

Résolution des équations de Bloch

1 Introduction

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) permet d'étudier les propriétés de noyaux dotés d'un moment cinétique (spin) σ et d'un moment magnétique μ , comme par exemple les isotopes de l'hydrogène ^1H , ^2H , ^3H ou encore ^{19}F ou ^{31}P [1–7]. Ces deux quantités sont proportionnelles :

$$\mu = \gamma\sigma. \quad (1)$$

La constante γ est le rapport gyromagnétique ; c'est une caractéristique des noyaux considérés. Le comportement de chaque noyau doit, en principe, être décrit par la mécanique quantique (voir par exemple le projet « Calcul de spectres de RMN à haute résolution » dans le chapitre 10). Cependant, dans le cas d'un ensemble de noyaux n'interagissant pas ou peu entre eux, il est possible d'adopter une description macroscopique (ou phénoménologique). On considère alors l'aimantation nucléaire, somme vectorielle des moments magnétiques individuels ; cette quantité suit les lois de la physique classique, avec quelques aménagements (de même que la pression d'un gaz suit la loi de Mariotte, alors que chaque atome pris isolément doit en principe être décrit par la mécanique quantique).

2 L'aimantation nucléaire

Équilibre thermique

Lorsqu'un échantillon contenant des noyaux doués de moments magnétiques est plongé dans un champ magnétique uniforme et constant $\mathbf{B}_0 = B_0\mathbf{k}$ (\mathbf{k} est le vecteur unitaire de la direction z), il acquiert une aimantation nucléaire \mathbf{M} (moment magnétique par unité de volume). Aux températures habituelles, \mathbf{M} est proportionnelle à \mathbf{B}_0 :

$$\mathbf{M} = \chi\mathbf{B}_0 = M_0\mathbf{k} = \chi B_0\mathbf{k}. \quad (2)$$

La susceptibilité χ est, d'après la loi de Curie, inversement proportionnelle à la température. L'échantillon acquiert aussi un moment cinétique nucléaire Σ proportionnel à \mathbf{M} , soit

$$\mathbf{M} = \gamma\Sigma, \quad (3)$$

une relation équivalente à (1).

Mouvement libre

Lorsque \mathbf{M} n'est pas parallèle à \mathbf{B}_0 , elle est soumise à un couple

$$\mathbf{C} = \mathbf{M} \wedge \mathbf{B}_0. \quad (4)$$

Sous l'effet de ce couple, le moment cinétique (et l'aimantation) évolue selon la loi classique

$$\frac{d\Sigma}{dt} = \mathbf{C}. \quad (5)$$

On a pris l'habitude de raisonner en terme d'aimantation ; l'équation du mouvement (5) s'écrit donc

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \wedge \mathbf{B}_0. \quad (6)$$

Pour déterminer le mouvement de l'aimantation, il est commode d'introduire un trièdre de référence dont l'axe z^* coïncide avec l'axe z du trièdre habituel et qui tourne à la vitesse angulaire ω autour de lui ; on note $\mathbf{i}^*, \mathbf{j}^*$ et $\mathbf{k}^* = \mathbf{k}$ les vecteurs unitaires du trièdre tournant. Pour passer du trièdre fixe au trièdre mobile, on utilise la relation

$$\left. \frac{d}{dt} \right|_{fixe} = \left. \frac{d}{dt} \right|_{mobile} + \omega \wedge \quad (7)$$

si bien que (6) devient

$$\left. \frac{d\mathbf{M}}{dt} \right|_{mobile} = \gamma \mathbf{M} \wedge \left(\mathbf{B}_0 + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma} \right) = \gamma \mathbf{M} \wedge \mathbf{B}_a. \quad (8)$$

Le vecteur de rotation ω est porté par l'axe de rotation et sa longueur est égale à la vitesse angulaire. En d'autres termes, le mouvement de l'aimantation dans le trièdre tournant est le même que dans le trièdre fixe, à condition de remplacer le champ réel par un champ apparent

$$\mathbf{B}_a = \mathbf{B}_0 + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma}. \quad (9)$$

Ce résultat est souvent désigné comme le théorème de Larmor. La vitesse ω est jusqu'ici arbitraire ; si l'on choisit la valeur

$$\omega_0 = -\gamma \|\mathbf{B}_0\| = -\gamma B_0, \quad (10)$$

on s'aperçoit que \mathbf{M} est immobile dans le trièdre tournant. L'aimantation subit donc, dans l'espace réel, un mouvement de rotation uniforme autour de Oz , appelé mouvement de précession ; ω_0 est appelée pulsation de Larmor. Le rapport gyromagnétique de la plupart des noyaux est positif, si bien que la précession se fait dans le sens horaire. Le formalisme du trièdre tournant est universel dans les descriptions de la résonance magnétique.

Relaxation

Les noyaux ne sont pas isolés dans l'espace : ils sont au contraire portés par des molécules soumises à l'agitation thermique. On peut donc s'attendre à ce qu'une aimantation de module et d'orientation quelconque, évoluant spontanément, tende vers la valeur d'équilibre thermique, parallèle à Oz et de module prévu par la loi de Curie. On parle alors de relaxation. Le comportement de la composante « longitudinale », parallèle au champ magnétique, est décrit par la loi :

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (11)$$

alors que les composantes « transversales », perpendiculaires au champ, se comportent comme :

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} \quad ; \quad \frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2}. \quad (12)$$

T_1 et T_2 sont deux constantes (dépendant des noyaux considérés et de l'échantillon) appelées respectivement temps de relaxation longitudinal et temps de relaxation transversal. On a toujours $T_1 \geq T_2$. Les formules précédentes laissent prévoir qu'une aimantation hors d'équilibre revient vers sa valeur d'équilibre thermique selon des lois exponentielles.

L'évolution réelle de l'aimantation en présence d'un champ magnétique est la superposition du mouvement d'ensemble dû au champ magnétique (évolution réversible) et de la relaxation (évolution irréversible). On traduit cela par l'équation différentielle

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \wedge \mathbf{B}_0 - \frac{M_x \mathbf{i} + M_y \mathbf{j}}{T_2} - \frac{(M_z - M_0) \mathbf{k}}{T_1}. \quad (13)$$

On résout (13) encore commodément en passant dans le trièdre tournant, ce qui revient à remplacer le champ \mathbf{B}_0 par le champ apparent, lequel sera nul si la vitesse est bien choisie.

3 La résonance

Pour manipuler l'aimantation et obtenir une résonance, on superpose au champ statique \mathbf{B}_0 un champ variable, dépendant du temps. Le cas le plus fréquent est celui d'un champ de module constant B_1 tournant à la vitesse ω dans le plan xOy et appliqué pendant une durée τ .

Le mouvement de l'aimantation s'étudie encore assez simplement en passant dans un référentiel tournant à la même vitesse angulaire que le champ \mathbf{B}_1 . Les conditions initiales sont supposées telles que l'axe Ox^* est aligné avec \mathbf{B}_1 , qui s'écrit alors $B_1 \mathbf{i}^*$.

Dans ce trièdre règne un champ constant, appelé champ effectif, résultant du champ apparent défini par (9) et du champ \mathbf{B}_1 , d'expression :

$$\mathbf{B}_e = \left(B_0 + \frac{\omega}{\gamma} \right) \mathbf{k}^* + B_1 \mathbf{i}^*. \quad (14)$$

L'équation du mouvement de l'aimantation dans le repère tournant prend la forme :

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \wedge \mathbf{B}_e - \frac{1}{T_2} (M_{x^*} \mathbf{i}^* + M_{y^*} \mathbf{j}^*) - \frac{M_z - M_0}{T_1} \mathbf{k} \quad (15)$$

Il est commode de raisonner uniquement en terme de pulsation. On pose donc

$$\Delta = \omega - \omega_0 \quad ; \quad \omega_1 = \gamma B_1. \quad (16)$$

On peut maintenant projeter sur les axes mobiles pour obtenir le système d'équations, dites équations de Bloch :

$$\begin{cases} \frac{dM_{x^*}}{dt} = -\frac{M_{x^*}}{T_2} + \Delta M_{y^*}, \\ \frac{dM_{y^*}}{dt} = -\Delta M_{x^*} - \frac{M_{y^*}}{T_2} - \omega_1 M_z, \\ \frac{dM_z}{dt} = \omega_1 M_{y^*} - \frac{M_z - M_0}{T_1}. \end{cases} \quad (17)$$

Il est traditionnel de poser $u = M_{x^*}$ et $v = M_{y^*}$. Pour la simulation, il est commode de poser $M_0 \equiv 1$. Le livre de Cagnac et Faroux [6] détaille de nombreuses applications de ces équations dans le domaine de la physique atomique.

À la résonance, $\Delta = 0$, la vitesse angulaire du champ \mathbf{B}_1 est identique à la vitesse angulaire de la précession libre et le champ effectif se confond avec \mathbf{B}_1 . Dans le trièdre tournant, l'aimantation ne « voit » que \mathbf{B}_1 . En appliquant une nouvelle fois le théorème de Larmor, on déduit que l'aimantation tourne autour de Ox^* à la vitesse angulaire $\omega_1 = \gamma B_1$ et s'écarte rapidement de sa position d'équilibre, ce qui constitue le phénomène de résonance. Le mouvement réel de l'aimantation est donc la superposition de trois évolutions : la

relaxation, une rotation par rapport aux axes mobiles (parfois appelée nutation) et une rotation par rapport aux axes fixes (précession).

Cette aimantation variable peut induire, dans une bobine proche de l'échantillon, une tension qui, convenablement amplifiée, décalée en fréquence et numérisée, constituera le signal de RMN. En pratique, ce sont les composantes M_x et M_y qui créent le signal utile.

4 Ordres de grandeur

On ne s'intéresse ici qu'aux noyaux d'hydrogène, couramment appelés protons. Le rapport gyromagnétique vaut alors

$$\gamma \simeq 267,52 \times 10^6 \text{ rd/T} \quad ; \quad \frac{\gamma}{2\pi} \simeq 42,6 \text{ MHz/T} . \quad (18)$$

L'intensité du champ directeur \mathbf{B}_0 dépend entièrement de l'application envisagée. On peut observer la résonance des protons de l'eau dans le champ magnétique terrestre, soit $50 \mu\text{T}$ environ ; les appareils d'IRM fonctionnent avec des champs de 1 à 3 T, la spectroscopie RMN fait appel à des champs de 4 à 20 T. Dès lors que l'on utilise le trièdre tournant, la valeur absolue du champ n'intervient plus ; on ne se préoccupe que de l'écart à la résonance (Δ) qui dépasse rarement quelques dizaines de kHz.

L'intensité du champ tournant \mathbf{B}_1 varie aussi beaucoup selon les applications ; il est techniquement difficile de dépasser 5 mT.

Les temps de relaxation varient aussi énormément selon l'échantillon ; dans les liquides simples que l'on considère ici, on observe des valeurs comprises entre 0,1 et 10 secondes.

5 Questions

- Vérifier les assertions précédentes.
- Rédiger un programme utilisant un algorithme d'ordre 4 (des exemples sont donnés dans le livre [8]) pour intégrer les équations de Bloch (17), dans le trièdre tournant. Ces équations sont régies par 3 temps caractéristiques : T_1 , T_2 et la période de Larmor $\tau_L = 2\pi/\Delta$. Le pas d'intégration h doit être au moins dix fois plus petit que le plus court de ces temps.
- Calculer et représenter graphiquement le comportement de l'aimantation pour les conditions suivantes : $\mathbf{M}_0 = [0, 0, -1]$, $B_1 = \Delta = 0$. Le retour à l'équilibre thermique se fait-il selon la loi exponentielle attendue ? Comment vérifier la disparition d'un composante transversale avec la constante de temps T_2 ?
- Étudier le mouvement de l'aimantation à partir de la condition initiale $\mathbf{M}_0 = [1, 0, 0]$, pour $B_1 = 0$ et Δ choisi par l'utilisateur. Vous devriez obtenir un comportement semblable à celui de la figure 1.
- Les équations (17) sont encore valables si Δ ou \mathbf{B}_1 dépendent du temps. On réalise un balayage lent à travers la résonance. Les conditions initiales sont $\mathbf{M}_0 = [0, 0, 1]$, $\Delta = \Delta_i$, $\Delta_i < 0$. L'écart à la résonance croît linéairement jusqu'à une valeur finale $\Delta_f > 0$. Le champ B_1 garde une valeur faible, de l'ordre de $1/T_1$. On observe, pour $\Delta > 0$, des oscillations (« wiggles ») de u et v qui disparaissent si le passage à la résonance est suffisamment lent.
- Dans l'exemple précédent, on peut aussi observer des oscillations de \mathbf{M} au tout début de la simulation ; elles sont dues à la rotation de l'aimantation autour de \mathbf{B}_1 quand ce

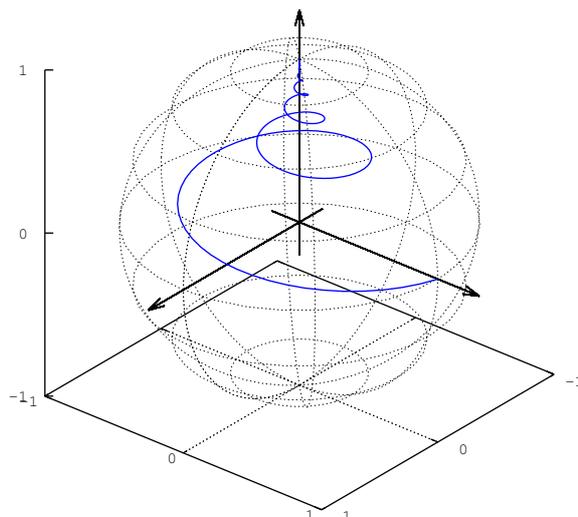


FIGURE 1 – Précession libre et relaxation.

champ est appliqué brusquement. Ces « oscillations de Torrey » [6, 9] sont plus faciles à étudier lorsque Δ est constant.

- On refait une expérience de balayage en fréquence, mais avec des valeurs très différentes des paramètres. On prend $\Delta_f = -\Delta_i \simeq 400$ et $\omega_1 \simeq 300$. Dans ces conditions, l'aimantation « suit » approximativement le champ effectif et finit inversée; on dit que l'on a réalisé un passage adiabatique rapide. En variant les paramètres, essayer de retrouver l'allure de la figure 2.

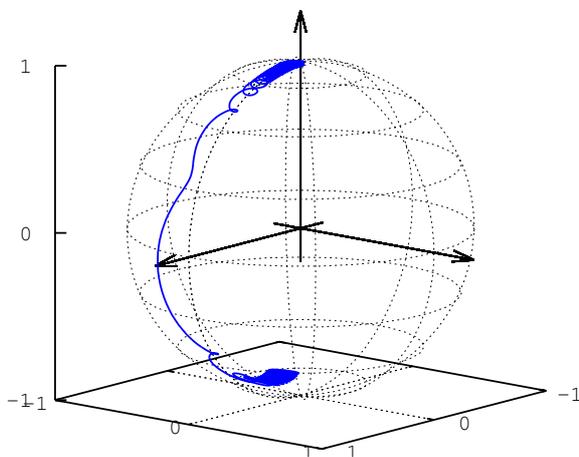


FIGURE 2 – Comportement de l'aimantation lors d'un passage adiabatique rapide.

- L'écart à la résonance est maintenant constant, mais choisi par l'opérateur. Le champ tournant est d'intensité variable; $B_1(t)$ est une fonction en créneaux, comme sur la figure 3. Étudier le comportement de \mathbf{M} , pour diverses valeurs de Δ ; il convient d'adapter le pas d'intégration qui doit rester inférieur à la largeur ℓ des impulsions. La figure 4 est un exemple de réalisation. Une telle excitation est sélective en fréquence : pour Δ assez grand, les composantes x, y de l'aimantation (qui créent le signal) sont faibles. De nombreuses méthodes d'excitation sélective ont été décrites et sont analysable de la même manière [10–13].

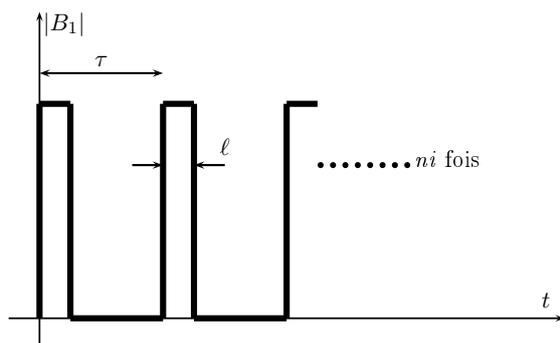


FIGURE 3 – Définition de $B_1(t)$: une suite de ni impulsions distantes de τ et de largeur ℓ .

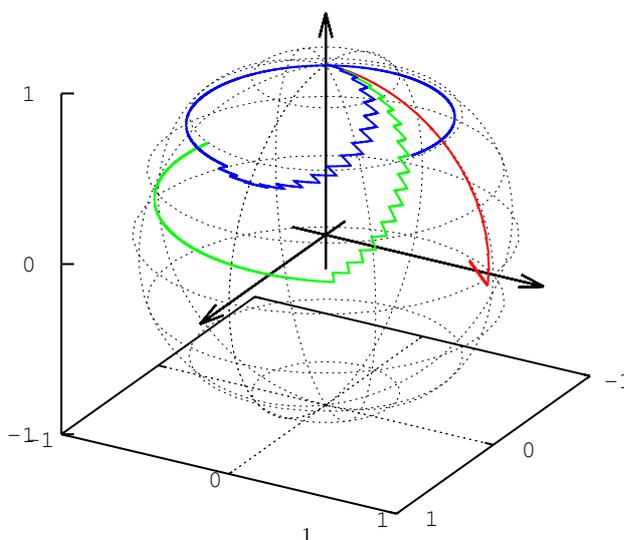


FIGURE 4 – Comportement de l'aimantation lors d'une excitation sélective. Les paramètres étaient : $ni = 10$, $\ell = 0.0005$, $\tau = 0.005$, $\Omega = 0, 20, 40$.

- Certaines expériences de résonance magnétique font appel au comportement collectif d'un ensemble de noyaux, caractérisés chacun par une valeur de Δ particulière. C'est le cas des échos de spin [14, 15]. Pour simuler ce type d'excitation, il faut considérer au moins deux noyaux de fréquences de résonance différentes.
- On trouvera d'autres exemples dans [16]. D'autre part, la résonance magnétique est un sujet vivant : de nouvelles applications et de nouvelles méthodes apparaissent tous les jours. Pour une découverte agréable et commode des innombrables publications du domaine, voir le « blog de Stan » (Stanislav Sykora) [17].

Références

- [1] P. GRIVET, éditeur. *La résonance paramagnétique nucléaire*. Éditions du CNRS, Paris, 1955.
- [2] A. ABRAGAM : *Les principes du magnétisme nucléaire*, chapitre 1–3. Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires, Saclay, 1961.
- [3] A. ERBEIA, éditeur. *Résonances magnétiques*. Masson, Paris, 1969.
- [4] D. CANET, J.-C. BOUBEL et E. CANET-SOULAS : *La RMN, concepts, méthodes et applications*. Dunod, Paris, 2002.

- [5] A. DESGREZ, J. BITTOUN et I. IDY-PERETTI : *Bases physiques de l'IRM*. Masson, Paris, 1994.
- [6] B. CAGNAC et J.-P. FAROUX : *Lasers. Interaction lumière-atomes*. EDP Sciences, Les Ulis, 2002.
- [7] S. AKOKA : Une introduction à la RMN.
<http://www.sciences.univ-nantes.fr/CEISAM/pedago.php>.
- [8] J.-P. GRIVET : *Méthodes numériques appliquées pour le scientifique et l'ingénieur*, chapitre 11. EDP Sciences, Les Ulis, 2ième édition, 2013.
- [9] H.C. TORREY : Transient nutations in nuclear magnetic resonance. *Phys. Rev.*, 76:1059–1068, 1949.
- [10] G. BODENHAUSEN, R. FREEMAN et G. MORRIS : A simple pulse sequence for selective excitation in Fourier transform NMR. *J. Magn. Reson.*, 23:171–175, 1976.
- [11] G. MORRIS et R. FREEMAN : Selective excitation in Fourier transform nuclear magnetic resonance. *J. Magn. Reson.*, 29:433–462, 1978.
- [12] R. FREEMAN : Selective excitation in high-resolution NMR. *Chem. Revs*, 91:1397–1412, 1991.
- [13] D. CANET, J. BRONDEAU et C. ROUMESTAND : Analytical expressions for the DANTE pulse sequence. *J. Magn. Reson.*, A117:103–108, 1995.
- [14] H.Y. CARR et E.M. PURCELL : Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments. *Phys. Rev.*, 94:630–638, 1954.
- [15] S. MEIBOOM et D. GILL : Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times. *Rev. Sci. Instr.*, 29:688–691, 1958.
- [16] J.-P. GRIVET : Simulation of magnetic resonance experiments. *Am. J. Phys.*, 61:1133–1139, 1993.
- [17] S. SYKORA : <http://www.ebyte.it/index.html>.