

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID TLEMSEN
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR



Thèse

En vue de l'obtention du grade de

MAGISTER

EN ELECTRONIQUE "SIGNAUX ET SYSTEMES"

Par:

Fouad DERRAZ

Thème:

**Contribution à l'étude spectro-temporelle
du FID en RMN**

Soutenue en Mars 2001

Président

Mr F. BEREKSI REGUIG

Professeur

Directeur de thèse

Mr M. KHELIF

Chargé de Cours

Examineurs

Mr A. BABA AHMED

Professeur

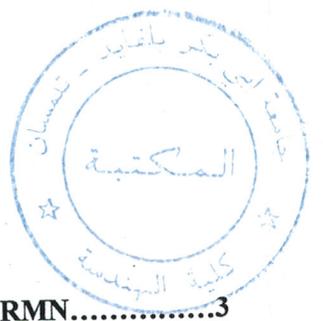
Mr M. BENABDALLAH

Maître de Conférence

Mr N. CHABANE SARI

Professeur

1585
2002-07-02
36/02



SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE I : CONCEPTS THÉORIQUES ET EXPÉRIMENTAUX DE LA RMN.....3

1.1 INTRODUCTION.....3

1.2 LE SPIN NUCLÉAIRE ET MOMENT ANGULAIRE.....4

1.2.1 Noyau à spin nul.....5

1.2.2 Noyau à spin non nu.....6

1.3 LE MAGNÉTISME NUCLÉAIRE.....6

1.4 L'ÉNERGIE NUCLÉAIRE : (EFFET ZEEMAN).....7

1.5 LE PHÉNOMÈNE DE LA RMN.....8

1.6 RÉOLUTION DES ÉQUATIONS PHÉNOMÉNOLOGIQUES DE BLOCH.....11

1.6.1 La relaxation magnétique nucléaire.....12

1.6.2 Décroissance de précession libre et équations de Bloch.....13

1.6.3 Mesure des temps de relaxation T_113

1.6.4 Mesure des temps de relaxation T_214

1.7 LES PRINCIPAUX PARAMÈTRES EN RMN.....15

1.7.1 Le déplacement chimique.....15

1.7.2 Le couplage dipolaire.....16

1.8 CONCLUSION.....17

CHAPITRE II : STRUCTURE D'UN SPECTROMÈTRE RMN.....18

2.1 INTRODUCTION.....18

2.2 STRUCTURE D'UN SPECTROMÈTRE RMN.....19

2.2.1 Méthode de mesure.....19

2.3 BILAN ÉNERGÉTIQUE.....23

2.3.1 Induction magnétique statique.....23

2.3.2 Phase d'émission.....24

2.3.3 Phase de réception.....25

2.3.4 Influence du bruit intrinsèque.....26

2.4 LA SONDE.....27

2.4.1 Effet de la température sur le facteur de qualité.....29

2.5 CONCLUSION.....30

CHAPITRE III : ANALYSE SPECTRALE DU FID.....31

3.1 INTRODUCTION.....31

3.2 RAPPEL SUR LA TRANSFORMÉE DE FOURIER.....32

3.3 TRANSFORMÉE DE FOURIER RAPIDE.....33

3.4 CARACTÉRISATION DU SIGNAL FID.....35

3.5 MESURE DU FID.....35

3.5.1 Le modèle du signal FID.....36

3.5.2 Propriétés statistiques du FID.....36

3.5.3 Le bruit de mesure.....37

3.6 L'ÉCHANTILLONNAGE DU SIGNAL FID.....39

3.7 APODISATION DU FID.....40

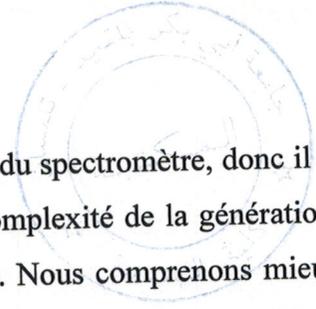
3.8 FILTRAGE DU FID.....43

3.9	UTILISATION DES ZÉROS DANS LA TRANSFORMÉE DE FOURIER.....	44
3.10	LES INHOMOGENÉTÉS DE B_1	46
3.11	LES INHOMOGENÉTÉS DE B_0	47
3.12	EFFET CONJUGUÉ DES INHOMOGENÉTÉS ET DU BRUIT.....	51
	CHAPITRE IV: ANALYSE DU FID PAR PRÉDICTION LINÉAIRE.....	53
4.1	INTRODUCTION.....	53
4.2	CONCEPT DE PRÉDICTION.....	54
4.3	MODÉLISATION AUTORÉGRESSIVE:.....	57
4.4	LIMITE DE L'ERREUR DE PRÉDICTION.....	59
4.4.1	Propriétés de l'erreur de prédiction linéaire.....	59
4.4.2	Propriétés de l'erreur de prédiction linéaire.....	61
4.5	PRÉDICTION À UN PAS ET PASSÉ FINI.....	62
4.5.1	Propriété de minimum de phase.....	62
4.6	CALCUL DES COEFFICIENTS DE PRÉDICTION.....	64
4.7	RÉSOLUTION DE L'ÉQUATION NORMALE.....	65
4.7.1	Conditionnement du problème de prédiction linéaire.....	65
4.8	MÉTHODE DU MAXIMUM D'ENTROPIE.....	67
4.9	EXPLOITATION DES RÉSULTATS.....	69
4.9.1	Méthode de corrélation.....	69
4.9.2	La détermination de l'ordre de prédiction.....	71
4.9.3	L'évolution de l'erreur de prédiction.....	73
4.9.4	Méthode sur-dimensionnée.....	73
	CHAPITRE V:ANALYSE DU FID PAR LA TRANSFORMÉE EN ONDELETTES.....	75
5.1	INTRODUCTION.....	75
5.2	CONCEPTS DES ONDELETTES.....	76
5.2.1	Définition de la transformée en ondelettes.....	76
5.2.2	Notions d'échelle et de position	77
5.2.3	Base d'ondelettes.....	78
5.3	TRANSFORMÉE EN ONDELETTES CONTINUE.....	79
5.3.1	Calcul de la TOC.....	80
5.3.2	Mise en œuvre de la TOC.....	81
5.3.3	Représentation temps-échelle.....	82
5.3.4	Noyau reproduisant.....	84
5.3.5	Le choix de l'ondelette et ses paramètres.....	85
5.3.6	Problème aux bords.....	87
5.4	TRANSFORMÉE EN ONDELETTES DISCRÈTE.....	88
5.5	ANALYSE MULTIRÉSOLUTION.....	89
5.5.1	Concept de base de l'analyse multirésolution.....	90
5.6	CONSTRUCTION DE L'ONDELETTE À PARTIR DE L'AMR.....	92
5.7	LIEN ENTRE LA TRANSFORMÉE EN ONDELETTE ET LE FILTRAGE QMF.....	95
5.8	EXPLOITATION DES RÉSULTATS.....	96
	Conclusion.....	113

Introduction

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'instrumentation radiofréquence en résonance magnétique nucléaire. Nous pouvons subdiviser ce type d'instrumentation en deux parties distinctes. L'une concerne la conception et la réalisation des sondes. L'autre partie concerne l'électronique du spectromètre. Bien entendu, la sonde comme composant est intimement liée à l'électronique du spectromètre. D'ailleurs, elle joue un rôle important en phase d'émission et en phase de réception. De surcroît, elle peut être considérée comme une véritable interface entre les phénomènes quantiques mis en jeu lors d'une expérience et la mesure que nous faisons. Cette mesure est effectuée sur un signal qu'on appelle dans la littérature signal de précession libre ou bien Free Induction Decay (FID)[3,5,6,9,11,13]. L'électronique relative au FID possède deux volets : hard et soft. Dans cette thèse, nous focalisons notre attention sur ce dernier volet. Plus exactement, nous allons étudier les voies et les moyens qui nous permettent de procéder à l'acquisition et au traitement du FID. Comme l'objectif de ce signal est grossièrement d'identifier l'espèce étudiée, il faudra impérativement que les procédures d'acquisition et de traitement du FID soient théoriquement exemptes d'erreurs. Il est bien connu pour les commodités d'interprétation d'un signal, la nécessité de faire une transformation spectrale. Cette transformation ne se fait pas sans apport de bruit supplémentaire au FID, sachant que ce dernier est déjà noyé dans différents types de bruits. Pour mieux analyser et atténuer ces différents bruits, nous testons une panoplie de méthodes connues dans la littérature spécialisée et nous proposons une autre méthode. Nous tenterons également d'extraire de ces différentes méthodes les paramètres temporels et fréquentiels nécessaires pour une bonne interprétation des résultats.

Pour répondre aux objectifs fixés, nous avons structuré notre travail en cinq chapitres. Le premier chapitre a pour but d'expliquer le phénomène de la résonance magnétique nucléaire en considérant l'aspect quantique et l'aspect macroscopique. Ce chapitre nous donne une modélisation du FID pour un spin isolé, un cas idéal qui ne présente aucun intérêt en RMN mais il est indispensable à la compréhension de l'expression donnée dans la littérature [11,15]; généralement la partie déterministe du FID est exprimée sous forme d'une somme de sinusoides amorties. Quant à sa partie aléatoire, les différents articles que nous avons étudiés ne nous donnent pas une réponse claire. Ainsi nous étions contraints, pour rendre ce travail intéressant et surtout tester l'efficacité des méthodes proposées, de considérer des bruits de diverse nature.



D'autre part, le FID a une relation avec tous les organes du spectromètre, donc il était nécessaire de consacrer le chapitre II à cela. Pour montrer la complexité de la génération du FID, nous avons établi un bilan de puissances dans un cas réel. Nous comprenons mieux le contraste qui existe entre les puissances mises en jeu à l'émission et à la réception. Un soin particulier a été apporté à la détection synchrone, c'est à dire en aval de la sonde, car à notre avis le type de détection représente une fonction très importante pour l'acquisition du FID.

Dans le chapitre III, nous donnons les fondements de l'analyse de Fourier car elle est indispensable dans toutes les méthodes du traitement du signal en particulier pour le traitement du FID. Dans ce chapitre, nous simulons le FID dans un cadre réel pour pouvoir étudier les effets réels de La FFT sur le FID. Par le biais de la FFT, nous avons analysé les défauts intrinsèques et extrinsèques du champ polarisant et du champ radiofréquence [25,26,27].

L'objet du chapitre IV est la présentation de la prédiction linéaire introduite à partir d'un concept probabiliste de l'aimantation nucléaire ou du FID, dans cette partie la méthode du maximum d'entropie est introduite. Nous avons montré que si le problème de prédiction est bien formulé, il ne reste qu'à inverser la matrice de corrélation . Nous avons considéré les principales méthodes pour résoudre ce problème. De plus, nous nous sommes inspirés de travaux précédents pour appliquer la méthode de décomposition en valeur singulière ou SVD à la matrice de corrélation.

Le chapitre V présente les ondelettes sous forme continue et discrète, nous avons fait ressortir l'analyse multirésolution et la méthode des paquets d'ondelettes pour leur intérêt en RMN. Faut il préciser que si la technique par FFT est très largement utilisée dans les spectromètre RMN, la prédiction linéaire est au stade de la recherche. Quant aux travaux sur l'application des ondelettes en RMN , à notre connaissance, sont quasiment inexistantes. Enfin une conclusion générale était nécessaire pour dresser un bilan des méthodes utilisées et donner les perspectives qui découlent de ces travaux.

Chapitre I

Concepts théoriques et expérimentaux de la RMN

1.1 Introduction

Pour valider la théorie de la structure hyperfine des spectres atomiques, Pauli suggéra, en 1924, que certains noyaux sont dotés d'un moment magnétique. Par la biais de cette idée, les noyaux pouvaient être assimilés à des dipôles magnétiques ou encore des micro-aimants. Ainsi le noyau constitué d'une masse et d'une charge électrique positive est animé d'un mouvement de rotation. Ce phénomène est tout simplement l'effet Barnett qui explique la corrélation entre le moment magnétique $\vec{\mu}$ et le moment cinétique $\vec{\sigma}$. La conséquence directe est l'existence d'un micro-champ magnétique au niveau du noyau. D'autre part nous savons qu'il peut exister une interaction entre le moment magnétique d'un noyau donné et un champ magnétique extérieur. En effet, Bloch et Purcell exploitèrent cette interaction en 1945. Leur expérience concernait les noyaux d'hydrogène, ils obtiennent donc les premiers spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN). Après l'observation du noyau d'hydrogène (^1H), le noyau du carbone 13 (^{13}C) fut l'objet d'intenses recherches. Ensuite d'autres noyaux intéresseront les chercheurs, ce qui a donné naissance à une technique spectroscopique de pointe [1,2,3,4,5,6,7].

Lors des premiers pas de la RMN, cette technique paraissait comme un instrument de recherche en physique particulièrement pour la détermination des moments magnétiques des atomes. Contrairement aux autres types de spectroscopie, la RMN était très peu utilisée en raison de sa très faible sensibilité. En effet les signaux acquis au terme d'une expérience RMN étaient quasiment indiscernables des différents bruits engendrés par l'électronique du spectromètre, d'ailleurs dans le chapitre prochain nous aurons à expliquer cela en détail. A présent avec le développement spectaculaire des méthodes cryogéniques et la numérisation des circuits d'acquisition et du traitement des signaux, la RMN est devenue une technique de mesure indispensable dans les domaines aussi variés que la chimie, la biologie et la médecine [21,22].

Après ce bref historique de la RMN, il nous a semblé utile d'introduire les concepts de base et les outils nécessaires à la description du phénomène de résonance lors d'une expérience pour mieux saisir l'objet de cette thèse. Pour expliquer le phénomène de résonance d'un spin isolé, nous le ferons sous l'angle de la mécanique classique et quantique. Les résultats seront généralisés à un système de spins constituant donc un échantillon de matière donné.

1.2 Le spin nucléaire et moment angulaire

Le noyau des atomes est constitué de nucléons (protons et neutrons); il est doté de spin intrinsèque, cette propriété a été montrée pour la première fois par l'expérience de Stern-Gerlach [1]. Le spin nucléaire possède un moment angulaire intrinsèque \vec{I} .

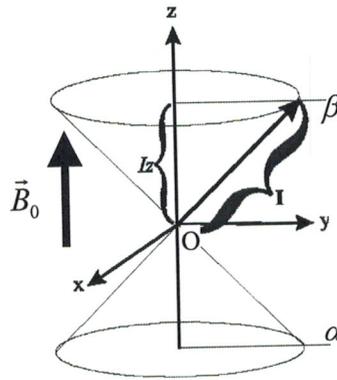


Figure 1.1. Spin individuel soumis à un champ magnétique.

Selon la théorie quantique régissant la physique nucléaire, \vec{I} et m sont quantifiés, ce fait là, ne pouvant être expliqué par la physique classique. Dans un repère (Oxyz) choisi arbitrairement, la projection de \vec{I} et m selon l'axe z peut prendre des valeurs propres correspondant à des états propres de \vec{I} et m .

Pour un isotope quelconque de spin $I = \frac{1}{2}$, on a donc 2 états propres correspondant à $m = \frac{1}{2}$ et $m = -\frac{1}{2}$. Il existe deux populations de noyaux, ceux dans l'état correspondant à $m = -\frac{1}{2}$ (état β) et ceux correspondants à $m = \frac{1}{2}$ (état α). En l'absence de champ magnétique, les énergies correspondantes à ces deux états propres sont égales, il y a dégénérescence des états propres.

Par convention en RMN, selon le principe d'incertitude Heisenberg, on ne peut déterminer qu'une orientation et une longueur à la fois :

$$|I^2| = \hbar[I(I+1)] \quad (1-1)$$

où I est le nombre de spin, et \hbar la constante de Planck divisée par 2π .

L'orientation connue dans ce cas, est celle autour de l'axe Oz, et la composante connue est la composante longitudinale :

$$I_z = \hbar m \quad (1-2)$$

où m est le nombre quantique magnétique qui prend $(2I + 1)$ états d'énergie équidistants allant de l'intervalle : $-I, -I+1, -I+2, \dots, I-2, I-1, I$.

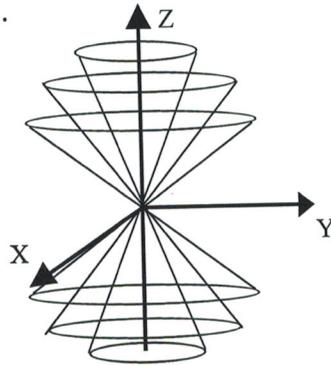


Figure 1.2. Les niveaux énergétiques.

Dans le cas du proton de spin $I = \frac{1}{2}$, m prendra les valeurs $\pm \frac{1}{2}$, dans le cas d'un spin $I = 1$, m prendra les valeurs $1, 0, -1$.

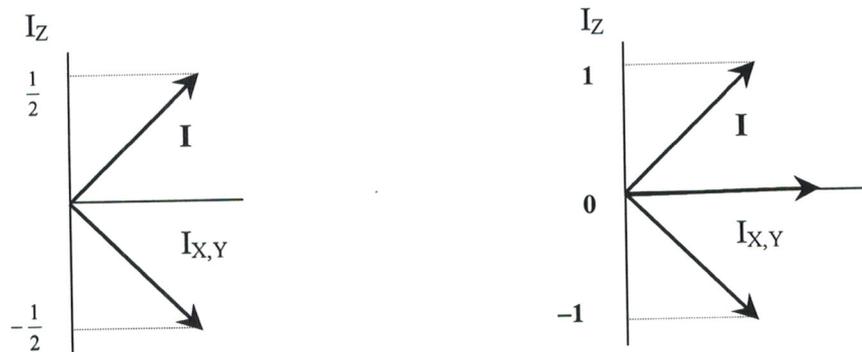


Figure 1.3. Les orientations possibles a) un spin $\frac{1}{2}$ b) un spin 1

La physique nucléaire nous apprend que les couches nucléaires à 2, 8, 28 ... protons, ou neutrons sont stables et nous permet de prévoir le nombre quantique total de spin I , qui est une caractéristique importante du noyau d'atome, dont nous citons les règles suivantes :

1.2.1 Noyau à spin nul :

Ce sont les noyaux qui ont des couches complètes de nucléons, les neutrons et les protons, étant en nombre pair, couplent leurs spins individuels

Exemple :

Hélium (${}^4_2\text{He}$), Carbone (${}^{12}_6\text{C}$), Oxygène (${}^{16}_8\text{O}$) ...

1.2.2 Noyau à spin non nul :

Ce sont ceux qui ont un nucléon en plus ou en moins par rapport à une couche complète de protons ou de neutrons. Le spin dépend alors du niveau d'énergie du dernier nucléon.

Exemple :

Le noyau d'oxygène $^{17}_8\text{O}$ a un neutron de plus qu'une couche complète. Le neutron supplémentaire sera rattaché au niveau d'énergie immédiatement supérieur qui est $\frac{5}{2}$

1.3 Le magnétisme nucléaire

Le noyau d'un atome étant toujours porteur d'une charge, on peut, par analogie avec le magnétisme électronique, concevoir que la rotation qu'il effectue autour d'un axe propre induise un moment magnétique $\vec{\mu}$ associé au moment angulaire de spin \vec{I} et à un moment cinétique $\vec{\sigma}$ par la relation :

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} = \gamma \vec{\sigma} \quad (1-3)$$

où γ étant le rapport gyromagnétique de l'atome.

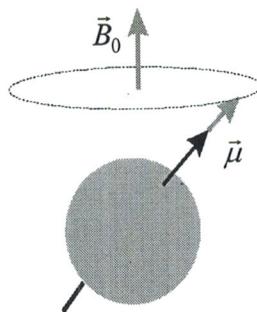


Figure 1.4. Modèle gyroscopique d'un noyau soumis à un champ magnétique.

pour l'électron, ce rapport étant défini comme le rapport de la charge et de la masse de l'électron :

$$\gamma = -\frac{e}{2m_e} \quad (1-4 a)$$

Par analogie ce rapport est défini dans le cas du proton de masse M et de charge $+e$:

$$\gamma_p = \frac{e}{2M} \quad (1-4 \text{ b})$$

Il est important de rappeler que le spin du noyau est d'origine purement quantique, alors que pour l'électron il s'agit d'un moment angulaire de rotation orbital :

$$\vec{\mu} = \frac{g e}{2M} \vec{\sigma} \quad (1-5)$$

Où g est le facteur de Landé.

1.4 L'énergie nucléaire : (effet Zeeman)

Lors d'une expérience RMN, l'échantillon est placé dans un champ \vec{B}_0 , l'énergie du moment magnétique du spin nucléaire est donnée par :

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\gamma I_z B_0 \quad (1-6)$$

et l'énergie associée au nombre quantique magnétique est :

$$E_m = -m \hbar \gamma B_0 \quad (1-7)$$

Comme pour toute méthode de spectroscopie, une transition entre deux niveaux d'énergie consécutifs m et $m+1$ ne peut avoir lieu que si l'échantillon où le système de spins est soumis à une radiation électromagnétique obéissant à la relation de Bohr : cette transition aura lieu à la fréquence ν_0 telle que :

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 = 2\pi \hbar \nu_0 \quad (1-8)$$

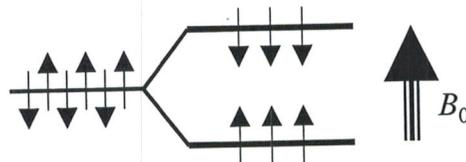


Figure 1.5. Effet Zeeman.

Une transition entre deux sous-niveaux de spins nucléaires est réalisée en appliquant une radiation électromagnétique de pulsation ω_{rf} qui est absorbée par le système de spins lorsque sa fréquence coïncide avec la fréquence dite de Larmor :

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (1-9)$$

Autrement, la fréquence de Larmor est aussi celle de la radiation capable d'induire des transitions entre les sous-niveaux Zeeman, elle fixe la condition de résonance. Nous présentons dans la table 1.1 quelques ordres de grandeur [24].

Isotope	Fréquence de résonance pour un champ B_0	Abondance naturelle	Signe de γ	Spin
^1H	42,58	99,98	>0	1/2
^2H	6,54	0,02	>0	1
^{10}B	4,58	13,83	>0	3
^{13}C	10,71	1,11	>0	1/2
^{14}N	3,08	99,64	>0	1
^{17}O	5,77	0,037	<0	5/2
^{19}F	40,06	100	>0	1/2
^{29}Si	8,46	4,70	<0	1/2
^{31}P	40	100	>0	1/2

Table 1.1 Propriété magnétique de quelques noyaux .

La fréquence de Larmor, peut être distinguée comme une fréquence avec laquelle le spin précesse autour de l'axe du champ magnétique d'induction \vec{B}_0 créée par la force magnétique qui tend à le ramener dans la direction du champ \vec{B}_0 (effet gyroscopique) [3,4,24].

1.5 Le phénomène de la RMN

A l'échelle macroscopique, si un échantillon contient N_e atomes par unité de volume V_e , il est le siège, lorsqu'il est placé dans un champ magnétique d'induction \vec{B}_0 , d'une aimantation macroscopique \vec{M} , cette dernière se trouve soumise à un couple $\vec{\Gamma}$ tel que :

$$\vec{\Gamma} = \vec{M} \times \vec{B}_0 \quad (1-10)$$

Le théorème de la dérivée du moment cinétique du noyau (spin) nous permet d'écrire:

$$\vec{\Gamma} = \frac{d\vec{\sigma}}{dt} \quad (1-11 \text{ a})$$

Comme l'aimantation macroscopique $\vec{M} = \sum \vec{\mu}$ alors nous avons :

$$\vec{M} = \gamma \sum \vec{\sigma} \quad (1-11 \text{ b})$$

On peut ramener l'étude du mouvement du spin au mouvement du moment magnétique dont l'équation cinétique peut s'écrire :

$$\frac{d\vec{M}(t)}{dt} = \vec{M}(t) \times \gamma \vec{B}_0(t) \quad (1-12)$$

Cette relation représente la première forme des équations de Bloch du mouvement de l'aimantation magnétique nucléaire en présence du champ de polarisation \vec{B}_0 .

Dans une expérience RMN, on applique

- Un champ magnétique \vec{B}_0 qui définit la direction OZ du référentiel fixe (S).
- Un champ magnétique \vec{B}_1 de pulsation ω_{rf} et perpendiculaire à \vec{B}_0 pour une durée déterminée

Nous nous intéressons à l'étude du mouvement de l'aimantation \vec{M} dans le référentiel mobile (s) animé d'un mouvement de rotation autour du référentiel fixe (S), il est plus pratique de travailler dans un référentiel tournant à la fréquence des spins. Cependant nous verrons plus loin que les spins ne tournent pas exactement à la même fréquence. Ainsi il est préférable de choisir comme vitesse de rotation la fréquence ω_{rf} du champ \vec{B}_1 .

$$\begin{bmatrix} M_X \\ M_Y \\ M_Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos(\omega_{rf}t) & \sin(\omega_{rf}t) & 0 \\ \sin(\omega_{rf}t) & \cos(\omega_{rf}t) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{bmatrix} \quad (1-13)$$

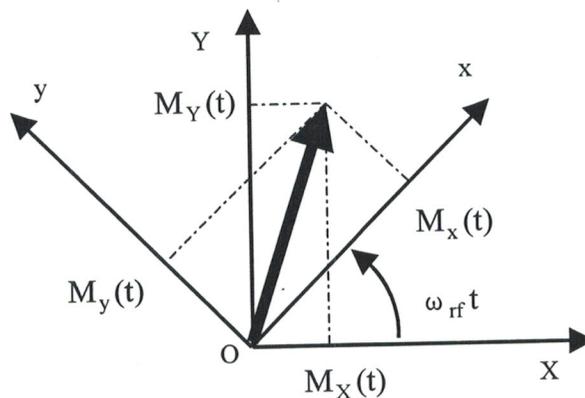


Figure 1.6. La cinétique de l'aimantation macroscopique.

$$\left. \frac{dM(t)}{dt} \right|_S = \left. \frac{dM(t)}{dt} \right|_s + \omega \times M(t)_S \quad (1-14)$$

et le champ \vec{B}_1 étant remplacé par un champ effectif $\vec{B}_e = \vec{B}_0 + \frac{\vec{\omega}_{rf}}{\gamma}$, le dernier terme peut s'identifier à un champ fictif qui traduit la rotation d'un repère par rapport à un autre. Les équations du mouvement de \vec{M} sont invariantes dans les deux référentiels.

Le mouvement du moment magnétique nucléaire dans le référentiel fixe (S) peut donc être décrit par la composition de 2 mouvements

- un mouvement d'entraînement qui est la précession du référentiel mobile (s) autour de \vec{B}_0 avec une vitesse angulaire ω_{rf} .

- Un mouvement relatif de l'aimantation \vec{M} par rapport au référentiel mobile (s) qui est la précession de vitesse angulaire Ω autour d'un axe faisant l'angle θ avec l'axe Oz tel que:

$$\cos(\theta) = \frac{\omega_0 - \omega_{rf}}{\Omega} \quad (1-15)$$

Ainsi l'angle α que fait l'aimantation \vec{M} avec \vec{B}_0 s'écrit sous forme :

$$\cos(\alpha) = 1 - 2 \sin^2(\theta) \sin^2\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \quad (1-16)$$

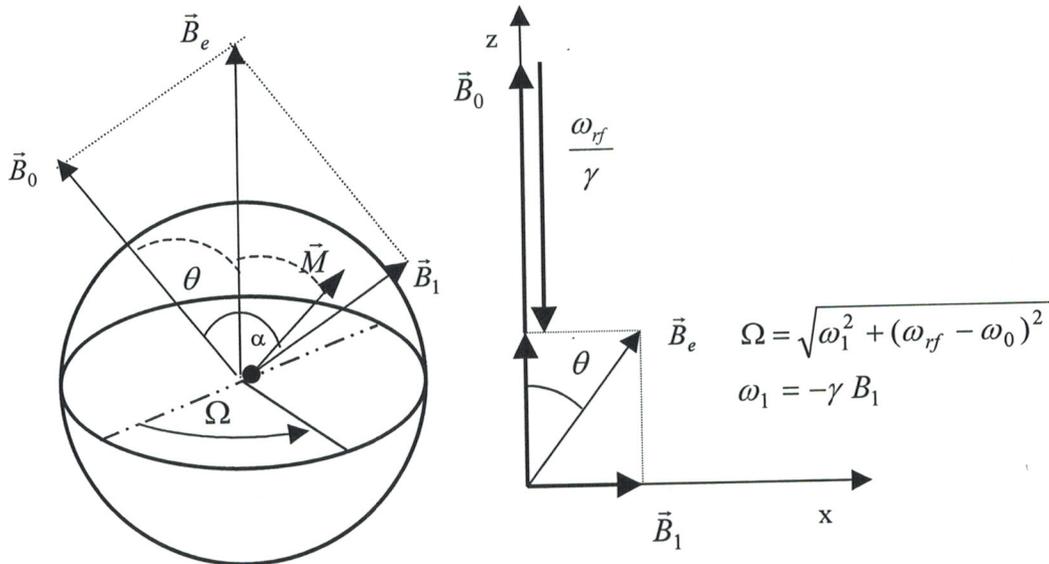


Figure 1.7. La cinétique de l'aimantation macroscopique.

Autrement dit, un champ oscillant n'a aucune influence sur le mouvement de l'aimantation qui reste colinéaire à \vec{B}_0 . Par contre, si ω_{rf} se rapproche de ω_0 , ce qui implique que θ tend vers $\frac{\pi}{2}$, alors l'angle α n'est plus négligeable et l'aimantation est orientée dans le plan transverse. Nous voyons ici apparaître un phénomène de résonance, si la pulsation de l'aimantation ω_0 coïncide avec la pulsation ω_{rf} du champ tournant, même si son amplitude est très faible devant \vec{B}_0 . Cela peut changer complètement l'axe de précession de l'aimantation \vec{M} .

1.6 Résolution des équations phénoménologiques de Bloch

L'équation vectorielle (1-12) a été établie sans tenir compte des phénomènes de relaxation générés, après l'excitation par un champ \vec{B}_1 . En effet la résolution de cette équation nous donne une valeur de l'aimantation infinie pour un temps infini. Physiquement cela se traduit par une aimantation perpétuelle de la matière, ce qui correspond à une situation théorique. Ces phénomènes tels qu'ils étaient décrits par Bloch, sont pondérés par des constantes de relaxation T_1 et T_2 , alors l'équation (1-12) est modifiée telle que :

$$\frac{d\vec{M}(t)}{dt} = \vec{M}(t) \times \gamma \vec{B}_1(t) - R[\vec{M}(t) - \vec{M}_0] \quad (1-17)$$

M_0 est l'aimantation d'équilibre :

$$M_0 = \frac{N_e \gamma^2 \hbar^2 B_0 I(I+1)}{3 K_B T} \quad (1-18)$$

$$R = \begin{bmatrix} \frac{1}{T_2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{T_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{T_1} \end{bmatrix} \quad (1-19 a)$$

$$\vec{B}_1(t) = \begin{bmatrix} B_x(t) \\ B_y(t) \\ B_z(t) \end{bmatrix} \quad (1-19 b)$$

où K_B est la constante de Boltzmann et T la température absolue du milieu.

Ou encore :

$$\begin{aligned} \frac{dM_z(t)}{dt} &= \gamma [M_x(t)B_y(t) - M_y(t)B_x(t)] - \frac{M_z(t) - M_0}{T_1} \\ \frac{dM_x(t)}{dt} &= \gamma [M_y(t)B_z(t) - M_z(t)B_y(t)] - \frac{M_x(t)}{T_2} \\ \frac{dM_y(t)}{dt} &= \gamma [M_z(t)B_x(t) - M_x(t)B_z(t)] - \frac{M_y(t)}{T_2} \end{aligned} \quad (1-19 c)$$

La résolution de cette dernière équation doit tenir compte de la direction du champ \vec{B}_1 et de sa durée de maintien, nous choisissons la direction selon OX.

La solution du système d'équation différentiel est de la forme :

$$m = M_z(t) + jM_y(t) = \gamma[M_y(t) - jM_z(t)]B_x(t) \quad (1-20)$$

qui peut s'intégrer simplement :

$$m = M_0 \exp(j\gamma\beta) \quad (1-21-a)$$

$$\beta = \gamma \int_0^{\tau_p} B_x(t) dt \quad (1-21-b)$$

τ_p est la durée de l'impulsion génératrice de \vec{B}_1

Avec les conditions initiales :

$$\begin{aligned} M_x(0_+) &= M_0 \sin(\beta) \\ M_y(0_+) &= 0 \\ M_z(0_+) &= M_0 \cos(\beta) \end{aligned} \quad (1-22)$$

Le vecteur de magnétisation résultant a effectué un basculement d'un angle β autour de l'axe x.

Posant $M_T(t) = M_x(t) + jM_y(t)$

$$M_T(t) = M_0 \sin(\beta) \exp(j\omega_{rf}t) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (1-23)$$

$$M_z(t) = M_0 \left(1 - (1 - \cos(\beta)) \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right)$$

En résolvant les équations de Bloch, nous avons établi les expressions des composantes de l'aimantation $M_x(t)$, $M_y(t)$ et $M_z(t)$. Ces composantes dépendent de l'aimantation d'équilibre

M_0 , de la fréquence de résonance $\nu_{rf} = \frac{\omega_{rf}}{2\pi}$, de l'angle de basculement β et également de deux paramètres importants en RMN: le temps de relaxation spin-spin T_2 . Ces deux termes sont nécessaires, ils traduisent le fait que l'aimantation nucléaire revienne vers sa valeur d'équilibre.

1.6.1 La relaxation magnétique nucléaire

La relaxation nucléaire correspond au phénomène d'évolution d'un système de spins nucléaires vers l'équilibre thermodynamique suite aux interactions avec son environnement. (réseau). Pour les échantillons liquides, il y a au sein du réseau des mouvements moléculaires de grande amplitude et d'une nature aléatoire faisant suite aux incessantes collisions moléculaires[1

,2,3,11]. Ces mouvements comprennent généralement la réorientation par rotation des molécules individuelles, la translation relative des molécules les unes par rapport aux autres et les mouvements d'échange chimique d'atomes ou de groupe d'atomes d'une molécule à l'autre[3]. Il s'ensuit que les interactions entre les spins nucléaires sont considérablement réduites par ces mouvements. Le principal effet spectroscopique de ces mouvements est l'existence de raies de RMN très étroites [4,24]. Le système physique tout entier est donc composé de deux sous systèmes : le système de spins et le réseau. Ce dernier conserve son équilibre thermodynamique malgré les échanges d'énergie qui se produisent avec le système de spins lors de la relaxation [1,2]. Il faut également remarquer que la faiblesse des interactions qui couplent les spins nucléaires avec le réseau se traduit en général par des temps de relaxation très longs [13,24]. Toutes ces considérations justifient l'introduction des termes correcteurs T_1 et T_2

1.6.2 Décroissance de précession libre et équations de Bloch

En RMN la question de l'échelle de temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre est fondamentale et conditionne la façon de détecter le signal FID. En particulier avec la RMN pulsée où on doit se livrer à des expériences répétées pour accroître le rapport signal sur bruit (signal to noise ratio :SNR).

Juste après l'application d'une seule impulsion radiofréquence (RF), de durée τ_p , on s'intéresse dans un premier temps au comportement de l'aimantation \vec{M} , donné dans le repère tournant par l'équation (1-19) avec les conditions initiales (1-22). L'équation (1-19) superpose les effets des interactions des spins avec le champ \vec{B}_0 et les degrés de liberté de spin et de leurs environnements. Dans cette équation nous avons pris une évolution exponentielle de l'aimantation longitudinale vers M_0 . La constante de temps T_2 décrit l'évolution de l'aimantation transversale vers l'équilibre. La décroissance exponentielle de l'aimantation transversale qui en résulte se traduit dans le repère tournant par un déphasage complet des spins. Ce processus ne modifie pas l'énergie du système, car il ne génère pas de transitions entre les sous-niveaux Zeeman.

1.6.3 Mesure des temps de relaxation T1

Les composantes de l'aimantation [4,24] après une impulsion de π ($\gamma B_1 \tau_p = \pi$) sont données par :

$$\begin{aligned} M_T(t) &= 0 \\ M_z(t) &= M_0 \left(1 - 2 \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)\right) \end{aligned} \quad (1-24)$$

Nous voyons donc pour un spin 1/2 qu'après cette impulsion π , il n'y a pas d'aimantation transversale mais uniquement une aimantation longitudinale. A $t = 0$, l'aimantation initialement en M_0 est inversée, $M_z(0) = -M_0$ et au bout d'un temps τ_p l'aimantation $M_z(\tau_p)$ reviendra vers la position d'équilibre selon (1-24). L'application d'une impulsion de lecture $\frac{\pi}{2}$ permet ensuite d'amener cette aimantation dans le plan de mesure Oxy et d'enregistrer un signal FID correspondant. Ceci permet de proposer la séquence d'impulsions dite d'inversion-récupération pour mesurer le temps de relaxation spin-réseau T_1 [13,15,24]. Après un temps T_d , soit un délai d'attente de l'ordre de $5T_1$, de manière à rétablir l'équilibre entre deux séquences successives. Le FID est alors d'après l'équation (1-24):

- Un signal négatif aux temps courts
- Un signal qui passe par zéro au temps $T_1 \ln(2)$
- Un signal dont le comportement asymptotique tendant vers M_0 aux temps longs.

On recommencera la même séquence pour des valeurs différentes du temps pour explorer toute la cinétique de retour à l'équilibre.

1.6.4 Mesure des temps de relaxation T2

Il y a deux facteurs qui contribuent à la décroissance du signal FID après une impulsion $\frac{\pi}{2}$. Tout d'abord, les fréquences de Larmor de différentes portions de l'échantillon peuvent différer légèrement à cause des inhomogénéités du champ \vec{B}_0 . En conséquence, dans le repère tournant à la fréquence de Larmor moyenne, les vecteurs aimantation de ces diverses portions vont se décorrélérer, ceci est caractérisé par un temps T_2^* [24,28]. Ensuite il y a les processus aléatoires qui, au sein du système de spins, tendent à rétablir l'équilibre. Ceci correspond à la véritable relaxation transverse caractérisée par le temps T_2 . Ces deux processus contribuent à l'accroissement de la largeur de raie [15,24,28].

1.7 Les principaux paramètres en RMN

L'avantage énorme de la RMN découle du fait qu'il est possible de mesurer un très grand nombre de paramètres liés à la structure moléculaire, aux mouvements ou à la réactivité chimique des espèces étudiées

1.7.1 Le déplacement chimique

Le déplacement chimique (chemical shift, δ) est un paramètre important dans une expérience RMN[13,15,24]. Il nous renseigne sur la densité électronique qui règne autour du noyau. En effet si nous appliquons un champ de polarisation \vec{B}_0 à un noyau isolé, nous aurons une raie moyennant l'application d'un champ radiofréquence \vec{B}_1 .

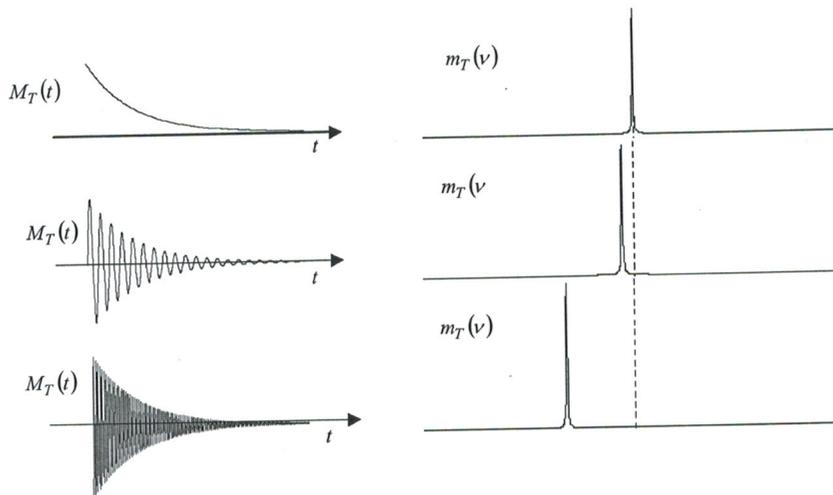


Figure 1.8. Phénomène de déplacement chimique.

Supposons à présent que nous ayons le même noyau entouré d'un cortège électronique. L'interaction du nuage électronique avec le champ \vec{B}_0 va induire un champ \vec{B}_σ . Ce champ induit \vec{B}_σ aura un impact sur le noyau, ce dernier verra en réalité.

$$\vec{B}_r = \vec{B}_0 + \vec{B}_\sigma \quad (1-25)$$

Comme nous savons que l'induction \vec{B}_0 est proportionnelle à la pulsation ω_0 , par conséquent la résonance sera déplacée d'ou le nom de déplacement chimique.

Le déplacement chimique est mesuré par la quantité:

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} 10^6 \quad (1-26)$$

La fréquence de référence la plus utilisée en RMN du proton ou du carbone est le tétraméthylsilane: TMS, car sa fréquence de résonance est la plus faible par rapport à toutes les autres molécules. Une référence de déplacement chimique est indispensable pour comparer différentes molécules, car il n'est pas possible de déterminer l'effet des électrons sur le champ magnétique à l'emplacement du noyau. Enfin il faut noter que l'inhomogénéité du champ statique et de champ radiofréquence est importante pour mesurer précisément le déplacement chimique.

1.7.2 Le couplage dipolaire

L'orientation des spins voisins d'un noyau considéré influence également le champ magnétique. Il s'agit d'une interaction mutuelle entre les moments magnétiques. Cet effet se manifeste de deux façons différentes:

- à travers les liaisons chimiques
- à travers l'espace (couplage D)

Le couplage J (couplage scalaire)

Il nous renseigne sur le nombre de spins voisins du noyau étudié. Une raie de résonance est divisée en $(2n+1)$ raies équidistantes si le noyau est couplé avec n noyaux identiques et de spin I .

Le couplage D

Les couplages D dépendent de l'orientation des spins couplés par rapport au champ \vec{B}_0 . Ils peuvent atteindre plusieurs Khz dans les solides, mais ils ne sont pas observés dans les liquides, par la suite de la rotation rapide et isotrope des molécules qui annule en moyenne ces couplages. Nous avons vu déjà l'influence qui pouvait avoir un noyau sur ces voisins à travers les liaisons chimiques, un noyau peut influencer directement son voisin à travers l'espace, cette modification se traduit par l'induction d'un champ dipolaire formant un angle θ avec le vecteur \vec{B}_0 [4,13,15]. Ainsi chaque proton dans un monocristal va induire de dédoublement de toutes les fréquences de résonances de ses voisins proportionnelles à la quantité $3 \cos^2(\theta) - 1$. Pour les échantillons solides, on fait incliner tous les échantillons d'un angle magique (MAS: Magic Angle Spinning) de $\theta = 54.7^\circ$

Dans le cas des liquides, l'angle MAS devient nul à cause de l'agitation thermique des molécules et l'interaction entre dipôles s'annule donc.

RMN de l'état solide

Presque toutes les expériences réalisées sont du type SPE (Single Pulse Experiment) avec une seule impulsion. La technique principale utilisée est la rotation à l'angle magique (MAS)[4,24,30]. Dans ce cas les expériences sont réalisées avec découplage des protons pour réduire les effets des interactions dipolaires entre le noyau observé et les protons aux voisinages. Ces expériences sont menées généralement à température ambiante.

RMN en solution

Les expériences RMN menées sur le liquide sont toutes à une dimension et sans découplage des protons. Généralement dans les liquides étudiés les couplages scalaires pour tous les noyaux étant très faibles, un découplage en proton n'a aucun effet sur la structure des spectres[4,24,28,29].

1.8 Conclusion:

Nous avons posé le formalisme théorique sous l'angle quantique et macroscopique du concept de l'aimantation nucléaire $M_T(t)$. Cette aimantation est couramment décrite par ses origines quantiques et par les équations de son mouvement. La notion de l'aimantation conjointe à un appareillage adéquat, nous permettra de comprendre la corrélation entre $M_T(t)$ et le signal FID. D'ailleurs, dans le prochain chapitre nous allons traiter ce volet.

Chapitre II

Structure d'un spectromètre RMN

2.1 Introduction.

Nous avons vu que la RMN est avant tout une méthode de mesure. Cette méthode est appliquée à un champ de plus en plus vaste des sciences et de techniques. Cette mesure est due à un ensemble de circuits électroniques. D'autre part, le niveau croissant de sophistication et d'automatisation des circuits rend et complique parfois l'interprétation critique des résultats. Il n'est pas impossible qu'une mesure reflète autre chose que le processus analysé. La mesure qui nous intéresse dans ce travail concerne le signal de précession libre (F.I.D). dans le 1^{er} chapitre nous avons posé le formalisme théorique qui nous permet de comprendre son origine. Dans le chapitre présent, nous abordons son aspect expérimental. Pour mieux comprendre le signal FID et certains phénomènes qui lui sont associés, il est nécessaire de présenter une description même sommaire susceptible de développer un sens critique pour la bonne interprétation de la mesure du FID.

Ainsi par ordre de priorité, nous décrivons la structure du spectromètre par une approche de blocs fonctionnels, puis nous détaillerons la façon dont certaines de ces fonctions sont réalisées afin de mieux comprendre leur fonctionnement et leur impact sur la mesure du signal FID.

Un soin particulier sera donné à la sonde qui est en fait le cœur du spectromètre et en même temps le siège du signal FID. Un bilan de puissance à l'émission et à la réception est nécessaire pour mieux saisir l'environnement où est né le signal FID, sans oublier un aperçu sur le bruit qui masquerait ce dernier.

2.2 Structure d'un spectromètre RMN

2.2.1 Méthode de mesure.

Le schéma synoptique d'un spectromètre peut être représenté très schématiquement par :

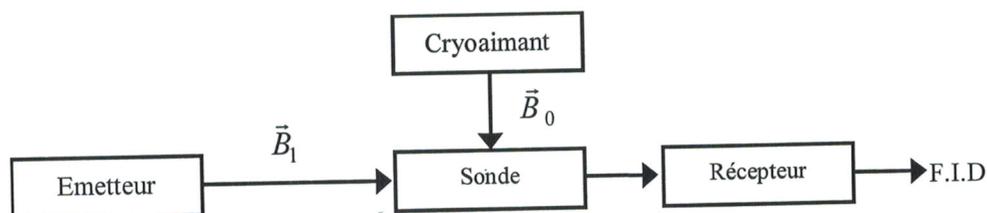


Figure 2.1. Structure d'un spectromètre.

La relation que nous avons établie au chapitre I à savoir :

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (2-1)$$

et la structure du spectromètre nous permette d'entrevoir la possibilité de faire varier la fréquence ν_0 ou le champ de polarisation \vec{B}_0 . Dans les spectromètres à onde continue C.W, la variation concernait uniquement \vec{B}_0 . Ce genre de spectromètre est basé sur le principe d'analyse harmonique qui consiste à mesurer la réponse forcée d'un système à une excitation sinusoïdale dont la fréquence est modifiée sur une échelle de temps plus longue que tous les temps caractéristiques du système étudié [5,9,13,36,41]. Ce principe reste très utilisé pour les mesures de résonance paramagnétique électronique [13,24].

Ce mode de technologie est abandonné de nos jours en raison de la très forte intensité de \vec{B}_0 , de l'ordre de 20T [5,30]. Par contre dans les spectromètres modernes, le champ \vec{B}_0 est maintenu constant, la variation concerne la fréquence. En d'autres termes, ce principe est basé sur l'analyse impulsionnelle. La RMN impulsionnelle peut être illustrée par la description, à l'aide d'un modèle vectoriel, de l'expérience de base. Cette expérience consiste à émettre une impulsion radiofréquence dite $\frac{\pi}{2}$ par exemple, suivie de la réception du signal FID. Les détails de ce modèle sont décrits abondamment dans la littérature spécialisée [1,3,5,11,13]. La figure 2.2 permet de faire un premier inventaire des phénomènes impliqués dans le processus de mesure et de la chronologie des événements. A tout instant une induction magnétique statique \vec{B}_0 homogène et stable est appliquée à l'échantillon. D'ailleurs ce champ est fourni par le

cryoaimant. Dans les premières expériences R.M.N le champ directeur \vec{B}_0 , responsable de l'effet Zeeman, était produit par un électro-aimant. L'électro-aimant est tout simplement un bobinage solénoïdal alimenté par un courant continu stabilisé. L'inconvénient majeur de cette technologie est le dégagement de chaleur produite par effet Joule [30,36]. Une première solution pour l'évacuation de la chaleur consisterait à utiliser des refroidisseurs à base d'eau. En raison de ce problème, la RMN a été considérée au départ comme une spectroscopie peu sensible par rapport aux autres techniques spectroscopiques. On démontre que la sensibilité est proportionnelle à l'intensité du champ magnétique généré par les aimants[30,37]. Pour répondre à cette exigence les technologies actuelles pour la production de \vec{B}_0 préconisent l'emploi de supraconducteur. Les aimants sont constitués d'une bobine à base de fil en alliage très fin, plongée dans un dewar contenant de l'hélium liquide. Ce dewar contient à son tour de l'azote liquide. Rappelons juste que le fil conducteur refroidi à la température de l'hélium liquide à -296°C , présente une résistance nulle; sachant que le courant circulant dans la bobine peut atteindre des valeurs allant au delà de 100A. La conséquence directe de ce procédé est que la perte d'énergie est pratiquement nulle [37,38]. En revanche la seule contrainte est de garder la bobine dans l'hélium liquide pour assurer la supraconductivité, ce qui implique la recharge périodique de l'hélium et de l'azote.

Dés l'installation du cryoaimant, les opérations techniques sont menées par la production permanente de ce champ. Il faut noter que ce champ est indépendant du réseau, donc il ne subit pas les fluctuations ce qui lui confère une grande homogénéité. Cette caractéristique est impérative pour la qualité des spectres[]. Un ensemble de bobines auxiliaires alimentées par des courants dont l'ajustement permet de régler l'homogénéité est prévu parmi les accessoires du spectromètre. Certaines de ces bobines sont localisées dans le cryoaimant ("shims" froids) et d'autres sont à la température ambiante ("shims" chauds) [30,36,38].

A titre d'exemple, les valeurs caractéristiques de \vec{B}_0 sont: 14.1 T, pour la spectroscopie protonique à 600 Mhz, la résolution est de 0.1Hz, ce qui nous donne une précision de l'ordre $1,6 \cdot 10^{-10}$.

La stabilité est assurée par l'asservissement (Lock) du courant d'une bobine auxiliaire à la valeur de \vec{B}_0 . A l'émission, une induction tournante \vec{B}_1 est générée afin de transférer l'aimantation \vec{M} sur le plan xOy. Cette induction \vec{B}_1 appelée également induction radiofréquence est produite par un composant dont le rôle est de convertir une énergie électrique transmise par un émetteur en énergie magnétique. Selon le type d'expérience RMN, on optera pour un résonateur donné.

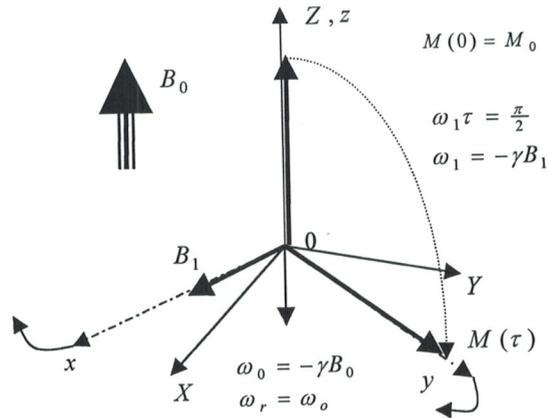


Figure 2.2. Expérience de base de RMN.

A la réception l'aimantation \vec{M}_T dans un référentiel fixe du laboratoire est oscillante. La figure 2.3 définit une méthode de détection, dite de détection synchrone en phase et en quadrature (DPQ), pour mesurer les projections de \vec{M} sur les axes Ox et Oy du repère tournant [39]. Ce principe, emprunté à la démodulation d'amplitude, met en œuvre la fonction multiplication et une référence de fréquence. Cette référence est obtenue à partir d'un synthétiseur de même précision et stabilité que celles associées à l'induction magnétique \vec{B}_0 [40]. En fait, le synthétiseur n'est qu'un autre exemple d'asservissement utilisé dans la plupart des spectromètres. Nous voyons clairement que les signaux générés concernent la partie émettrice, la sonde et la partie réceptrice.

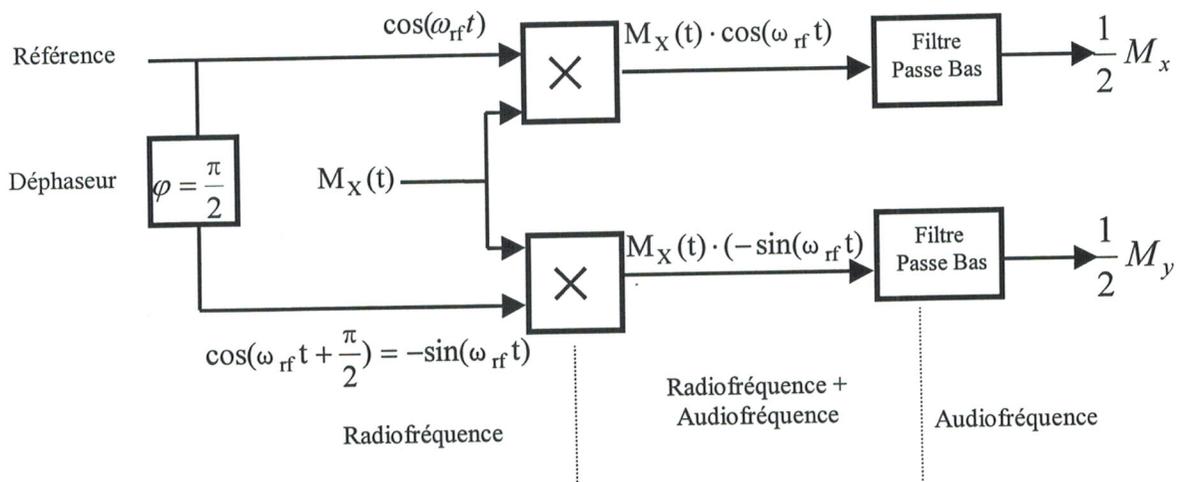


Figure 2.3. Principe d'un détecteur synchrone en phase et en quadrature (DPQ).

La communication entre ces trois blocs du spectromètre est assurée par un duplexeur. Sa fonction est de réaliser un aiguillage correct entre les blocs adéquats et surtout au moment voulu.

Il est caractérisé par un bon taux d'isolement, de plus il doit supporter à l'émission quelques kW et de transmettre au récepteur quelques μW [36]. La figure (2-4) illustre cette fonction.

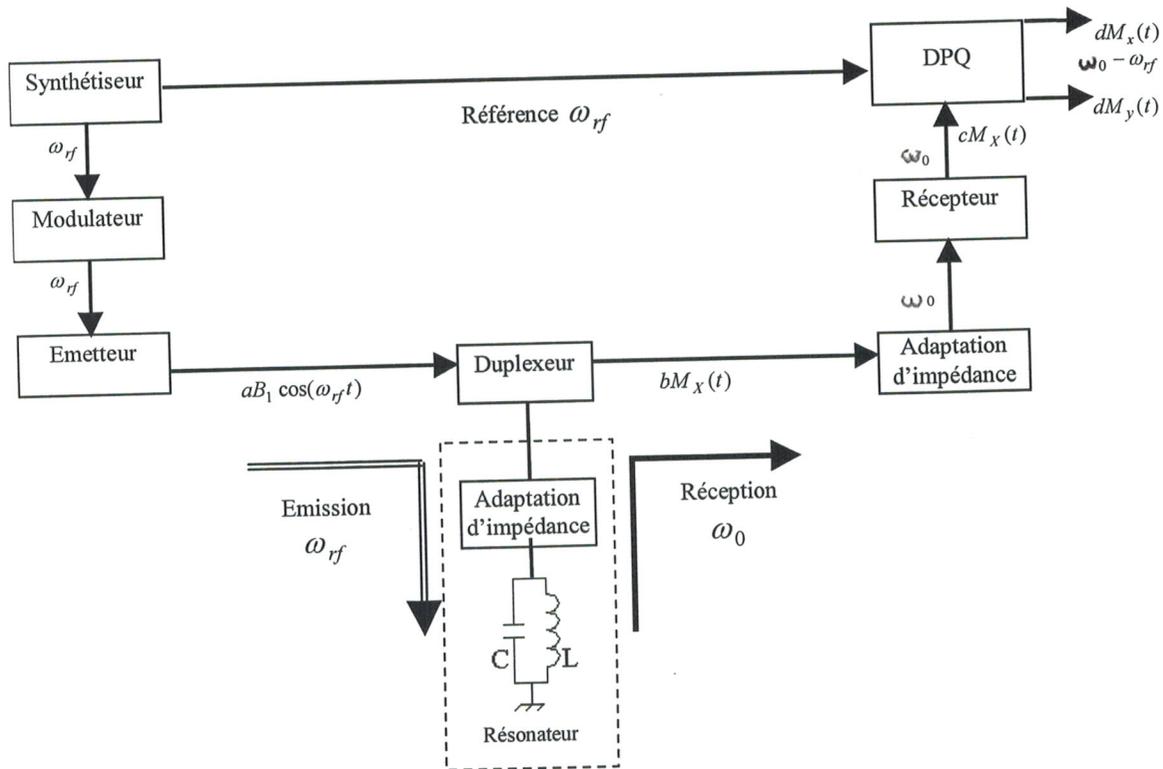


Figure 2.4. Principe de fonctionnement d'un duplexeur.

L'électromagnétisme nous apprend que les courants sont sources d'induction magnétique et que la variation de flux magnétique génère une force électromotrice[26,28]. Cela s'applique aisément pour les signaux utiles et les signaux parasites. Tous les systèmes sont le siège de bruit dont l'intensité est d'autant plus faible que la bande passante en fréquence du système est plus étroite [25,36]. Ces considérations sont valables pour l'ensemble des blocs du spectromètre, plus particulièrement la sonde. La sonde est un assemblage de trois organes : le résonateur, l'élément d'accord et l'élément d'adaptation. Le résonateur est le siège de l'échantillon à analyser par R.M.N. Une première solution pour réduire le bruit est de limiter la bande passante du circuit formé par le résonateur et l'élément d'accord. La façon dont la sonde est couplée au récepteur par une adaptation d'impédance est un autre point clef pour optimiser le rapport signal sur bruit (SNR) de la mesure [25,36] . La circulation de l'information entre les différents éléments du spectromètre est assurée par des lignes de transmission. Une adaptation d'impédance entre les entrées sorties des éléments du spectromètre et les lignes est aussi nécessaire pour éviter des phénomènes de réflexion [33,36].

Pour une analyse spectroscopique RMN, la transformation de Fourier (Fast Fourier Transform : FFT), la prédiction linéaire (Linear Prediction : PL), la maximisation d'entropie (Maximizing entropy :ME) et la transformée en ondelettes (Wavelet Transform : WT) forment une panoplie de méthodes et d'outils de traitement du signal susceptible d'être appliquées au traitement du signal FID pour obtenir un spectre d'absorption et de dispersion.

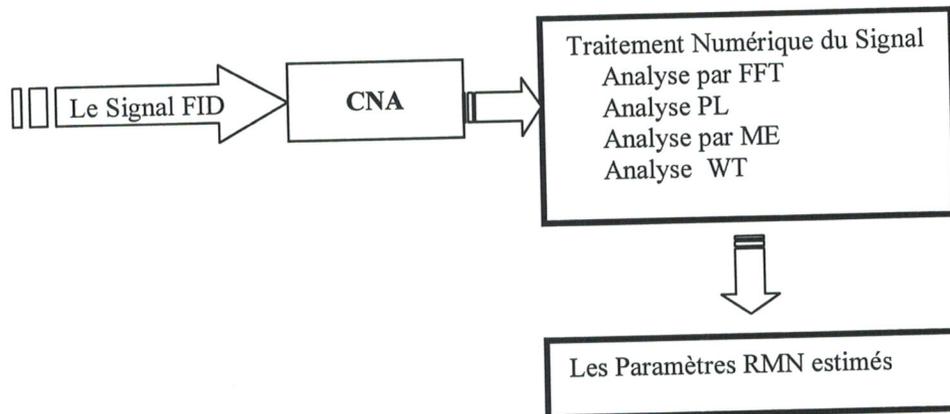


Figure 2.5. Synoptique du module de traitement de signal dans un spectromètre impulsif.

Enfin, avant de présenter la structure détaillée du cœur du spectromètre, à savoir la sonde, nous devons estimer les intensités des grandeurs intervenant dans ce processus de mesure.

2.3 Bilan énergétique

2.3.1 Induction magnétique statique

La densité d'énergie magnétique E est donnée par :

$$E = \frac{B^2}{2\mu} \quad (2-1)$$

où μ étant la perméabilité magnétique absolue de l'échantillon

Pour un aimant supraconducteur de 8,46 T (360 Mhz proton) possédant un trou de diamètre 9 cm et une hauteur de 1 m l'énergie stockée dans ce volume est de 180 kJ. Les données fournies par les constructeurs sont généralement $(\frac{LI^2}{2}, L = 100 \text{ H}, I = 70 \text{ A})$. Elles conduisent à une valeur d'énergie magnétique totale stockée de 245 kJ.

2.3.2 Phase d'émission

Dans un repère tournant à une vitesse angulaire ω_{rf} différente de ω_0 , on sait qu'à l'excitation, l'aimantation va précesser sur un cône centré autour d'un axe défini par une induction magnétique effective \vec{B}_e (chapitre I) qui n'est plus colinéaire à \vec{B}_1 . Pour maintenir \vec{B}_e le plus près de \vec{B}_1 , il faut que :

$$\gamma B_1 \gg \Delta\omega = \omega_0 - \omega_{rf} = 2\pi\Delta\nu \quad (2-2)$$

soit par exemple $\gamma B_1 = 10\Delta\omega$. Pour évaluer $\Delta\nu = \delta\nu_0$ nous prenons la gamme de déplacement chimique δ du proton (^1H) et du carbone à la fréquence de résonance $\nu_0 = 500\text{MHz}$, pour un champ de polarisation $B_0 = 11,744\text{T}$, ce qui permet de déduire: B_1 , la densité d'énergie magnétique stockée et l'énergie stockée pour un échantillon de volume V_e :

$$W_{emi} = \frac{B_1^2}{2\mu} V_e \quad (2-3)$$

Il faut que cette énergie stockée soit dissipée suffisamment vite pour ne pas masquer la réponse du système de spins [1,8,13]. Nous prendrons comme hypothèse un temps de dissipation

$\tau_s \approx 1\mu\text{s}$ pour un échantillon de volume $V_e = 1\text{cm}^3$. Ainsi $P_{emi} = \frac{W_{emi}}{\tau_s}$ donne une estimation

de la puissance d'émission.

La table 2-1 résume les résultats.

Isotope	ν_0 (MHz)	$\Delta\delta$ (ppm)	$\Delta\nu$ (kHz)	B_1 (mT)	W_{emi} (μJ)	P_{emi} (W)
^1H	500	20	10	2,3	2,1	2,1
^{13}C	126	250	31,5	30	360	360

Table 2.1. Quelques ordres de grandeurs à l'émission.

Nous remarquons clairement que la puissance d'émission est plus importante pour le carbone que pour le proton. De plus, avec l'hypothèse d'une interaction dominante de type déplacement chimique, la puissance des émetteurs augmente comme le carré de la fréquence d'utilisation du spectromètre [5].

2.3.3 Phase de réception

A la réception la puissance perdue par le système de spins, indépendamment de tout couplage avec un appareil de mesure, est due à un terme de rayonnement P_{ray} et à un terme de perte thermique P_z [41]. Comme cela a été mentionné, la projection de l'aimantation transverse

\vec{M}_T sur un référentiel fixe est une sinusoïde amortie. Ainsi la puissance moyenne rayonnée est donnée par :

$$P_{ray} = \frac{4\pi^3}{3} \frac{\mu_0 \nu_0^4 |M_T|^2 V_e^2}{c^3} \quad (2-4)$$

Où c est la vitesse de la lumière et μ_0 est la perméabilité magnétique du vide.

Si un appareil de mesure interceptait une partie de la puissance transverse, P_{ray} serait d'autant diminuée. Juste après l'impulsion $\frac{\pi}{2}$ l'aimantation transverse vaut $|M_T| = M_0$. D'autre part à

l'équilibre thermique l'énergie potentielle du système de spins est $-M_0 B_0$. Après l'impulsion, cette énergie potentielle est identiquement nulle. Après un temps de l'ordre de quelques temps de relaxation (cas des liquides $T_1 = T_2$) l'énergie potentielle retrouve sa valeur d'équilibre, ceci n'est possible que si une énergie $W_z = -M_0 B_0 V_e$ a été transmise au "réseau". Ainsi l'on peut définir

une puissance de transfert thermique $P_z = \frac{W_z}{T_1}$. La table (2.2), qui résume les résultats pour les

carbones du TMS (tétraméthylsilane) et les protons de l'eau, montre clairement que les spins interagissent plus fortement avec le "réseau" qu'avec l'environnement électromagnétique.

Isotope	ν_0 (Mhz)	N (nbre de spins)	M_0	P_{ray} (w)	P_z (w)
$^1\text{H}(\text{H}_2\text{O})$	500	$6,7 \cdot 10^{22}$	$38 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$
$^{13}\text{C}(\text{TMS})$	126	$2 \cdot 10^{20}$	$7,2 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-20}$	$21 \cdot 10^{-12}$

Table 2.2 Quelques ordres de grandeurs à la réception.

Ainsi on peut ignorer l'amortissement par rayonnement tant qu'il n'existe pas de couplage entre les spins et le spectromètre. Néanmoins pour pouvoir faire une mesure il faudra que ce couplage existe. La puissance P_z donne la borne supérieure de ce couplage [36,41]. En effet si le transfert d'énergie impliqué par la mesure est supérieur à P_z , alors le comportement intrinsèque des spins est complètement masqué par la mesure (amortissement cohérent). Enfin la comparaison entre la

puissance d'émission et de réception montre la nécessité d'isoler le récepteur de l'émetteur par un duplexeur (aiguillage trois voies de l'émetteur, récepteur, sonde) [34,36,41]. L'isolement du duplexeur est caractérisé par un coefficient d'isolement :

$$F_{iso} = 10 \log_{10} \left(\frac{P_{emi}}{P_z} \right) \quad (2-5)$$

Les valeurs de la table (2.1) et (2.2) nous permettent de calculer l'isolement : $F_{iso1H} = 73$ dB et $F_{iso13C} = 132$ dB. Nous remarquons que l'isolement est plus efficace pour le carbone que pour le proton.

2.3.4 Influence du bruit intrinsèque.

Bien qu'il puisse y avoir plusieurs autres sources de bruits, tout système est au moins le siège d'un bruit thermique appelé bruit de Johnson dont la puissance est donnée par :

$$P_{bruit} = K_B T \Delta \nu \quad (2-6)$$

$\Delta \nu$ représente la bande passante de mesure utilisée pour analyser le système de spins. Le temps d'interaction entre le système de spins à analyser et l'appareil de mesure est mesuré :

$$t_{mes} \sim \frac{1}{\Delta \nu} \quad (2-7)$$

Ce temps est d'autant plus long que la fenêtre spectrale d'analyse est plus étroite. Par exemple les spins sont placés hors de leur état d'équilibre pour analyser la réponse matérialisée par le signal FID. Mais la durée de cette analyse ne pourra pas dépasser quelques valeurs de T_2 , donc pour cette mesure $t_{mes} \approx T_2 \Delta \nu$ est le plus souvent supérieur à cette valeur car il est très rare que la plage spectrale à analyser corresponde à la largeur d'une seule raie de liquide. Une limite de sensibilité intrinsèque à la méthode de mesure est atteinte lorsque la puissance détectée et la puissance de bruit sont du même ordre soit :

$$\frac{M_0 B_0 V_e}{T_2} \geq K_B T \Delta \nu \quad (2-8)$$

Cette inégalité permet de trouver le nombre minimum détectable de spins n_s telle que :

$$n_s = N_e V_e \geq \frac{3 \Delta \nu T_2}{I(I+1) h^2 \omega_0^2} \quad (2-9)$$

La sensibilité de la mesure augmente comme $\frac{1}{\Delta\nu}$ ce qui impose une bande passante minimale qui doit rester adaptée à la largeur spectrale à explorer. Une façon de limiter la bande passante de l'élément selfique qui rappelons-le, a pour fonction la conversion de l'énergie électrique en énergie magnétique, est de l'associer à un composant d'accord. La table 2.3 donne quelques résultats qui illustrent ce paragraphe.

	ν_0 (Mhz)	$\Delta\nu$ (Hz)	δ (ppm)	P_{br} (W)	$\frac{h\omega_0}{KT}$	n_s min
$^1H, \Delta\nu_{min}$	500	0,25	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-21}	$8 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^8$
$^1H, \Delta\nu_{max}$	500	10^4	20	$4 \cdot 10^{-17}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{13}$
$^{13}C, \Delta\nu_{min}$	126	0,25	$2 \cdot 10^{-3}$	10^{-21}	$2 \cdot 10^{-5}$	10^{10}
$^{13}C, \Delta\nu_{max}$	126	$3,2 \cdot 10^4$	250	$1,3 \cdot 10^{-16}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{15}$

Table 2.3. Quelques valeurs du bruit intrinsèque: $\delta\nu_{min} = 1/T_2$ $\delta\nu_{max} = \nu_0 \cdot 10^{-6} \delta_{max}(\text{noyau})$.

Le système de spins doit être couplé au spectromètre pour obtenir une mesure. La sensibilité effective sera donc dépendante du bruit de l'appareil de mesure et du couplage [36]. Or comme cela a été mentionné, le couplage des spins à la sonde devra être plus faible que le couplage au "réseau", ce qui réduit d'autant la sensibilité effective de la méthode. Cette dernière remarque est à associer au problème de l'adaptation d'impédance. En électronique cette fonction d'adaptation d'impédance est assurée par des transformateurs ou de façon plus générale par des filtres[34].

2.4 La sonde.

Du point de vue circuit, la sonde est un assemblage de trois éléments :

- Un élément qui assure l'accord du circuit
- Un élément qui assure l'adaptation entre le circuit et les autres parties du spectromètre.
- Un convertisseur d'énergie électrique en énergie magnétique qui est le siège de l'échantillon à analyser.

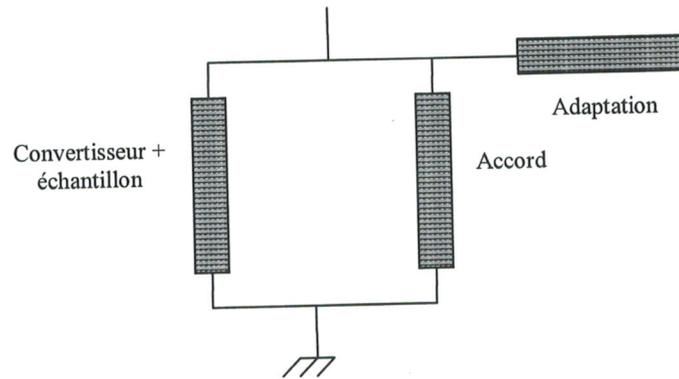


Figure 2.6. Synoptique de la sonde RMN.

Pour assurer la fonction d'adaptation et d'accord des sondes les composants sont à constantes reparties et localisées. La sonde fait le lien entre les concepts théoriques et instrumentaux de la RMN. Elle constitue une véritable interface entre les phénomènes quantiques décrits au chapitre I et les phénomènes macroscopiques, liés à l'instrumentation de la RMN, décrits au chapitre II. Pour étayer cela, il suffit d'écrire l'expression de l'impédance de la sonde ; expression d'un circuit résonant rempli d'un échantillon de susceptibilité magnétique χ [25]

$$Z_R = R(1 - \eta\chi' Q - j\eta\chi'' Q) \quad (2-10)$$

Q : facteur de qualité de la sonde :

χ' est la partie réelle de la susceptibilité correspondant à l'absorption.

χ'' est la partie imaginaire de la susceptibilité correspondant à la dispersion.

$$Q = \sqrt{\frac{R}{r}} \quad (2-11)$$

χ : est la susceptibilité magnétique de l'échantillon

$$\chi = \chi' - j\chi'' \quad (2-12)$$

$$\eta = \frac{V_e}{V_r} \quad (2-13)$$

V_e : Volume de l'échantillon

V_r : Volume de convertisseur

Cette relation nous montre clairement la corrélation entre l'état physico-chimique de l'échantillon et les paramètres du circuit résonant. Donc en réalité le siège principal du signal FID est en fait la sonde. D'ailleurs cela justifie le nombre important des travaux concernant cette partie du spectromètre.

2.4.1 Effet de la température sur le facteur de qualité

A une température donnée, l'intensité de la réponse RMN est principalement affectée par les changements du facteur de qualité en passant d'un échantillon à un autre. Le facteur de qualité est caractérisé par l'expression de la perte du facteur du circuit radiofréquence[36,37] :

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{Q_c} \quad (2-14)$$

$\frac{1}{Q_0}$: représente la perte due au facteur de qualité à vide en absence d'échantillon

$\frac{1}{Q_c}$: représente la perte à la conductivité de l'échantillon.

$$\frac{1}{Q_c} = \frac{\sigma}{\varepsilon\omega} \quad (2-15)$$

Ou σ est la conductivité de l'échantillon

Le facteur de qualité est fonction des propriétés de l'échantillon et aussi des conditions expérimentales RMN (noyau et champ magnétique B_0). Pour un type donné d'expérience (noyau, B_0 , température fixée) l'intensité du signal est seulement fonction des propriétés de l'échantillon dont leurs variations affectent le facteur de qualité. Le facteur de qualité agit durant (étape d'excitation) et après (étape de détection) l'impulsion radiofréquence. Durant l'impulsion, le champ radiofréquence B_1 est proportionnel à \sqrt{Q} . La durée d'impulsion et l'angle d'impulsion sont proportionnels à $\frac{1}{\sqrt{Q}}$ et \sqrt{Q} respectivement.

Par ailleurs l'amplitude mesurée M_x peut s'écrire comme suit :

$$M_x = M_0 \sin(\beta) \quad (2-16 a)$$

Quand θ est suffisamment petit alors on peut écrire :

$$M_x \approx M_0 \beta \quad (2-16 b)$$

d'où

$$M_x \sim M_0 \sqrt{Q} \quad (2-16 c)$$

Cette dernière relation représente la contribution du changement de l'amplitude dû à l'effet du facteur de qualité durant l'impulsion radiofréquence. L'effet après l'excitation radiofréquence se traduit par la dépendance du SNR en fonction de \sqrt{Q} [36,37,41]. D'ailleurs une étude dans ce sens est entreprise dans le cadre d'un magister.

La variation du facteur de qualité peut se traduire dans la variation de la durée d'impulsion. Quand les expériences sont réalisées à durée d'impulsion constante (angle d'excitation variable), les effets durant et après l'impulsion radiofréquence doivent être pris en compte simultanément [13,15,36]. Dans le cas limite (petit angle d'excitation), l'amplitude de l'aimantation telle qu'elle est mesurée est simplement proportionnelle au facteur de qualité.

2.5 Conclusion.

Les deux chapitres précédents présentent les aspects fondamentaux de la RMN sur le plan théorique et sur le plan expérimental. Nous avons sans cesse tenter de rattacher ces concepts à la structure originelle du signal FID. Nous avons montré clairement que ce signal FID est d'une intensité très faible, de surcroît, il est masqué par des phénomènes aléatoires parasites de différentes origines. Son acquisition et son traitement poseront certainement beaucoup de difficultés. Ainsi dans le prochain chapitre nous tenterons de dresser un inventaire des méthodes spectrales susceptibles d'interpréter correctement l'évolution de l'aimantation, qui est tout simplement le reflet du signal de précession libre.

Chapitre III

Analyse Spectrale du FID

3.1 Introduction

La RMN moderne a de plus en plus recours au traitement numérique du signal pour mener à bien les expériences qui sont réalisées. En effet, bien des expériences actuelles ne peuvent être interprétées sans le recours à un traitement massif des FID numériques, par diverses techniques de traitement de signal telles que les transformées de Fourier, la prédiction linéaire, le maximum d'entropie et la transformée en ondelettes.

A ce titre il est important de comprendre les principes mathématiques sous-jacents aux différentes techniques utilisées, ainsi que de connaître les limitations ou les imprécisions qui peuvent en découler.

La transformée de Fourier est l'une des techniques les plus importantes en traitement de signal, son utilisation dans tous les domaines lui donne une place privilégiée parmi les méthodes spectrales et temporelles. La transformée de Fourier est au centre de l'analyse spectrale du FID depuis l'invention des spectromètres pulsés [12,15,30,36]. Pour son importance, nous avons consacré ce chapitre pour rappeler sommairement les fondements théoriques de la transformée de Fourier; Puis son application au traitement du signal FID.

3.2 Rappel sur la Transformée de Fourier

Depuis, l'invention des premiers spectromètres continus et pulsés, les méthodes d'analyse spectrale sont de plus en plus affinées : elles s'appuient sur la structure de chaque signal FID et la nature de chaque expérience. Actuellement la RMN est dominée par l'application de la transformée de Fourier dans les spectromètres pulsés [12,13,15,30]. L'analyse de Fourier est la plus ancienne des techniques, elle consiste à décomposer le FID sur une base de fonctions orthogonales $e^{j\frac{2\pi m}{T_0}t}$. Lorsque le FID est un signal régulier [13,15,42] périodique de période T_0 , cette décomposition se fait par la transformation du signal FID en une série de coefficients de Fourier

$$M_T(t) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n e^{j\frac{2\pi n}{T_0}t} \quad (3-1 \text{ a})$$

$$C_n = \frac{1}{T_0} \int_0^{T_0} M_T(t) e^{-j\frac{2\pi n}{T_0}t} dt \quad (3-1 \text{ b})$$

Il est clair que, lorsque n augmente suffisamment, les coefficients de Fourier deviennent vite négligeables, et quelques coefficients suffisent à caractériser le FID. Dès que le FID devient irrégulier la liste des coefficients de Fourier s'allonge, Cette décomposition présente l'avantage, de permettre la caractérisation du FID dans le domaine spectral, elle renseigne sur la bande passante du signal, ainsi que sur leurs composantes spectrales [42]. Il nous n'échappe pas que les artefacts(pics parasites) de diverse nature font perdre au signal FID son caractère période ou quasi-périodique. Pour pallier à ce problème, nous nous placions dans le cas limite où $T_0 \rightarrow \infty$.

Dans ce cas le nombre de coefficient de Fourier est infini $n \rightarrow \infty$ et la décomposition en série de Fourier se transforme en intégrale de Fourier ou en encore en transformée de Fourier:

$$M_T(t) = \int m_T(\nu) e^{j2\pi\nu t} d\nu \quad (3-2 \text{ a})$$

$$m_T(\nu) = \int M_T(t) e^{-j2\pi\nu t} dt \quad (3-2 \text{ b})$$

Où $m_T(\nu)$ représente la transformée de Fourier du signal FID $M_T(t)$. La transformée de Fourier, telle qu'elle est définie à présent, permet de décomposer le FID en une somme de fonctions trigonométriques ayant des composantes à toutes les fréquences.

Le spectre obtenu peut être décomposer en deux parties une partie réelle contenant le spectre d'absorption et une partie imaginaire contenant le spectre de dispersion :

$$m_a(\nu) = \Re \left(\int M_T(t) e^{-j2\pi\nu t} dt \right) \quad (3-3 \text{ a})$$

$$m_d(\nu) = \Im \left(\int M_T(t) e^{-j2\pi\nu t} dt \right) \quad (3-3 \text{ b})$$

dans le domaine discret ces deux dernières expressions se transforment sous forme :

$$m_a(k) = \Re \left(\sum_{n \in \mathbb{Z}} M_T(n) e^{-\frac{j2\pi nk}{N}} \right) \quad k \in \mathbb{Z} \quad (3-4 \text{ a})$$

$$m_d(k) = \Im \left(\sum_{n \in \mathbb{Z}} M_T(n) e^{-\frac{j2\pi nk}{N}} \right) \quad k \in \mathbb{Z} \quad (3-4 \text{ b})$$

Ces dernières expressions constituent la transformée de Fourier Discrète (TFD) du FID complexe.

3.3 Transformée de Fourier Rapide

En vue du traitement numérique du signal FID, il est nécessaire de le tronquer. Cette troncature fixe le nombre d'échantillons à N .

Donc l'opération de TFD, telle qu'elle est présentée dans l'équation (3-4) exige N opérations pour calculer la valeur de chaque point du spectre, alors le temps pour calculer tout le spectre nécessite N^2 opérations. Nous voyons clairement que le temps de calcul et l'espace mémoire deviennent prohibitifs pour les N grands. Dans cet esprit et pour remédier à ce problème plusieurs algorithmes ont été développés. Entre autres, l'algorithme de papillon proposé par Cooley–Tukey [14] a permis de réduire le temps de calcul à un ordre de grandeur de $N \log(N)$, soit un temps beaucoup plus court. L'implémentation de cet algorithme se fait par le biais de la TFD rapide (Fast Fourier Transform: FFT). Cependant l'algorithme du papillon nécessite que le nombre d'échantillon N soit une puissance de 2. Cet algorithme se présente comme suit :

$$m_T(k) = \sum_{n=0}^{N-1} M_T(n) e^{-j\frac{2\pi nk}{N}} \quad k = 0, \dots, N/2 - 1 \quad (3-5 \text{ a})$$

$$m_T(k) = \sum_{n=0}^{N/2-1} M_T(2n) e^{-j\frac{2\pi[2nk+N/2]}{N}} \quad (3-5 \text{ b})$$

$$- e^{-j\frac{2\pi k}{N}} \sum_{n=0}^{N/2-1} M_T(2n+1) e^{-j\frac{2\pi(2n+1)k}{N}}$$

qui peut se mettre sous la forme :

$$M_T(k) = A(k) + e^{-\frac{2j\pi k}{N}} B(k) \quad k = 0, \dots, N/2 - 1 \quad (3-6 a)$$

Où $A(k)$ et $B(k)$ représentent respectivement les transformées de Fourier des éléments d'index pair et impair.

$$m_T(k + N/2) = \sum_{i=0}^{N/2-1} M_T(2i) e^{-\frac{2j\pi[2ik+N/2]}{N}} - e^{-\frac{2j\pi k}{N}} \sum_{i=0}^{N/2-1} M_T(2i+1) e^{-\frac{2j\pi(2i+1)k}{N}} \quad (3-6 b)$$

$$m_T(k + N/2) = A(k) - e^{-\frac{2j\pi k}{N}} B(k) \quad k = 0, \dots, N/2 - 1 \quad (3-6 c)$$

Les deux équations (3-6 a) et (3-6 c) constituent les équations de base de l'algorithme du papillon (Butterfly) schématisés sur la figure 3.1. Par hypothèse, $N = 2^M$, nous pouvons itérer les deux équations (3-6 a) et (3-6 c) jusqu'à l'ordre $\frac{N}{2} - 1$.

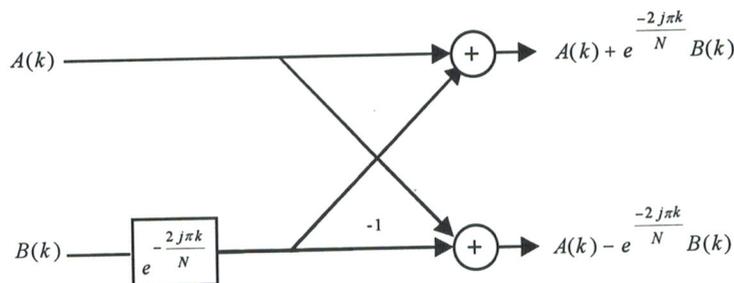


Figure 3.1. Principe de l'algorithme de papillon

Nous remplaçons les termes $A(k)$ et $B(k)$ respectivement par A_k et B_k , tandis que $A(k) + e^{-\frac{2j\pi k}{N}} B(k)$ et $A(k) - e^{-\frac{2j\pi k}{N}} B(k)$ sont remplacés respectivement par A_{k+1} et B_{k+1} . Ainsi nous avons une relation itérative entre les quatre éléments. Cet algorithme est à la base d'autres dérivés de la transformée de Fourier. De même, si un signal est purement réel : N points réels correspondent à N éléments d'information seulement (au lieu de $2N$ pour un signal complexe). Le spectre produit possède une partie réelle paire et une partie imaginaire impaire (voir plus haut), donc nous aurons aussi N éléments d'information. Dans un tel cas il existe un algorithme rapide, permettant de réaliser l'opération en ne calculant que N points. Nous gagnons ainsi un facteur de 2 sur le temps de calcul. C'est la FFT réelle, appelée parfois FFT.

3.4 Caractérisation du signal FID

Le FID est mesuré à la sortie du détecteur synchrone en phase et en quadrature (DPQ). Comme tout signal expérimental, il n'est pas stationnaire, il décroît juste après la coupure de l'excitation radiofréquence. Le signal FID est un signal réel, causal, non stationnaire, noyé dans le bruit de diverses sources[4,11,12,13,43].

La redondance d'information contenue dans le FID exige une transformée de Hilbert du signal FID réel.

$$M_T(t) = M_x(t) + jM_y(t) \quad (3-7)$$

où :

$$M_x(t) = \frac{1}{\pi} \int \frac{M_y(\tau)}{t - \tau} d\tau \quad (3-8 a)$$

$$M_y(t) = -\frac{1}{\pi} \int \frac{M_x(\tau)}{t - \tau} d\tau \quad (3-8 b)$$

Dans le domaine spectral ceci se traduit par un spectre de la forme:

$$m_T(\nu) = \begin{cases} 0 & , \nu < 0 \\ m_x(\nu) & , \nu = 0 \\ 2m_x(\nu) & , \nu > 0 \end{cases} \quad (3-9)$$

Les deux relations (3-8 a) et (3-8 b) montrent que les parties du signal FID complexe ne sont donc pas indépendantes l'une de l'autre. Cette relation explique pourquoi par exemple, la forme de raie lorentzienne observée en RMN est associée à une forme lorentzienne dispersive imaginaire.

3.5 Mesure du FID

La mesure est l'opération qui permet, lors d'une expérience RMN, d'obtenir l'enregistrement des données sous forme numérique. L'idéal serait bien sûr d'avoir un instrument dont le résultat de la mesure soit directement les quantités pertinentes que l'on cherche à mesurer. Pour pouvoir caractériser le FID, il est important de noter que le signal issu du DPQ est généralement un signal très atténué noyé dans les bruits de diverses natures, l'information contenue dans le FID est également dépendante de la nature des produits ou des espèces chimiques à identifier. Ceci nécessite une grande modularité des fonctions des spectromètres pulsés notamment le filtrage et l'échantillonnage, qui sont fixés à chaque fois avec une marge de confiance.

3.5.1 Le modèle du signal FID

On peut modéliser le résultat de la mesure du signal FID de la manière suivante :

$$M_x(t) = \hat{M}_x(t) + b(t) \quad (3-10 a)$$

$$\hat{M}_x(t) = f(M_{ix}(t)) \quad (3-10 b)$$

- $M_x(t)$ représente le FID effectivement mesuré.
- $\hat{M}_x(t)$ représente le signal FID effectif que nous cherchons à évaluer.
- $b(t)$ représente le bruit de mesure.
- $M_{ix}(t)$ représente le signal FID intrinsèque.

La fonction $f()$ nommée fonction de transfert de la mesure ou fonction d'appareillage. Elle caractérise principalement le couplage de l'échantillon à la sonde, lorsque ce dernier est très faible, le FID $\hat{M}_x(t)$ que nous cherchons à évaluer se réduit au FID intrinsèque $M_{ix}(t)$. L'effet de la fonction d'appareillage est constamment présent dans les expériences pour dénaturer l'aspect du FID d'où l'intérêt de mettre en œuvre les méthodes spectrales et spectro-temporelles pour extraire le signal FID intrinsèque. Justement les travaux de cette thèse s'inscrivent dans cette voie. D'autre part, dans la majorité des expériences RMN, le FID mesuré est considéré sous un certain nombre de conditions posées par l'instrumentation du spectromètre pulsé, comme un processus aléatoire présentant certaines propriétés de stationnarité et d'ergodicité.

3.5.2 Propriétés statistiques du FID

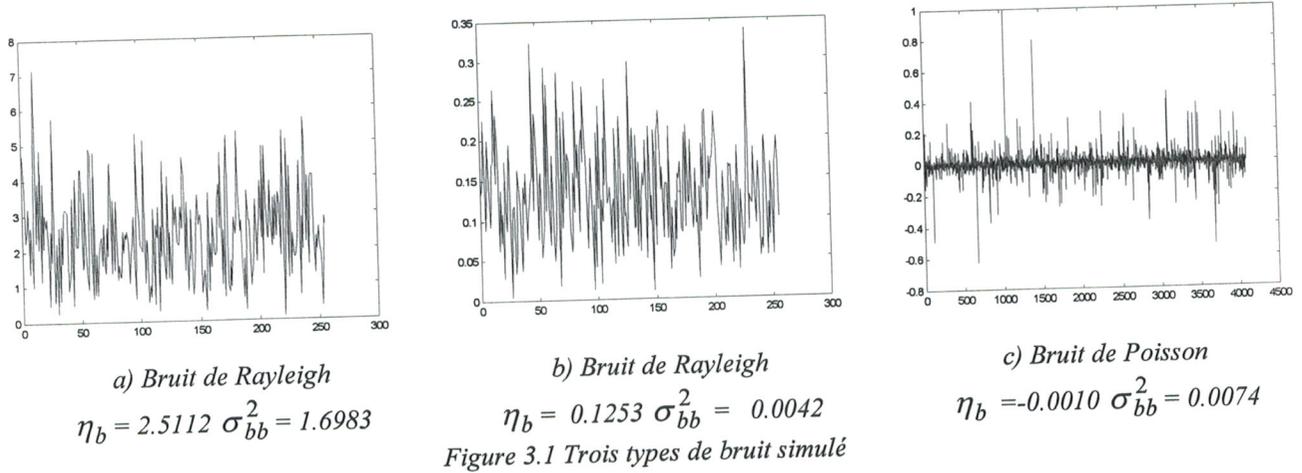
Stationnarité au sens strict :

Le FID $M_x(t)$ mesuré est stationnaire au sens strict si toutes ses propriétés statistiques sont invariantes dans le temps. En effet le FID pris entre deux instants : t_1 et $t_1 + \tau$, les propriétés statistiques de $M_x(t_1)$ et $M_x(t_1 + \tau)$ sont inchangées. Pour vérifier cette hypothèse le FID ne peut être de durée limitée.

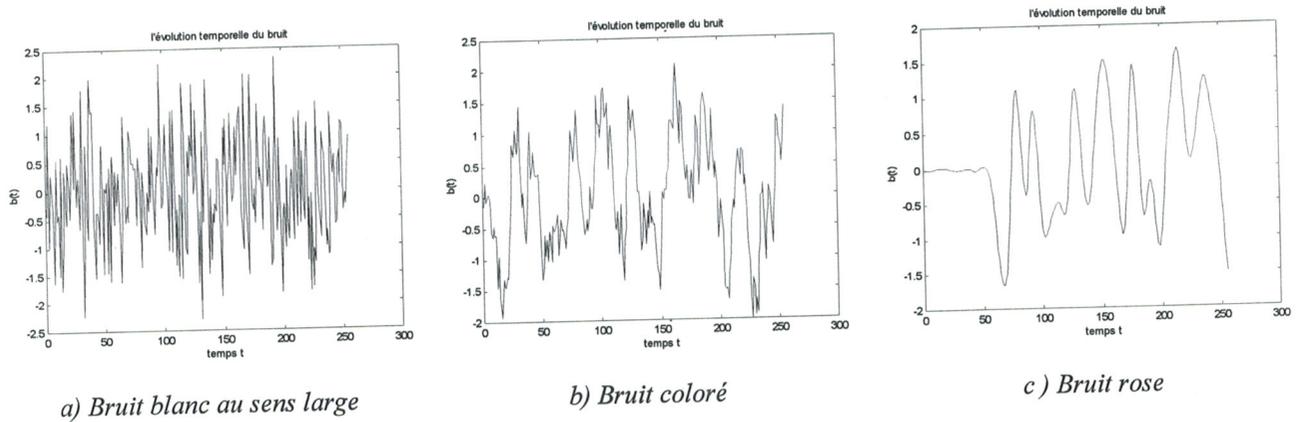
Stationnarité au sens large:

Le FID est stationnaire au second ordre ou encore stationnaire au sens large, ou faiblement stationnaire, si les propriétés statistiques du second ordre sont invariantes dans le temps (valeur moyenne, fonction de corrélation). Il est clair que la stationnarité du second ordre n'implique pas la stationnarité au sens strict. Cette stationnarité est introduite à partir des moments jusqu'au second ordre. Bien que le concept de stationnarité joue un rôle très important dans tout ce qui va suivre, il reste essentiellement théorique. En effet, il est impossible de vérifier

A ce titre nous présentons quelques types des bruits simulés, les plus probablement rencontrés en RMN.



Un bruit est blanc si toutes les fréquences y sont représentées de manière équivalente. Si certaines fréquences sont rejetées, on dit qu'il est coloré, il peut même être rose s'il est atténué de 3 dB par octave.



Néanmoins, le bruit blanc numérique au sens faible constitue l'un des modèles de bruit numérique le plus simple qui puisse être rencontré en traitement de signal, il est caractérisé par sa fonction de corrélation :

$$\gamma_{bb}(\tau) = \sigma_{bb}^2 \delta(\tau) = \begin{cases} \sigma_{bb}^2 & \text{si } \tau = 0 \\ 0 & \text{ailleurs} \end{cases} \quad (3-15)$$

Il est clair que la relation (3-15) montre que $b(t)$ est suite de variables aléatoires non corrélées ayant la même variance σ_{bb}^2 , alors la densité spectrale de puissance est de la forme :

$$\Gamma_{bb}(\nu) = \sigma_{bb}^2, \quad \forall \nu > 0 \quad (3-16)$$

Il faut remarquer qu'il existe une nette différence entre la non corrélation et l'indépendance, ce qui conduit au concept de bruit blanc au sens fort (sens strict). Il est constitué d'une suite de variables aléatoires indépendantes et identiquement distribuées (IID).

3.6 L'échantillonnage du signal FID

Lors d'une utilisation pratique, nous désirons pouvoir représenter le FID par une suite régulièrement échantillonnée de point $M_T[n] = M_T[nT_e]$, $T_e = \frac{1}{\nu_e}$, où ν_e est la fréquence d'échantillonnage. Le critère de Shannon-Nyquist nous indique que, pour échantillonner correctement le FID, il est nécessaire d'avoir au moins deux points par période. Il est clair, qu'un signal de haute fréquence paraît avoir une fréquence plus faible lorsqu'il n'est pas échantillonné assez rapidement. Cet effet est connu sous le nom de repliement des fréquences.

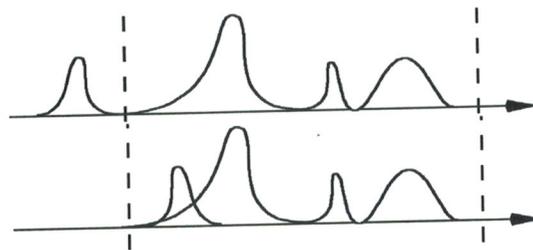


Figure 3.3 Repliement des fréquences

Pour une fréquence d'échantillonnage donnée, la plus haute fréquence que nous pouvons extraire est la fréquence de Nyquist, cela nous permet de prédire la fréquence apparente d'un FID lorsque nous connaissons sa fréquence réelle, ainsi que sa fréquence d'échantillonnage :

$$\nu_{\text{apparent}} = |\nu_{\text{réel}} - \lambda \nu_e| \quad (3-17 \text{ a})$$

où λ est un rapport entier, telle que :

$$\lambda = \frac{\nu_{\text{réel}}}{\nu_{\text{Nyquist}}} \quad (3-17 \text{ b})$$

Ce résultat, montre que pour échantillonner correctement le signal FID, il faut avoir une idée sur sa plus haute fréquence. Ceci peut à priori poser un problème. Cependant la plupart des signaux FID sont préalablement filtrés, et l'on connaît la bande passante. Néanmoins, si nous voulons être sûr qu'un pic dans un spectre n'a pas été sous-échantillonné, il suffit simplement d'échantillonner une nouvelle fois le signal FID avec une fréquence différente et les comparer.

Dans la figure (3.4) nous prenons un FID modélisé et nous l'échantillons avec trois fréquences d'échantillonnage différentes. $\nu_e=1,2\text{Khz}$, $\nu_e=1,4\text{Khz}$ et $\nu_e=1,6\text{Khz}$. D'abord nous remarquons que plus la fréquence d'échantillonnage est relativement grande et plus le signal FID est correctement reproduit. Cela se traduit par une conservation de l'information (ν_0). Ensuite si nous examinons les spectres d'absorption, nous remarquons que les signaux FID sous échantillonnés apparaissent à des fréquences qui sont fonction de la fréquence d'échantillonnage. Bien que le critère de Nyquist soit suffisant pour connaître précisément la fréquence d'un signal FID, il est généralement indispensable de sur échantillonner pour avoir sur le spectre, suffisamment de points par pic. Le critère de Nyquist nous indique la fréquence ν_e . Cependant le nombre de point N que nous pouvons enregistrer, est limité par la durée d'acquisition du FID; T est fixé par le convertisseur analogique numérique(ADC):

$$N = \nu_e T \quad (3-18)$$

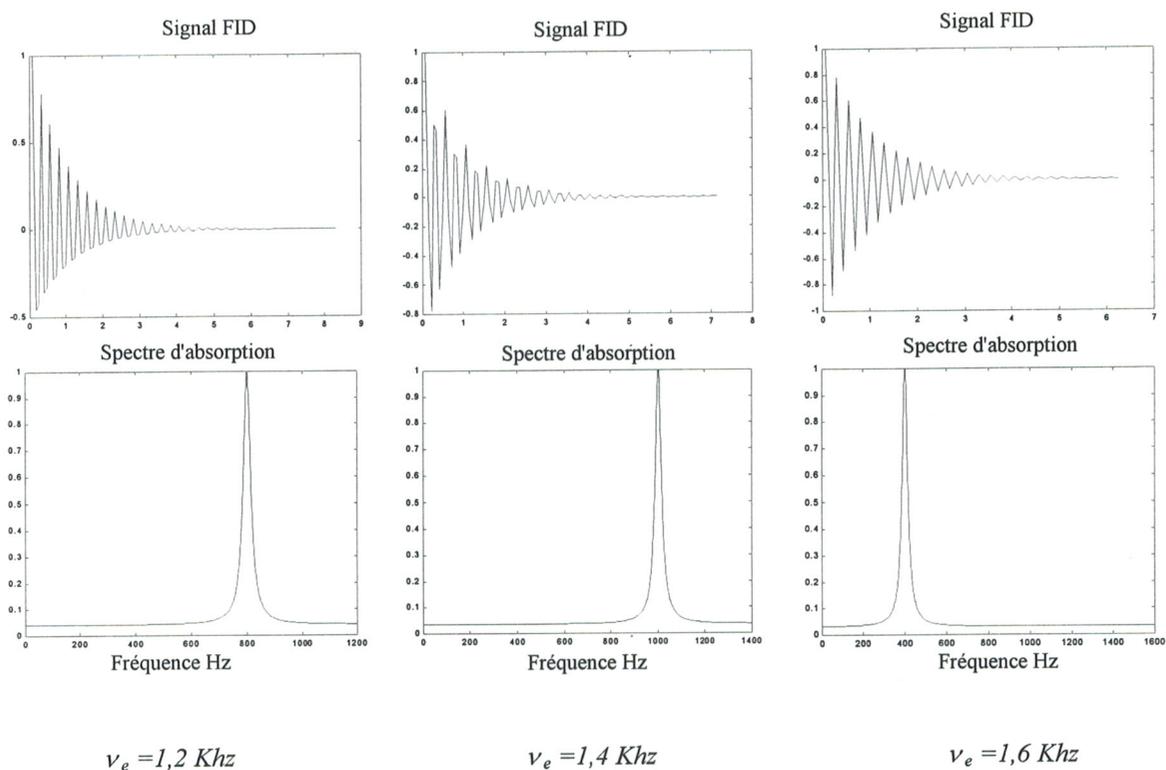


Figure 3.4 La variation de la fréquence apparente par changement de fréquence d'échantillonnage

3.7 Apodisation du FID

Au cours d'une expérience, nous sommes obligés d'arrêter l'acquisition avant que le FID ne soit totalement relaxé. Nous observons alors une brutale discontinuité. Cette dernière a pour effet d'ajouter des composantes de hautes fréquences qui se traduisent par des oscillations

de Gibbs (fig. 3.5) autour du pic principal. Cela introduit une ligne de base, cette situation dénature donc le spectre.

Afin de remédier au phénomène Gibbs, nous devons apporter des corrections en amont de la FFT. En effet le signal FID est adouci en le multipliant par une fenêtre temporelle.

Nous disposons de plusieurs types de fenêtres : Gauss, exponentielle, triangulaire ou de Hanning... Nous avons étudié l'effet de l'apodisation du FID par trois types de fenêtres à savoir : fenêtre de Gauss, fenêtre triangulaire et enfin une fenêtre de Hanning.

Les figures 3.6 montrent clairement l'effet de ces fenêtres sur les formes temporelles et spectrales du FID. Pour l'aspect temporel nous remarquons une augmentation de l'amplitude plus en moins forte selon le type de fenêtre adopté. Tandis que du point de vue spectral la ligne de base est affectée, il ressort de ces différentes simulations que la correction par fenêtre de Gauss introduise le moins de distorsion. Mais l'inconvénient de la fenêtre de Gauss réside dans le fait que nous disposons d'un FID discontinu à l'origine après filtrage temporel. Il s'ensuit une discontinuité au niveau du pic de résonance. Cet état de fait dénote le spectre de son caractère lorentzien. Un autre résultat important de ces simulations est la mise en évidence du dilemme posé par la FFT.

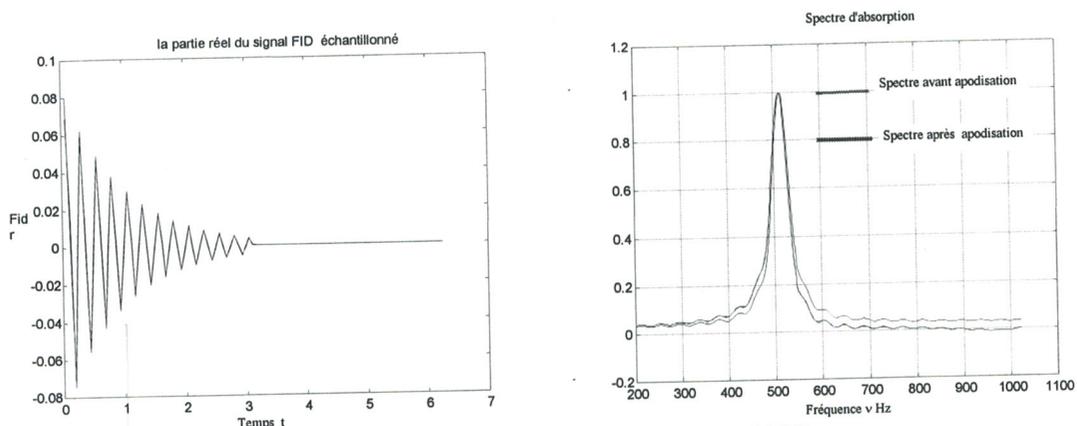
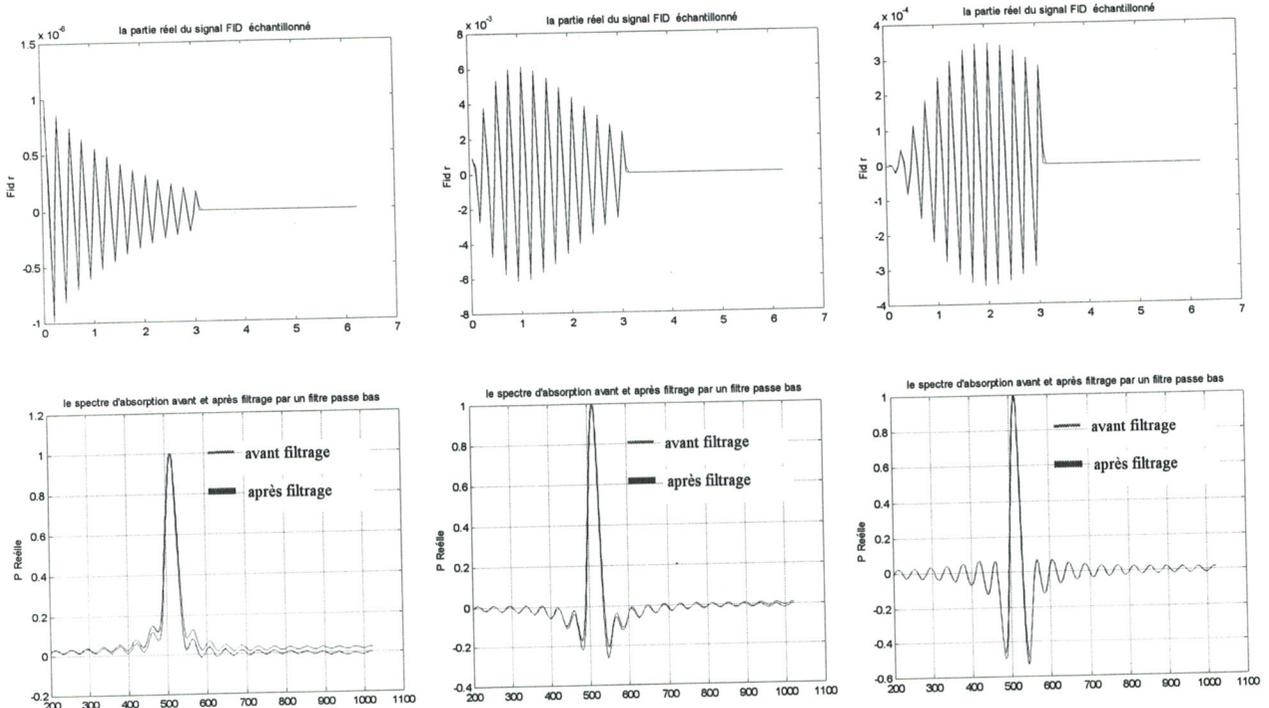


Figure 3.5 Effet de la troncature sur un signal FID

Ce dilemme porte sur la possibilité d'éliminer les oscillations parasites au prix d'une perte significative de la résolution spectrale ou un élargissement de pic.

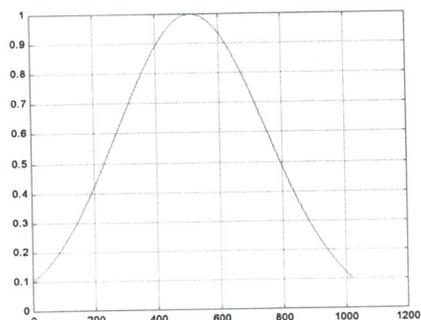


a) Par fenêtre de Gauss b) Par fenêtre Triangulaire c) par fenêtre de Hanning
Figure 3.6- a) Apodisation du signal FID par divers type de fenêtre

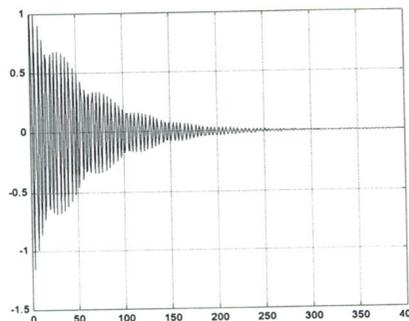
Pour améliorer la qualité de nos spectres dans le sens d'annuler totalement les oscillations sans quasiment une perte de résolution spectrale, nous avons construit une fenêtre de la forme:

$$w(t) = e^{-\frac{(t-c)^2}{b^2}} e^{-\frac{t-c}{Tc}} \quad (3-19)$$

Ou, c et Tc représentent les constantes de pondération de la partie gaussienne et exponentielle. Cette fenêtre d'apodisation est générée à partir des fenêtres gaussienne et exponentielle. Son action est triple ; elle permet d'adoucir les discontinuités au début du signal, d'allonger la fin de signal vers son horizon et enfin de concentrer la fréquence de résonance juste après le début de signal. Autrement l'application de cette fenêtre a permis de réduire les lobes secondaires apparaissant dans le spectre d'absorption. En revanche, le problème qui apparaît avec cette procédure est une désymétrisation du spectre d'absorption. Nous pouvons le réduire en jouant sur les valeurs des paramètres de la fenêtre proposée (fig. 3.b).



a) Fenêtre d'apodisation



b) Signal FID apodisé

Figure 3.6-b) Apodisation du signal FID

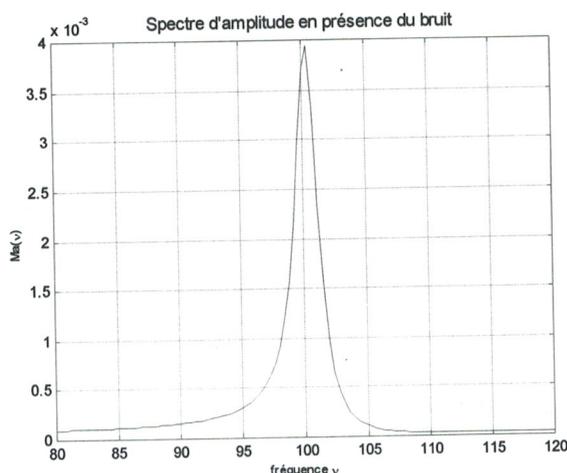


Figure 3.6-c) Spectre du signal FID apodisé

3.8 Filtrage du FID

Le but de la fonction de filtrage est d'atténuer certaines fréquences indésirables du spectre correspondant au signal FID. Les filtres analogiques sont préconisés lors de la DPQ pour supprimer les fréquences qui sont en dehors de la bande passante limitée par la fréquence de Nyquist ν_0 [5,15,42,43]. Si ces filtres ne sont pas utilisés, les signaux noyés dans le bruit de fréquences supérieures à ν_0 déforment le spectre attendu. Notons que l'utilisation des filtres anti-repliement (anti-aliasing) peut poser un certain nombre de problèmes en raison de leur sélectivité réelle qui est loin d'être parfaite. Ils introduisent souvent des distorsions de phase. Leurs effets sont corrélés au FID détecté. Au terme de cette opération un filtrage numérique est appliqué après acquisition du signal FID. Nous pouvons assimiler cette opération de filtrage à une apodisation du domaine des fréquences. Elle a aussi pour rôle d'éliminer certains artefacts et corriger l'aspect de la ligne de base [4, 12, 13]. Pour réaliser cette opération, nous nous sommes

proposés de concevoir un filtre de type de filtre passe bas de Butterworth à réponse impulsionnelle infinie (IIR) caractérisé par le gabarit :

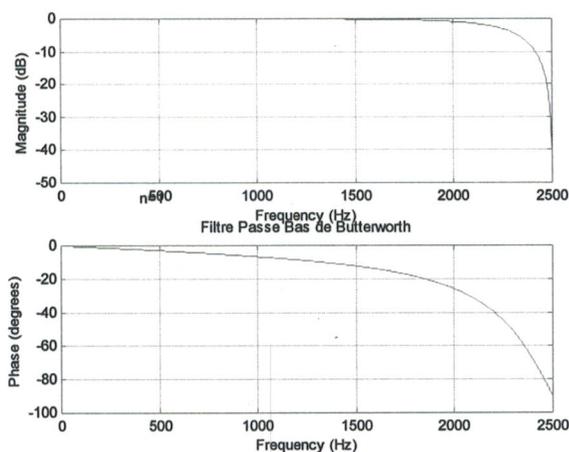


Figure 3.7- a Gabarit du filtre Butterworth d'ordre 4

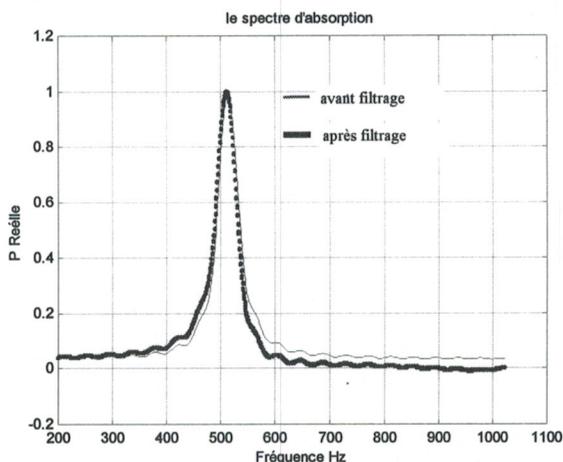


Figure 3.7-b Spectre du FID après opération de filtrage

Dans la figure 3.7-b, nous avons reporté l'allure du spectre d'absorption pour deux cas: avec et sans utilisation d'un filtre RII. Nous voyons clairement que l'opération de filtrage corrige la ligne de base notamment dans la région des hautes fréquences.

3.9 Utilisation des Zéros dans la Transformée de Fourier

Dans la littérature spécialisée [15,16,17,18], nous avons recensé deux procédures différentes de traiter le signal FID dans le domaine temporel. La première méthode consiste à ajouter volontairement des zéros au FID dans le but d'augmenter la résolution de son spectre d'absorption. L'autre méthode consiste au contraire à masquer les échantillons transitoires pour éliminer le bruit. Cette façon de procéder n'affecte en rien l'information portée par le FID. D'autre part nous avons vu que la FFT était calculée numériquement ce qui implique que le FID

est échantillonné sur N points régulièrement espacés, durant la période d'acquisition T . Nous savons que la FFT du FID (causal) ne produit que $\frac{N}{2}$ valeurs complexes pour $\frac{N}{2}$ valeurs de fréquence. La fréquence la plus élevée que nous puissions assigner sur un spectre est égale à la moitié de la fréquence d'échantillonnage : $\frac{N}{T}$. Après les opérations précédentes il peut nous sembler avoir perdu l'information durant l'opération de la FFT puisque les N points réels sont transformés en $\frac{N}{2}$ points complexes. Nous avons en fait $\frac{N}{2}$ informations concernant respectivement $M_x(t)$ et $M_y(t)$. Lorsque la taille du FID est augmentée par N zéros à la suite des données échantillonnées, la FFT de ces $2N$ points nous donnera un spectre d'absorption et de dispersion de N points. Quoique le domaine spectral reste inchangé, l'espace entre les points sur le spectre est de $\frac{1}{2T}$. Cette technique nous permet d'augmenter la résolution numérique du spectre d'absorption, mais, nous constatons qu'après le premier zero-filling, aucune amélioration n'est apportée aux spectres d'absorption comme le montre la figure 3.11 où nous avons reporté des spectres à 512 points et 1024 points. Ces mêmes figures nous montrent la présence de pic dispersif; cette distorsion est dû au bruit généralement intrinsèque à la mesure donc le zero-filling introduit des discontinuités brutales dans le signal FID. Autrement avec l'amplification du pic dispersif, il y a un risque certain d'une erreur de mesure sur le temps de relaxation T_2 .

La solution au problème précédent peut se résoudre de deux façons différentes. La première solution consiste à faire des manipulation temporelle du signal FID, en ajoutant des zéros et en filtrant par des fenêtres de Hanning ou Hamming de façon à adoucir les discontinuités. La deuxième solution réside dans le fait de faire les mêmes opérations dans le domaine spectral. Cependant, cette dernière méthode est très coûteuse en temps (figure 3.8).

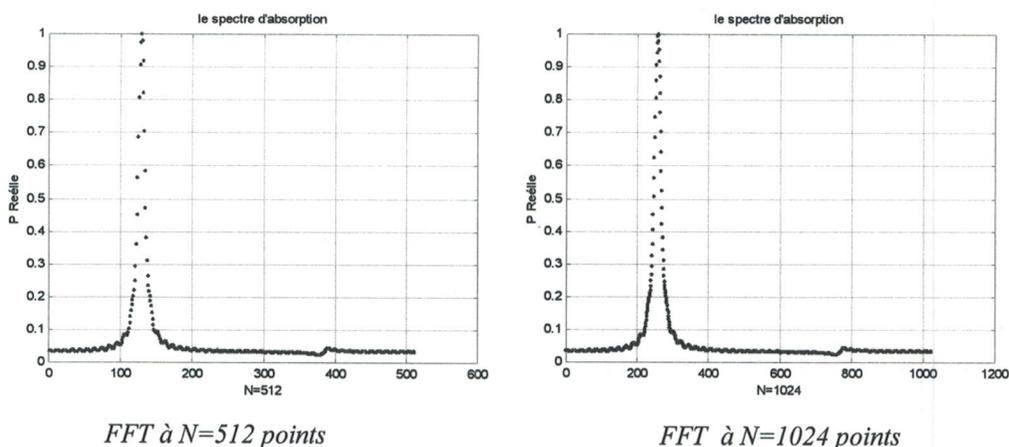


Figure 3.8 Effet du Zero-filling sur le spectre de proton

Jusqu'à présent nous avons analysé par FFT toutes les imperfections engendrées par les différentes manipulations du traitement du FID. Ce travail a été fait avec une hypothèse restrictive à savoir que le champ radiofréquence \vec{B}_1 et le champ de polarisation \vec{B}_0 étaient parfaits. Nous entendons par cette terminologie que le champ \vec{B}_0 avait une seule composante selon l'axe des Z; tandis que le champ \vec{B}_1 était produit sous l'action d'une fonction porte idéale. Nous allons maintenant analysé par FFT ces imperfections que nous appelons inhomogénéités. Il est bien connu que ces inhomogénéités dénaturent les spectres d'absorption et de dispersion[25,29,36].

3.10 Les inhomogénéités de B_1

Nous avons vu au chapitre II que le rôle de l'émetteur radiofréquence avait pour fonction de produire un courant ou une tension piloté par une impulsion rectangulaire. Ce courant engendre un champ radiofréquence au niveau de l'élément selfique (Loi de Lenz) ; rappelons que cet élément selfique est composant de la sonde. Or dans la littérature nous remarquons que l'impulsion génératrice est toujours une fonction porte idéale. Mais nous savons qu'il n'existe aucun circuit pouvant produire ce type d'impulsion. Ainsi dans ce travail nous avons simulé plusieurs types de fonction permettant la production de \vec{B}_1 puis nous analysons par FFT l'effet sur le signal d'absorption. Pour synthétiser cette étude, nous considérons deux types de fenêtres (figure 3.9 a).

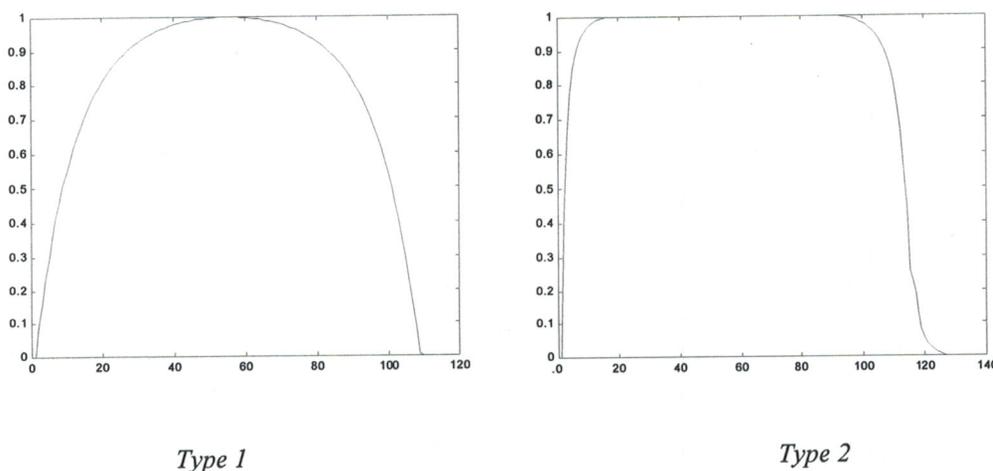


Figure 3.9- a Types de fenêtres d'excitation

La figure 3.9-b nous montre que nous n'obtenons pas le même spectre, le premier spectre d'amplitude maximale est dû à une fonction porte idéale. Le deuxième spectre

d'amplitude plus petite est dû à la fenêtre construite à partir de fonctions exponentielles. Enfin, le dernier spectre d'amplitude minimale est obtenu sous l'action d'une fenêtre construite à partir d'une combinaison de fonctions gaussienne, constante et de Rayleigh. Ce phénomène peut être expliqué par l'énergie magnétique acquise par le système de spins associé à l'échantillon, sachant qu'il y a une relation de proportionnalité entre cette énergie magnétique et l'aire développée par le signal d'absorption[1,4,5].

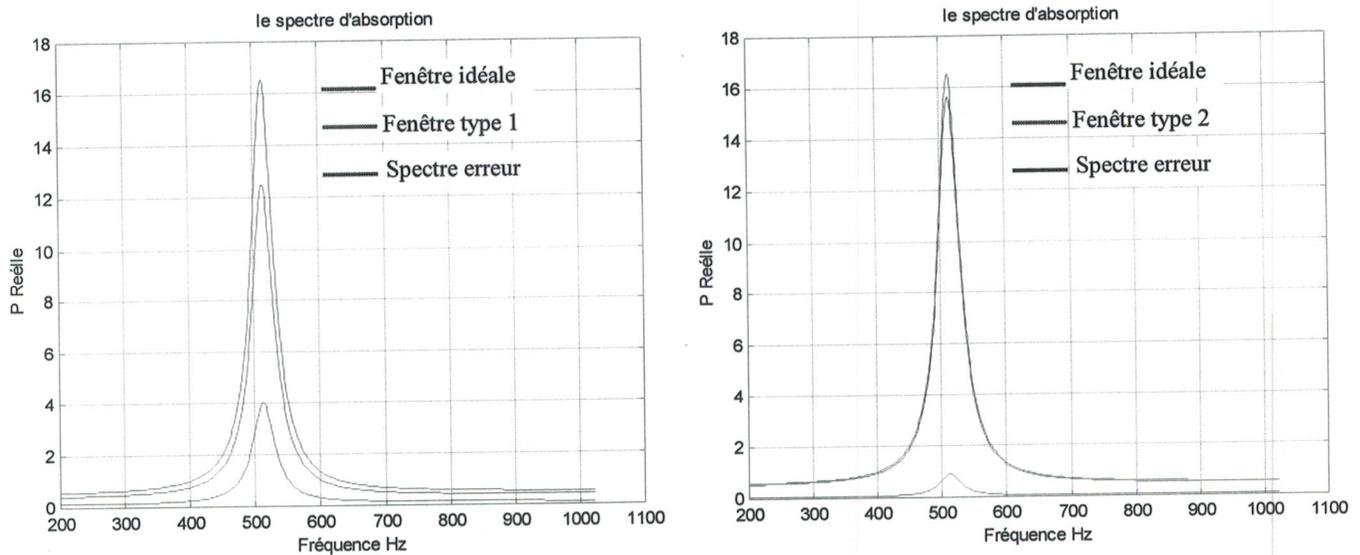


Figure 3.9- a Effet excitation a travers une fenètre type 1 et type 2

3.11 Les inhomogénéités de B_0

Le champ magnétique \vec{B}_0 est crée par un cryoaimant, constitué d'un bobinage supraconducteur en forme de solénoïde. Le bobinage est formé par N_s spires jointives alimentées par un courant très fort, de l'ordre d'une centaine d'Ampères. Or les spectromètres R.M.N sont équipés de bobines de compensation pour annuler totalement la composante B_{ox} et B_{oy} . La seule composante dominante est B_{oz} . Nous savons que nous ne pouvons pas réaliser des bobinages produisant des champs homogènes. Nous allons montrer maintenant comment calculer les inhomogénéités de la composante B_{oz}

cette décomposition nous voyons clairement la forme temporelle du bruit. Cela signifie qu'il est identifiable par conséquent, nous pouvons l'éliminer facilement. L'AMR du FID en présence d'un bruit de poisson nous confirme la précédente remarque. Les inconvénients de la TOC n'existent pas dans l'AMR sauf pour l'équivalent du facteur d'échelle a que nous avons symbolisé par m . En effet, le choix de m reste empirique.

Une autre application de l'AMR consiste à approximer le signal FID en menant des opérations de seuillage (écrêtage) à différents niveaux de décomposition. Cette opération de seuillage est possible grâce au concept même de l'AMR. Nous concluons donc que cette technique basée sur l'AMR est excellente méthode de débruitage.

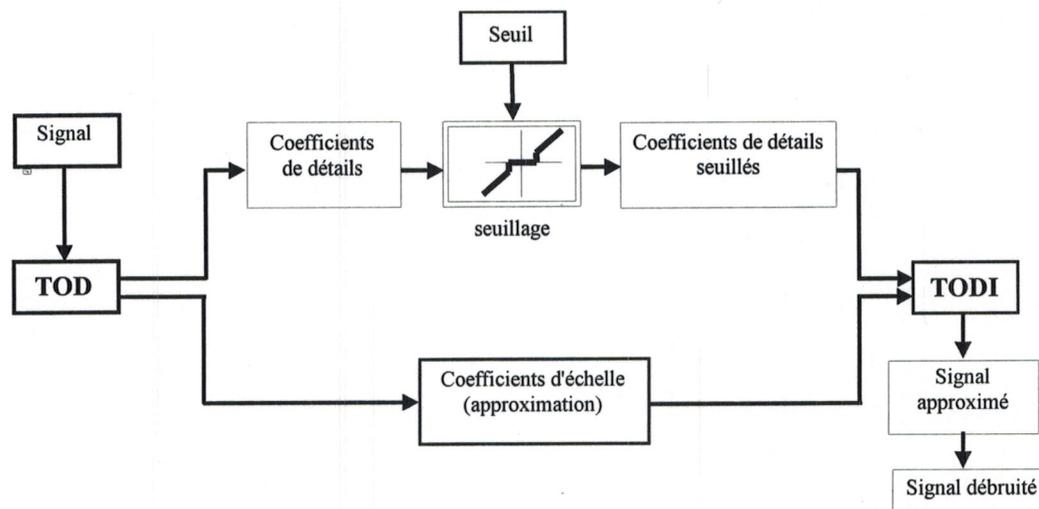


Figure 5.22 Synoptique du principe de l'algorithme de seuillage du signal FID

Bien que l'AMR reste un instrument d'analyse très puissant, elle présente l'inconvénient d'utiliser une seule base de décomposition. Nous lui préférons l'analyse par transformée en paquets d'ondelettes: TPO (Wavelets packets Transform). Cette nouvelle technique repose sur le concept de l'AMR en définissant une collection de bases de décomposition. L'avantage essentiel apporté par cette technique est que nous pouvons choisir ensuite, parmi celles-ci, la meilleure base au sens d'un certain critère entropique.

La décomposition en paquets d'ondelettes est une généralisation de l'AMR. Elle consiste à décomposer le signal sur un arbre de fonctions de base obtenues à partir de l'ondelette mère, puis à trouver dans cette collection une suite d'ondelettes qui remplit les deux conditions suivantes :

- former une base
- minimisation d'une fonction de coût de type entropique

Plus concrètement, la TPO nous permet la décomposition des versions filtrées passe-bas du signal, mais aussi les versions filtrées passe-haut. L'approximation des détails et les détails des détails viennent donc s'ajouter à l'approximation du signal et les détails du signal. Les paquets d'ondelettes sont définis récursivement comme étant :

$$\begin{cases} W_{2n}(t) = \sqrt{2} \sum_k h_k W_n(2t - k) \\ W_{2n+1}(t) = \sqrt{2} \sum_k g_k W_n(2t - k) \end{cases}$$

$$\begin{aligned} W_0(t) &= \phi(t) \\ W_1(t) &= \psi(t) \end{aligned} \quad (5-23)$$

Il est d'usage de représenter la décomposition par paquets d'ondelettes d'un signal en moyen d'un arbre binaire composé de nœuds. En pratique, pour un signal F.I.D discrétisé en N échantillons, nous pourrions considérer dans l'arbre binaire l'ensemble de toutes les combinaisons qui donnent un signal de longueur N , calculer la transformée en paquets d'ondelettes inverse, et ainsi déterminer la combinaison qui nous donne le meilleur résultat. Malheureusement, le nombre de combinaisons envisageables est souvent astronomique dès que la longueur du signal dépasse quelques échantillons. Par conséquent, la sélection des nœuds doit obéir à un critère de maximisation d'entropie. Pour illustrer l'effet de cette nouvelle technique nous avons pris un FID noyé dans un bruit gaussien. La figure 5-23 a montre le signal M_T sous sa forme temporelle, tandis que la figure 5-23 b montre l'action de débruitage par TPO, comme l'information utile est épargnée, nous constatons une amélioration du SNR. La figure 5-23 c représente l'erreur de prédiction entre le signal FID réel et le signal FID débruité. L'aspect de celle-ci confirme ce que nous avons dit précédemment.

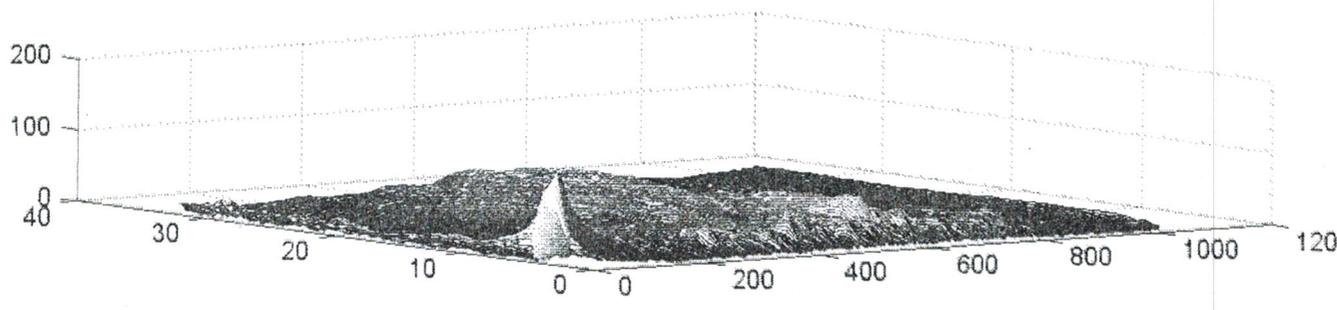
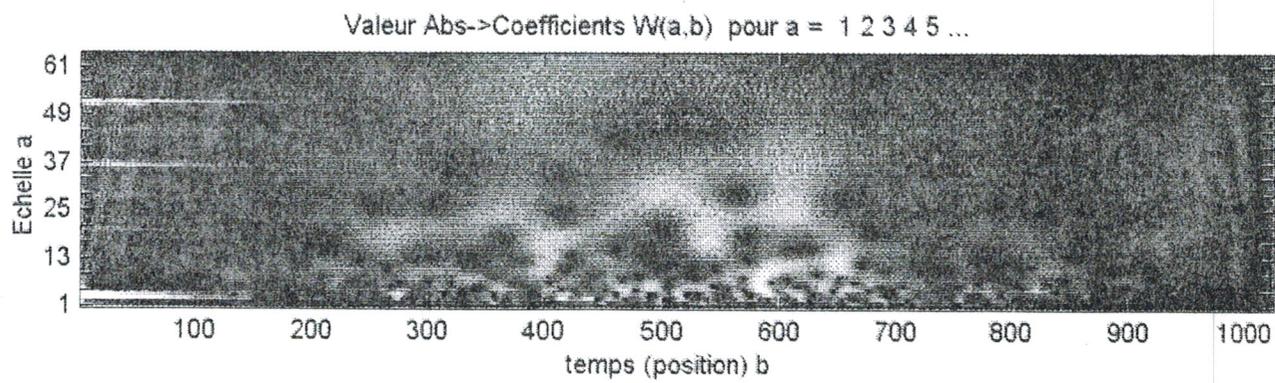
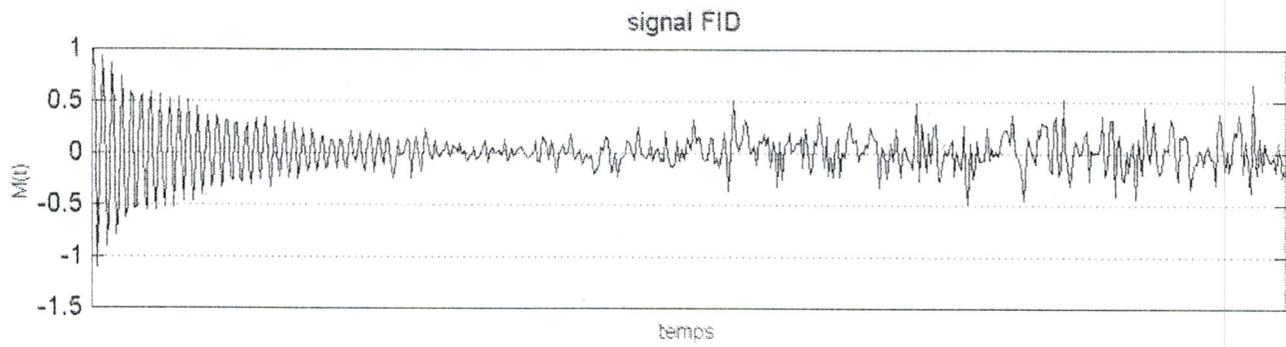


Figure 5.18 a Analyse d'un signal FID par la TOC en présence d'un bruit blanc de niveau fort

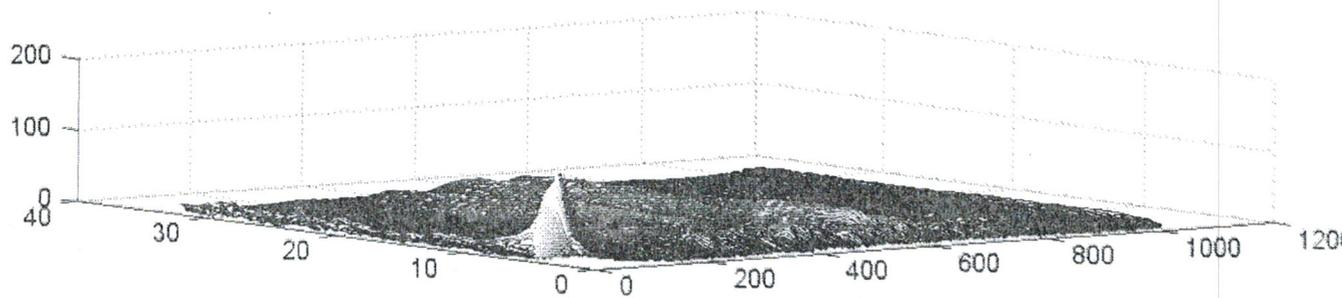
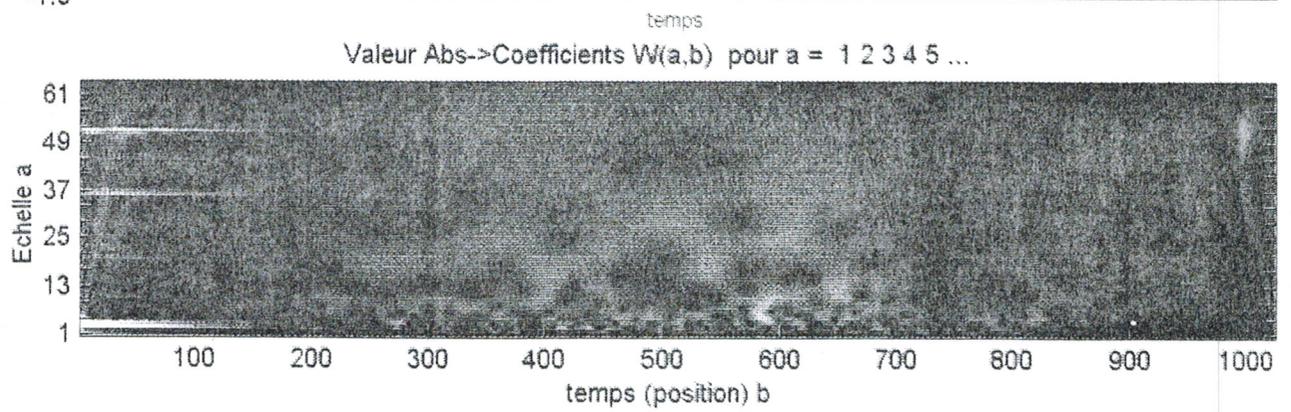
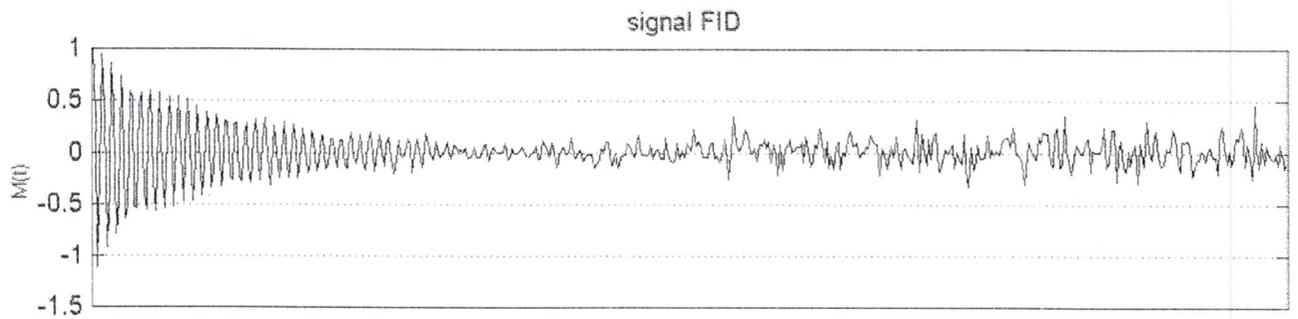


Figure 5.18 b Analyse d'un signal FID par la TOC en présence d'un bruit blanc de niveau moyen

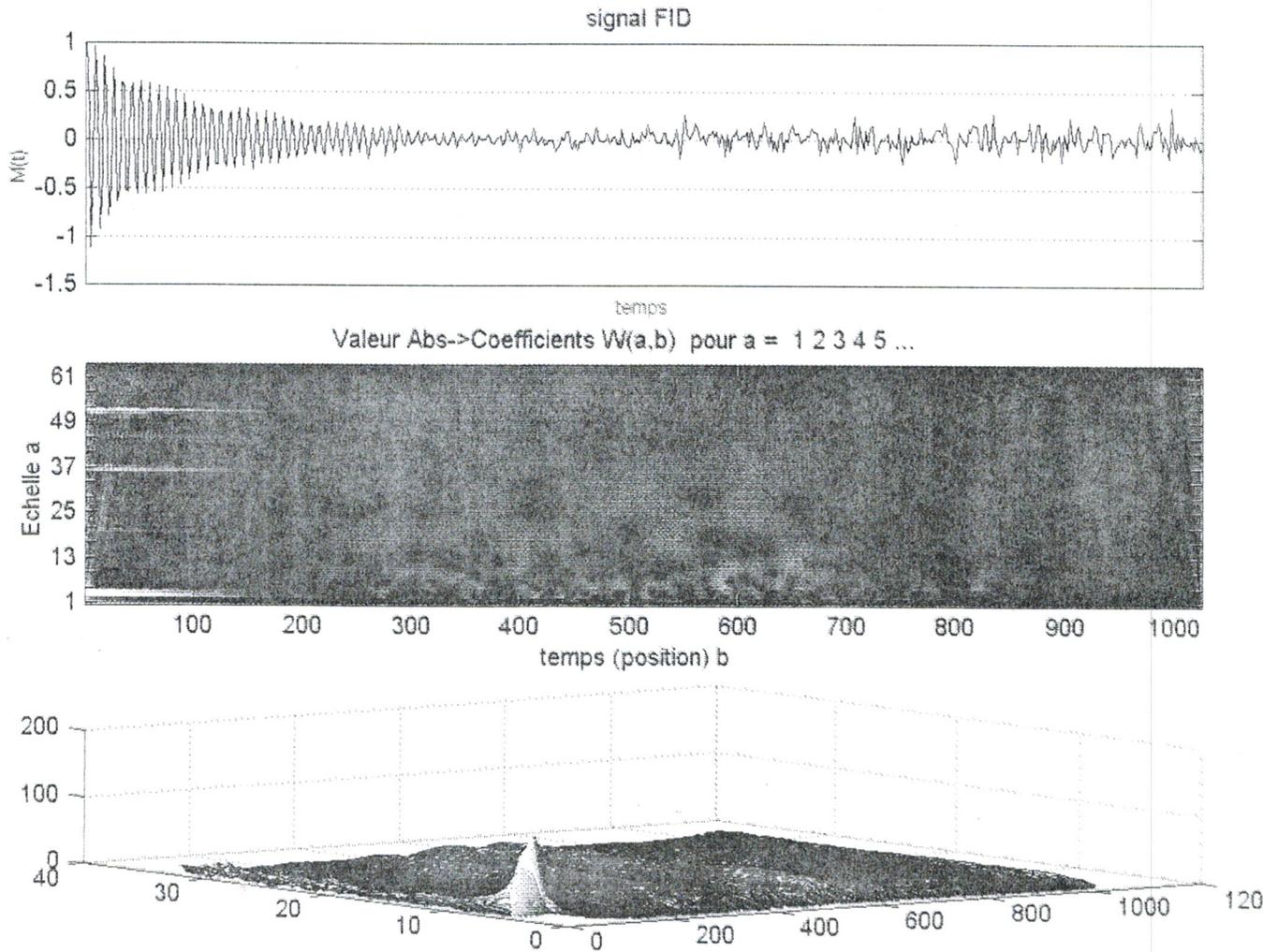


Figure 5.18 c Analyse d'un signal FID par la TOC en présence d'un bruit blanc de niveau faible

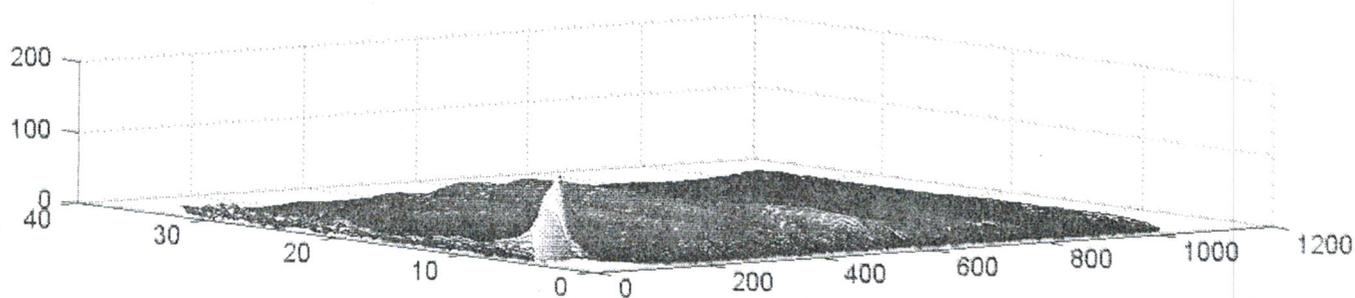
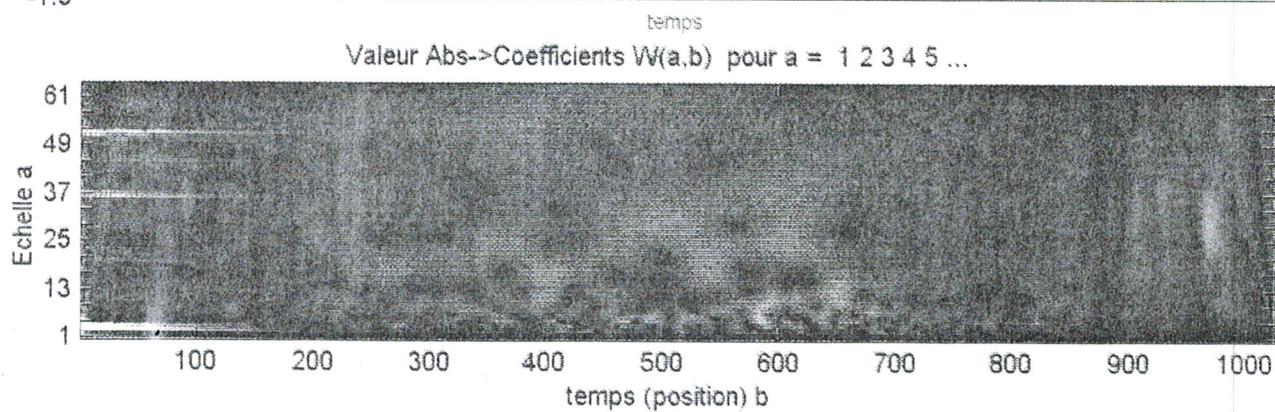
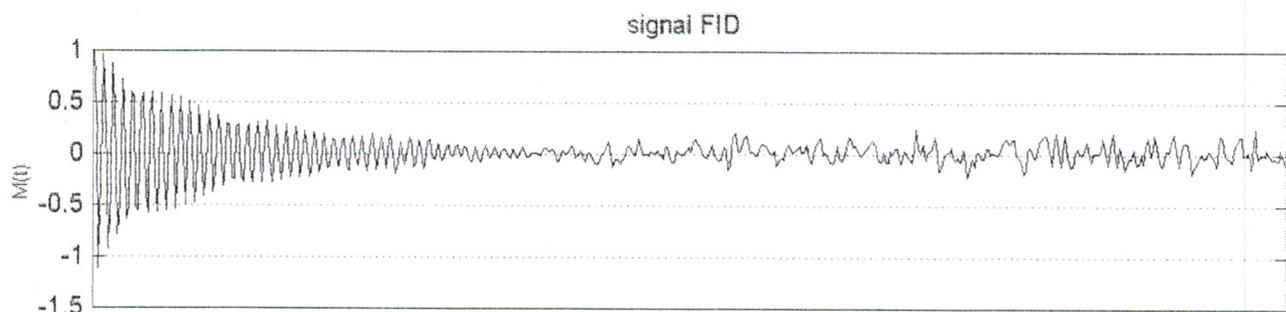


Figure 5.19 a Analyse d'un signal FID par la TOC en présence d'un bruit coloré de niveau fort

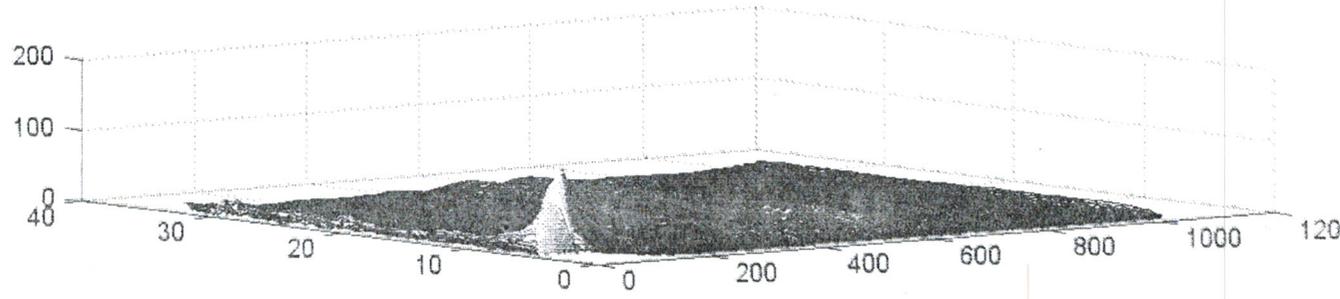
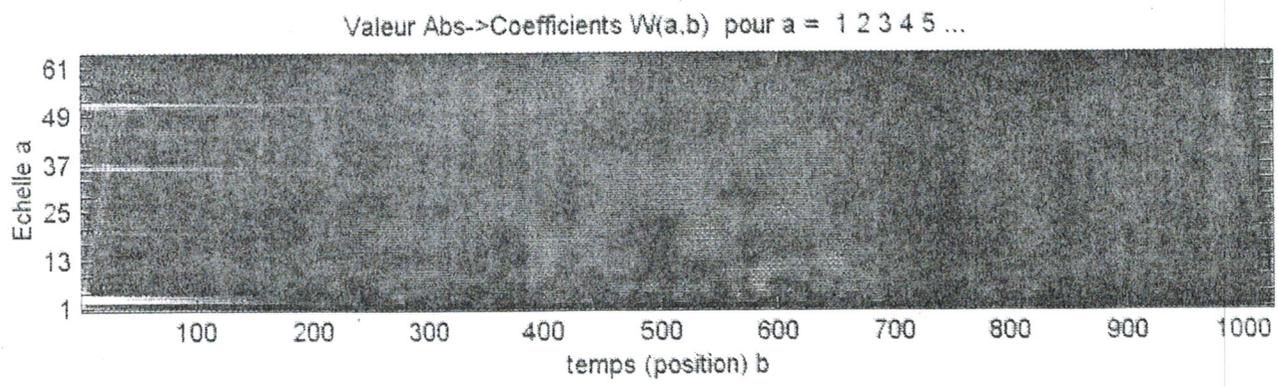
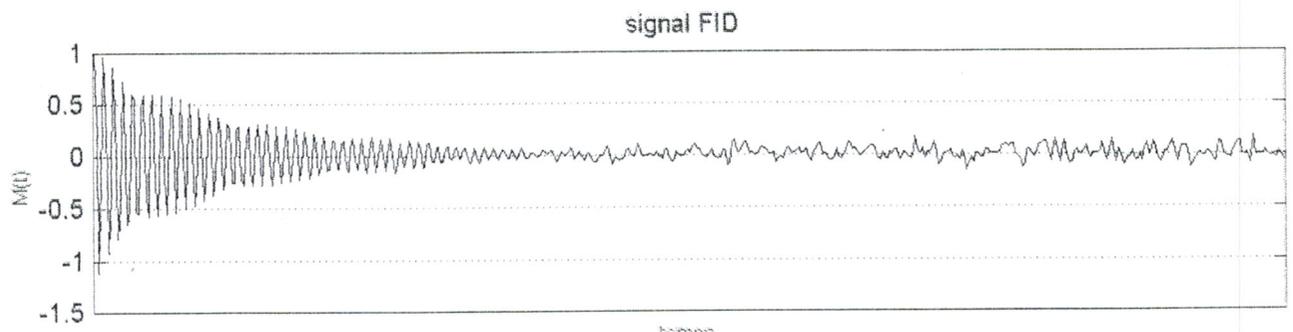


Figure 5.19 b Analyse d'un signal FID par la TOC en présence d'un bruit coloré de niveau moyen

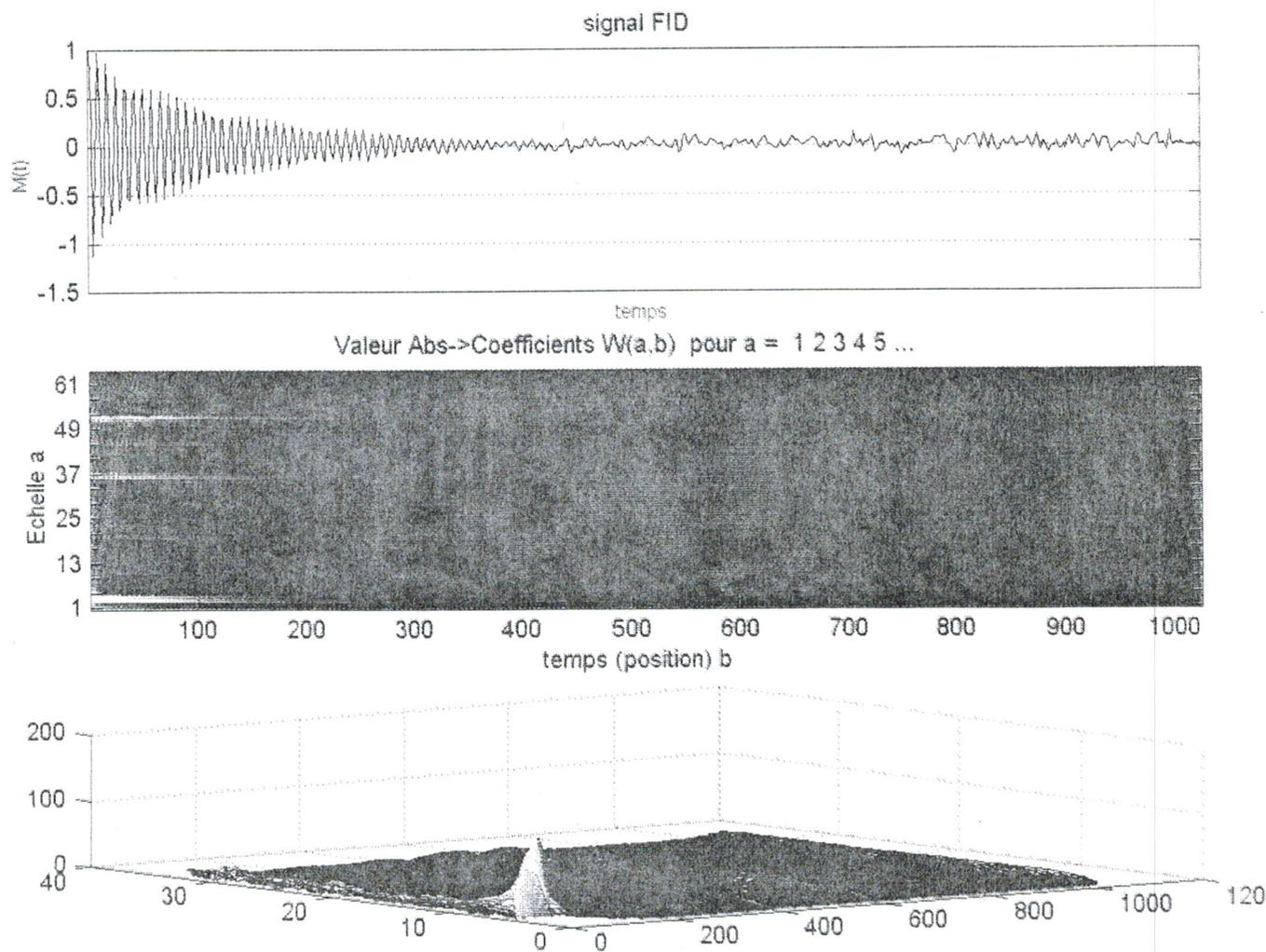


Figure 5.19 c Analyse d'un signal FID par la TOC en présence d'un bruit coloré de niveau faible

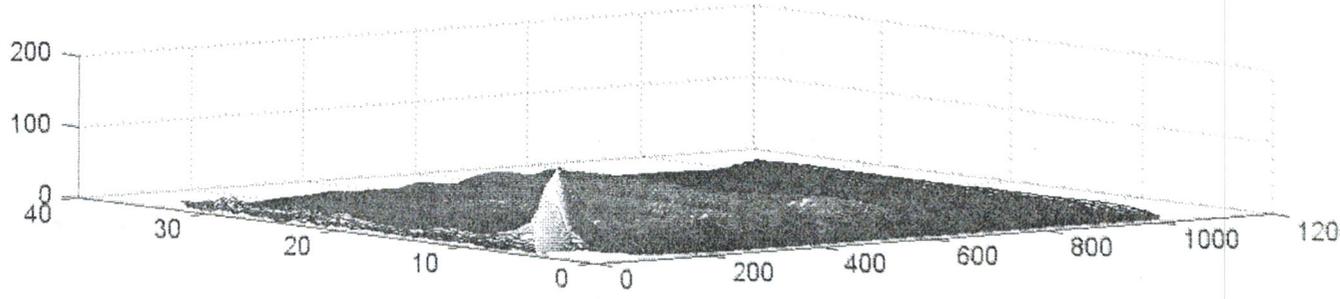
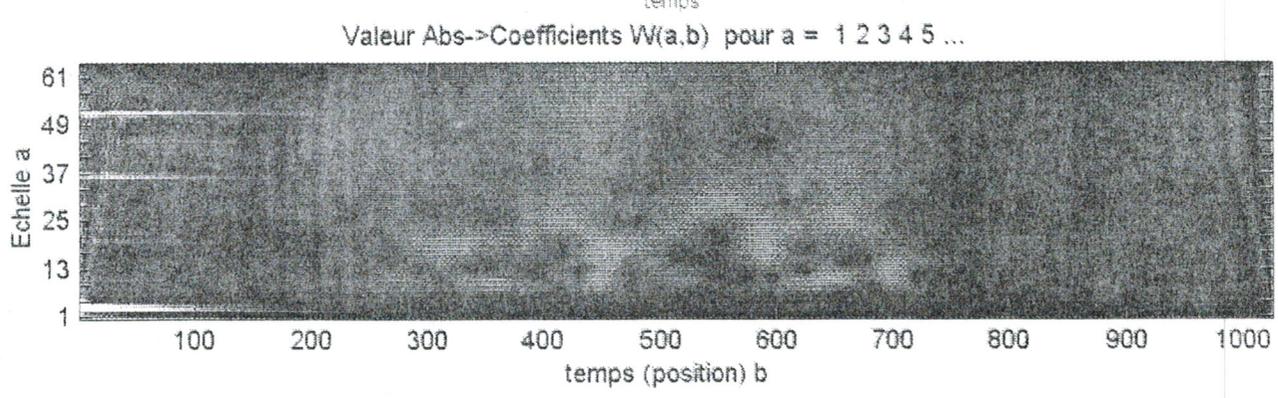
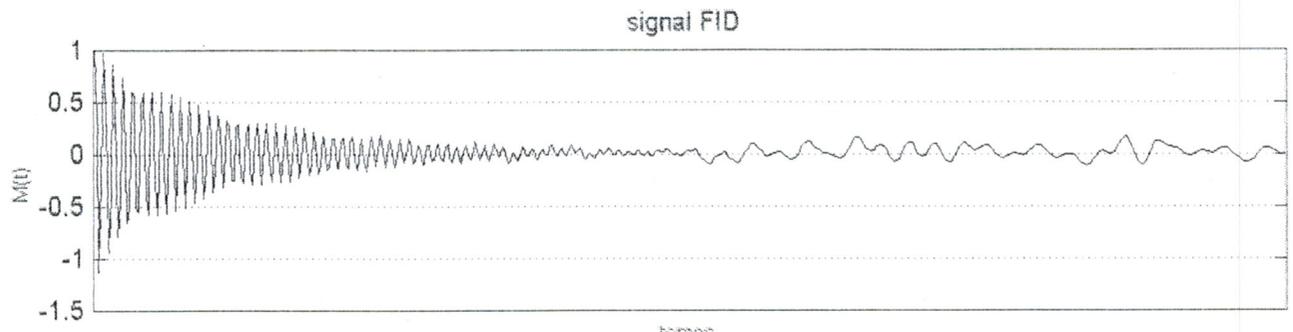


Figure 5.20 a Analyse d'un signal FID par la TOC en présence d'un bruit rose de niveau fort

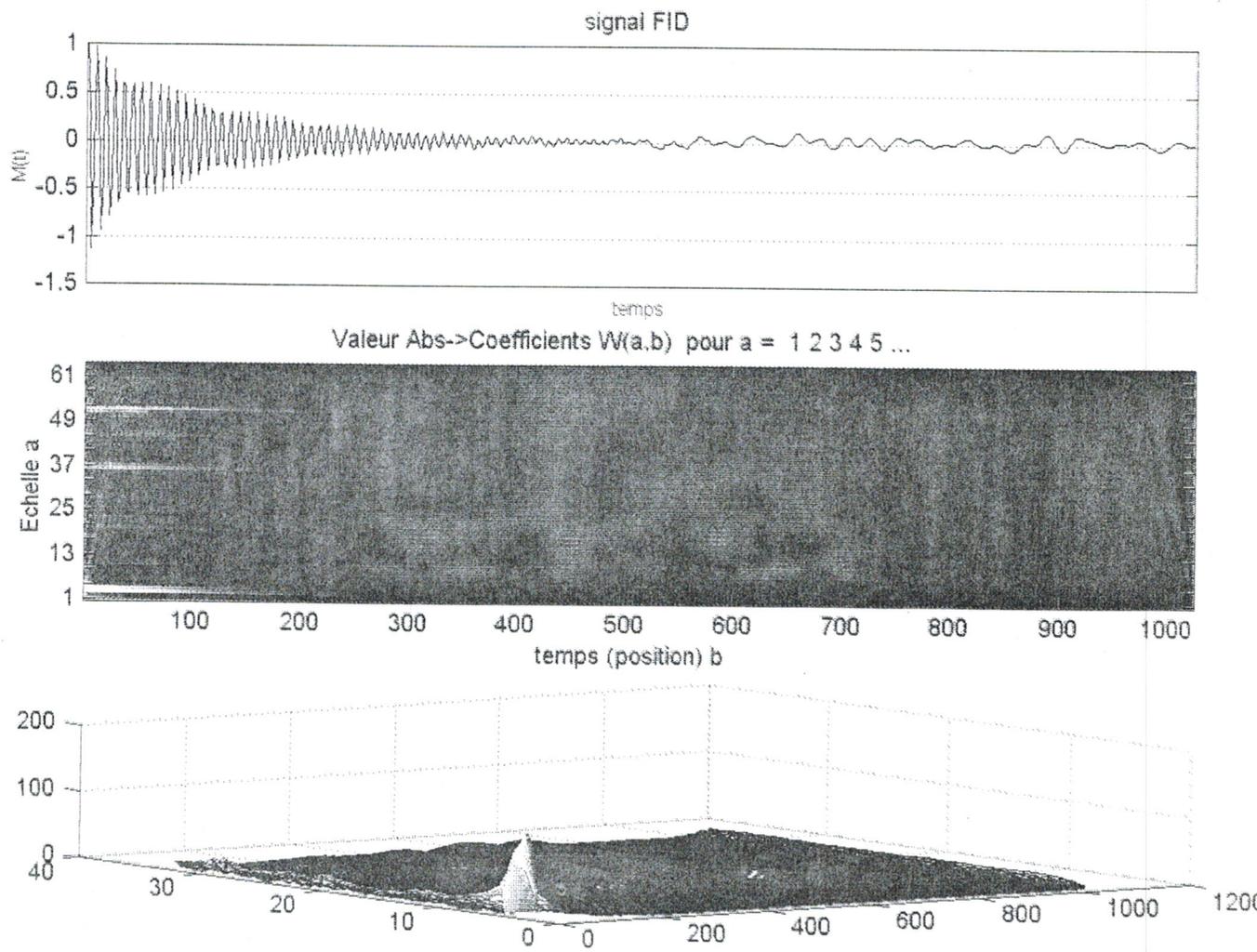


Figure 5.20 b Analyse d'un signal FID par la TOC en présence d'un bruit rose de niveau moyen

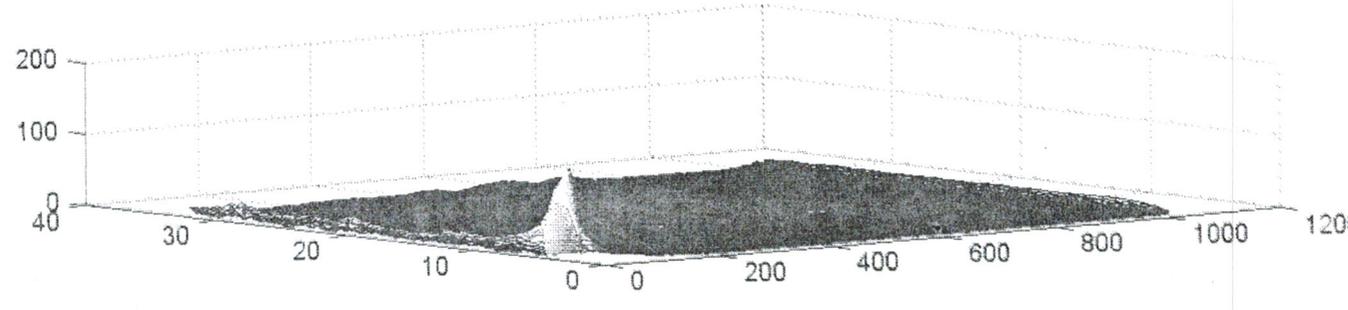
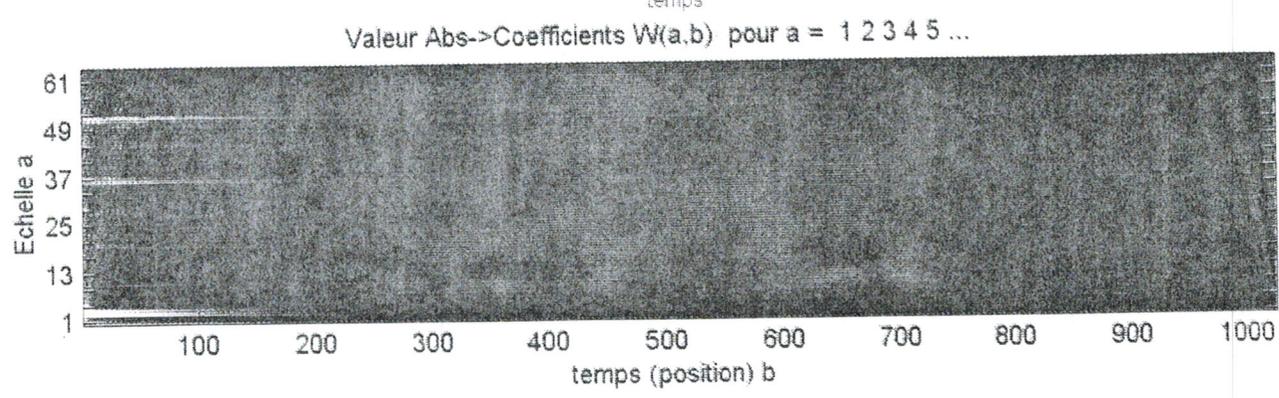
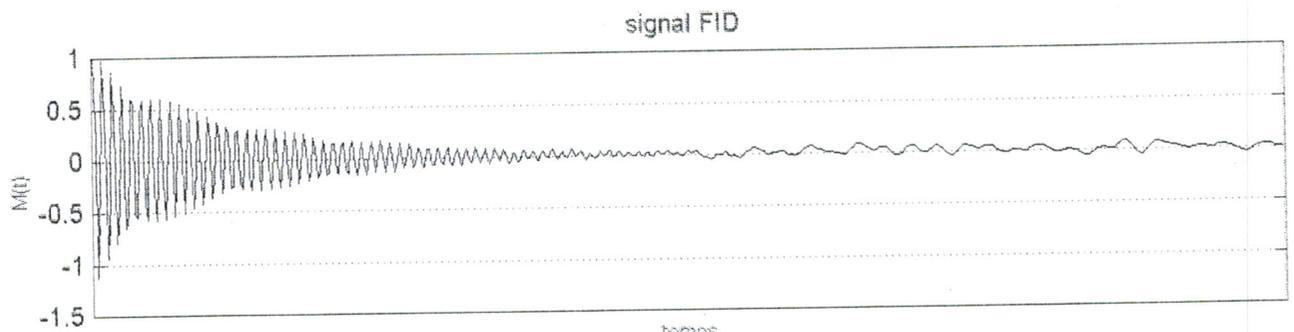


Figure 5.20 c Analyse d'un signal FID par la TOC en présence d'un bruit rose de niveau faible

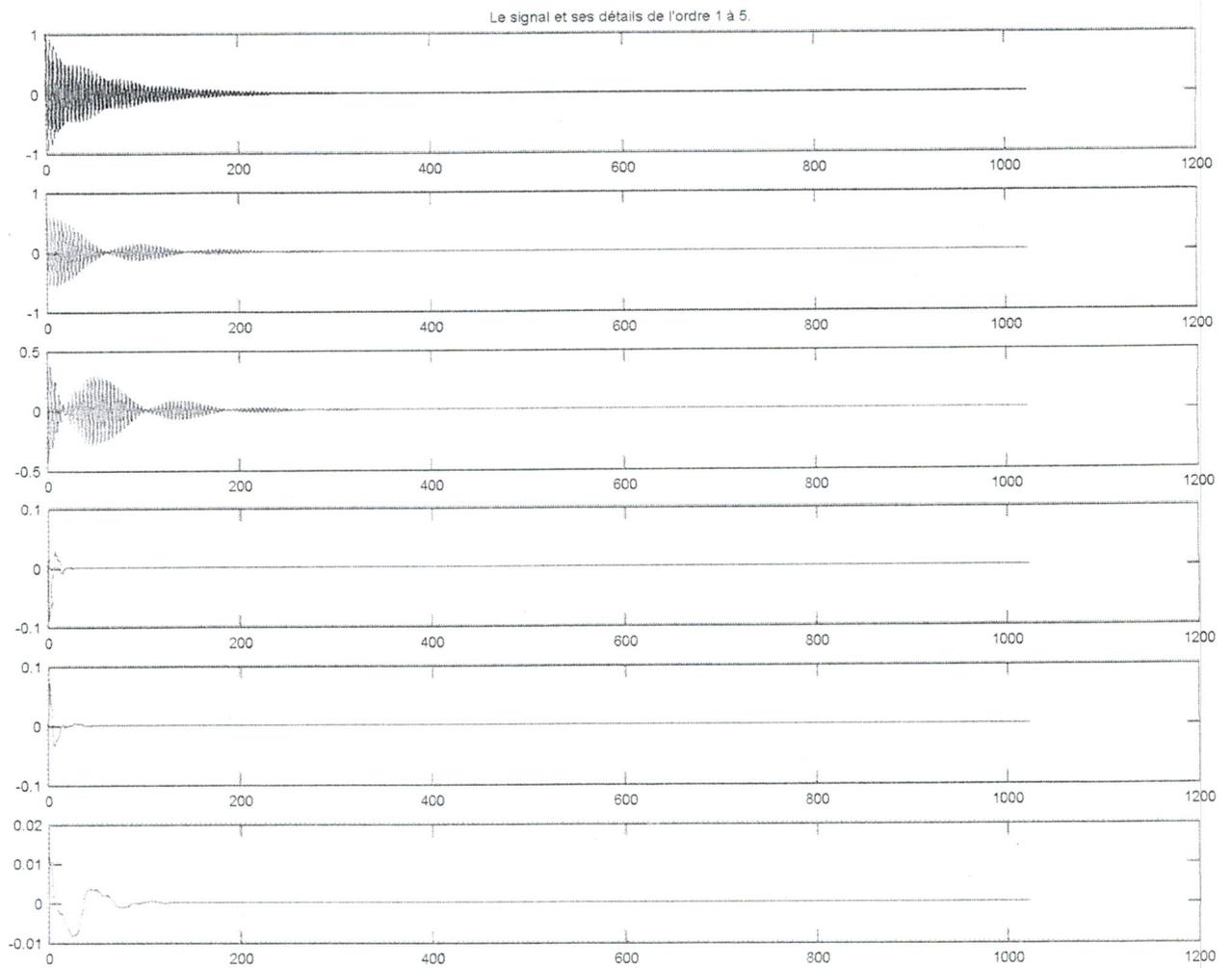


Figure 5.21 Analyse multirésolution d'un signal FID

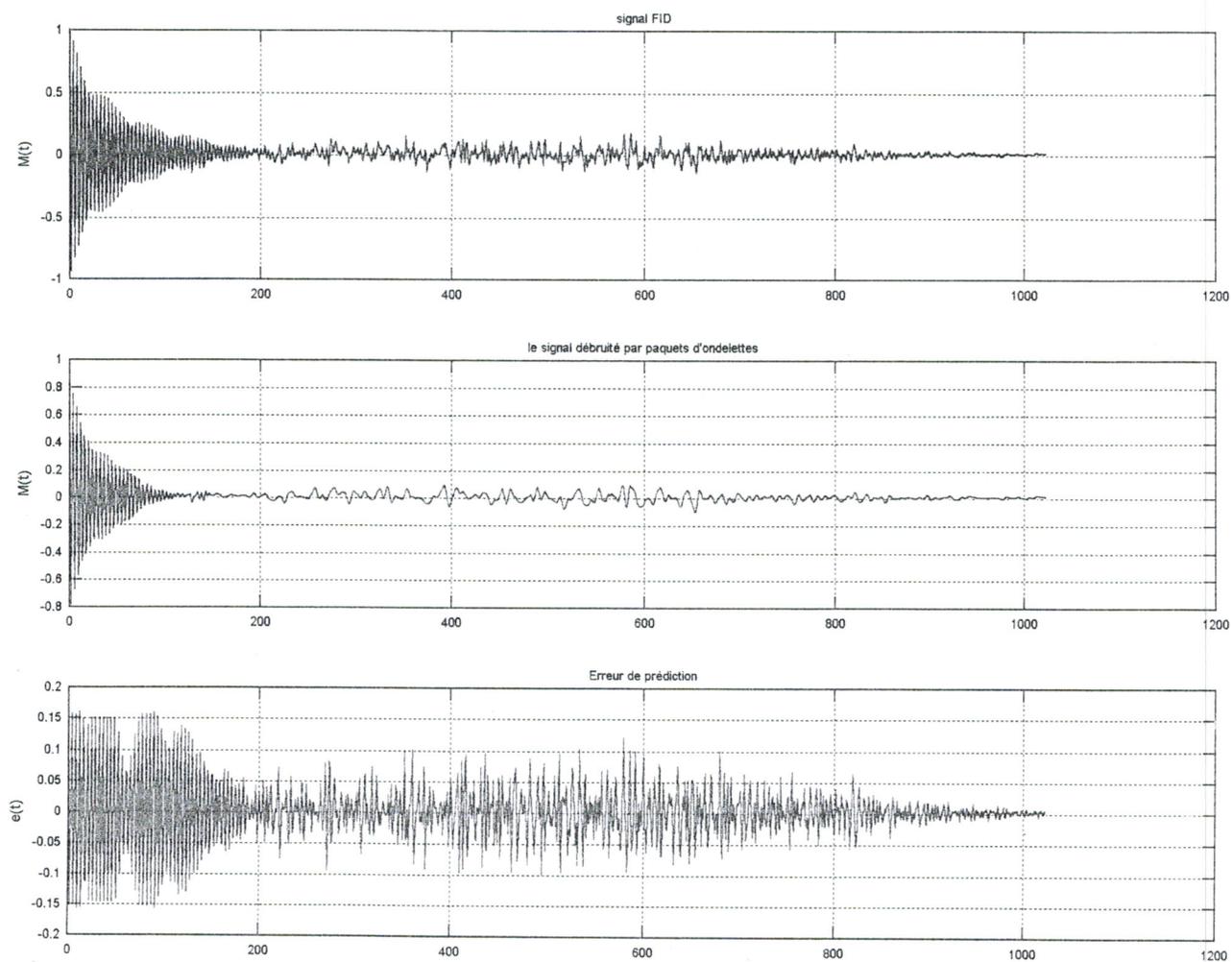
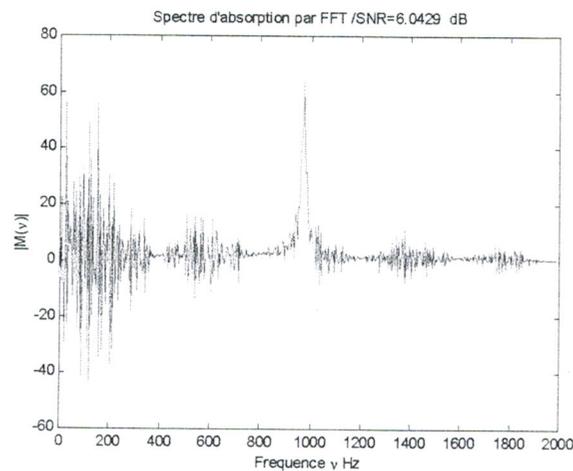


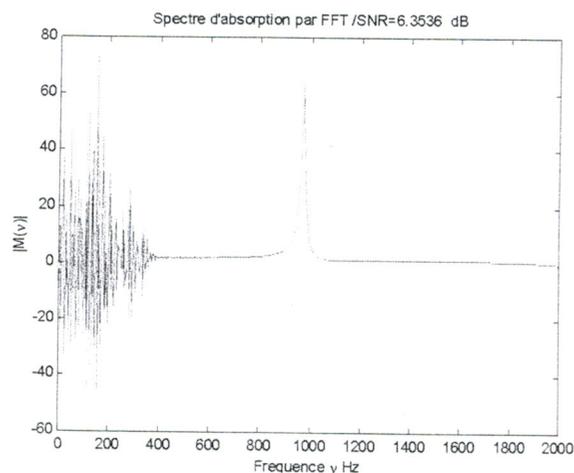
Figure 5.22 Débruitage d'un signal FID par la transformée en paquets d'ondelettes pour un bruit blanc de niveau faible

Conclusion

L'objectif de cette thèse était de faire une analyse du FID par trois techniques: une analyse de Fourier ou FFT, une analyse paramétrique par prédiction linéaire et enfin une analyse par ondelettes. Plus exactement nous espérons tracer des spectres d'absorption par le biais de chaque technique et de mettre en évidence les avantages et les inconvénients de chacune des trois méthodes. Nous avons fait une multitude de simulations en considérant plusieurs types de bruit et en faisant varier l'intensité du bruit par rapport à la partie utile du FID. Pour faire ce travail, nous avons écrit plusieurs routines en MATLAB et utilisé certaines routines existantes. Nous résumons les résultats obtenus en sélectionnant certains spectres tracés pour différentes hypothèses. Les figures S1 et S2 représentent des spectres d'absorption obtenus par FFT à 1024 points l'un pour un bruit coloré de SNR=6,0249 dB et l'autre pour un bruit rose de SNR=6,3536 dB.

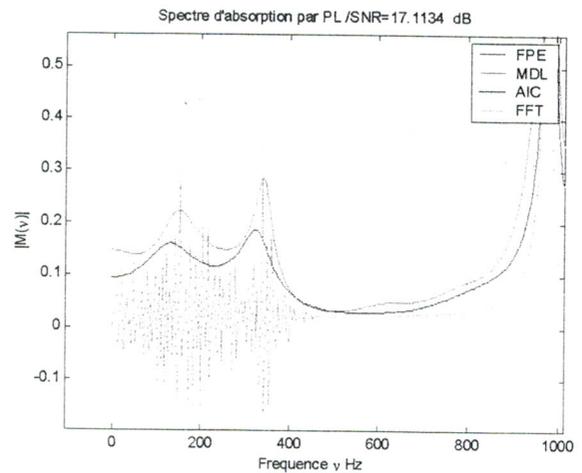
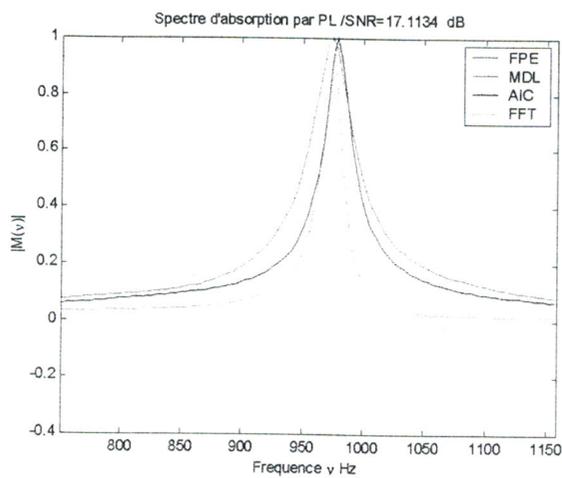


Courbe S1

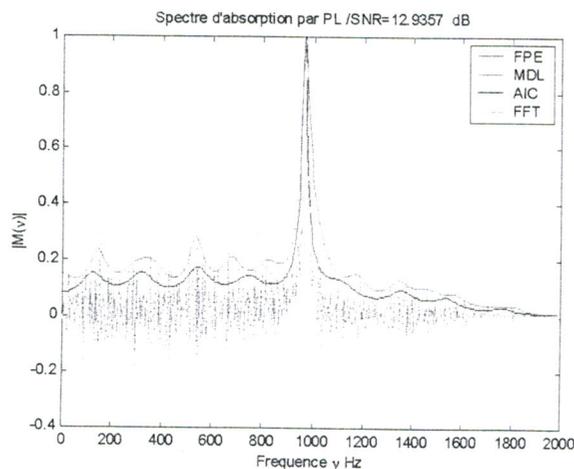


Courbe S2

Les figures S3et S4 représentent des spectres d'absorption obtenu par prédiction linéaire d'ordre 30 environ pour un bruit coloré et rose.



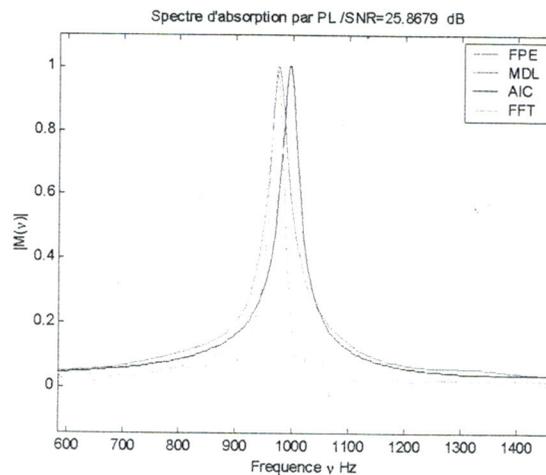
Courbe S3



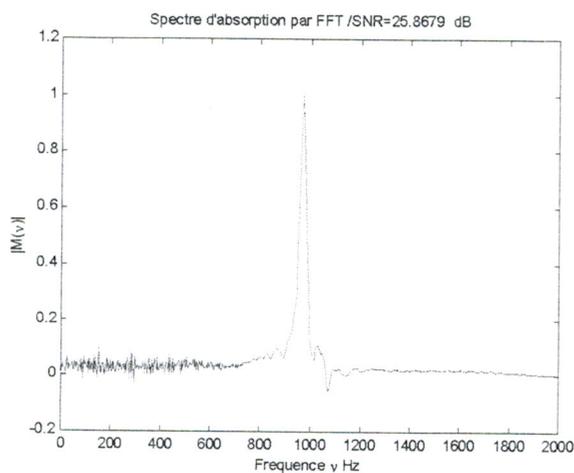
Courbe S4

Pour examiner plus attentivement les spectres, il fallait faire un zoom pour mieux apprécier l'influence du bruit sur la ligne de base principale du spectre. La figure S5 représente le spectre d'absorption obtenu par l'application combinée de la transformée en ondelettes et la FFT. Pour un bruit coloré, tandis que la figure S6 représente le spectre obtenu par la technique des ondelettes associée à la prédiction linéaire pour le même type de bruit.

Enfin le même travail a été fait dans le cadre d'un FID noyé dans du bruit rose en considérant la combinaison ondelettes-FFT (Courbe S7) et la combinaison ondelette prédiction linéaire (Courbe S8).



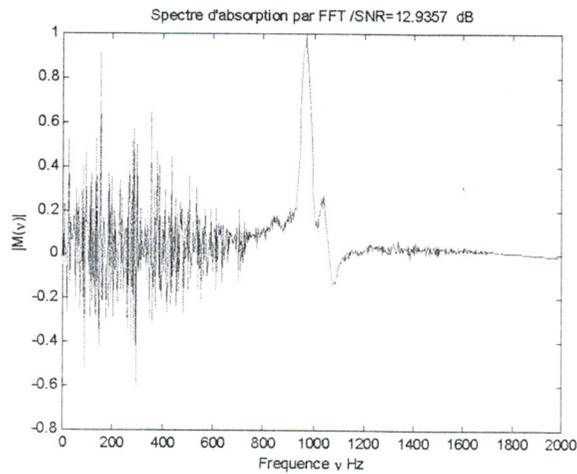
Courbe S5



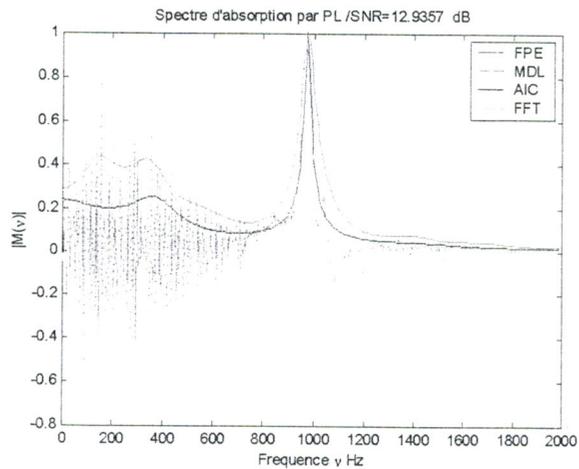
Courbe S6

Il ressort de l'examen de tous les spectres que les techniques par ondelettes jouent un rôle important dans le débruitage du FID. Elle reste une technique peu pratique pour la détermination du temps de relaxation T_2 .

Malgré les problèmes rencontrés par la FFT, elle est une technique indispensable à l'heure actuelle pour la caractérisation du FID. Puisqu'elle doit être associée aux ondelettes et à la prédiction. Enfin les résultats obtenus par la prédiction linéaire combinés aux ondelettes sont très intéressants dans la mesure où un filtrage supplémentaire est appliqué. En effet la méthode se comporte comme un filtre passe-bas rejetant les composantes indésirables du spectre.



Courbe S7

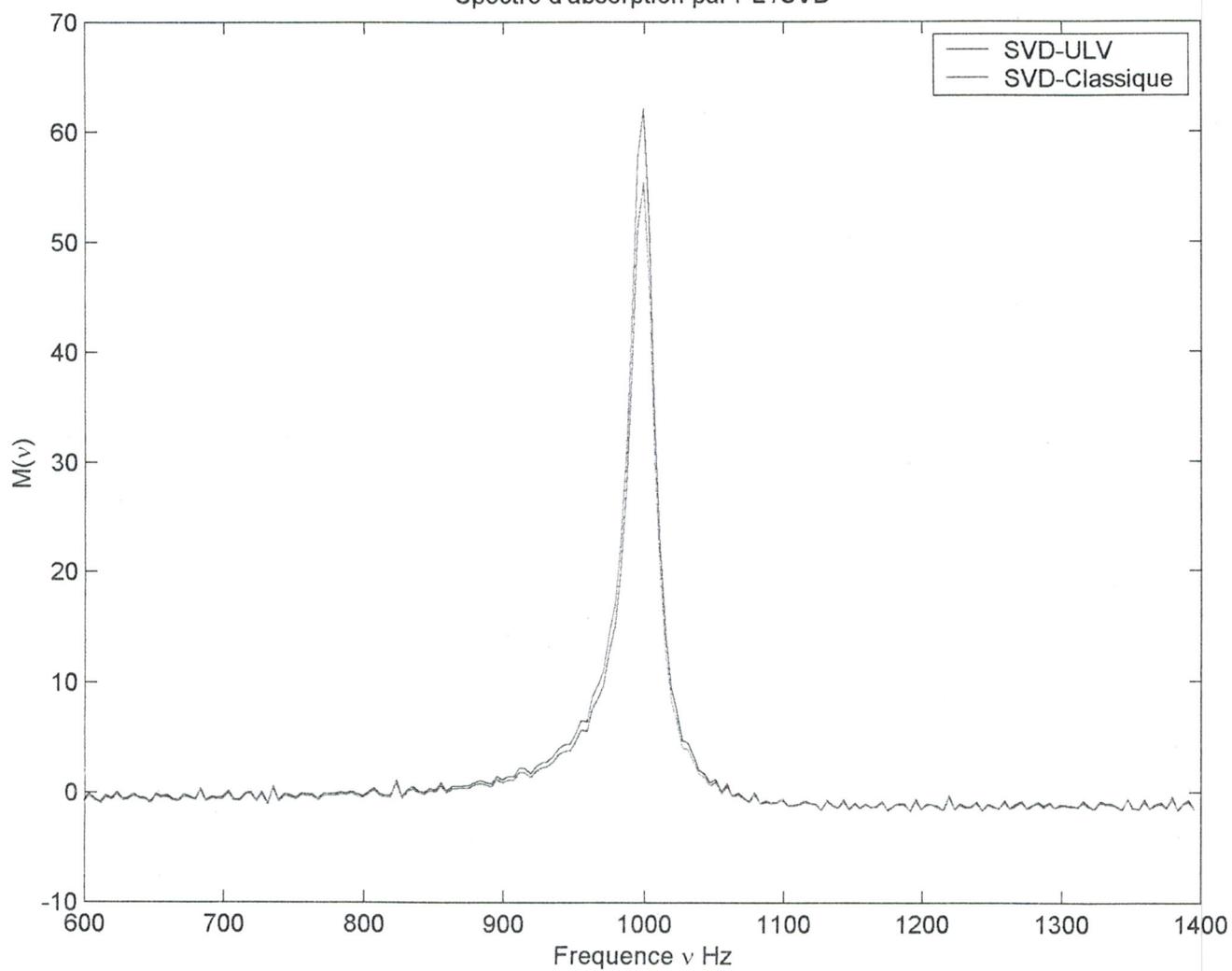


Courbe S8

Un autre résultat très intéressant à noter aussi est l'application de la SVD à la prédiction linéaire.

Dans ce cas, si nous combinons, la technique des ondelettes, la prédiction linéaire, la SVD et FFT, nous obtenons des spectres de très grandes qualité (Courbe S9) avec une ligne de base presque parfaite. Enfin, il est intéressant de tester la technique proposée dans le cas réel pour mieux apprécier son impact sur la qualité des spectres. Il faut également prévoir une étude approfondie en considérant le coût des calculs entrepris dans les différentes méthodes. Un problème important est d'établir ces méthodes dans le cadre de la spectroscopie multi-irradiation.

Spectre d'absorption par PL /SVD



Courbe S9

Bibliographie

- [1] F. BLOCH, "Nuclear induction", Physical Review, Vol. 70, pp. 460-474, 1946.
- [2] E. M. Purcell, H. C. Torrey, and R. V. Pound, "Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid ", Physical Review, pp. 69-37, 1946.
- [3] A. Abragam, "The principles of Nuclear Magnetism", Oxford University Press, 1978
- [4] R. K. Harris, "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy ", A Physicochemical View, Longman Scientific & Technical ,1986
- [5] M E. Smith, J H. Strange, "NMR techniques in materials physics", Meas. Sci. Technol., Vol. 7, pp. 449-475,1996.
- [6] P. Slichter, " Principles of Magnetic Resonance ". Springer, New York, 3rd édition, 1996.
- [7] P. T. Callaghan, "Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy ", Clarendon Press, Oxford, 2nd edition, 1995.
- [8] N. M. Sergeev, "NMR Basic Principles and Progress ", Vol. 22, Springer, Berlin, 1990.
- [9] C. J. Jameson, "The Encyclopedia of NMR", pp. 2638–2655, Wiley,New York , 1996.
- [10] M. Khelif, F. Derraz, "Influence des inhomogénéités du champ B_0 le F.I.D en R.M.N pulsée", , Annaba,2000
- [11] R. R. Ernst, Bodenhausen, Wokaun, "Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions" Oxford, 1987.
- [12] D. Shaw, "Fourier Transform NMR Spectroscopy", Elsevier Scientific Publishing Co., NewYork, 1976
- [13] H. Gunther, "La spectroscopie de R.M.N Principe de base, Concepts et applications de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton et carbon 13 en chimie ",Masson,Paris,1993
- [14] J.W. Cooley, P.A.W . Lewis , P.D. Welch, "The fast Fourier transform and its application", I.B.M. Research report, February 1967.

- [15] F.R. Verdun , A.G Marshall, "Transformée de Fourier ,application en RMN et IRM ", Masson ,Paris 1995
- [16] H.J. Nussbaumer, "Fast Fourier Transform and Convolution Algorithms",New York:Springer-Verlag, 1982.
- [17] D.F. Elliott, K.R. Rao, " Fast Transforms: Algorithms, Analyses, Applications ",New York: Academic Press, 1982.
- [18] E.O. Brigham,"The Fast Fourier Transform", Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1974
- [19] P. Bloomfield,"Fourier Analysis of Time Series – An Introduction", New York: Wiley, 1976.
- [20] M. Khelif, F. Derraz, "Détermination du spectre erreur sur le signal d'absorption en RMN impulsionnelle par transformée de fourier", 1^{er} National Workshop, Sidi-BelAbes.1998
- [21] C. Guinet , "Introduction à l'IRM de la théorie à la pratique", Edition Masson, Paris,1992
- [22] Evans, "Biomolecular NMR Spectroscopy", Oxford University Press, 1995.
- [23] Y. Ho Ha, J.A. Pearce, "A New window and comparison to standard windows", Trans IEEE ASSP, Vol. 37, No 2, pp. 298-300, February 1989.
- [24] D. Canet, "La RMN concept et méthodes.", Interditions,1991
- [25] M. Khelif, "Simulation numérique des résonateurs radiofréquences et applications en RMN à des études de très hautes température.", Thèse de doctorat de l'université de Paris VI, 1991
- [26] P.G. Lemarié, "Les Ondelettes en 1989", Lecture Notes in Mathematics, No 1438, Springer-Verlag Publisher.
- [27] I. DAUBECHIES , Ten Lectures on Wavelets, no. 61 in CBMS-NSF Series in Applied Mathematics, SIAM, Philadelphia, 1992.
- [28] D. Sauzade,"High resolution nucleaire magnetic resonance spectroscopy in high magntic fields, Adv Electron, physic,1993
- [29] P.Konzbul, K. Sveda," Shim coils for NMR and MRI selonoid magnets,JMR. pp.1116-1123, 1995
- [30] <http://www.Bruker.com>
- [31] N. Polotis. Dimitris., "ARMA Models, Prewhitening, and Minimum Cross Entropy,IEEE Trans. Signal. Process, vol41,n°02,February,1993

- [32] B. Picinbono et M. Barret, "une nouvelle présentation de la méthode du maximum d'entropie." *Traitement de signal* Vol 7,N° 2,1990
- [33] H. Gesmar, J.J. Led, and F. Abildgaard. "Improved methods for quantitative spectral analysis of NMR data". *Prog. in NMR Spectrosc.*, Vol. 22, pp. 255-288, 1990.
- [34] P.F. Combes, J. Graffeuil, J.F. Sautereau, "Composant, dispositif et circuit actif en micro-ondes", Dunod ,1985.
- [35] D. L . Donoho,& I. M. Johnstone, ". Ideal de-noising in an orthonormal basis chosen from a library of bases. *CRAS Paris*, t. 319, Ser I, 1317-1322.,1994
- [36] J.W. Emsley, J. Feeney and L.H. Sutcliff, "High-resolution Nucleaire magnetic resonance spectroscopy, vol. 1, Pergamon Press, Oxoford, 1965
- [37] M. Houas,(TDE), ULP,1999
- [38] B. Jawreth and W.Sweldens,"An overview of wavelet bases multirésolution analysis, *SAIM* , Rev, vol 36,N° 3,pp 377-412,1999
- [39] G. Strange and T. Nguyen,"Wavelet and filter banks", Wellesley-cambridge, press Box,1995
- [40] B. Picinbono., " Siganax et systèmes linéaires", edition Masson,1995
- [41] <http://www.varian.com>
- [42] C. Grasquet et P. Witomski,"Analyse de Fourier et applications, filtrage, calcul numérique, ondelettes, edition masson,1990.
- [43] Y. Thomas, "Signaux et systèmes linéaires.", edition Masson,1995.
- [44] B. Picinbono, " Signaux Aléatoires", Tome 1, 2 et 3. Dunod, Paris. 93, 1994, 1995.
- [45] L.R Rabiner and R. W Scafer, "Digital processing of speech", Eglewood Cliffs,N.J., Prentice Hall,1975
- [46] M.H. Hayes. "Statistical Digital Signal Processing and Modeling",John Wiley & Sons, 1996.
- [47] C.K Chui, *An Introduction to Wavelets*, Academic Press, San Diego, 1992.
- [48] I. DAUBECHIES, *The Wavelet Transform, Time Frequency Localization and Signal Analysis*, *IEEE Trans. on Info Theory*. Vol. 36, No. 5, pp. 961 - 1005, Sept. 1990.
- [49] R.R. Coifman V. Wickerhauser,"Entropy based algorithms best basis selection", *IEEE Trans.Inform. Theory*, 38 (1992), pp.713-718.
- [50] L.C Dixon, G.P, Szego,"Toward global optimization", WJ,1975
- [51] Y. Meyer, *Wavelet : Algorithms and Applications*, SIAM, Philadelphia, 1993.
- [52] D. L. Donoho and I. M Johnstone,"Adapting to unknown smoothness by wavelet shrinkage.", *Pretint Department of Statistics, Stanford University*, 1992.

- [53] B. Delyon, "Ondelette orthogonales et biorthogonales", RR, N°1985 , 1993
- [54] B. Delyon, "Réalisation d'une bibliothèque c de fonction ondelettes", PI , N°864
- [55] A. Grossmann, R Kronland Martinet, and J. Morlet, Reading and Understanding Continuous Wavelet Transforms , in [WAV 89], pp. 2 - 20, 1989.
- [56] Meyer, Y. Wavelets: algorithms and applications. Philadelphia: SIAM. 1993.
- [57] C.K Chui, An Introduction to Wavelets, Academic Press, San Diego, 1992.
- [58] I. DAUBECHIES, Orthogonomal Bases of Compactly Supported Wavelets , Comm. in Pure.
- [59] J. Makhoul, " Linear prediction: A Tutorial Review", IEEE, vol. 63, pp. 561-580, April. 1975.
- [60] H. Chen." Subspace-based parameter estimation of exponentially damped sinusoids with application to nuclear magnetic resonance spectroscopy data". PhD thesis, Dept. of Electr. Eng., Katholieke Universiteit Leuven, May 1996.
- [61] L. Vanhamme, R.D. Fierro, S. Van Huffel, and R. de Beer. Fast removal of residual water in proton spectra. JMR., vol 132, pp. 197-203, 1998.
- [62] R. Kumaresan and D.W. Tufts, "Estimating the parameters of exponentially damped sinusoids and pole-zero modeling in noise", IEEE Trans. on Acoust., Speech, and Sign. Proc., Vol. ASSP-30, No. 6, December 1982, pp. 833-840.
- [63] P. Koehl, "Linear prediction spectral analysis of NMR data". Prog. in NMR Spectrosc., vol. 34, pp. 257-299, 1999.
- [64] L. Vanhamme, A. van den Boogaart, and S. Van Huffel."Improved method for accurate and efficient quantification of MRS data with use of prior knowledge". JMR., vol 129, pp. 35-43, 1997.
- [65] S. Van Huffel, H. Chen, C. Decannière and P. Van Hecke, "Algorithm for Time-Domain NMR Data Fitting Based on Total Least Squares", JMR A 110,280,1994
- [66] S. Van Huffel, H. Park, and J. B. Rosen. Formulation and solution of structured total least norm problems for parameter estimation. IEEE Trans. Signal Processing, Vol 44, N° 10, pp.2464-2474, 1996.
- [67] R.D. Fierro and P.C. Hansen."Low-rank revealing UTV decompositions". Numerical Algorithms, vol. 15, pp. 37-55, 1997.
- [68] H. Chen, S. Van Huffel, C. Decanniere, and P. Van Hecke. "A signal enhancement algorithm for time-domain data MR quantification". JMR, Series A, 109, pp. 46-55, 1994.

- [69] R. Kumaresan and D.W. Tufts, "Estimating the parameters of exponentially damped sinusoids and pole-zero modeling in noise", IEEE Trans. on Acoust., Speech, and Sign. Proc., Vol. ASSP-30, No. 6, pp. 833-840, December 1982
- [70] R. Kumaresan, C.S. Ramalingam, and D. van Ormondt. "Estimating the parameters of NMR signals by transforming to the frequency domain". JMR., vol. 89, pp. 562-567, 1990.
- [71] H. Chen, S. Van Huffel, and J. Vandewalle. "Improved methods for exponential parameter estimation in the presence of known poles and noise.", IEEE Trans. Signal Process., vol. 45, N° 5, pp. 1390-1393, 1997.
- [72] A. Diop, A. Briguet, and D. Graveron-Demilly. "Automatic in vivo NMR data processing based on an enhancement procedure and linear prediction method.", Magn. Reson. Med., vol 27, pp.318-328, 1992.
- [73] A. Mohammad-Djafari, "Entropie en traitement du signal," Traitement du Signal, Num. Spécial vol. 15, No. 6, pp. 545-551, 1998.
- [74] H. Chen, S. Van Huffel, D. Van Ormondt, R. De Beer, "Parameter Estimation with Prior Knowledge of Known Signal Poles for the Quantification of NMR Spectroscopy Data in the Time Domain", Journal of Magnetic Resonance, Series A 119, pp. 225-234, 1996.
- [75] M. Vetterli, C. Herley, "Wavelet and filter banks.", IEEE trans on SP, vol SP-40, 1992