

La **RMN,** une spectroscopie en **constant progrès**

Le CEA, et particulièrement son centre de Saclay, cultive une véritable tradition de développement de la résonance magnétique nucléaire visant à repousser sans cesse les limites du champ d'application de cette technique d'analyse de la matière.



Montage de pompage optique visant à polariser du xénon 129 installé au centre CEA de Saclay. Cette méthode permet d'augmenter la sensibilité de la RMN par plusieurs ordres de grandeur.

a résonance magnétique nucléaire ou RMN est une technique d'analyse de la matière découverte il y a plus de soixante ans. Anatole Abragam, dès les tout premiers jours du centre CEA de Saclay (Essonne), en fut l'un des pionniers et contribua largement aux avancées théoriques de cette **spectroscopie**. Depuis lors, le champ d'application de la RMN n'a fait que croître, touchant à présent des domaines aussi différents que la physique de la matière condensée et le diagnostic médical avec son application la plus célèbre : l'imagerie par résonance magnétique IRM (Mémo C, *Les principales techniques d'imagerie médicale*, p. 36).

L'histoire et la présence de la RMN au CEA sont intimement liées à ces développements⁽¹⁾. Peuvent être ainsi cités dans le domaine du vivant la détermination de structures de **protéines** en phase liquide et le développement de méthodes permettant l'appréhension de leur dynamique interne (voir *La RMN pour comprendre les protéines*, p. 52) ou les applications médicales mises en exergue par le programme **NeuroSpin** (voir *Comprendre le cerveau par l'image*, p. 38), dans le domaine de la sécurité les capteurs magnétiques à des fins de détection d'explosifs, ou encore, dans celui du nucléaire, les études sur les matrices de stockage des déchets ⁽²⁾. Il demeure à Saclay une véritable tradition de développements autour de la RMN visant à repousser sans cesse les limites de son champ d'application. En particulier,

(1) Voir à ce sujet *Clefs CEA* n° 1 (1986).
(2) Matrice de stockage (de déchets nucléaires): matériau (bitume, ciment, verre) qui englobe les radionucléides et participe à leur confinement. Dans le cas du verre, les nucléides font partie intégrante de la matrice.



La polarisation nucléaire

Lorsqu'ils sont plongés dans un champ magnétique, les moments magnétiques des noyaux de spin 1/2 s'orientent parallèlement ou anti-parallèlement à celui-ci, créant ainsi deux niveaux d'énergie. À l'équilibre thermodynamique et étant donné la faiblesse de l'énergie mise en jeu, la distribution de population sur les deux états suit une loi de Boltzmann (schéma de gauche). La polarisation nucléaire P, grandeur sans unité représentant l'écart relatif de populations entre ces deux états, est proportionnelle à l'amplitude du champ magnétique statique B₀ et inversement proportionnelle à la température T de l'échantillon. k est la constante de Boltzmann $[k \approx 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}]$, qui peut s'interpréter comme le facteur de proportionnalité reliant la température d'un système à son énergie thermique,ħ, constante de Planck, correspond au quantum d'énergie ($\hbar \approx 1.05 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$) et γ est le rapport gyromagnétique du noyau qui correspond à sa sensibilité au champ magnétique. Il représente le coefficient de proportionnalité entre le moment cinétique de spin et le moment magnétique nucléaire. La polarisation est ainsi généralement très faible, de l'ordre de 10⁻⁵ dans les aimants supraconducteurs actuels.

Lorsqu'il est possible de transférer efficacement la polarisation d'un système dont les différences de populations sont plus marquées vers les moments magnétiques nucléaires, l'espèce est dite "hyperpolarisée" (schéma de droite). Une des méthodes d'hyperpolarisation est le **pompage optique**. Appliqué sur des **gaz rares**, il permet d'augmenter fortement le signal, ainsi qu'en témoigne la comparaison des spectres du même échantillon de ¹²⁹Xe thermique (à gauche, obtenu en 15 heures d'accumulation) et hyperpolarisé (à droite, 1 seconde d'acquisition).

augmenter le signal de RMN constitue actuellement un axe de recherche majeur au CEA. Ces travaux s'articulent autour de deux voies: l'augmentation de la polarisation nucléaire et l'amélioration de la sensibilité de détection.

Comment gagner en sensibilité?

Certains types de noyaux d'atomes présentent la particularité de disposer d'un moment magnétique intrinsèque, dont les propriétés sont décrites par les lois de la mécanique quantique: leur projection le long d'un champ magnétique ne peut prendre que quelques valeurs bien définies. En fait, l'étude RMN porte sur l'échantillon macroscopique, et donc la grandeur essentielle est l'aimantation nucléaire globale, somme des contributions de toutes ces "boussoles" microscopiques. La plus grande force de cette spectroscopie provient des faibles énergies mises en jeu. En effet, pour exciter ces moments magnétiques nucléaires, des ondes équivalentes à celles que l'on retrouve dans la bande FM de la radio (voire, pour les champs magnétiques les plus intenses, celles des téléphones portables) suffisent. La RMN est ainsi une technique unique pour sonder le cœur de la matière de façon non invasive : les perturbations sont minimes, puisque typique-



ment 10000 fois plus faibles que l'**agitation thermique**. Cependant, la contrepartie des faibles énergies mises en jeu est que, même dans les champs magnétiques les plus intenses, il faut environ 100000 noyaux pour qu'une différence de population pouvant donner lieu à un signal apparaisse. Il en résulte le principal défaut de la RMN: sa faible sensibilité (encadré).

Pour accroître la polarisation nucléaire, les méthodes dites de "force brute", qui consistent à augmenter le champ magnétique statique et/ou à diminuer la température, trouvent rapidement leurs limites. La communauté scientifique a réalisé, il y a déjà quelque temps, qu'il était possible de préparer des systèmes nucléaires nettement plus polarisés que par les méthodes de force brute. Ces approches consistent à transférer vers les moments magnétiques nucléaires la polarisation de systèmes tels les électrons ou les photons préparés dans un état plus ordonné. Cette tradition existe à Saclay depuis de nombreuses années, à travers les travaux menés sur l'ordre magnétique nucléaire par Anatole Abragam et Maurice Goldman. C'est aussi dans ce cadre que depuis dix ans une expérience de pompage optique destinée à transférer le moment cinétique d'un faisceau lumineux vers les moments magnétiques nucléaires d'un gaz rare, le xénon, a été installée à Saclay. En quelques minutes, la polarisation





Figure 1.

Exemple de protéine dont la cavité hydrophobe a pu être sondée (sphères bleues correspondant aux noyaux d'atomes d'hydrogène détectés par RMN) grâce à la propension du xénon (sphère violette) à s'y localiser.

Anatole Abragam et Maurice Goldman ont été. avec leurs travaux sur l'ordre magnétique nucléaire, les pionniers de la RMN au CEA. Ici, Anatole Abragam.

nucléaire est multipliée par plusieurs ordres de grandeur par rapport à sa valeur à l'équilibre thermodynamique. Lorsqu'il s'agit d'un gaz rare ne possédant que deux niveaux d'énergie de moment magnétique, cette "hyperpolarisation" peut être conservée pendant plusieurs heures. Les applications des gaz rares (³He, ¹²⁹Xe) ainsi polarisés sont nombreuses et principalement axées sur l'imagerie.

La physique y trouve aussi son intérêt: à la différence des milieux habituellement étudiés, les systèmes hautement polarisés et fortement concentrés ne sont plus simplement régis par les lois de la RMN classique, et des phénomènes non linéaires apparaissent. En particulier, la présence d'un champ dipolaire lointain induit par la forte aimantation a plusieurs effets sur les spectres de chaque noyau: modification des fréquences de résonance et des formes de raie, et même apparition de phénomènes de masers⁽³⁾ chaotiques, pour lesquels un signal intense apparaît sans qu'il ne soit nécessaire d'exciter les moments magnétiques nucléaires, c'està-dire de perturber les populations par une impulsion radiofréquence.

L'étude de ces phénomènes, qui sont amenés à croître avec l'augmentation des champs magnétiques et la sensibilité de la détection, fait l'objet d'un projet soutenu par l'ANR (programme blanc). Elle devrait, d'une part, permettre de mieux appréhender la capacité de ces

(3) Maser (acronyme de Molecular Amplification by Stimulated Emission of Radiation): dispositif qui produit des ondes électromagnétiques cohérentes par émission stimulée, pendant du laser pour les basses énergies.

systèmes à adopter des comportements chaotiques résultant de phénomènes non linéaires, alors que toute la RMN s'est développée grâce à la linéarité de la réponse de l'aimantation aux excitations et à une détection linéairement proportionnelle à l'aimantation. Ces travaux devraient, d'autre part, donner l'occasion de proposer de nouveaux modes de transfert d'aimantation afin d'étendre le gain en sensibilité à tous les types de noyaux.

La RMN comme sonde locale

Outre le fait de pouvoir être polarisé par laser, le xénon possède un atout important pour la RMN. En effet, la grande sensibilité de son nuage électronique à son environnement immédiat lui confère des propriétés remarquables de sonde locale. Elles se traduisent par une signature spectrale très variée, c'est-à-dire une très grande gamme de fréquences de résonance. Ceci est mis à profit, d'une part dans l'étude des matériaux poreux où le déplacement chimique du xénon confiné peut être relié à la taille des pores. D'autre part, la propension du xénon à se localiser dans les zones hydrophobes, combinée au gain en sensibilité obtenu par l'étape préalable de pompage optique, peut être exploitée afin d'utiliser le gaz rare dissous comme sonde de molécules biologiques en phase liquide, et en particulier des cavités hydrophobes des protéines (figure 1). Cette approche originale, mise au point au CEA, est devenue le pendant d'une méthode reposant sur la diffraction des rayons X sur monocristaux. Quoique d'une mise en œuvre plus difficile, la méthode basée sur la RMN offre en fin de compte une vue plus riche, car elle

combine à l'aspect structural des informations de dynamique et de thermodynamique concernant l'interaction entre le xénon et la protéine. Enfin, ces propriétés du xénon peuvent être utilisées dans la conception de biosondes IRM. Ce dernier domaine, soutenu par l'ANR à travers un projet physique-chimie du vivant (collaboration entre les Directions des sciences de la matière et des sciences du vivant du CEA), vise à proposer une imagerie moléculaire capable de détecter de façon précoce des pathologies. L'idée est de transporter le xénon polarisé jusqu'à certains récepteurs biologiques grâce à des molécules hôtes possédant une très grande affinité pour lui. Les cryptophanes apparaissent comme d'excellents candidats pour ce rôle. Ces molécules-cages sont modifiées chimiquement pour devenir solubles dans les milieux biologiques et fonctionnalisées pour incorporer des "antennes" de reconnaissance des cibles biologiques. L'intérêt d'une telle approche est multiple. Outre la grande sensibilité d'une imagerie sans bruit de fond, et spécifique puisque la sélection en fréquence permet d'être certain de ne visualiser que le xénon dans les cages, un autre avantage réside dans la possibilité de réintroduire du xénon polarisé longtemps après que la cage a été injectée. De plus, la présence d'un échange entre l'intérieur et l'extérieur de la cage permet d'augmenter encore la sensibilité de détection par des techniques d'impulsion sélective en fréquence, la cage étant régulièrement rechargée en xénon hyperpolarisé. Le concept de biosonde a été validé in vitro sur un système constitué d'un cryptophane et d'un brin d'**ADN**, capable de reconnaître à des concentrations de l'ordre du **micromolaire**, la présence du brin d'ADN complémentaire en solution (figure 2). Les recherches actuelles visent à étendre cette approche en proposant, d'une part, diverses cages donnant lieu à différents déplacements chimiques du xénon encapsulé, ce qui ouvrirait la voie à une *IRM multiplexée*, et d'autre part, en l'appliquant à l'imagerie *in vivo* du petit animal (collaboration avec NeuroSpin).

Améliorer la détection de l'aimantation nucléaire globale

La seconde voie pour accroître la sensibilité de la RMN consiste à concevoir et à améliorer les schémas de détection de l'aimantation nucléaire globale. Pour l'analyse de surfaces, le développement de cantilevers très sensibles employant la force magnétique a été proposé et est exploré au CEA. Par ailleurs, la détection optique de la résonance magnétique, basée, par exemple, sur l'observation de la rotation du plan de polarisation d'un faisceau laser induite par l'aimantation nucléaire, connaît actuellement un fort développement. Enfin, tout en conservant la méthode de détection usuelle, qui consiste à observer l'induction induite par la précession de l'aimantation nucléaire globale dans une **bobine** d'axe perpendiculaire à la direction du champ magnétique statique, il demeure aussi possible d'accroître le signal en adaptant la taille de la bobine à celle de l'échantillon. En effet, le rapport signal sur bruit par unité de masse est inverse-



Figure 2.

Le concept de biosonde a été validé *in vitro* sur un système constitué d'un cryptophane, dans lequel du xénon polarisé est encapsulé, et d'un brin d'ADN (en a), capable de reconnaître, à des concentrations bien inférieures à celles habituellement utilisées en RMN, la présence (en b) ou non (en c) du brin d'ADN complémentaire en solution. La modification de la signature spectrale du xénon témoigne de la capacité de reconnaissance moléculaire d'un tel système.



Figure 3.

Dispositif MACS (*Magic-Angle Coil Spinning*) développé au CEA, utilisant une micro-bobine solénoïdale placée autour d'un échantillon solide, et couplée de manière inductive à une bobine statique. En faisant tourner rapidement l'ensemble sur lui-même selon un angle de 54°7 par rapport à l'axe du champ magnétique statique, un gain en sensibilité d'un ordre de grandeur peut être obtenu.

ment proportionnel au volume de la bobine. Depuis quelques années, cette approche a permis d'analyser des échantillons liquides de quelques nanolitres (10⁻⁹ L). Ces avancées ne profitaient pas jusqu'à maintenant aux échantillons solides, pour lesquels l'absence de mouvement des molécules conduit à des spectres larges peu informatifs. En effet, en solide, les valeurs des interactions entre moments magnétiques nucléaires dépendent de l'orientation par rapport



Micro-bobine du dispositif MACS. Cette solution innovante, basée sur l'utilisation de micro-bobines en rotation, promet des avancées considérables en RMN. au champ statique de la molécule contenant ces noyaux. Une **résolution spectrale** similaire à celle des liquides peut cependant être obtenue en faisant tourner rapidement l'échantillon à un angle de 54° 7 (l'angle magique) par rapport à l'axe du champ magnétique statique, mais dans ce cas les contraintes mécaniques accroissent la distance entre la bobine et l'échantillon, ce qui nuit à la sensibilité.

Des chercheurs du CEA ont proposé en 2007 une solution élégante à ce problème en recourant à une micro-bobine solénoïdale (micro-détecteur) placée juste autour de l'échantillon, et en faisant tourner l'ensemble à l'angle magique (figure 3). La microbobine est couplée de manière inductive à une bobine extérieure qui, elle, reste statique. La micro-bobine sert de relais entre l'échantillon et le spectromètre, aussi bien pour l'excitation de l'aimantation nucléaire que pour la détection de sa précession. Cette approche, appelée MACS pour Magic-Angle Coil Spinning, utilise des sondes et des spectromètres commerciaux, et permet de gagner un ordre de grandeur en sensibilité. Elle revêt un intérêt tout particulier pour les études de matériaux radioactifs car la diminution de la sensibilité induite par la présence des barrières de protection et de sécurité se trouve contournée, ces dernières pouvant être placées à l'extérieur de la micro-bobine.

Nul doute que la combinaison de ces différentes briques visant à accroître la sensibilité de la RMN lui ouvrira, dans les années à venir, la voie à de nouveaux champs d'application.

> Hervé Desvaux et Patrick Berthault Institut rayonnement matière de Saclay (Iramis) Direction des sciences de la matière CEA Centre de Saclay

MÉMO C

Les principales techniques d'imagerie médicale

L'imagerie médicale est une méthode unique permettant de visualiser des processus biologiques au sein même des organismes vivants, de manière non invasive. Elle est essentielle à la compréhension de leur physiologie et de leurs pathologies afin de mieux les diagnostiquer, les pronostiquer et les soigner. L'imagerie constitue donc un outil d'investigation de choix de plusieurs champs de la médecine et de la biologie.

Initiée avec la radiographie par rayons X, l'imagerie médicale a bénéficié de la découverte de la **radioactivité** artificielle et des techniques de détection associées pour se développer. Par la suite, la découverte de la **résonance magnétique nucléaire (RMN)** puis des aimants **supraconducteurs** a permis des avancées technologiques significatives dans le domaine de l'**imagerie par résonance magnétique (IRM)**. Parmi les principales méthodes d'imagerie dynamique du cerveau humain, l'électroencéphalographie (EEG) permet de mesurer l'activité électrique du cerveau, provoguée par le courant généré dans les neurones, à l'aide d'électrodes placées sur le cuir chevelu (le scalp). Elle renseigne sur l'activité neurophysiologique du cerveau au cours du temps et en particulier du cortex cérébral, soit dans un but diagnostique en neurologie, soit dans la recherche en neurosciences cognitives. La magnétoencéphalographie (MEG) enregistre les champs magnétiques induits par les courants générés par les neurones au moven de capteurs positionnés à proximité de la tête. Employée dans un but clinique en neurologie, notamment pour le cas de l'épilepsie, ainsi que dans la recherche en neurosciences cognitives, cette technique



Image en TEP. Les positons émis par les traceurs radioactifs préalablement injectés au patient sont détectés par la caméra TEP, ce qui permet, après analyse informatique, de reconstituer une image en 3D de l'organe étudié.

autorise également l'étude de maladies développementales (dyslexie), psychiatriques (schizophrénie) et neurodégénératives (Parkinson, Alzheimer).

La tomographie par émission de positons (TEP) consiste à administrer par voie intraveineuse une **molécule** marquée avec un isotope radioactif afin de suivre, par détection externe, le fonctionnement normal ou pathologique d'un organe. Les traceurs radioactifs présentent les mêmes propriétés physico-chimiques que leurs homologues non radioactifs si ce n'est qu'ils possèdent la particularité d'émettre un rayonnement. Ils servent donc de balise pour suivre, à l'aide d'outils de détection appropriés, le cheminement d'une molécule préalablement marquée dans l'organisme. Les valeurs ainsi recueillies sont ensuite analysées et transformées à l'aide d'un modèle mathématique afin de permettre la reconstruction à l'écran d'une image représentant la position du radiotraceur dans l'organisme. La TEP est aujourd'hui largement utilisée pour des études physiologiques et physiopathologiques de la cognition et du comportement, ainsi que pour l'étude de différentes pathologies affectant le système nerveux central telles que l'épilepsie, l'ischémie cérébrale, les accidents vasculaires cérébraux et les maladies neurodégénératives (Parkinson, Huntington...).

L'imagerie par résonance magnétique nucléaire (IRM) est une méthode d'ima-



Dépression mélancolique. Fusion d'images en TEP mesurant l'activité énergétique régionale avec l'image en IRMa du cerveau d'un patient. Les zones hypoactivées sont détectées individuellement.



Image acquise avec le système IRM de 3 T du SHFJ situé à Orsay (Essonne). Cette technique permet une analyse très fine des lésions infectieuses ou inflammatoires, des anomalies des vaisseaux, ainsi que des tumeurs.

gerie fonctionnelle d'investigation *in vivo* non traumatique. Capable d'étudier des tissus dits mous, tels que le cerveau, la moelle épinière, les muscles, elle permet d'en connaître la structure anatomique, mais également d'en suivre le fonctionnement ou le **métabolisme**. Il s'agit dans le premier cas d'une IRM anatomique (IRMa), dans le deuxième d'une IRM fonctionnelle (IRMf) et dans le troisième de la spectroscopie IRM (SRM).

L'IRM utilise le phénomène de la RMN, technique de **spectroscopie** découverte en 1946 qui tire profit des propriétés magnétiques des **noyaux atomiques**. Certains noyaux, ceux d'**hydrogène** par exemple, sont dotés d'un petit **moment magnétique** ou **spin**. La RMN consiste à détecter les variations de l'**aimantation** des noyaux atomiques sous l'action d'un champ magnétique extrêmement puissant et d'une **onde électromagnétique** excitatrice. Lors de l'application d'une onde électromagnétique de fréquence adaptée, la *fréquence de résonance*, ces noyaux changent d'orientation puis émettent des signaux en retrouvant leur position d'origine. Avec les progrès de l'informatique et des champs magnétiques, la RMN est passée de la physique de la matière condensée à l'analyse chimique puis à la biologie structurale, et plus récemment à l'imagerie médicale. L'IRM anatomique. L'IRM offre

la possibilité de visualiser l'anatomie d'organes profonds et opaques. En observant, sous l'effet d'un champ magnétique intense, la résonance des noyaux d'hydrogène, présents en abondance dans l'eau et les graisses des tissus biologiques, cette technique permet en particulier de visualiser le cerveau en coupes montrant les détails des structures cérébrales (matière grise, matière blanche) avec une précision millimétrique. Cette imagerie "anatomique" est utilisée par les radiologues pour la détection et la localisation de lésions cérébrales.

L'IRM fonctionnelle. Plus récemment, grâce à la vitesse d'acquisition et de traitement de données, l'IRM est aussi devenue "fonctionnelle", révélant l'activité des différentes structures qui composent notre cerveau. Quand nous parlons, lisons, bougeons, pensons..., certaines aires de notre cerveau s'activent. Cette activation des neurones se traduit par une augmentation du débit sanguin local dans les régions cérébrales concernées. C'est cette augmentation locale et transitoire de débit sanquin. et non directement l'activité des neurones, qui peut être détectée par l'IRMf du fait de l'aimantation de l'hémoglobine contenue dans les globules rouges.

L'IRM de diffusion (IRMd). C'est un outil puissant pour mesurer, à l'échelle microscopique, les mouvements des molécules d'eau et établir ainsi l'architecture fine du tissu neuronal et de ses variations. Elle offre une mesure plus directe que les méthodes d'imagerie classiquement utilisées. Elle permet de sonder la structure des tissus à une échelle bien plus fine que la **résolution** des images IRM et se révèle plus rapide.

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (SRM) complète cette palette de technologies en fournissant une méthode non invasive d'étude de la biochimie et du métabolisme du système nerveux central. Elle permet la quantification précise de plusieurs dizaines de molécules et est basée sur le même principe que l'IRM.



L'IRMd permet le diagnostic très précoce de certaines pathologies et la visualisation des faisceaux de fibres (matière blanche) qui relient les différentes régions cérébrales.

MÉMO B

Supraconductivité et supraconducteurs



Un des principaux domaines d'application de la supraconductivité est l'imagerie médicale. Ici, l'imageur par résonance magnétique de 3 teslas du SHFJ situé à Orsay (Essonne).

Un peu d'histoire

Des trains qui "volent" en lévitation magnétique au-dessus de leur voie, le problème du stockage de l'électricité enfin résolu grâce à d'énormes bobines magnétiques, un appareillage électrotechnique et des câbles de transport électrique qui ne présentent plus de pertes, des champs magnétiques pour explorer le corps humain et en livrer des images toujours plus précises : la supraconductivité n'a cessé de faire rêver depuis qu'en 1911, le Néerlandais Heike Kammerlingh-Onnes a découvert la propriété extraordinaire qu'ont les matériaux supraconducteurs de présenter, en dessous d'une température qualifiée de température critique (qui dépend de la masse **isotopique**), une résistance électrique si faible qu'elle n'est pas mesurable. Il fut récompensé par le prix Nobel de physique en 1913.

Outre une résistance nulle et une conductivité électrique sans entrave, les supraconducteurs découverts par Kammerlingh-Onnes (ils seront plus tard qualifiés de type I) possèdent une autre propriété remarquable qui se manifeste par l'effet Meissner, découvert en 1933 par le chercheur allemand Walter Meissner et son compatriote Robert Ochsenfeld. Ils offrent un diamagnétisme parfait (si on néglige la longueur de pénétration de London⁽¹¹⁾), c'est-à-dire que le champ magnétique en est totalement expulsé tant que le champ est inférieur au champ critique alors qu'un matériau parfaitement conducteur devrait présenter un champ égal au champ appliqué.

Là réside la deuxième barrière qui limite encore l'application des supraconducteurs: au-dessus d'un champ magnétique critique, la supraconductivité disparaît. Les physiciens ont longtemps cru qu'il n'existait qu'un type de supraconductivité et que les anomalies magnétiques constatées dans certains échantillons n'étaient dues qu'à la présence d'impuretés. Mais dès les années 50, le Russe Vitaly L. Ginzburg émettait l'idée, avec son compatriote Lev Davidovitch Landau,

(1) En 1935, Fritz et Heinz London introduisirent une autre explication de l'effet Meissner en émettant l'idée que le champ magnétique décroît à partir de la surface du supraconducteur sur une longueur caractéristique λ_L appelée longueur de pénétration. qu'il existait en fait deux types de supraconducteurs.

Ce n'est qu'en 1957 que le Russo-Américain Alexei A. Abrikosov identifia la supraconductivité de type II, présentant une aimantation complètement différente caractérisée par l'état mixte et autorisant la supraconductivité en présence de champs magnétiques très élevés. De fait, les supraconducteurs de ce type n'obéissent pas à l'effet Meissner. Les travaux d'Abrikosov lui vaudront en 2003 le prix Nobel de physique avec Ginzburg et l'Anglo-Américain Anthony J. Leggett. Et ce n'est qu'en cette même année 1957 que les Américains John Bardeen, Leon N. Cooper et John R. Schrieffer purent proposer une théorie de la supraconductivité, distinguée par le prix Nobel de physique en 1972. D'après la théorie BCS (initiales de leurs noms), les électrons se déplacent par paires de Cooper (deux électrons de spins opposés) en formant des bosons (de spin nul), condensés dans un seul état quantique, sous l'effet de phonons, phénomène vibratoire également quantique. Cette interaction entre électrons et phonons est à l'origine de la

résistivité et de la supraconductivité. Attirés par le passage très rapide d'un électron (10⁶ m/s), les ions se déplacent et génèrent une zone électriquement positive qui le demeure après ce passage, permettant l'attraction d'un nouvel électron qui s'apparie au premier en dépit de la répulsion coulombienne. Cette configuration ne résiste toutefois pas à l'agitation thermique, ce qui explique pourquoi la température est l'ennemie du phénomène de supraconductivité.

La théorie BCS, valable pour les supraconducteurs dits conventionnels, ne permettait d'ailleurs pas d'envisager l'apparition de la supraconductivité à des températures relativement élevées, c'està-dire supérieures à celle de l'azote liquide (77 K, soit - 196 °C), a fortiori à la température ambiante. Ce palier des 77 K fut atteint avec des composés tels que Y-Ba-Cu-O (les records sont actuellement de l'ordre de 165 K, à pression élevée, et de 138 K, soit - 135 °C, à pression normale). L'Allemand Johannes Georg Bednorz et le Suisse Karl Alexander Müller se virent décerner en 1987 le prix Nobel pour la découverte des supraconducteurs non conventionnels sous forme de matériaux à structure pérovskite de cuivre à base de lanthane qui présentent une supraconductivité à une température de 35 K (-238 °C). En remplacant le lanthane par de l'yttrium, en particulier dans l'YBa₂Cu₃O₇, il a été par la suite possible d'augmenter sensiblement la température critique et de développer la famille des cuprates, supraconducteurs efficaces mais difficiles à mettre en œuvre pratiquement pour l'électrotechnique dans la mesure où ce sont des céramiques. Les supraconducteurs à haute température critique sont tous des supraconducteurs de type II.



Figure 1.

Induction moyenne dans des supraconducteurs de type I et de type II en fonction du champ extérieur.

Le magnétisme étrange des supraconducteurs de type II

En présence d'un champ magnétique, les supraconducteurs de type II offrent un diamagnétisme parfait jusqu'au champ H_{c1} de manière comparable aux supraconducteurs de type I. À partir de H_{c1} , le supraconducteur de type II est dans l'état mixte qui autorise une pénétration partielle du champ jusqu'au champ H_{c2} (figure 1) et donc une supraconductivité à haut champ. L'état mixte se présente comme un ensemble de cœurs à l'état normal qui emplissent le matériau supraconducteur à partir de H_{c1} , chacun contenant un quantum de flux (2,07 · 10⁻¹⁵ weber) et entouré d'un vortex de courants supraconducteurs (figure 2). Lorsque le champ magnétique augmente, le réseau se densifie jusqu'à combler complètement le matériau supraconducteur à H_{c2} .

La distinction entre les deux types de supraconductivité est très liée à la notion de longueur de cohérence § et à la notion de profondeur de pénétration λ_L , qui caractérisent l'interface entre une région normale et une région supraconductrice. ξ représente la variation spatiale de l'état supraconducteur (densité d'électrons supraconducteurs) et λ_L la longueur de pénétration de London du champ magnétique. Le rapport de ces deux longueurs caractéristiques, appelé *paramètre de Ginzburg-Landau* et noté κ ($\kappa = \lambda_L/\xi$) détermine le type de supraconductivité. Si $\kappa < \sqrt{2/2}$, le supraconducteur est de type I, si $\kappa > \sqrt{2/2}$, le supraconducteur est de type II.

À l'interface, la pénétration du champ magnétique, définie par λ_L , correspond à une augmentation de l'énergie libre dans le matériau supraconducteur, tandis que la constitution de l'état supraconducteur, caractérisée par la longueur de cohérence, se rapporte à une diminution de l'énergie libre. Le bilan énergétique de l'interface dépend du rapport κ . Dans le cas des supraconducteurs de type II, l'état mixte résulte *Suite page 18*





Figure 2.

Schéma d'un vortex mettant en évidence la longueur de cohérence et la profondeur de pénétration.

Décoration magnétique de la surface d'un supraconducteur dans l'état mixte.

MÉMO B

matériau		ξ (μm) 0 K	λ _∟ (μm) 0 K	к	7 _c (K)	μ ₀ · <i>H</i> _{c1} (teslas) 0 K	µ₀∙ <i>H</i> ₅₂ (teslas) 0 K
type I	Al	1,36	0,05	0,04	1,18	0,010 5	
	Pb	0,083	0,037	0,5	7,18	0,080 3	
type II	NbTi	0,005	0,3	60	9,25	0,01	14
	Nb₃Sn	0,003 6	0,065	18	18	0,017	25,5
	YBaCuO	plan 0,003	plan 0,8	≈ 300	93		140
		axe c 0,000 6	axe c 0,2				

Tableau.

Les caractéristiques de quelques supraconducteurs de type I et de type II. $\mu_0 \cdot H_{c1}$ et $\mu_0 \cdot H_{c2}$ représentent les inductions magnétiques, μ_0 étant la perméabilité magnétique du vide (et du matériau dans le cas présent).

Suite de la page 17

donc de la création d'un grand nombre d'interfaces. Chaque interface correspond en effet à un bilan négatif d'énergie qui rend énergétiquement favorable la supraconductivité au-delà de *H*_{c1} (tableau).

Les applications

Du point de vue des applications, la supraconductivité de type I ne présente pas grand intérêt. La température critique, qui limite donc les applications de la supraconductivité, est malheureusement très faible dans le cas des deux supraconducteurs qui autorisent aujourd'hui des applications concrètes : le **niobium-titane NbTi** (9,2 K) – les premiers câbles supraconducteurs en alliage niobium-titane sont apparus au début des années soixante – et le **niobium-étain** Nb₃Sn (18 K). La mise en œuvre de leur supraconductivité nécessite une réfrigération à la température de l'hélium liquide (4,2 K)⁽²⁾, température qui a constitué le premier jalon vers la température ambiante, véritable Graal de la supraconductivité.

Si les supraconducteurs de type II peuvent supporter des champs magnétiques très élevés, ils sont également capables de transporter des densités de courant impressionnantes, jusqu'à une valeur elle aussi critique, fonction du champ magnétique (figure 3): les premiers aimants supraconducteurs vont ainsi apparaître. Dans ces conditions, les densités de courant possibles sont très grandes devant celles qui sont réalisables dans l'électrotechnique domestique ou industrielle (de l'ordre de 10 A/mm²). Depuis les années soixante-dix, le CEA s'intéresse essentiellement aux applications liées à la production de champs magnétiques permanents intenses dans des grands volumes (confinement magnétique de plasmas de fusion, physique des particules, imagerie médicale).



Figure 3.

Densités de courant critique caractéristiques en fonction du champ magnétique à 4,2 K pour les deux matériaux supraconducteurs les plus utilisés, notamment pour la fabrication d'aimants supraconducteurs.



LEG Grenoble

La découverte de la supraconductivité à haute température critique a rendu possible la vision directe à l'air libre d'une manifestation de la supraconductivité qui est celle de l'aimant flottant au-dessus d'une pastille d'YBaCuO refroidie à l'azote liquide et qui est maintenant bien connue.

Ce sont en fait les applications largement dominantes des supraconducteurs de type II, essentiellement le NbTi ^[3]. Dans ce cas, la supraconductivité permet d'économiser une puissance électrique considérable, même en prenant en compte le rendement **cryogénique** des installations, qui fait qu'un watt dissipé à 4,2 K nécessite de dépenser au minimum 300 W à la température ambiante pour les installations industrielles de très grande puissance.

Certains chercheurs dans le monde entier rêvent toujours d'une supraconductivité à température ambiante, mais la supraconductivité appliquée semble encore liée pour longtemps à la réfrigération à très basse température.

(2) Il faudrait en fait faire remonter l'histoire de la supraconductivité à William Ramsay qui, en 1895, fut le premier à isoler l'hélium. Que serait en effet la supraconductivité sans l'hélium qui est le vecteur de la réfrigération à très basse température? Rappelons que Kammerlingh-Onnes finit par liquéfier l'hélium en 1908 après les tentatives infructueuses de James Dewar à la fin du dix-neuvième siècle, ouvrant la voie à la découverte de la supraconductivité.
(3) Sa production est de l'ordre de 1 500 à 2000 tonnes par an.