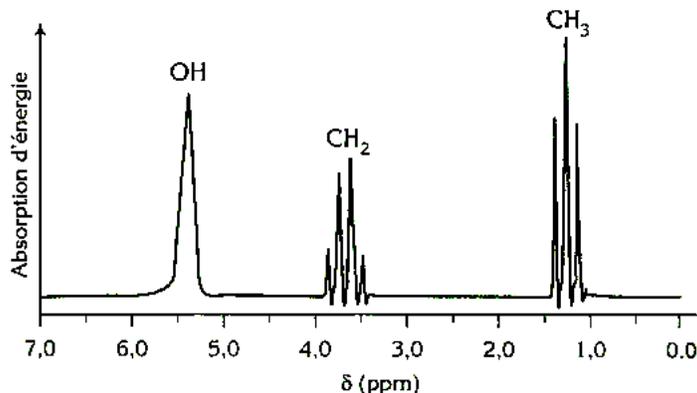


Figure 11: Exemple de spectre obtenu en résonance magnétique, cas de l'éthanol. L'ordonnée correspond à l'intensité du signal et l'abscisse est tracée en fonction du paramètre  $\delta = (\omega - \omega_0)/\omega_0 10^6 \approx (\sigma_0 - \sigma)10^6$  que l'on appelle le déplacement chimique. L'origine du déplacement chimique est prise par rapport au *tétraméthylsilane*.

La résonance magnétique est aujourd'hui souvent associée à la chimie car elle a su s'imposer comme une technique d'analyse très efficace de la matière au niveau moléculaire.

### 3.2 Cristallographie, orientation relative des molécules

références : (ii) page 1118

On vient de voir que l'étude des couplages permet l'analyse de la structure *interne* d'une molécule chimique mais dans certains cas l'analyse peut même permettre de remonter aux orientations relatives des molécules. En effet, dans le cas

d'un solide l'orientation des molécules est fixe et on n'observe pas l'effet de moyenne sur les angles. Il suffit alors de mesurer la dépendance du couplage en fonction de l'orientation du champ permanent  $B_0$  par rapport à l'échantillon pour remonter à l'orientation des molécules dans le cristal.

On peut par exemple remonter à l'orientation des molécules d'eau dans un cristal de glace.

### 3.3 Imagerie par résonance magnétique

références : (iv) pages 538-541

**Principe** La résonance magnétique est aussi utilisée en médecine pour l'*imagerie par résonance magnétique* qui permet l'observation des organes mous tel que le cerveau. La technique repose sur la création d'un gradient de champ magnétique et l'analyse de l'amplitude du signal de résonance des hydrogènes de l'eau contenue dans les tissus.

Par exemple, supposons que l'on ait créé un champ magnétique permanent  $B_0$  est de la forme

$$B_0(x, y, z) = B_0 + G_z z$$

dans ce cas la pulsation de résonance des entités de la couche  $z$  sera

$$\omega(z) = \gamma(B_0 + G_z z)$$

Par conséquent si on applique un champ  $B_1$  tournant à la fréquence  $\omega(z)$  on peut remonter à la densité moyenne d'eau de la section  $z$ . Pour cela il suffit de récupérer l'amplitude de la transformée de Fourier du signal récupéré (technique impulsionnelle). Si on répète cette mesure pour différentes fréquences  $\omega(z)$  on peut ainsi remonter à la projection de la répartition d'eau selon  $z$  (voir figure 12).

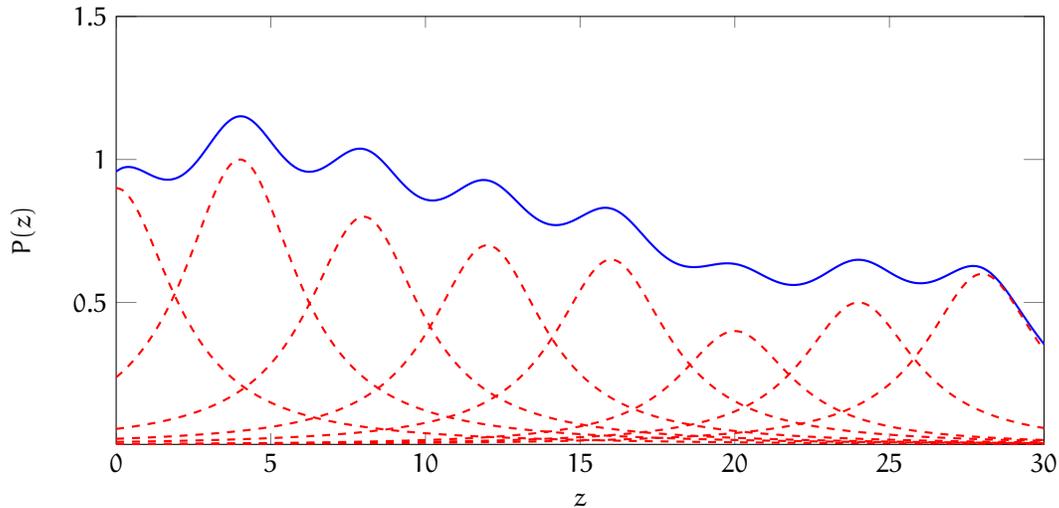


Figure 12: La mesure du spectre (les courbes en pointillés) pour différents fréquences de champ tournant  $B_1$  nous permet de remonter à la projection de l'image selon  $z$  (en trait plein).

La résolution d'un plan de coupe est conditionnée par la résolution en fréquence du champ tournant et du gradient de champ. Pour une résolution du champ tournant  $\Delta\omega$  les portions sondées auront une épaisseur  $\Delta z$  telle que,

$$\Delta z = \frac{\Delta\omega}{\gamma G_z}$$

On améliore donc la résolution pour de forts gradients de champs. La limite est alors la taille de l'échantillon à sonder, en effet si la gamme de fréquences du champ tournant est  $\Delta\tilde{\omega}$  et si l'échantillon est de taille  $L$  alors on doit avoir :

$$G_z \leq \frac{\Delta\tilde{\omega}}{\gamma L}$$

L'inhomogénéité du champ permanent  $B_0$  nous a donc permis de déterminer la projection selon  $z$  de la distribution de molécules d'eau dans le tissu. C'est comme si on voyait l'ombre de l'échantillon selon la direction  $z$ . Afin de déterminer l'image de l'échantillon, on applique la même méthode pour des gradients de champs dans d'autres directions. On détermine ainsi le profil de l'image pour différentes directions, ce qui permet ensuite de reconstituer l'image entière<sup>10</sup>

**Amélioration du contraste** L'imagerie par résonance magnétique peut être améliorée par un choix judicieux de la façon dont on excite le milieu. On l'a vu précédemment, le milieu fait apparaître deux temps de relaxation  $T_1$  (lié au taux de répétition) et  $T_2$  (lié au temps d'acquisition/perte de cohérence).

Par exemple, le temps de relaxation longitudinale  $T_1$  sera plus court pour de l'eau dans des tissus organiques que pour de l'eau pure. On va pouvoir mettre à contribution cette propriété par le choix du temps  $T_r$  entre deux impulsions de champ tournant.

Supposons que chaque impulsion fasse tourner le moment magnétique d'un angle  $\alpha$  alors si à la fin de l'étape  $k$  (juste avant la nouvelle impulsion) l'aimantation longitudinale vaut  $M_-^{z(k)}$  on aura juste après l'impulsion une aimantation longitudinale  $M_+^{z(k)}$  telle que:

$$M_+^{z(k)} = M_-^{z(k)} \cos(\alpha)$$

L'aimantation longitudinale évolue alors librement pendant un temps  $T_r$ , et n'est soumise qu'à la relaxation (voir équations de Bloch) on calcul donc que l'aimantation longitudinale juste avant la prochaine impulsion est,

$$M_-^{z(k+1)} = M_0 + (M_+^{z(k)} - M_0)e^{-T_r/T_1}$$

Si on considère qu'un équilibre est atteint, on a  $M_+^{z(k)} = M_-^{z(k)} = M^{z(eq)}$  de sorte que,

$$M^{z(eq)} = \frac{1 - e^{-T_r/T_1}}{1 - \cos(\alpha)e^{-T_r/T_1}} M_0$$

Comme on détecte généralement le champ transverse à  $B_0$ , on en déduit qu'après une impulsion l'amplitude du champ transverse est  $M_{xy}$  tel que

$$M_{xy} = \frac{(1 - e^{-T_r/T_1})\sin(\alpha)}{1 - \cos(\alpha)e^{-T_r/T_1}} M_0$$

L'amplitude du signal obtenu sera donc une fonction de  $T_1$ . Si on fait en sorte d'avoir une rotation de  $90^\circ$  on aura  $M_{xy} = (1 - \exp(-T_r/T_1))M_0$ , donc dans les zones où  $T_1$  est court (là où se trouvent les tissus) on aura un signal plus importante qu'ailleurs. Les tissus organiques ressortent ainsi plus 'lumineux' que le reste, en fonction du temps de répétition  $T_r$ .

Ce même type de raisonnement peut s'appliquer pour améliorer le contraste en se basant sur le temps  $T_2$ . La technique repose alors sur la reconstruction de l'aimantation transverse grâce à une technique appelée *écho de spin*<sup>11</sup>. L'amplitude de l'écho ainsi obtenu dépend du temps  $T_2$ , et on observe que les zones où le temps  $T_2$  est plus court seront moins lumineuses.

On peut encore améliorer le contraste en injectant au patient des molécules qui vont se fixer préférentiellement à certains tissus et qui vont réduire les temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$ . On observera alors un meilleur contraste entre les zones tissulaire et le reste. Les quantités d'agent de contraste sont souvent importantes, les risques de toxicité ne sont donc pas à négliger<sup>12</sup>.

<sup>10</sup>Le nombre d'orientations du gradient du champ permanent  $B_0$  dépend de la résolution que l'on recherche pour l'image. Si l'image est de taille  $n \times m \times p$  alors il faudra faire en sorte d'obtenir  $n \times m \times p$  équations indépendantes.

<sup>11</sup>Cette technique repose sur l'application d'un champ tournant  $B_1$  qui applique une rotation de  $180^\circ$  aux spins de l'échantillon, de sorte à ce qu'ils évoluent en sens inverse. On procède de cette manière afin de rendre indépendante la mesure des inhomogénéité du champ permanent  $B_0$  appliqué. Le paramètre réglable expérimentalement est le temps à partir duquel on applique la rotation de  $180^\circ$ .

<sup>12</sup>Un autre risque de santé est l'échauffement des tissus dus à cette technique, généralement de l'ordre de  $0,2^\circ\text{C}$ .

## 4 Conclusion

Au cours de cette leçon nous avons décrit le phénomène de résonance magnétique en partant d'un modèle simplifié de l'interaction entre le moment magnétique et le champ extérieur puis en raffinant le modèle afin de prendre en compte les couplages entre dipôles et les effets de relaxation. Cela nous a permis de rendre compte de l'importance des effets de décohérence dans la résolution du signal et de préparer des outils d'analyse de la matière.

Nous avons alors présenté la manière dont la résonance magnétique est étudiée expérimentalement, cela a été l'occasion de présenter la spectroscopie par résonance magnétique. Cette technique est aussi utilisée en médecine en tant que système d'imagerie, et permet de sonder des organes tels que le cerveau avec une bonne résolution en vue de diagnostiquer des AVC ou pour observer l'activité du cerveau en temps réel.

## Remarques du jury

La leçon a été appréciée par le jury, on a utilisé le plan suivant:

I Description théorique de la résonance magnétique (33 minutes 40 secondes).

- i Dipôle magnétique dans un champ permanent.
- ii Loi d'évolution du moment magnétique [*on conclut cette partie avec la discussion sur le facteur de qualité qu'on fait à la partie quantique du rapport*].
- iii Le phénomène de relaxation.
- iv Couplage entre dipôles [*que l'on a fait de façon qualitative seulement, en raisonnant sur l'orientation du champ produit par chaque moment magnétique*].

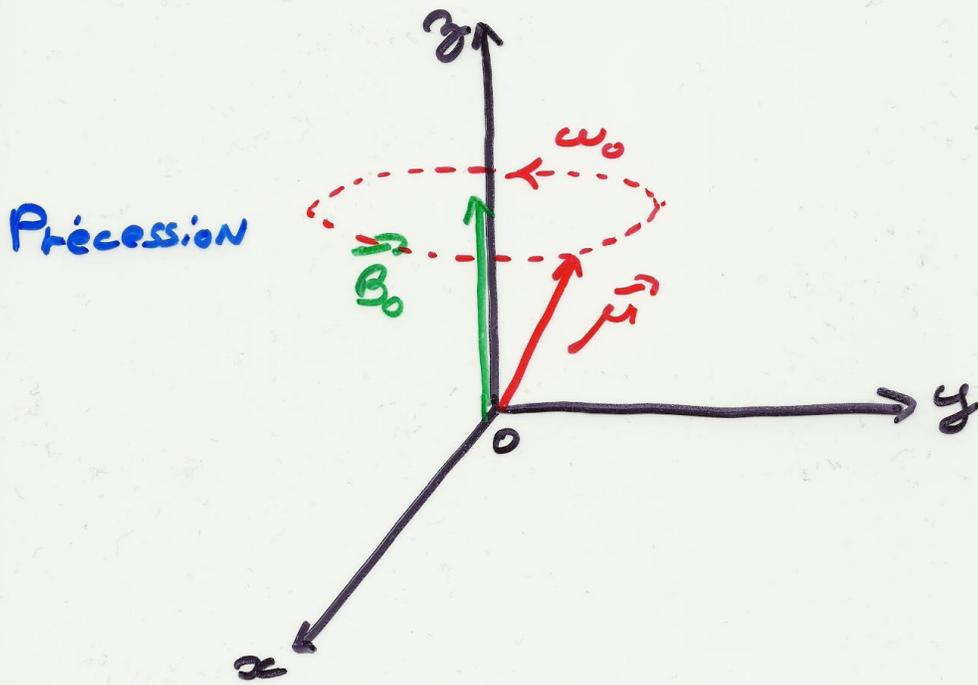
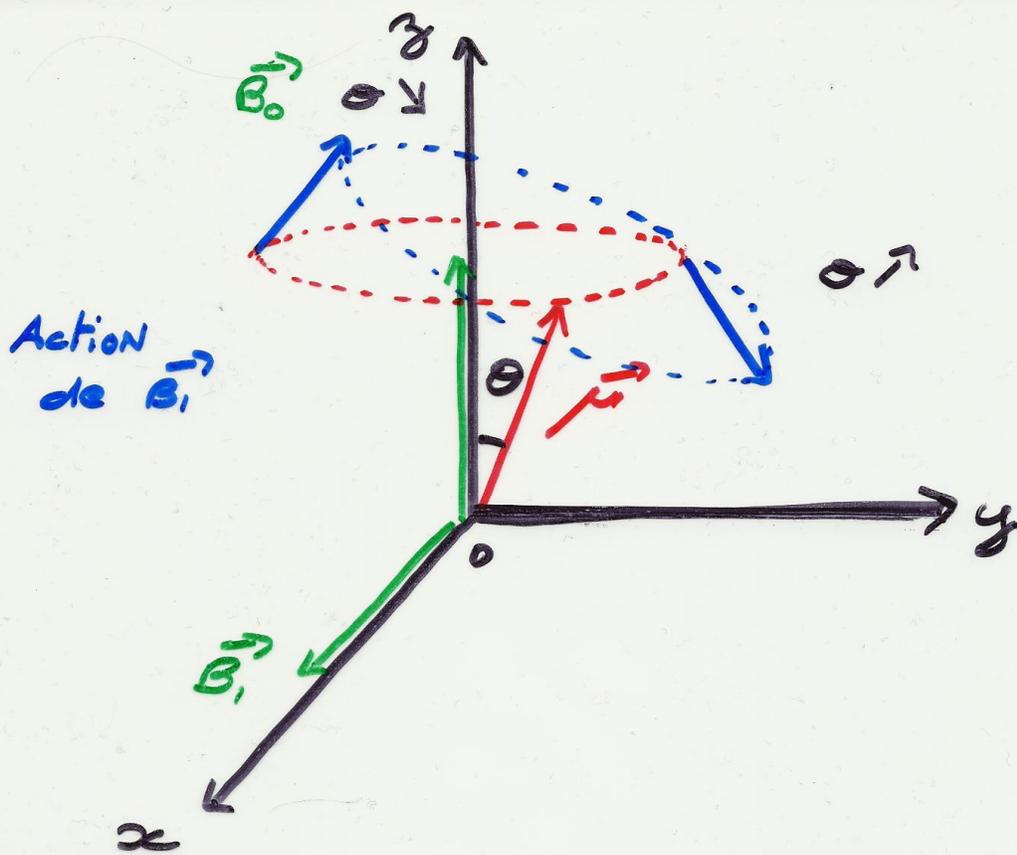
II Applications expérimentales (16 minutes 40 secondes).

- i Spectroscopie de la résonance magnétique [*appareillage, techniques et application à la chimie (on y a montré brièvement la façon dont les chimistes utilisent cet outil ce qui est décrit dans tout bouquin de classe préparatoire)*]
- ii Imagerie par résonance magnétique [*On fait une présentation qualitative du procédé à l'aide de schémas et en simulant la technique par répétition avec les bras (c'est pas facile de rendre un bras plus court que l'autre, ahah)*]

Les remarques qui nous ont été faites sont les suivantes,

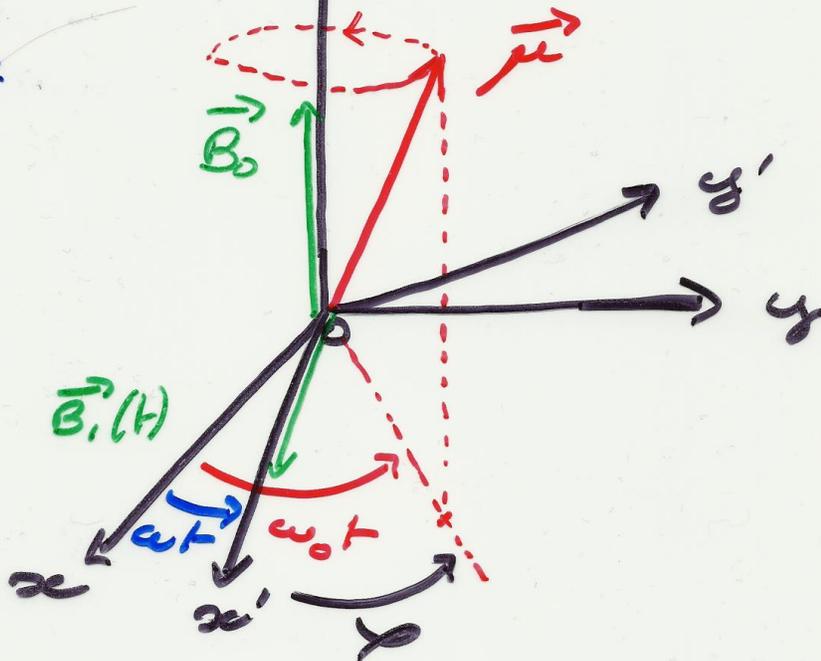
- (i) Que signifie l'acronyme FID ?  
→ C'est ce qu'on a appelé la *phase de relaxation* ici. L'acronyme FID signifie **F**ree **I**nduction **D**ecay.
- (ii) Pouvez vous discuter de la façon dont les électrons couplent avec le moment magnétique du protons ?  
→ Le couplage peut être décrit à l'aide de moments cinétiques de *spin* comme on l'a fait avant, mais il s'avère que la contribution du moment cinétique *orbital* des électrons est plus importante (ce qui nous autorise à utiliser la loi de Lenz). Le moment cinétique orbital apparaît parce que l'électron subit la force de Lorentz magnétique.
- (iii) Il aurait plus fallu insister sur le fait que la description quantique des équations du mouvement du moment magnétique moyen (Ehrenfest) est le complet analogue du mouvement classique.
- (iv) La mécanique des solides (gyroscopes) aurait pu être placée en pré-requis.
- (v) Lors du calcul du rapport des populations à l'état excité et fondamental, préciser la température de travail (ambiante).

- (vi) À propos de la loi du binôme pour le couplage de  $n$  moments magnétiques avec un autre, on appelle parfois ce couplage *effet de toit*.
- (vii) L'historique en introduction est une bonne idée. On aurait pu développer le résultat que trouva Stern au sujet du moment magnétique du proton. La valeur du moment magnétique que trouva Stern se trouvait être à un facteur 3 près la valeur du moment magnétique prédite par la théorie de Dirac. Ce facteur trois est due au fait que le proton est une particule composée (trois quarks, uud).
- (viii) Pendant la présentation il est préférable de rappeler ce qu'est une Lorentzienne (fonction et graphique).
- (ix) Insister sur le fait que la résonance magnétique permet des mesures précises et peu destructives. Cela a des applications en chimie, pour tester des produits de l'alimentation par exemple.
- (x) Bien insister pendant la présentation qu'avant tout l'aimantation s'aligne le long du champ magnétique parce qu'elle décrit l'effet de groupe des moments magnétiques locaux (temps de relaxation), c'est juste que la précession se désynchronise (temps  $T_2$ ). En plus de cela l'interaction avec l'extérieur engendre des frottement qui permettent effectivement la minimisation de l'énergie (temps  $T_1$ ).



$$z' = z$$

Repète  
toutnant.



$$\varphi = \omega t \text{ si } \omega = \omega_0$$

Résonance  
Magnétique

