

UNE INTRODUCTION A LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Serge AKOKA

CHAPITRE 4 : LE SPECTROMETRE RMN

Table des matières

Chapitre 4

Le spectromètre RMN	1
4.1. Généralités	1
4.2. Le champ magnétique B_0	2
4.2.1. L'aimant	2
4.2.2. Correction des inhomogénéités du champ B_0	3
4.2.3. Correction de l'instabilité temporelle de B_0 : le verrouillage champ-fréquence ou "lock".	5
4.3. La chaîne d'émission	6
4.4. L'antenne.....	7
4.5. La chaîne de réception.....	9
4.6. Pour aller plus loin	10

Chapitre 4

Le spectromètre RMN

4.1. Généralités

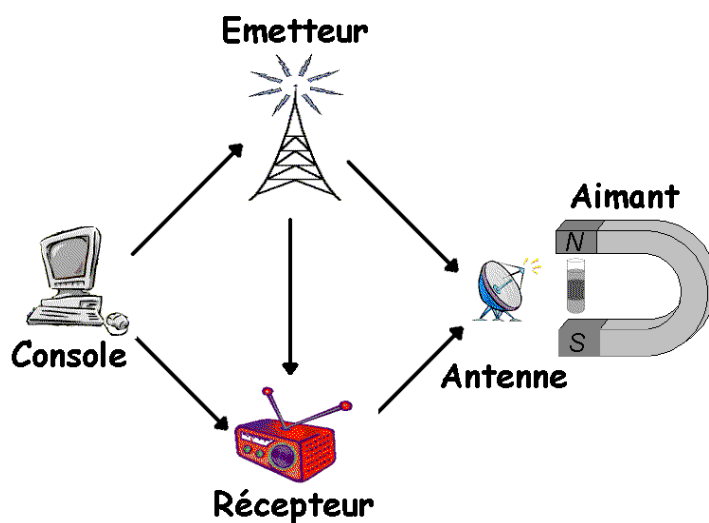


Figure 4-1 : Un spectromètre RMN est composé : d'un aimant qui génère le champ magnétique, d'une chaîne d'émission qui produit les impulsions RF, d'une bobine qui transmet ces impulsions à l'échantillon et recueille le signal, d'une chaîne de réception qui amplifie ce signal et d'un ordinateur qui gère l'ensemble.

L'expérience de résonance magnétique nucléaire suppose :

- de placer l'échantillon dans un champ magnétique B_0 qui doit être homogène et stable dans le temps ;
- d'émettre des impulsions RF avec une puissance suffisante, (pour qu'elles soient courtes) et avec une fréquence et une phase contrôlées, (Cette émission doit éventuellement se faire à plusieurs fréquences, dans le cas d'expériences hétéronucléaires par exemple) ;
- de transmettre ces impulsions RF à l'échantillon et de recevoir le signal RMN, (il faut donc une antenne pour assurer la conversion d'un signal électrique en onde RF et de l'aimantation nucléaire en signal électrique) ;
- d'amplifier, de filtrer et de numériser ce signal RMN avant d'en faire la transformation de Fourier et d'obtenir un spectre. C'est le rôle de la chaîne de réception.

La qualité et les caractéristiques de ces différents éléments vont conditionner la qualité du spectre obtenu.

4.2. Le champ magnétique B_0

Le champ B_0 doit remplir les conditions suivantes :

- il doit avoir une valeur de plusieurs Teslas, (pour une fréquence de résonance proton à 500 MHz, B_0 doit avoir une valeur de 11,75 Tesla) ;
- il doit être homogène, (en effet, toute variation du champ magnétique à l'intérieur du volume sensible de l'antenne induit un élargissement des raies, cet élargissement doit être petit devant la largeur des raies du spectre, les largeurs à mi-hauteur sont couramment inférieures à 1 Hz, il est donc souhaitable que l'élargissement dû aux inhomogénéités de B_0 soit de l'ordre de 0,1 Hz ou inférieur, pour une fréquence de 500 MHz, la dispersion de B_0 à l'intérieur du volume sensible doit donc être inférieure à $(0,1) / (500 \cdot 10^6)$ soit $2 \cdot 10^{-10}$) ;
- il doit être stable dans le temps car une acquisition RMN dure de quelques secondes à quelques heures (voire plusieurs jours dans les cas extrêmes).

4.2.1. L'aimant

La sensibilité d'une expérience RMN est d'autant plus grande que B_0 est élevé, celui-ci doit donc être le plus grand possible. Pour produire un champ magnétique intense et homogène la bobine utilisée est constituée d'un alliage supraconducteur (NbTi) gainé de cuivre.

Le NbTi est supraconducteur pour une température $< 9,5$ K. La bobine est donc immergée dans un bain d'hélium liquide (-269 °C = 4,2 K), (pour les champs $B_0 > 18,8$ T (800 MHz) un système supplémentaire permet de maintenir la bobine à 2 K et le NbSn est utilisé).

A ces températures, la résistance électrique de l'alliage est nulle (supraconductivité), donc le courant électrique injecté dans la bobine (30 à 90 A) circule sans effet joule.

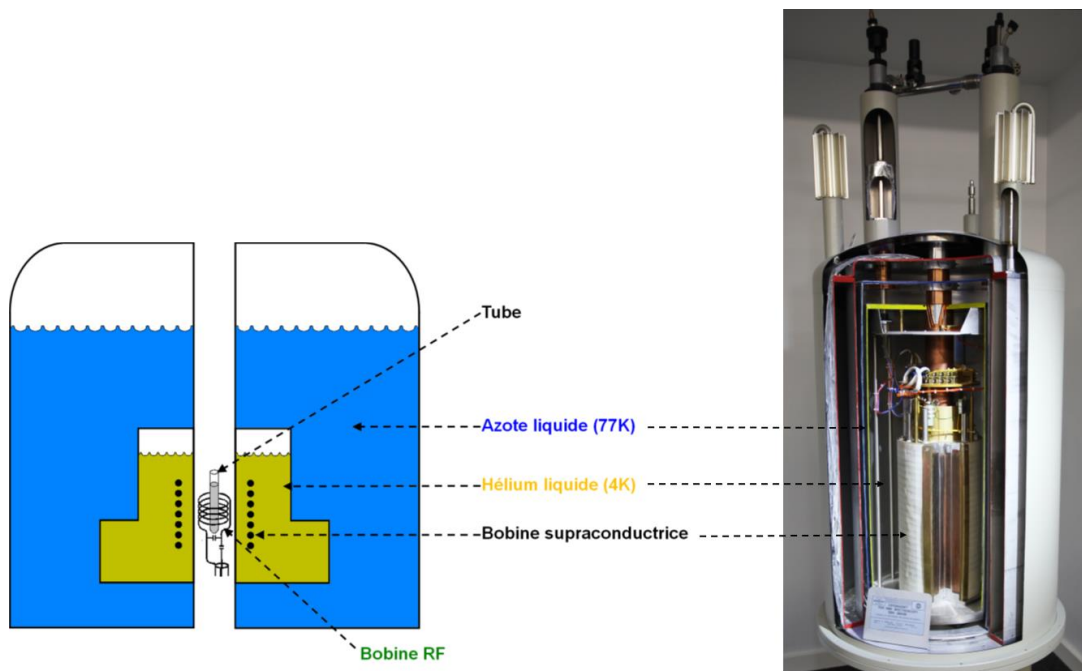


Figure 4-2 : Vue éclatée d'un aimant supraconducteur (photographie gracieusement fournie par la société Bruker).

Le réservoir contenant l'hélium liquide est entouré d'un second réservoir contenant de l'azote liquide (-196 °C), et les deux réservoirs sont séparés et entourés d'un compartiment où règne un vide secondaire, afin de réduire le contraste thermique (figure 4-2).

Le courant circule dans la bobine sans perte, il n'y a donc plus de consommation électrique mais il faut refaire régulièrement les pleins de liquides cryogéniques.

Cette technologie permet d'obtenir les champs voulus, mais il faut encore corriger l'homogénéité et la stabilité dans le temps (pour satisfaire les exigences de la RMN).

4.2.2. Correction des inhomogénéités du champ B_0

Même avec les aimants supraconducteurs il n'est pas possible de produire un champ B_0 parfaitement homogène. Cela provient :

- des caractéristiques de la bobine supra (forme, longueur, connexions) ;
- des perturbations extérieures (statiques ou non).

La valeur de B_0 (et donc de ν_0) dépend de la position dans le tube, ce qui conduit à un élargissement et à une déformation des raies.

Pour corriger ces imperfections de B_0 , des bobines additionnelles sont utilisées. Elles produisent des champs inhomogènes ΔB qui viennent se combiner à B_0 pour donner un champ homogène.

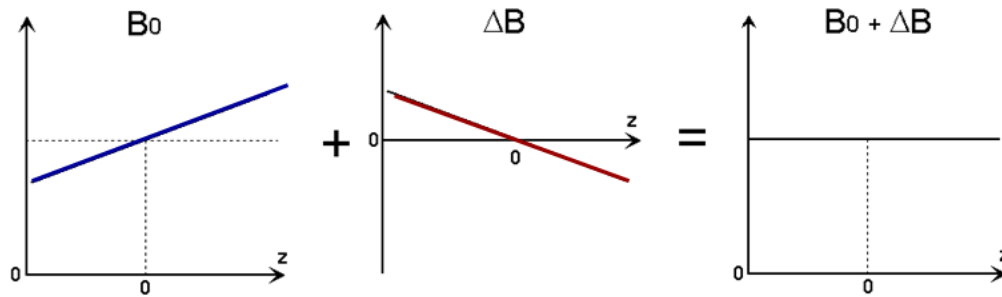


Figure 4-3 : Principe de correction des inhomogénéités du champ B_0 . Le champ ΔB est ajouté au champ B_0 de manière à ce que $B_0 + \Delta B$ ait une valeur constante à travers l'espace, (cette figure suppose un défaut linéaire de B_0 suivant la direction z).

En pratique, B_0 varie à travers l'espace de manière complexe et pour obtenir un champ homogène, il faut utiliser plusieurs dizaines (30 à 40) de bobines différentes qui produisent des champs variant différemment à travers l'espace :

- Z, Z^2, Z^3, \dots, Z^6
- X, X^2
- Y, Y^2
- $XY, X^2 - Y^2$ etc

Le critère qui permet de dire si le champ est homogène ou non c'est la forme (et la largeur) de la raie.

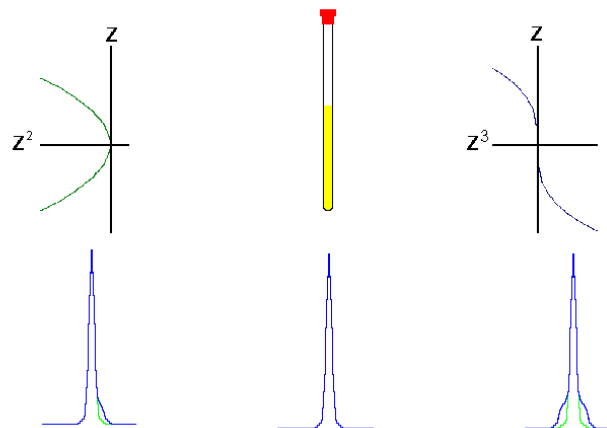


Figure 4-4 : Exemples d'influence de l'homogénéité de B_0 sur la forme de raie. Un gradient de champ B_0 de forme parabolique (ou d'ordre pair) induit une dissymétrie dans la raie (à gauche). Un gradient de champ B_0 de forme cubique (ou d'ordre impair) induit une déformation symétrique (à droite) par rapport à la lorentzienne parfaite obtenue pour un champ parfaitement homogène.

Il existe des bobines supra-conductrices (placées dans le bain d'hélium liquide), les shims "cryo" et des bobines classiques, les shims "chauds".

Le réglage de l'homogénéité du champ \vec{B}_0 peut se faire manuellement ou de manière automatique par l'ordinateur du spectromètre. Ce réglage dépend de la nature de l'échantillon, du niveau de remplissage du tube et de la température (celle de l'échantillon et celle de la sonde) ;

4.2.3. Correction de l'instabilité temporelle de \vec{B}_0 : le verrouillage champ-fréquence ou "lock".

La valeur de B_0 n'est pas stable dans le temps. Cela provient essentiellement du "drift" : les jonctions de la bobine supra ne sont pas supraconductrices, ce qui provoque de légères pertes (jusqu'à quelques Hz / h).

Cela ne peut pas affecter notablement la valeur de B_0 (il faut plusieurs dizaines d'années pour perdre 0,02 T) mais induit une dérive de la fréquence qui peut conduire à un élargissement des raies pour des acquisitions longues et à un déplacement des raies entre différentes acquisitions courtes.

Le déplacement d'objets ferromagnétiques dans le champ de fuite (au voisinage immédiat) de l'aimant constitue une autre cause d'instabilité de \vec{B}_0 .

Pour éliminer l'influence de l'évolution temporelle de B_0 sur le spectre, une bobine additionnelle produit un champ magnétique $\vec{\Delta B}$ colinéaire à \vec{B}_0 qui compense exactement la variation de \vec{B}_0 .

$\vec{\Delta B}$ doit donc varier comme \vec{B}_0 mais en sens inverse.

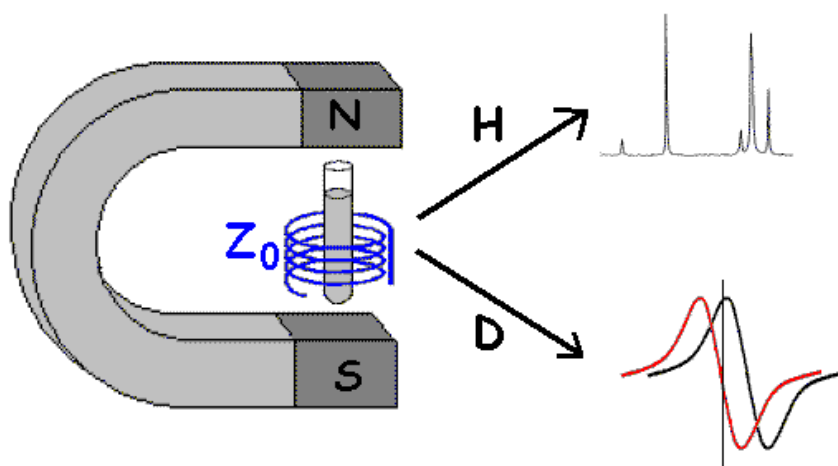


Figure 4-5 : Principe du verrouillage champ-fréquence : En même temps qu'un signal RMN est acquis (par exemple en proton) un signal à une autre fréquence (par exemple en deutérium) est enregistré en dispersion de manière à mettre en évidence et à corriger toute dérive dans le temps du champ \vec{B}_0 .

Le système de verrouillage champ-fréquence ou "lock" permet de déterminer à tout moment la valeur de ΔB . Pour cela, un signal est détecté en permanence et en dispersion (généralement, c'est le signal du solvant deutéré). La tension mesurée à la fréquence de résonance ^2H est proportionnelle à ΔB (figure 4-5).

Dans le cas d'une acquisition ^2H , un composé fluoré est ajouté à l'échantillon et c'est le signal du fluor qui est utilisé pour le lock.

Parallèlement, l'amplitude du signal de lock en absorption est mesurée et sert à régler l'homogénéité de \vec{B}_0 (plus $\Delta\nu_{1/2}$ est petite, plus l'amplitude est élevée). Ce verrouillage champ-fréquence doit donc être mise en place avant le réglage de l'homogénéité du champ magnétique.

Par ailleurs, la correction des instabilités reposant sur l'observation d'un signal parfaitement en dispersion, il est essentiel que la phase du signal de « lock » soit réglée et stable. Le verrouillage champ-fréquence doit donc être mise en place après que la température (échantillon et sonde) soit stabilisée et après que les accords de sonde (Cf. section 4.4) aient été faits.

4.3. La chaîne d'émission

La génération des impulsions de radiofréquence s'effectue en trois étapes :

- synthèse de la fréquence ($\approx 1 \text{ V pp}$) ;
- modulation,
 - mise en forme de l'impulsion (forme et durée),
 - contrôle de la phase de l'impulsion,
 - contrôle de l'amplitude de l'impulsion par atténuation ;

cette atténuation se mesure en dB :

$$Att = 10 \cdot \text{Log}_{10} \left(\frac{P^{max}}{P} \right) = 20 \cdot \text{Log}_{10} \left(\frac{V^{max}}{V} \right) \quad (4-1)$$

- amplification.

On applique à l'impulsion un gain (de valeur constante) de manière à obtenir la puissance nécessaire. La puissance à la sortie de l'amplificateur est donc conditionnée par la tension à l'entrée.

En pratique la puissance est choisie pour remplir la condition :

$$\omega_1 \geq 10 \cdot \text{gamme spectrale}$$

La gamme spectrale dépend de la plage de déplacements chimiques (12 ppm en ^1H mais 250 ppm en ^{13}C par exemple) et du rapport gyromagnétique.

$$\text{En } ^1\text{H} : \nu_0 = 500 \text{ MHz} \rightarrow P \approx 2 \text{ W} \quad \text{et} \quad V_{pp} \approx 10 \text{ v}$$

$$\text{En } ^{13}\text{C} : \nu_0 = 126 \text{ MHz} \rightarrow P \approx 400 \text{ W} \quad \text{et} \quad V_{pp} \approx 100 \text{ v}$$

De plus P est proportionnelle à $(B_0)^2$, ainsi la puissance nécessaire en ^{13}C passe à $\approx 800 \text{ W}$ pour $\nu_0 = 750 \text{ MHz}$.

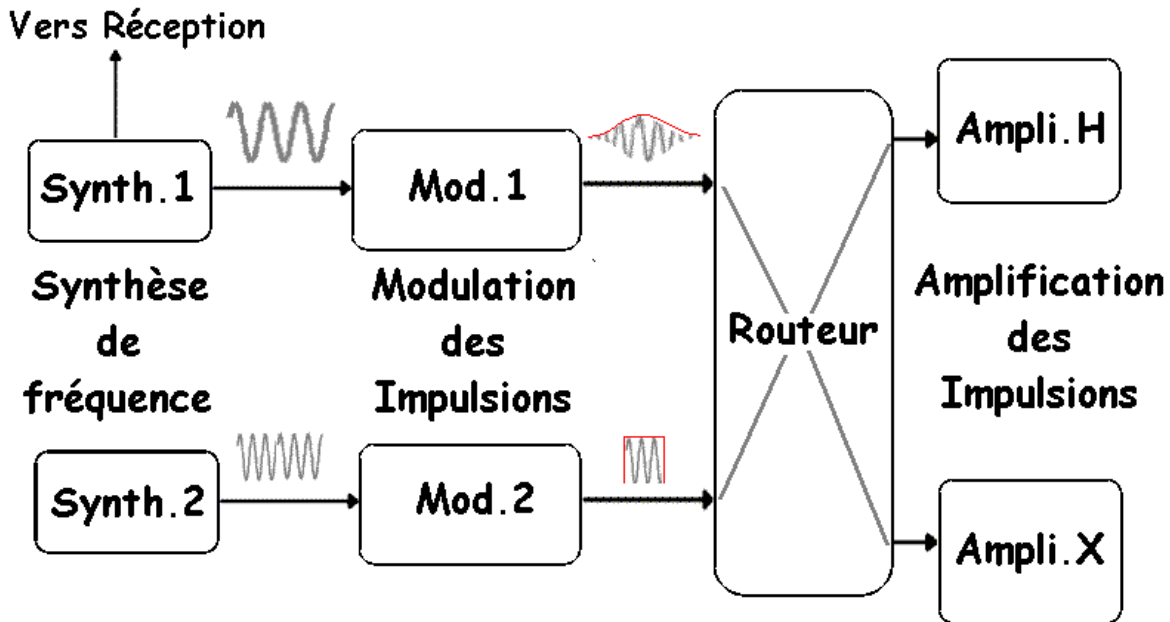


Figure 4-6 : La chaîne d'émission est chargée de synthétiser les différentes fréquences nécessaires à l'expérience, les moduler (amplitude, durée et phase) et amplifier les impulsions ainsi obtenues.

De plus, la tension à laquelle la sonde est soumise ne doit pas dépasser un certain seuil (qui dépend des caractéristiques techniques) sans quoi des arcs électriques peuvent se produire au moment de l'émission. Cela dégrade la qualité des impulsions et peut endommager la sonde.

Pour des expériences hétéronucléaires (séquences DEPT, découplage, etc...) des impulsions à différentes fréquences sont nécessaires, il faut donc plusieurs canaux RF.

4.4. L'antenne

L'antenne est un circuit "accordé" à la fréquence de résonance. Une bobine est placée autour de l'échantillon, elle est caractérisée électriquement par un coefficient L (coefficient de self inductance).

Un condensateur caractérisé par une capacité C_t , est placé entre les bornes de cette bobine. Le circuit ainsi formé réalise une "amplification" de la tension v produite dans la bobine par l'aimantation. La tension aux bornes du circuit est alors donnée par :

$$V = Q v$$

où : Q est le facteur de qualité, ou de surtension de la bobine.

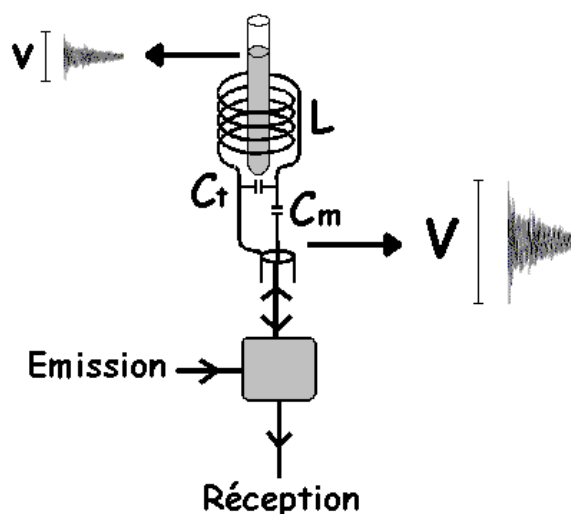


Figure 4-7 : L'antenne est chargée d'émettre les impulsions RF et de recevoir le signal RMN. C'est un circuit résonant qui transforme la tension v produite par l'échantillon en une tension beaucoup plus importante V .

Il s'agit d'un circuit résonant, c'est à dire que la surtension n'est observée que pour des pulsations ω proches de ω_a avec :

$$\omega_a^2 \cdot L \cdot C_t = 1 \quad (4-2)$$

L dépend de la bobine et de l'échantillon qui est à l'intérieur, ω_a est la fréquence de résonance du circuit $L \cdot C_t$ ou fréquence d'accord.

C_t est donc un condensateur ajustable dont la valeur doit être réglée pour chaque échantillon à $\frac{1}{L \cdot \omega_0^2}$ pour que la fréquence d'accord coïncide avec la fréquence de Larmor.

L'opération qui consiste à ajuster C_t est appelée accord de sonde ou "tuning".

La connexion de la sonde au reste du spectromètre se fait à l'aide d'un aiguillage qui permet de commuter entre la chaîne d'émission et la chaîne de réception (car c'est la même bobine qui est utilisée à l'émission et à la réception).

L'impédance ($Z = \frac{V}{I}$) de la sonde doit être égale à celle de cet aiguillage (50Ω) pour éviter des réflexions du signal à l'interface.

Un condensateur variable C_m ajouté au circuit permet de réaliser cette adaptation d'impédance ("matching" de la sonde).

En pratique, le circuit d'accord peut être plus complexe de manière à permettre plusieurs accords simultanés de la sonde (par exemple pour le lock). De même, une sonde RMN peut comporter plusieurs bobines (une pour l'observation, l'autre pour le découplage par exemple).

Toutefois, plus une sonde comporte de bobines et moins elle est efficace et plus une bobine comporte d'accords et moins elle est efficace.

Les bobines utilisées pour produire le champ \vec{B}_1 , en RMN haute résolution des liquides, ont une forme en « selle de cheval » (figure 4-8) de manière à produire un champ \vec{B}_1 perpendiculaire à \vec{B}_0 .

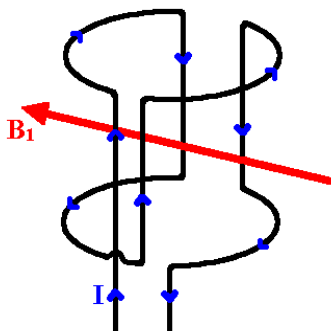


Figure 4-8 : Bobine RF en forme de « selle de cheval ». Le sens de circulation du courant et le champ \vec{B}_1 produit sont indiqués par les flèches.

La valeur de L dépend de la nature de l'échantillon, du remplissage du tube et de la température (celle de l'échantillon et celle du tube). Par ailleurs, elle influe sur la phase du signal RMN (y compris celui du lock). La synthonisation de la sonde (réglage des valeurs des condensateurs C_t et C_m), également appelée accord de sonde, doit donc être faite après que la température soit stabilisée et avant le verrouillage champ-fréquence.

4.5. La chaîne de réception

Le traitement du signal, depuis la sonde jusqu'à l'informatique, s'effectue en quatre étapes :

- Préamplification

Elle est effectuée à la sortie de la sonde avec un gain fixe et à l'aide de préamplificateurs dédiés à une gamme de fréquences.

Le signal à la sortie de la sonde représente qq 100 μV (qq mV en ^1H et à haut champ). Il passe à qq 10 mV à la sortie du préamplificateur.

Cette étape est déterminante pour le rapport signal-sur-bruit.

- Le récepteur réalise :

- * une démodulation du signal (en passant dans une 1^{ère} étape à une fréquence intermédiaire 22 MHz pour que tout le reste soit indépendant de la fréquence

d'observation, donc du noyau) pour passer dans le référentiel tournant (qq 100 MHz → qq 10 KHz).

* Une seconde amplification à gain libre pour passer si possible à qq v et une atténuation éventuelle de manière à avoir un signal < 5 v (indispensable pour l'étape suivante).

* une division du signal correspondant aux composantes suivant x' et y' du référentiel tournant (indispensable pour reconnaître le signe des fréquences) c'est ce que l'on appelle la détection en quadrature).

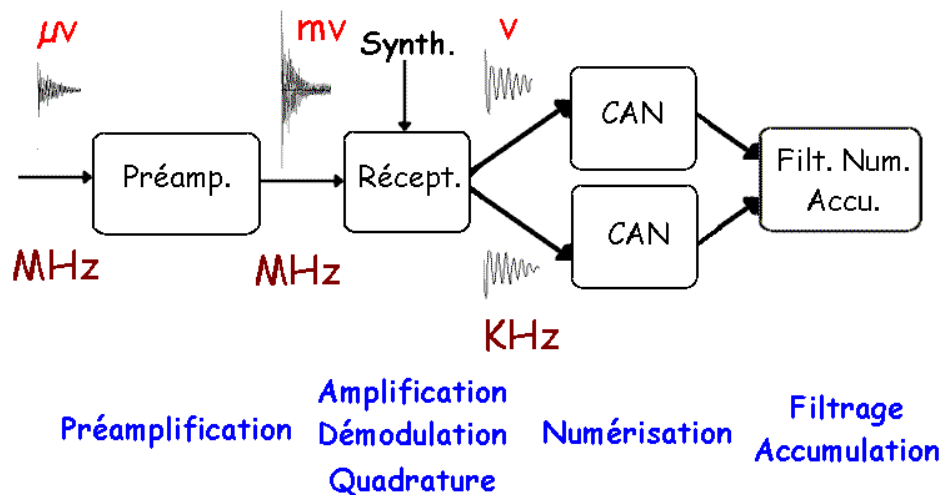


Figure 4-9 : La chaîne de réception amplifie, démodule, numérise et filtre le signal RMN.

- Les CAN (Convertisseur Analogique Numérique) transforment ensuite les 2 signaux électriques obtenus en valeurs numériques pouvant être traitées par l'informatique. (Les signaux à l'entrée des CAN doivent être inférieurs à 5 v).

Pendant la dernière étape, le signal est filtré numériquement afin d'éliminer toute fréquence à l'extérieur de la gamme spectrale choisie. Puis les différents FID acquis sont moyennés afin d'augmenter le S/B .

Le réglage du gain total de la chaîne de réception est réalisé juste avant le lancement de l'acquisition, de manière à prendre en compte les paramètres choisis et les réglages et calibrages précédents.

4.6. Pour aller plus loin

- Spin dynamics : basic of nuclear magnetic resonance. *Malcolm H. Levitt*. Wiley, Chichester, 2001. Chapitre 4.