

UNE INTRODUCTION A LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Chapitre 9 : Spectroscopie RMN quantitative

Serge AKOKA



9.1. Généralités

9.1.1. Les noyaux visibles

La surface (S) sous une raie RMN est proportionnelle au nombre N de noyaux qui résonnent à cette fréquence dans l'échantillon.

$$S = k.N \quad (9-1)$$

Où k est un facteur de sensibilité du spectromètre.

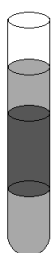


Figure 9-1 : Les différents volumes pris en compte dans l'expression du signal détecté : V_T (■) volume total de l'échantillon, V_s (■) volume sensible de l'antenne.

En RMN haute résolution, l'échantillon « déborde » de la bobine de détection (Fig. 9-1), N est donc proportionnel au nombre de molécules dans le volume sensible V_s . De plus, il faut tenir compte du nombre de noyaux équivalents (p) du groupement chimique qui est utilisé pour la mesure d'où :

$$N = p \cdot [\text{composé}] \cdot V_s$$

et donc :

$$S = k \cdot p \cdot [\text{composé}] \cdot V_s$$

k dépend de l'appareillage et des conditions de mesure et peut donc varier avec les instabilités de l'appareillage (par exemple la température).

De plus, V_s n'est pas facile à déterminer précisément.

La mesure réalisée en RMN est une mesure relative. Dans le cas de la détermination des concentrations dans un mélange de deux composés A et B, les surfaces S_A et S_B sont mesurées sur le spectre. On a donc :

$$S_A = k.p_A \cdot [A] \cdot V_s$$

$$S_B = k.p_B \cdot [B] \cdot V_s$$

Et :

$$\frac{S_A}{S_B} = \frac{p_A \cdot [A]}{p_B \cdot [B]} \quad \text{ou} \quad [B] = \frac{p_A}{p_B} \times \frac{S_B}{S_A} \times [A] \quad (9-2)$$

Si [A] est connue, on peut en déduire [B] avec une certaine précision et une certaine exactitude.

9.1.2. Précision et justesse de la mesure de S :

La justesse c'est l'écart entre la valeur mesurée et la valeur vraie.

Pour mesurer la justesse, on peut utiliser Δ :

$$\Delta = 100. \left(\frac{S_m - S_v}{S_v} \right) \quad (9-3)$$

où : S_m est la valeur mesurée et S_v est la valeur exacte

La précision c'est l'incertitude sur la mesure provenant de ce que plusieurs mesures (réalisées sur le même échantillon, dans les mêmes conditions de mesures et avec le même appareil) ne donnent pas le même résultat.

Pour mesurer la précision, on peut utiliser l'écart type σ sur n mesures identiques ou le coefficient de variation :

$$CV = \frac{100.\sigma}{\langle S_m \rangle} \quad (9-4)$$

où $\langle S_m \rangle$ est la valeur moyenne de S_m .

mais il faut connaître S_v , ce qui n'est pas toujours possible.

En RMN, σ est conditionné par :

- la stabilité de l'appareillage (T, gain à l'émission et à la réception, etc..)
- le (S/B) car la valeur minimale du coefficient de variation est déterminée par :

$$CV \geq \frac{100}{2.(S/B)} \quad (9-5)$$

- la stabilité de la méthode de détermination de S.

Δ est surtout conditionnée par les conditions de mesure et leur adaptation aux caractéristiques de l'échantillon (TR, découplage, signal de référence).

9.2. Méthodes de détermination de S

9.2.1. Utilisation de la hauteur

La surface sous une raie peut être obtenue par :

$$S = h \cdot \Delta v_{1/2}$$

Où h et $\Delta v_{1/2}$ sont respectivement la hauteur et la largeur à mi-hauteur de la raie.

donc, si $\Delta v_{1/2}$ est fixe, on peut utiliser le rapport $\frac{h_A}{h_B}$ à la place de $\frac{S_A}{S_B}$.

9.2.2. Intégration

A l'aide d'une méthode d'intégration, la surface sous la raie peut être décomposée en une somme de trapèzes. La somme des surfaces des trapèzes est proche de la surface S .

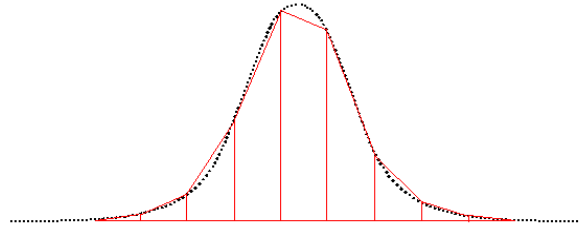


Figure 9-2 : Détermination de la surface sous une raie par intégration ; la surface de la raie est approchée par la somme des surfaces des trapèzes.

C'est une méthode simple mais dont le résultat est très sensible :

- à la ligne de base
- au domaine d'intégration
- au phasage du spectre
- à la résolution digitale

Cela en fait une méthode très dépendante de l'opérateur.

De plus, cette méthode n'est pas utilisable en cas de recouvrement de raies.

9.2.3. Ajustement à un modèle théorique :

** Dans le domaine fréquentiel*

Un ajustement du spectre est réalisé à l'aide d'une courbe théorique constituée de la somme de lorentziennes.

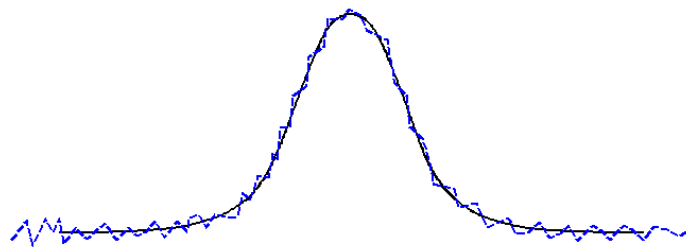


Figure 9-3 : Ajustement dans le domaine fréquentiel ; le modèle théorique (une courbe lorentzienne) passe au mieux par les points expérimentaux lorsque ses paramètres (h , $\Delta\nu_{1/2}$, ν , ϕ) correspondent à ceux de la raie.

Pour chaque raie, il y a 4 paramètres (h , $\Delta\nu_{1/2}$, ν , ϕ), donc pour un grand nombre de raies, le nombre de paramètres devient très vite critique pour la convergence de l'algorithme.

Cela impose donc :

- une limitation dans le nombre de raies,
- des valeurs initiales les plus exactes possible,
- des contraintes imposées pour simplifier le problème ($\phi = 0$, intensités relatives par exemple dans un multiplet).

Ces méthodes sont très sensibles aux problèmes de S/B et de ligne de base.

La ligne de base peut être modélisée par un polynôme, des raies larges, une fonction spline, etc ... Mais cela augmente encore le nombre de paramètres.

** Dans le domaine temporel*

Un ajustement du FID est réalisé à l'aide d'une courbe théorique constituée de la somme de sinusoides exponentiellement décroissantes.

Le problème du nombre de paramètres est encore plus critique que dans le domaine fréquentiel car tous les signaux sont obtenus simultanément, il est donc difficile de limiter le nombre de raies prises en compte. Un filtrage en fréquence effectué avant l'ajustement permet toutefois de réduire la bande de fréquences prise en compte.

Le problème du (S/B) est moins crucial car les derniers points du FID peuvent ne pas être pris en compte. De même, en éliminant les premiers points, le problème de la ligne de base est éliminé. En revanche, il est impossible de ne pas prendre en compte la phase.

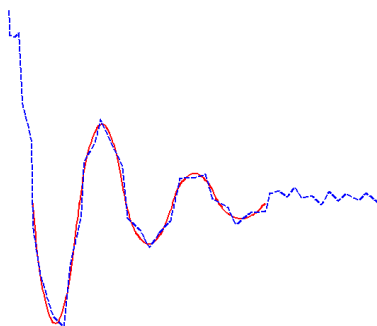


Figure 9-4 : Ajustement dans le domaine temporel ; le modèle théorique (une somme de sinusoides exponentiellement décroissantes) passe au mieux par les points expérimentaux lorsque ses paramètres correspondent à ceux du FID.

Ces méthodes sont plus robustes que les méthodes fréquentielles, mais elles sont plus vite limitées en nombre de raies par spectre.

9.3. Signal de référence :

La surface S est proportionnelle au nombre de noyaux, donc proportionnelle à la concentration dans le tube. Toutefois, la chaîne complète peut difficilement être calibrée pour établir une relation absolue entre S et la concentration.

Ces deux grandeurs sont effectivement proportionnelles, mais le coefficient de proportionnalité varie dans le temps (en fonction de la nature de l'échantillon, de la température, des réglages et du vieillissement du spectromètre).

Il est donc nécessaire de travailler de manière relative.

Une mesure quantitative de concentration impose donc la présence dans le spectre d'un signal de référence.

$$[\text{Comp}] = [\text{Ref}] \frac{S_{\text{comp}}}{S_{\text{ref}}} \cdot \frac{p_{\text{ref}}}{p_{\text{comp}}} \quad (9-6)$$

Où : S_{comp} et S_{ref} sont respectivement les aires sous le pic du composé dosé et sous le pic du composé de référence.

La raie de référence provient de diverses sources en fonction de :

- la nature de l'échantillon
- sa réactivité chimique
- son état solide ou liquide

9.3.1. Echantillons liquides :

* *Référence interne*

Un composé est ajouté en solution à une concentration connue et si possible proche de la concentration à mesurer. Pour le choix du composé de référence, les critères suivants doivent être pris en compte :

- composé co-soluble avec l'échantillon
- nombre de noyaux équivalents (p) élevé
- pas d'interaction chimique avec l'échantillon
- δ différents de ceux de l'échantillon
- T_1 proches de ceux de l'échantillon (ou inférieur)
- non volatile, non hygroscopique.

Toutes ces conditions ne sont pas toujours faciles à réaliser simultanément.

* *Référence externe*

Le composé de référence est dans un tube capillaire concentrique (figure 9-5). Cela élimine les problèmes de volatilité, de co-solubilité et d'interaction chimique.

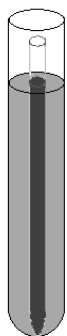


Figure 9-5 : Référence externe ; le composé de référence est dans un tube capillaire (■) concentrique placé au centre de l'échantillon(■).

Mais deux problèmes supplémentaires apparaissent :

- le volume disponible pour l'échantillon est plus petit ce qui réduit le rapport signal-sur-bruit (S/B),
- l'homogénéité de B_0 n'est pas la même dans l'échantillon et dans le capillaire.

Ces deux points induisent une moins bonne précision et une moins bonne reproductibilité que pour la référence interne.

9.3.2 Echantillons solides

Ce paragraphe s'applique plus généralement à tout échantillon à l'intérieur duquel il n'est pas possible d'insérer un capillaire ou d'injecter un composé de référence (ex : solides, *in vivo*, etc...)

* Substitution par un échantillon fantôme

Avant ou après la mesure quantitative sur l'échantillon à doser, une mesure de calibration est réalisée sur un échantillon test qui remplit les conditions suivantes :

- concentration connue
- forme et volume proche de ceux de l'échantillon (à l'intérieur de l'antenne).

Les problèmes liés à l'usage d'une référence interne sont donc évités puisque le signal de référence est obtenu à partir d'une acquisition différente de celle qui fournit le signal de l'échantillon. En revanche,

- le temps de mesure est multiplié par deux,
- la mesure est moins précise car il existe beaucoup de causes de variation entre deux expériences réalisées sur deux échantillons différents.

* Référence hétéronucléaire

La mesure de référence est faite sur le même échantillon, mais à la fréquence d'un autre noyau. Par exemple, *in vivo*, lorsqu'une acquisition quantitative est faite en RMN- ^{31}P , le signal proton de l'eau peut être utilisé comme signal de référence (car on peut faire l'approximation que la concentration de l'eau est une constante dans les milieux biologiques).

Cette méthode est relativement peu précise car la calibration hétéronucléaire est délicate.

9.3.3 La méthode ERETIC

Electronic Reference To access *In vivo* Concentration

** Principe :*

Un signal électronique, ayant toutes les caractéristiques d'un FID, est émis par une antenne secondaire pendant la période de recueil du signal RMN. Après transformation de Fourier, il donne naissance à un pic supplémentaire sur le spectre. Tous les paramètres de ce pic (hauteur, largeur, déplacement chimique et phase) sont librement ajustables. Après calibration, cette raie peut être utilisée comme signal de référence.

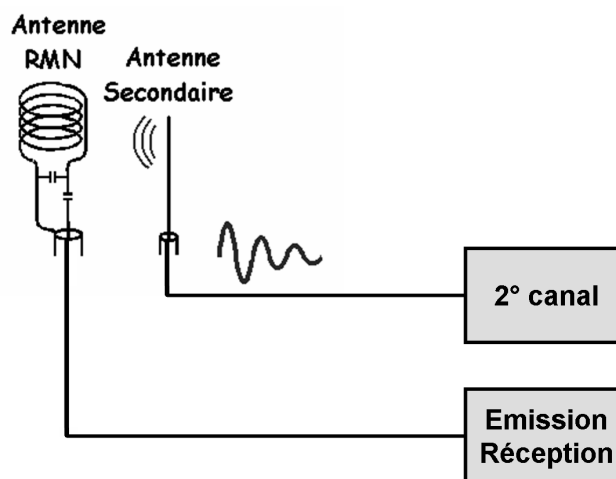


Figure 9-6 : Le signal de référence est un signal électronique ayant toutes les caractéristiques d'un FID et qui est émis par une antenne secondaire pendant la période de recueil du signal RMN.

** Intérêts :*

- Il n'est plus nécessaire d'introduire un composé de référence dans l'échantillon. Cela simplifie la préparation, permet la réutilisation de l'échantillon et évite les inconvénients d'une référence interne ou externe.
- La raie de référence peut être placée à l'endroit le plus favorable du spectre et il n'y a plus de contrainte liée au T_1 .

** Inconvénients :*

- Il y a quelques contraintes quant à la configuration du spectromètre.
- ERETIC est beaucoup plus stable que le signal RMN, en particulier vis-à-vis des variations de température.

9.4. Influence du T_1

Lors d'une acquisition standard (telle que représentée sur la figure 9-7) l'aimantation longitudinale avant chaque impulsion RF vaut, à l'équilibre (Cf. § 2.5) :

$$M_{eq} = M_0 \cdot \frac{(1 - E_1)}{(1 - E_1 \cdot \cos \beta)} = M_0 \cdot f \quad (9-7)$$

avec : $E_1 = e^{-\frac{TR}{T_1}}$

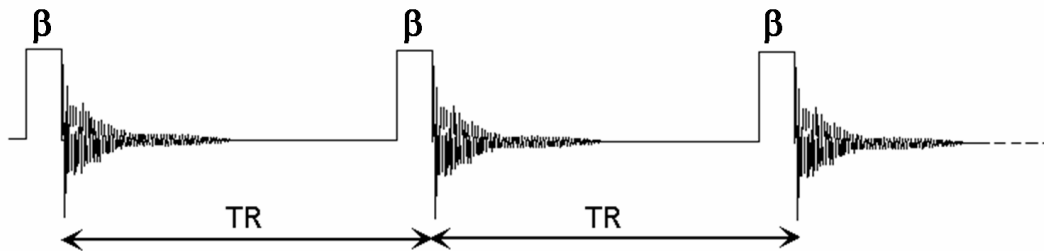


Figure 9-7 : Séquence d'acquisition standard ; un FID est enregistré après chaque impulsion RF qui provoque une bascule d'un angle β de l'aimantation.

Donc β et $\frac{TR}{T_1}$ influent sur le signal mesuré.

Dans le cas où les T_1 des différents sites mesurés sont différents, l'influence de $\frac{TR}{T_1}$ ne peut être "annulée" que si $M_{eq} \approx M_0$.

L'écart $\varepsilon = \frac{M_{eq} - M_0}{M_0}$ calculé sur le T_1 le plus long va alors caractériser l'erreur maximale commise.

Pour $\beta = 90^\circ$

$\frac{TR}{T_1}$	ε
3	0,05 (5 %)
5	0,007 (7 ‰)
7	0,001 (1 ‰)

Pour $\beta \neq 90^\circ$

ε tend vers 0 pour des TR plus petits.

ex : $\beta = 30^\circ$

$$\frac{TR}{T_1} = 3 \quad \rightarrow \quad \varepsilon = 0,007$$

Pour chaque valeur de $\frac{TR}{T_1}$ il existe une valeur de β qui donne la distorsion maximale souhaitée.

Par exemple, si une distorsion maximale de 7 ‰ est tolérée :

$$\frac{TR}{T_1} = 5 \quad \rightarrow \quad \beta = 90^\circ$$

$$\frac{TR}{T_1} = 3 \quad \rightarrow \quad \beta = 30^\circ$$

Parmi ces jeux de $\frac{TR}{T_1}$ et β , il faut choisir le couple qui produit le meilleur rapport signal/bruit.

Ce n'est pas β_{opt} (l'angle de Ernst) car pour $\beta = \beta_{opt}$, ϵ peut être très différent de 0.

Les conditions de meilleur (S/B) en RMN quantitative sont souvent atteintes pour des β proches de 90° (entre 70° et 90°).

De plus, $\frac{dM_{xy}}{d\beta}$ est proportionnelle à $\cos(\beta)$, une variation $d\beta$ de l'angle de bascule produit alors une variation dM_{xy} de l'aimantation proportionnelle à $\cos(\beta)$.

C'est donc pour β voisin de 90° que dM_{xy} sera minimum et que M_{xy} sera le moins sensible aux instabilités de l'appareillage. $\beta = 90^\circ$ assure donc une robustesse maximale de l'acquisition.

9.5. Les Impulsions RF

9.5.1. Calibration de l'impulsion RF :

Une impulsion RF de durée τ et d'amplitude B_1 provoque une bascule de l'aimantation d'un angle β tel que: $\beta = \gamma \cdot B_1 \tau$

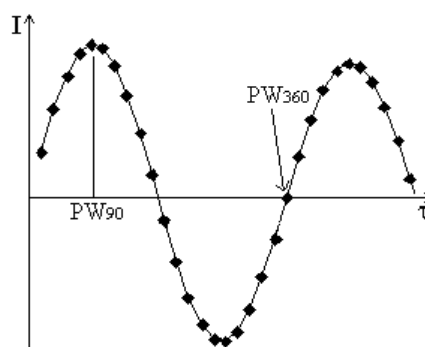


Figure 9-8 : Calibration des impulsions RF. L'intensité (I) du signal est mesurée pour différentes valeurs de longueur d'impulsion (τ). Le PW90 correspond à la valeur de τ qui produit le premier maximum.

En pratique, on travaille à une valeur donnée de B_1 (déterminée par l'atténuation de la chaîne d'émission et la charge de l'antenne), β est alors proportionnelle à τ .

La valeur de τ qui produit une bascule de $\frac{\pi}{2}$ (PW_{90}) est déterminée expérimentalement.

Les valeurs de τ pour un angle β quelconque sont ensuite calculées par une règle de 3.

Compte tenu des inhomogénéités de B_1 , il vaut mieux déterminer le PW_{360} et diviser par 4.

De plus, la durée de l'impulsion à 90° (PW_{90}) est inversement proportionnelle à V (avec V : tension appliquée à la bobine lors de l'émission). La relation :

$$Att=20.\log_{10}\left(\frac{V_{\max}}{V}\right) \Leftrightarrow Att=20.\log_{10}\left(\frac{PW_{\min}}{PW}\right) \quad (9-8)$$

Permet donc de calculer le PW_{90} à toute valeur d'atténuation.

9.5.2. Origines des imperfections RF

Les procédures de calibration, même effectuées avec le plus grand soin, ne permettent pas d'obtenir des impulsions $\pi/2$ ou π parfaites. Deux facteurs principaux peuvent conduire à des impulsions RF imparfaites : l'homogénéité et la puissance limitée du champ RF.

* Homogénéité du champ B_1

La bobine ne produit pas un champ B_1 dont le module est uniforme dans l'échantillon (figure 9-9).

L'angle β produit par une impulsion RF est proportionnel à B_1 , donc toute inhomogénéité de B_1 induit une inhomogénéité de β .

Plus l'antenne sera grande par rapport à l'échantillon, plus le champ RF sera homogène dans l'échantillon mais moins la sensibilité sera élevée.

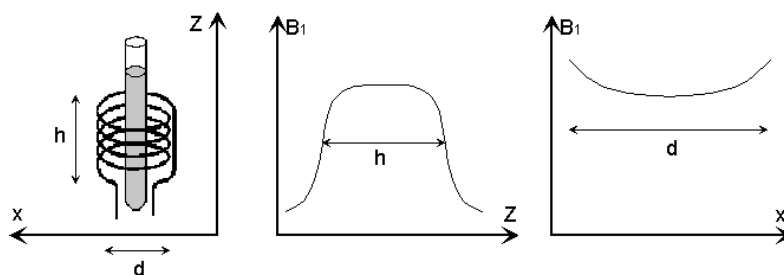


Figure 9-9 : Homogénéité du champ B_1 produit par une bobine.

Dans le cas d'une acquisition avec une séquence à une impulsion RF et $\beta = 90^\circ$, cela n'a pas une grande influence mais le problème est différent dans le cas de séquences multi-impulsionnelles et en ce qui concerne le découplage.

** Comportement de l'aimantation lors d'une impulsion RF*

La puissance d'impulsion étant limitée, les impulsions RF ne peuvent être infiniment courtes. Pendant le basculement de l'aimantation l'influence de la précession autour de B_0 ne peut donc pas être négligée. La position finale de l'aimantation après l'impulsion dépend alors de la fréquence de résonance dans le référentiel tournant. Cet effet est appelé effet d'off-résonance (Cf. § 2.5).

Comme nous l'avons vu au § 2.5, la précession de l'aimantation s'effectue en fait autour du champ effectif $\vec{B}_{\text{eff}}$, incliné par rapport au plan transversal d'un angle θ , tel que :

$$\tan(\theta) = \frac{\Delta B_0}{B_1} = \frac{\Omega_0}{\gamma B_1} \quad (9-9)$$

Le module de $\vec{B}_{\text{eff}}$ est donné par :

$$B_{\text{eff}} = \sqrt{B_1^2 + \frac{\Omega_0^2}{\gamma^2}} \quad (9-10)$$

L'aimantation évolue donc autour de $\vec{B}_{\text{eff}}$ avec la vitesse angulaire :

$$\omega_{\text{eff}} = \gamma \cdot B_{\text{eff}} = \sqrt{\omega_1^2 + \Omega_0^2} \quad (9-11)$$

Après l'impulsion de durée τ , en supposant que $\vec{B}_1$ soit dirigé suivant l'axe x' , l'aimantation transversale générée n'est plus suivant l'axe y .

Le module de M_{xy} , qui détermine l'intensité du signal détecté, est alors donné par :

$$M_{xy} = \sqrt{M_x^2 + M_y^2} = M_0 \cdot |\sin(\theta)| \cdot \sqrt{\sin^2(\beta_{\text{eff}}) + (1 - \cos(\beta_{\text{eff}}))^2 \cdot \cos^2(\theta)} \quad (9-12)$$

L'évolution de $\frac{M_{xy}}{M_0}$ en fonction de $\frac{\Omega_0}{\omega_1}$ est représentée sur la figure 2-14.

Pour $\Omega_0 \ll \omega_1$, l'augmentation de β_{eff} est relativement bien compensée par la bascule de $\vec{B}_{\text{eff}}$ hors du plan transversal. En revanche, pour des offsets plus importants, M_{xy} décroît rapidement et passe même par zéro.

En pratique, les valeurs de Ω_0 qui induisent $M_{xy} = 0$ sont celles pour lesquelles $\beta_{\text{eff}} = 2.k.\pi$. L'aimantation est alors ramenée suivant l'axe z par sa précession autour de $\vec{B}_{\text{eff}}$. La première valeur de Ω_0 qui correspond à $M_{xy} = 0$ est :

$$\Omega_{\text{nul}} = \pm \sqrt{15} \cdot \omega_1$$

En première approximation, l'évolution de M_{xy} en fonction de Ω_0 est souvent décrite par :

$$M_{xy} = M_0 \cdot \sin(\beta_0) \cdot \frac{\sin\left(\frac{\Omega_0 \cdot \tau}{2}\right)}{\left(\frac{\Omega_0 \cdot \tau}{2}\right)} \quad \text{avec : } \beta_0 = \omega_1 \cdot \tau$$

Cette fonction est reportée, pour comparaison, sur la figure 2-14, ce qui permet d'apprécier le niveau d'approximation en fonction de la gamme de valeurs de Ω_0 considérée.

9.5.3. Compensation des imperfections RF

L'importance relative des différentes catégories d'imperfections d'impulsions dépend de l'instrumentation, de l'isotope et de l'état de l'échantillon d'intérêt. L'inhomogénéité de B_1 est particulièrement importante pour une sonde conventionnelle à bobine unique, dans laquelle la même bobine est utilisée pour l'excitation et l'observation. Les effets d'off-résonance peuvent être réduits par de courtes impulsions d'une très haute puissance. Toutefois, il est techniquement difficile de produire et de manipuler des champs RF de forte puissance. Il est donc difficile de maîtriser ces problèmes d'appareillage uniquement par des moyens d'instrumentation.

* Impulsions composites

Pour compenser les défauts décrits dans le paragraphe 1, une impulsion RF peut être remplacée par une série d'impulsions RF successives séparées par des délais très courts (et donc négligeables) ; on parle alors d'impulsions composites.

De manière générale, une impulsion composite est décrite par des angles nominaux de rotation $\beta^0, \beta^0', \beta^0'' \dots$ (hors inhomogénéité RF et effets d'off-résonance) ayant pour phases $\varphi, \varphi', \varphi''$:

$$P = (\beta)_{\varphi}(\beta')_{\varphi'}(\beta'')_{\varphi''} \quad (9-13)$$

Quand une rotation d'angle β_1 autour d'un axe n_1 est suivie d'une rotation d'angle β_2 autour d'un axe n_2 , la rotation totale effectuée correspond à un angle β_{12} autour d'un axe n_{12} tels que [2]

$$c_{12} = c_1 c_2 - s_1 s_2 n_1 \wedge n_2 \quad (9-14)$$

et

$$s_{12} n_{12} = s_1 c_2 n_1 + c_1 s_2 n_2 - s_1 s_2 n_1 \wedge n_2 \quad (9-15)$$

avec $c_i = \cos \beta_i/2$ et $s_i = \sin \beta_i/2$ et $\wedge$ signifie un produit vectoriel. Ces équations peuvent s'étendre à une séquence de trois ou plus rotations non-commutées [1, 3].

Il existe un grand nombre d'impulsions composites qui varient par les angles des impulsions élémentaires et par leur nombre.

Les premières impulsions composites proposées pour compenser les imperfections RF lors d'une inversion, étaient [4] :

$$P = (\beta)_0(\beta')_{\pi/2}(\beta)_0$$

Ces impulsions étendent la gamme d'offsets pour laquelle une inversion efficace est obtenue. Les angles nominaux de rotation de β et β' correspondent à $\beta^0 = \pi/2$ et $\beta^{0'} = \pi$.

La figure 9-10 montre comment près de la résonance, cette impulsion composite améliore la tolérance aux variations de l'angle de bascule (provenant d'une mauvaise calibration ou de l'inhomogénéité spatiale du champ radiofréquence).

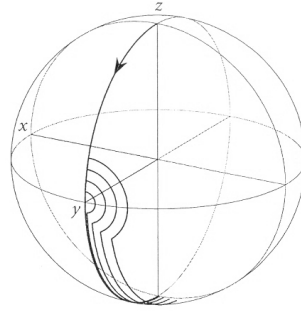


Figure 9-10 : Famille de trajectoires pour l'impulsion composite $P = (\pi/2)_x(\pi)_y(\pi/2)_x$ avec des longueurs d'impulsions de 80%, 85%, 90%, 95% et 100% de la valeur nominale. L'imprécision de la première bascule est compensée par une imprécision égale de la troisième après l'action du $(\pi)_y$ [5].

Pour compenser les effets d'off-résonance, $\beta = \pi/2$ et $\beta' = 3\pi/2$ donnent de meilleurs résultats. De cette manière, on obtient une rotation π presque parfaite autour d'un axe du plan xy avec une phase $\varphi = 3\pi/4$.

La figure 9-11 montre comment les impulsions composites $P = (\pi/2)_x(\pi)_y(\pi/2)_x$ et $P = (\pi/2)_x(3\pi/2)_y(\pi/2)_x$ compensent les effets d'off-résonance.

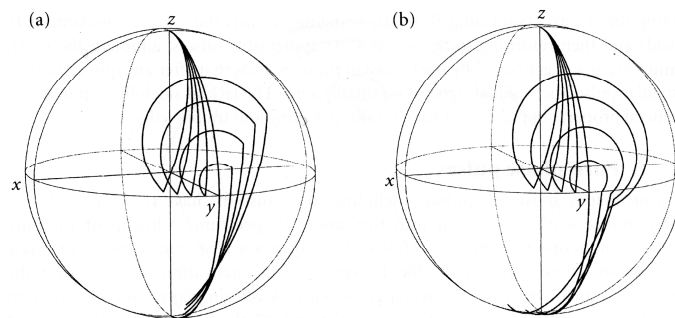


Figure 9-11 : Famille de trajectoires d'aimantations pour (a) l'impulsion composite $P = (\pi/2)_x(\pi)_y(\pi/2)_x$ et pour (b) l'impulsion composite $P = (\pi/2)_x(3\pi/2)_y(\pi/2)_x$ pour des offsets par rapport à la résonance de $\Omega/\gamma B_1 = 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3$ et $0,4$. L'effet d'inclinaison du champ effectif durant les premières et troisièmes impulsions est largement compensé par l'action de l'impulsion centrale [5].

Dans la plupart des cas, il n'est pas possible de compenser les deux types d'erreur à la fois. Simbrunner et Zieger [6] ont analysé des impulsions composites de la structure $(\beta)_0(\beta')_\psi(\beta)_0$, où β et β' représentent deux angles de bascule et ψ la différence de phase entre la deuxième impulsion β' et les impulsions β . Ces auteurs ont montré que l'impulsion composite $(75^\circ)_0(285^\circ)_{110}(75^\circ)_0$ offre une compensation optimale des imperfections provoquées par l'offset de résonance et l'inhomogénéité de B_1 .

* Impulsions adiabatiques

Les impulsions adiabatiques sont une autre méthode de compensation des imperfections RF.

Définition

Lors d'une impulsion adiabatique de durée D , l'amplitude ω_1 du champ RF est modulée entre 0 et $\omega_1^{\max}$ et sa pulsation est modulée de $-\Delta\omega^{\max}$ à $+\Delta\omega^{\max}$ (Figure 9-12).

$$\omega_1(t) = \omega_1^{\max} \cdot f(t) \quad \text{avec} \quad \omega_1^{\max} = \gamma \cdot B_1^{\max}, \quad t \in \left[-\frac{D}{2}, +\frac{D}{2} \right]$$

et $f(t)$ fonction sans dimension variant entre 0 et 1.

$$\Delta\omega(t) = \Delta\omega^{\max} g(t) \quad \text{avec} \quad \Delta\omega^{\max} = \pi\Delta F, \quad \Delta F = \text{gamme de fréquences balayée}$$

et $g(t)$ fonction sans dimension variant entre -1 et 1.

La modulation en fréquence est remplacée, sur les spectromètres modernes, par une modulation en phase. La phase $\phi(t)$ de B_1 en fonction du temps est alors donnée par :

$$\phi(t) = \int_0^t \Delta\omega(t') dt'$$

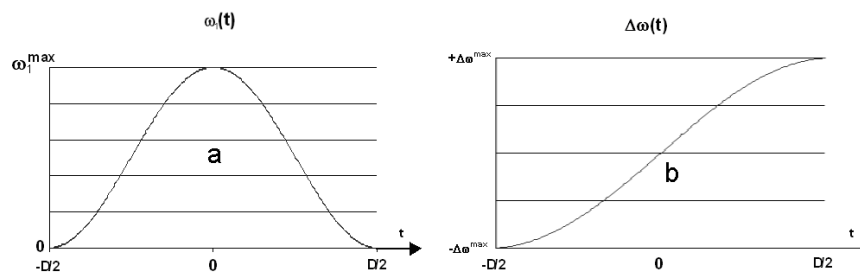
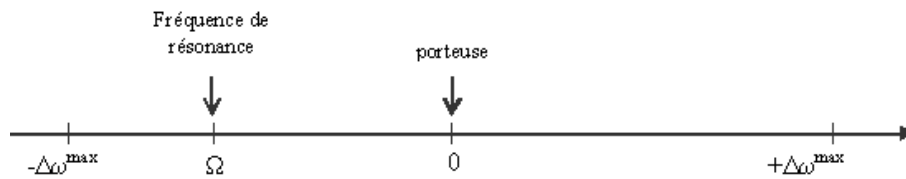


Figure 9-12 : Profils d'évolution au cours du temps d'une impulsion adiabatique : (a) en amplitude $\omega_1(t)$ et (b) en pulsation $\Delta\omega(t)$

On définit l'écart $\Delta\Omega$ entre la fréquence de l'impulsion à l'instant t et la fréquence de résonance Ω , par : $\Delta\Omega(t) = \Delta\omega(t) - \Omega = \Delta\omega^{\max}g(t) - \Omega$



Pour être adiabatique, une impulsion RF doit vérifier deux conditions :

$$\left| \frac{d\theta}{dt} \right| \ll \omega_{\text{eff}} \quad (9-16)$$

$$\text{Et } \theta_{(\pm D/2)} = \pm\pi/2 \quad (9-17)$$

Au début d'une impulsion adiabatique, $\omega(t) \ll \Omega$ et $\Delta\omega(t)$ est proche de sa valeur minimale $-\Delta\omega_{\max}$. La composante $(\Delta\omega/\gamma)$ est alors très grande comparé à B_1 et l'orientation initiale de $\vec{B}_{\text{eff}}$ est donc approximativement colinéaire avec $-z'$. L'aimantation $\vec{M}$ et $\vec{B}_{\text{eff}}$ ont donc la même direction. Quand $\omega(t)$ commence à augmenter, $\Delta\omega(t)$ diminue et $\vec{B}_{\text{eff}}$ bascule vers le plan transversal. Si la condition d'adiabaticité est remplie, l'aimantation $\vec{M}$ suit le mouvement de $\vec{B}_{\text{eff}}$ (compte tenu de la précession rapide de l'aimantation autour de $\vec{B}_{\text{eff}}$). Au moment où $\Delta\omega(t)$ est égale à Ω ($\Delta\Omega = 0$), $\vec{B}_{\text{eff}}$ est égal à $\vec{B}_1$ et l'aimantation est donc dans le plan transversal. Pour effectuer une inversion de 180° , le balayage en fréquence continue au delà de la résonance vers $\Delta\omega_{\max}$. A la fin de l'impulsion adiabatique, le champ $\vec{B}_{\text{eff}}$ est orienté suivant z' et l'aimantation $\vec{M}$ est totalement inversée (Fig. 9-13).

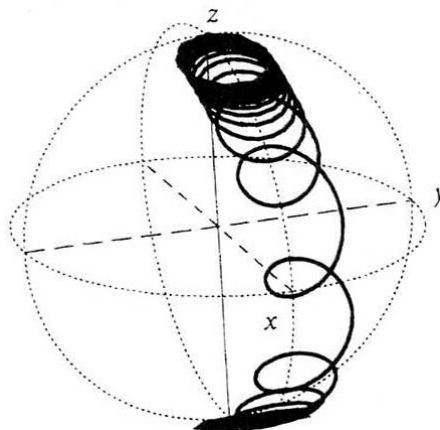


Figure 9-13 : Trajectoire de l'aimantation lors d'une impulsion adiabatique d'inversion. Le champ $\vec{B}_{\text{eff}}$ passe de $-z$ à $+z$ et l'aimantation qui précesse rapidement autour de $\vec{B}_{\text{eff}}$ subit alors une inversion.

Le champ $\vec{B}_1$ est dirigé suivant l'axe x .

L'impulsion décrite précédemment (et dont la trajectoire est représentée sur la figure 9-13) est appelée AFP pour adiabatic Full Passage. Elle induit une inversion des aimantations quelle que soit la valeur de $\omega_1^{\max}$ à partir du moment où les conditions d'adiabaticité sont respectées (Eq. 9-16 et 9-17). Si le champ RF est interrompu au moment où $\Delta\omega(t) = 0$, les aimantations ayant une fréquence de résonance proche du centre de la gamme balayée se trouvent dans le plan transversal à la fin de l'impulsion. Une telle impulsion est appelée AHP (pour Adiabatic Half Passage) et provoque donc une bascule de $\pi/2$ de l'aimantation.

On définit l'adiabaticité à l'instant t , pour l'aimantation à la fréquence Ω , $K(\Omega, t)$:

$$K(\Omega, t) = \frac{\omega_{\text{eff}}(\Omega, t)}{\left| \frac{d\theta}{dt} \right|} \quad (9-18)$$

En tenant compte des équations 9-9 et 9-11 :

$$K(\Omega, t) = \frac{(\Delta\omega^{\max})^2 \left[\left(\frac{\omega_1(t)}{\Delta\omega^{\max}} \right)^2 + \left(g(t) - \frac{\Omega}{\Delta\omega^{\max}} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}}}{\omega_1^{\max} \left| \left(g(t) - \frac{\Omega}{\Delta\omega^{\max}} \right) \left(\frac{df(t)}{dt} \right)_t - f(t) \left(\frac{dg(t)}{dt} \right)_t \right|} \quad (9-19)$$

Et en posant $\omega_1^{\max} = \lambda \Delta\omega^{\max}$:

$$K(\Omega, t) = \frac{\Delta\omega^{\max}}{\lambda} \frac{\left[\lambda^2 f(t)^2 + \left(g(t) - \frac{\Omega}{\Delta\omega^{\max}} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}}}{\left| \left(g(t) - \frac{\Omega}{\Delta\omega^{\max}} \right) \left(\frac{df(t)}{dt} \right)_t - f(t) \left(\frac{dg(t)}{dt} \right)_t \right|} \quad (9-20)$$

On définit l'adiabaticité on-résonance lorsque la fréquence de l'impulsion passe par la fréquence de résonance (On note t_Ω le temps correspondant) :

$$\Delta\Omega(t_\Omega) = \Delta\omega(t_\Omega) - \Omega = 0 \text{ ou } g(t) - \frac{\Omega}{\Delta\omega^{\max}} = 0$$

Alors $\omega_{\text{eff}}(t_\Omega) = \omega_1(t_\Omega)$ et :

$$K(\Omega, t_\Omega) = K_{(\Omega)}^0 = \frac{\lambda^2 \Delta\omega^{\max} (f(t_\Omega))^2}{\left| \left(\frac{dg(t)}{dt} \right)_{t_\Omega} \right|} = \frac{(\omega_1^{\max})^2}{\Delta\omega^{\max}} \frac{f(t_\Omega)^2}{\left| \left(\frac{dg(t)}{dt} \right)_{t_\Omega} \right|} \quad (9-21)$$

A la fréquence centrale de l'impulsion : $\Omega=0$, $t_\Omega = 0$ et $K_{(\Omega)}^0 = K^0$

Une valeur minimum de 5 est généralement retenue pour K^0 . Par ailleurs, ω_{eff} augmente avec $\Delta\Omega$, le point le plus critique correspond à $t = t_\Omega$ ($K = K_{(\Omega)}^0$) [7].

Formes d'impulsions adiabatiques

Le balayage peut concerner : soit l'amplitude du champ B_1 , soit la fréquence, soit les deux. Le balayage en amplitude est le plus simple. Il a été utilisé au départ pour des expériences de transfert de polarisation [1]. Pour le balayage en fréquence, deux modes ont été principalement utilisés : le balayage linéaire (où la puissance RF est constante et le balayage en fréquence est une fonction linéaire du temps) et le balayage tangentiel (où à puissance RF constante, les fréquences sont balayées suivant une fonction tangente) [7]. Pour un balayage tangentiel, $|d\theta/dt|$ est une constante, alors que pour un balayage linéaire, ce paramètre varie largement avec un maximum au centre de l'impulsion où le champ effectif B_{eff} est minimum et égal à B_1 .

Un meilleur profil d'inversion est obtenu en combinant le balayage adiabatique en amplitude et en fréquence. Silver *et al.* [8] ont proposé l'impulsion adiabatique sech/tanh. Cette impulsion présente une évolution de l'amplitude du champ de découplage suivant une fonction hyperbolique sécante et un balayage des fréquences suivant une fonction tangente hyperbolique.

Cependant, la gamme de découplage de sech/tanh est limitée par l'amplitude de la puissance RF délivrable. De plus, comme nous l'avons déjà évoqué, la section la plus critique pour une impulsion adiabatique est la région centrale où le champ effectif ω_{eff} est au minimum et où la première condition d'adiabaticité (eq. 9-16) est la plus difficile à satisfaire. Ces remarques ont conduit à l'idée des impulsions adiabatiques « élastiques » [9] ; le début et la fin restent les mêmes mais une longue section centrale est ajoutée. Le facteur d'adiabaticité est le même pour tous les offsets dans la région centrale. Les extrémités de balayage servent seulement à amener le vecteur aimantation de l'axe $+z$ ou $-z$ aussi rapidement que possible dans les conditions d'adiabaticité. Il est souhaitable d'utiliser une fonction d'amplitude avec une région centrale plate et une augmentation ou diminution lisse et douce aux extrémités. En effet, les impulsions pour lesquelles le champ RF atteint trop rapidement sa valeur maximale, donnent naissance à des composantes oscillantes indésirables dans le profil de découplage en fréquence. Ceci a donné naissance aux WURST-n (Wideband, Uniform Rate, and Smooth Truncation) [9, 10]. Les évolutions de ω_1 et $\Delta\omega$ au cours de telles impulsions sont définies par les fonctions :

$$f(t) = \left(1 - |\sin(\beta t)|^n\right)$$

$$\text{avec } \beta = \frac{\pi}{D}$$

$$\text{et } g(t) = \frac{2t}{D} - 1$$

où n est un entier qui conditionne la vitesse à laquelle ω_1 atteint sa valeur maximale.

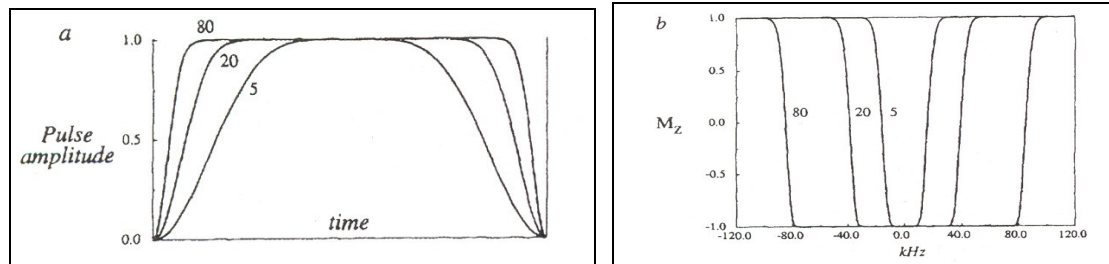


Figure 9-14 : (a) Profils d'amplitude pour les impulsions adiabatiques WURST- n ($n = 5, 20$ et 80) (b). Profils d'inversion de spin en fonction de l'offset, calculé pour $\gamma B_1/2\pi = 8,56$ kHz, $K_0 = 5$ et une vitesse de balayage de 92 MHz s^{-1} [10]

Les impulsions Tanh/tan ont une forme d'évolution d'amplitude de $\omega_1^{\max}$ (tanh) dont l'allure est voisine de celles impulsions WURST pour n grand (figure 9-15a). En revanche le balayage en fréquence s'effectue selon des fonctions tangente (Fig. 9-15b) qui assurent une valeur constante pour $d\theta/dt$.

$$f(t) = \tanh\left(\varepsilon \left(1 - \left|\frac{2t}{D}\right|\right)\right) \quad \text{et} \quad g(t) = \frac{\tan(K \cdot \frac{2t}{D})}{\tan(K)}$$

Grâce à un balayage des fréquences très lent dans la zone centrale et à de très grandes gammes de fréquences, ces impulsions peuvent permettre d'atteindre des facteurs d'adiabaticité très élevés pour les fréquences de la zone centrale [11] (Fig. 9-15b).

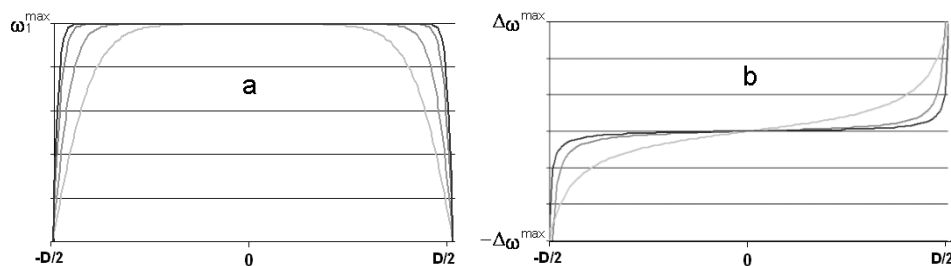


Figure 9-15 : Evolution de ω_1 (a) et de $\Delta\omega$ (b) en fonction du temps pour une impulsion adiabatique de type tanh/tan et de durée D ; $-\varepsilon = 2$; $-\varepsilon = 10$; $-\varepsilon = 20$; $\tan(K) = 20$

Adiabaticité indépendante de l'offset

Afin d'améliorer l'efficacité des impulsions adiabatiques en limite de la gamme de fréquence, le concept d'impulsions à adiabaticité indépendante de l'offset [12] a été développé soit :

Pour toute fonction $f(t)$ d'évolution de l'amplitude du champ B_1 donnée, il est possible de calculer une fonction $g(t)$ qui évoluera de façon à maintenir constant le facteur d'adiabaticité on-résonance ($K_{\Omega}^0 = K^0$). L'équation 9-13 conduit alors à :

$$\left(\frac{dg}{dt}\right)_{t_{\Omega}} = \frac{\lambda^2 \Delta\omega^{\max} (f(t_{\Omega}))^2}{K^0}$$

$$\text{D'où : } g(t) = \frac{\lambda^2 \Delta\omega^{\max}}{K^0} \int_0^t (f(t))^2 dt = \frac{(\omega_1^{\max})^2}{K^0 \Delta\omega^{\max}} \int_0^t (f(t))^2 dt$$

Adiabaticité indépendante du temps

- Impulsion CAP (Constant Adiabaticity Pulse)

Baum *et al.* [13] ont développé une impulsion modulée uniquement en fréquence pour laquelle l'adiabaticité on-résonance $K_{(0,t)}$ est indépendante de t :

$$f(t)=1 \text{ et } g(t) = \frac{\beta t}{(1-\beta^2 t^2)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{avec } \beta = \frac{2}{D}$$

$$\text{D'où } \left(\frac{dg}{dt}\right)_t = \frac{\beta}{(1-\beta^2 t^2)^{\frac{3}{2}}} \quad \text{avec } \left(\frac{df}{dt}\right)_t = 0$$

$$\text{à } \Omega = 0 \quad \rightarrow \quad K(0, t_{\Omega}) = \frac{\Delta\omega^{\max}}{\lambda\beta} \left[\lambda^2 (1-\beta^2 t^2) + \beta^2 t^2 \right]^{\frac{3}{2}}$$

$$\text{et si } \lambda = 1 \quad \rightarrow \quad K(0, t) = \frac{\Delta\omega^{\max}}{\beta} = \Delta\omega^{\max} \cdot D = \omega_1^{\max} \cdot D$$

Avec ce genre d'impulsion, il est clair que l'écart à la fréquence d'impulsion doit être faible pour assurer une adiabaticité indépendante du temps. Une très large gamme ΔF (par rapport à la gamme que l'on veut irradier) devra alors être prise en compte au moment de la conception de l'impulsion. De plus, une forte valeur de $B_1^{\max}$ devra être utilisée pour assurer un facteur d'adiabaticité suffisamment élevé et satisfaire la condition $\lambda = 1$.

- Impulsion adiabatique cos/sin

Bendall *et al.* [14] ont introduit dès 1986 une impulsion adiabatique utilisant les fonctions cosinus et sinus pour les modulations en amplitude et en fréquence.

Soient $f(t) = \cos(\beta t)$ et $g(t) = \sin(\beta t)$ avec $\beta = \frac{\pi}{D}$

$$\text{D'où } \left(\frac{df}{dt}\right)_t = -\beta \sin(\beta t) \quad \text{et} \quad \left(\frac{dg}{dt}\right)_t = \beta \cos(\beta t)$$

$$\text{à } \Omega = 0 \quad K(0, t) = \frac{\Delta\omega^{\max}}{\lambda} \frac{[\lambda^2 \cos^2(\beta t) + \sin^2(\beta t)]^{\frac{3}{2}}}{|\beta \sin^2(\beta t) - \beta \cos^2(\beta t)|}$$

$$K(0, t) = \frac{\Delta\omega^{\max}}{\beta\lambda} \frac{[\lambda^2 \cos^2(\beta t) + \sin^2(\beta t)]^{\frac{3}{2}}}{1}$$

$$\text{et si } \lambda = 1 \quad K(\Omega, t) = \frac{\Delta\omega^{\max}}{\beta} = \frac{\Delta\omega_1^{\max} \cdot D}{\pi}$$

Ainsi, les impulsions cos/sin permettent également d'obtenir une adiabaticité indépendante du temps pour $\Omega = 0$.

On peut définir l'adiabaticité on-résonance pour ces impulsions :

$$K(\Omega, t_\Omega) = K_\Omega^0 = \frac{\lambda^2 \Delta\omega^{\max} \cos^2(\beta t_\Omega)}{\beta \cos(\beta t_\Omega)} = \frac{\lambda^2 \Delta\omega^{\max}}{\beta} \cos(\beta t)$$

$$\text{or : } \sin(\beta t_\Omega) = \frac{\Omega}{\Delta\omega^{\max}} \quad \text{donc : } \cos(\beta t_\Omega) = \sqrt{1 - \frac{\Omega^2}{(\Delta\omega^{\max})^2}}$$

$$\text{d'où } K(\Omega, t_\Omega) = K_\Omega^0 = \frac{\lambda^2}{\beta} \left(1 - \frac{\Omega^2}{(\Delta\omega^{\max})^2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Cette dernière équation démontre que, là encore, l'écart à la fréquence d'impulsion doit être faible pour assurer une adiabaticité constante. Une très large gamme ΔF (par rapport à la gamme que l'on veut découpler) devra alors être prise en compte au moment de la conception de l'impulsion. De plus, une forte valeur de $B_1^{\max}$ devra être utilisée pour assurer un facteur d'adiabaticité suffisamment élevé et satisfaire la condition $\lambda = 1$.

○ Impulsions adiabatiques de refocalisation

Les impulsions adiabatique décrites jusque là provoquent uniquement une bascule dans le plan transversal (AHP) ou une inversion des spins selon l'axe z (AFP). Elles ne peuvent pas être utilisées pour une refocalisation. En effet, ce type d'impulsion suppose que l'aimantation initiale soit alignée suivant un axe déterminé du référentiel tournant (généralement l'axe z). Dans le cas d'une refocalisation, l'impulsion RF doit au contraire réaliser une rotation plane conduisant à la symétrisation, dans le plan transversal, d'une population d'aimantations dispersées. En conséquence, les impulsions AHP et AFP ne

sont pas adaptées aux motifs de refocalisation rencontrés dans les séquences d'écho de spin ou de transfert de polarisation.

Les impulsions composites adiabatiques connues sous le nom d'impulsions BIR (B₁-insensitive rotation) n'ont plus ces limitations. Ce sont des impulsions de rotation plane composées de plusieurs (deux ou quatre) segments adiabatiques qui correspondent à un passage AHP ou un passage AHP effectué avec une dépendance du temps inversée. Ces impulsions adiabatiques à rotations planes symétriques ont été conçues à partir d'une procédure utilisée pour construire des impulsions composites.

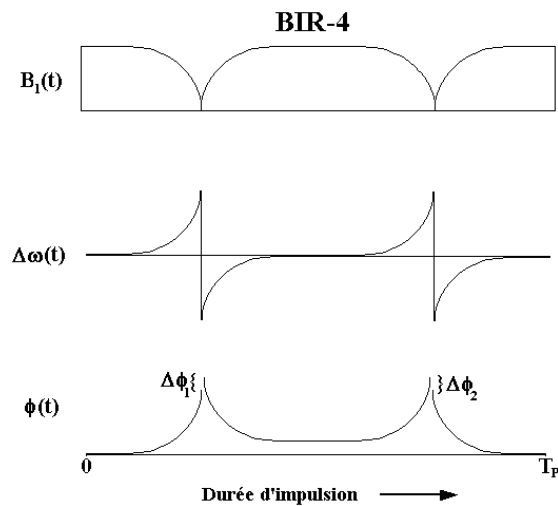


Figure 9-16 : Fonctions de modulation de l'amplitude RF (B_1), de la fréquence ($\Delta\omega$) et de la phase (ϕ) pour BIR-4. L'angle de bascule induit par BIR-4 varie avec le changement des valeurs de $\Delta\phi_1$ et $\Delta\phi_2$.

Les fonctions de l'amplitude et de la phase caractérisant BIR-4 [15] sont présentées dans la figure 9-16. L'angle de bascule induit par l'impulsion BIR-4 est déterminé par les sauts de phase $\Delta\phi_1$ et $\Delta\phi_2$. Pour un angle de bascule arbitraire β , : $\Delta\phi_1 = 180^\circ + \beta/2$ et $\Delta\phi_2 = -\Delta\phi_1$.

9.6. Influence du découplage

9.6.1. Effet NOE

En présence d'irradiation d'un noyau couplé, le signal détecté peut être perturbé. C'est l'effet NOE. On observe alors une modification de la surface sous la raie :

$$\frac{S}{S_0} \leq 1 + \frac{\gamma_{irr}}{2 \cdot \gamma_{obs}}$$

où : S et S_0 sont respectivement les surfaces mesurées en présence et en absence d'irradiation et γ_{irr} et γ_{obs} sont respectivement les rapports gyromagnétiques du noyau irradié et du noyau observé.

En pratique, l'effet NOE ne s'établit pas instantanément. Il est donc possible de dissocier l'influence du découplage sur la multiplicité et l'influence sur l'intensité des raies, grâce au découplage en créneaux.

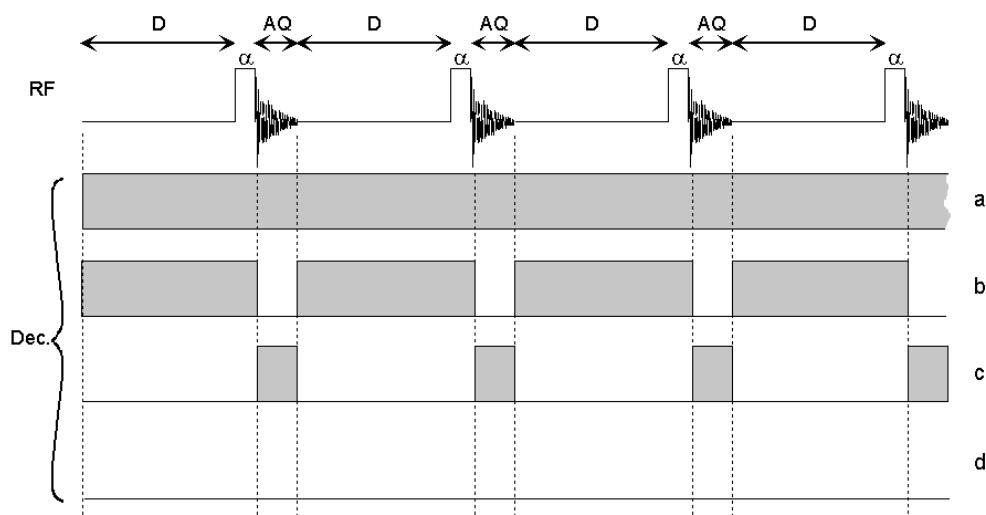


Figure 9-17 : Découplage en créneaux : lorsque le découpleur est activé en permanence (a), le spectre bénéficie de l'effet NOE et du découplage ; lorsque le découpleur n'est activé que pendant le délai de récupération D (b), l'effet NOE peut s'établir mais le spectre n'est pas découplé ; lorsque le découpleur n'est activé que pendant la période d'échantillonnage du signal AQ (c), l'effet NOE n'a pas le temps de s'établir et le spectre est découplé ; lorsque le découpleur n'est pas activé (d), ni l'effet NOE ni le découplage ne sont observés sur le spectre.

9.6.2 Mode et conditions de découplage

Lorsque l'on souhaite que tout un spectre soit découplé, il faut que l'irradiation de découplage affecte uniformément toute la gamme des spins couplés. Par exemple, dans le cas d'une observation ^{13}C avec découplage proton, l'irradiation ^1H doit toucher également les 12 ppm de la gamme proton ($\approx 6\,000\text{ Hz}$ si $\nu_0 = 500\text{ MHz}$).

* *Découplage par bruit :*

Pour atteindre cet objectif, le découplage par bruit peut être utilisé. Il s'agit d'une émission continue à fréquence fixe avec une variation aléatoire de la phase du découpleur.

Ce procédé fonctionne relativement bien pour de petites gammes d'irradiation (jusqu'à 200Hz). Toutefois, lorsque l'on monte en champ, il faut augmenter considérablement B_2 pour que toute la gamme soit correctement irradiée, et cela provoque un échauffement significatif de l'échantillon (« effet micro-onde »).

Cet effet peut être réduit en utilisant le découplage en créneau, mais cela n'est pas toujours suffisant. De plus, et pour un découplage vraiment homogène, les puissances de découplage disponibles sur les spectromètres ne sont pas toujours suffisantes.

** Découplage par impulsions composites*

Une autre solution consiste à soumettre les protons à une série d'impulsions RF à 180° pendant toute la durée de l'échantillonnage du signal. Cela provoque un échange rapide entre les états α et β des spins irradiés si l'espace entre deux impulsions est petit devant J^{-1} .

Cette méthode, appelée découplage cohérent, fonctionne mieux que le découplage par bruit mais elle est très sensible aux imperfections RF (défauts de calibration, inhomogénéité du champ B_1 ou effet d'off-résonance)

Pour que ce découplage soit efficace, il faut utiliser des impulsions composites. Dans ce cas on parle de découplage par impulsions composites (CPD en anglais) et à puissance égale l'efficacité de découplage est plusieurs fois supérieure à celle du découplage par bruit.

A partir des impulsions composites à 180° , des séquences de découplage CPD ont été élaborées. Par exemple, si on note :

$$R = 90^\circ_x - 180^\circ_y - 90^\circ_x \text{ et } \bar{R} = 90^\circ_{-x} - 180^\circ_{-y} - 90^\circ_{-x},$$

la séquence de découplage composite MLEV-4 est constituée de la répétition de :

$$RR\bar{R}\bar{R}.$$

L'incorporation de $\bar{R}$ améliore encore la compensation des imperfections. De même, en réalisant une combinaison des motifs obtenus à partir de $RR\bar{R}\bar{R}$ par permutation circulaire, on obtient la séquence de découplage composite MLEV-16 dont l'efficacité est encore augmentée :

$$RR\bar{R}\bar{R}.\bar{R}RRR.\bar{R}\bar{R}RR.R\bar{R}\bar{R}R.$$

La méthode MLEV est à peu près 5 fois plus performante que le découplage par bruit mais elle est très sensible aux imperfections de quadrature entre x et y.

Ce problème peut être évité en construisant une impulsion composite à 180° qui n'utilise que des impulsions suivant x (ou -x). Par exemple en prenant $R = 90^\circ_x - 180^\circ_{-x} - 270^\circ_x$, que l'on note également $R = 1\bar{2}3$ (avec $1 = 90^\circ_x$), on obtient la méthode WALTZ.

Comme dans le cas de la méthode MLEV, un découplage composite est obtenu en répétant la séquence

$$RR\bar{R}\bar{R} \text{ ou } 1\bar{2}3.1\bar{2}3.\bar{1}2\bar{3}.\bar{1}2\bar{3}.$$

C'est la WALTZ-4.

Cette séquence présente encore une imperfection dans l'inversion qui est corrigée en passant le 90° de la gauche vers la droite ;

$$K = \bar{2}3.1\bar{2}3.\bar{1}2\bar{3}.\bar{1}2\bar{3}.1 = \bar{2}4\bar{2}3.\bar{1}24\bar{2}\bar{3}.1.$$

et en combinant avec un motif inversé $\bar{K}$. On obtient alors la WALTZ-8.

Si maintenant on repasse le dernier 90° devant en inversant sa phase,

$$Q = \bar{3}4\bar{2}3.\bar{1}24\bar{2}\bar{3}$$

et que l'on combine deux fois avec le nouveau motif inversé, on obtient la WALTZ-16 :

$$Q\bar{Q}Q\bar{Q}$$

qui est la séquence de découplage composite la plus utilisée actuellement en RMN haute résolution des liquides. Elle est environ 6 fois plus performante que le découplage par bruit.

Toutefois, il faut garder à l'esprit que pour que le découplage soit homogène sur toute la gamme (avec une séquence CPD) il faut calibrer au mieux les impulsions sur le canal découpleur et utiliser une puissance suffisante pour que le cycle ne soit pas trop long devant J^{-1} . Par exemple, si un 90° dure 100µs, Q dure 24 x 100 µs = 2,4 ms, or pour $J = 200$ Hz, $J^{-1} = 5$ ms !!)

9.6.3. Impact d'un mauvais découplage sur la quantification

Lorsqu'une raie est mal découplée, cela induit une démultiplication de la raie avec une constante apparente très faible. La largeur est alors augmentée et la forme ne correspond plus au modèle d'ajustement. La surface obtenue est alors différente de la surface réelle de la raie.

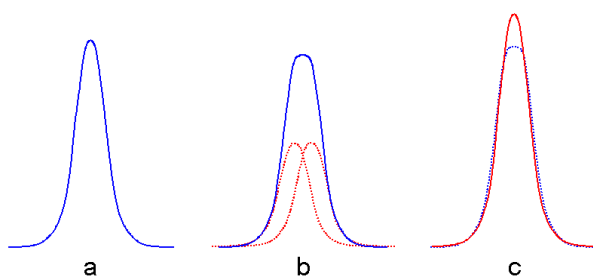


Figure 9-18 : Impact d'un mauvais découplage sur la détermination de la surface d'une raie par ajustement : (a) découplage parfait ; (b) un découplage imparfait produit un doublet non résolu dont l'enveloppe n'a plus une forme lorentzienne ; (c) l'ajustement de cette enveloppe par une forme lorentzienne conduit à une surface erronée (ici surestimée).