

V : notions de RMN par impulsion

On considère un spin I que l'on place dans un champ magnétique \mathbf{B}_0 . Avant que l'échantillon ne soit mis dans \mathbf{B}_0 , les $2I+1$ niveaux d'énergie du spin nucléaire I sont dégénérés et leurs populations sont égales.

Quand l'échantillon est plongé dans le champ magnétique \mathbf{B}_0 , les états de spins se séparent (levée de dégénérescence) en différents niveaux d'énergie. Au bout d'un certain temps, un état d'équilibre est atteint. Pour un spin $I=1/2$, on distingue deux niveaux d'énergie correspondant aux orientations *up* et *down*. On note N_α la probabilité que le spin soit en orientation *up* et N_β la probabilité que le spin soit en orientation *down*. Par ailleurs, les spins ont un mouvement de précession autour de \mathbf{B}_0 avec un angle θ défini par :

$$\cos \theta = m / [I(I+1)]^{1/2}$$

$$\text{si } I=1/2 \Rightarrow m=1/2 \Rightarrow \theta=54.73^\circ$$

L'équilibre dans le champ \mathbf{B}_0 obéit à deux critères :

- les probabilités d'orientation *up* et *down* N_α^0 et N_β^0 sont fixées par la différence d'énergie ΔE entre les deux orientations selon une statistique de Boltzmann (figure 1a) ;
- les spins sont équi-répartis sur les cônes de précession (figure 1b). c'est l'incohérence des phases

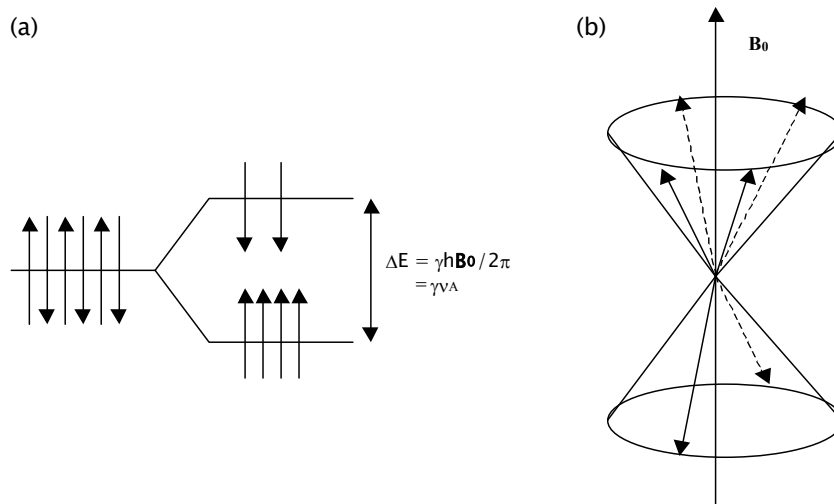


figure 1. a) niveau d'énergie pour un spin $I=1/2$; b) distribution des dipôles nucléaires de spin $I=1/2$ autour d'un double cône (incohérence des phases)

On note M_A^0 l'aimantation correspondant à cette situation d'équilibre. M_A^0 est la somme vectorielle des vecteurs dipôles nucléaires du spin A. Donc à l'équilibre, l'aimantation est alignée selon \mathbf{B}_0 , $M_A^0 = (0, 0, M_A^0)$.

La mesure des temps de relaxation consiste à mesurer le temps nécessaire à un système écarté de sa position d'équilibre pour retourner à sa position d'équilibre dans le champ \mathbf{B}_0 .

Le système sera sorti de son équilibre :

- lorsque le peuplement des différents niveaux d'énergie sera différent des valeurs N_α^0 et N_β^0 à l'équilibre (figure 2a). Cette sortie d'équilibre entraîne **un changement de l'énergie totale** du système de spin, **donc un changement de la composante M_z** de l'aimantation ;

et /ou

- lorsque 'il n'y a plus incohérence de phase des spins sur le double cône de précession (figure 2b). Ici les composantes M_x et M_y de l'aimantation ne sont plus nulles (cohérence des phases).

Une sortie d'équilibre peut combiner simultanément ces deux effets.

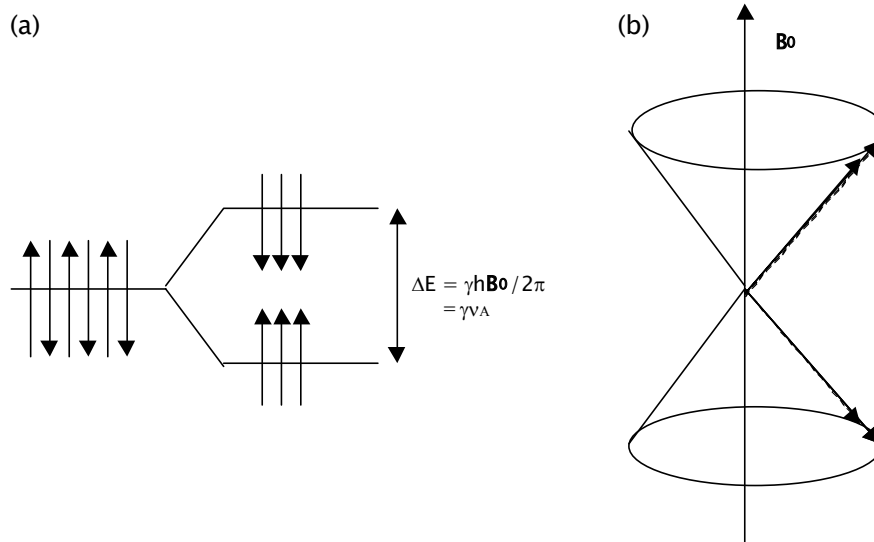


figure 2. a) sortie d'équilibre par changement de peuplement des deux niveaux d'énergie. Ici, $N_\alpha = N_\beta \Rightarrow M_z = 0$; b) cohérence de phases des spins sur le double cône. Ici, $M_x = M_z = 0$, $M_y \neq 0$. En toute rigueur la représentation de la figure (b) n'est pas juste car on ne sait pas localiser précisément le spin, on s'attache juste à calculer sa probabilité d'être

La sortie du système de spin de son équilibre dans B_0 se fait par saut des spins entre les différents niveaux d'orientation (*up* et *down* pour un spin $1/2$).

De tels sauts se font lorsqu'on applique un champ radiofréquence (champ fluctuant au cours du temps) noté B_1 dont la fréquence de fluctuation est égale à la fréquence de résonance des spins A : $B_1 = B_1^0 \cos(2\pi\nu_1 t)$ avec $\nu_1 = \nu_A$.

Une *impulsion* correspond à l'application pendant un temps t_{imp} du champ radiofréquence B_1 .

On démontre que la sortie d'équilibre du système après l'application de B_1 pendant un temps t_{imp} peut se décrire en appliquant à l'aimantation (et non pas aux spins) les règles de mécanique classiques.

On montre ainsi que, dans le référentiel tournant associé à l'aimantation, tout se passe comme si on appliquait un champ magnétique constant B_1 sur un des axes du *plan transverse* pendant un temps t_{imp} . Un couple s'exerce donc sur l'aimantation. Le couple est perpendiculaire à la direction de l'aimantation et à celle du champ B_1 . La figure 3 présente les mouvements de l'aimantation pendant l'application du champ B_1 dans un référentiel tournant à la même vitesse que B_1 .

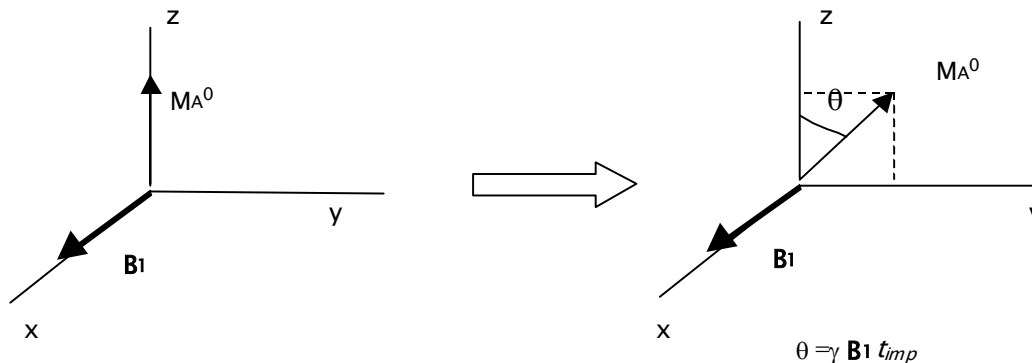


figure 3. action d'un champ de radiofréquence B_1 sur une aimantation MA^0

On distingue essentiellement deux types d'impulsion : les impulsions π et $\pi/2$ (notées aussi 180° et 90°).

➤ Effet d'une impulsion π_x

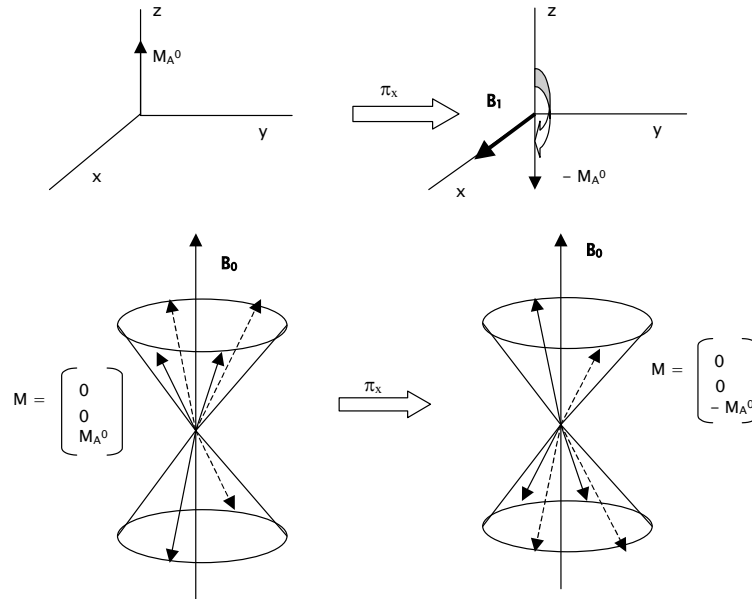


figure 4. action d'une impulsion π sur un système de spin

L'impulsion π inverse donc rigoureusement les populations N_α et N_β tout en conservant l'équi-répartition des dipôles sur le double cône. Ainsi l'aimantation après une impulsion π se trouve alignée à l'axe z dans le sens opposé à celui à l'équilibre avec la même norme que celle mesurée à l'équilibre.

➤ Effet d'une impulsion $\pi/2_x$

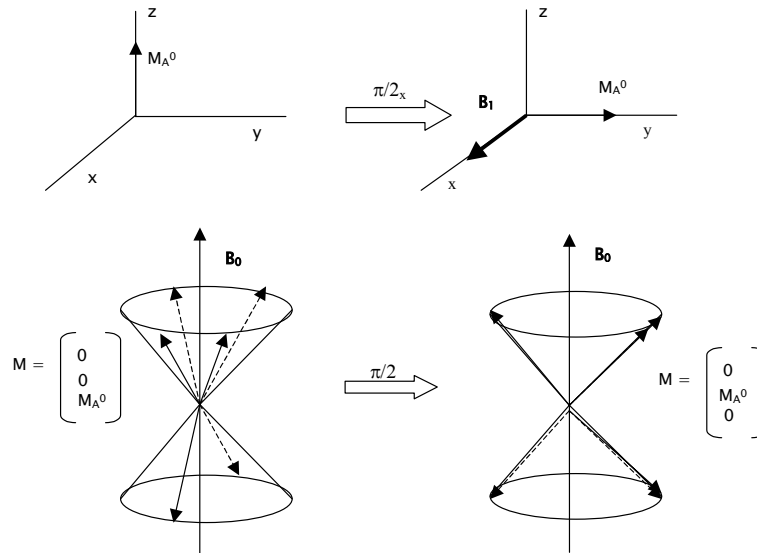


figure 5. action d'une impulsion $\pi/2$ sur un système de spin

L'impulsion $\pi/2$ perturbe à la fois les états de peuplement des niveaux d'énergie (égalisation des peuplements $N_\alpha = N_\beta$) et casse l'équi-répartition des spins sur le double cône. Si l'apparition d'une cohérence de phase sous l'effet d'une impulsion résulte d'un traitement quantique non intuitif, la rotation de l'aimantation résultante est conforme à la mécanique classique

➤ Avantage de l'impulsion

En pratique une impulsion correspond à une convolution d'une fonction créneau et d'un champ radiofréquence à la fréquence ν_A . En fait, la convolution de ces deux fonctions entraîne que l'on n'applique pas un seul champ radiofréquence mais une série de champs radiofréquence $B_{1i} = B_{1i}^0 \cos(2\pi\nu_{1i}t)$ tels que :

$$\nu_1 - 1/\tau_{imp} < \nu_{1i} < \nu_1 + 1/\tau_{imp}$$

$$B_{1i}^0 = B_1 / (\pi(\nu_1 - 1/\tau_{imp}) \tau_{imp})$$

Donc, on peut avec l'application d'un seul champ radiofréquence de fréquence ν_1 faire sortir de l'équilibre des spins homonucléaires non équivalents (c'est-à-dire ayant des fréquences de résonance légèrement différentes).