



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Université de Nancy I

U.F.R. : Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés

G.F.D. : Chimie et physico-chimie moléculaire et théorique.

THESE DE L'UNIVERSITE DE NANCY I

soutenue le 15 décembre 1993 à la Faculté des Sciences
de l'université de NANCY I pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université de NANCY I

en Chimie Informatique et Théorique

**Traitement du signal de précession libre par prédiction linéaire
et
Spectroscopie par gradients de champ radiofréquence en RMN**

par

Pierre MUTZENHARDT

JURY:

- Président:** J.L. Rivail, Professeur à l'Université de Nancy I
- Rapporteurs:** D. van Ormondt, Professeur à l'Université de Delft (Pays-Bas)
J. Courtieu, Professeur à l'Université d'Orsay (Paris IX).
- Examineurs:** P. Lancelin, Rhône-Poulenc Industrialisation (CID)
J.J. Delpuech, Professeur à l'Université de Nancy I
J. Brondeau, Professeur à l'Université de Nancy I
D. Canet, Professeur à l'Université de Nancy I

RÉSUMÉ

Le travail décrit dans ce manuscrit a trait au traitement du signal en RMN et aux expériences de spectroscopie de corrélation par gradients de champ radiofréquence. Le premier chapitre présente l'ensemble des méthodes de traitements du signal utilisées actuellement en RMN et propose une nouvelle méthode de traitement basée sur la prédiction linéaire des données. Le second chapitre décrit d'une manière détaillée l'algorithme de cette méthode et présente les résultats de son application à des signaux synthétiques. Le troisième chapitre est entièrement consacré à l'application de cette méthode à des problèmes concrets. Les exemples présentés se rapportent à différents domaines de la RMN: analyse quantitative de données 1D, détermination du temps de relaxation longitudinale, détermination précise de largeur de raie importante, quantification des expériences HOESY, élimination numérique du pic du solvant. Le dernier chapitre est consacrée à la spectroscopie de corrélation par gradients de champ radiofréquence. Cette technique nouvelle est comparée aux méthodes utilisant des gradients de champ statique. Un ensemble de séquence est proposée incluant des expériences utilisant un filtre de cohérence et une pré-élimination du pic du solvant. Chaque séquence est illustrée par des résultats expérimentaux. L'utilisation des gradients radiofréquences permet un gain en temps d'expérimentation appréciable par rapport aux expériences classiques tout en restant simple à mettre en oeuvre.

MOTS-CLEF:

Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), Traitement du Signal, Prédiction Linéaire, méthodes SVD (Singular Value Decomposition), Gradients de Champ Radiofréquence, Spectroscopie de Corrélation, Suppression du Solvant.

Université de Nancy I

U.F.R. : Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés

G.F.D. : Chimie et physico-chimie moléculaire et théorique.

THESE DE L'UNIVERSITE DE NANCY I

soutenue le 15 décembre 1993 à la Faculté des Sciences
de l'université de NANCY I pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université de NANCY I

en Chimie Informatique et Théorique

**Traitement du signal de précession libre par prédiction linéaire
et
Spectroscopie par gradients de champ radiofréquence en RMN**

par

Pierre MUTZENHARDT

JURY:

Président: J.L. Rivail, Professeur à l'Université de Nancy I

Rapporteurs: D. van Ormondt, Professeur à l'Université de Delft (Pays-Bas)
J. Courtieu, Professeur à l'Université d'Orsay (Paris IX).

Examineurs: P. Lancelin, Rhône-Poulenc Industrialisation (CID)
J.J. Delpuech, Professeur à l'Université de Nancy I
J. Brondeau, Professeur à l'Université de Nancy I
D. Canet, Professeur à l'Université de Nancy I

UNIVERSITE DE NANCY I

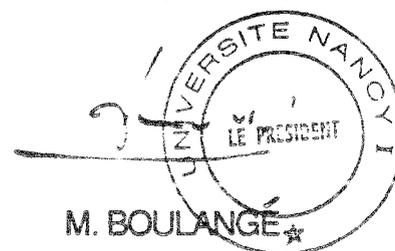
NOM DE L'ETUDIANT : Monsieur Pierre MUTZENHARDT

NATURE DE LA THESE : DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I
en CHIMIE INFORMATIQUE & THEORIQUE

VU, APPROUVE ET PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 06 DEC. 1993 - u° 194

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I



Avant-propos et Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de méthodologie RMN (U.A. CNRS 406 - LESOC) sous la direction de monsieur le professeur D. Canet. Je tiens à le remercier de m'avoir dirigé et de m'avoir permis de me réaliser dans ma fonction de jeune chercheur. Ces remerciements vont aussi au professeur J. Brondeau pour son soutien et son aide en toutes circonstances. Une thèse est le reflet du travail d'une personne mais également de toutes les personnes d'un laboratoire. Je remercie B. Diter, A. Retournard pour leur aide efficace. Mes remerciements vont également à P. Tekely, J.-C. Boubel, F. Humbert et E. Eppiger. Pour finir je remercie tous les "thésards" qui m'ont précédé K. Elbayed, D. Boudot, N. Mahieu et P. Maffei et, en leur souhaitant "bonne chance", je remercie les futurs docteurs : P. Palmas, E. Mischler, R. Raulet.

Je remercie monsieur le professeur J.L. Rivail pour le soutien et les conseils qu'il a pu me prodiguer ainsi que pour avoir accepté la présidence de ce jury.

Je remercie monsieur le professeur J.J. Delpuech et monsieur P. Lancelin d'avoir bien voulu faire partie du jury de cette thèse.

Enfin je suis très reconnaissant envers les deux rapporteurs, le professeur D. van Ormondt et le professeur J. Courtieu, pour l'honneur qu'il me font d'examiner et de juger ce travail.

Introduction

Le travail qui a été réalisé durant cette thèse comporte des aspects divers liés aux nombreuses activités du laboratoire de méthodologie RMN.

La première partie de ce travail a trait au traitement du signal en Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Depuis une dizaine d'années des méthodes de traitement élaborées viennent compléter, voire remplacer dans certaines conditions, la transformée de Fourier. Les objectifs de ces méthodes sont divers et nous nous sommes orientés vers l'un des plus difficile : l'analyse complète des signaux de précession libre. Le travail réalisé a abouti à l'élaboration d'une méthode (HD) dérivée d'une méthode d'analyse déjà existante (HSVD). Le premier chapitre replacera cette méthode dans un contexte théorique général et établira sa validité. Nous aborderons ensuite les aspects techniques qui sont relatifs à sa mise en oeuvre et à son intégration dans un logiciel plus général de traitement des données RMN. Le troisième chapitre présentera des applications concrètes et s'efforcera de montrer à la fois l'intérêt et les limitations de cette méthode en RMN.

Le laboratoire de méthodologie RMN développe depuis plusieurs années des expériences originales de RMN impliquant des gradients de champ radio-fréquence. Nous avons contribué à leurs développements de deux manières différentes. Tout d'abord d'un point de vue numérique en proposant une résolution des problèmes spécifiques rencontrés dans le traitement du signal des expériences de micro-imagerie, puis d'un point de vue expérimental dans le domaine de la spectroscopie de corrélation. Dans le dernier chapitre nous proposons des expériences de spectroscopie de corrélations par gradients de champ radio-fréquence. Nous montrerons les avantages de cette nouvelle technique par rapport aux expériences de spectroscopie classique mais également par rapport à l'emploi des gradients de champ statique.

Chapitre I

Traitement des signaux de précession libre : aspect théorique.

Ce chapitre a pour objet de présenter de manière théorique les méthodes de traitement du signal utilisées actuellement en Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) impulsionnelle. Nous décrirons en premier lieu le signal et ses caractéristiques puis nous reviendrons en détail sur la transformée de Fourier (TF). Nous décrirons ensuite les méthodes qui peuvent se substituer à la transformée de Fourier ayant pour objectif d'extraire le maximum d'informations par une analyse appropriée du signal

I.1 Le signal en Résonance Magnétique Nucléaire.

Une expérience de RMN impulsionnelle consiste à perturber un système de spins placé dans un champ magnétique intense \vec{B}_0 au moyen d'un champ radiofréquence alternatif \vec{B}_1 sous la forme d'une séquence d'impulsions plus ou moins compliquée. Dans tous les cas la mesure physique associée à la réponse du système est une tension alternative de faible amplitude mesurée aux bornes d'un circuit résonnant. Ce signal analogique subit une série importante de transformations avant d'être stocké sous forme d'un nombre dans la mémoire du ordinateur. Les principales étapes qui constituent la phase de réception sont :

- une amplification radiofréquence.
- une démodulation du signal par rapport à une fréquence de référence (la fréquence d'émission).
- une amplification basse fréquence.
- un filtrage analogique.
- une conversion analogique-numérique.
- un stockage dans la mémoire du ordinateur.

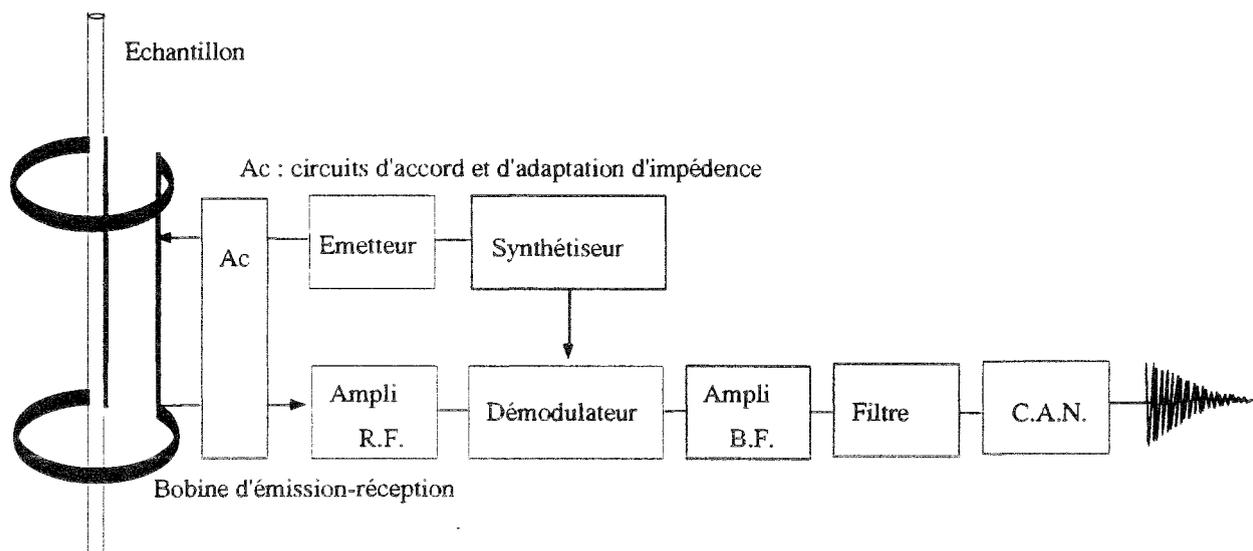


Figure I.1 : Schéma de principe du dispositif d'acquisition du signal.

I.1.1 Forme du signal.

La forme du signal RMN peut s'appréhender assez facilement en considérant le modèle vectoriel dans le repère tournant. Avant que le système soit perturbé, l'aimantation macroscopique est représentée par un vecteur colinéaire au champ statique intense \vec{B}_0 (figure I.2.). L'impulsion d'excitation amène tout ou une partie de l'aimantation dans le plan (x,y) ou plan de mesure. L'aimantation va précesser autour de \vec{B}_0 à une fréquence ν_0 proche de la fréquence d'excitation ν_r . Son mouvement crée en retour une tension de faible intensité aux bornes de la bobine de détection et sa précession explique la nature sinusoïdale du signal détecté. Son amortissement est l'expression du retour à l'équilibre du système régi par les différents phénomènes de relaxation.

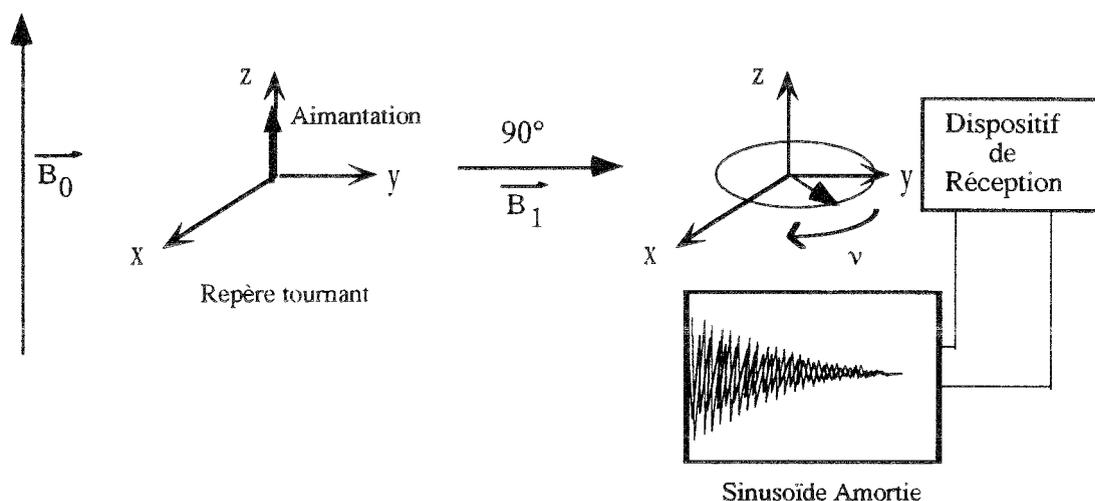


Figure I.2 : Détection et forme du signal.

Les signaux de précession libre correspondent à une somme de sinusoïdes exponentiellement amorties de caractéristiques différentes. La tension très est amplifiée. Pour des raisons de commodité, ces signaux qui ont une fréquence élevée vont être démodulés.

I.1.2 Démodulation directe du signal et modes d'acquisition.

Le signal est combiné à la fréquence de référence (généralement la fréquence d'excitation) par un mélangeur pour être transformé en un signal basse fréquence. Cette démodulation directe permet de travailler de manière relative par rapport à la fréquence de référence. Le même résultat peut être obtenu par démodulation indirecte, le signal est alors démodulé à l'aide d'une ou plusieurs fréquences intermédiaires. Le signal

analogique a pour forme à la sortie du dispositif de détection (bobine et circuits d'accord et de détection):

$$S(t) = a \cos(2\pi\nu t) e^{-bt} \quad \text{où } \nu \text{ est la fréquence de résonance.}$$

A la sortie du mélangeur il s'exprime par :

$$\begin{aligned} S(t) &= a \cos(2\pi(\nu - \nu_r)t) e^{-bt} && \nu - \nu_r \text{ audiofréquence} \\ S'(t) &= a \cos(2\pi(\nu + \nu_r)t) e^{-bt} && \nu + \nu_r \text{ radiofréquence} \end{aligned}$$

a est l'amplitude du signal, ν sa fréquence de résonance, b son facteur d'amortissement inversement proportionnel au temps de relaxation transversale apparent T_2^* et ν_r est la fréquence de référence par rapport à laquelle la démodulation a lieu. La bande passante de l'amplificateur basse fréquence est telle que S' est éliminé.

A ce stade nous avons décrit un mode d'acquisition dit simple (Singlature en anglais) qui ne permet pas de détecter le signe de la fréquence puisque nous ne possédons que le cosinus. La "porteuse" (fréquence de référence) doit alors être placée à l'une ou l'autre des deux extrémités du spectre.

Acquisition en quadrature simultanée.

Le mode d'acquisition en quadrature simultanée des spectromètres modernes permet de déterminer le signe de la fréquence. Il est obtenu en adjoignant à la chaîne de réception un système de détection sensible à la phase. Le signal est démodulé simultanément sur deux canaux à l'aide d'une même fréquence de référence mais présentant une différence de phase de 90° . Schématiquement l'un fournit le signal en sinus, l'autre en cosinus. On accède aux signes relatifs des fréquences, la porteuse peut être placée au centre du spectre. Le signal s'exprime sous forme complexe :

$$S(t) = a e^{-2i\pi(\nu - \nu_r)t} e^{-bt}$$

Ce mode d'acquisition amène un gain en sensibilité d'un facteur $\sqrt{2}$ par rapport à la détection simple, la bande passante du filtre basse fréquence correspond alors à la zone spectrale étudiée au lieu du double pour le mode d'acquisition simple (figure I.3).

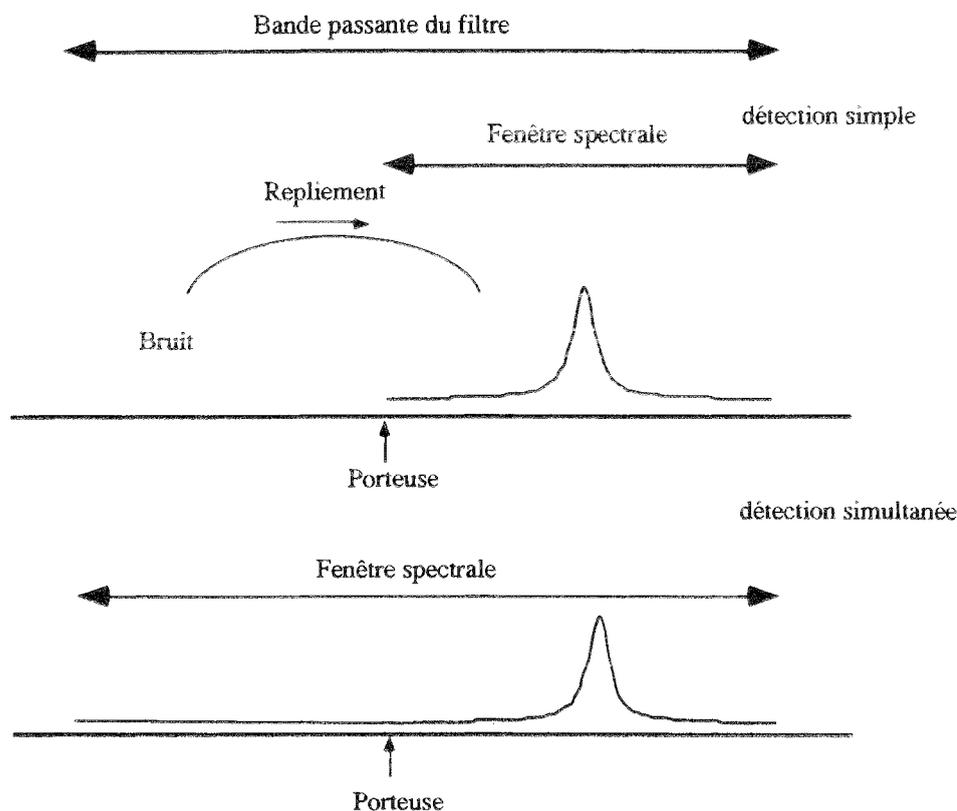


Figure I.3 : Détection simple et détection en quadrature. Mise en évidence du gain en sensibilité.

Acquisition en quadrature séquentielle ou pseudo-quadrature.

Dans ce cas, les deux canaux précédents seront utilisés alternativement avec un pas d'échantillonnage deux fois plus petit que dans le mode d'acquisition simultanée. Tout ce passe comme si la phase de la fréquence de détection était augmentée de $\pi/2$ à chaque acquisition d'un point. Ceci conduit à un déplacement apparent de la porteuse au centre du spectre. Cette méthode est également connue pour les expériences de RMN à deux dimensions sous le nom de Times-Proportional Phase Increment (TPPI) et permet d'obtenir des signaux en absorption pure.

I.1.3 Numérisation du signal.

Après l'opération de filtrage destinée à retenir uniquement les fréquences de la zone spectrale utile (voir le paragraphe sur la transformée de Fourier) et une éventuelle amplification basse fréquence, le signal est numérisé par un convertisseur analogique-numérique. L'opération consiste à transformer la tension mesurée en un nombre que l'on stocke dans la mémoire du calculateur. La conversion d'une tension en un nombre est une opération délicate. Le nombre de bits du convertisseur analogique-numérique est lié à son échelle dynamique. La détection de signaux de faible intensité par rapport à

des signaux de forte intensité impose que la dynamique du convertisseur soit importante, en général de 16 bits pour les appareils actuels. La vitesse d'échantillonnage est égale à $1/\Delta t$, où Δt est le pas d'échantillonnage (Dwell Time en anglais). Une relation univoque relie la fenêtre spectrale utile (Spectral Width en anglais) au pas d'échantillonnage en fonction du mode d'acquisition. (Tableau I.1).

Type des données	Mode d'acquisition	fenêtre spectrale utile (Hertz)
réelles	simple	0 à $1/2\Delta t$
complexes	quadrature simultanée	$-1/2\Delta t$ à $1/2\Delta t$
réelles	quadrature séquentielle	$-1/4\Delta t$ à $1/4\Delta t$

Tableau I.1 : Fenêtres spectrales accessibles pour un même temps d'échantillonnage Δt en fonction du mode d'acquisition.

L'opération d'échantillonnage revient à multiplier le signal analogique par un peigne de Dirac, dont nous verrons la définition au paragraphe suivant, ce qui implique que la vitesse d'échantillonnage doit être telle que chaque sinusoïde soit échantillonnée au moins deux fois par période (théorème de Shannon). Après cette opération les nombres sont stockés dans la mémoire du calculateur. La même expérience peut être reproduite n fois et on additionne alors ces nombres en temps réel. Cette accumulation permet d'augmenter le rapport signal-sur-bruit (S/B) d'un facteur \sqrt{n} , si le bruit peut être considéré comme une variable aléatoire indépendante. La figure I.4 montre une analogie schématique entre l'aimantation précessant autour de \vec{B}_0 et le signal de précession libre numérisé.

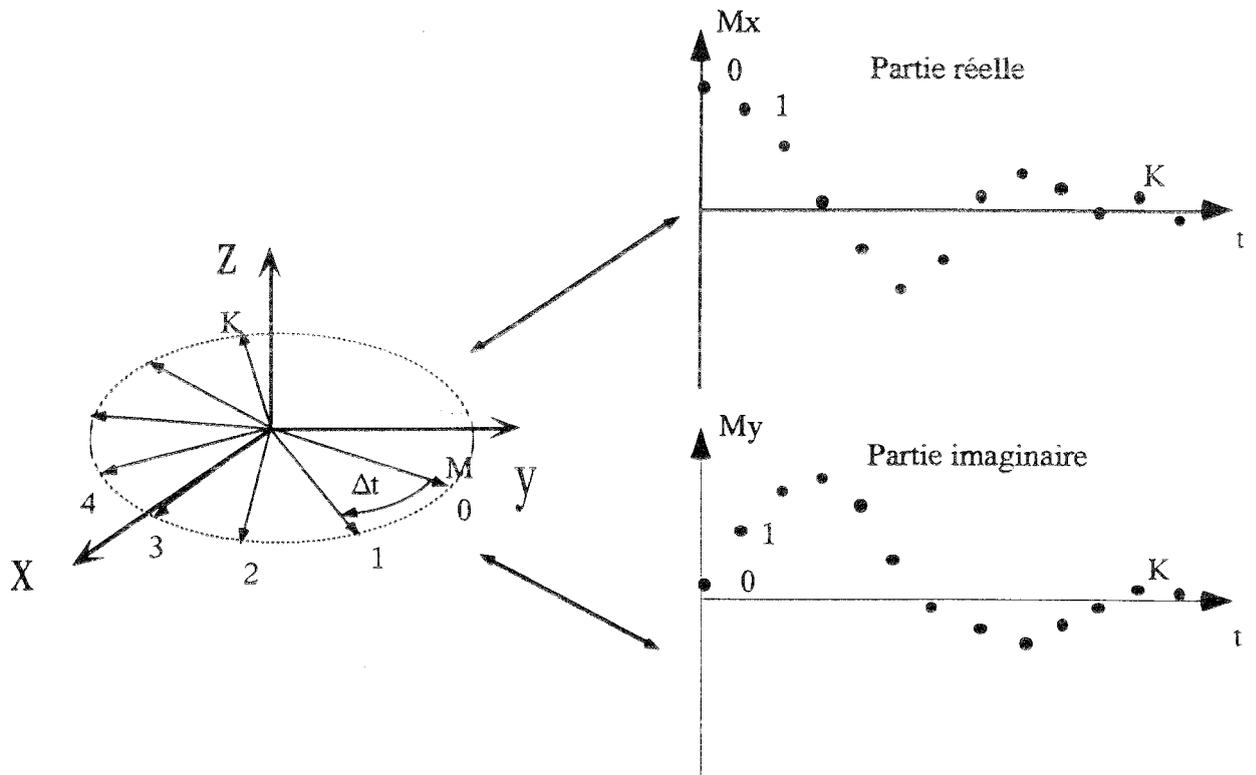


Figure I.4 : Numérisation du signal, analogie repère tournant - interférogramme.

L'expression générale de chacun des nombres lors d'une acquisition en quadrature est:

$$x(n\Delta t) \equiv x_n = \sum_{k=1}^K a_k e^{-i\varphi_k} e^{(-b_k + 2i\pi\nu_k)n\Delta t} \quad \text{E.I.1}$$

x_n est le point échantillonné au temps $n\Delta t$. Le nombre total des sinusoides amorties est K et quatre paramètres décrivent chacune d'entre elles, à savoir:

- a_k est l'amplitude proportionnelle à la quantité de noyaux présents.
- b_k est le facteur d'amortissement relié au temps de relaxation transversale.
- ν_k est la fréquence de la sinusoïde.
- φ_k est le facteur de phase.

Le facteur de phase est inhérent à la détection du signal. Il provient pour une part d'un temps mort que l'on insère entre la fin de l'excitation et le début de la réception permettant d'éviter la réception de signaux parasites provenant directement de l'émetteur et d'autre part du filtre passe-bas utilisé après le mélangeur. Ce facteur de phase peut être également engendré par la séquence d'impulsions de manière volontaire (séquence de type DEPT ou APT).

I.1.4 Les signaux réels.

L'expression mathématique précédente est incomplète. Le signal RMN étant faible, les données seront systématiquement entachées de bruit de fond d'origines diverses (bruit thermique de la bobine de détection, bruit des amplificateurs, etc.). L'expression E.I.1 devient :

$$x_n = \sum_{k=1}^K c_k z_k^n + b_n \quad \text{E.I.2}$$

c_k est l'amplitude complexe intégrant le paramètre de phase, z_k est un nombre complexe contenant les informations de fréquence et d'amortissement, enfin b_n représente le bruit qui entache chaque mesure. D'autres facteurs influent sur la qualité du signal. Une mauvaise homogénéité du champ statique dans la région utile de l'échantillon détériorera à la fois la sensibilité mais aussi et surtout la forme du signal, celle-ci s'éloignera alors de la pure sinusoïde amortie. Les premiers points de l'interférogramme peuvent être corrompus par des signaux résiduels provenant de l'émission mais également par des fréquences parasites. Notre but n'est pas de dresser une liste exhaustive de ces facteurs ni de décrire les protocoles expérimentaux permettant de réduire ces phénomènes. Il existe des conditions expérimentales précises permettant d'obtenir des mesures quantitatives. Cependant, quelles que soient les données dont on dispose, elles comporteront des aberrations. L'enjeu des méthodes de traitement du signal est de minimiser leurs effets dans le but d'accéder de la manière la plus précise possible à une ou à plusieurs des caractéristiques spectrales. Néanmoins toute modélisation du signal ne pourra être optimale si le modèle est trop éloigné du signal réel.

I.2 La transformée de Fourier ¹⁻⁴

La RMN impulsionnelle est étroitement liée à la transformation de Fourier (TF). Cette opération mathématique transforme une fonction d'une variable temporelle (pour une expérience de RMN, il s'agit des signaux de précession libre) en une fonction de la fréquence : le spectre.

I.2.1 Définitions et propriétés

L'expression mathématique générale de la TF est:

$$F(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-2i\pi\nu t} dt \quad \text{E.I.3}$$

elle s'accompagne de la propriété réciproque:

$$f(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\nu) e^{2i\pi\nu t} d\nu \quad \text{E.I.4}$$

La TF est une opération normée (Théorème de Parseval):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |f(t)|^2 dt = \int_{-\infty}^{+\infty} |F(\nu)|^2 d\nu \quad \text{E.I.5}$$

La quantité d'informations est identique dans la fonction temporelle et dans sa transformée, seule la présentation et la lisibilité de cette information diffèrent. De plus l'intégrale du spectre est telle que:

$$f(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\nu) d\nu \quad \text{E.I.6}$$

Nous verrons dans la troisième partie de ce chapitre que cette propriété revêt une importance toute particulière. La TF n'est pas une méthode d'analyse, en effet, son résultat ne fournit pas la liste des paramètres spectraux. Néanmoins elle rend possible de manière simple leur détermination ou leur lecture à partir du spectre. La TF possède d'autres propriétés mathématiques résumées dans le tableau I.2.

Fonction temporelle	Transformée correspondante
Linéarité $a f(t) + b g(t)$	$a F(\nu) + b G(\nu)$
$f(at)$	$\frac{1}{ a } F\left(\frac{\nu}{a}\right)$
$\frac{1}{ a } f\left(\frac{t}{a}\right)$	$F(a\nu)$
Décalage temporel $f(t-t')$	$F(\nu) e^{2i\pi\nu t'}$
Décalage en fréquence $f(t) e^{-2i\pi\nu' t}$	$F(\nu-\nu')$
$f(t)$ réel pure	$F(-\nu) = F(\nu)^*$
$f(t)$ imaginaire pure	$F(-\nu) = -F(\nu)^*$
Convolution $\int_{-\infty}^{+\infty} f(t-\tau)g(\tau)dt$	$F(\nu) G(\nu)$
Corrélation $\int_{-\infty}^{+\infty} f(t+\tau)g(\tau)dt$	$F(\nu) G(\nu)^*$

Tableau I.2 : Principales propriétés de la TF 2-3.

La corrélation est sans doute la propriété la plus exploitée dans le traitement des données et conduit aux méthodes de fenêtrage (cf I.3.1). On définit par spectre de puissance P et spectre d'amplitude M les quantités suivantes:

$$P(\nu) = |F(\nu)|^2$$

$$M(\nu) = \sqrt{|F(\nu)|^2}$$
E.I.7

Ces quantités sont réelles et nous verrons leur emploi en RMN dans la suite de l'exposé. Le tableau de la page suivante présente la transformée de diverses fonctions mathématiques.

Fonction temporelle	Fonction transformée
Cosinus $f(t)=\cos(2\pi\nu_0t)$	δ fonction de Dirac $F(\nu) = [\delta(\nu+\nu_0) + \delta(\nu-\nu_0)] / 2$
Sinus $f(t)=\sin(2\pi\nu_0t)$	$F(\nu) = i [\delta(\nu+\nu_0) - \delta(\nu-\nu_0)] / 2$
$f(t) = e^{-i2\pi\nu_0t}$	$F(\nu) = \delta(\nu-\nu_0)$
Exponentielle amortie $f(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ -\frac{t}{e^a} & t \geq 0 \end{cases}$	$F(\nu) = \frac{a}{1 + (2\pi\nu a)^2} + i \frac{2\pi\nu a^2}{1 + (2\pi\nu a)^2}$
Créneau $f(t) = \begin{cases} 1 & \text{si } 0 \leq t \leq T \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$	Sinus cardinal $F(\nu) = \frac{\sin(2\pi\nu T)}{\pi\nu}$
Peigne de Dirac $\sum \delta(t - k\Delta t)$	$\frac{1}{\Delta t} \sum \delta(\nu - k\Delta\nu)$ avec $\Delta\nu = \frac{1}{\Delta t}$
Gaussienne $f(t) = e^{-a^2 t^2}$	$F(\nu) = \frac{\sqrt{\pi}}{2a} e^{-\frac{(\pi\nu)^2}{a}}$

Tableau I.3 : Transformée de Fourier de quelques fonctions mathématiques.

Comme nous l'avons vu précédemment le signal produit est représenté par une somme de sinusoides amorties. En utilisant la multiplication des fonctions exponentielle complexe et exponentielle réelle décroissante (tableau précédent) on obtient pour transformée:

$$F(\nu) = \frac{T_2^*}{1 + 4\pi^2 T_2^{*2} (\nu - \nu_0)^2} + i \frac{2\pi T_2^{*2} (\nu - \nu_0)}{1 + 4\pi^2 T_2^{*2} (\nu - \nu_0)^2} \quad \text{E.I.8}$$

$$F(\nu) = A(\nu - \nu_0) + iD(\nu - \nu_0) = A_0 + iD_0 \quad \text{E.I.9}$$

La partie réelle de l'expression E.I.8 ou spectre d'absorption A est une fonction de Lorentz. Ses caractéristiques principales sont représentées sur la figure I.5. La lisibilité des paramètres spectraux, quasi immédiate, démontre tout l'intérêt de cette opération en RMN. La partie imaginaire ou spectre de dispersion D n'amène aucune information supplémentaire et n'a d'utilité que dans l'élimination du paramètre de phase que nous avons omis précédemment. En effet la multiplication de E.I.9 par $e^{-i\Phi}$ donne :

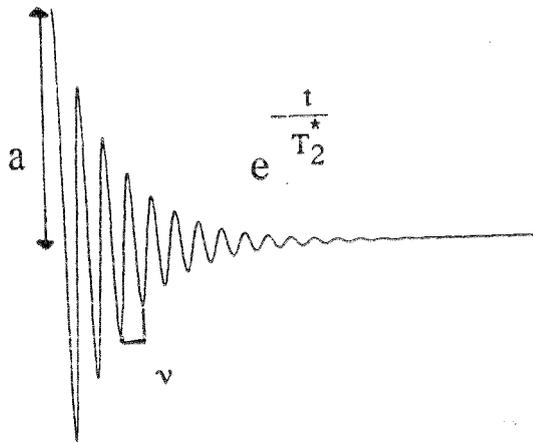
$$\text{Partie réelle:} \quad \text{Re} = A_0 \cos\varphi - D_0 \sin\varphi$$

$$\text{Partie imaginaire:} \quad \text{Im} = A_0 \sin\varphi + D_0 \cos\varphi$$

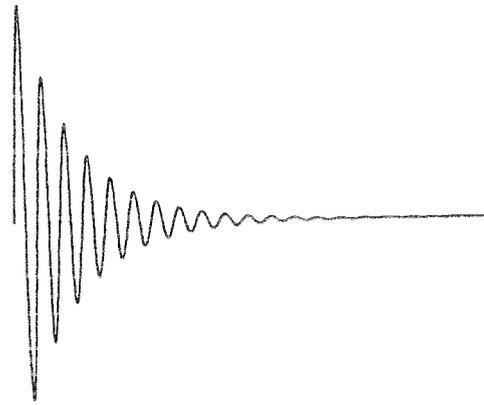
La suppression du facteur de phase pour retrouver le spectre d'absorption pure consiste à trouver l'angle de phase, puis, en combinant partie réelle et imaginaire issue de la TF à se ramener à l'expression E.I.9. Ce facteur de phase peut s'éliminer en calculant le spectre d'amplitude qui n'est autre que le module de E.I.8. :

$$M(\nu) = \sqrt{\text{Re}^2 + \text{Im}^2} = \frac{T_2^*}{\sqrt{1 + 4\pi^2 T_2^{*2} (\nu - \nu_0)^2}} \quad \text{E.I.10}$$

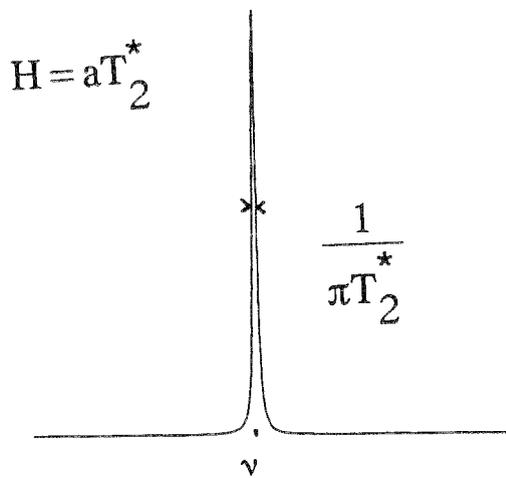
Cette procédure conduit à un élargissement des raies et nuit à la résolution du spectre qui n'est plus lorentzien. Le spectre de puissance $P=M^2$ est toujours lorentzien mais l'échelle des amplitudes n'est plus respectée. La figure I.5 indique la valeur des caractéristiques des raies pour ces trois types de spectre. L'utilisation du spectre d'amplitude se révèle néanmoins nécessaire pour certaines expériences de RMN à plusieurs dimensions pour lesquelles il n'est pas possible de corriger la phase.



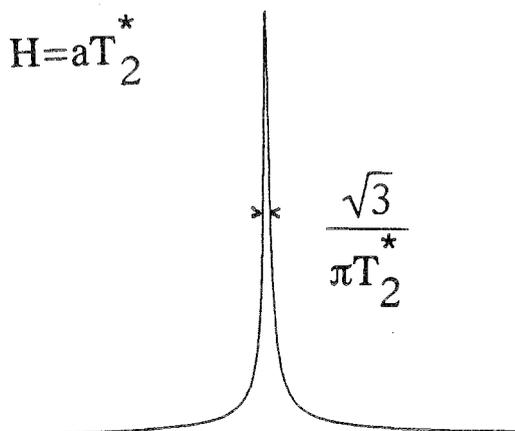
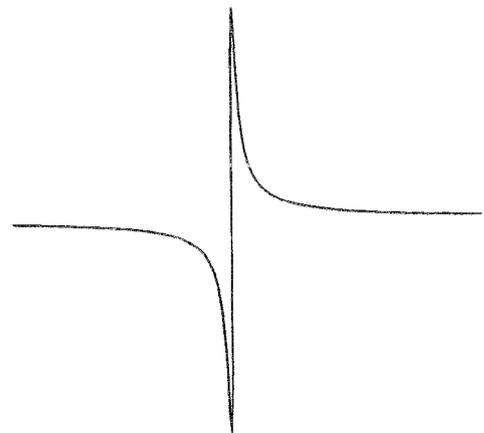
Partie Réelle



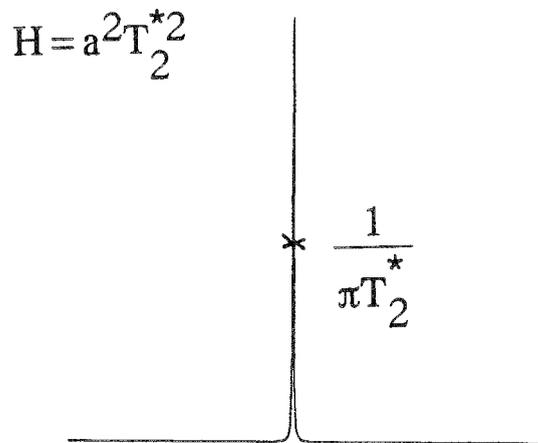
Partie Imaginaire



Spectre Lorentzien



Spectre d'Amplitude



Spectre de Puissance

Figure I.5 : Le signal de précession libre et sa transformée. Lisibilité et valeurs des caractéristiques spectrales. Comparaisons avec les spectres d'amplitude et de puissance.

I.2.2 Transformée de Fourier en RMN à plus d'une dimension.⁴⁻⁵

La RMN à deux dimensions constitue depuis plus d'une quinzaine d'années un moyen d'investigation courant. Le signal ne dépend plus d'une seule variable temporelle mais de deux. Le schéma type d'une expérience 2D est décrit par la figure I.6.

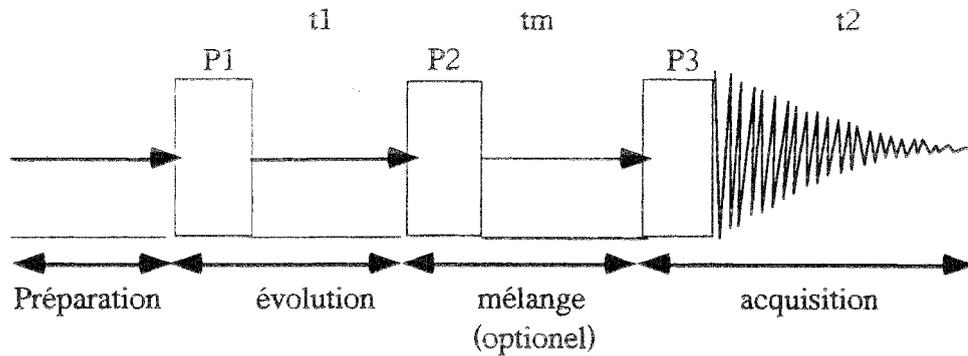


Figure I.6 : Représentation schématique d'une expérience de RMN à deux dimensions

Pour chaque valeur de t_1 on recueille une expérience associée à un signal dont la forme la plus générale est:

$$S(t_1, t_2) = e^{\pm 2i\pi\nu_1 t_1} e^{-t_1/T_2^{*[1]}} e^{-2i\pi\nu_2 t_2} e^{-t_2/T_2^{*[2]}} \quad \text{E.I.11}$$

Le signe associé à l'exponentielle complexe en t_1 provient du mode opératoire employé. La transformation de Fourier d'un produit de deux fonctions n'est autre que le produit des transformées (cf Tableau I.2). L'expression E.I.11 devient alors après transformée par rapport à t_1 puis par rapport à t_2 et en utilisant les formalismes A et D:

$$S(\nu_1, \nu_2) = A_1 A_2 \pm D_1 D_2 + i (A_2 D_1 \pm D_2 A_1) \quad \text{E.I.12}$$

La partie réelle de cette expression montre clairement que l'on ne pourra pas obtenir des spectres d'absorption pure. On a recours dans ce cas au spectre d'amplitude ou de puissance pour éliminer les facteurs de phase. La modulation en t_1 peut être obtenue de diverses manières selon les conditions expérimentales. Elle est le résultat d'un cyclage de phase approprié des impulsions et de l'acquisition. Ces opérations impliquent une perte d'information sur la phase des signaux. En outre la résolution est altérée de façon significative puisque le caractère lorentzien des signaux disparaît. L'expression E.I.12 correspond à une modulation dite de phase. Il est bien entendu possible de réaliser une

expérience à deux dimensions comportant une modulation d'amplitude en t_1 . Dans ce cas, il faut substituer à E.I.12 l'expression ci-dessous:

$$S(t_1, t_2) = \cos(2\pi\nu_1 t_1) e^{-\frac{t_1}{T_2^{*[1]}}} e^{-2i\pi\nu_2 t_2} e^{-\frac{t_2}{T_2^{*[2]}}} \quad \text{E.I.13}$$

dont la TF par rapport à t_2 nous donne après correction de phase en ν_2 :

$$S(t_1, \nu_2) = \cos(2\pi\nu_1 t_1) e^{-\frac{t_1}{T_2^{*[1]}}} (A_2 + iD_2) \quad \text{E.I.14}$$

En ne conservant que la partie réelle et en effectuant une TF par rapport à t_1 et une éventuelle correction de phase en ν_1 nous obtenons:

$$S(\nu_1, \nu_2) = A_2 (A_1 + iD_1) \quad \text{E.I.15}$$

La modulation d'amplitude conduit à un spectre deux dimensions d'absorption pure qui conserve la phase des signaux ainsi qu'une résolution optimale. Elle présente néanmoins l'inconvénient, pour des expériences homonucléaires, de devoir a priori placer le spectre d'un même côté de la porteuse, de manière à éviter les repliements; on perd ainsi une partie des avantages de la détection en quadrature en t_2 puisque l'on doit choisir une fenêtre spectrale deux fois plus importante que nécessaire. Fort heureusement il existe des méthodes permettant d'obtenir des cartes en absorption pure tout en bénéficiant pleinement de la quadrature en ν_2 . On peut citer la méthode de States⁶ et la procédure TPPI⁷. La figure de la page suivante représente une expérience simulée de RMN à deux dimensions et sa double transformée.

Depuis quelques années des expériences de RMN à 3 dimensions (ou plus) sont possibles. Au regard de la transformée de Fourier, il suffira d'appliquer cette transformation dans chacune des dimensions de l'expérience.

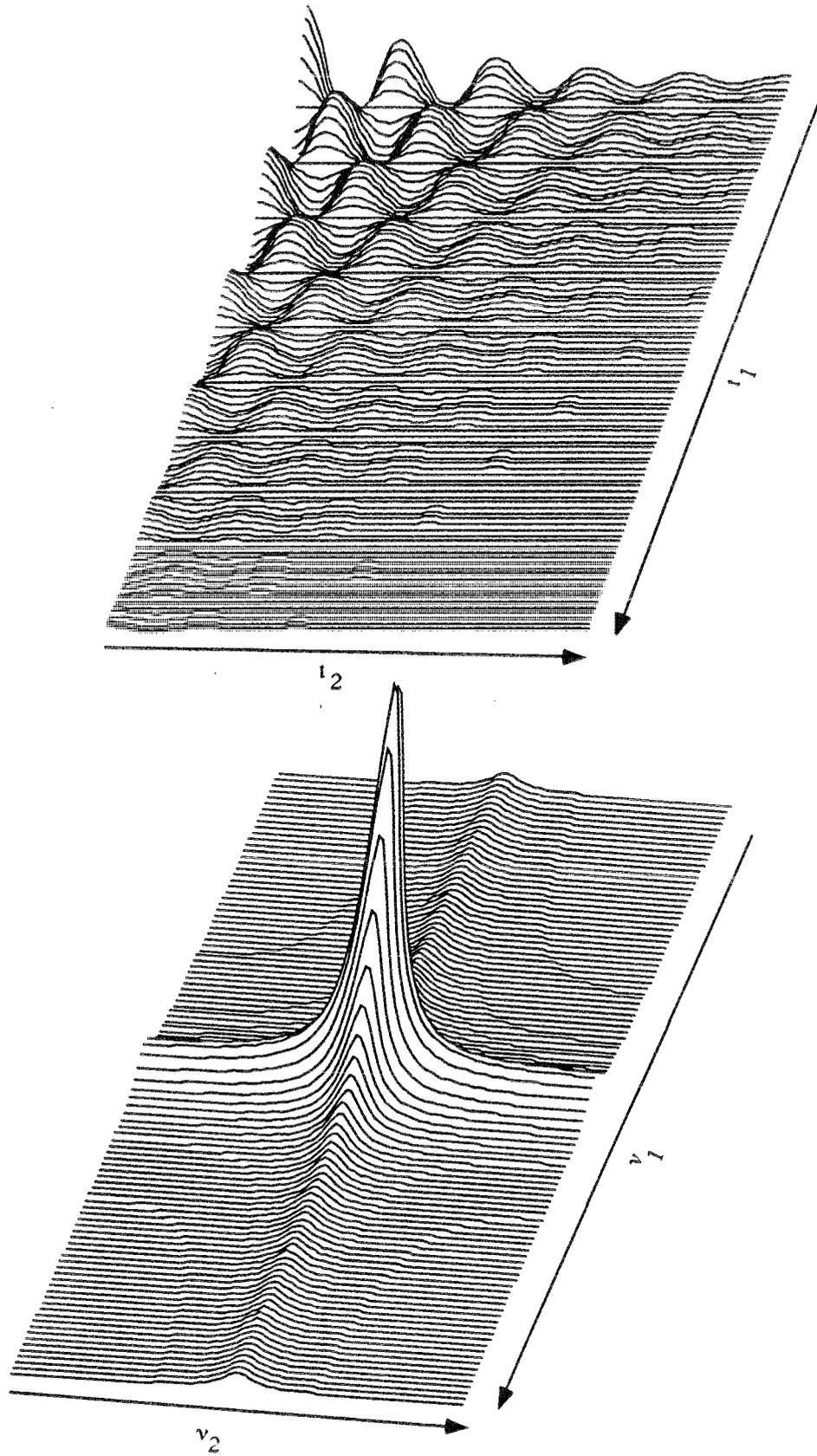


Figure I.7 : Simulation d'une expérience de RMN à deux dimensions.
Haut : n expériences unitaires formant le signal $S(t_1, t_2)$.
Bas : résultat de la double transformée de Fourier $S(\nu_1, \nu_2)$.

I.2.3 La transformation de Fourier numérique.¹

L'expression E.I.3 de la TF s'exprime dans le cas discret par :

$$F_r = \frac{1}{\Delta t} \sum_{k=0}^{N-1} x_k e^{-2i\pi r k / N} \quad \text{E.I.16}$$

On obtient cette expression en effectuant les changements de variables suivants:

- la fonction $f(t)$ est remplacée par la suite des points échantillonnés à intervalle de temps constant Δt .
- t est changé en $k\Delta t$ et $\Delta t = T/N$ où T est le temps total d'acquisition et N le nombre de points échantillonnés durant cette période.
- la fréquence ν se transforme en $r\Delta\nu$ avec $\Delta\nu = 1/T$.

Plusieurs propriétés découlent directement de la numérisation précédente. La résolution digitale du spectre sera inversement proportionnelle au temps d'acquisition total T ou, de manière équivalente, proportionnelle au nombre de points dont on dispose. La vitesse à laquelle on numérise le signal est un facteur important. D'après le théorème de Shannon la détermination correcte d'une sinusoïde requiert que l'on dispose d'au moins deux points par période. L'explication de ce théorème se trouve dans la multiplication du signal analogique par un peigne de Dirac (Tableau I.3) qui correspond à une translation des fréquences dans le spectre. Lorsque l'on observe une zone particulière on y retrouvera toutes les fréquences échantillonnées y compris celles qui sont extérieures à cette zone par translation de $\frac{k}{\Delta t}$. Le théorème se traduit en fréquence par l'expression de la fréquence critique de Nyquist:

$$\nu_{\text{Nyquist}} = \frac{1}{2\Delta t} \quad \text{E.I.17}$$

Les fréquences exploitables sans ambiguïté dans le spectre, c'est à dire dont la sinusoïde correspondante a été échantillonnée de manière conforme au théorème de Shannon, seront telles que leur fréquence respecte l'inégalité $|\nu| \leq \nu_{\text{Nyquist}}$. La fenêtre spectrale utilisable sera $\text{FS} = \left[\frac{-1}{2\Delta t}, \frac{1}{2\Delta t} \right]$ pour des données acquises en quadrature simultanée. L'indice entier r aura alors un domaine de variation allant de $-N/2$ à $+N/2$. Les sinusoïdes qui auront été mal numérisées, c'est à dire dont les fréquences se situeront en dehors de la fenêtre FS, seront repliées dans cette fenêtre (fréquence "image"). On se trouve dans une situation où il n'est pas possible de discerner une

fréquence propre d'une fréquence "image". Le remède à ce problème est, avant numérisation, l'insertion d'un filtre analogique passe-bas dont la fréquence de coupure est ajustée à la fréquence de Nyquist. Pour les données acquises en quadrature ou de manière séquentielle toutes les ambiguïtés sur les fréquences observées sont levées. Pour des données acquises en mode simple la fenêtre spectrale exploitable sera de moitié puisque l'on ne détecte pas le signe des fréquences (cf tableau I.1).

Le calcul de chacun des points du spectre est une opération longue puisque faisant appel à un grand nombre de multiplications et de calculs trigonométriques. Cooley et Tukey ont mis au point un algorithme rapide⁸ effectuant cette opération. La stratégie utilisée repose sur un découpage de l'espace des temps de manière récursive impliquant que le nombre de points N soit une puissance de 2. Les logiciels élaborés au laboratoire utilisent un algorithme optimisé qui minimise le nombre des calculs trigonométriques, issu de l'ouvrage désormais classique "Numerical Recipes"³.

I.2.4 Avantages et inconvénients de la transformée de Fourier.

La TF présente l'avantage d'être une opération conservatrice. Le spectre contiendra, de manière lisible, les informations spectrales pour autant que certaines conditions d'acquisition du signal soient respectées (homogénéité du champ principal, temps d'acquisition suffisamment long, etc...). Dans ce cas, la TF est bien évidemment la méthode la plus efficace et la plus facile à mettre en oeuvre. Dès que l'on ne peut pas, pour des raisons instrumentales, se placer dans de telles conditions on s'expose à de nombreux inconvénients. Nous présenterons les principaux artefacts liés à la transformation de signaux non idéaux et les remèdes classiques que l'on peut apporter sans faire appel aux techniques de traitement du signal.

TF et résolution.

La résolution est directement dépendante du temps d'acquisition. Si la plage spectrale est très étendue ou si l'on ne peut acquérir suffisamment de points, comme dans les expériences multidimensionnelles, la résolution digitale sera détériorée. La procédure la plus simple pour remédier à ce problème est d'ajouter des zéros à la fin de l'interférogramme⁹. On accroît ainsi la définition de l'échelle des fréquences de manière significative. Cette technique s'accompagne d'un artefact important si le signal n'est pas quasiment nul à la fin de l'interférogramme. En effet, cette procédure revient à multiplier une partie d'une sinusoïde amortie par un créneau, ce qui se traduit dans le domaine spectral par la convolution de la fonction lorentzienne avec la fonction sinus cardinal. La raie lorentzienne est alors perturbée par de nombreuses oscillations. La figure I.8 illustre ces phénomènes.

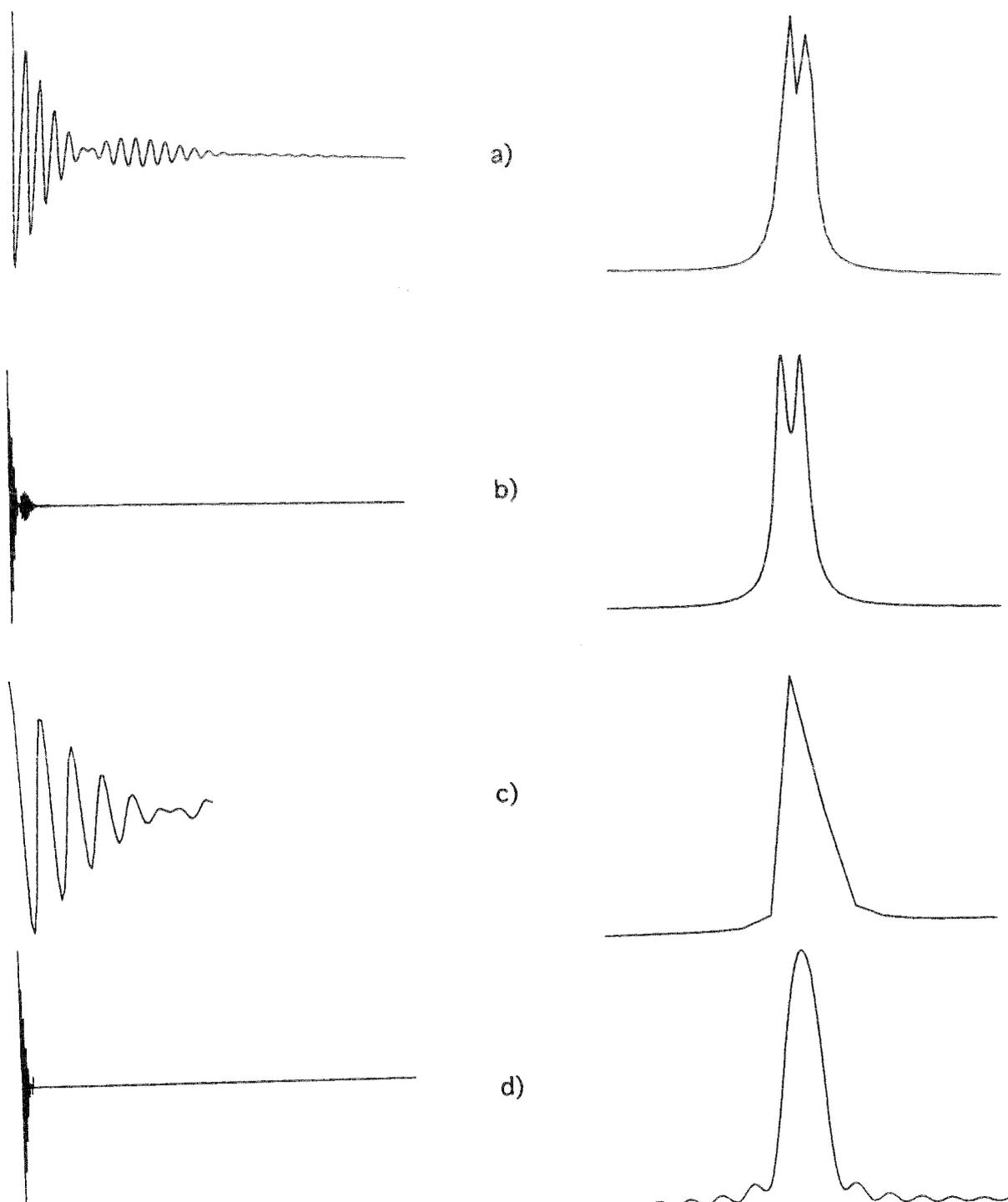


Figure I.8 : Phénomène de troncature en RMN:

a) Interférogramme non tronqué.

b) Accroissement de la résolution par "zero filling".

c) Effet de la troncature de l'interférogramme.

d) Interférogramme tronqué et "zero filling" (convolution avec la fonction sinus cardinal).

THESE Pierre MUTZENHARDT

**Les pages 22 et 127 sont manquantes
dans l'original**

I.3 Méthodes et traitements numériques complémentaires à la transformée de Fourier.

Nous allons discerner trois types de méthodes complémentaires à la TF. En premier lieu, nous rappellerons les méthodes de fenêtrage ou d'apodisation opérant sur l'interférogramme et qui sont les plus couramment employées. Nous nous écarterons ensuite du cadre de la RMN pour établir l'origine des équations utilisées en traitement du signal. Ensuite nous décrivons les principales méthodes de prédiction linéaire ou maximisation d'entropie pour arriver aux méthodes d'analyse du signal.

I.3.1 Les méthodes d'apodisation.

Les méthodes d'apodisation sont fondées sur l'application du théorème de convolution (cf I.2.1). L'interférogramme va être multiplié par une fonction temporelle ou fenêtre d'apodisation. Elles respecteront l'information quantitative absolue si et seulement si leur valeur au temps zéro est l'unité (cf I.2.1). Cette dernière condition n'est pas indispensable si une information quantitative relative est recherchée (le rapport des aires de deux signaux présents dans un spectre est respecté même si la valeur de la fenêtre au temps zéro n'est pas l'unité). Les buts poursuivis sont multiples: amélioration de la résolution, augmentation du rapport signal-sur-bruit, limitation des effets de troncature ou de premiers points aberrants. Nous ne décrivons ici que les principales fenêtres utilisées en RMN.

Fenêtre exponentielle: $f(t) = \exp(-at)$

C'est sans doute la fenêtre la plus utilisée en RMN. Elle améliore le rapport signal sur bruit. En considérant la hauteur d'une raie lorentzienne, ce rapport peut se mettre sous la forme:

$$\frac{S}{B} \propto \frac{A_{\text{signal}} T_2^*}{A_{\text{bruit}} T} = \frac{A_{\text{signal}}}{5 A_{\text{bruit}}} \quad \text{E.I.18}$$

T désigne le temps total d'acquisition que l'on considère égal à $5T_2$, valeur qui correspond au temps minimal à utiliser dans une expérience unitaire pour se soustraire au phénomène de troncature. La multiplication par une fenêtre exponentielle transforme T_2^* en $T_2^* / (aT_2^* + 1)$ ce qui a pour effet de faire passer la largeur de raie de $1/\pi T_2^*$ à $(aT_2^* + 1)/\pi T_2^*$. A la vue de ces résultats, il est nécessaire de trouver un compromis entre la perte de résolution et l'amélioration du rapport S/B. Une solution acceptable est d'utiliser une valeur de a égale à l'inverse de T_2^* . La largeur de raie est doublée mais le rapport S/B est multiplié par un facteur 2,5.

Fenêtre gaussienne: $f(t) = \exp(-a^2 t^2)$

Le but recherché ici est d'augmenter la résolution en bénéficiant du même gain en rapport S/B que pour une multiplication exponentielle. La forme de raie est un mélange de gaussienne et de lorentzienne.

Fenêtre TRAF¹⁰: $f(t) = \frac{E(t)}{E(t)^2 - \varepsilon(t)^2} \begin{cases} E(t) = \exp(-at) \\ \varepsilon(t) = \exp(b(t-T)) \end{cases}$

Cette fonction a pour but d'améliorer à la fois la résolution et le rapport S/B. Le résultat optimal est obtenu pour $a=b=\frac{1}{T_2^*}$.

Fenêtre de Gauss-Lorentz⁴: $f(t) = \exp(at - b^2 t^2)$

Cette fenêtre permet à la fois d'augmenter le rapport S/B et la résolution. Le but est de remplacer la forme de raie lorentzienne par une forme gaussienne dont la largeur à mi-hauteur est: $\frac{2(\ln 2)^{1/2}}{\pi T_2^*}$. Le gain en résolution sera obtenu en employant un paramètre a égal à $\frac{1}{T_2^*}$ et un paramètre b bien inférieur à cette valeur.

Fenêtre sinusoïdale : $f(t) = \sin(\pi t / T)$

L'arche de sinusoïde, par laquelle on multiplie les données, permet d'accroître la résolution au détriment du rapport S/B. Les raies ne sont plus lorentziennes et présentent des légères oscillations à leur base. Un avantage réside dans l'atténuation de l'effet des premiers points si ceux-ci sont corrompus. Il existe des dérivées de cette fenêtre qui consistent à décaler l'arche de la sinusoïde. Cette apodisation est bien adaptée aux signaux dont la forme est un écho.

Fenêtre trapézoïdale: $f(t) = \begin{cases} t < t_1 & t / t_1 \\ t_1 < t < t_2 & 1 \\ t > t_2 & \frac{1}{t_2 - T}(t - T) \end{cases}$

Cette fenêtre a les mêmes propriétés que la fenêtre sinusoïdale. On l'emploie surtout pour annihiler l'effet des premiers points.

Fenêtre sinus cardinal: $f(t) = \frac{\sin(\pi t / T)}{\pi t / T}$

Nous proposons l'emploi d'une fenêtre dont le but est d'éviter les effets de troncature des données sans pour autant nuire à la résolution. En considérant le tableau I.3 et la TF inverse, on constate que la transformée de $f(t)$ est un créneau. $f(0)$ vaut 1 ce qui préserve la quantitativité absolue de l'information, la décroissance de la fonction jusqu'à $f(T) = 0$ réduit les effets de troncature. De plus la convolution d'un créneau avec une lorentzienne redonne une lorentzienne, la résolution n'est donc pas altérée. La figure I.9 montre l'effet de cette fenêtre sur des données synthétiques.

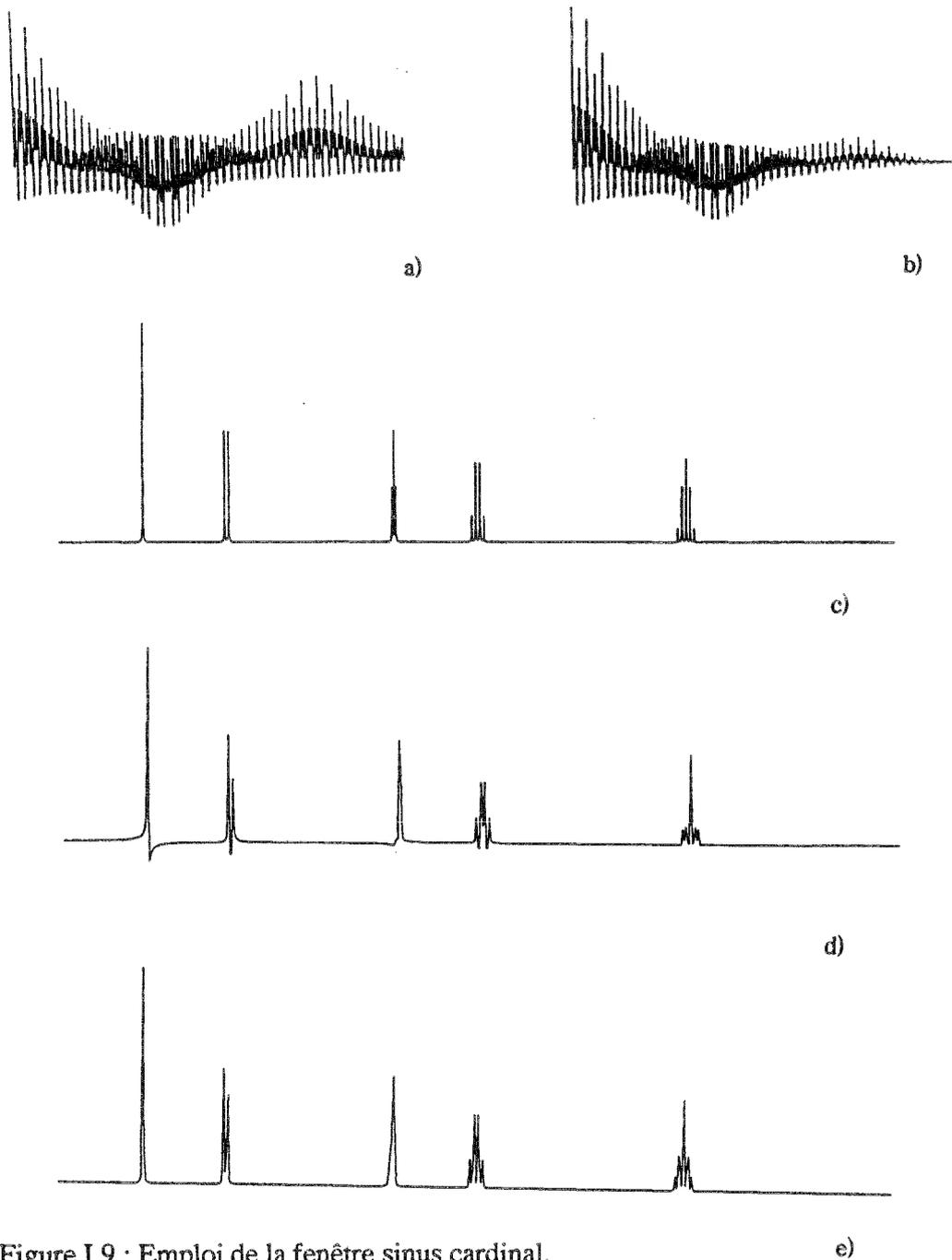


Figure I.9 : Emploi de la fenêtre sinus cardinal.

a) Interférogramme tronqué b) Effet de la multiplication par sinus cardinal. c) Spectre obtenu avec un interférogramme complet. d) Spectre obtenu à partir de a. e) Spectre obtenu à partir de b.

I.3.2 Filtrage numérique et transformée en Z.¹¹⁻¹²

Nous allons dans ce paragraphe nous écarter de la RMN pour présenter de manière générale les techniques de traitement du signal. L'analyse des signaux et le filtrage numérique sont de plus en plus employés et prisés dans de nombreux domaines. Nous décrivons quelques points essentiels qui permettront de: i) mieux comprendre l'origine des équations de prédiction linéaire ii) dégager une certaine unité entre toutes les méthodes qui ont été proposées en RMN depuis 10 ans.

I.3.2.1 La transformée en Z.

Cette opération mathématique utilisée en traitement du signal est analogue à la transformée de Fourier. La transformée en Z (TZ) se définit par:

$$\text{TZ}\{x_n\} = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} x_n z^{-n} \quad \text{E.I.19}$$

$\{x_n\}$ est une suite de points échantillonnés et z est une variable du plan complexe.

On peut considérer la transformation de Fourier discrète (TFD) comme une transformée en Z sur le cercle unité ($z \leftrightarrow e^{2i\pi\nu\Delta t}$). La transformée en Z possède des propriétés équivalentes à la TF, elle est linéaire et transforme un produit de convolution en un produit simple et réciproquement.

Transformée en Z d'une sinusoïde amortie.

Pour comprendre l'intérêt de cette opération considérons en exemple, une suite de valeurs complexes représentant une sinusoïde amortie.

$$\begin{aligned} x_n &= e^{(-b+2\pi i\nu_0)n\Delta t} & \text{pour } n \geq 0 \\ x_n &= 0 & \text{pour } n < 0 \end{aligned} \quad \text{E.I.20}$$

La transformée en Z de $\{x_n\}$ s'écrit:

$$X(z) = \sum_{n=0}^{+\infty} \left[e^{(-b+2\pi i\nu_0)\Delta t} z^{-1} \right]^n \quad \text{E.I.21}$$

expression qui se simplifie en:

$$X(z) = \frac{1}{1 - e^{(-b+2i\pi\nu_0)\Delta t} z^{-1}} = \frac{z}{z - \beta} \quad \text{E.I.22}$$

avec $\beta = e^{(-b+2i\pi\nu_0)\Delta t}$

Sous cette dernière forme la transformée en Z du signal est une fonction rationnelle complexe possédant un pôle β (nombre annulant le dénominateur), qui contient la description complète de la sinusoïde amortie en terme de fréquence et de facteur d'amortissement. Si nous nous intéressons à une suite réelle, en l'occurrence la partie réelle des $\{x_n\}$:

$$x_n^R = e^{-bn\Delta t} \cos(2\pi\nu_0 n\Delta t) \quad \text{E.I.23}$$

la transformée en Z de cette expression est l'équivalent pour la suite réelle de E.I.22 pour la suite complexe, s'exprime par :

$$X^R(z) = \frac{(1 - e^{-b\Delta t} \cos(2\pi\nu_0\Delta t))z^{-1}}{1 - (2e^{-b\Delta t} \cos(2\pi\nu_0\Delta t))z^{-1} + e^{-2b\Delta t} z^{-2}} \quad \text{E.I.24}$$

La fonction complexe E.I.24 ne contient plus comme E.I.22 un pôle mais deux qui sont β et β^* (* note le conjugué complexe du nombre). Tout comme pour la transformée de Fourier de signaux réels nous voyons apparaître une indétermination sur le signe de la fréquence.

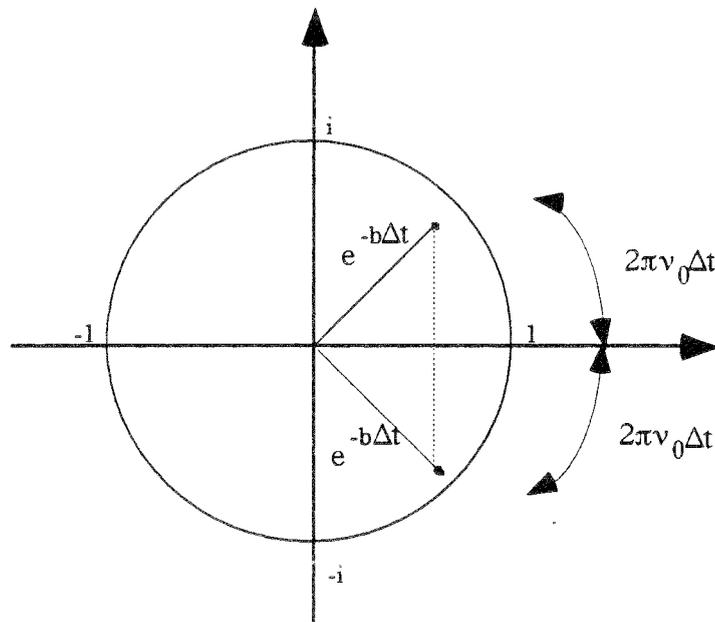


Figure I.10 : Pôle de la transformée en Z d'une sinusoïde amortie.

Le module de ces pôles caractérise l'amortissement de la sinusoïde et leur angle sa fréquence. Ils se trouvent à l'intérieur du cercle unité du plan complexe pour des sinusoïdes amorties. Cette propriété sera mise à profit plus tard.

D'autre part, la suite temporelle des x_n est prédictible et il est facile de vérifier que les $\{x_n\}$ satisfont à une relation de récurrence comme:

$$x_n^R - 2e^{-b\Delta t} \cos(2\pi\nu_0\Delta t)x_{n-1}^R + e^{-2b\Delta t}x_{n-2}^R = 0 \quad \text{E.I.25}$$

où encore, explicité sous une autre forme que nous retrouverons plus tard:

$$x_n^R = - \sum_{m=1}^M a_m x_{n-m}^R \quad \text{E.I.26}$$

avec $a_1 = -2e^{-b\Delta t} \cos(2\pi\nu_0\Delta t)$ et $a_2 = e^{-2b\Delta t}$

E.I.26 est une équation de prédiction linéaire de longueur M (dans ce cas $M=2$). On justifie l'utilisation d'une équation de ce type pour des signaux prédictibles comme les sinusoïdes amorties. En identifiant le dénominateur de E.I.24 et l'équation de prédiction E.I.25 on remarquera que les coefficients du polynôme en z ne sont autres que les coefficients de l'équation de récurrence. Il existe une relation entre les pôles de la transformée en Z et l'équation de prédiction linéaire de la suite temporelle:

$$\prod_{m=1}^M (z - \beta_m) \leftrightarrow \sum_{m=0}^M a_m z^{-m} \leftrightarrow \sum_{m=0}^M a_m x_{n-m} = 0 \quad \text{avec } a_0=1 \quad \text{E.I.27}$$

La transformée en Z est un moyen de représentation des formes d'onde et présente l'intérêt de dégager facilement les relations de récurrence qui gouvernent le signal. On peut relier les pôles de cette opération aux coefficients de l'équation de prédiction du signal et nous généraliserons cette propriété dans le paragraphe I.2.2.3. Les méthodes que nous allons décrire utilisent le pont qui existe entre l'équation de récurrence de la suite temporelle et les pôles de sa transformée en Z .

I.3.2.2 Fonction d'auto-corrélation du signal et bruit.

Fonction d'auto-corrélation.

La fonction d'auto-corrélation se définit au point p par :

$$r(p) = r_p = E[x_n x_{n-p}^*] = \sum_{n=-N}^N x_n x_{n-p}^* \quad \text{E.I.28}$$

On remarquera que $r(p) = r(-p)^*$. Une définition modifiée de la TF discrète (TFD) peut se mettre sous la forme :

$$F(\nu) = \sum_{n=-N}^N x_n e^{-2i\pi\nu n\Delta t} \quad \text{E.I.29}$$

On peut alors constater que le spectre de puissance est relié à la fonction d'auto-corrélation du système par :

$$P(\nu) = F(\nu)F^*(\nu) = \sum_{n=-N}^N r_p e^{-2i\pi\nu n\Delta t} \propto \text{TFD}(r_p) \quad \text{E.I.30}$$

La fonction d'auto-corrélation apparaîtra de manière naturelle dans les équations que nous allons mettre en oeuvre.

Bruit.

Le bruit, de quelque nature qu'il soit, sera considéré comme une suite de valeurs échantillonnées e_n d'une variable aléatoire et centrée. Il possédera alors les propriétés :

$$E[e_n] = 0 \quad \text{E.I.32}$$

$$E[e_k e_l] = \sigma_e^2 \delta_{k,l} \quad \text{E.I.33}$$

E est l'espérance mathématique. σ_e est l'écart type du bruit. L'équation E.I.30 exprime le fait qu'il n'existe pas de corrélation entre le bruit de deux échantillons distincts et de manière générale on considérera que le bruit ne peut être corrélé à aucun signal.

I.3.2.3 Filtre numérique linéaire.

Un filtre numérique linéaire et stationnaire est un opérateur mathématique agissant sur une série échantillonnée. Il peut être représenté par une boîte noire :

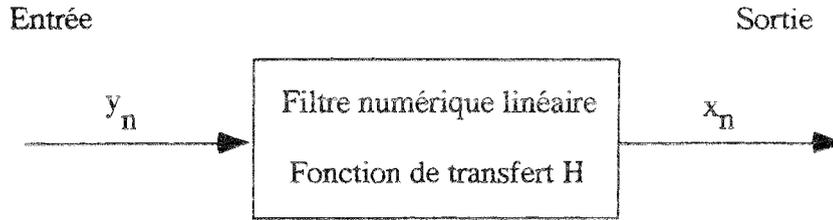


Figure I.11 : Filtre numérique linéaire.

On exprime la sortie du filtre en fonction de l'entrée par:

$$x_n = \sum_{i=0}^N h_i y_{n-i} = h * y \quad \text{E.I.34}$$

Les $\{h_i\}$ représentent la réponse impulsionnelle du filtre linéaire et $*$ représente une convolution discrète. La représentation en Z d'un tel filtre est:

$$X(z) = H(z) Y(z) \quad \text{E.I.35}$$

$H(z)$ est la fonction de transfert du filtre et sa transformée en Z par:

$$H(z) = \sum_{i=0}^N h_i z^{-i} \quad \text{E.I.36}$$

et elle peut se décomposer en une fraction complexe:

$$H(z) = \frac{B(z)}{A(z)} \quad \text{et} \quad \begin{cases} B(z) = \sum_{p=0}^P b_p z^{-p} \\ A(z) = \sum_{m=0}^M a_m z^{-m} \end{cases} \quad \text{E.I.37}$$

Les racines du polynôme $B(z)$ sont appelées les zéros du filtre, celles du dénominateur $A(z)$ les pôles du filtre. Le filtre ainsi exprimé est un filtre RIF/RII (Réponse Impulsionnelle Finie / Réponse Impulsionnelle Infinie) et correspond pour les suites temporelles à une modélisation du signal auto régressive à moyenne mobile ou ARMA (Auto Regressive Moving Average). Nous ne nous intéresserons dans cet exposé qu'aux

filtres RIF qui correspond à $B(z)=1$. Nous allons montrer que le fait que les données soient prédictibles conduit à réaliser une opération de filtrage linéaire.

Le modèle AR. associé au filtre à Réponse Impulsionnelle Infinie. RII

Pour ce filtre l'entrée est un bruit e_n et la sortie du filtre est constitué du signal x_n . D'après E.I.34, l'entrée s'exprimera en fonction de la sortie par :

$$x_n = \sum_{i=0}^{\infty} h_i e_{n-i} \quad \text{E.I.38}$$

Pour les filtres RIF la fonction de transfert est définie par:

$$H(z) = \frac{1}{A(z)} \quad \text{E.I.39}$$

Le filtre ne possède donc que des pôles. La relation d'entrée-sortie E.I.38 du filtre s'écrit alors en transformée en Z:

$$X(z) = \frac{E(z)}{A(z)} \quad \text{E.I.40}$$

Considérons maintenant que les données $\{x_n\}$ sont prédictibles de manière autorégressive (AR) par la relation établie lors de l'étude de la transformée en Z et nous allons modéliser le signal en introduisant une erreur de prédiction e_n .

$$x_n = - \sum_{m=1}^M a_m x_{n-m} + e_n \quad \text{E.I.41}$$

e_n sera considéré comme un bruit blanc que l'on ajoute à chaque point x_n . Il comporte l'erreur de prédiction mais comportera également lorsque nous nous intéresserons à des signaux réels le bruit physique qui entache les mesures expérimentales.

En prenant la transformée en Z de cette expression, nous obtenons:

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} x_n z^{-n} = - \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{m=1}^M a_m x_{n-m} z^{-n} + \sum_{n=-\infty}^{\infty} e_n z^{-n} \quad \text{E.I.42}$$

qui se met sous la forme :

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} x_n z^{-n} = - \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{m=1}^M a_m z^{-m} x_{n-m} z^{-n+m} + \sum_{n=-\infty}^{\infty} e_n z^{-n} \quad \text{E.I.43}$$

qui en posant $a_0=1$ nous donne:

$$X(z) = \frac{E(z)}{\sum_{m=0}^M a_m z^{-m}} \quad \text{E.I.44}$$

E.I.44 s'identifie facilement à E.I.40. Il est donc équivalent de considérer un modèle autorégressif pour le signal ou d'effectuer un filtrage linéaire à l'aide d'un filtre à réponse infinie et l'on associe toujours le filtre RIF au modèle AR de la suite temporelle (figure I.12). Les coefficients de la fonction de transfert ne sont que les coefficients de prédiction linéaire. L'opération de filtrage est évidente en considérant E.I.40 ou E.I.44, le bruit est présent uniquement au numérateur et il y a séparation complète des espaces signaux et bruit.

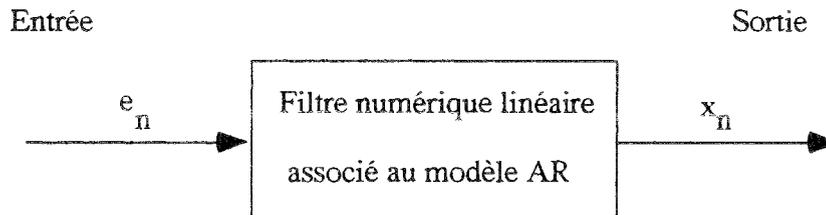


Figure I.12 : Filtre linéaire associé au modèle AR.

Le spectre de puissance du signal peut être obtenu de manière simple en considérant E.I.38 et en opérant sur le cercle unité:

$$P(\nu) = |X(z)X^*(z)|_{|z=e^{2i\pi\nu\Delta t}|=1} \quad \text{E.I.45}$$

ce qui correspond en exprimant $X(z)$ par E.I.44 à

$$P(\nu) = \left| \frac{E(z)E^*(z)}{H(z)H^*(z)} \right|_{|z|=1} \quad \text{E.I.46}$$

et l'on aboutit à la relation classique du spectre de puissance d'un filtre AR:

$$P(\nu) = \frac{\sigma_e^2}{\left| 1 + \sum_{m=1}^M a_m e^{2i\pi\nu\Delta t} \right|^2} \quad \text{E.I.47}$$

Ce spectre est relié également à la fonction d'auto-corrélation du signal citée précédemment. Nous disposons maintenant des outils nécessaires à la mise en oeuvre des opérations de filtrage, de prédiction et d'analyse des données. La stratégie utilisée dans ces méthodes consiste à conditionner les données de la suite temporelle pour calculer de la manière la plus efficace possible le jeu des $\{a_m\}$. Pour cela on exploite l'équation E.I.41 en considérant son application à $L=N-M$ points distincts de l'interférogramme. On établit ainsi un système de L équations linéaires à M inconnues : les coefficients $\{a_m\}$. Après leur détermination, par des méthodes numériques diverses, ils seront utilisés de trois manières distinctes dans le cadre de la RMN :

1) Obtention d'un spectre "filtré" du bruit .

L'équation E.I.47 permet de reconstruire le spectre du signal à partir des $\{a_m\}$ et, en posant le numérateur égal à un, on obtient un spectre dépourvu de bruit. On pourra associer au signal un critère, par exemple une densité d'entropie, et rechercher le jeu des coefficients $\{a_m\}$ de telle manière qu'il minimise ou maximise ce critère (méthode de maximisation d'entropie de type I ou MEMI). En allant plus loin, on pourra uniquement envisager ce critère et, sans considérer les $\{a_m\}$, rechercher un nouveau jeu de données $\{x'_n\}$ de telles manières qu'il maximise ce critère tout en gardant une distance, au sens statistique du terme, raisonnable vis à vis des données expérimentales (méthode de maximisation d'entropie de type II ou MEMII).

2) Prédiction de points manquants ou correction de points corrompus.

Nous avons vu que les coefficients $\{a_m\}$ décrivant le filtre correspondent aux composantes du vecteur de prédiction du signal. Si nous en disposons nous pouvons interpoler des données manquantes à la fin de l'interférogramme et remplacer l'opération de "zero-filling" par une opération de restitution de l'information manquante. Une autre application de la prédiction de points est la correction des premiers points de l'interférogramme qui nous l'avons vu peuvent être corrompus. Le critère retenu dans le calcul des coefficients $\{a_m\}$, pour ces applications, est de manière évidente la minimisation de l'erreur de prédiction e_n .

3) Analyse du signal en termes de composantes spectrales.

Nous possédons une méthode d'analyse du signal. Le jeu des coefficients de l'équation de prédiction est identique aux coefficients du polynôme de la fonction de

transfert. Nous avons vu que chaque zéro de ce polynôme (ou pôle de la fonction de transfert) contient l'information relative à la fréquence et à l'amortissement d'une sinusoïde présente dans le signal. Il est donc possible par la recherche de ces zéros de réaliser une analyse spectrale en trois étapes. La première consistera à résoudre le système d'équations linéaires établi à partir de E.I.41 en vue de déterminer les coefficients $\{a_m\}$, puis dans la seconde étape on recherchera les zéros du polynôme complexe associé qui nous donneront la fréquence et l'amortissement de chaque sinusoïde. Il ne restera alors qu'à résoudre le système des équations linéaires formé à partir de E.I.1 dont les inconnues seront les amplitudes complexes. Nous verrons qu'il sera même possible de s'affranchir du calcul direct des $\{a_m\}$ pour réaliser ce type d'analyse (cf I.3.4).

I.3.3 Les méthodes de maximisation d'entropie et de prédiction.

L'introduction de ces méthodes en RMN date de 1981. Sibisi¹³ proposa une maximisation d'entropie dérivée du traitement des données astronomiques. Trois approches différentes sont employées actuellement pour déterminer les coefficients du vecteur de prédiction.

I.3.3.1 Approche AR classique: les équations de Yule-Walker.

Considérons l'équation de prédiction avant (car le point x_n est prédit à partir des M points qui le précèdent) du modèle AR:

$$x_k = - \sum_{m=1}^M a_m x_{k-m} + e_k \quad \text{E.I.48}$$

multiplions cette expression par x_{k-n}^* et prenons en l'espérance mathématique, nous obtenons:

$$E[x_k x_{k-n}^*] = \sum_{m=1}^M a_m E[x_{k-m} x_{k-n}^*] + E[e_k x_{k-n}^*] \quad \text{E.I.49}$$

Le bruit n'est pas corrélé avec le signal et en utilisant E.I.33 et E.I.48:

$$E[e_k x_{k-n}^*] = \sigma^2 \delta_{k,k-n} \quad \text{E.I.50}$$

de plus $E[x_k x_{k-n}^*]$ n'est autre que la fonction d'auto-corrélation et E.I.37 s'écrit:

$$r_n = \sum_{m=1}^M a_m r_{n-m} + \sigma^2 \delta_{0,n} \quad \text{E.I.51}$$

A partir de E.I.51 on peut former un jeu de $L=N-M$ équations linéaires : les équations de Yule-Walker. Exprimées sous forme matricielle nous obtenons le système suivant:

$$\begin{bmatrix} r_0 & r_{-1} & \dots & r_{-M} \\ r_1 & & & \\ \vdots & & & \\ r_M & \dots & & r_0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ -a_1 \\ \vdots \\ -a_M \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma^2 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad \text{E.I.52}$$

$$\mathbf{R} \quad \mathbf{a} = \sigma$$

La matrice R a une forme de Toeplitz et est hermitienne. La résolution de ce système peut s'effectuer de manière classique par moindres carrés. Un problème réside néanmoins dans le choix d'une valeur de M optimale. Levinson et Durbin¹⁴⁻¹⁵ ont proposé un algorithme de résolution rapide de ces équations basé sur une récurrence faisant intervenir la longueur M du vecteur de prédiction comme une variable. L'ordre M optimal sera obtenu quand on minimisera un certain critère statistique. Les critères les plus connus sont le critère d'Akaike ou d'erreur finale de prédiction, le critère AIC issu de la théorie de l'information et enfin le critère MDL ou de description de la longueur M maximale. Nous expliciterons le critère d'Akaike (Final Prediction Error FPE) pour donner au lecteur une idée de la forme de ces grandeurs:

$$\text{FPE}(M) = \sigma_M^2 \frac{N + (M+1)}{N - (M+1)} \quad \text{E..I.53}$$

σ_M est la variance de l'erreur de prédiction calculée avec un vecteur de prédiction de longueur M . La résolution des équations de Yule-Walker s'effectue alors sous cette contrainte. Plusieurs articles traitent de l'utilisation de ce schéma de résolution en RMN¹⁶.

I.3.3.2 La méthode de Burg.¹⁷

Dans cette méthode on considère à la fois une prédiction progressive et une prédiction rétrograde. Les équations de prédiction avant (ou progressive) et arrière (ou rétrograde) s'écrivent:

$$x_n = - \sum_{m=1}^M a_m x_{n-m} + e_n^p \quad \text{E.I.54}$$

$$x_n = - \sum_{m=1}^M b_m x_{n+m} + e_n^r \quad \text{E.I.55}$$

La méthode utilise l'algorithme récursif de Levinson pour résoudre E.I.54 et E.I.55. Le critère statistique de détermination du M optimal est remplacé par la minimisation de la somme de la puissance des erreurs de prédiction :

$$P_M = \sum \left((e_M^r)^2 + (e_M^p)^2 \right) \quad \text{E.I.56}$$

Les erreurs de prédiction dépendent de l'ordre M choisi et la valeur de M optimale retenue sera celle qui minimisera E.I.56. Cette méthode est utilisée de manière efficace en RMN. Elle permet de reconstruire le spectre via les $\{a_m\}$ en utilisant la relation E.I.47 et l'on parle alors de maximisation d'entropie de Burg¹⁸ (type MEM1). La prédiction des points manquants ou corrompus est également possible¹⁹. Son succès sur ce dernier point est dû à sa fiabilité et à sa rapidité.

I.3.3.3 Maximisation d'entropie de type II (MEMII) 19-21

On désigne par MEMII les méthodes faisant explicitement appel à une formulation de l'entropie du système. En théorie de l'information, une densité d'entropie peut être associée à un signal aléatoire gaussien:

$$S = \int_{-v_{\text{Nyquist}}}^{v_{\text{Nyquist}}} \text{Log}(P(v)) dv + \sqrt{2\pi e} \quad \text{E.I.57}$$

Cette entropie S mesure le degré d'ordre du signal $\{x_n\}$, si celui-ci était constitué uniquement de bruit l'entropie serait maximale. Le jeu des coefficients $\{a_m\}$ est alors déterminé sous la contrainte qui consiste à rendre l'entropie maximale. Dans les méthodes les plus pratiquées en RMN ces coefficients ne sont pas calculés. On préfère reconstruire un ensemble de données temporelles ou spectrales tel qu'il conduise à maximiser l'entropie explicitée sous une forme dérivée de E.I.57 et en même temps qu'il possède une distance statistique minimale au jeu des données expérimentales sous leur forme temporelle ou spectrale. Il est possible de montrer que ces conditions reviennent à considérer un vecteur de prédiction de longueur $N-1$, où N est le nombre total de données. Différentes méthodes ont été proposées. Elles diffèrent par la formulation de l'entropie et/ou dans l'expression de la distance statistique. Ce sont des techniques de double optimisation itérative. Nous proposons de poser les équations de départ de la méthode de Gull & Daniell²¹, représentative de la mise en forme numérique de ces méthodes.

Au jeu des N données $\{x_n\}$ de l'interférogramme expérimental correspond le jeu des P données du spectre $\{F_p\}$, P et N différent car on peut utiliser, sous certaines conditions, avant TF, les techniques d'apodisation et de "zero-filling". Par maximisation d'entropie on désire reconstruire un spectre $\{F'_p\}$ de P points tel qu'il représente le mieux possible le spectre réel. Le jeu des $\{F'_p\}$ peut être transformé en série temporelle $\{x'_n\}$ par TF inverse. La qualité de la reconstruction du spectre peut être appréciée par un test du χ^2 sur la série temporelle :

$$C = \sum_{n=0}^{N-1} \left(\frac{x_n - x'_n}{\sigma_n} \right)^2 \quad \text{E.I.58}$$

La puissance du bruit est considérée comme constante et σ_n^2 n'est autre que σ^2 . L'équation E.I.58 s'appréhende facilement : si toute l'information utile contenue dans les données de départ est extraite dans les $\{x'_n\}$ alors C sera proche de N . C représente

la distance statistique entre données reconstruites et données réelles. D'autre part Gull et Daniell expriment l'entropie du système par:

$$S = \sum p_i \text{Log}(p_i)$$

$$p_i = \frac{F'_i}{\sum F'_p}$$
E.I.59

Le lecteur pourra se référer à l'article de Stephenson²² pour les différentes expressions de l'entropie proposées en RMN mais également pour une revue complète des méthodes de prédiction linéaire. La maximisation de l'entropie E.I.59 sous la contrainte de respecter E.I.58 s'effectue numériquement en utilisant la méthode itérative des multiplicateurs de Lagrange. A chaque itération du processus les probabilités spectrales p_i sont recalculées, on en déduit un nouveau spectre $\{F'_p\}$ et des nouvelles données temporelles associées par TF inverse. Lorsque le processus itératif a convergé on dispose d'un spectre théoriquement dépourvu de bruit.

Les méthodes de maximisation d'entropie de type II permettent d'augmenter la lisibilité d'un spectre, sa résolution, et de mettre en évidence la présence de résonance dans des conditions de rapport signal-sur-bruit faible. Néanmoins elle n'effectue pas une analyse spectrale et leur aspect quantitatif est discutable²².

I.3.4 Méthodes d'analyse des signaux.

Ces méthodes ont comme point de départ un modèle AR. Le polynôme associé au filtre RIF a des coefficients identiques à ceux de l'équation de prédiction qui sont les $\{a_m\}$. Le calcul des zéros de ce polynôme nous conduira aux caractéristiques spectrales. La stratégie d'analyse du signal sera:

1) A partir des données $\{x_n\}$ à notre disposition, on résout le système des N-M équations de prédiction pour obtenir le jeu des coefficients $\{a_m\}$. Il faut remarquer que M est un paramètre ajustable de la méthode si on n'utilise pas les méthodes décrites précédemment (Levinson, Burg). La recherche de la valeur optimale de M dans ce cas sera explicitée plus loin.

2) Former le polynôme en z et rechercher ses zéros. Cette opération est délicate. Elle requiert des algorithmes de recherche stable, le polynôme ayant en général un ordre M élevé.

3) Extraire l'information contenue dans les zéros du polynôme en terme de fréquence et de facteur d'amortissement.

4) Par une méthode d'ajustement appropriée calculer les amplitudes et les phases des sinusoides à partir de E.I.1.

5) Reconstruire un interférogramme et prendre sa TF pour visualiser les résultats.

Comme il est possible de ne pas avoir recours à la recherche des zéros du polynôme et donc de ne pas calculer explicitement les $\{a_m\}$, nous classerons les méthodes d'analyse en considérant ce critère.

I.3.4.1 Méthodes de prédiction linéaire avec recherche des coefficients de prédiction.

La première étape dans l'analyse des signaux consiste à calculer les composantes du vecteur de prédiction. Nous allons présenter ces équations sous forme matricielle. Nous disposons de N-M équations de prédiction:

$$x_n = \sum_{m=1}^M a_m x_{n-m} \quad \text{E.I.60}$$

Par rapport à l'équation AR le signe moins est intégré aux coefficients $\{a_m\}$ ainsi que l'erreur de prédiction. Les L équations E.I.60 s'expriment sous forme matricielle par:

$$\begin{bmatrix} x_M \\ x_{M+1} \\ \vdots \\ x_{N-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_0 & x_1 & \dots & x_{M-1} \\ x_1 & x_2 & & \\ \vdots & & & \\ x_{L-1} & & & x_{N-2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_M \\ a_{M-1} \\ \vdots \\ a_1 \end{bmatrix} \quad \text{E.I.61}$$

$$\begin{matrix} \mathbf{x}^{(M)} = & \mathbf{X} & \mathbf{a} \\ M & (L,M) & M \end{matrix} \quad \text{E.I.62}$$

$L=N-M$ et (M) en exposant de \mathbf{x} indique que le premier élément du vecteur de longueur L est le point échantillonné au temps $M\Delta t : x_M$.

La matrice \mathbf{X} possède une structure de Hankel. Chaque ligne de longueur M dérive de la précédente par décalage d'un indice dans le vecteur des données. Les nombreuses techniques numériques permettant de résoudre E.I.62 ont donné lieu à autant de noms de méthode. Citons ici les principales:

LP QRD: triangularisation de la matrice \mathbf{X} par la méthode de Householder²³.

LP CHP: méthode de Choleski²⁴.

LPZAR: Levison-Burg²⁵.

LPSVD: décomposition de la matrice \mathbf{H} en valeurs singulières²⁶⁻²⁷.

Nous allons étudier la méthode LP-SVD proposée par D. Van Ormondt et Coll en 1985²⁶. Cette méthode a servi de base à notre travail et présente un avantage certain sur toutes les autres car elle permet la détermination du nombre des sinusoïdes présentes dans le signal. La décomposition en valeurs singulières est une méthode de résolution des systèmes d'équations linéaires. La matrice \mathbf{X} se décompose alors en:

$$\mathbf{X} = \mathbf{U}\mathbf{\Lambda}\mathbf{V}^{t*} \quad \text{E.I.63}$$

l'exposant t désigne la transposition et $*$ le conjugué complexe.

\mathbf{U} de taille (L,L) est la matrice des vecteurs propres de $\mathbf{X}\mathbf{X}^{t*}$ et \mathbf{V} de taille (M,M) la matrice des vecteurs propres de $\mathbf{X}^{t*}\mathbf{X}$. $\mathbf{\Lambda}$ est une matrice diagonale de taille (L,M) , à savoir ses éléments hors diagonaux sont nuls et ses éléments diagonaux, les valeurs singulières, sont les racines carrées des valeurs propres de $\mathbf{X}\mathbf{X}^{t*}$. Le vecteur des coefficients de prédiction peut être calculé par:

$$\mathbf{a} = \mathbf{V}\mathbf{\Lambda}^{-1}t\mathbf{U}^{t*}\mathbf{x}^{(M)} \quad \text{E.I.64}$$

A partir des $\{a_m\}$ on forme le polynôme en z . L'étape suivante consiste à rechercher les zéros de celui-ci. Enfin les amplitudes et les phases sont obtenues par une méthode de moindres carrés ou d'ajustement de l'équation:

$$x_n = \sum_{k=1}^K c_k z_k^{-n} \quad \text{E.I.65}$$

ou sous forme matricielle:

$$\mathbf{x}^{(0)} = \mathbf{Z} \mathbf{c} \quad \text{E.I.66}$$

avec \mathbf{Z} de taille $(N-1, K)$:

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ z_1 & z_2 & & z_K \\ \dots & & & \\ z_1^{N-1} & & & z_K^{N-1} \end{bmatrix} \quad \text{E.I.67}$$

C'est une matrice de Vandermonde dont la structure particulière peut être utilisée dans l'algorithme de résolution du système. La solution de E.I.66 est au sens des moindres carrés :

$$\mathbf{c} = [\mathbf{Z}^t \mathbf{Z}]^{-1} \mathbf{Z}^t \mathbf{x}^{(0)} \quad \text{E.I.68}$$

Une première constatation, le vecteur de prédiction \mathbf{a} , de longueur M , nous permet de déterminer M sinusoides amorties alors que le signal en contient K . Il faudra donc s'assurer que la condition M supérieur ou égal à K soit toujours respectée. L'observation des valeurs singulières montre que seulement K sont non nulles dans le cas de l'analyse de signaux synthétiques complexes non bruités ($2K$ valeurs non nulles si les données sont réelles). Dans ce cas la longueur suffisante du vecteur de prédiction est $M=K$ (se référer aux équations de récurrence d'une sinusoïde amortie). Le rang de la matrice \mathbf{X} est K . Van Ormondt et Coll. ont démontré cette propriété^{27a}. Nous proposerons sa démonstration lors de l'exposé de notre méthode. La décomposition en valeurs singulières rend compte de l'opération de filtrage effectuée et sépare numériquement bruit et signaux. En effet si le signal est bruité, les $K-M$ valeurs singulières correspondant au bruit ne sont plus nulles mais elles restent d'une amplitude modeste par rapport à celles correspondant aux signaux (figure I.13).

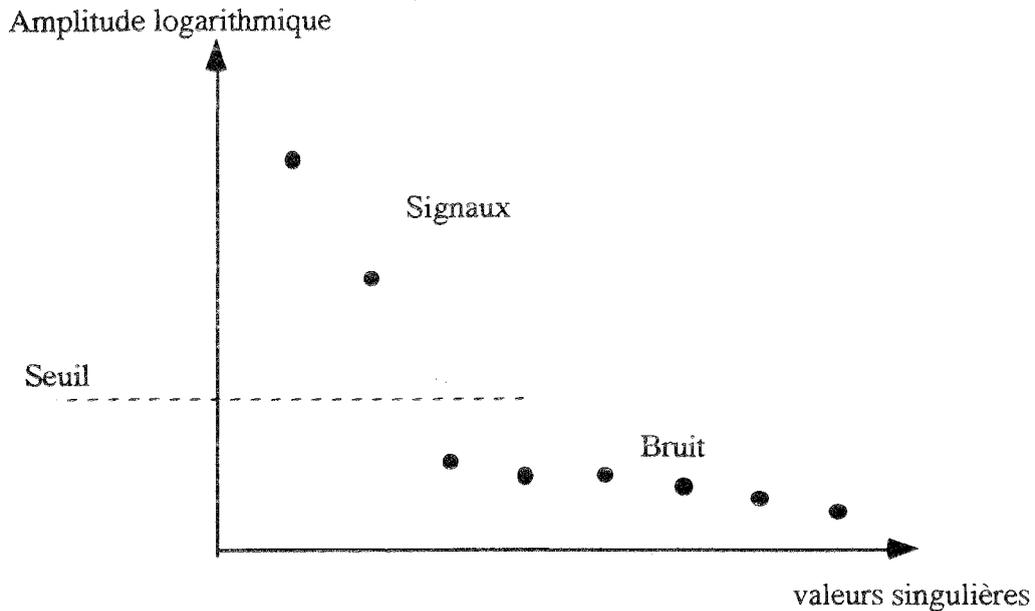


Figure I.13 : Amplitudes des valeurs singulières relatives au bruit et aux signaux.

L'opération de décomposition en valeurs singulières rend bien compte de l'utilisation d'un filtre permettant de séparer mathématiquement les espaces signaux et bruit. Elle permet de dénombrer le nombre de sinusoides présentes dans l'interférogramme, et peut être utilisée comme une *boîte noire* au sens où elle ne requiert pas d'information a priori sur le signal, son résultat sera les quatre paramètres spectraux de chacune des raies.

Après avoir établi le nombre K des sinusoides par examen des valeurs singulières, la reconstruction du vecteur \mathbf{a} se fera en considérant uniquement les matrices \mathbf{V} et \mathbf{U} réduites respectivement aux K lignes et aux K colonnes correspondant aux vecteurs propres relatifs aux signaux. De même on ne prendra en compte que les K valeurs singulières non nulles. L'équation de E.I.64 devient:

$$\mathbf{a}_M = \mathbf{V}_K \Lambda_K^{-1} \mathbf{U}_K^* \mathbf{x}^{(M)} \quad \text{E.I.69}$$

M (M,K) (K,K) (K,M) M

Les $\{a_m\}$ constitueront alors le jeu des coefficients "filtrés" et conduiront à une détermination plus précise des coefficients du polynôme en z . Les règles de sélection sur M s'établissent donc par :

$$\begin{cases} M \leq \frac{N}{2} \\ M > K \end{cases}$$

E.I.70

Dans ces conditions le système d'équations linéaires de départ n'est pas sous déterminé (système de L équations à M inconnues avec $L=N-M$) et il est possible de discerner toutes les composantes des signaux. Ces conditions ne sont pas contraignantes dans le cadre de la RMN puisque le nombre de fréquences contenues dans un spectre est, sauf exception, bien inférieur à $N/2$. Bien qu'ayant déterminé le nombre K des sinusoides nous devons rechercher les M zéros du polynôme. Nous disposons après ce calcul d'un jeu de M fréquences parmi lesquelles seulement K sont valides. Les travaux de Kumaresan et Tufts^{26b} ont montré que parmi les zéros du polynôme, ceux correspondant aux signaux sont placés à l'intérieur du cercle unité du plan complexe pour une prédiction progressive (voir I.3.1) et à l'extérieur de ce cercle pour une prédiction rétrograde alors que ceux, surnuméraires, relatifs au bruit se placent à l'intérieur de ce cercle mais de manière aléatoire en fonction de M . Nous disposons ici de critères pour retrouver les K signaux valides. Les différentes étapes de l'analyse du signal RMN par LPSVD sont représentées à la figure I.14.

Des améliorations à ce schéma de base ont été proposées:

- Il a été proposé²⁸ de reconstruire une matrice X à partir de sa décomposition singulière en excluant valeurs et vecteurs propres correspondant au bruit, tout comme on le fait pour le vecteur a . On recommence alors ce processus jusqu'à obtenir une matrice X stable que l'on peut considérer comme "nettoyée de tout bruit". On poursuit alors la méthode comme indiqué plus haut.
- On peut utiliser comme dans la méthode de Burg les deux directions de prédiction. Il faut noter alors que les zéros obtenus en prédiction progressive sont les complexes conjugués inverses de ceux calculés en prédiction rétrograde:

$$Z_{\text{progressif}} = \frac{1}{Z_{\text{rétrograde}}^*}$$

La comparaison des racines progressives et rétrogrades est un test supplémentaire²⁹ sur la validité des fréquences trouvées. Le bruit étant de nature aléatoire conduira à des racines toutes aussi aléatoires qui ne vérifieront pas E.I.70.

- Une étape fortement limitante de ces méthodes est la recherche des zéros du polynôme. Van Ormondt et Coll. ont proposé une technique utilisant la décomposition en valeurs singulières qui permet de se soustraire à ce calcul: la méthode HSVD³¹ (pour Hankel Singular Value Decomposition). Elle est l'objet du prochain paragraphe.

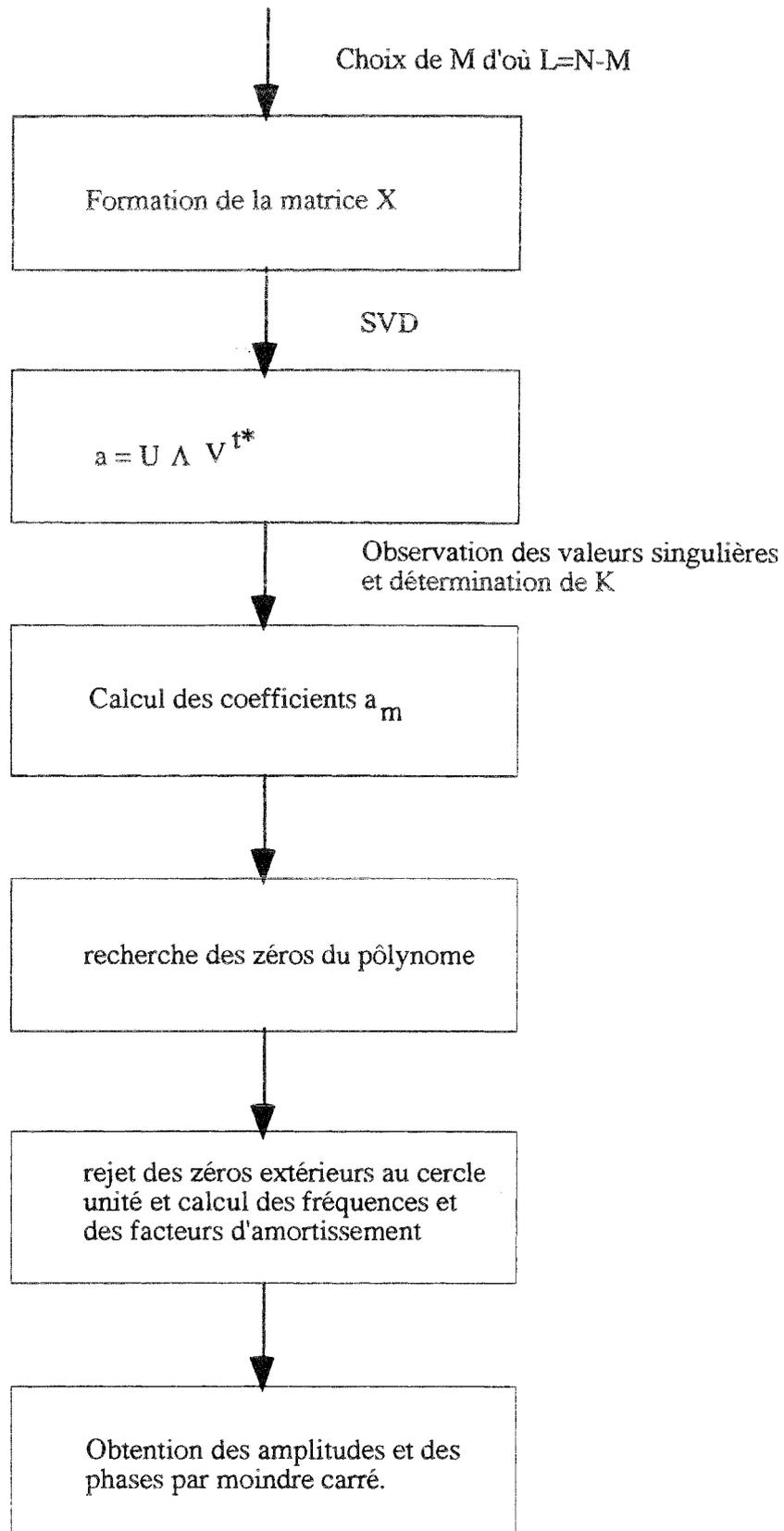


Figure I.14 : Organigramme de la méthode LP-SVD

I.3.4.2 Méthodes d'analyse matricielle du signal: HSVD³⁰ et HD³¹.

On perçoit dans l'utilisation de la méthode LPSVD que les matrices U_K et V_K dont on dispose par décomposition de X contiennent l'information relative aux signaux et qu'il doit être possible d'extraire cette information d'une manière directe. La méthode HSVD (Hankel Singular Value Decomposition) est basée sur l'utilisation directe de ces matrices et permet de s'affranchir du calcul des zéros du polynôme. La méthode HD (Hankel Diagonalization) que nous proposons est une méthode dérivée de la méthode HSVD. Les deux méthodes étant très similaires nous ne développerons que la démonstration de HD et nous nous efforcerons de montrer ce qu'apportent les modifications de HSVD conduisant à HD.

Considérons l'équation $x^{(0)} = Z c$ présentée au paragraphe précédent. En définissant par Z_d la matrice (K,K) suivante:

$$Z_d = \begin{bmatrix} z_1 & 0 & 0 \\ 0 & z_2 & \\ & & 0 \\ & & & z_k \end{bmatrix} \quad \text{E.I.71}$$

on peut écrire la suite des M équations:

$$\begin{aligned} x^{(0)} &= Z (Z_d)^0 c \\ x^{(1)} &= Z (Z_d)^1 c \\ &\dots\dots \\ x^{(k)} &= Z (Z_d)^k c \\ &\dots\dots \\ x^{(M-1)} &= Z (Z_d)^{M-1} c \end{aligned} \quad \text{E.I.72}$$

Les vecteurs $x^{(k)}$ de longueur L sont les colonnes de la matrice X . Rappelons ici que le vecteur c contient les K amplitudes complexes c_k et que les z_k sont définis par:

$$c_k = A_k e^{-i\varphi_k} \quad \text{E.I.73}$$

$$z_k = e^{[(-b_k + 2i\pi\nu_k)\Delta t]} \quad \text{E.I.74}$$

Si, en lieu et place de X , nous considérons la matrice (L,L) XX^{t*} sa décomposition en produit de vecteurs s'exprime par:

$$\mathbf{X}\mathbf{X}^t = \sum_{m=0}^{M-1} \mathbf{x}^{(m)} \mathbf{x}^{(m)t} \quad \text{E.I.75}$$

en exploitant les équations E.I.72 nous pouvons écrire:

$$\mathbf{X}\mathbf{X}^t = \mathbf{Z} \left(\sum_{m=0}^{M-1} (\mathbf{Z}_d)^m \mathbf{c} \mathbf{c}^t (\mathbf{Z}_d^t)^m \right) \mathbf{Z}^t \quad \text{E.I.76}$$

en posant $\mathbf{D} = \sum_{m=0}^{M-1} (\mathbf{Z}_d)^m \mathbf{c} \mathbf{c}^t (\mathbf{Z}_d^t)^m$ la décomposition de $\mathbf{X}\mathbf{X}^t$ devient:

$$\mathbf{X}\mathbf{X}^t = \mathbf{Z} \mathbf{D} \mathbf{Z}^t \quad \text{E.I.77}$$

Arrêtons un instant le déroulement de notre démonstration pour nous intéresser à la structure de la matrice \mathbf{D} . C'est une matrice (K,K) dont chaque élément (i,j) peut se développer en:

$$D_{i,j} = c_i c_j^* \left[1 + z_i z_j^* + (z_i z_j^*)^2 + \dots + (z_i z_j^*)^{M-1} \right] = c_i c_j^* \frac{1 - (z_i z_j^*)^M}{1 - z_i z_j^*} \quad \text{E.I.78}$$

A partir de E.I.78 on vérifie aisément que \mathbf{D} est hermitique et non singulière. L'expression de sa diagonalisation est:

$$\mathbf{D} = \mathbf{Q} \mathbf{D}_d \mathbf{Q}^{-1} = \mathbf{Q} \mathbf{D}_d \mathbf{Q}^t \quad \text{E.I.79}$$

\mathbf{D} étant hermitique il est possible de rendre la matrice de ses vecteurs propres \mathbf{Q} de dimension (K,K) unitaire, dans ce cas $\mathbf{Q}^{-1} = \mathbf{Q}^t$. \mathbf{D}_d est la matrice diagonale des valeurs propres. Ces valeurs sont réelles puisque \mathbf{D} est hermitique, et non nulles puisque \mathbf{D} est non singulière. On voit apparaître ici l'explication des K valeurs singulières non nulles de la décomposition de \mathbf{X} (rappelons que les valeurs singulières sont les racines carrées des valeurs propres de $\mathbf{X}\mathbf{X}^t$). La matrice $\mathbf{X}\mathbf{X}^t$ peut alors s'exprimer par:

$$\mathbf{X}\mathbf{X}^t = \mathbf{Z} \mathbf{Q} \mathbf{D}_d \mathbf{Q}^t \mathbf{Z}^t \quad \text{E.I.80}$$

que l'on peut ramener par le biais de transformations unitaires à l'expression de la diagonalisation de XX^{t*} :

$$\begin{array}{l} XX^{t*} = \quad U \quad D' \quad U^{t*} \\ (L,L) \quad (L,L) \quad (L,L) \quad (L,L) \end{array} \quad \text{E.I.81}$$

Sans rentrer dans une démonstration purement mathématique, qui n'aurait que peu d'intérêt ici, on perçoit de manière intuitive que la partie utile de la matrice D' n'est autre que D_d . Seulement K valeurs propres de D' sont non nulles. Nous avons donc proposé de remplacer la première étape de la méthode HSVD, qui est la décomposition en valeurs singulières de X , par la diagonalisation de la matrice XX^{t*} . La démonstration qui suit et qui permet d'obtenir les pôles $\{z_k\}$ a été proposée par Van Ormondt et Coll.

L'expression E.I.81 peut se ramener en ne considérant que les K valeurs propres non nulles à:

$$\begin{array}{l} XX^{t*} = \quad U_K \quad D_d \quad U_K^{t*} \\ (L,L) \quad (L,K) \quad (K,K) \quad (K,L) \end{array} \quad \text{E.I.82}$$

Par comparaison avec E.I.80 U_K s'identifie à $Z Q$. On entendra par l'indice t appliqué à une matrice, cette matrice moins sa première ligne et par l'indice b la matrice moins sa dernière ligne. On peut alors vérifier que:

$$Z_t = Z_b Z_d \quad \text{E.I.83}$$

en développant ces matrices dans un souci explicatif, E.I.83 s'exprime :

$$\begin{array}{l} \left[\begin{array}{cccc} z_1 & z_2 & \dots & z_K \\ z_1^2 & z_2^2 & & z_K^2 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ z_1^{L-1} & & & z_K^{L-1} \end{array} \right]_{(L-1,K)} = \left[\begin{array}{ccc} 1 & 1 & 1 \\ z_1 & z_2 & z_K \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ z_1^{L-2} & & z_K^{L-2} \end{array} \right]_{(L-1,K)} \left[\begin{array}{cc} z_1 & \\ & z_2 \quad 0 \\ & 0 & \\ & & & z_K \end{array} \right]_{(K,K)} \end{array} \quad \text{E.I.84}$$

A partir de E.I.83 on peut exprimer : $U_{Kt} = Z_t Q$ et $U_{Kb} = Z_b Q$, on obtient alors:

$$\begin{array}{l} U_{Kt} = \quad U_{Kb} \quad Z' \\ (L-1,K) \quad (L-1,K) \quad (K,K) \end{array} \quad \text{E.I.85}$$

avec $Z' = Q^{-1}Z_dQ$. En utilisant la condition des moindres carrés et le fait que Q est une matrice unitaire, Z' s'exprime par:

$$Z' = (U_{Kb}^{t*} U_{Kb})^{-1} U_{Kb}^{t*} U_{Kt} \quad \text{E.I.86}$$

et l'expression de la diagonalisation de Z' est:

$$Z_d = Q Z' Q^{-1} \quad \text{E.I.87}$$

La connaissance de Z_d nous permet d'obtenir les K pôles qui contiennent l'information de fréquence et d'amortissement des K sinusoides. On supprime la recherche des zéros du polynôme évitant ainsi i) une opération délicate d'un point de vue numérique ii) le calcul de M pôles dont seulement K sont valides. Enfin on obtient les amplitudes et les phases des sinusoides par reconstruction de la matrice Z et résolution du système d'équation E.I.1 (même procédure que pour les méthodes du paragraphe précédent). Nous disposons d'une méthode totalement matricielle d'analyse des signaux. Le modèle sous-jacent dans cette méthode est celui de la prédiction progressive du signal. L'utilisation du modèle rétrograde conduit à des équations semblables. Le tableau I.5 présente les équivalences entre les deux prédictions.

prédiction	Progressive	Rétrograde
matrice de départ	XX^{t*} (L,L)	$X^{t*}X$ (M,M)
matrice des vecteurs propres réduite	U_K (L,K)	V_K (M,K)
pôles obtenus	z_k	$1/z_k^*$

Tableau I.5 : Analogies des prédictions rétrogrades et progressives pour HD.

La figure suivante présente la comparaison de HD et HSVD.

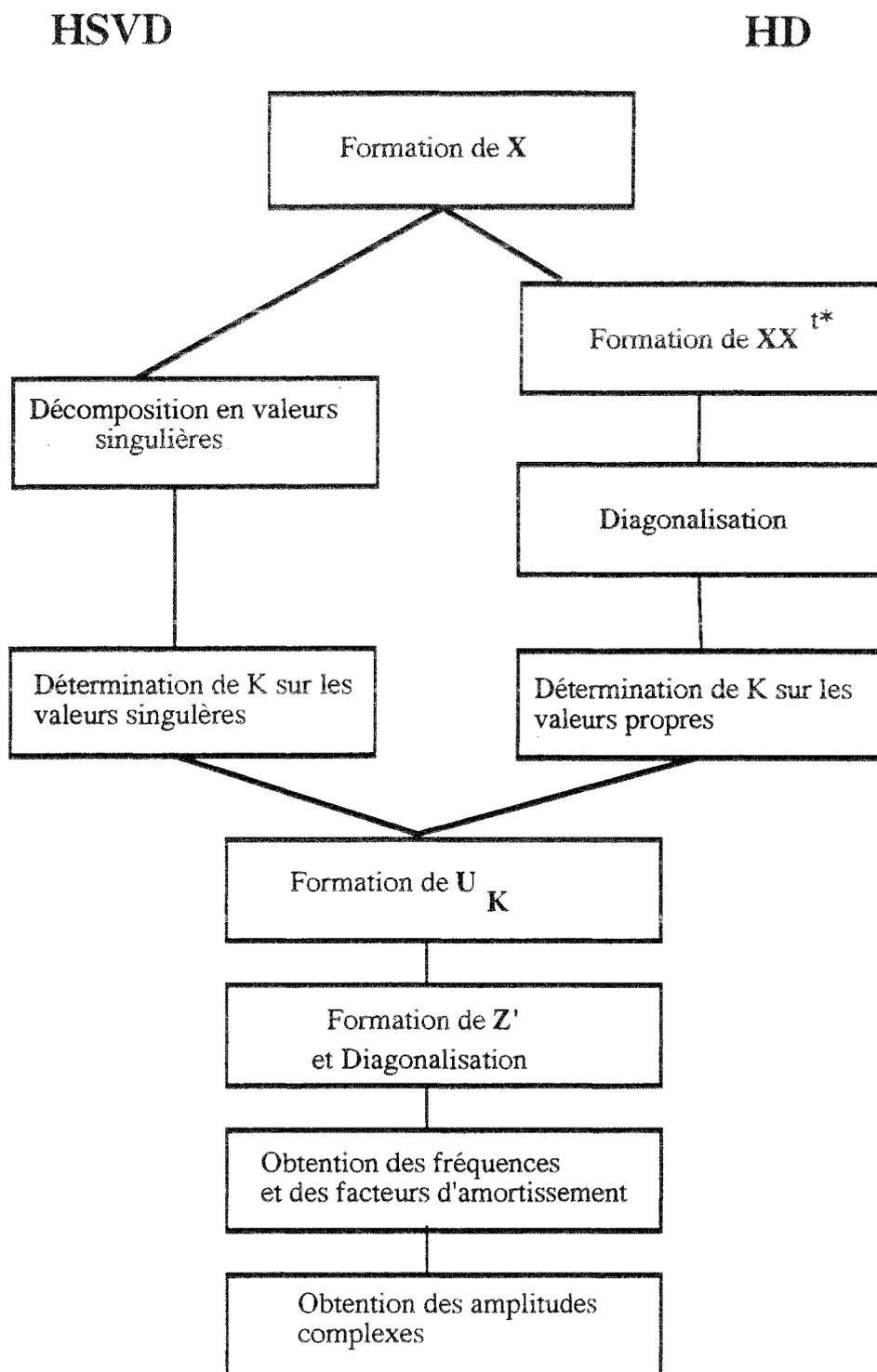


Figure I.15 : Organigramme comparatif des méthodes HD et HSVD.

Les deux méthodes sont en termes mathématiques équivalentes. Nous verrons les différences techniques et algorithmiques au chapitre suivant. Soulignons néanmoins que nous pensons qu'il existe une différence entre l'utilisation de X et de XX^{t*} . Les éléments de la matrice XX^{t*} correspondent à une représentation approchée de la fonction d'auto-corrélation. On se rapproche des équations normales de type Yule-

Walker. En considérant un bruit blanc et gaussien il est facile de démontrer que seuls les éléments diagonaux de cette matrice sont entachés de bruit. Si nous appelons \mathbf{X}_e la matrice définie comme étant la meilleure estimation de \mathbf{X} dans le cadre de signaux bruités alors:

$$\mathbf{X}\mathbf{X}^{t*} = \mathbf{X}_e\mathbf{X}_e^{t*} + M\sigma^2\mathbf{E} \quad \text{E.I.88}$$

\mathbf{E} est la matrice identité. Les éléments hors diagonaux de $\mathbf{X}\mathbf{X}^{t*}$ sont donc statistiquement non entachés de bruit. En répercutant E.I.88 dans l'équation de diagonalisation de $\mathbf{X}\mathbf{X}^{t*}$ il apparaît que seules les valeurs propres de cette matrice seront corrompues par le bruit. Les vecteurs propres de \mathbf{U} seront, statistiquement, ceux de $\mathbf{X}_e\mathbf{X}_e^{t*}$. Puisque la matrice \mathbf{U} est la base du calcul des pôles, ceux-ci ne seront pas biaisés par le bruit. Voilà en quoi nous trouvons cette approche intéressante d'un point de vue théorique. L'aspect informatique et la mise en oeuvre de cette méthode seront présentés au chapitre suivant.

I.4 Méthodes d'ajustement direct des paramètres spectraux.

Pour chacun des N points de l'interférogramme nous disposons d'une équation fonction des paramètres spectraux. On peut alors utiliser une méthode d'ajustement pour retrouver ces paramètres à partir d'un jeu de valeurs initiales. Reprenons l'équation E.I.1:

$$x_n = \sum_{k=1}^K c_k z_k^{-n}$$

On désire reconstruire un jeu de données $\{y_n\}$ tel que l'on minimise l'erreur :

$$E = \sum_{n=0}^{N-1} \left[y_n - \sum_{k=1}^K c_k z_k^{-n} \right]^2 \quad \text{E.I.89}$$

Plusieurs approches ont été proposées en RMN³³⁻³⁷. Nous ne citerons que deux d'entre elles : une méthode d'ajustement global³² et la méthode VARPRO³⁴⁻³⁶.

*Ajustement non linéaire.*³²

L'algorithme utilise une méthode des moindres carrés non linéaires. Les paramètres d'ajustement sont les amplitudes complexes c_k , les facteurs d'amortissement b_k et les fréquences ν_k . Les parties réelles et imaginaires des données sont traitées séparément mais on décompose les amplitudes c_k en:

$$\begin{aligned} C_k &= \text{Re}(c_k) = a_k \cos(\varphi_k) \\ S_k &= \text{Im}(c_k) = a_k \sin(\varphi_k) \end{aligned} \quad \text{E.I.90}$$

Le nombre total des paramètres à ajuster est de 4K à savoir: b_k, C_k, S_k, ν_k . La méthode numérique utilisée est itérative et la convergence est atteinte lorsque E est inférieur à un seuil prédéterminé. La méthode requiert une connaissance a priori permettant d'initialiser les paramètres.

*Méthode VARPRO (Variable Projection).*³⁴⁻³⁶

L'équation E.I.1 n'est pas linéaire. Considérons que la partie non linéaire (les $\{z_k\}$) est une fonction f_k du temps t_n et des paramètres du modèle $\{\gamma_k\}$. L'équation E.I.1 s'écrit alors sous forme matricielle:

$$\mathbf{x} = \mathbf{F} \mathbf{c} \quad \text{E.I.91}$$

avec $F_{ij} = f_j(\gamma_j, t_i)$ avec dans le cas d'une sinusoïde amortie $\gamma_j = (\nu_j, b_j)$.

Si nous supposons connus les paramètres non linéaires, le vecteur \mathbf{c} est obtenu, au moyen de moindres carrés linéaires, par l'expression:

$$\mathbf{c} = [\mathbf{F}^t \mathbf{F}]^{-1} \mathbf{F}^t \mathbf{x} \quad \text{E.I.92}$$

L'équivalent de l'erreur E précédente, en considérant \mathbf{c} obtenu par E.I.92, s'exprime par:

$$E = \sum_{n=0}^{N-1} \left[y_n - \sum_{k=1}^K c_k f_k(t_n) \right]^2 = \|\mathbf{y} - \mathbf{F} [\mathbf{F}^t \mathbf{F}]^{-1} \mathbf{F}^t \mathbf{x}\|^2 \quad \text{E.I.93}$$

E.I.93 ne comprend plus, dans l'expression matricielle, de dépendance vis à vis des paramètres linéaires. La solution de ce problème a été déterminée par Golub et Pereyra³⁵. Il est nécessaire de recourir à un jeu de paramètres initiaux. Pour résoudre ce problème certains auteurs ont combiné la méthode VARPRO avec la prédiction linéaire³⁶. L'avantage de VARPRO est de pouvoir utiliser un modèle quelconque pour les signaux ainsi qu'un pas d'échantillonnage quelconque des données. L'algorithme de base de VARPRO peut être amendé pour tenir compte du modèle sinusoïdal amorti et du pas d'échantillonnage constant. On peut alors utiliser une méthode de Gauss-Newton³⁶⁻³⁷ pour résoudre le système ce qui accroît notablement les vitesses de calcul.

I.5 Conclusions

Nous avons passé en revue les principales méthodes numériques utilisées actuellement en RMN. Leurs principales propriétés sont rassemblées dans le tableau I.6.

	MEM1	MEM2	LP-XXX	LP-QRD LP-SVD	HD/HSVD	VARPRO MCNL	VARPRO LP-SVD
Filtrage	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui
Analyse	non	non	non	oui	oui	oui	oui
Boite noire	non	non	non	oui	oui	non	oui
Vitesse	rapide	rapide	rapide	lent	moyenne	rapide	moyenne
pouvoir de résolution	important	important	moyen	moyen	moyen	important	important
Faible S/B	oui	oui	moyen	moyen	moyen	oui	oui
connaissances a priori	aucune	aucune	aucune	faible	faible	obligatoire	faible
modèle des raies	AR	non	AR	AR sinusoïde amortie	sinusoïde amortie	quelconque (VARPRO) sinusoïde amortie (MCNL)	sinusoïde amortie
Maximum de Vraisemblance	-	-	-	non	non	oui	oui

Tableau I.6 : Tableau comparatif des différentes méthodes. MCLN : Moindres Carrés Non Linéaires. LP-XXX: Toutes méthodes de prédiction linéaire s'arrêtant au calcul du vecteur de prédiction.

Commentons ce tableau. Toutes ces méthodes n'ont pas les mêmes objectifs. Les méthodes de type MEM seront utilisées pour améliorer l'aspect du spectre. Les méthodes de prédiction linéaire (LP-XXX) se substitueront au "zero-filling" ou corrigeront des premiers points aberrants. Les autres méthodes ont le même objectif qui est de déterminer les paramètres spectraux. Il est difficile d'effectuer une comparaison objective de ces dernières. Il faudrait pour cela pouvoir les caractériser dans les mêmes conditions (informatiques, données, etc..). La dernière ligne de ce tableau correspond au résultat d'une approche statistique de ces méthodes, faisant intervenir la fonction du maximum de vraisemblance, proposée dans l'article³⁶.

Nous allons montrer les performances et les limitations de la méthode HD dans le prochain chapitre en essayant de la comparer avec les méthodes LP-SVD et HSVD.

Chapitre II.

**Traitement des signaux de précession libre :
algorithmes, simulations, logiciel.**

II.1 La méthode HD.

Nous allons détailler dans ce paragraphe de quelle manière l'algorithme original (HD) décrit au chapitre I a été mis en oeuvre. Nous testerons ensuite la méthode à partir de simulations numériques. Tous les calculs seront réalisés en double précision complexe.

II.1.1 Algorithme.³¹

Le déroulement de ce programme comporte plusieurs étapes distinctes. Le traitement du signal RMN par ces méthodes n'est pas un processus simple. La masse de données implique un temps de calcul et un espace mémoire importants. Il est donc primordial d'optimiser chaque étape de la méthode.

Formation de la matrice XX^{t} .*

Nous utilisons la structure de Hankel de la matrice X . Chaque élément (i,j) peut s'exprimer en fonction d'un point de l'interférogramme par :

$$(X)_{i,j} = x_{i+j} \quad i \in [0,L[\text{ et } j \in [0,M[\quad \text{E.II.1}$$

Le calcul des L^2 éléments de XX^{t*} se réduit à $\frac{L(L+1)}{2}$ éléments en considérant la structure hermitienne de cette matrice. En se référant à E.II.1, chacun d'eux s'exprime par:

$$(XX^{t*})_{i,j} = \sum_{m=0}^{M-1} x_{i+m} x_{j+m}^* \quad \text{E.II.2}$$

Ceci conduit à effectuer $7M$ opérations arithmétiques par élément complexe ($2M$ additions et $4M$ multiplications pour chaque produit $x_{i+m} x_{j+m}^*$). Pour réduire le nombre de calcul, nous exprimerons l'élément $(XX^{t*})_{i,j}$ en fonction de l'élément $(XX^{t*})_{i-1,j-1}$ par :

$$(XX^{t*})_{i-1,j-1} = (XX^{t*})_{i,j} + x_{i+M-1} x_{j+M-1}^* - x_i x_j^* \quad \text{E.II.3}$$

Le calcul de l'expression E.II.3 ne requiert que 4 opérations par élément si l'on a préalablement pris soin de calculer totalement la première ligne de la matrice. On passe ainsi de $3.5 * M * L * (L+1)$ à $L * (7M + 2L - 2)$ opérations. Si l'on considère le cas $L=M=100$

sans utiliser E.II.3, on aurait effectué 3 535 000 opérations au lieu de 84 800 en prenant en compte cette formulation, soit un gain d'un facteur 40. Une formulation identique peut être obtenue pour la formation de la matrice $X^t * X$ correspondant à une prédiction rétrograde des données.

Diagonalisation de XX^t .

Cette opération est la plus onéreuse en temps de calcul. Les données sont, en général, sous forme complexe. Il existe de nombreux algorithmes de diagonalisation d'une matrice hermitienne complexe. En premier lieu, nous avons utilisé la procédure de la librairie mathématique EISPACK³⁸ puis celle de la librairie NAG. Les deux procédures conduisaient à des temps de calcul importants. Actuellement, nous utilisons deux procédures de diagonalisation de la bibliothèque ESSL³⁹ fournit par IBM pour ses ordinateurs. La première méthode diagonalise de manière complète la matrice XX^t . Les temps de calcul sont bien inférieurs à ceux obtenus avec les procédures équivalentes d'EISPACK ou de NAG. Ce n'est pas seulement la qualité des algorithmes utilisés qui explique une réduction aussi importante du temps de calcul. La bibliothèque mathématique ESSL est optimisée en fonction du processeur de l'ordinateur. Ceci suggère une remarque. Il est à notre sens très important en calcul numérique de trouver la bonne méthode numérique pour autant qu'elle soit adaptée de manière optimale au matériel que l'on utilise. L'autre méthode conduit à une diagonalisation partielle de XX^t avec le calcul des vecteurs propres correspondant aux valeurs propres les plus grandes. Nous y trouvons deux avantages importants : un gain plus qu'appréciable en temps de calcul et un gain en espace mémoire utilisé. Comme nous l'avons vu au chapitre précédent l'algorithme de HD ne considérera que les K valeurs propres et vecteurs propres correspondant aux signaux; il n'est donc pas nécessaire de calculer ceux relatifs au bruit. Nous allons utiliser cette procédure de diagonalisation partielle en apportant une information a priori sur le signal, K_e , qui correspond à un majorant du nombre de sinusôides présentes dans le signal. Nous verrons comment choisir ce nouveau paramètre plus loin.

Dans un but comparatif avec la méthode HSVD, nous avons effectué les mêmes calculs, en double précision, en utilisant la décomposition en valeurs singulières de X, la diagonalisation complète de XX^t et sa diagonalisation partielle (tableau II.1). Toutes les procédures numériques utilisées proviennent de la librairie ESSL. Les temps de calcul sont raisonnables d'autant que le matériel que nous avons utilisé est actuellement dépassé par les nouvelles générations de stations de travail. La diagonalisation partielle n'est pas intéressante dans les calculs effectués sur une petite matrice, en revanche elle l'est nettement plus pour des matrices de taille importante. Par ailleurs, la méthode HD n'est jamais pénalisée par la valeur de M utilisée. En effet M n'intervient pas comme paramètre de la diagonalisation, seul L est important. La décomposition en valeurs

singulières conduit à des temps de calcul et à une utilisation de la mémoire nettement plus importants puisqu'elle opère sur une matrice (L,M). Il faut néanmoins relativiser ces conclusions. Nous ne disposons pas d'une procédure de décomposition partielle telle que celle qui a été mentionnée par V. Ormond et Coll.⁴⁰.

L	Diagonalisation Partielle		Diagonalisation Complète		Décomposition en valeurs singulières	
	temps (s)	Mo	temps (s)	Mo	temps (s)	Mo
100	2,5	0,86	1,3	0,84	2,3	0,52
200	9,7	1,26	8,7	1,56	17,3	1,84
300	21,3	1,82	28,2	2,77	77,3	4,04
400	40,8	2,54	66,9	4,45	194,9	7,13
500	68,5	3,42	134,6	6,61	405,7	11,04
600	106,1	4,46	222,4	9,25	734,8	15,1
700	155,8	5,66	358,6	12,36	****	****
800	219,7	7,03	933,6	15,96	****	****
900	298,4	8,55	****	20,05	****	****
1000	398,4	10,23	****	****	****	****
1500	****	21,03	****	****	****	****

Tableau II.1: Comparaison des temps de calcul de la diagonalisation partielle, totale et de la décomposition en valeurs singulières.

- Mo: Mégaoctets.

- $M = 1.5 * L$ pour la décomposition en valeurs singulières et $Ke = 100$ pour la diagonalisation partielle.

- **** signifie que le programme ne pouvait s'exécuter en mémoire centrale. (Les temps de calcul prohibitifs obtenus dans ces cas ne sont pas représentatifs car ils sont le résultat du mécanisme de pagination).

Matériel informatique au moment du test : IBM gamme RISC 6000 modèle 320E avec 16 Mo de mémoire (6,6 Mflops) et la librairie ESSL.

Observation des valeurs propres.

Cette étape semble attrayante dans la théorie exposée en I.3.3. La réalité est autre. En effet, lorsque le signal est bruité ou qu'il est composé d'un mélange de signaux d'amplitudes très différentes, il est difficile de déterminer un seuil de coupure approprié. Préférant utiliser la diagonalisation partielle de XX^t , la valeur de Ke ($Ke > K$) servira de

seuil. Nous reconstruirons plus de signaux qu'il n'en existe réellement de peur de ne pas reconstruire tous les signaux significatifs. Les signaux surnuméraires pourront être éliminés à une étape ultérieure de l'algorithme.

Formation de Z'.

Cette opération est rapide, elle utilise l'expression :

$$\mathbf{Z}' = (\mathbf{U}\mathbf{K}_b \mathbf{U}\mathbf{K}_b^{t*})^{-1} \mathbf{U}\mathbf{K}_b^{t*} \mathbf{U}\mathbf{K}_t \quad \text{E.II.4}$$

Un point délicat est l'inversion de $(\mathbf{U}\mathbf{K}_b \mathbf{U}\mathbf{K}_b^{t*})$. Dans l'article³³ de base sur HSVD, il est proposé d'effectuer ce calcul par une méthode approchée. Pour notre part, nous avons transposé, en son équivalent complexe, une procédure d'inversion de matrice réelle quelconque.

Diagonalisation de Z' (K,K).

La matrice \mathbf{Z}' n'a aucune propriété particulière et il est donc nécessaire d'utiliser une procédure de diagonalisation d'une matrice complexe quelconque. Néanmoins le nombre de signaux recherchés ou surestimés, K ou K_e , n'est pas trop important; de ce fait, l'opération n'est pas pénalisante en temps de calcul.

Calcul des fréquences et des facteurs d'amortissement.

Chaque élément de la matrice \mathbf{Z}_d obtenue par la diagonalisation précédente sera tel que:

$$z_{k \text{ progressif}} = e^{(-b_k + i2\pi\nu_k)\Delta t} = \frac{1}{z_{k \text{ rétrograde}}^*} \quad \text{E.II.5}$$

On sélectionnera à cette occasion uniquement les nombres complexes qui sont :

- à l'intérieur du cercle unité pour une prédiction progressive.
- à l'extérieur pour une prédiction rétrograde.

Calcul des amplitudes et des phases.

Le calcul des amplitudes et des phases est obtenu directement à partir de l'équation E.I.66 en appliquant la condition des moindres carrés linéaires:

$$\mathbf{c} = [\mathbf{Z}^{t*} \mathbf{Z}]^{-1} \mathbf{Z}^{t*} \mathbf{x}(0) \quad \text{E.II.6}$$

La structure particulière de \mathbf{Z} nous permet de former directement $\mathbf{Z}^{t*} \mathbf{Z}$ et $\mathbf{Z}^{t*} \mathbf{x}(0)$ sans

avoir à stocker la matrice entière. Chaque élément de Z a pour expression :

$$(Z)_{i,j} = z_j^i \quad i \in [0, N-1] \quad j \in [0, Ke] \quad \text{E.II.7}$$

et $(Z)_{i+1,j} = z_j * Z_{i,j}$ E.II.8

Selon les cas, on pourra utiliser soit l'une soit l'autre de ces formulations pour résoudre l'équation E.II.6. La mise à la puissance i de z_j peut se faire en utilisant la célèbre formule de Moivre, en ayant exprimé le nombre complexe par le doublet angle et module :

$$(x+iy)^n = (\rho e^{i\theta})^n = \rho^n e^{in\theta} \quad \text{E.II.9}$$

Il n'est pas nécessaire d'utiliser les N équations E.I.65 à notre disposition. On considérera un nombre d'équations N_{mc} inférieur au nombre N . N_{mc} sera choisi en accord avec la décroissance que l'on observe sur l'interférogramme (il peut être préjudiciable de considérer des points qui contiennent essentiellement du bruit). De plus, il n'est pas nécessaire de prendre en compte la totalité de l'interférogramme s'il a été acquis sur un grand nombre de points, une surdétermination excessive de E.II.6 n'apportant pas de modifications à la précision du calcul des amplitudes complexes.

II.1.2 Détermination des paramètres.

La méthode comporte quatre paramètres dans l'utilisation que nous en faisons:

- L nombre de lignes de X .
- M nombre de colonnes de X .
- Ke évaluation du nombre de sinusoides.
- N_{mc} nombre de points à considérer pour le calcul des moindres carrés (E.II.6).

Les deux premiers paramètres (L , M) seront choisis conformément à l'étude statistique⁴¹⁻⁴⁴ de la méthode HSVD (ou States Space proposée dans la littérature spécialisée). Les valeurs proposées dans ces articles conduisent à se placer à un minimum de la courbe d'erreur sur l'estimation des paramètres. Si nous considérons un nombre de points N , on aura, selon les auteurs de la référence⁴¹, un minimum de variance pour L égal à $\frac{2N}{5}$ ou $\frac{3N}{5}$ en prédiction progressive, et L égal à $\frac{2N}{5}$ en progression rétrograde, ou selon les auteurs de la référence⁴², L égal à $\frac{N}{3}$. Rappelons

que L étant déterminé, M sera égal à $(N-L)$. Actuellement, il nous est difficile pour des raisons de matériel informatique de dépasser une valeur de 1500 pour L . Dans les études que nous avons faites sur l'emploi de ces paramètres, le choix de L n'est pas critique. Sa

valeur doit être largement supérieure au nombre de sinusoïdes si le rapport S/B est faible. K_e sera choisie à la vue d'une première TF du signal et telle que K_e soit surévaluée. N_{mc} peut être pris par défaut égal à $L+M$ ou à N . On peut, comme nous venons de le mentionner, le choisir en fonction de la décroissance apparente de l'interférogramme et du nombre K_e de sinusoïdes.

II.1.3 Simulations.

Nous avons choisi, pour effectuer ces simulations, un interférogramme synthétique de 4096 points complexes contenant dix sinusoïdes amorties sous forme de cinq doublets écartés de 1 Hz et d'amplitudes décroissantes. (Figure II.1).

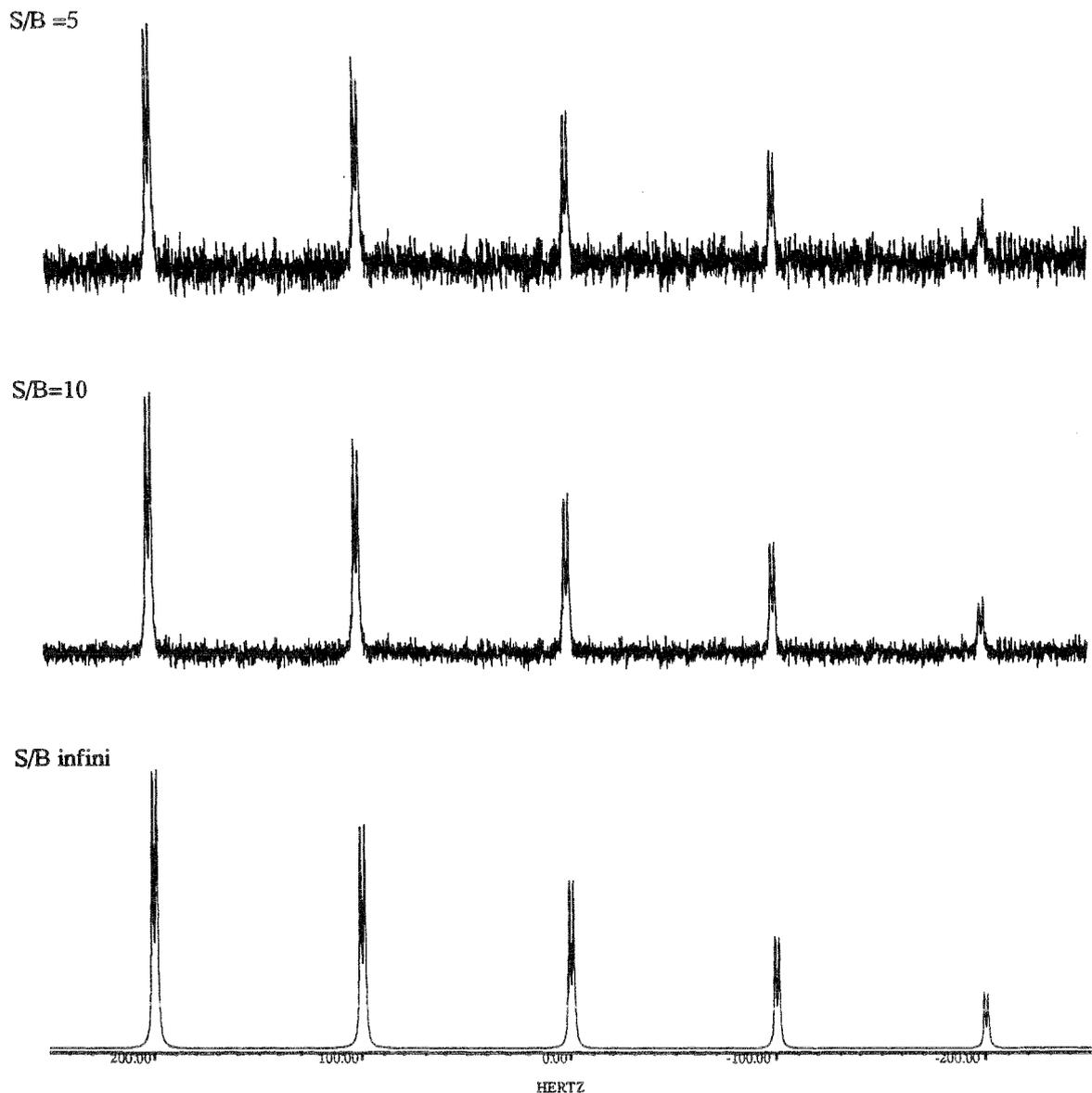


Figure II.1 : Transformée de Fourier des interférogrammes tests.

Nous avons constitué trois jeux de données correspondant respectivement à des rapports S/B: infini, 10 et 5, en se référant au signal le plus intense. Ceci correspond pour le pic le moins intense à des rapports S/B: infini, 2 et, 1. Nous avons appliqué HD à ces trois interférogrammes en considérant la prédiction progressive et la prédiction rétrograde. Nous ne présentons pas les résultats correspondant à l'interférogramme de S/B infini puisque ceux-ci sont fort heureusement identiques aux caractéristiques utilisées pour la simulation et ceci même en utilisant des valeurs minimales pour les paramètres L et M. Le tableau de II.2 contient les caractéristiques des raies utilisées pour ces simulations.

Raie	Fréquence (Hertz)	Largeur (Hertz)	Amplitude	Phase (degré)
1	200,00	1,00	10,0	0,00
2	199,00	1,00	10,0	0,00
3	101,00	1,00	8,00	0,00
4	99,00	1,00	8,00	0,00
5	1,00	1,00	6,00	0,00
6	-1,00	1,00	6,00	0,00
7	-99,00	1,00	4,00	0,00
8	-101,00	1,00	4,00	0,00
9	-199,00	1,00	2,00	0,00
10	-201,00	1,00	2,00	0,00

Tableau II.2 : Caractéristiques des raies utilisées pour construire les interférogrammes tests.

Résultat du traitement par HD en prédiction progressive.

Le tableau II.3 contient les résultats obtenus par HD en prédiction progressive sur les deux tests comportant du bruit avec les paramètres de calcul :

$$\frac{S}{B} = 10 \quad \left\{ \begin{array}{l} L = 800 \\ M = 1600 \\ Ke = 50 \\ NMC = 1000 \end{array} \right.$$

$$\frac{S}{B} = 5 \quad \left\{ \begin{array}{l} L = 1000 \\ M = 2000 \\ Ke = 50 \\ NMC = 1000 \end{array} \right.$$

Les calculs durent une dizaine de minutes. Les résultats sont les caractéristiques spectrales des signaux. A partir de celles-ci, on reconstruit un interférogramme dont on prend la TF. Cette opération nous permet de visualiser le résultat pour le comparer aux spectres initiaux.

Raie	S/B relatif	Fréquence (Hertz)	Largeur (Hertz)	Amplitude	Phase (degré)
1	10	201,00	1,00	9,97	0,33
	5	201,00	1,00	9,72	0,87
2	10	198,99	1,02	10,08	-0,21
	5	198,99	1,04	10,25	-0,34
3	8	100,98	0,99	7,96	-0,13
	4	100,98	0,97	7,76	-1,33
4	8	99,00	1,01	8,04	0,65
	4	98,99	1,02	8,07	1,49
5	6	1,00	1,01	6,02	-0,25
	3	1,00	1,00	5,99	-0,18
6	6	-1,01	0,98	5,98	0,25
	3	-1,01	0,96	5,88	0,60
7	4	-99,01	0,93	3,80	-0,31
	2	-99,03	1,19	4,50	-1,89
8	4	-100,99	1,09	4,26	-0,92
	2	-100,98	0,88	3,84	-0,82
9	2	-198,96	1,15	2,11	-5,76
	1	-201,16	1,78	2,85	-10,78
10	2	-201,07	0,91	1,91	7,60
	1	-201,16	0,63	1,42	15,68

Tableau II.3 : Résultats de HD en prédiction progressive sur les simulations en présence de bruit. La première ligne de chaque cellule correspond aux résultats du traitement de l'interférogramme à S/B égal à 10, la seconde à ceux à S/B égal à 5.

Nous remarquons que les caractéristiques spectrales sont retrouvées avec une bonne précision pour un rapport S/B égal à 10. Pour le jeu de données S/B égal à 5, l'erreur sur la largeur de raie des signaux de faibles intensités (pour lesquels nous rappelons que le S/B est égal à 1) est importante et conduit à une erreur sur l'amplitude

et la phase. Néanmoins ces signaux sont identifiés en termes de fréquence ce qui aurait été difficile à la seule lecture du spectre. Comme on le constate sur la figure II.2 les signaux dont les intensités sont faibles peuvent être caractérisés ce qui n'était pas le cas sur le spectre original. La méthode démontre ici ses possibilités d'analyse même dans des situations où les signaux sont en recouvrement avec un S/B faible.

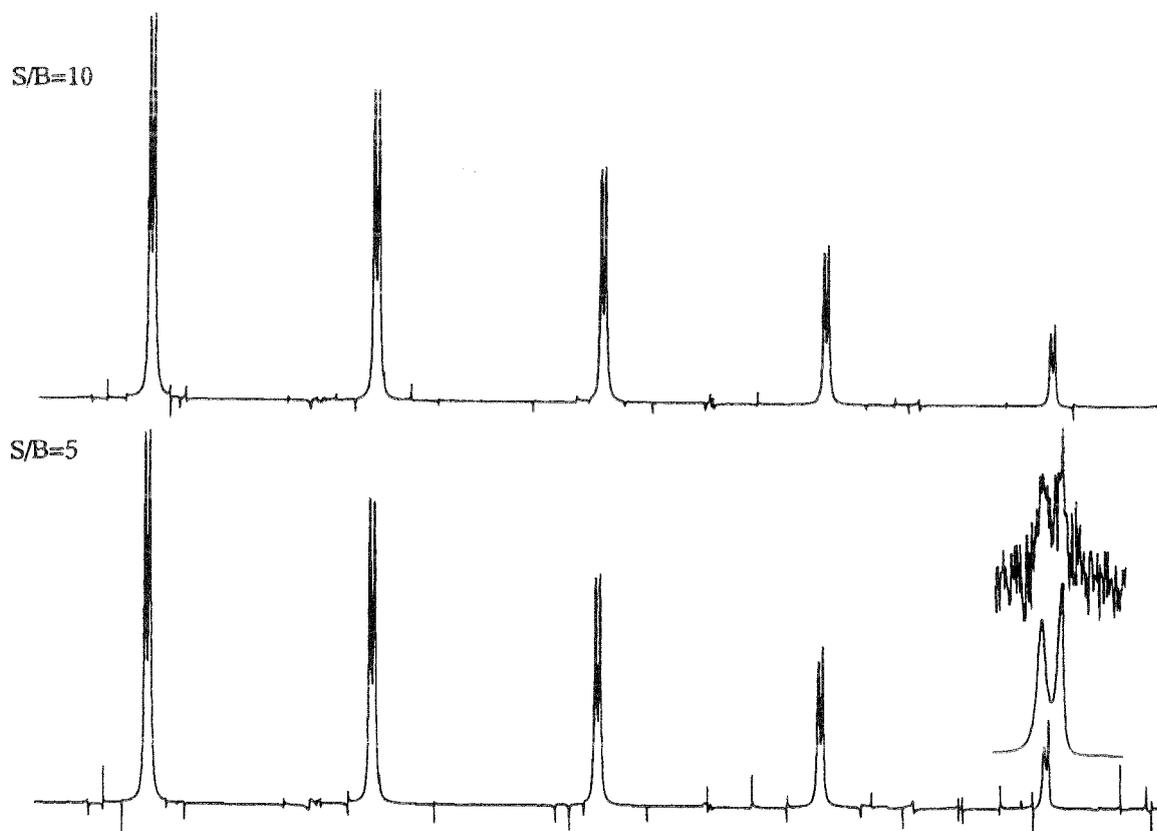


Figure II.2 : Spectre reconstruit à partir des résultats de HD en prédiction progressive et agrandissement de la reconstruction du pic le moins intense pour S/B=5. On remarquera que le nombre des sinusoides est peu différent de K_e .

Nous n'avons pas indiqué dans le tableau II.2 tous les résultats obtenus. Sur les cinquante résonances que nous pourrions avoir ($K_e = 50$) quarante deux sont valides, à savoir à l'intérieur du cercle unité. Nous les avons représentées sur la figure II.2. Leur amplitude est inférieure ou égale à l'écart type du bruit ce qui les rend facilement identifiable. La position des racines du bruit est intérieure au cercle unité en prédiction progressive²²⁻²⁶. Ceci est un point gênant si l'on désire exploiter des expériences de rapport S/B faible. On pourrait ajouter un test qui consisterait à éliminer toutes les sinusoides amorties dont l'amplitude est inférieure à l'écart type du bruit. Dans ce cas, si un signal a une amplitude comparable à cette valeur, il pourrait être éliminé ce qui serait inacceptable. D'une manière plus judicieuse on utilisera, dans les cas extrêmes, une information a priori pour ne sélectionner que les fréquences valides (par exemple la connaissance des déplacements chimiques). La méthode HD avec prédiction progressive

perd alors une partie de son aspect "boite noire".

Résultat du traitement HD en prédiction rétrograde.

Comme pour la prédiction progressive nous avons rassemblé les résultats dans un tableau (II.3) et une figure (II.3). Les paramètres de calculs sont identiques à ceux de la prédiction progressive.

Raie	S/B relatif	Fréquence (Hertz)	Largeur (Hertz)	Amplitude	Phase (degré)
1	10	201,00	1,00	9,98	0,36
	5	201,00	0,99	9,78	0,72
2	10	198,99	1,01	10,07	-0,19
	5	198,99	1,03	10,19	-0,17
3	8	100,99	0,99	7,98	-0,49
	4	100,98	0,97	7,76	-1,54
4	8	99,00	1,00	8,00	0,25
	4	99,00	1,00	7,99	0,89
5	6	1,00	1,01	6,04	-0,42
	3	1,01	0,99	6,00	-0,99
6	6	-1,00	0,97	5,97	0,17
	3	-1,01	0,94	5,89	0,52
7	4	-99,01	1,09	4,18	-1,23
	2	-99,02	1,13	4,40	-2,64
8	4	-100,99	0,92	3,90	-0,20
	2	-100,98	0,84	4,20	-0,07
9	2	-198,95	1,10	2,06	-6,16
	1	-198,98	1,01	2,05	-8,96
10	2	-201,07	0,89	1,89	8,10
	1	-201,15	0,59	1,53	15,32

Tableau II.4 : Résultats obtenus par HD en prédiction rétrograde sur les simulations en présence de bruit.

La détermination des paramètres spectraux est aussi précise pour les deux prédictions. En prédiction rétrograde, les pôles du signal se trouvent à l'extérieur du cercle unité et ceux relatifs au bruit restent à l'intérieur. Le test permettant de différencier signal et bruit est donc opérant. La figure II.2 montre qu'une ou deux raies surnuméraires persistent. La prédiction rétrograde est donc plus performante et devra, en règle générale, être retenue.

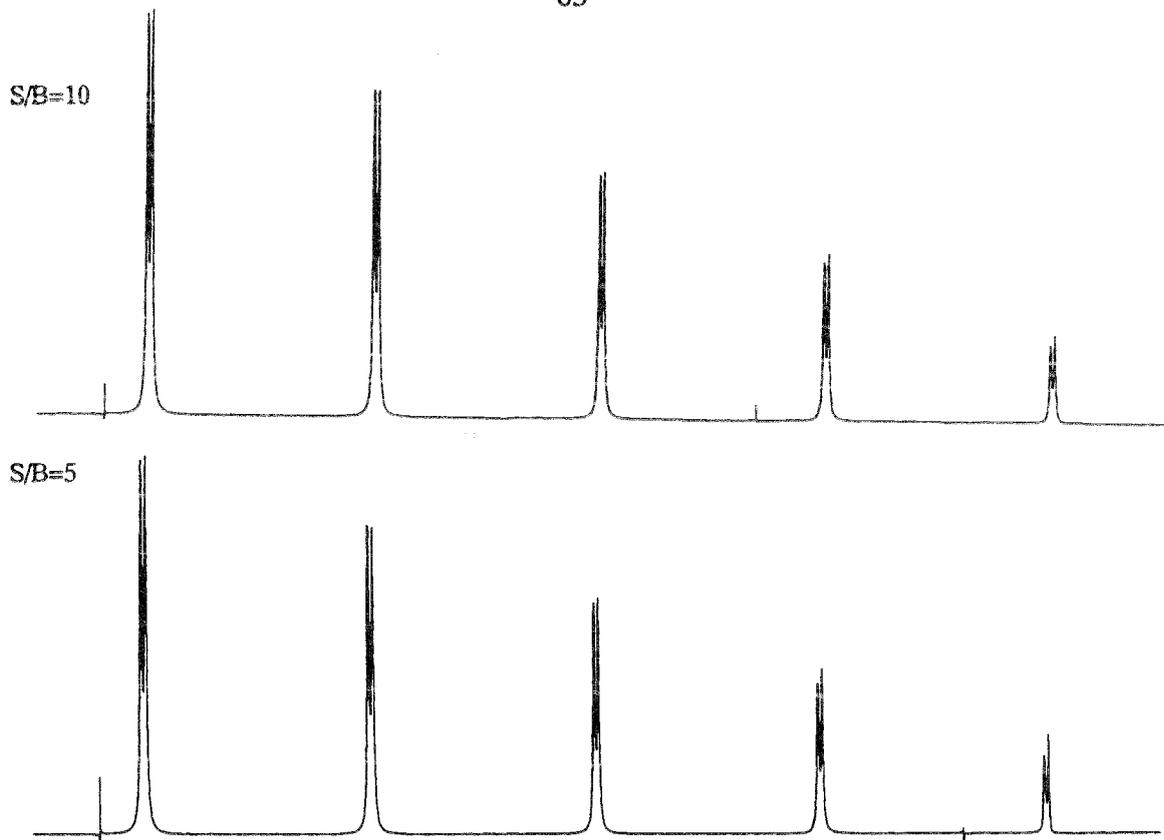


Figure II.3 : Spectre reconstruit à partir des résultats de HD en prédiction rétrograde. On remarquera que contrairement à la prédiction progressive, la prédiction rétrograde a permis de filtrer les sinusoïdes surnuméraires.

Nous pensons avoir démontré l'intérêt de ces méthodes en analyse spectrale. La détermination des paramètres expérimentaux est précise même dans des conditions de S/B faible. Elle permet d'obtenir les caractéristiques de signaux soit de faible intensité, soit en recouvrement. Ce n'est pas une méthode "magique". Elle présente certaines imperfections et une certaine lourdeur en temps de calcul par rapport à la TF. La méthode HD devra être utilisée dans les cas où la TF ne permet pas d'accéder de manière assez précise à l'information désirée. Les applications réelles de la méthode nous éclaireront sur l'emploi judicieux que l'on peut faire de cette méthode.

II.2 Traitement des signaux issus des expériences de microscopie par gradients de champ radiofréquence.⁴⁵⁻⁴⁹

Le signal n'est pas toujours constitué de sinusoides amorties en RMN. Nous allons nous écarter de la méthode HD pour entrer dans un domaine spécifique au laboratoire de méthodologie RMN où une technique originale de microscopie ou micro-imagerie par RMN est développée. Comme pour toute nouvelle technique, les nombreuses modifications qui l'ont fait évoluer, ont conduit également à des problèmes numériques nouveaux à la résolution desquels nous avons participé. Nous allons présenter brièvement cette méthode puis la contribution que nous y avons apportée.

II.2.1 Imagerie par gradients de champ radiofréquence.

Cette méthode originale utilise un dispositif expérimental particulier (Figure II.4). Les gradients de champ statique de l'imagerie classique sont remplacés par un gradient de champ radiofréquence produit par une bobine en forme de spire. Cette spire crée un gradient de champ uniforme dans la zone de l'échantillon et permet ainsi d'effectuer un marquage spatial de l'aimantation. La seconde bobine, en forme de selle de cheval, est utilisée pour la réception du signal et, permet d'effectuer la sélection d'une tranche de l'objet sous investigation. La faisabilité de la méthode et ses avantages sur l'imagerie par gradient statique ont été discutés⁴⁹.

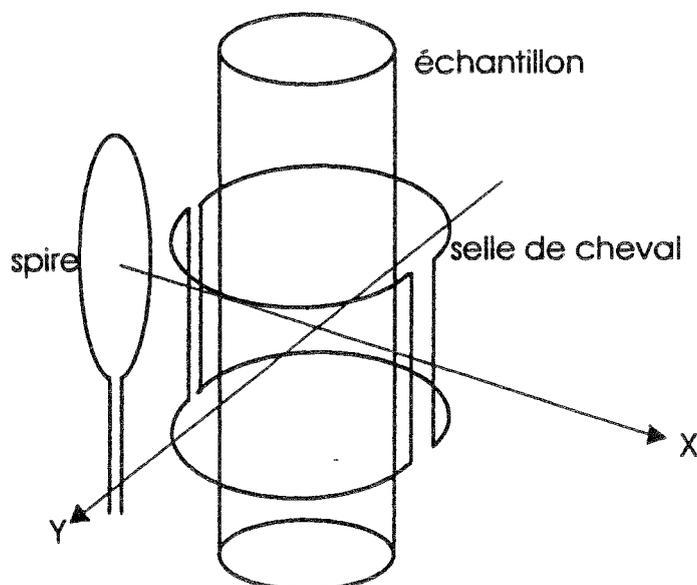


Figure II.4 : Dispositif expérimental de l'imagerie par gradients de champ radiofréquence.

Le gradient délivré par la spire entraîne la nutation de l'aimantation et son marquage spatial. Le signal est un pseudo interférogramme dont la TF correspond à la projection de la densité de spin dans la direction imagée (Figure II.5).

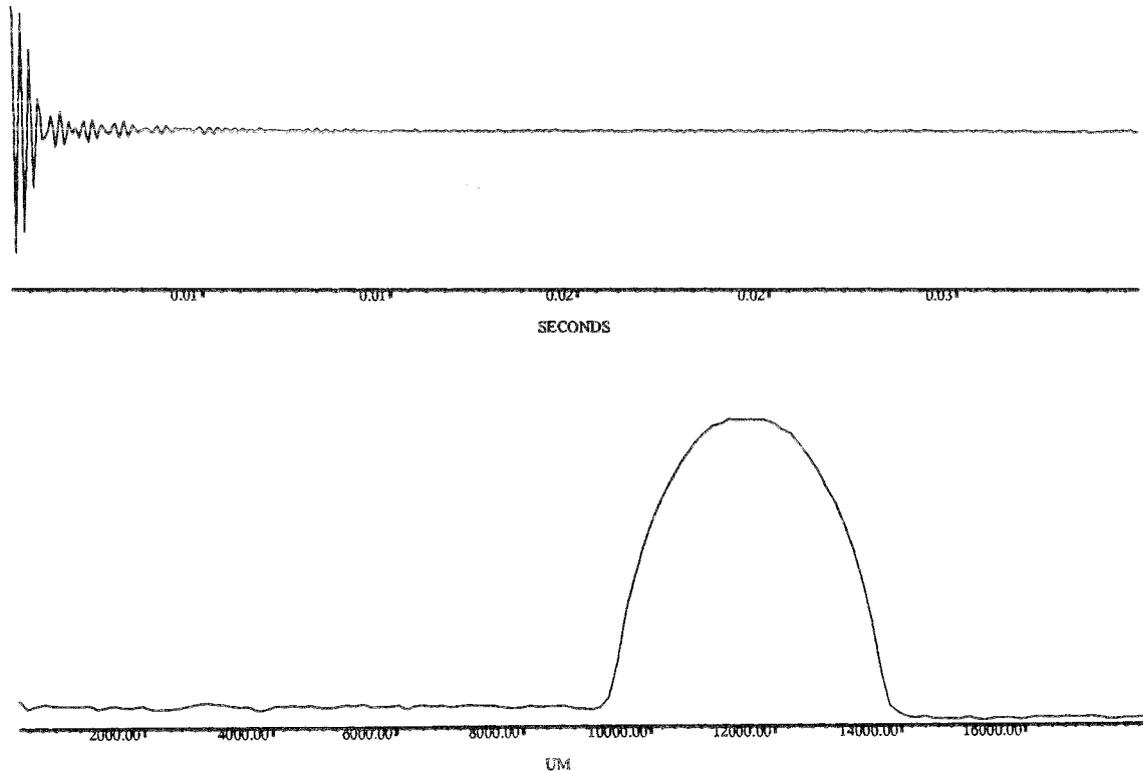


Figure II.5 : Micro-imagerie à une dimension. Profil ou projection d'un tube de 5mm rempli d'eau.

Le schéma général de l'expérience permettant d'obtenir ces profils est représenté sur la figure II.6. Pour passer à l'imagerie à deux dimensions, il est nécessaire soit de disposer d'un second gradient orthogonal au premier, soit d'effectuer une rotation de l'échantillon par pas. La première de ces deux solutions est difficilement réalisable d'un point de vue matériel. Elle impliquerait de placer une troisième bobine qui serait alors couplée fortement à la bobine de réception. La seconde solution a donc été retenue. Une image à deux dimensions est le résultat obtenu en effectuant n expériences à une dimension par pas d'un petit angle α (typiquement 1.8 ou 3.6 degrés). Le traitement particulier de la carte $S(t, \alpha)$, homologue aux cartes $S(t_1, t_2)$ spectroscopiques, restituera la densité de spins en chaque point de l'échantillon. Le résultat sera représenté graphiquement par une image pour laquelle l'intensité de chaque point correspondra à la densité de spins.

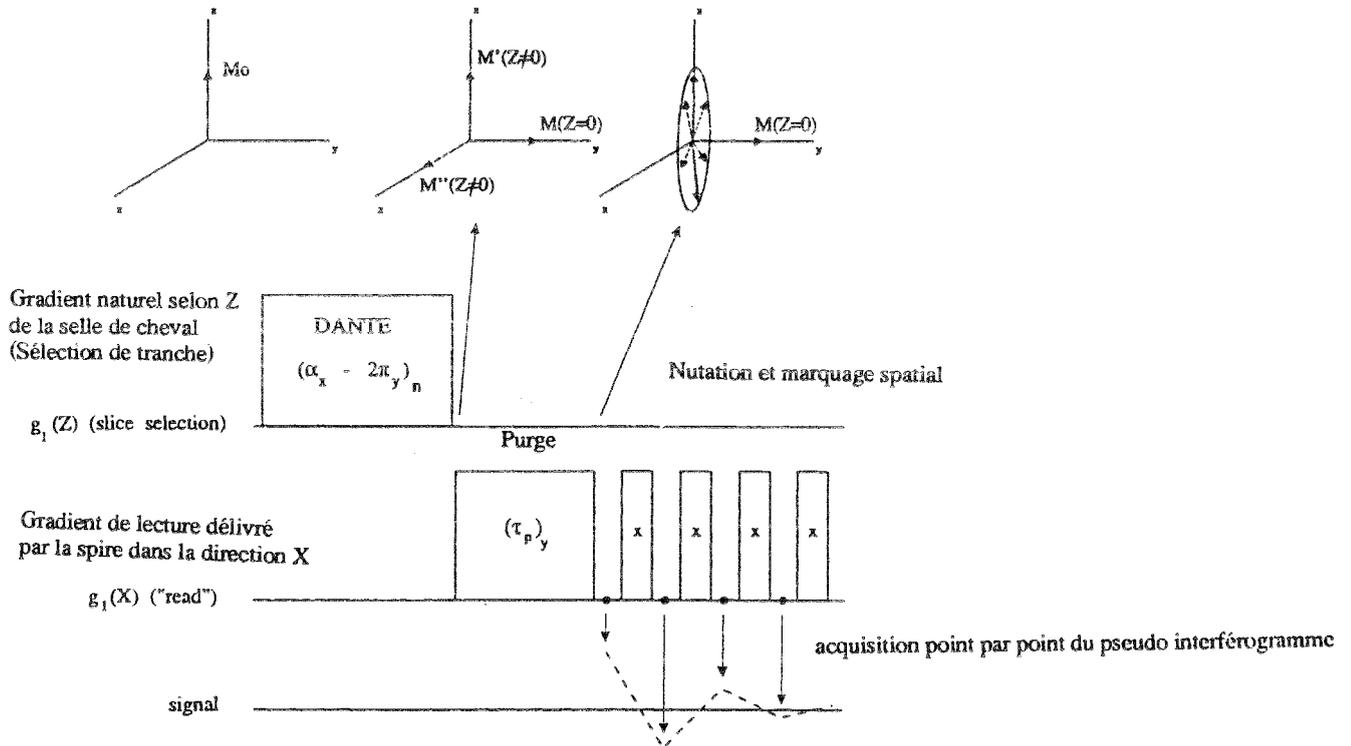


Figure II.6 : Schéma d'une expérience de micro-imagerie.

L'expression analytique du signal résultant du processus d'imagerie est:

$$S(k, \alpha) = \iint \rho(X, Y) \cos[2\pi k(X \cos \alpha + Y \sin \alpha + D)] dXdY \quad \text{E.II.10}$$

– ρ représente la densité de spins au point de l'espace (X, Y) .

– $k = \frac{\gamma g_1 t}{2\pi}$ où γ est le rapport gyromagnétique du noyau observé et g_1 la valeur du gradient délivré par la spire. Ce rapport relie de manière univoque les fréquences aux distances.

– D est la distance qui sépare le centre de rotation de l'échantillon et le point virtuel où le champ radiofréquence s'annule.

Nous savons, par ailleurs, qu'il existe une méthode de projection reconstruction (FBP)⁵⁰ efficace qui permet de reconstruire la densité de spins à partir d'un signal dont l'expression analytique est:

$$S(k, \alpha) = \iint \rho(X, Y) \exp[2\pi i k(X \cos \alpha + Y \sin \alpha)] dXdY \quad \text{E.II.11}$$

Notre travail consistera à partir des données sous la forme E.II.10 à nous ramener à l'expression E.II.11 pour bénéficier pleinement de la méthode FBP.

II.2.2 Correction automatique de la phase des pseudo interférogrammes.

Le dispositif expérimental comporte deux bobines distinctes émettant à la même fréquence via deux canaux séparés. L'acquisition du signal E.II.10 est effectuée en quadrature. Si l'ajustement de phase des deux canaux était parfait, les deux repères tournants associés seraient identiques. Dans la pratique, il existe une différence φ entre le repère tournant lié à l'émetteur (x, y) et celui de la bobine de réception (x', y'). Le $k^{\text{ème}}$ point du signal s'exprime alors par:

$$\begin{aligned} x_k &= \cos\varphi x'_k + \sin\varphi y'_k \\ y_k &= -\sin\varphi x'_k + \cos\varphi y'_k \end{aligned} \quad \text{E.II.12}$$

les x_k ne sont pas soumis au processus d'imagerie. En effet la direction x du repère tournant de l'émetteur coïncide avec l'axe d'application du gradient. Le marquage spatial étant effectué en nutation dans le plan (y, z), la composante selon x est continue voire décroissante si l'on considère les phénomènes de relaxation. Dans tous les cas, elle ne comporte donc pas d'oscillation. Ce fait peut se traduire mathématiquement. La variance de la composante selon x doit être minimale. Nous disposons ici d'un critère suffisant dans la recherche et l'élimination de l'angle de phase. La variance des x_k s'exprime par:

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} x_k^2 - \left[\frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} x_k \right]^2 \\ \sigma^2 &= \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} \left(\cos\varphi x'_k + \sin\varphi y'_k \right)^2 - \left[\frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} \left(\cos\varphi x'_k + \sin\varphi y'_k \right) \right]^2 \end{aligned} \quad \text{E.II.13}$$

En dérivant la variance E.II.13 par rapport à l'angle φ et en cherchant les points où cette dérivée s'annule nous obtenons:

$$\frac{d\sigma^2}{d\varphi} = 0 \Leftrightarrow \tan(2\varphi) = \frac{2(E[x'_k y'_k] - E[x'_k]E[y'_k])}{E[x_k'^2] - (E[x'_k])^2 - E[y_k'^2] + (E[y'_k])^2} \quad \text{E.II.14}$$

E.II.14 conduit à deux solutions φ et $\varphi + \pi/2$. On ne retiendra que la solution conduisant au minimum de E.II.13. On applique la correction de phase aux équations E.II.12. La partie réelle conduit à la composante continue et on retiendra uniquement la partie imaginaire résultant du processus d'imagerie (Figure II.7).

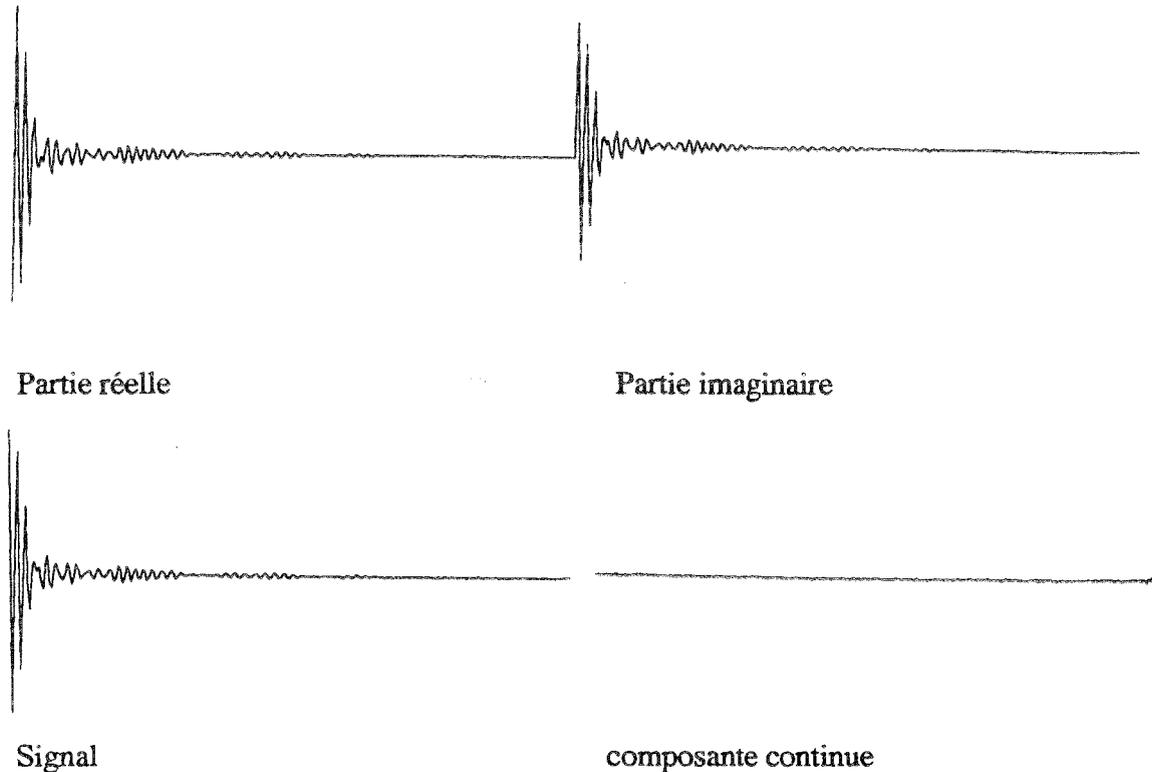


Figure II.7: Application de la correction de phase automatique des interférogrammes d'imagerie. (haut) Interférogramme complet (bas) Interférogramme après correction de phase.

II.2.3 Recherche de la distance D.

Les données dont nous disposons, répondent maintenant à l'expression analytique E.II.10. Nous allons appliquer à ces interférogrammes une transformée de Fourier réelle suivi d'une transformée inverse complexe. Cette opération est permise puisqu'il n'existe pas d'ambiguïté sur le signe des fréquences, k étant strictement positif. On obtient alors:

$$S(k, \alpha) = \exp(2i\pi kD) \iint \rho(X, Y) \exp(2i\pi k(X \cos \alpha + Y \sin \alpha)) dXdY \quad \text{E.II.15}$$

La multiplication par l'exponentielle complexe en D correspond à un déplacement en fréquence de l'image (cf tableau I.2). L'évaluation de D peut se faire en considérant les couples d'interférogrammes à α et $\pi + \alpha$. Pour l'angle $\pi + \alpha$ nous obtenons:

$$S(k, \alpha + \pi) = \exp(2i\pi kD) \iint \rho(X, Y) \exp(2i\pi k(-X \cos \alpha - Y \sin \alpha)) dXdY \quad \text{E.II.16}$$

Si D était nul, les deux interférogrammes seraient reliés par $S(k, \alpha) = S(k, \alpha + \pi)^*$. En effet ils correspondent tous les deux à la même projection de la densité de spins au

signe près puisque l'objet a effectué une rotation de π . Le calcul de D peut être réalisé en considérant la fonction $G(\alpha, d)$ définie par:

$$G(\alpha, d) = \exp(2i\pi kd) S(k, \alpha) - \exp(-2i\pi kd) S(k, \alpha + \pi)^* \quad \text{E.II.17}$$

Cette fonction sera minimale pour d égal à D. La recherche de cette valeur sera effectuée en utilisant la condition des moindres carrés et l'ensemble des couples d'expériences $\alpha, \alpha + \pi$. La fonction à minimiser sera alors:

$$\sum_{\alpha} |G(\alpha, d)|^2 \quad \text{E.II.18}$$

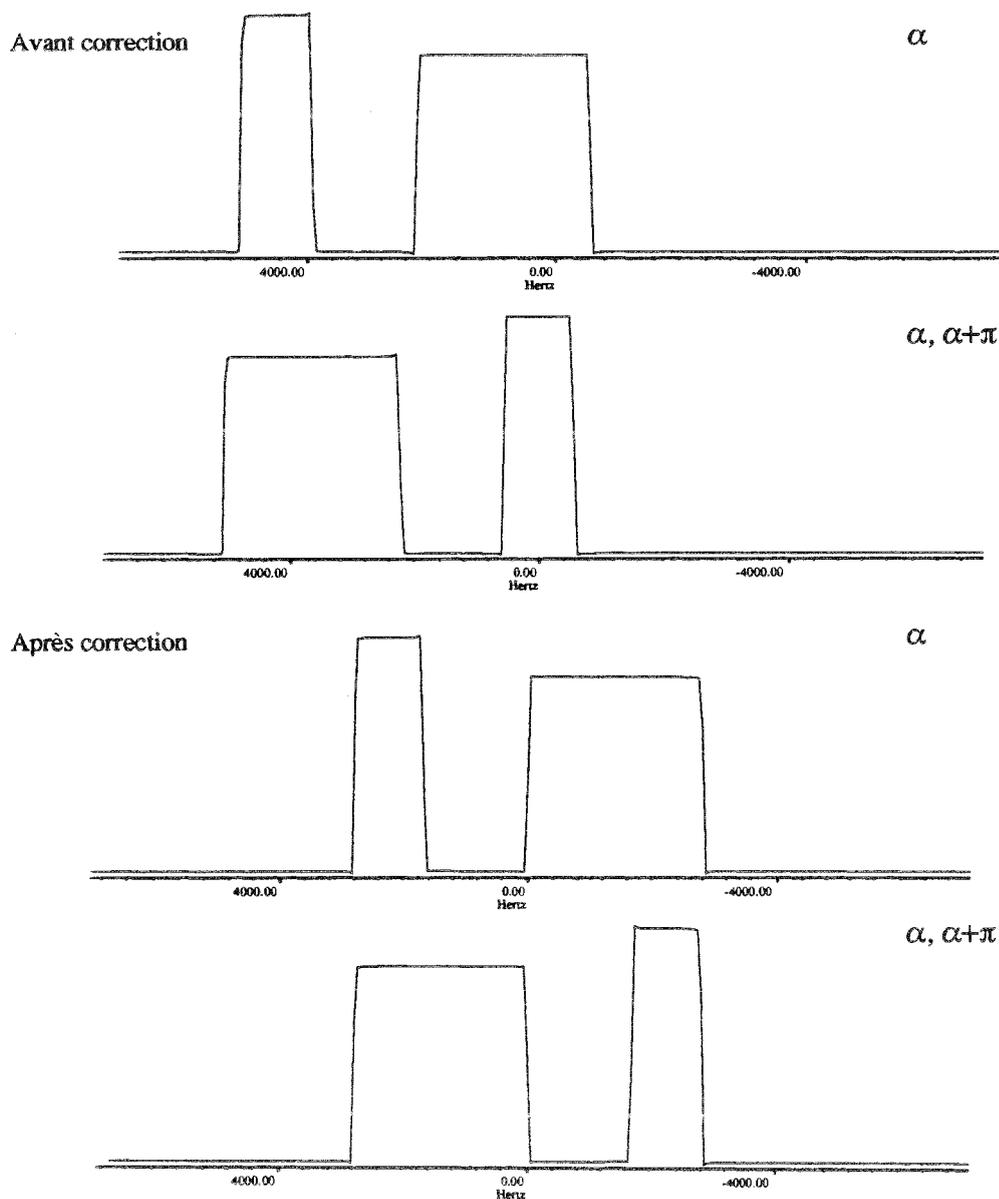


Figure II.8 : Profils synthétiques d'une image à une dimension avant et après correction du facteur D.

La correction du facteur D revient à faire coïncider le zéro en fréquence avec le centre de rotation de l'échantillon. Pour y parvenir, on fera en sorte que deux profils, dont l'aimantation diffère d'un angle p , soient symétriques par rapport à l'origine des fréquences, ce qui est explicité dans l'équation E.II.17.

L'expérience nous a montré qu'il est difficile d'utiliser des algorithmes de recherche de zéros d'une fonction pour calculer D. Les interférogrammes ayant une structure compliquée et le rapport S/B pouvant être faible, la seule méthode fiable à ce jour est de balayer l'espace de $[-d_{max}, +d_{max}]$ correspondant à l'intervalle des fréquences $[-\nu_{max}, +\nu_{max}]$. La figure II.8 présente pour un couple d'angle $(\alpha, \alpha+\pi)$ les différents profils obtenus avant et après correction du facteur D. Après la détermination de D, chaque profil sera corrigé par multiplication de la quantité $\exp(2i\pi kD)$.

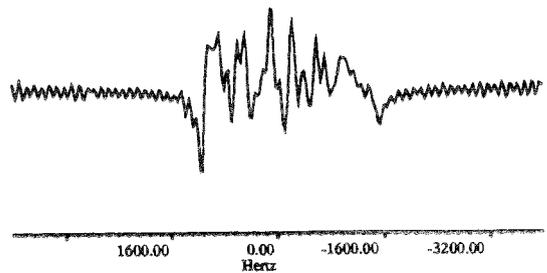
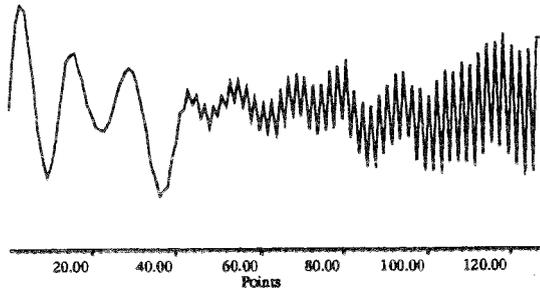
II.2.4 Reconstruction de l'image deux dimensions.

Après les traitements indiqués précédemment, les données répondent à l'équation E.II.11. La densité de spins est obtenue par une double transformée de Fourier inverse :

$$\rho(X, Y) = \int_0^{2\pi} \left\{ \int_0^{\infty} S(k, \alpha) k \exp[2i\pi k(X \cos \alpha + Y \sin \alpha)] dk \right\} d\alpha \quad \text{E.II.19}$$

La première étape de la construction de l'image est la multiplication du signal par k , qui est, rappelons-le, proportionnel à t , puis d'effectuer plusieurs "zero filling" pour accroître la résolution numérique. Cette multiplication va accentuer le phénomène de troncature comme le montre la figure II.9. Nous employons pour remédier de manière efficace à ce problème le filtre sinus cardinal décrit en I.3.1. Il conserve l'aspect quantitatif de l'image et préserve celle-ci des phénomènes de troncature (Figure II.9 bas).

sans sinus cardinal



avec sinus cardinal

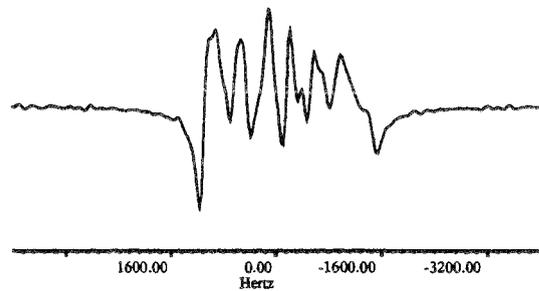
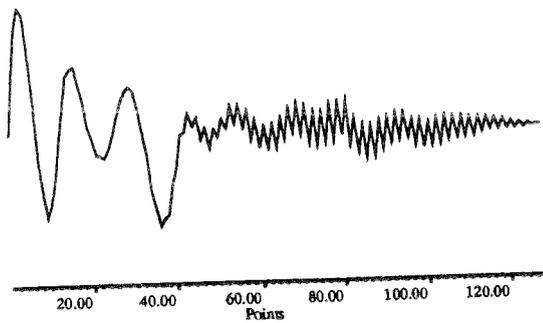


Figure II.9 : Effet de la multiplication par k de l'interférogramme avec et sans utilisation du filtre sinus cardinal. Les profils correspondent à l'image des capillaires qui sera présentée plus loin.

La seconde étape de la reconstruction consiste à prendre la TF de chaque profil par rapport à k . Le calcul de la densité au point (X, Y) est le résultat d'une sommation discrète sur α . Les figures de la page suivante présentent l'image d'un fantôme (tube test) de sept capillaires remplis d'eau, immergés eux même dans un tube de 5mm de diamètre. Nous pourrions apprécier l'effet d'un calcul approximatif de D , l'effet de la troncature résultant de la multiplication par k et le traitement optimal auquel nous sommes parvenus.

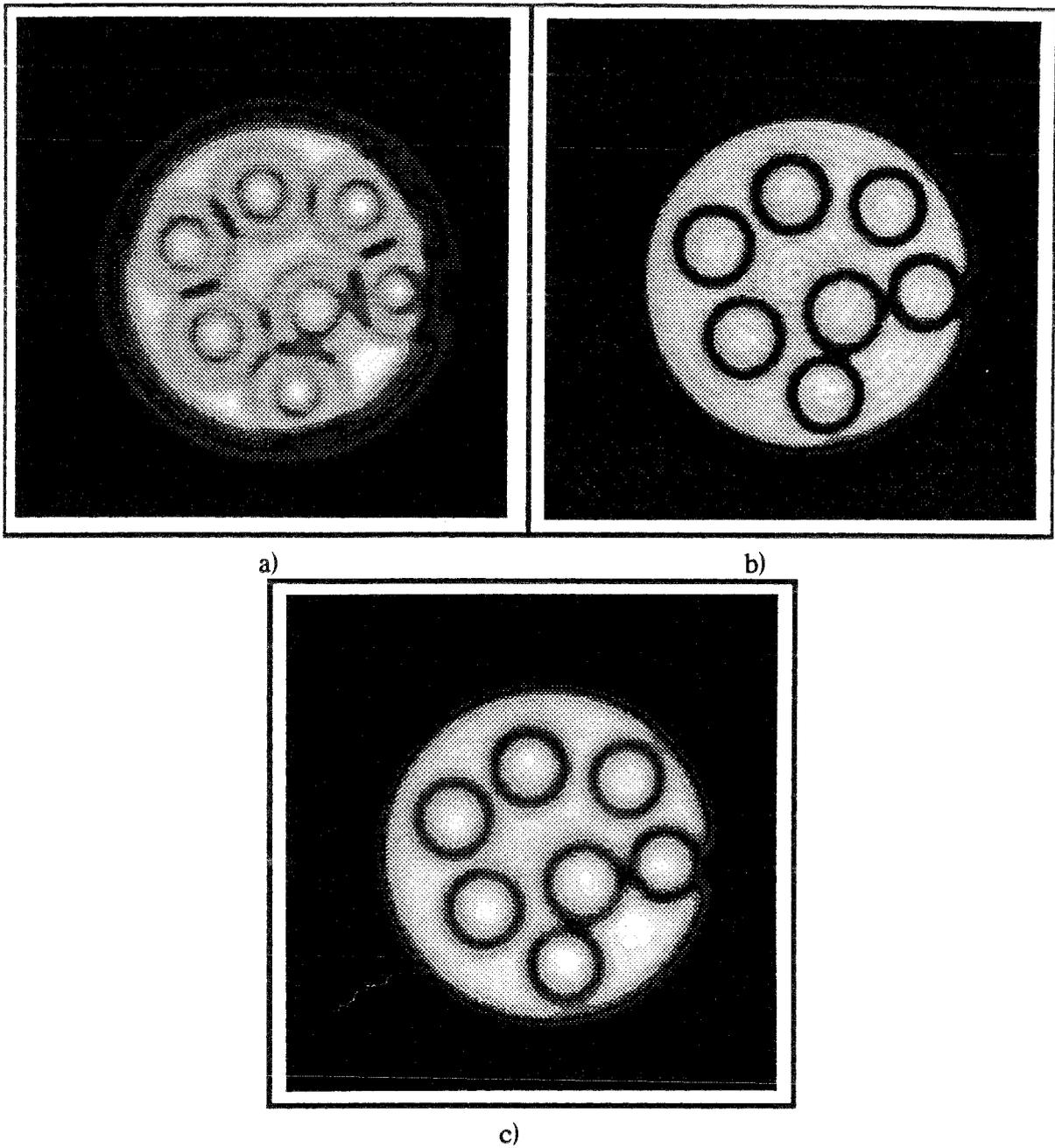


Figure II.10 : Image d'un fantôme constitué de sept capillaires.

a) Effet d'un écart de 1% sur D

b) Effet de la troncature

c) Image reconstruite avec un D corrigé et un filtrage préalable par sinus cardinal.

II.3 RMNY-X: un logiciel de RMN adapté au besoin du laboratoire.

Il existe actuellement de nombreux logiciels commerciaux de traitement des données RMN. Ils permettent d'effectuer plus ou moins facilement des traitements de routine. Comme son nom l'indique, le laboratoire de méthodologie RMN a pour objectif de développer de nouvelles méthodes en RMN. Celles-ci peuvent conduire à des traitements non standards des données comme en témoignent les expériences de micro-imagerie. Nous avons donc développé un logiciel de traitement des données sur station de travail. Il fait suite et complète un logiciel pour la RMN à une dimension réalisé au laboratoire sur micro-ordinateurs. Bien que son but ne soit pas commercial, il nous a semblé primordial de le doter d'une interface utilisateur conviviale et pratique. Sa réalisation a demandé un temps important mais il n'est pas l'objectif premier de notre travail mais un outil nécessaire à sa réalisation. Nous le décrirons donc de manière sommaire.

II.3.1 Cahier des charges.

Il a été important de définir un cahier des charges. L'informatique et les logiciels évoluant de manière rapide, un produit informatique peut être figé rapidement dans son développement. Nous avons construit ce logiciel sur la base de grand standard informatique. Il est écrit en C autour d'un interprète de commande sans visualisation graphique. Ceci permet i) de pouvoir adapter ce noyau facilement sur tous les systèmes d'exploitation s'il y a lieu, ii) une utilisation automatique (sans visualisation) du logiciel pour des traitements répétitifs. La visualisation des données reste néanmoins un point essentiel dans l'exploitation des spectres, cartes et images. Le module de visualisation a été construit au moyen de X-Window et de MOTIF. Ces outils standards, disponibles sur toutes les stations de travail fonctionnant sous UNIX, offrent une grande souplesse dans la réalisation d'une interface élaborée. De plus, X-Window offre une compatibilité parfaite sur réseau. Le logiciel pourra être accessible en mode graphique à partir d'autres ordinateurs (micro-ordinateur PC, Macintosh ..) pour peu qu'ils disposent d'une émulation X-Window, la station de travail étant alors un serveur de logiciel.

II.3.2 Description.

Le logiciel est composé de trois programmes. Le programme principal contient le module de traitement des données et de manière indépendante l'interface graphique. Nous avons construit le programme correspondant à la méthode HD de manière complètement séparée car nous avons voulu que RMNY-X ne dépende pas de

bibliothèques non standards comme ESSL. Pour la même raison la conversion des fichiers de données issus des spectromètres est réalisée à l'aide d'un programme spécifique. Néanmoins l'utilisation de ces modules est réalisée au travers de l'interface de RMNY-X et cette séparation physique est invisible pour l'utilisateur. La figure II.11 montre l'aspect du logiciel et de son interface. Il comprend de haut en bas: une barre de menu, une fenêtre graphique, une fenêtre contenant des boutons programmables que l'utilisateur pourra configurer à sa guise.

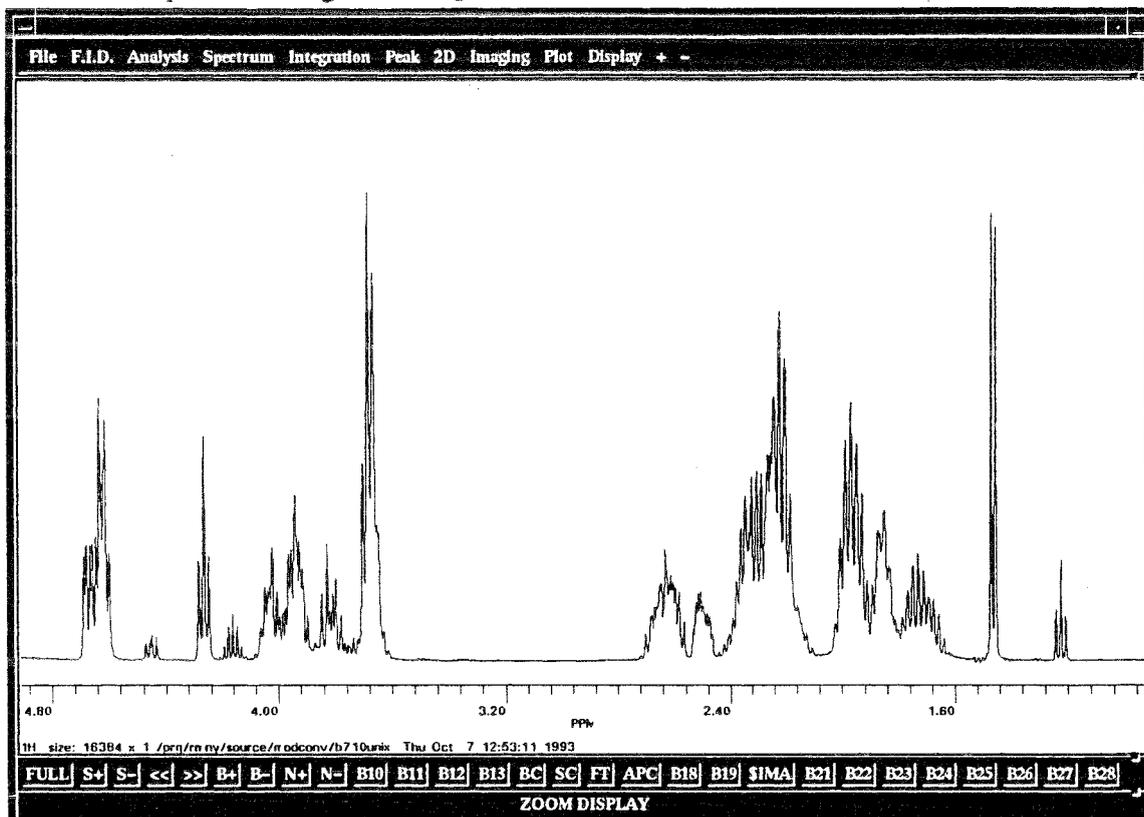


Figure II.11 : Présentation du logiciel RMNY-X. Agrandissement d'un spectre 1D.

Pour ne pas rendre la description de ce logiciel trop fastidieuse, nous nous proposons de le présenter sous la forme d'une fiche technique de type commercial dans laquelle nous trouverons l'énoncé de toutes les procédures de traitement et de visualisation qui sont actuellement disponibles.

Fiche Technique.

Nom: RMNY-X

Logiciel de traitement de données RMN à une et deux dimensions.

Module spécifique d'imagerie et de traitement du signal par HD.

Caractéristiques techniques et pratiques:

- Écrit en langage C.
- Interface X-Window/MOTIF personnalisable.
- Langage de commandes et de macro-commandes.
- Menus déroulants.
- Facilité d'emploi.
- Pas de limitations mémoires (si ce n'est celle de l'ordinateur).
- Sortie papier au format Postscript.

Traitements de l'interférogramme:

- Correction de ligne de base.
- Décalage de l'interférogramme à droite et à gauche (Left Shift, Right Shift).
- Fenêtre exponentielle, gaussienne, arche de sinus, trapézoïdale, TRAF, sinus cardinal.
- Zero-filling.
- Décalage en fréquence (cf traitement des expériences d'imagerie II.2.2).
- Transformée de Fourier rapide pour tout mode d'acquisition.
- Transformée de Fourier inverse.

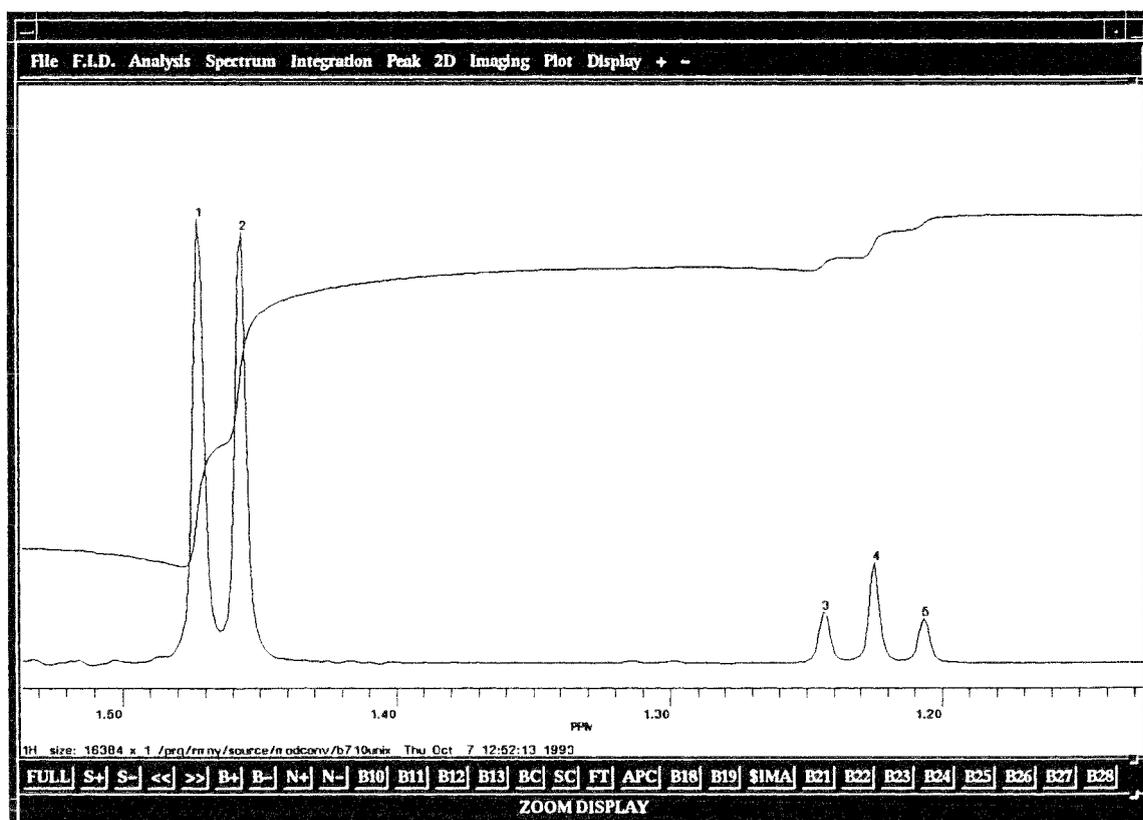


Figure II.12 : Zoom d'un spectre protonique avec courbe intégrale et reconnaissance des pics. Les caractéristiques des pics sont rangées dans une table annexe que l'on peut visualiser dans une fenêtre séparée.

Traitements des spectres:

- Corrections de la phase de manière automatique, interactive et manuelle.
- Recherche automatique des pics et gestion de la liste de pics. (Figure II.12)
- Module d'intégration classique.
- Correction de ligne de base.

RMN à deux dimensions.

Le traitement s'effectue par les mêmes procédures que pour la RMN à une dimension. Les stations de travail étant de plus en plus rapides, les opérations classiques de conditionnement des séries d'interférogrammes et des séries de spectres peuvent être effectuées de manières interactives.

- Transposition de la matrice de données en mode réel, complexe, hypercomplexe.
- Suppression ou sélection d'une partie de la carte.
- Recherche des pics.
- Langage de commande permettant d'effectuer des traitements en série.

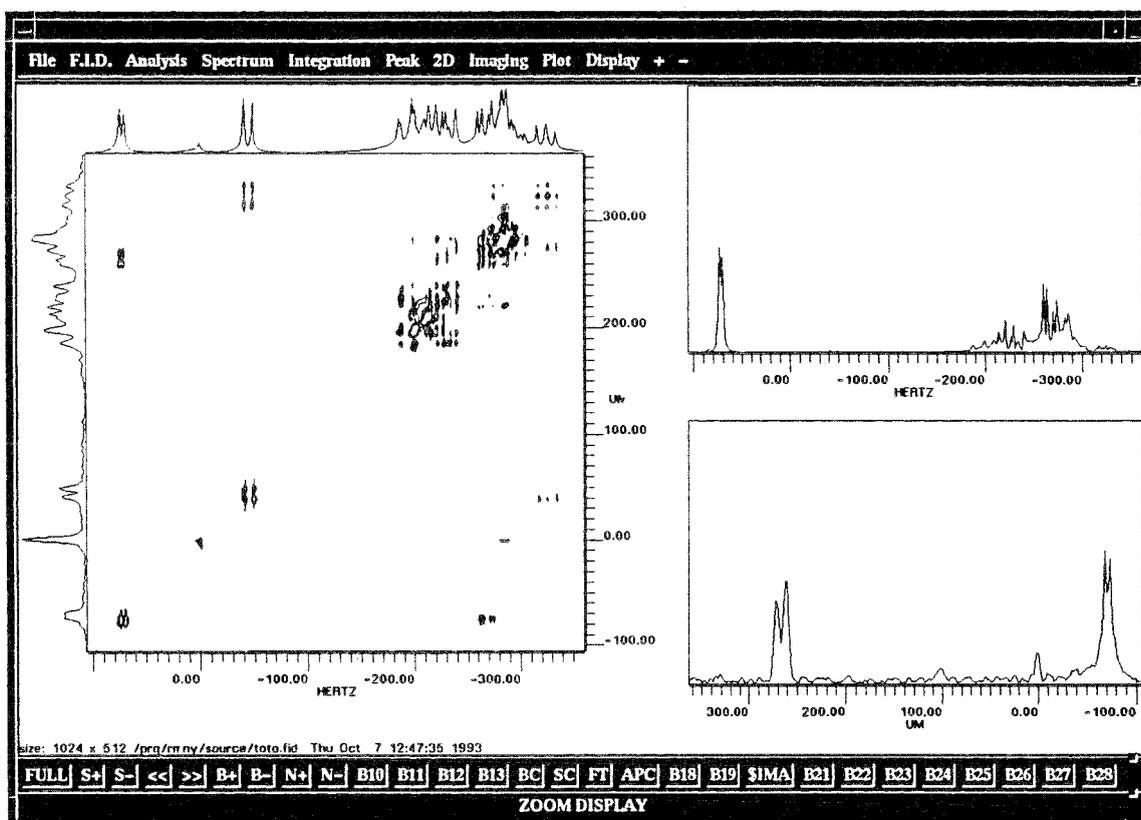


Figure II.13 : RMN à deux dimensions. Agrandissement d'une carte COSY en amplitude représentée en courbe de niveaux avec affichage des coupes et des projections.

Imagerie par gradients de champ radiofréquence.

- Correction de la phase des interférogrammes.
- Recherche du point D.
- Méthode de projection reconstruction optimisée.

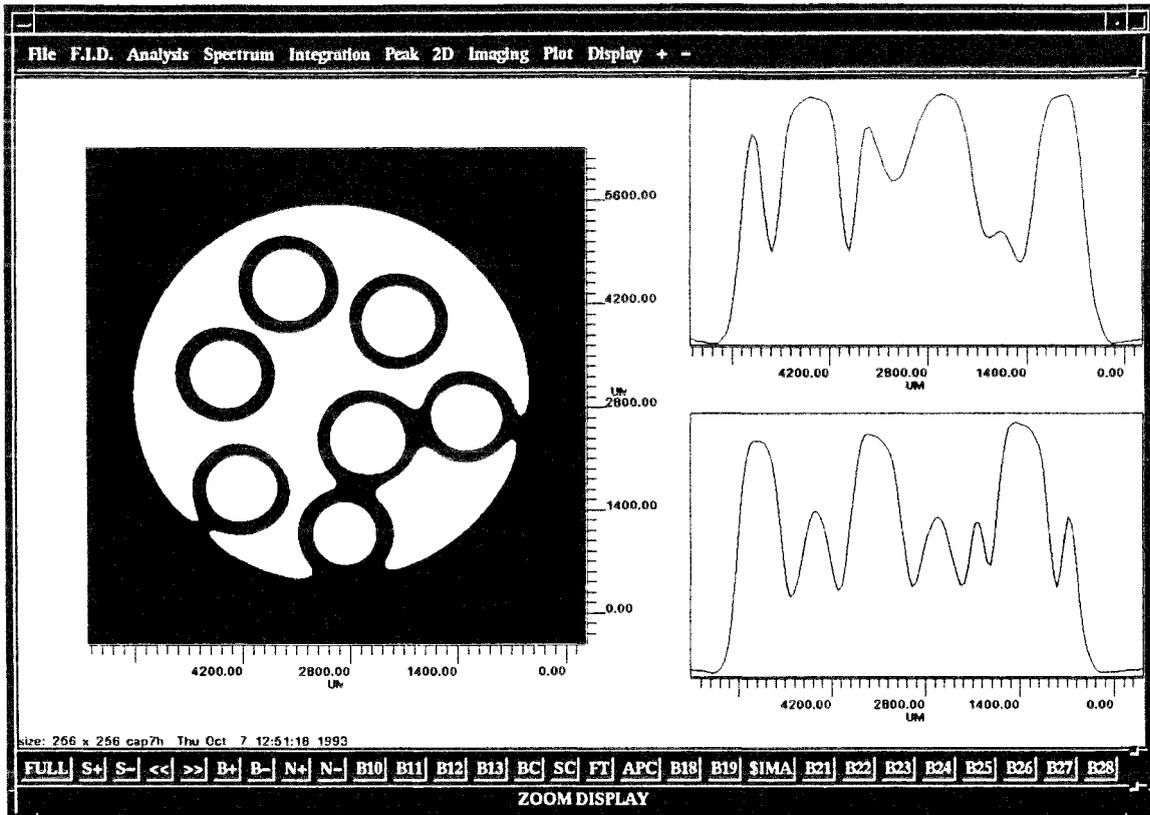


Figure II.14 : Module d'imagerie. Image de sept capillaires en densité de points avec observation interactive des coupes.

Graphisme:

Palette de couleurs modifiables. Trois palettes pré-programmées.

- Visualisation classique des spectres et des interférogrammes.
- Comparaison de spectres.
- Tracé en courbes de niveaux.
- Tracé en perspective simple (Stack Plot) ou avec faces cachées (White Wash).
- Tracé en densité de points (visualisation des images).
- Exploitation interactive des coupes pour les modes de visualisation 2D.

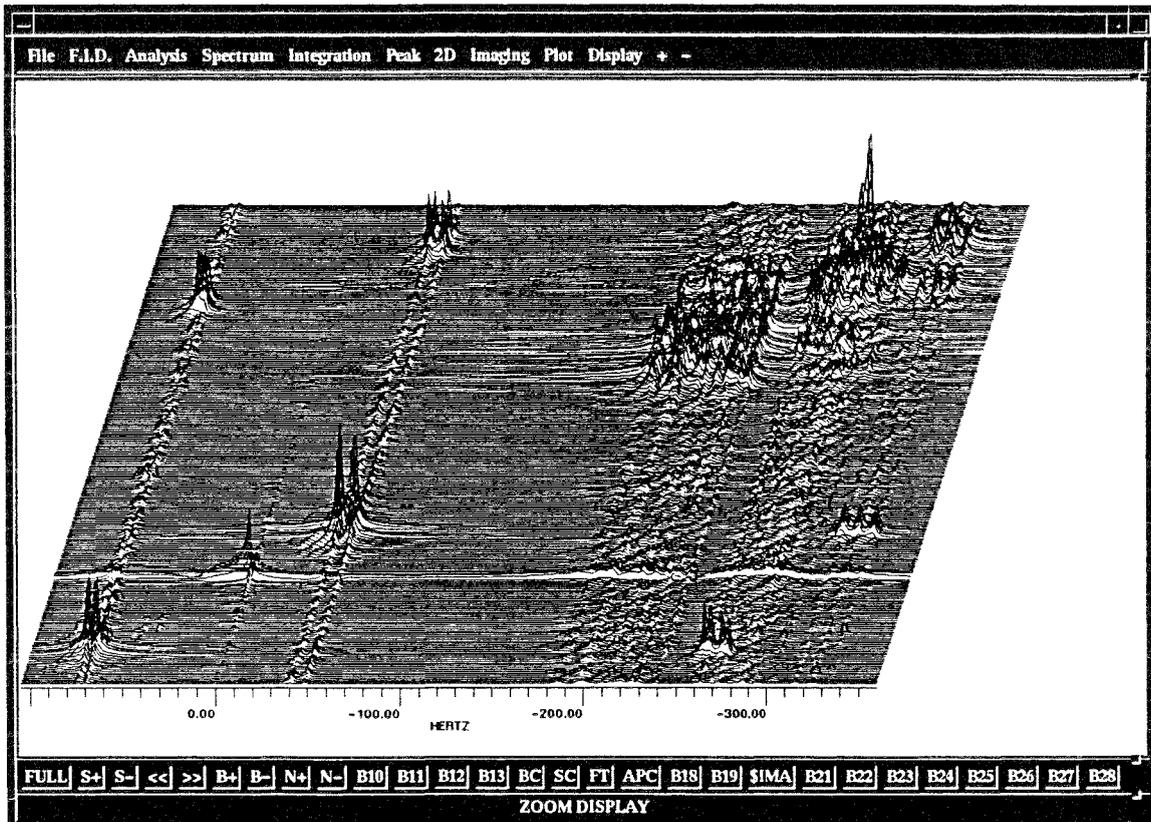


Figure II.15 : Affichage de la carte 2D de la figure II.12 en perspective simple.

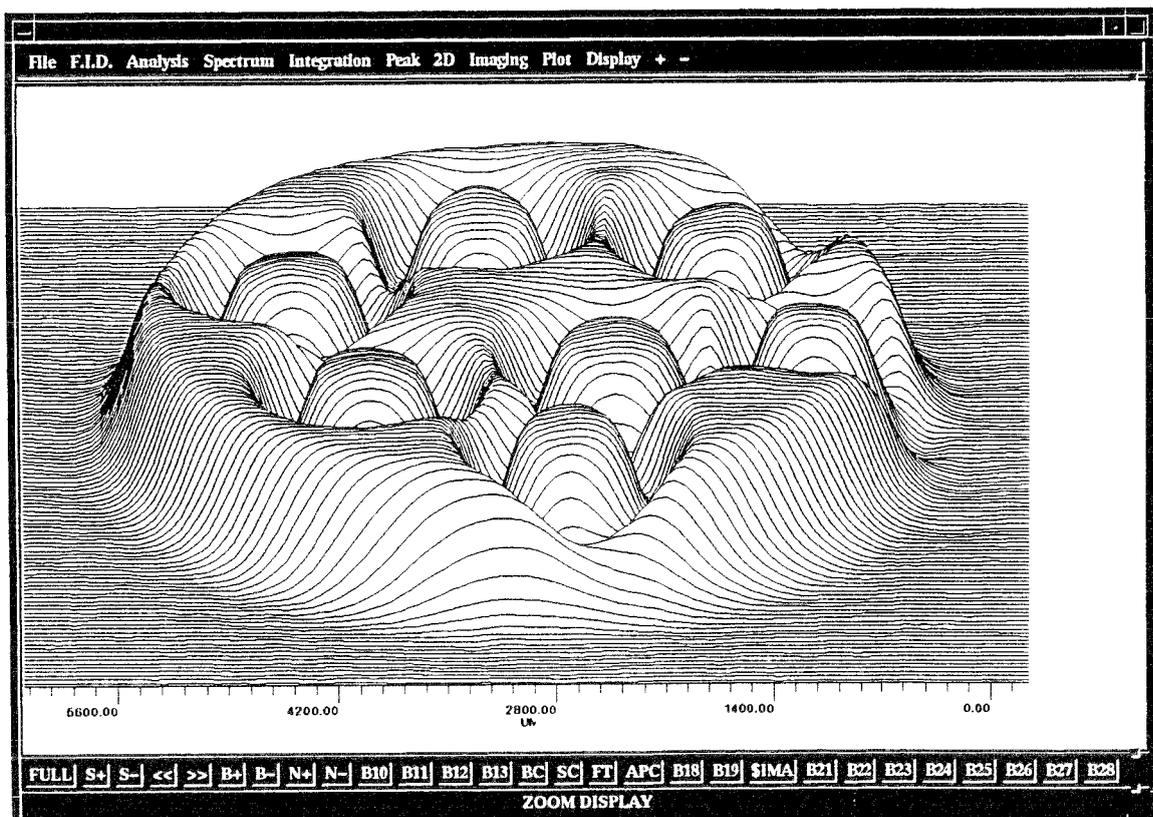


Figure II.16 : Affichage de l'image des sept capillaires de la figure II.13 en perspective avec faces cachées.

Ce logiciel demande encore quelques aménagements. Il faudra notamment développer les procédures de corrections de la ligne de base des spectres et le module d'intégration en deux dimensions. Un pas important sera le développement des traitements et visualisations pour la spectroscopie et l'imagerie à trois dimensions. Ce logiciel sert actuellement aux chercheurs du laboratoire pour le traitement des données. Il progressera grâce à leurs remarques et idées car il doit être avant tout un outil simple et efficace dans le développement méthodologique en RMN. Tous les traitements de données et les figures présentées dans cet exposé ont été réalisés avec ce logiciel.

Chapitre III.

Traitement des signaux de précession libre : applications de la méthode HD en RMN.

Bien que d'une utilisation routinière au laboratoire et bien que sa mise en oeuvre soit devenue extrêmement simple, la méthode HD ne peut pas se substituer totalement à la transformée de Fourier. On ne recourt à un traitement du signal sous une forme plus élaborée que lorsque les conditions d'acquisition du signal rendent suspect le spectre obtenu après TF.

Nous allons présenter un certain nombre d'applications de la méthode HD qui correspondent à des situations relativement fréquentes pour lesquelles une analyse par TF s'avérait insuffisante. En préambule, nous montrerons la faisabilité et le bien-fondé de la méthode en traitant un exemple simple, représentatif des problèmes qui peuvent se poser au quotidien.

III.1 Faisabilité de HD : spectre protonique de l'éthanol.³¹

Nous avons choisi de démontrer la faisabilité sur un spectre protonique simple : l'éthanol. Le signal a été obtenu à 200MHz sur 8192 points complexes. Un premier traitement a été effectué avec les paramètres $L=100$, $M=300$, $Ke=50$ (prédiction rétrograde). Les signaux les plus intenses sont identifiés facilement par HD et leur intensité relative est parfaitement respectée. Il s'agit là des huit raies principales : le proton hydroxylique, le triplet du méthyle et le quadruplet du méthylène. En regardant les paramètres des autres raies reconstruites nous nous sommes aperçu que i) les satellites du ^{13}C n'étaient pas tous reconstruits et pour ceux qui l'étaient, leurs paramètres étaient mal déterminés, ii) des bandes de rotation étaient reconstruites de la même manière que les raies protoniques. Ce deuxième point est compréhensible. Les bandes de rotation interviennent dans l'interférogramme sous la même forme que les signaux. Elles seront donc également reconstruites par HD. Le premier point est plus gênant. Nous avons donc effectué de nouveaux calculs en augmentant conjointement L et M . La totalité des signaux satellites ^{13}C est reconstituée de manière correcte à partir de $L=700$, $M=1400$ (Figure III.1).

TF

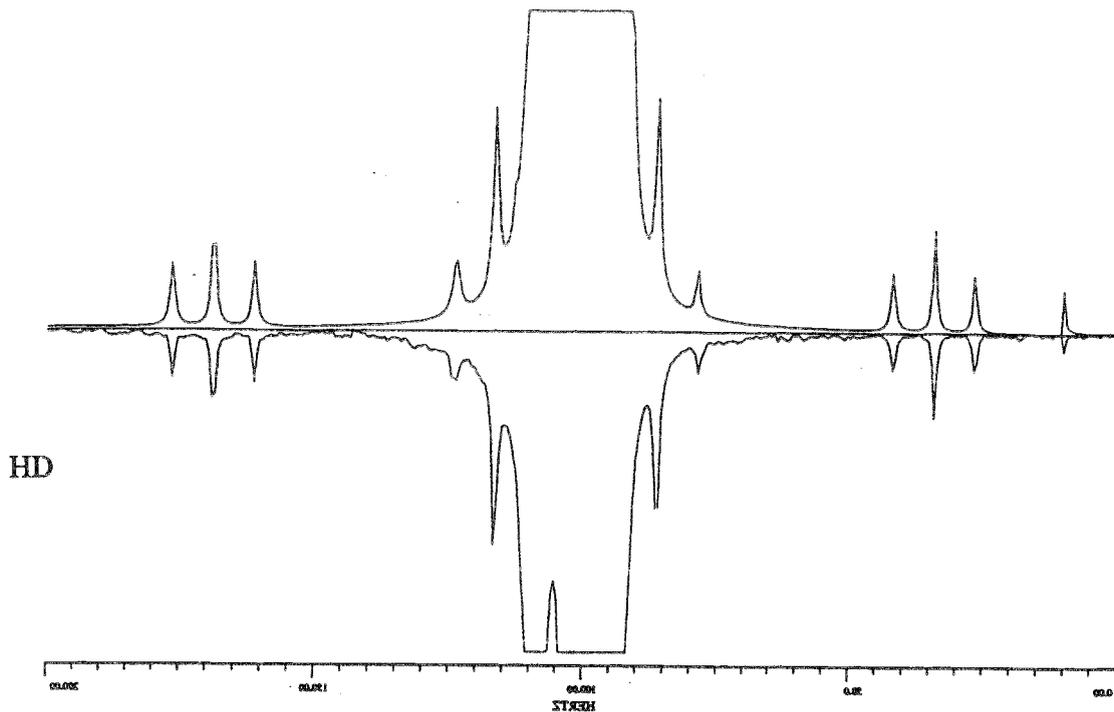


Figure III.1 : Spectre protonique de la région du méthyle de l'éthanol montrant les satellites ^{13}C (en bas) et la similitude obtenue par reconstruction du spectre à partir des résultats de l'analyse par HD.

En examinant les 150 premières valeurs propres et leurs vecteurs propres associés, on s'aperçoit que certaines valeurs propres correspondant à du bruit sont situées hiérarchiquement avant celles relatives à des signaux de faible intensité (satellites ^{13}C). Ce fait nous conforte dans notre approche de la méthode. Il est préférable de reconstruire plus de raies qu'il n'en existe à première vue de manière à être sûr de détecter tous les signaux significatifs. D'autre part pour caractériser correctement tous les satellites, notamment leur largeur de raie, il a été nécessaire d'augmenter la valeur de L à 700 bien que ces signaux soient détectés par la méthode à partir de L égal à 200. Nous pouvons en conclure qu'il sera toujours nécessaire d'utiliser toutes les données à notre disposition, ce qui dans ce cas nous conduirait à une valeur de L de 2730. Hélas les caractéristiques matérielles de nos ordinateurs actuels ne permettent pas d'atteindre une telle valeur même en utilisant la méthode de diagonalisation partielle.

III.2 Détermination du temps de relaxation longitudinale du phosphore 31 par la méthode SUFIR.

Le laboratoire a mis au point une expérience permettant de mesurer le temps de relaxation longitudinale (T_1) de manière rapide : SUFIR⁵¹ (Super Fast Inversion Recovery). La séquence (Figure III.2) a pour résultat d'amener le système dans un état d'équilibre stationnaire à partir duquel il sera possible de mesurer T_1 . On acquiert dans le premier bloc un signal dit de référence (S) et dans le second bloc un signal "partiellement relaxé" (SR), le système de spins ayant été soumis, pour ce deuxième signal, à une impulsion d'inversion.

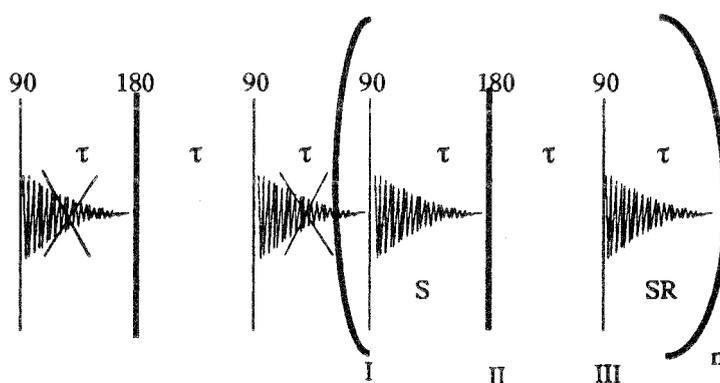


Figure III.2 : Schéma simplifié de la séquence SUFIR. Les deux premières réponses sont éliminées car elles ne correspondent pas encore à un état stationnaire. L'impulsion d'inversion (180°) est une impulsion composite permettant d'éliminer les imperfections du champ radiofréquence. τ est un paramètre de la séquence qui doit être choisi entre $0,5T_1$ et $3T_1$ pour que l'incertitude sur T_1 soit inférieure à 5%. Le choix optimal pour τ est $1,3 T_1$.

Par comparaison de l'aire des signaux des deux blocs, on déduit T_1 au moyen de la relation:

$$T_1 = -\tau / \ln \left(1 - \frac{A_{\text{relaxé}}}{A_{\text{référence}}} \right) \quad \text{E.III.1}$$

SUFIR est employé en routine sur tous les spectromètres du laboratoire. L'échantillon utilisé est du TPPO dans un mélange : 50% acétone, 50% eau distillée. Trois séries d'expériences SUFIR ont été effectuées avec des valeurs de τ de 4, 5 et 6 secondes. Le spectre du TPPO en phosphore-31 se compose d'une seule raie (Figure III.3).

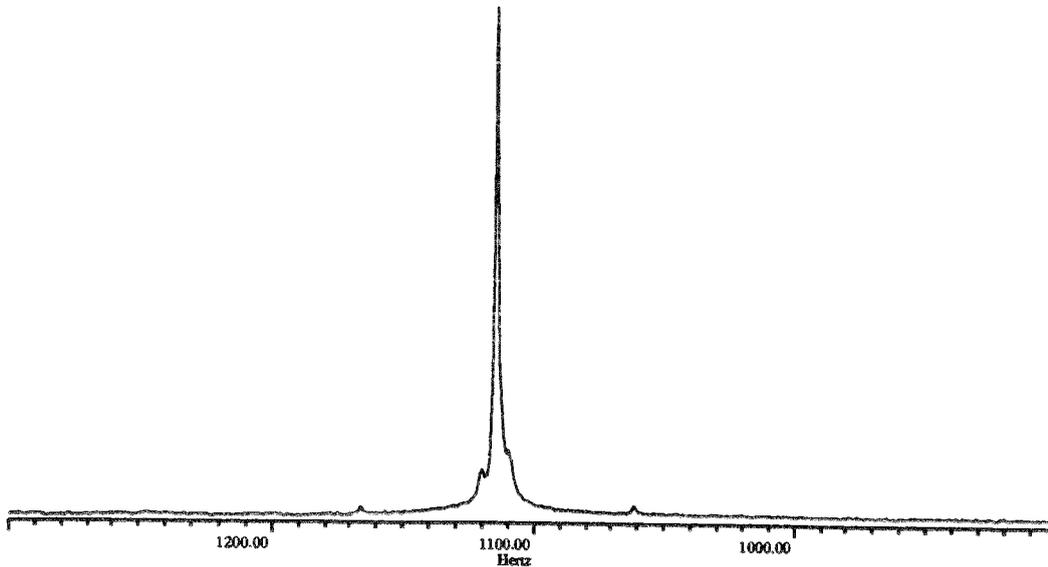


Figure III.3 : Spectre expérimental du TPPO dans 50% acétone 50% eau distillée mesuré à 121 MHz.

Le spectre présente des anomalies dues à l'emploi de médiocres conditions expérimentales. L'inhomogénéité du champ principal n'a été que partiellement corrigée, ce qui conduit à une dissymétrie du pic et à l'apparition des bandes latérales de rotation. Nous allons comparer le traitement de ces expériences par trois méthodes :

1) la transformée de Fourier classique avec apodisation et "zero-filling" préalables. On ne mesurera pas l'aire du signal, mais sa hauteur qui lui est proportionnelle et qui est surtout plus facile à obtenir de manière précise.

2) la méthode des moindres carrés non linéaires que nous avons présentée dans ses grandes lignes au paragraphe I.4.1. Les paramètres initiaux seront obtenus à partir d'une première TF du signal.

3) la méthode HD en prédiction rétrograde.

Comme nous l'avons fait remarquer, la raie n'est pas lorentzienne. Le résultat du traitement par HD ne fournit pas une raie unique pour le phosphore mais plutôt six raies dont les fréquences se situent dans la région d'intérêt. Le spectre reconstruit à partir de ces paramètres (représenté à la figure III.4) montre que la méthode est capable de reconstruire un signal non lorentzien à l'aide d'une superposition de lorentziennes. Pijnappel et collaborateurs⁴⁰ ont présenté des résultats analogues pour un signal de sodium²³ reconstruit par HSVD.

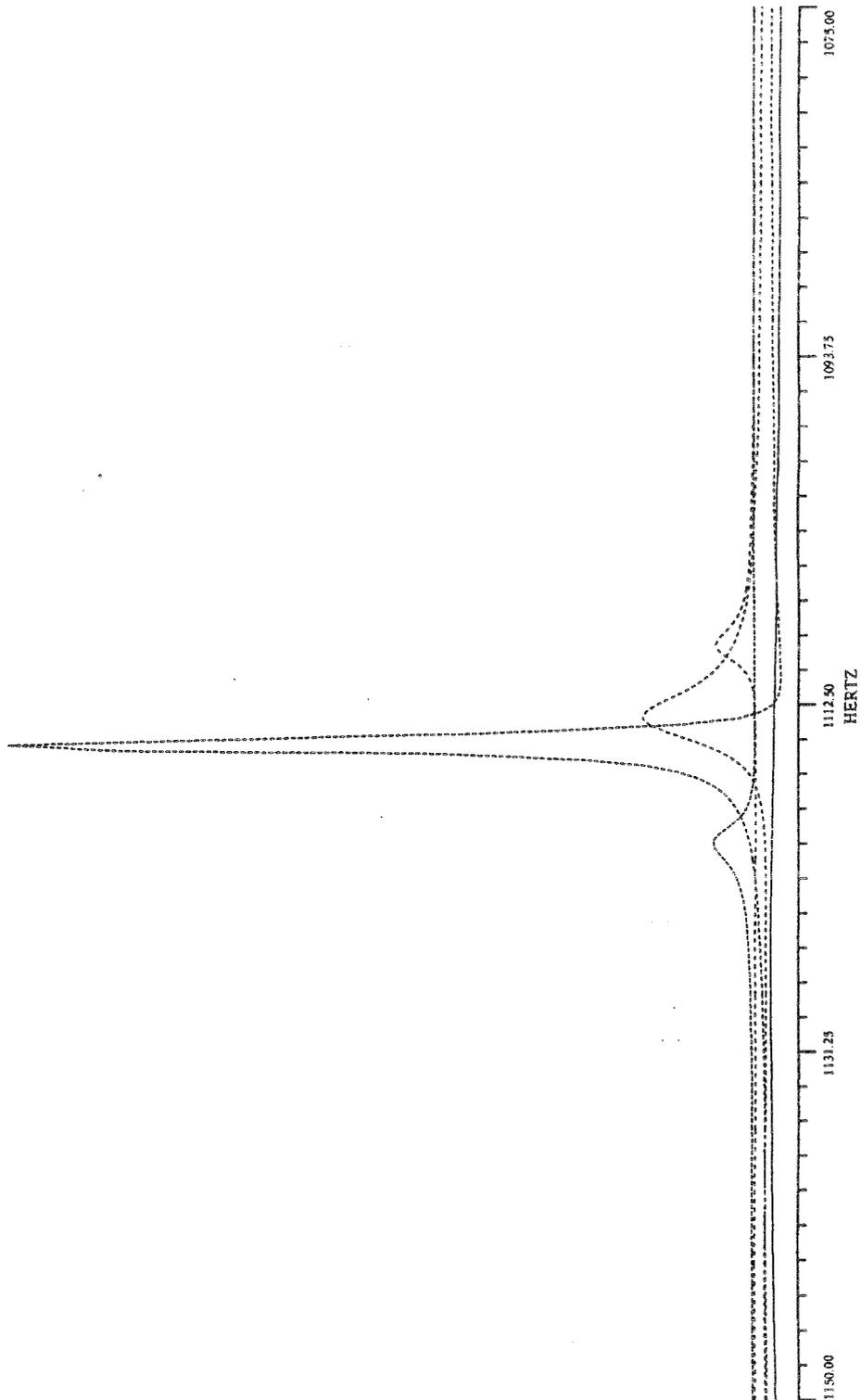


Figure III.4 : Reconstruction d'un signal non lorentzien par une somme de lorentziennes déduites de la méthode HD.

Bien que le signal relève d'une sinusoïde principale, les paramètres de cette dernière, déduite par HD, ne permettent pas d'atteindre le temps de relaxation T_1 de

façon suffisamment précise. En revanche la reconstruction du signal obtenu au moyen de la superposition de lorentziennes conduit à un signal dont les caractéristiques sont fiables et permettent de calculer T_1 de façon précise par la formule E.III.1 (Figure III.5).

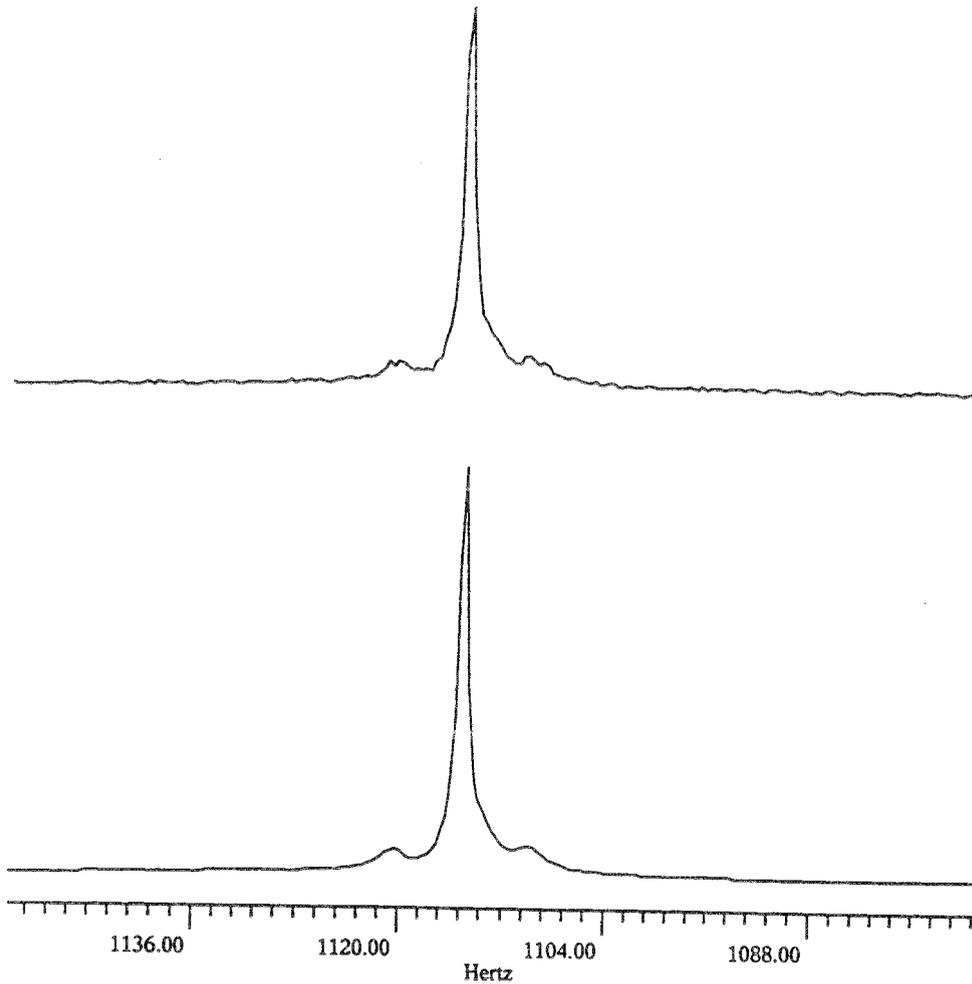


Figure III.5 : Comparaison du signal ^{31}P obtenu par HD et par TF.

L'aire du signal n'est plus celle d'un seul signal mais celle de la somme pondérée des facteurs de phase des K sinusoides le constituant, soit :

$$A_{\text{total}} = \sum_{k=1}^K A_k \cos(\varphi_k) \quad \text{E.III.2}$$

Un problème de même nature, bien qu'appréhendé sous une forme différente intervient lors de l'application de la méthode des moindres carrés. Le nombre de signaux

invoqués dans l'analyse est déterminé par l'utilisateur. Le résultat peut alors se comprendre comme étant le meilleur ajustement d'une raie non lorentzienne par une raie lorentzienne. Il est possible d'introduire des raies supplémentaires pour essayer de se ramener à une approche similaire à HD. Ceci est rendu très difficile par le fait qu'il est alors nécessaire de définir des paramètres initiaux et cette approche n'a pas pu être retenue.

Les valeurs du temps de relaxation longitudinale obtenues par les traitements précédents sont résumées dans le tableau III.1.

τ (s)	TF	LS	HDa	HDb
4,00	4,62	4,58	4,53	4,67
5,00	4,63	4,67	4,55	4,64
6,00	4,66	4,68	4,98	4,69

Tableau III.1 : Détermination du temps de relaxation longitudinale pour différentes valeurs de τ par TF, LS, HD.

TF : par mesure de la hauteur du pic. LS : avec l'amplitude obtenue par l'ajustement d'une seule raie. HDa: avec l'amplitude du signal principal. HDb : en utilisant la formule E.III.2 en considérant toutes les signaux représentés à la figure III.4.

La dispersion des résultats est similaire par TF ou HD utilisée au moyen de l'équation E.III.2. Les méthodes LS d'une part et HD d'autre part qui ne font appel qu'à la composante principale conduisent à des valeurs plus dispersées. Nous sommes ici dans une situation où les méthodes de traitement du signal échouent. Cela n'a rien d'étonnant, le signal que l'on désire caractériser s'éloigne fortement du modèle lorentzien pris en compte dans ces méthodes. L'ajustement par plusieurs signaux est correctement effectué par HD et moyennant l'utilisation de E.III.2, on se ramène à une détermination correcte des T_1 . Néanmoins on s'éloigne à la fois du but recherché par HD car, mis à part l'amplitude totale de la zone considérée, on ne peut relier aucun des autres paramètres aux grandeurs physiques, fréquence et largeur de raie, qui auraient dû être le résultat de cette analyse. Il faudra donc utiliser ces méthodes dans des contextes où le signal ne s'éloigne pas de manière trop importante du modèle retenu.

Nous avons vérifié que l'application de HD aux expériences SUFIR, dans des bonnes conditions d'homogénéité, aboutissait à des résultats au moins aussi précis que ceux obtenus par TF. Mais même dans ces circonstances, la précision sur les résultats étant similaire, il n'y a pas d'intérêt à remplacer la TF par une méthode d'analyse plus élaborée et surtout plus lourde à mettre en oeuvre.

III.3 Détermination précise du temps de relaxation transversale de raie large, détermination de la largeur de raie de l'azote-14⁵²

La largeur de raie d'un noyau quadrupolaire est, en solution, directement reliée à la mobilité moléculaire⁵³ (mobilité rotationnelle). La relation est directe si on connaît la valeur de la constante de couplage et si toutes les transitions composant le signal interviennent à la même fréquence et présentent le même temps de relaxation transversale. Ces conditions sont réalisées pour des noyaux de spin 1 et pour tous les noyaux de spin supérieur à 1 dans l'hypothèse du rétrécissement extrême. Le signal de précession libre est alors une sinusoïde amortie unique et le temps de relaxation sera proportionnel à la largeur de raie à mi-hauteur dans le spectre transformé:

Décroissance exponentielle

$$b = \frac{1}{T_2}$$

Largeur de raie à mi-hauteur

$$\Delta\nu = \frac{1}{\pi T_2}$$

La mesure de $\Delta\nu$ pour des signaux larges posent certains problèmes :

- (1) Il est difficile, compte tenu du rapport signal-sur-bruit, d'apprécier avec précision la fréquence de résonance de signaux larges et donc la position des deux points du spectre délimitant sa largeur.
- (2) Il existe un biais inhérent à la TF⁵⁴.
- (3) Les phénomènes résultant de la présence de signaux transitoires⁵⁵ corrompent les premiers points de l'interférogramme et provoquent des distorsions de la ligne de base du spectre.
- (4) Les signaux peuvent se recouvrir, ce qui rend la mesure de leur largeur respective très difficile.

Un moyen de résoudre ces problèmes est de reporter la mesure du temps de relaxation transversale dans le domaine des temps. Les problèmes (1) et (2) liés à l'étude dans le domaine des fréquences disparaissent. Le modèle considéré pour le signal (sinusoïde amortie) assure la sélection des réponses valides; la déconvolution de raies en recouvrement est réalisée de manière automatique.

Les tests ont été réalisés sur la quinoline. Cette molécule possède une seule résonance en azote 14 et est l'objet d'une étude en fonction de la température pour ses propriétés remarquables à l'état liquide⁵⁶. Nous présenterons l'analyse de trois expériences à des températures différentes (285, 291, et 334 K) représentatives de l'étude complète qui a été réalisée. Les largeurs de raies varient de 2000 Hz à 500 Hz. Les expériences ont été réalisées sur un spectromètre MSL300 Bruker, la résonance de l'azote 14 est alors de 21.688 MHz. Un exemple de ces spectres est présenté à la figure

III.6 ainsi que sa reconstruction par HD. Nous avons comparé le traitement des données par la méthode HD et la méthode de moindres carrés non linéaires³² (LS).

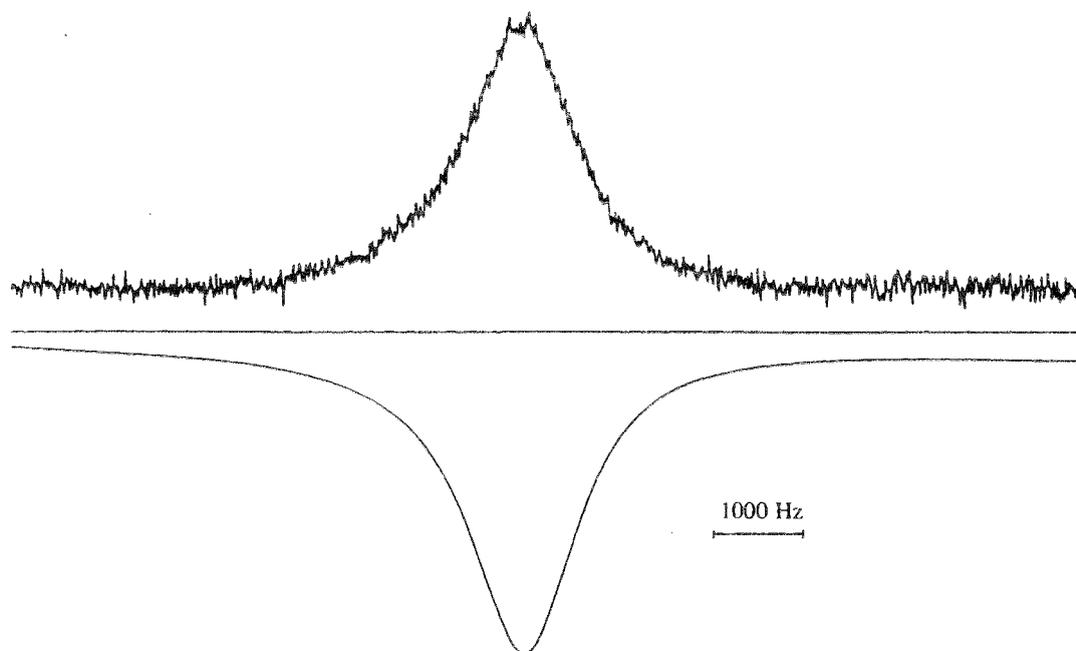


Figure III.6 : (haut) : TF d'un interférogramme de 4K points correspondant à 320 accumulations du signal de l'azote-14 de la quinoline à 285K. Un temps mort de 300 μ s secondes a été inséré entre la fin de l'impulsion et le début de l'acquisition.
(bas) : reconstruction du spectre à partir des paramètres calculés par HD.

Les phénomènes d'"acoustic ringing" (réponse des matériaux constituant la sonde aux impulsions radiofréquences) sont très pénalisants dans cette étude pour les plus basses températures. En effet, le nombre de points corrompus au début de l'interférogramme étant important et la décroissance de l'interférogramme étant très rapide, nous ne disposons que d'une trentaine de points significatifs. Il est difficile de choisir le nombre de point à supprimer "Left Shift" au début de l'interférogramme permettant de minimiser l'effet des phénomènes acoustiques. Nous avons donc réalisé une étude systématique en fonction du nombre de points supprimés. L'analyse par HD du signal est effectuée avec les paramètres ($L=8$, $M=25$, $NMC=64$, et $Ke=4$) et une seule résonance a été considérée dans l'application de la méthode LS. Les trois

tableaux suivants présentent les résultats obtenus.

nombre de points supprimés	LS Largeur en Hertz	HD Largeur en Hertz
4	1851	1950
5	1831	1884
6	1951	1786
7	1742	1750
8	1632	1818
9	1778	1830
10	2196	1842

Tableau III.2 : Largeurs de la raie ^{14}N déterminées par les méthodes HD et LS en fonction du nombre de points supprimés au début de l'interférogramme correspondant à l'expérience effectuée à 285K. La valeur moyenne déterminée est 1854 ± 171 Hertz pour la méthode LS et 1837 ± 65 Hertz pour HD. La largeur de raie mesurée sur le spectre après FT est de 1876 Hertz.

nombre de points supprimés	LS Largeur en Hertz	HD Largeur en Hertz
4	1496	1469
5	1561	1517
6	1568	1456
7	1334	1477
8	1354	1477
9	1458	1502
10	1550	1548
11	1580	1599
12	1624	1585
13	1526	1511
14		1418
15		1423
16		1470

Tableau III.3 : Largeurs de la raie ^{14}N déterminées par les méthodes HD et LS en fonction du nombre de points supprimés au début de l'interférogramme correspondant à l'expérience effectuée à 291K. La valeur moyenne déterminée est 1505 ± 70 Hertz pour la méthode LS et 1497 ± 27 Hertz pour HD. La largeur de raie mesurée sur le spectre après FT est de 1572 Hertz.

nombre de points supprimés	LS Largeur en Hertz	HD Largeur en Hertz
4	495	592
5	517	560
6	536	573
7	562	572
8	567	563
9	583	539
10	581	542
11	580	544
12	584	546
13	577	553
14	569	567
15	577	568
16	590	571
17	587	584
18	590	581
19	592	578
20	584	577
21		577
22		577
23		582
24		583

Tableau III.4 : Largeurs de la ^{14}N raie déterminées par les méthodes HD et LS en fonction du nombre de points supprimés au début de l'interférogramme correspondant à l'expérience effectuée à 334K. La valeur moyenne déterminée est 569 ± 13 Hertz pour la méthode LS et 569 ± 2 Hertz pour HD. La largeur de raie mesurée sur le spectre après FT est de 537 Hertz.

A partir d'un certain nombre de points supprimés, il n'est plus possible de déterminer la largeur de raie en utilisant l'une ou l'autre méthode, la méthode LS étant plus critique que HD. En calculant la moyenne et l'écart type des résultats, on montre très clairement que HD est supérieure à LS. La dispersion des résultats obtenus par HD est faible comme le montre la figure III.6. Le but ultime de cette étude est de déterminer une température précise à laquelle se produit une transition de phase de la quinoline. Les résultats obtenus par HD ont corroboré ceux obtenus par d'autres moyens

d'investigation. Comme prévu on note un biais systématique sur la largeur de raie déterminée par les méthodes opérant dans le domaine des fréquences. Cette approche permet d'obtenir une mesure précise de largeurs de raie importantes et devrait pouvoir être étendue au cas de plusieurs résonances en recouvrement.

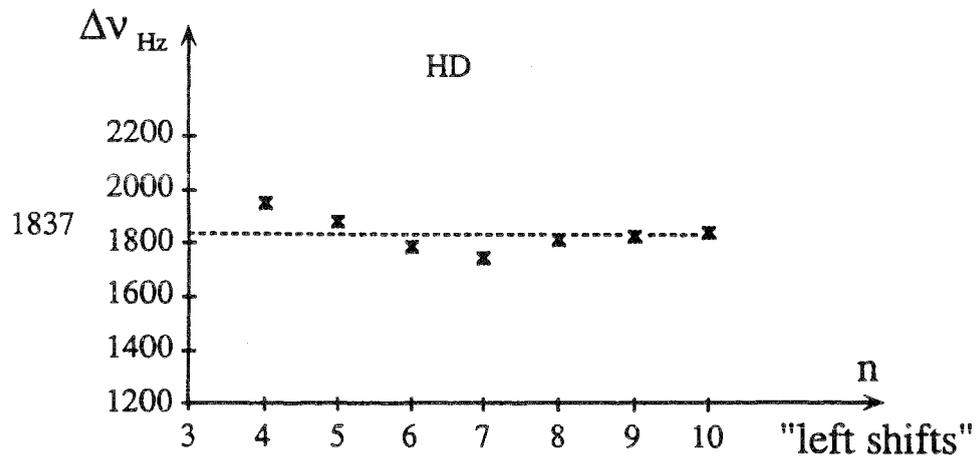
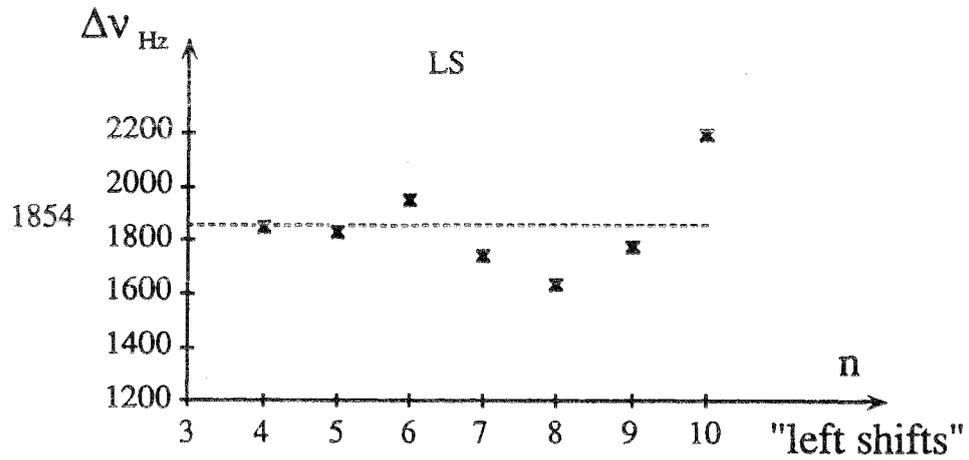


Figure III.7 : Représentation graphique des résultats du tableau III.2 montrant la dispersion des résultats de la méthode LS (en haut) et la stabilité des résultats obtenus par la méthode HD.

III.4 Analyse quantitative de l'effet Overhauser d'expériences bidimensionnelles hétéronucléaires par la méthode HD.⁵⁷

Nous désirons ici obtenir l'amplitude des signaux en RMN à deux dimensions. Différentes approches du traitement des expériences 2D ont déjà été proposées par LP³³ appliquée à l'ensemble des données de la carte 2D. Nous avons choisi une approche différente. HD sera appliquée uniquement une fois sur la première expérience en t_2 pour obtenir de manière précise les fréquences et les largeurs de raies. Les amplitudes et les phases seront obtenues par moindres carrés linéaires dans une seconde étape de la manière proposée par Manassen⁵⁸. Le résultat obtenu sera constitué d'un interférogramme en t_1 pour chaque résonance détectée dans le domaine des fréquences ν_2 .

Reconstruction des spectres à une dimension par HD.

La constatation faite à propos du phosphore 31 nous incite à vérifier que les signaux soient bien purement lorentziens, au moins dans une bonne approximation. La figure III.8 montre la précision obtenue sur la reconstruction d'un spectre à partir des résultats de HD, quand les raies répondent au modèle lorentzien. Il s'agit du spectre du carbone-13 (découplé du proton) de l'octanoate de sodium 2M sous forme micellaire. On remarquera que tous les paramètres, phases comprises, sont correctement déterminés. On a retenu pour effectuer le calcul les 1024 premiers points des signaux de précession libre ($L=410$, $M=610$). K_e était égal à 50 en prédiction progressive et une vingtaine de signaux valides ont été retenus. Les sept signaux principaux correspondent effectivement aux résonances de l'octanoate (la fenêtre spectrale est limitée aux résonances de la chaîne carbonée), les autres signaux détectés par HD sont attribuables à des distorsions de la ligne de base ou à des pics surnuméraires de très faible amplitude.

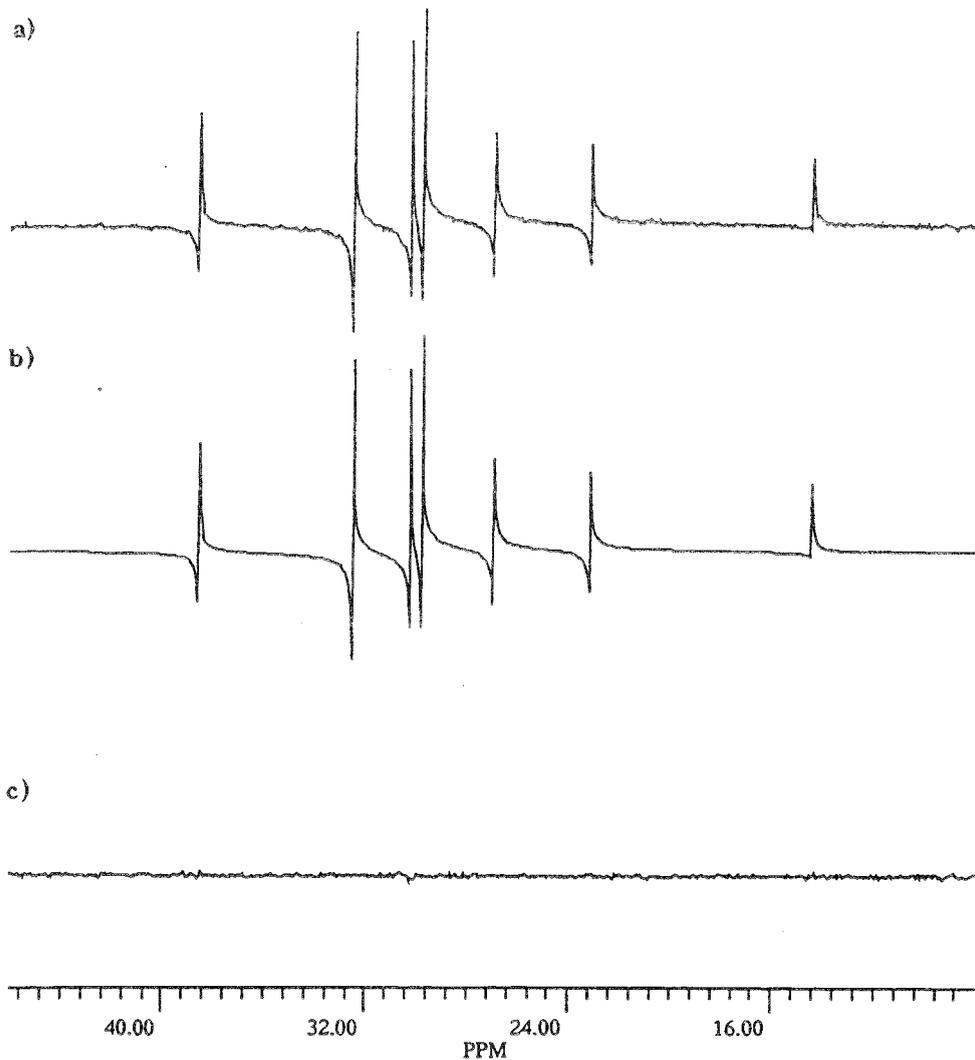


Figure III.8 : (a) Spectre non corrigé en phase du carbone-13 (75 MHz) de la partie aliphatique de l'octanoate de sodium 2M dans D₂O obtenu par TF de l'interférogramme expérimental. (b) Spectre reconstruit à partir de l'analyse par HD des 1024 premiers points de l'interférogramme. (c) Différence des deux spectres (a) et (b) démontrant la précision sur la détermination des caractéristiques spectrales des signaux.

Dans le but d'automatiser le traitement des expériences, il nous a semblé intéressant de poser K égal au nombre de sinusôides et d'effectuer à nouveau le traitement. Les résultats présentés sur la figure III.9 ont été obtenus pour le même échantillon d'octanoate de sodium mais à 50 MHz. La détermination des résonances présente la même précision que précédemment. On remarquera que les bandes de rotation présentes dans le spectre expérimental apparaissent intactes dans la différence

entre le spectre reconstruit et le spectre expérimental. Le résidu observé est comparable (sauf pour les bandes de rotation) à la différence de deux expériences identiques. Nous démontrons ainsi la faisabilité de la méthode pourvu qu'elle soit employée de façon judicieuse.

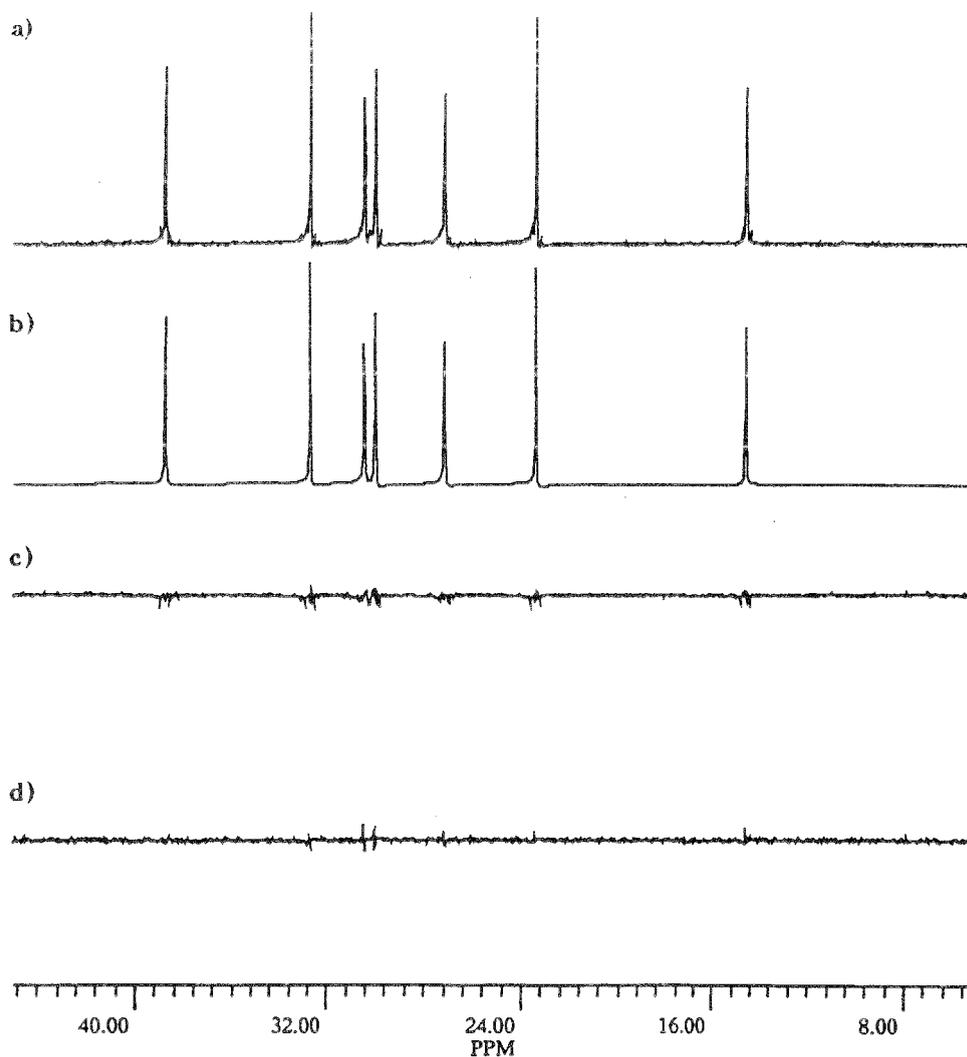


Figure III.9 : (a) spectre ^{13}C de l'octanoate de sodium à 50 MHz. (b) Spectre reconstruit à partir des résultats de l'analyse par HD, $L=410$ $M=610$ et $K=7$. (c) Différence des spectres (a) et (b) montrant la détermination précise des caractéristiques spectrales. (d) Différence de deux spectres mesurés dans des conditions expérimentales similaires (les résidus c et d sont comparables).

Mesure de l'Effet Overhauser Hétéronucléaire EOH.⁵⁹⁻⁶¹

Le problème est la mesure précise des termes de relaxation croisée d'une expérience ^1H - ^{13}C à deux dimensions. Les expériences HOESY (Heteronuclear

Overhauser Effect Spectroscopy) consiste à inverser sélectivement l'aimantation du proton, et après un temps de mélange approprié, à mesurer l'aimantation transférée vers le carbone par effet Overhauser. Le schéma de l'expérience est présenté à la figure III.10.

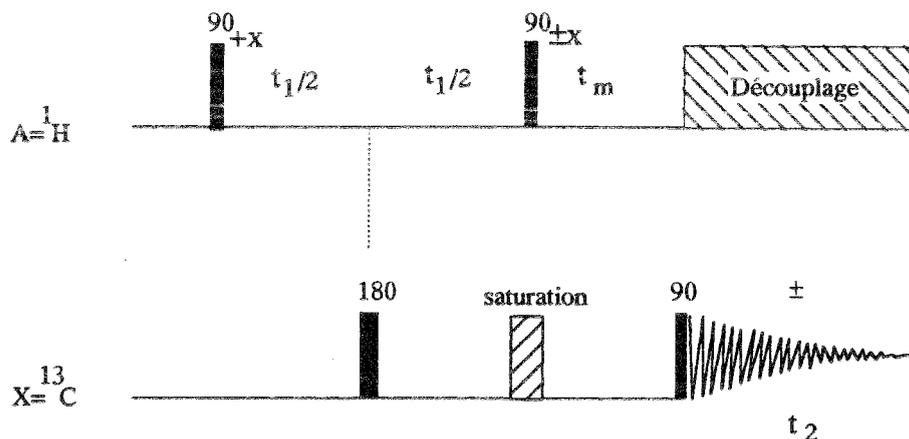


Figure III.10 : Séquence d'impulsions de l'expérience HOESY en RMN à deux dimensions.

La courbe d'édification de l'aimantation du carbone en fonction du temps de mélange permet d'obtenir le terme de relaxation croisée σ . Il est relié aux interactions dipolaires et est inversement proportionnel à r^6 , r étant la distance carbone-proton. Il est également fonction de la mobilité moléculaire perçue par la liaison. Le terme de relaxation croisée n'intervient généralement qu'entre le proton et le carbone auquel il est lié. Dans ce cas, sa mesure peut être obtenue à partir d'expérience à une dimension. La carte 2D de l'octanoate de sodium 2M dans l'eau lourde (figure III.11) montre clairement qu'il existe des corrélations inattendues, au moins pour les carbones 3, 4, 7 et 8 provenant des protons de méthylènes voisins. Une étude complète en RMN à deux dimensions est donc tout à fait justifiée ainsi que son exploitation quantitative dont le but sera le calcul des termes de relaxation croisée. La quantification d'une expérience HOESY à deux dimensions pose deux problèmes majeurs i) la détermination précise du volume des pics, ii) l'existence d'une référence permettant de déterminer le pourcentage d'aimantation transférée. Cette référence n'existe pas pour les expériences hétéronucléaires contrairement aux expériences homonucléaires où les pics diagonaux gouvernés par le seul temps de relaxation longitudinale servent de référence aux pics croisés qui dépendent eux uniquement des termes de relaxation croisée. Une possibilité, dans notre cas, est de nous ramener au spectre du carbone-13 obtenu par une simple impulsion et découplé uniquement du proton durant l'acquisition, pour ne pas faire intervenir l'EOH. Cette référence doit être obtenue dans les mêmes conditions que la

carte 2D (taille retenue pour l'acquisition des signaux de précession libre, gain du récepteur, nombre d'accumulations,...). L'utilisation de cette référence requiert également que les pics de corrélation soient déduits d'un spectre à une dimension résultant d'un traitement approprié des interférogrammes issus de l'expérience à deux dimensions. En effet, on ne peut pas comparer l'aire du spectre de référence au volume de pics de corrélation de la carte 2D. La méthode que nous proposons permet de résoudre ce dilemme et d'obtenir les grandeurs désirées (termes de relaxation croisée).

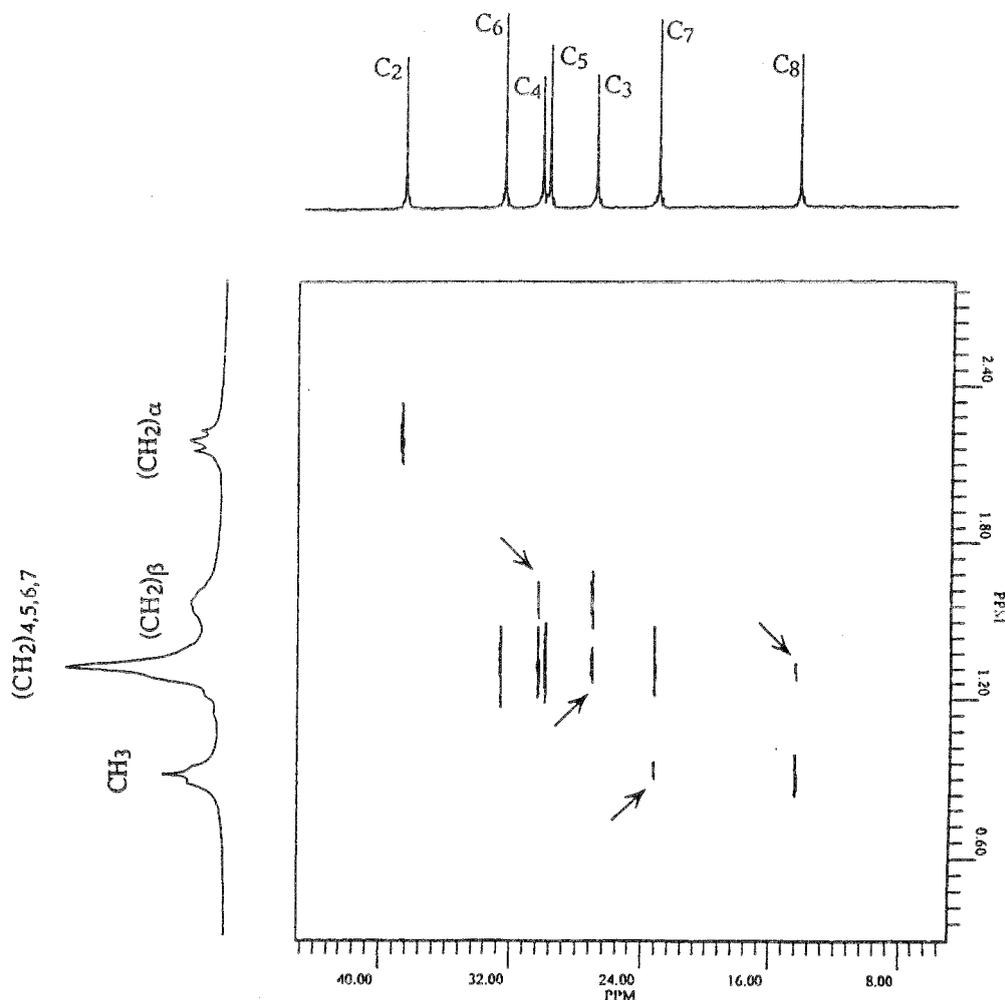


Figure III.11 : Carte 2D HOESY de l'octanoate de sodium 2M dans l'eau lourde pour un temps de mélange de 1s à 50 MHz. Les flèches indiquent les corrélations inattendues.

Traitement des données dans la dimension t_2 .

Le premier interférogramme de la carte 2D, correspondant à la première valeur de t_1 , peut être considéré comme dépourvu de tout artefact. En effet, au début de l'expérience à deux dimensions, l'homogénéité du champ principal vient d'être corrigée,

et dans cette dimension, le nombre de points acquis est suffisant pour effectuer une analyse correcte du signal. De plus, un avantage des expériences hétéronucléaires vis à vis de l'analyse spectrale est le faible nombre de signaux à analyser (un seul signal par carbone puisqu'on opère en découplant le proton). Nous avons montré précédemment les capacités de la méthode HD à déterminer précisément les paramètres de ces signaux et nous allons analyser ce premier interférogramme dans les mêmes conditions ($K=7$, $L=410$, $M=610$, $NMC=1024$). Il comporte deux caractéristiques qui resteront constantes dans toute l'expérience à deux dimensions : la largeur de raie des carbones-13 (dans la mesure où l'homogénéité du champ principal ne se dégrade pas durant la mesure) et leur fréquence. Les seules caractéristiques spectrales qui évolueront en fonction de t_1 seront l'amplitude (reliée au terme de relaxation croisée) et la phase des signaux. Ce sont précisément les paramètres qui seront déterminés dans la seconde étape de la méthode HD par moindres carrés linéaires. La stratégie d'analyse de l'expérience HOESY peut être à présent résumée:

- (1) Analyse complète du premier interférogramme par HD.
- (2) En utilisant les largeurs des raies et les fréquences déterminées en (1) on effectue le calcul des amplitudes et des phases de chaque interférogramme en t_1 .
- (3) à partir de la liste des amplitudes et en considérant leurs modulations décrites par la liste des phases on reconstruit un interférogramme dans la dimension t_1 (figure III.12), et ce pour chacune des résonances du carbone 13 .

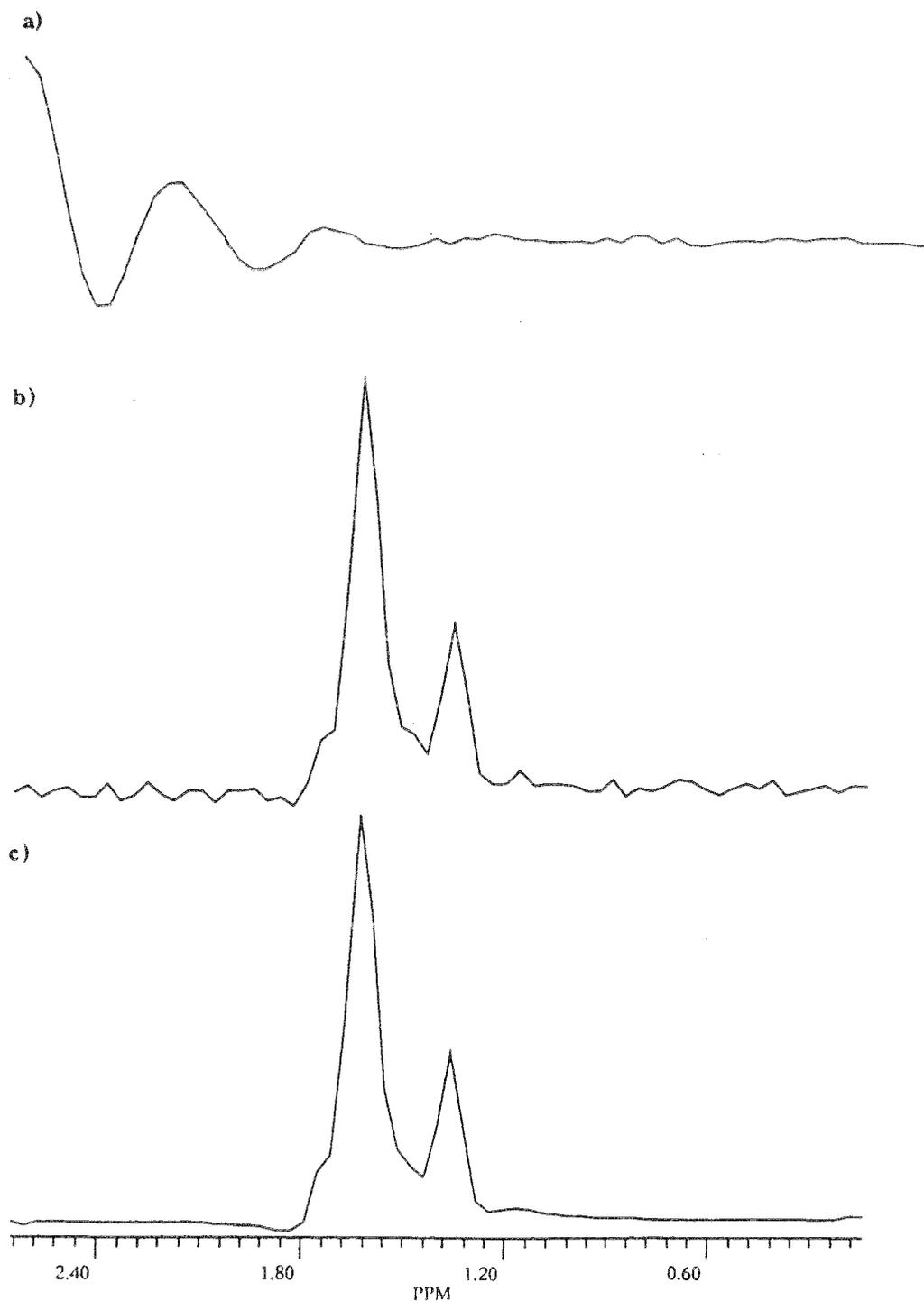


Figure III.12 : (a) Interférogramme de 64 points reconstruit dans la dimension t_1 par la méthode décrite dans le texte. (b) TF de (a). (c) Spectre reconstruit à partir des paramètres spectraux de l'analyse par HD de (a) avec $L=22$, $M=42$ et $K=10$.

Les avantages de cette procédure sont nombreux. L'information utile est regroupée en un nombre restreint de données. D'autre part, les amplitudes des signaux reconstruits sont directement comparables à l'expérience de référence mentionnée précédemment, ce qui permet de quantifier ces résultats. Enfin, l'effet des dérives

éventuelles de l'homogénéité du champ principal (la durée totale de ces expériences est longue) est compensé de manière optimale par la procédure des moindres carrés.

Traitement des données dans la dimension t_1 .

Les interférogrammes reconstruit dans cette dimension comporte entre 64 et 128 points suivant les expériences. Ils sont composés d'un ou de deux signaux. On pourrait obtenir l'aire de ces signaux en utilisant la TF. Nous avons choisi d'utiliser HD car ici le paramètre à déterminer est l'amplitude du signal et la mesure de la hauteur ne peut pas la remplacer comme dans le cas du phosphore 31. Les signaux étant tronqués et le bruit pouvant être important , ils ont été retrouvés par la méthode HD sous la forme d'une ou plusieurs résonances (cf le cas du phosphore 31). L'amplitude est obtenue alors par la formule E.III.2.

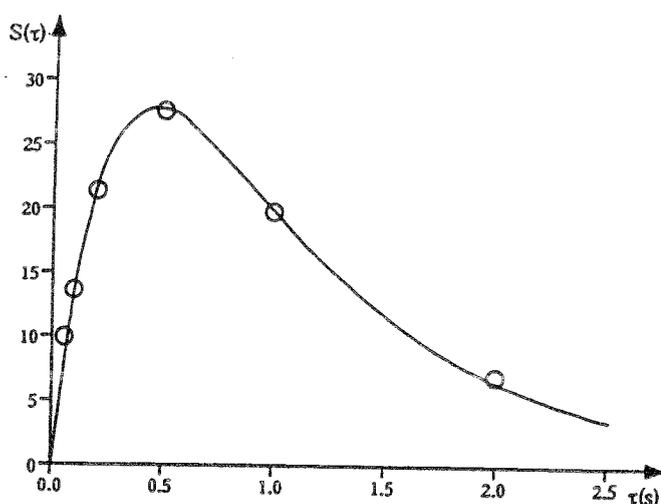


Figure III.13 : Courbe d'édification reconstruite à partir du traitement de six expériences HOESY pour des temps de mélange différents. L'axe vertical représente le pourcentage d'aimantation transférée. La courbe tracée dépend de la relaxation longitudinale du carbone, de celle du proton et du terme de relaxation croisée. Ces deux derniers paramètres sont obtenus par ajustement des données expérimentales.

La précision sur la détermination quantitative de l'amplitude peut être jugée à l'aide de la courbe d'édification de l'effet Overhauser (figure III.13). Les termes de relaxation croisée calculés à partir de ces courbes sont en accord avec des mesures effectuées à partir d'expériences de RMN à une dimension (inversion sélective et saturation). Ils complètent ces résultats montrant que deux types de protons distincts contribuent à l'effet Overhauser du carbone considéré. L'exploitation de l'ensemble des résultats en termes de structure moléculaire et de mobilité est détaillée dans un article devant paraître prochainement⁶². La méthode HD permet ici une analyse quantitative qu'il aurait été difficile d'effectuer par TF et démontre sa réelle utilité en RMN.

III.5 Suppression du pic du solvant.

De nombreuses expériences de RMN sont réalisées dans des conditions où l'amplitude du pic du solvant est, de plusieurs ordres de grandeur, supérieure à celle des résonances que l'on désire étudier. L'exemple le plus classique est l'étude des composées d'intérêt biologique en milieu aqueux; il existe des méthodes expérimentales permettant de supprimer le signal du solvant, nous y reviendrons au dernier chapitre. Il n'est pas toujours possible de recourir à ces méthodes qui sont susceptibles de perturber le système de spins de manière indésirable (s'il existe par exemple des phénomènes d'échange). Des travaux ont déjà été publiés⁶³⁻⁶⁴ sur l'utilisation de méthodes de traitement du signal en vue d'éliminer par le calcul la résonance intense du solvant. Nous avons voulu vérifier que HD était capable de réaliser cette opération. L'échantillon est une solution de glucose 0.8M dans un mélange 80% eau légère 20% eau lourde. Le spectre obtenu à 200MHz est présenté à la figure III.14.

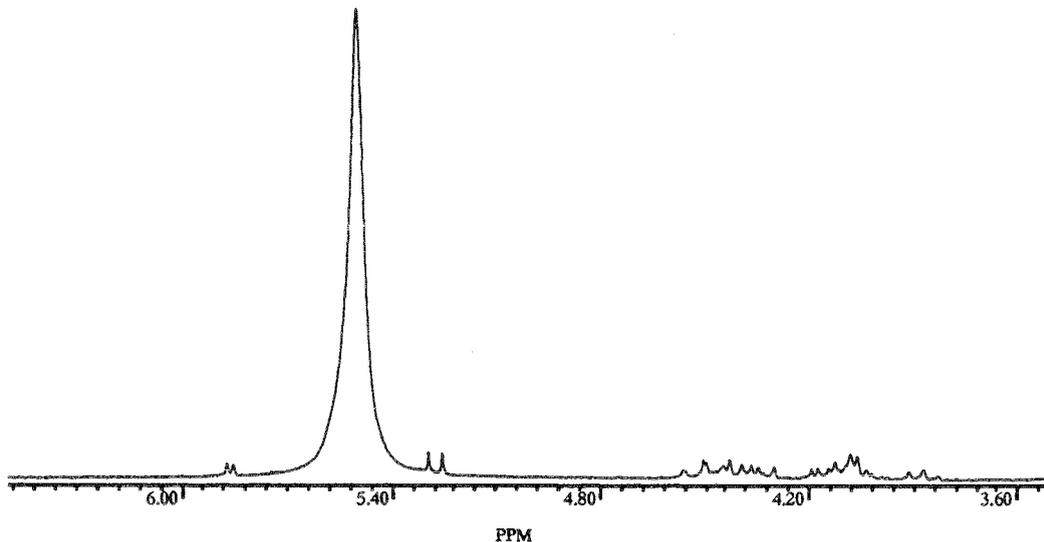


Figure III.14 : Spectre du glucose 0.8M dans 80% H₂O et 20% D₂O à 200MHz obtenu par TF d'un interférogramme acquis sur 2048 points complexes.

L'identification de ce signal est simple par HD puisque il va correspondre à la valeur propre la plus intense de XX^t (cf chapitre I). La recherche de quelques valeurs propres dans la méthode HD (de 1 à 10) est une opération rapide même pour des matrices de taille importante. Nous avons utilisé ici $L=600$, $M=1200$, $NMC=1000$ et $Ke=10$. A partir des paramètres spectraux reconstruits par HD, nous sélectionnons la ou les résonances dans la zone spectrale où se trouve le solvant et nous construisons l'interférogramme correspondant avec des caractéristiques identiques à celles de l'interférogramme expérimental, puis nous le soustrayons à celui-ci. Le résultat de la TF

de cette différence est présenté à la figure III.15.

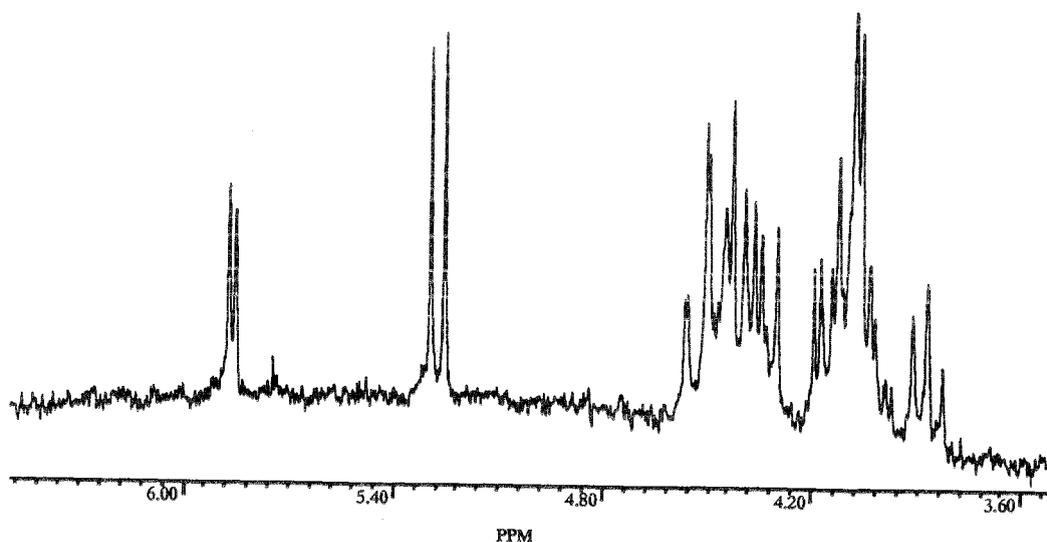


Figure III.15 : Spectre de la figure III.14 auquel on a soustrait les résonances de la zone du solvant déterminé par la méthode HD.

Le résultat n'est pas toujours aussi optimal car le pic du solvant, placé à la fréquence zéro, peut être entaché d'un signal parasite transitoire. L'élimination effectuée permet d'accéder plus facilement au spectre de la molécule à étudier. Une extension de cette application aux expériences à deux dimensions a été envisagée sur le modèle du traitement des cartes HOESY. Dans ce cas on effectue l'analyse par HD sur le premier interférogramme de la carte 2D et on retient les fréquences et les largeurs de raies des signaux déterminés dans la région où apparaît le solvant. On calcule par moindres carrés les amplitudes et les phases des signaux de cette zone pour toutes les expériences en t_1 . La dernière étape consiste à soustraire l'interférogramme reconstruit avec les fréquences présentes dans la zone du solvant à l'interférogramme expérimental pour chaque valeur de t_1 . La figure III.16 compare la carte 2D COSY du glucose dans l'eau avant et après ce traitement.

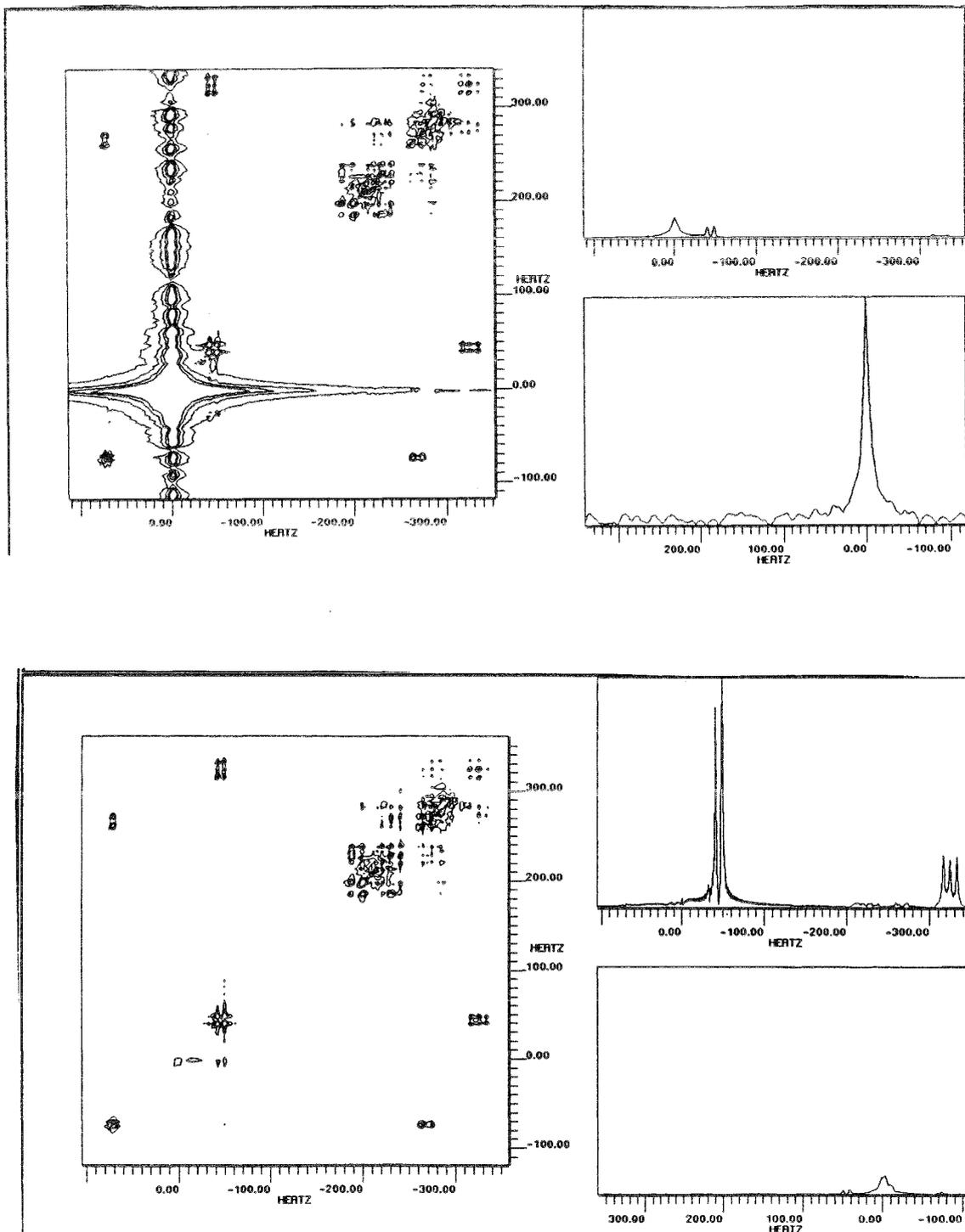


Figure III.16 : Carte COSY (1024 points par 1024 points) du glucose avant (haut) et après (bas) suppression du pic du solvant. Pour les caractéristiques expérimentales se référer au chapitre IV.2. Quatre raies ont été déterminés dans la zone du solvant. $L=200$, $M=300$, $K_e = 40$ et $NMC=300$ pour HD appliquée au premier interférogramme.

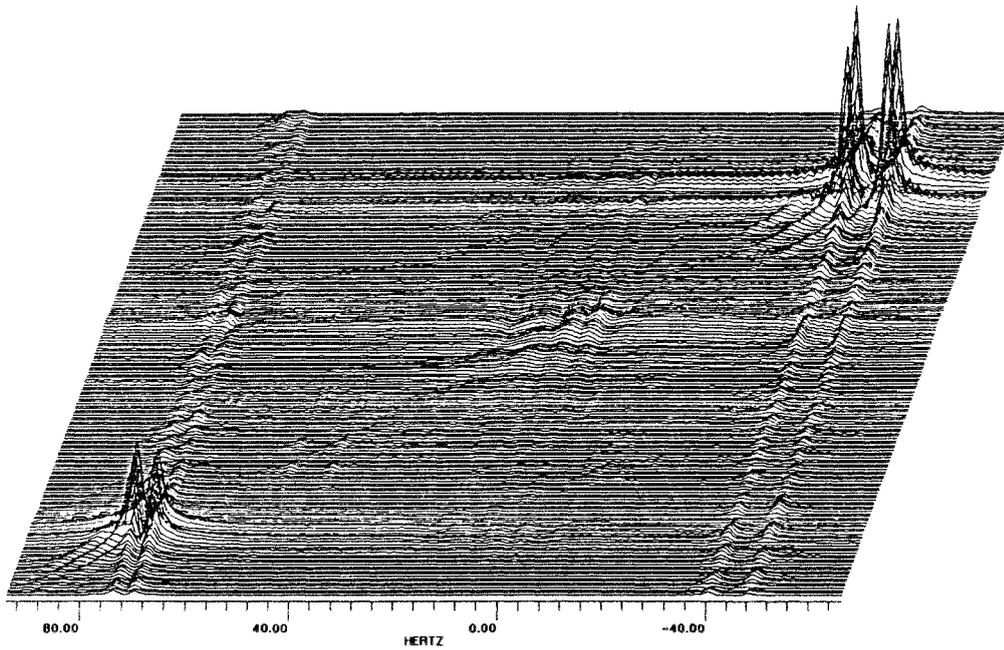


Figure III.17 : détail de la carte présentée à la figure III.16 montrant le faible résidu du solvant.

Nous venons de voir une liste non exhaustive des applications de la méthode HD en RMN. Nous n'avons pas étendu, pour l'instant, les équations de HD à la RMN à deux dimensions comme cela a été fait pour HSVD ou d'autres méthodes. Nous avons montré que l'on peut traiter les expériences à deux dimensions d'une manière détournée mais qui est efficace et astucieuse. HD est donc un puissant moyen d'analyse des signaux en RMN. Il ne faut pas pour autant essayer de résoudre tous les problèmes par cette méthode, sa limitation intrinsèque étant le modèle qui est imposé aux signaux.

Chapitre IV

Spectroscopie par gradients de champ radiofréquence.

Le laboratoire s'intéresse depuis quelques années aux possibilités d'utilisation des gradients de champ radiofréquence en RMN. En plus d'un intérêt théorique évident, les principales applications sont : la mesure des coefficients de diffusion⁶⁵, la spectroscopie localisée⁶⁶, la micro-imagerie⁴⁵⁻⁴⁹ et enfin la spectroscopie de corrélation. En effet, le dispositif instrumental mis au point dans le cadre d'expériences de micro-imagerie s'est avéré également intéressant en spectroscopie conventionnelle; il est logique, qu'après nous être investis dans le traitement des données de micro-imagerie, que nous nous soyons intéressés aux applications potentielles des gradients radiofréquences en spectroscopie traditionnelle. La première partie de ce chapitre traitera des propriétés des gradients en général (gradients statiques et gradients radiofréquences) en vue d'applications purement spectroscopiques. Nous décrirons ensuite le dispositif expérimental et sa mise en oeuvre, puis dans une dernière partie nous présenterons les expériences que nous avons mises au point en spectroscopie de corrélation. Les développements instrumentaux doivent s'accompagner de méthodes efficaces de traitement du signal, notamment en ce qui concerne la RMN multidimensionnelle. Le spectromètre permettant de réaliser ces expériences ne possède pas, à ce jour, une informatique suffisante pour effectuer leurs traitements. A ce titre, l'obtention et le traitement de ces expériences s'intègrent parfaitement à l'ensemble du travail présenté dans ce mémoire.

IV.1 Utilisation des gradients en spectroscopie.

Il y a trois ans, Hurd⁶⁷ a introduit le concept de spectroscopie par gradient. Cette nouvelle forme de spectroscopie est très attirante pour l'expérimentateur. Cette technique décrite précédemment par plusieurs auteurs⁶⁸⁻⁷⁰ a été appliquée en RMN *in vivo*⁷¹⁻⁷⁵ et en RMN multidimensionnelle⁷⁶⁻⁸¹. Une séquence multi-impulsionnelle comportant à la fois des impulsions de gradient statique et des impulsions radiofréquences homogènes, permet de sélectionner un chemin de cohérence sans avoir recours à un cyclage de phase. Une mesure ne requiert qu'une seule expérience (au sens d'une seule accumulation), alors que les techniques classiques imposent plusieurs expériences pour obtenir un résultat similaire, avec comme corollaire un allongement considérable de la durée de l'expérience et une sensibilité accrue aux imperfections expérimentales (résultant des cyclages de phase, de la durée de l'expérience).

Effet d'une impulsion de gradient.

Une impulsion de gradient provoque la rotation d'un angle θ des opérateurs de spin autour de son axe d'application. Ainsi, une impulsion de gradient de champ statique \vec{B}_0 , notée g_0 , provoque une rotation d'angle θ dans le plan (x,y). Une impulsion de

gradient radiofréquence⁸²⁻⁸³, notée g_1 , polarisée selon x ou y (en fonction de la phase imposée à l'émetteur) provoque une nutation d'angle θ dans les plans respectifs (y,z) ou (x,z).

Considérons l'opérateur I_z et appliquons une impulsion de gradient g_1 selon l'axe x du repère mobile:

$$I_z \xrightarrow{(g_1)_x} I_z \cos(\theta) + I_y \sin(\theta) \quad \text{nutation dans le plan (y,z)}$$

Une impulsion g_0 sur I_x aura pour effet:

$$I_x \xrightarrow{g_0} I_x \cos(\theta) - I_y \sin(\theta) \quad \text{rotation dans le plan (x,y)}$$

Bien que les gradients statiques et les gradients radiofréquences conduisent à des évolutions en principe similaires, ils sont très différents dans leurs modalités. Une impulsion g_0 ne peut avoir comme axe d'application que l'axe z, une impulsion g_1 pourra intervenir soit selon x, soit selon y. Les phénomènes de relaxation notamment ne se manifesteront pas de la même manière dans les plans de nutation que dans le plan perpendiculaire. Si l'impulsion de gradient a une durée suffisante, tous les angles de précession ou de nutation seront affectés d'une égale probabilité du fait, soit de l'hétérogénéité de \vec{B}_0 créée par le gradient statique, soit de l'homogénéité de \vec{B}_0 et de l'hétérogénéité du champ radiofréquence (\vec{B}_1) appliqué. La résultante globale sur l'échantillon se calculera en prenant en compte la moyenne des quantités dépendantes de θ sur tout l'espace. Prenons l'exemple de l'effet de deux impulsions g_1 consécutives de phases respectives x et y appliquées à I_z :

$$I_z \xrightarrow{(g_1)_x} I_z \cos(\theta) + I_y \sin(\theta) \xrightarrow{(g_1)_y} (I_z \cos(\theta) - I_x \sin(\theta)) \cos(\theta) + I_y \sin(\theta) \quad \text{E.IV.1}$$

qui se traduit globalement par:

$$I_z \xrightarrow{(g_1)_x (g_1)_y} I_z \cos^2(\theta) - I_x \sin(\theta) \cos(\theta) + I_y \sin(\theta) \quad \text{E.IV.2}$$

En considérant les moyennes sur toutes les valeurs possibles de θ , notées entre les symboles $\langle \rangle$, on obtient:

$$I_z \xrightarrow{(g_1)_x (g_1)_y} I_z \langle \cos^2(\theta) \rangle - I_x \langle \sin(\theta) \cos(\theta) \rangle + I_y \langle \sin(\theta) \rangle \quad \text{E.IV.3}$$

Ces moyennes ont pour valeurs:

$$\begin{aligned} \langle \cos(\theta) \rangle &= \langle \sin(\theta) \rangle = \langle \cos(2\theta) \rangle = \langle \sin(2\theta) \rangle = \dots = 0 \\ \langle \cos^2(\theta) \rangle &= \langle \sin^2(\theta) \rangle = \frac{1}{2} \end{aligned} \quad \text{E.IV.4}$$

E.IV.3 devient finalement:

$$I_z \xrightarrow{(g_1)_x (g_1)_y} \frac{I_z}{2} \quad \text{E.IV.5}$$

Pour que l'on puisse exprimer ces moyennes, il faut que le temps d'application du gradient soit assez long. Il existe des relations d'équivalence entre une impulsion g_0 et un mélange d'impulsions homogènes et d'impulsions de gradient radiofréquence g_1 . Les expressions conduisant à un nombre minimal d'impulsions sont:

$$\begin{aligned} g_0 &\equiv \left(\frac{\pi}{2}\right)_x (g_1)_y \left(\frac{\pi}{2}\right)_{-x} \equiv \left(\frac{\pi}{2}\right)_x (g_1)_{-y} \left(\frac{\pi}{2}\right)_{-x} \\ &\equiv \left(\frac{\pi}{2}\right)_y (g_1)_x \left(\frac{\pi}{2}\right)_{-y} \equiv \left(\frac{\pi}{2}\right)_y (g_1)_{-x} \left(\frac{\pi}{2}\right)_{-y} \end{aligned} \quad \text{E.IV.6}$$

Ces expressions se comprennent facilement pour une aimantation située initialement selon z que l'on amène à l'aide d'une impulsion homogène selon un axe du repère mobile, puis on applique une impulsion de gradient selon cet axe et on ramène la résultante suivant z . Ces considérations se généralisent en fait à toutes les composantes de l'aimantation nucléaire. Nous disposons maintenant des outils nécessaires à la description d'une séquence arbitraire faisant intervenir des impulsions de gradient.

Première expérience COSY par gradient de champ statique.

Cette expérience (figure IV.1) proposée par D.M. Freeman et reprise par Hurd est intéressante à plusieurs titres. Tout d'abord les impulsions de gradient permettent de créer les transferts de cohérence et de les observer en un seul passage pour chaque valeur de t_1 , en permettant la détection en quadrature dans cette dimension. En effet, la séquence génère directement la quadrature dans cette dimension.

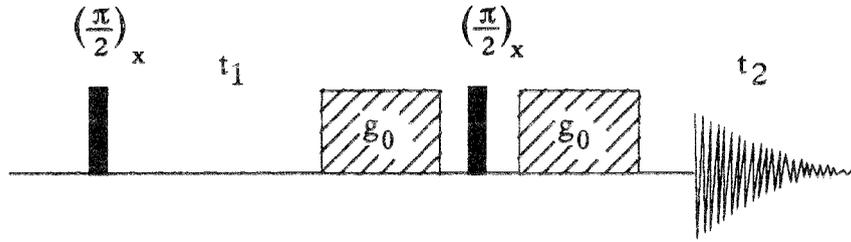


Figure IV.1 : Séquence COSY par gradient statique permettant d'obtenir une observation en quadrature selon t_1 de manière directe.

Pour expliquer l'obtention de cette quadrature considérons les composantes M_x et M_y de l'aimantation avant la première impulsion de gradient:

$$\begin{cases} M_x \propto c_1 = \cos(2\pi\nu_1 t_1) \\ M_y \propto s_1 = \sin(2\pi\nu_1 t_1) \end{cases} \quad \text{E.IV.7}$$

la première impulsion g_0 a pour effet la rotation d'un angle θ des composantes:

$$\begin{cases} M_x \propto c_1 \cos \theta + s_1 \sin \theta \\ M_y \propto s_1 \cos \theta - c_1 \sin \theta \end{cases} \quad \text{E.IV.8}$$

l'impulsion homogène suivante a pour effet :

$$\begin{cases} M_x \propto c_1 \cos \theta + s_1 \sin \theta \\ M_y \propto 0 \end{cases} \quad \text{E.IV.9}$$

Le résultat de la séquence après la dernière impulsion de gradient statique et en prenant les moyennes des quantités en θ est:

$$\begin{cases} M_x \propto c_1 \langle \cos^2 \theta \rangle + s_1 \langle \sin \theta \cos \theta \rangle \\ M_y \propto -c_1 \langle \sin \theta \cos \theta \rangle - s_1 \langle \sin^2 \theta \rangle \end{cases} \quad \text{E.IV.10}$$

le résultat final est, en considérant E.IV.4:

$$\begin{cases} M_x \propto \frac{c_1}{2} \\ M_y \propto \frac{-s_1}{2} \end{cases} \quad \text{E.IV.11}$$

L'acquisition du signal est effectuée en quadrature physique et l'on obtient alors:

$$\frac{1}{2}(c_1 - is_1)e^{2i\pi\nu_2 t_2} = \frac{1}{2}e^{-2i\pi\nu_1 t_1}e^{2i\pi\nu_2 t_2} \quad \text{E.IV.12}$$

On obtient la quadrature selon t_1 , mais la carte résultant de la double TF de E.IV.12 sera un mélange d'absorption et de dispersion (cf chapitre I); il sera nécessaire de présenter le résultat final en spectre d'amplitude. Nous voyons concrètement l'intérêt des gradients en RMN. Bien que théoriquement il existe une équivalence entre l'utilisation des gradients statiques et des gradients radiofréquences, leur mise en oeuvre est très différente.

IV.2 Dispositif expérimental et mise en oeuvre de gradient radiofréquence.

Le dispositif expérimental, identique à celui de la micro-imagerie est représenté à la figure IV.2. Les sondes, conçues au laboratoire, contiennent deux bobines différentes. La première, en forme de selle de cheval, est utilisée classiquement en RMN. Elle permet de générer des impulsions homogènes et assure la détection du signal. La seconde, en forme de spire ou de demi-selle de cheval, est conçue pour délivrer un gradient radiofréquence uniforme. Le spectromètre devra être équipé de deux émetteurs que possède la plupart des appareils modernes. Les réglages préliminaires à l'utilisation des gradients sont peu nombreux et d'un ajustement facile. Il est nécessaire d'opérer à la même fréquence sur les deux canaux. Après avoir déterminé la zone spectrale à étudier, on fait coïncider la fréquence des deux émetteurs. Il faudra alors faire coïncider leur phase pour que les repères tournants associés soient identiques.

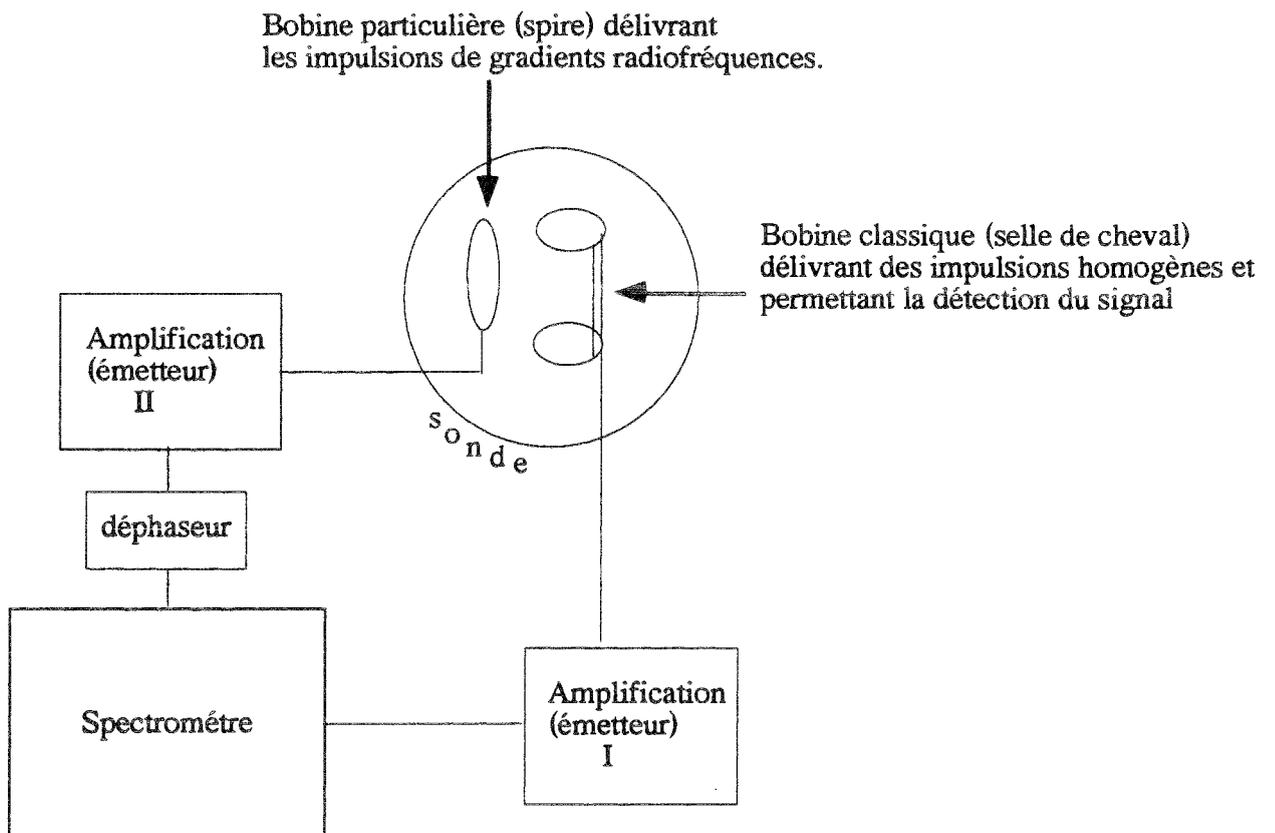


Figure IV.2 : Dispositif expérimental pour la spectroscopie par gradients de champ radiofréquence.

Pour cela, on dispose de deux séquences comportant chacune une impulsion suivie de l'acquisition du signal. La première de ces séquences utilisera, pour l'émission,

la bobine de gradient (spire); le seconde utilisera la bobine classique (selle de cheval). La réception est effectuée dans tous les cas par la bobine classique. On acquiert un spectre avec chacune de ces deux séquences. Les fréquences des canaux étant identiques, les deux spectres doivent présenter les mêmes caractéristiques si les repères mobiles relatifs aux deux systèmes d'émission coïncident. On ajustera donc le déphaseur d'un des deux canaux jusqu'à obtenir ce résultat. Ce sont les seuls réglages préliminaires à effectuer. La simplicité à la fois de conception et de mise en oeuvre de ce système est remarquable, comparé à celui des gradients statiques qui nécessite une instrumentation lourde (donc coûteuse) et une mise en forme visant à minimiser les courants de Foucault qu'ils induisent. De plus, les impulsions de gradient de champ statique s'accompagnent de temps de montée et de descente relativement longs qui requièrent l'insertion de délais (temps mort) appropriés. Un autre désavantage des gradients statiques réside dans le fait qu'ils perturbent le système d'asservissement champ-fréquence ("Lock"). Les gradients de champ radiofréquence ne souffrent pas de ces problèmes et semblent constituer une alternative d'avenir

IV.3 Expériences COSY par gradients de champ radiofréquence.

L'homologue de la séquence IV.1 avec gradients radiofréquences fait appel à l'équivalence de E.IV.6 et peut être schématisé comme indiqué ci-dessous (Figure IV.3)

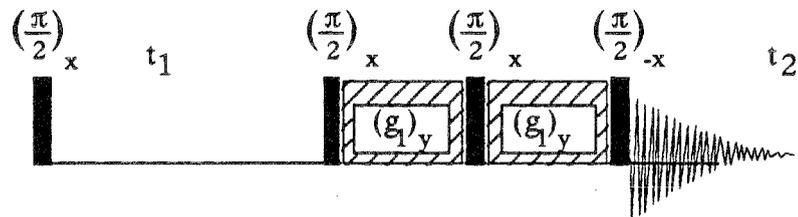


Figure IV.3 : Séquence COSY par gradients de champ radiofréquence homologue de la séquence COSY par gradient de champ statique de la figure IV.1.

Il s'avère que l'on peut imaginer une séquence encore plus simple qui conduit au même résultat (Figure IV.4).

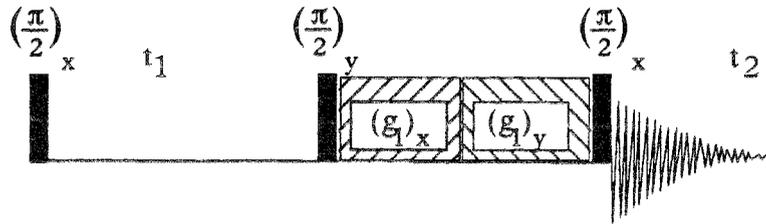


Figure IV.4 : La plus simple des séquences COSY par des gradients de champ radiofréquence avec la quadrature en t_1 obtenue en un seul passage.

Nous allons analyser cette séquence à l'aide des opérateurs de spin simples et de ceux d'un système de deux spins A et X. On ne retiendra que les quantités conduisant à des cohérences observables.

$$\begin{aligned}
 I_x &\xrightarrow{(\pi/2)_y} I_z \xrightarrow{(g_1)_x (g_1)_y} \frac{1}{2} I_z \xrightarrow{(\pi/2)_x} \frac{1}{2} I_y \\
 I_y &\xrightarrow{(\pi/2)_y} I_y \xrightarrow{(g_1)_x (g_1)_y} \frac{1}{2} I_x \xrightarrow{(\pi/2)_x} \frac{1}{2} I_x \\
 I_x^A I_z^X &\xrightarrow{(\pi/2)_y} -I_z^A I_x^X \xrightarrow{(g_1)_x (g_1)_y} -\frac{1}{2} I_y^A I_z^X \xrightarrow{(\pi/2)_x} \frac{1}{2} I_z^A I_y^X \\
 I_y^A I_z^X &\xrightarrow{(\pi/2)_y} -I_y^A I_x^X \xrightarrow{(g_1)_x (g_1)_y} -\frac{1}{2} I_y^A I_x^X \xrightarrow{(\pi/2)_x} \frac{1}{2} I_z^A I_x^X
 \end{aligned}
 \tag{E.IV.13}$$

En reprenant les considérations du paragraphe IV.1 nous constatons que l'expérience conduit à une détection en quadrature en t_1 de type N (l'argument de l'exponentielle en t_1 est négatif), plus intéressant, quant à la résolution, qu'une expérience de type P. L'intensité des pics diagonaux est égale à l'intensité des pics croisés. La carte 2D devra être présentée en amplitude puisqu'elle présente un mélange de dispersion et d'absorption. L'exemple d'un spectre COSY du transcrotonaldéhyde est présenté à la figure IV.5. On remarquera que le spectre couvre la presque totalité de la gamme de déplacement chimique du proton, démontrant que l'expérience ne souffre pas de problèmes d'"offset" (problèmes liés à l'écart entre la fréquence de résonance et la fréquence de la porteuse).

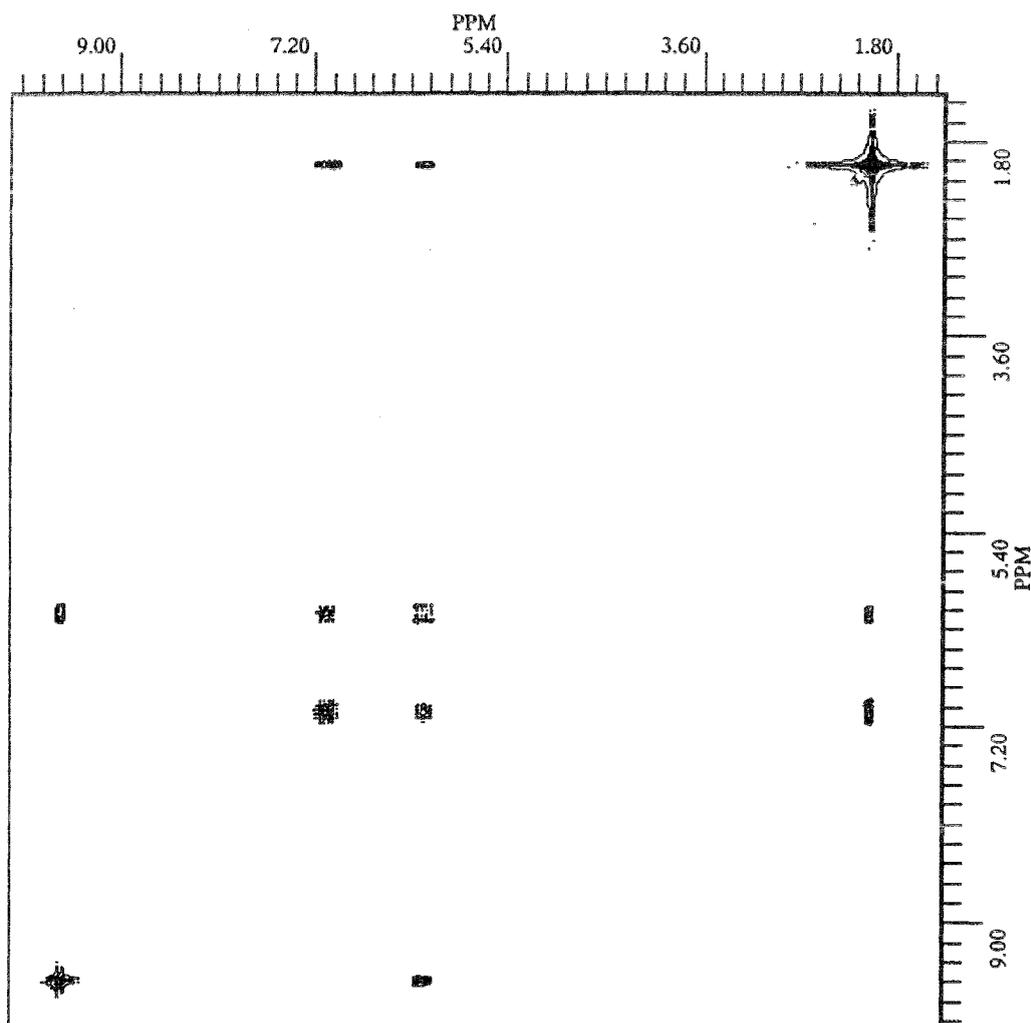


Figure IV.5 : Carte 2D (1024 points x 1024 points) du transcrotonaldéhyde obtenue avec la séquence de la figure IV.4 . Longueur des impulsions de gradients : 1ms; 1024 expériences en t_1 ; 1024 points complexes en t_2 avec un seul passage par valeur de t_1 et un temps d'attente (délai de relaxation) de 20s entre deux expériences consécutives. La carte finale présentée est en amplitude après symétrisation.

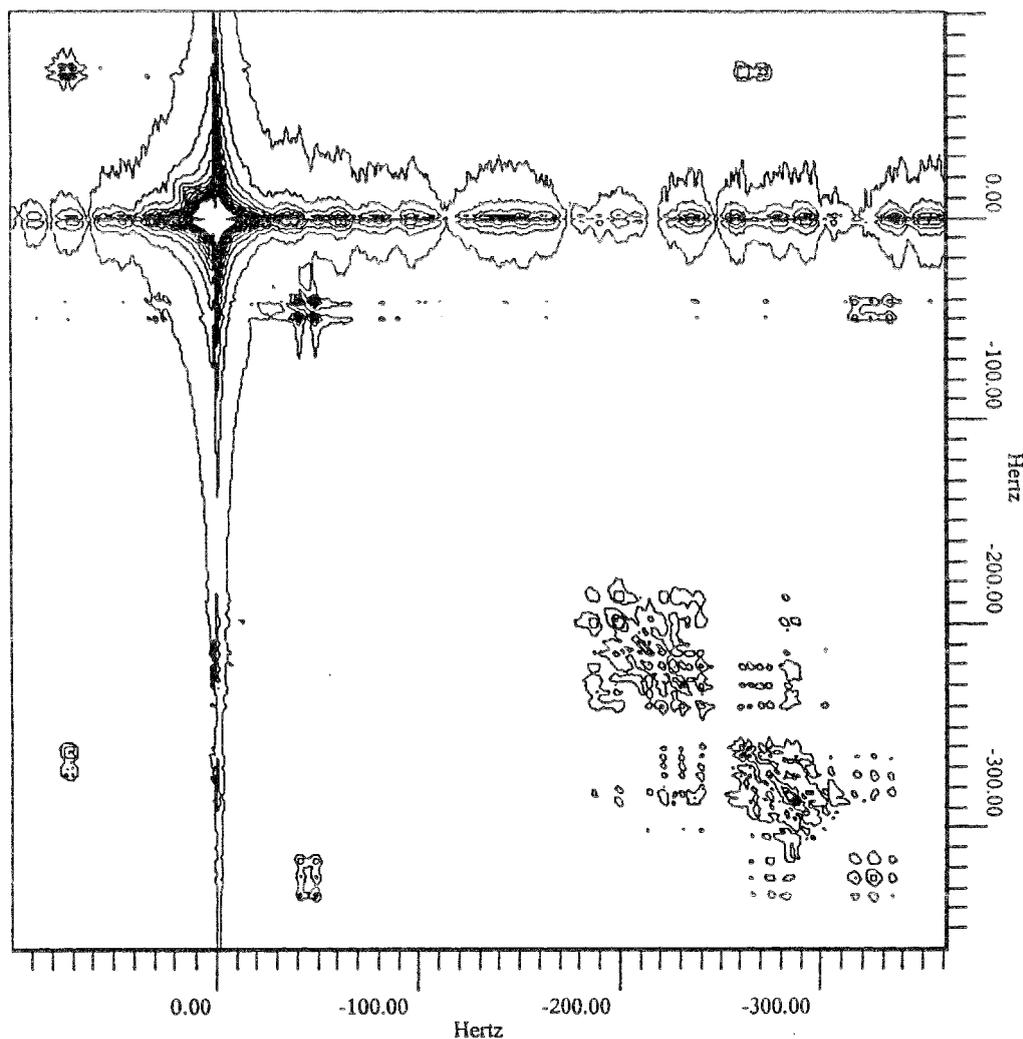


Figure IV.6 : Même expérience que dans la figure IV.5 sur un échantillon de glucose (0.9M dans l'eau) ; 256 valeurs de t_1 et un temps d'attente de 1s.

Un exemple complémentaire (et peut être plus probant) est celui de la figure IV.6. Il s'agit d'un échantillon de glucose pour lequel les temps de relaxation sont plus courts et permettent d'utiliser un temps d'attente de seulement une seconde. La durée totale d'une expérience COSY avec gradients de champ radiofréquence est raccourcie à moins de cinq minutes, ce qui démontre tout l'intérêt de la suppression du cyclage de phase. La durée d'application des gradients n'est pas un paramètre critique de la séquence, et, elle peut varier de 500 μs à quelques millisecondes sans modifier de manière notable le résultat obtenu. En outre, les deux impulsions de gradient étant de longueur identique, aucun ajustement, visant à compenser d'éventuelles imperfections instrumentales, ne

s'avère nécessaire.

Cette première expérience souffre néanmoins de deux défauts i) elle ne permet pas d'obtenir une carte en absorption pure qui permettrait une mesure précise des constantes de couplage ii) elle ne comporte aucun filtrage et, comme on le constate sur la figure IV.6, le pic du solvant ainsi que les "traînés" dans les deux dimensions peuvent nuire à la lecture de la carte. Nous avons donc cherché à combiner des impulsions de gradients radiofréquences de manière à obtenir l'équivalent d'une expérience COSY filtré DQF (Double Quantum Filter)⁸⁴. La séquence obtenue a été baptisée COSY-GR (GRadients) :

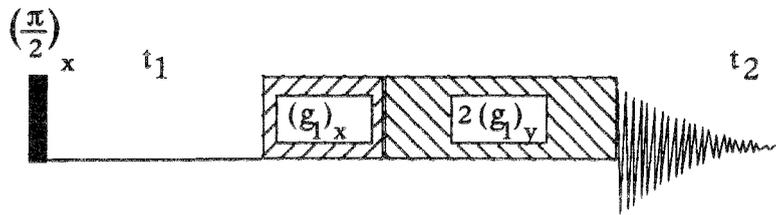


Figure IV.7 : Séquence COSY filtrée avec gradients radiofréquences (équivalent de COSY DQF) sans cyclage de phase.

Le résultat de la suite d'impulsions $(g1)_x(2g1)_y$ sur les opérateurs de spins est:

$$\begin{aligned}
 I_x &\rightarrow 0; I_y \rightarrow 0; I_z \rightarrow 0 \\
 2I_x^A I_x^X &\rightarrow (2I_x^A I_x^X + 2I_z^A I_z^X) / 2 \\
 2I_x^A I_y^X &\rightarrow 0 \\
 2I_x^A I_z^X &\rightarrow 0 \\
 2I_y^A I_y^X &\rightarrow (2I_x^A I_x^X + 2I_x^A I_y^X + 2I_y^A I_x^X + 2I_z^A I_z^X) / 4 + (2I_y^A I_y^X) / 2 \\
 2I_y^A I_z^X &\rightarrow (2I_y^A I_z^X + 2I_z^A I_y^X) / 4 \\
 2I_z^A I_z^X &\rightarrow (2I_x^A I_x^X - 2I_x^A I_y^X - 2I_y^A I_x^X + 2I_z^A I_z^X) / 4 + (2I_y^A I_y^X) / 2
 \end{aligned} \tag{E.IV.14}$$

Les seules observables sont les réponses anti-phases $I_y^A I_z^X$, donnant un pic diagonal, et $I_z^A I_y^X$ conduisant à un pic croisé correspondant au transfert de A vers X. Toute cohérence à un quantum représentée par (I_x, I_y) , notamment celle correspondant au pic du solvant, est en principe éliminée. On ne bénéficie pas ici de la quadrature en t_1 , elle sera obtenue en augmentant la phase de la première impulsion de $(\pi/2)$ à chaque expérience en t_1 (méthode TPPI). La carte 2D obtenue est une carte en absorption pure. On gagne un facteur 4 en temps par rapport à une expérience de COSY-DQF classique

puisque celle-ci implique un cyclage de phase comprenant au moins 4 pas. On perd, en revanche, un facteur deux en sensibilité par rapport à cette dernière. Les figures suivantes présentent la comparaison des cartes 2D obtenues pour l'une avec la séquence COSY-GR et pour l'autre avec la séquence classique COSY-DQF.

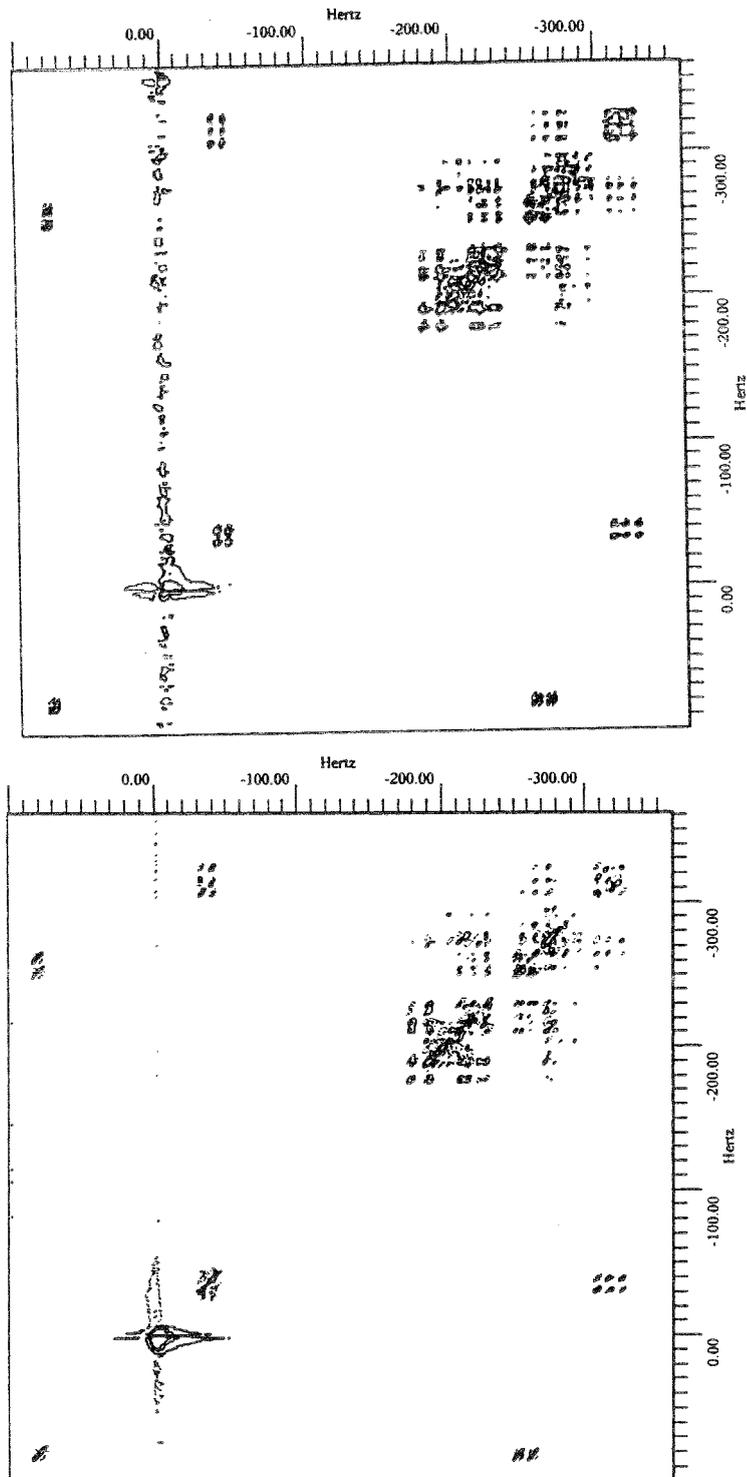


Figure IV.8 : En haut : carte (1024 points x 1024 points) COSY-DQF obtenue à 200MHz; 800 valeurs de t_1 avec quatre accumulations correspondant au cyclage de phase de base de la séquence. La procédure TPPI⁷ employée permet d'obtenir une carte en absorption pure. Les pics associés aux réponses positives sont représentés en trait plein, celles associées au pics négatifs en trait discontinu. En bas : expérience COSY-GR obtenue dans les mêmes conditions expérimentales mais avec une seule acquisition pour chaque valeur de t_1 .

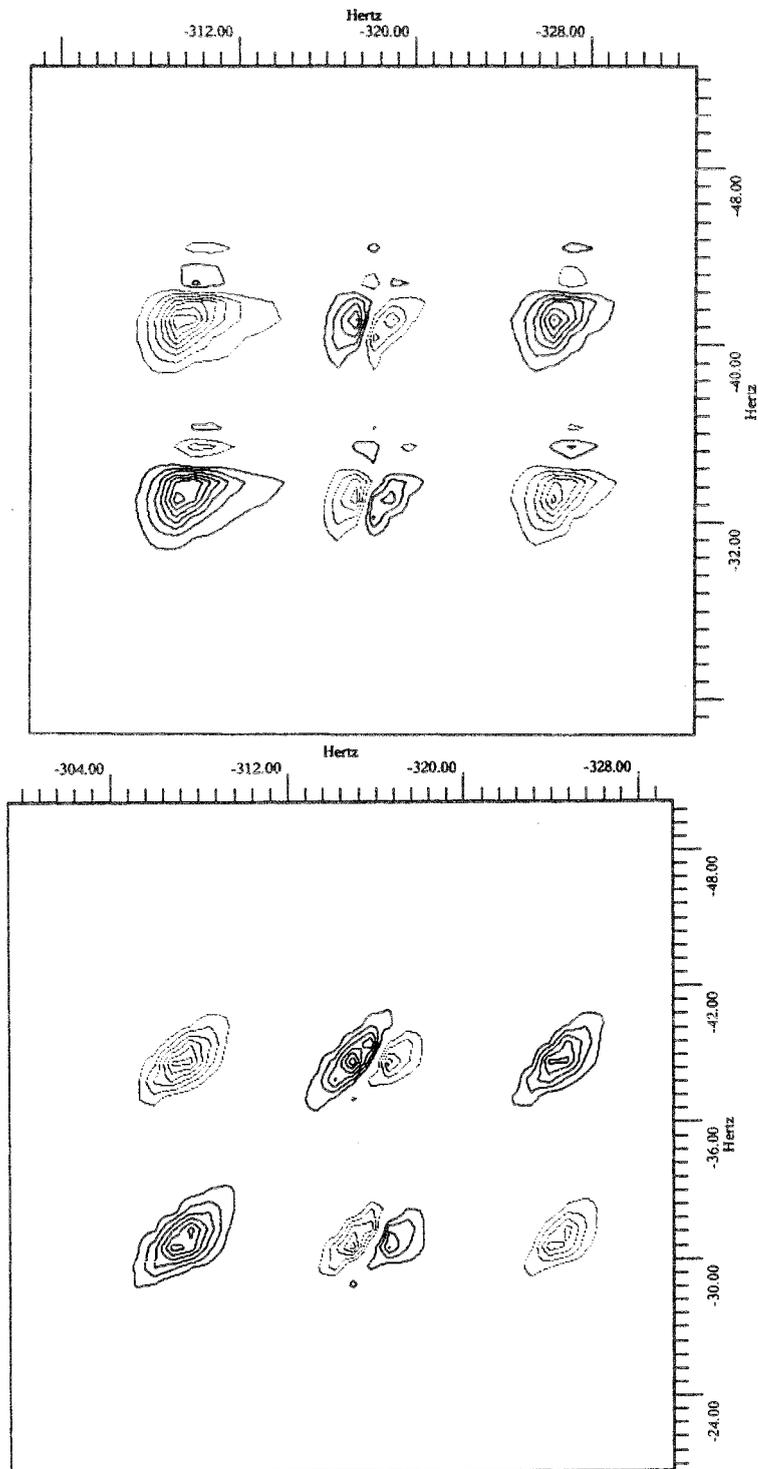


Figure IV.9 : Détails d'un pic croisé des cartes précédentes. On remarquera une meilleure résolution dans le cas de COSY-GR.

L'expérience COSY-GR a été effectuée en utilisant une durée de gradient de $1000\mu\text{s}$ pour la première impulsion et de $2005\mu\text{s}$ pour la seconde. L'amplificateur délivrant les impulsions de gradient n'étant pas tout à fait constant en amplitude il a été

nécessaire d'ajuster très légèrement la durée de la seconde impulsion pour obtenir des transferts maximaux ainsi qu'une meilleure élimination du pic de l'eau. Le nombre d'accumulations et la sensibilité de l'expérience COSY-DQF lui confèrent en principe par rapport à COSY-GR un gain de 8 pour ce qui est du rapport signal-sur-bruit. On peut constater que ce gain semble assez illusoire et que l'expérience par gradients radiofréquences permet d'éliminer le pic du solvant de manière au moins égale, et cela en 4 fois moins de temps. La suppression imparfaite de la résonance du solvant provient certainement de facteurs instrumentaux comme la géométrie des bobines employées et un léger décalage de la phase de l'émetteur qui produit les impulsions de gradient.

IV.4 COSY et suppression du pic du solvant par gradients de champ radiofréquence.

Des études effectuées au laboratoire dans le domaine de la sélectivité par gradients radiofréquences ont abouti à une séquence DEBOG⁸⁵ (Dante Elimination by B-One Gradient) permettant l'élimination du pic du solvant. Cette séquence peut être schématisée comme suit:

$$\left[(\mathcal{G}_1)_x \tau \right]_n \left(\frac{\pi}{2} \right)_y \quad \text{E.IV.15}$$

L'impulsion de gradient utilisé ici est de faible durée, typiquement quelques microsecondes, τ est un temps de précession. L'impulsion homogène est une impulsion de lecture. L'élimination du pic du solvant est réalisée en une seule acquisition. La figure suivante provenant de la publication ayant trait à l'élimination⁸⁵ montre l'efficacité de cette séquence sur l'échantillon de glucose précédent. On pourra comparer ce résultat à celui obtenu par traitement du signal au chapitre III. Il est cependant préférable que l'élimination du pic de solvant soit réalisée physiquement. Les signaux d'intérêt pourront être acquis dans des conditions optimales de gain à la réception et de conversion analogique-numérique, puisque le signal du solvant aura été supprimé, on bénéficiera ainsi d'une augmentation spectaculaire du rapport signal-sur-bruit.

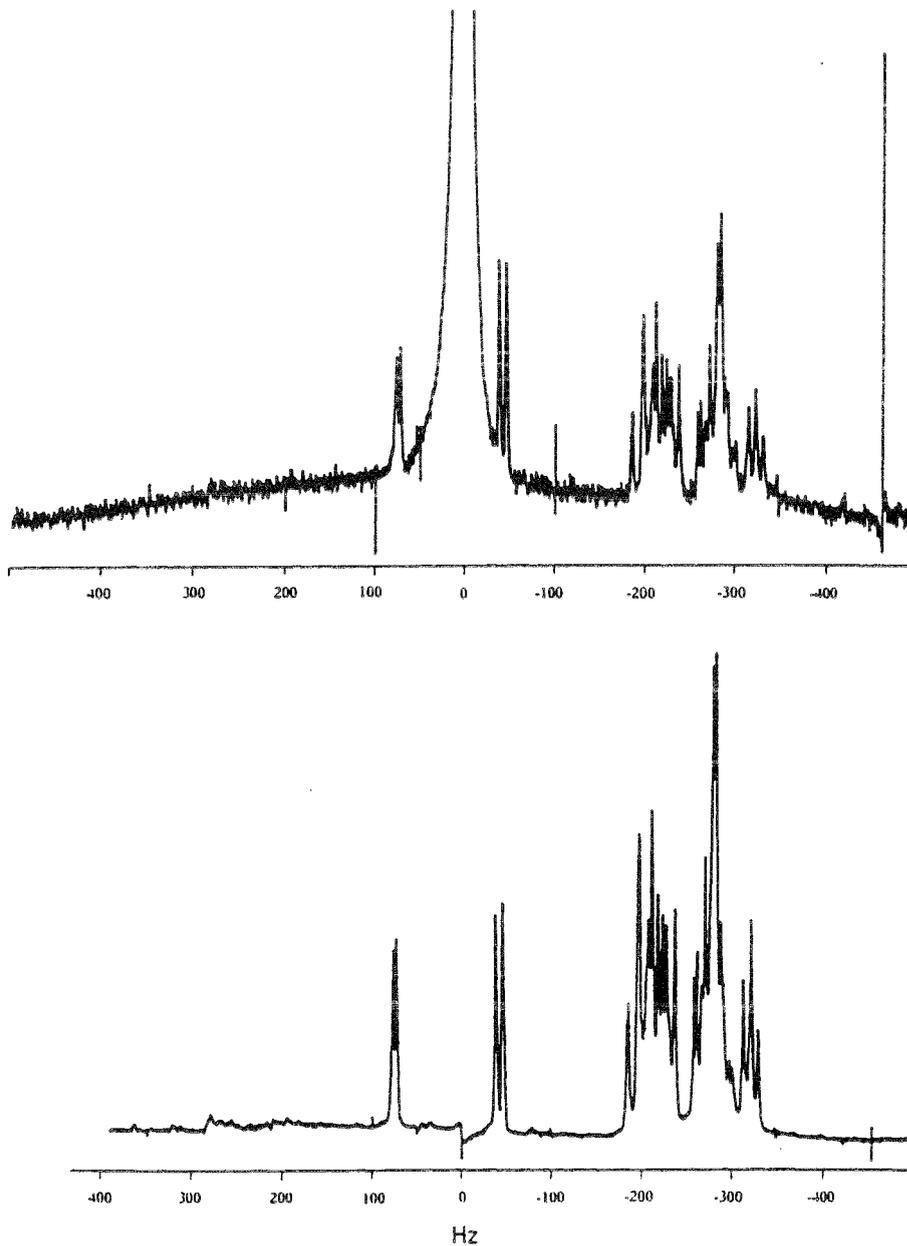


Figure IV.10 : En haut : spectre obtenu avec une simple impulsion . En bas : spectre obtenu avec la séquence DEBOG ($g_1=3\mu\text{s}$, $\tau=1.5\text{ms}$, $n=600$).

La séquence DEBOG agissant sur l'aimantation longitudinale nous avons pensé à l'utiliser dans les expériences COSY précédentes en l'appliquant préalablement à chacune de ces séquences. En effet, on ne peut pas l'insérer à un autre endroit de la séquence car elle pourrait détruire alors les transferts de cohérence. Ces séquences modifiées ne nécessitent toujours qu'une seule acquisition par valeur de t_1 . La phase de l'impulsion de gradient dans DEBOG a été modifiée pour respecter la phase de la première impulsion des expériences COSY.

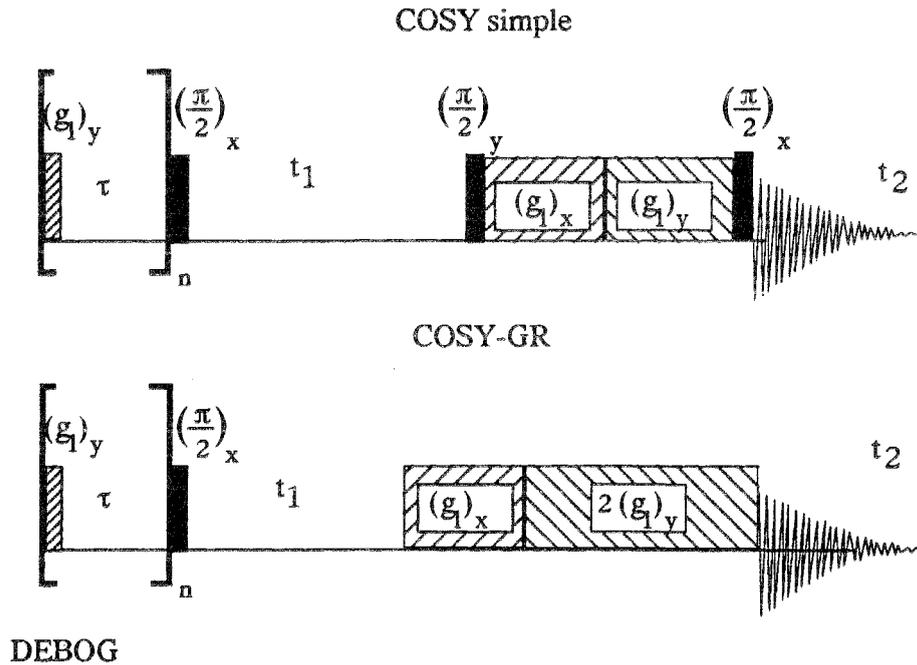


Figure IV.11 : Expériences COSY simple et COSY-GR par gradients radiofréquences avec suppression préalable du pic du solvant par DEBOG.

La carte de l'expérience COSY simple obtenue avec cette nouvelle séquence est présentée à la figure IV.12. Par comparaison avec la figure IV.6 on constate que la lisibilité de la carte est grandement améliorée; le résidu du solvant est minime mais proportionnellement plus intense que dans l'expérience DEBOG à une dimension. En effet, la séquence d'élimination étant effectuée avant la séquence 2D, l'aimantation relative au solvant se reconstruit par relaxation durant le temps t_1 . Si le nombre de valeurs de t_1 est important, les mesures, correspondant à un temps t_1 long, seront affectées d'un résidu du pic de solvant. Dans la pratique, cela ne constitue pas un obstacle majeur car l'objectif d'une telle séquence étant la rapidité, le nombre de valeurs de t_1 est nécessairement limité.

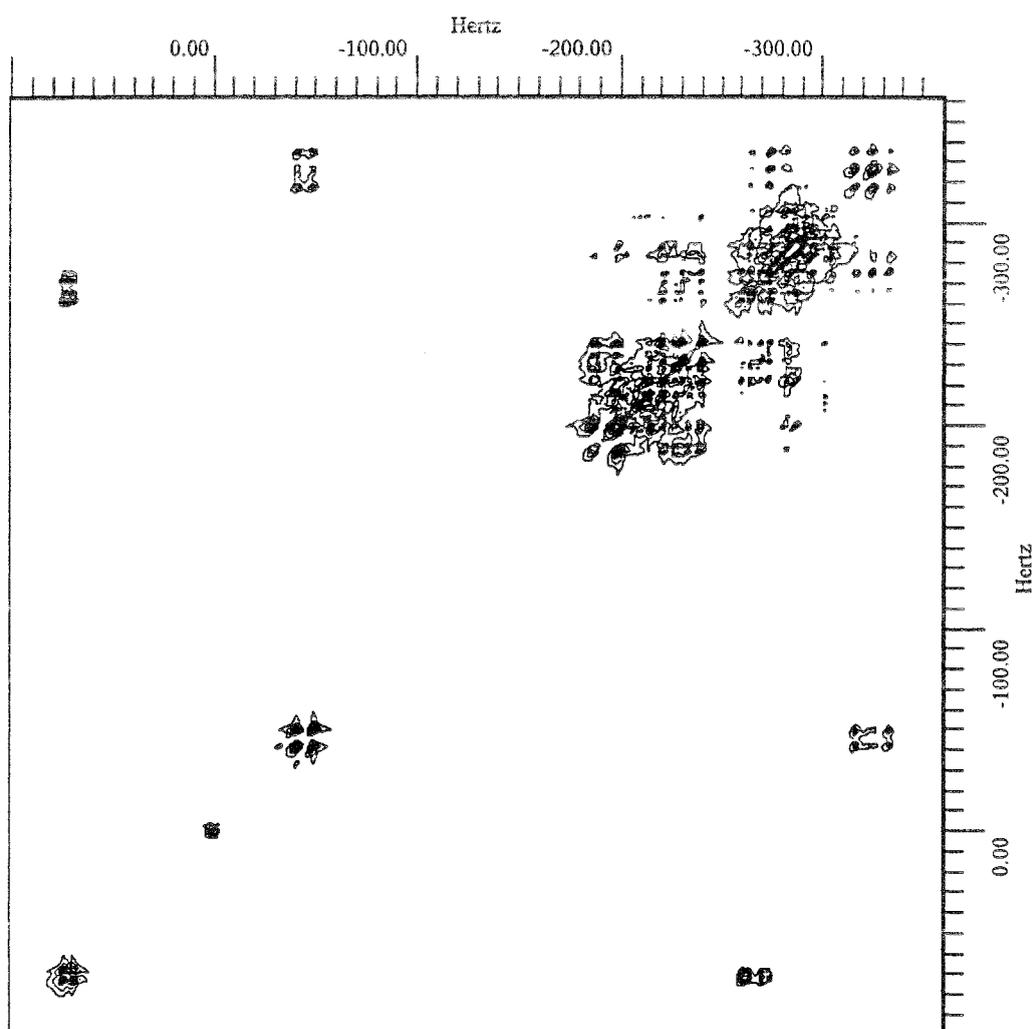


Figure IV.12 : Expérience COSY simple par gradients radiofréquences avec élimination du pic du solvant par DEBOG.

L'insertion de la procédure DEBOG avant la séquence COSY-GR doit nous conduire à une élimination quasi totale du pic du solvant puisque, de par sa nature, cette séquence défocalise les cohérences à un quantum et doit être à même de supprimer l'aimantation résiduelle qui aurait pu se reconstruire durant t_1 . Les figures IV.13 et IV.14 résultent de l'application de DEBOG-COSYGR. On pourra comparer le facteur d'élimination du solvant à celui obtenu en IV.8.

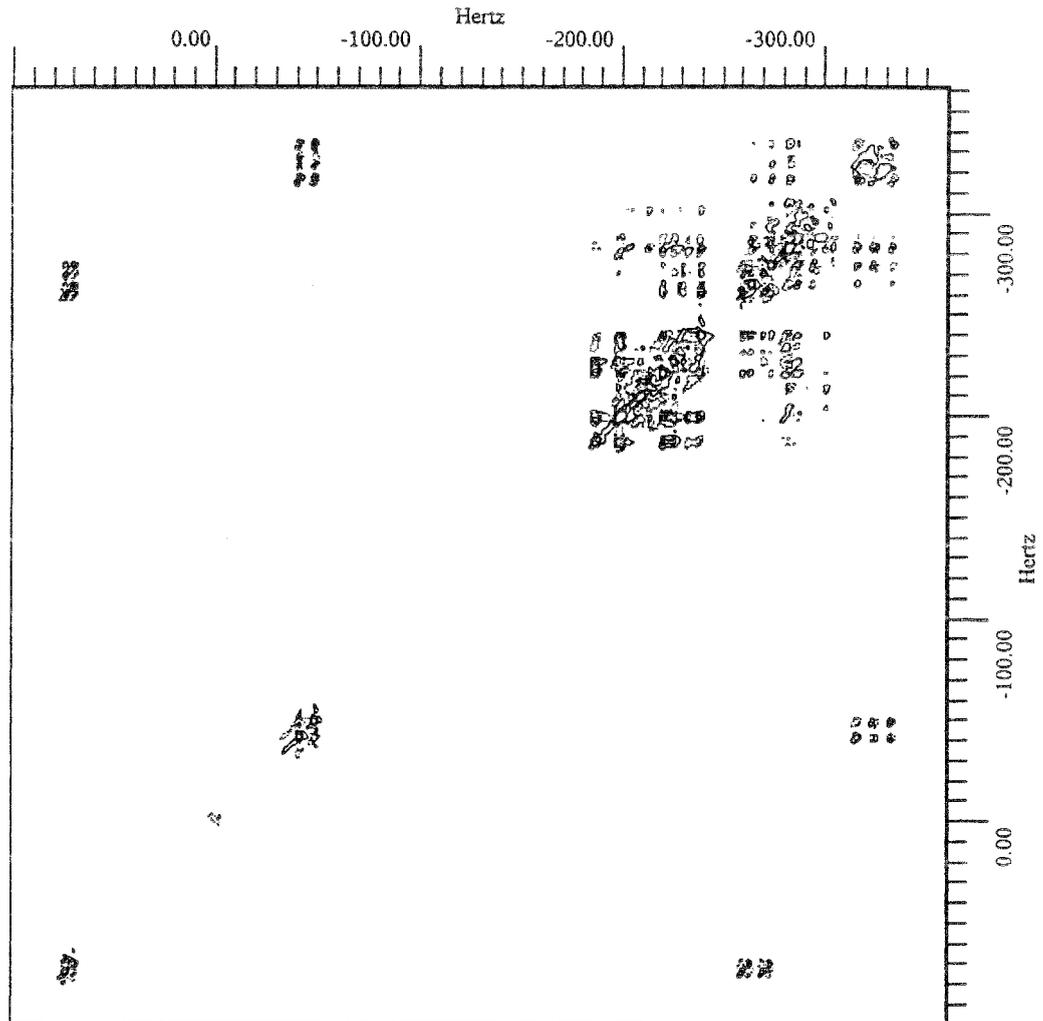


Figure IV.13 : Carte 2D (1024 points par 1024 points) COSY-GR du glucose 0.9M dans l'eau avec suppression préalable du pic du solvant par DEBOG ($g_1=3.5\mu\text{s}$, $\tau=2.4\text{ms}$ $n=500$); 512 expériences en t_1 en utilisant la méthode TPPI, une accumulation par expérience; le filtre DQF $[(g_1)_x(2g_1)_y]$ a été appliqué avec $g_1=650\mu\text{s}$; Le temps de répétition est de 2s.

THESE Pierre MUTZENHARDT

**Les pages 22 et 127 sont manquantes
dans l'original**

records. Nous disposons d'un éventail d'expériences COSY incluant une expérience robuste ne nécessitant pas d'ajustement particulier des paramètres et d'une expérience COSY-GR, plus délicate à mettre en oeuvre mais conduisant à des cartes haute-résolution en absorption pure. Ces deux expériences peuvent être complétées par l'ajout de DEBOG conduisant à une élimination efficace du pic du solvant. La connaissance et la pratique de la spectroscopie multidimensionnelle ont pu être mises à profit dans le développement du logiciel RMNY-X, conférant à son interface et à ses fonctionnalités les qualités que souhaite trouver un expérimentateur dans ce type de produit .

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'efficacité de la méthode de traitement du signal que nous avons mise au point a été clairement démontrée tout au long de ce texte. Moyennant un allongement des temps de calcul, qui reste néanmoins raisonnable, la méthode HD peut de se substituer de manière efficace à la transformée de Fourier et permet d'obtenir avec précision les caractéristiques spectrales des signaux de précession libre. On peut noter que pour certaines expériences de RMN à deux dimensions, notamment celles mentionnées au chapitre III, elle est déjà employée en routine au laboratoire. Une première extension de cette méthode pourrait être le traitement des expériences de RMN à deux dimensions dans leur globalité, ce qui nécessiterait une refonte des équations de base. Les améliorations possibles de cette méthode sont à classer en deux catégories i) des améliorations purement algorithmiques permettant de réduire les temps de calcul et notamment celui de la diagonalisation ii) des améliorations plus fondamentales permettant de séparer de manière plus efficace les espaces relatifs au signal d'une part et au bruit d'autre part. Pour ces dernières, il est envisageable d'utiliser les améliorations déjà proposées dans la littérature pour les méthodes LPSVD et HSVD. D'autre part il serait intéressant de coupler la méthode HD avec une méthode de moindres carrés non linéaires (Il a déjà été proposé de coupler LPSVD ou HSVD avec la méthode VARPRO).

La spectroscopie par gradients de champ radiofréquence s'avère être une méthode d'avenir. Elle permet d'ores et déjà un gain de temps plus qu'appréciable dans les expériences de type COSY et ne souffre pas des difficultés de mise en oeuvre des gradients statiques. Les applications possibles sont difficiles mais on peut imaginer qu'elles concernent l'ensemble des expériences multidimensionnelles. Nous avons déjà commencé à nous intéresser à des procédures de sélectivité. Les applications des gradients radiofréquences devraient s'étendre logiquement aux spectroscopies de corrélation de type HOHAHA et TOCSY mais également à des expériences de type NOESY pour lesquelles l'élimination du pic du solvant pose encore quelques problèmes. Un domaine d'application inexploré est celui des expériences de corrélation hétéronucléaire.

Nous mentionnerons finalement le logiciel de traitement qui reflète l'ensemble du travail que nous avons réalisé durant cette thèse. Un tel logiciel doit être évolutif, il a été écrit de manière à pouvoir être perfectionné en fonction des nouvelles expériences et des nouveaux traitements numériques qui seront développés ou mis au point au laboratoire. Enfin, il devra rester un outil pour le spectroscopiste et conserver ses qualités de convivialité sans que ses performances et ses fonctionnalités en soient altérées.

Références Bibliographiques.

- [1] D. CANET
Journal de chimie physique, 85, n°6, 1988
- [2] F.R. VERDUN, C. GIANCASPRO, A.G. MARSHALL
App. Spectroscop., 42, 715-721, 1990
- [3] Numerical Reciepies
Oxford Press, 1986
- [4] I. POPOV, K.HALLENGA
Modern NMR Techniques and their Application in Chemistry
Practical Spectroscopy Series, 11
- [5] A.BAX
Two Dimensional NMR in liquids, Reidel, Dordrecht, 1982
- [6] D.J STATES, R.A. HABERKORN, D.J. RUBIN
J. Magn. Reson., 48, 286, 1982
- [7] D. MARION K. WUTRICH
Biochem. Biophys. Res. Commun., 113, 967, 1967.
- [8] J.W. COOLEY, J.W. TUKEY
Math. Comput., 19, 297, 1965
- [9] M.B. COMISAROW, J.D. MELKA
Anal. Chem. , 2198-2203, 1979
- [10] D.D. TRAFICANTE, D. ZIESSOW
J. Magn. Reson., 66, 182, 1987
J. Magn. Reson, 71, 237, 1987
- [11] M. BÉLLANGER
Analyse des signaux et filtrage numérique adaptatif
Collection technique et scientifique des télécommunications. Masson. 1989.
- [12] B. MAX
Méthodes et techniques de traitement du signal. Tome 1 et 2. Masson. 1989
- [13] S. SIBISI
Nature, London, 1981
- [14] N. LEVINSON
J. Math. and Phys. 25, 261, 1947
- [15] J. DURBIN
Rev. Instrum. Int. Stat. 28, 233, 1960
- [16] Auteurs proposant l'emploi de la résolution des équations de Yule-Walker
C. F. TIRENDI, J. F. MARTIN
J. Magn. Reson., 81, 577-585, 1989
F. LUTHON, R. BLANPAIN, M. DECORPS, J.P. ALBRAND
J. Magn. Reson., 81, 538-551, 1989
- [17] J.P. BURG
Proceeding in the 37th meeting of the Society of Exploration Geophysics
Oklahoma City, 1967
- [18a] V. VITI, E. MASSARO, L. GUIDONI, P. BARONE
J. Magn. Reson., 70, 379-393, 1986
J. Magn. Reson., 73, 23-33, 1987
- [18b] FENG NI, HAROLD A. SCHERAGA
J. Magn. Reson., 70, 506-511, 1986
- [19] GUANG ZHU, AD BAX
J. Magn. Reson., 98, 192-199, 1992
- [20] E.D. LAUE, M.R. MAYGER, J. SKILLING, J. STAUNTON
J. Magn. Reson., 68, 14-29, 1986
JENNIFER C.J. BARNA, ERNEST D. LAUE
J. Magn. Reson., 57, 384-389, 1987
- [21] G.J. DANIELL, P.J. HORE
J. Magn. Reson., 84, 515-536, 1989
P.J. HORE, G.J. DANIELL
J. Magn. Reson., 69, 386-390, 1986

- [22] D.S. STEPHENSON
Progress in NMR Spectroscopy, 40, 516, 1988
MICHAEL I. MILLER, ANDREW S. GREENE
J. Magn. Reson., 83, 525-548, 1989
- [23] J. TANG, C.P. LIN, M.K. BOWMAN, J.R. NORRIS
J. Magn. Reson., 62, 167-171, 1985
- [24] H.GESMAR, J. J. LED
J. Magn. Reson., 76, 183-192, 1988
H. GESMAR, J. J. LED
J. Magn. Reson., 83, 53-64, 1989
H. GESMAR, J. J. LED, F. ABILDGAARD
Prog. NMR Spectrosc., Vol. 22, 255-288, 1990
- [25] J.TANG, J.R. NORRIS
Chem. Phys. Lett., 131, 252, 1986
J. Magn. Reson., 69, 180-186, 1986
J. Magn. Reson., 78, 23, 1988
J. Magn. Reson., 79, 190-196, 1988
- [26a] S.M. KAY, S.L. MARPLE
Proc IEEE 69, 1380, 1981
- [26b] R. KUMARESAN, D.W. TUFTS
IEEE trans. ASSP-30, 833, 1982
- [27a] H. BARKHUIJSEN, R. DE BEER, W.M.M.J. BOVEE, D. VAN ORMONDT
J. Magn. Reson., 61, 465-481, 1985
- [27b] H. BARKHUIJSEN, R. DE BEER, D. VAN ORMONDT
J. Magn. Reson., 64, 343-346, 1985
- [28a] M. UIKE, T. UCIMAYA, H. MINAMITANI
J. Magn. Reson., 99, 363-371, 1992
- [28b] A.DIOP, A. BRIGUET, D. GRAVERON DEMILLY
Magn. Reson. in Med., 27, 318-328, 1992
- [28c] W. KOBEL, H. SHÄFER
J. Magn. Reson., 100, 598-603, 1992
- [29] B.PÖRAT, B.FRIENDLANDER
IEEE trans. ASSP-34, 1336, 1986
- [30] P.MUTZENHARDT, J. BRONDEAU, F. HUMBERT, D. CANET
J. Magn. Reson., 94, 543-549 (1991)
- [31] H. BARKHUIJSEN, R. DE BEER, D. VAN ORMONDT
J. Magn. Reson., 73, 553-557, 1987
- [32] F. MONTIGNY, J. BRONDEAU, D. CANET
Chem. Phys. Lett., 170, 175, 1990
- [33] F. ABILGAARD, G. O. SØRENSEN, J. J. LED
J. Magn. Reson., 91, 148-154, 1991
- [34] A. KNIJN, R. DE BEER, D. VAN ORMONDT
J. Magn. Reson., 97, 444-450, 1992
- [35] G.H. GOLUB, V. PEREYRA
SIAM J. Numer. Anal. 10, 413, 1973
- [36] R. DE BEER, D. VAN ORMONDT, W.W.F. PIJNAPPEL, J.W.C. VAN DER VEEN
Israel Journal of Chemistry, vol. 28, 249-261, 1988
- [37] J.E. VAN DIJK, A.F. MEHLKOPF, D. VAN ORMONDT, W.M.M.J. BOVEE
Magn. Reson. in Med., 27, 76-96, 1992
- [38] D.T SMITH
"Matrix eigensystems routines" Eispack Guide 2nd ed. Vol.6
Notes in Computer Sciences Springer Verlag, New York 1976
- [39] ESSL, IBM Guide 1992
- [40] W.W.F. PIJNAPPEL, A. VAN DEN BOOGAART, R. DE BEER,
D. VAN ORMONDT
J. Magn. Reson., 97, 122-134, 1992

- [41] A. OKHOVAT, J.R. CRUZ
Proc. ICASSP, 2286, 1989
- [42] A. KOT, S. PARTHASARATHY, D.W. TUFTS, R.J. VACCARO
Proc. ICASSP 1549, (1987)
- [43] B.D RAO, K.V.S. HARI
IEEE Trans. Acoust. Speech Signal Process., 37, 1990, 1989
- [44] F. LI, R.J. VACCARO, D.W. TUFTS
Proc. ICASSP, 2575, 1990
- [45] D. BOUDOT, D.CANET, J. BRONDEAU, J.C. BOUBEL
J. Magn. Reson., 83, 428, 1989
- [46] D. BOUDOT, F. MONTIGNY, K. ELBAYED, P. MUTZENHARDT, B. DITER,
J. BRONDEAU, D. CANET
J. Magn. Reson., 92, 605, 1991
- [47] P. MAFFEI, K. ELBAYED, J. BRONDEAU, D. CANET
J. Magn. Reson., 95, 382, 1992
- [48] J. BRONDEAU, D. BOUDOT, P. MUTZENHARDT, D. CANET
J. Magn. Reson., 100, 611, 1992
- [49] P. MAFFEI, P. MUTZENHARDT, A. RETOURNARD, B. DITER, R. RAULET,
J. BRONDEAU, D. CANET
J. Magn. Reson., accepté sous presse.
- [50] P.T. CALLAGHAN
"Principles of NMR microscopy" Clarendon, Oxford, 1991
- [51] D. CANET, J. BRONDEAU, K. ELBAYED
J. Magn. Reson., 77, 483, 1988
- [52] P. MUTZENHARDT, F. MONTIGNY, D. CANET
J. Magn. Reson., Serie A, 101, 202-205, 1993
- [53] A. ABRAGRAM
"Principles of Magnetic Resonance", Clarendon, Oxford, 1961
- [54] J.J. LED, H. GESMAR
Chem. Rev. 91, 1413, 1991
- [55] I.P. GEROTHANASIS
Prog. NMR. Spectrosc. 19, 267, 1987
- [56] D. JALABERT, J.B. ROBERT, H. ROUX BUISSON, J.P. KINTZINGER,
J.M. LEHN, R. ZINRINS, D. CANET, P. TEKELY.
Europhys. Lett. 15, 435, 1991
- [57] P. MUTZENHARDT, P. PALMAS, J. BRONDEAU, D. CANET
J. Magn. Reson., Series A, 104, 180-189, 1993
- [58] Y. MANASSEN, G. NAVON, C.T.W MOONEN
J. Magn. Reson., 72, 551, 1987
- [59] P.L. RINALDI
J. Am. Chem. Soc., 105, 5167, 1983
- [60] C. YU, G.C. LEVY
J. Am. Chem. Soc., 105, 6994, 1983
- [61] D. CANET, N. MAHIEU, P. TEKELY
J. Am. Chem. Soc., 114, 6190, 1992
- [62] P. PALMAS, P. TEKELY, P. MUTZENHARDT, D. CANET
J. Chem. Phys. sous presse
- [63] D. MARION, M. IKURA, A. BAX
J. Magn. Reson., 84, 425, 1989
- [64] K. J. GROSS
J. Magn. Reson., Series A, 101, 220-224, 1993
- [65] D. CANET, B. DITER, A. BELMAJDOUB, J. BRONDEAU, J.C. BOUBEL,
K. ELBAYED
J. Magn. Reson., 81, 1, 1989
- [66] D. BOUDOT, D. CANET, J. BRONDEAU
J. Magn. Reson., 87, 385, 1990
- [67] R.E. HURD

- J. Magn. Reson., 87, 422, 1990
- [68] A.A. MAUDSLEY, A. WOKAUN, R.R. ERNST
Chem. Phys. Lett. 55, 9, 1978
- [69] A. BAX, P.G. DEJONG, A.F. MEHLKOPF, J. SMIDT
Chem. Phys. Lett. 69, 567, 1980
- [70] P. BARKER, R. FREEMAN
J. Magn. Reson., 64, 334, 1985
- [71] C. SOTAK, D.M. FREEMAN
J. Magn. Reson., 77, 382, 1988
- [72] M. VON KIENLIN, A. ALBRAND, B. AUTHIER, P. BLONDET, S. LOTITO,
M. DECORPS
J. Magn. Reson., 75, 371, 1987
- [73] C.H. SOTAK, D.M. FREEMAN, R.E. HURD
J. Magn. Reson., 78, 355, 1988
- [74] A. KNÜTTEL, R. KIMMICH
J. Magn. Reson., 83, 335, 1989
- [75] A. KNÜTTEL, R. KIMMICH, K.H. SPOHN
J. Magn. Reson., 81, 570, 1990
- [76] C.T. MOONEN, P.C.M. VAN ZIJL
J. Magn. Reson., 88, 28, 1990
- [77] R.E. HURD, B.K. JOHN
J. Magn. Reson., 91, 648, 1991
- [78] R.E. HURD, B.K. JOHN
J. Magn. Reson., 92, 658, 1991
- [79] B.K. JOHN, D. PLANT, S.L. HEALD, R.E. HURD
J. Magn. Reson., 94, 664, 1991
- [80] M. VON KINLIN, C.T.W. MOONEN, A. VAN DER TOORN, P.C.M. VAN ZIJL
R.E. HURD, B.K. JOHN
J. Magn. Reson., 93, 423, 1991
- [81] I.M. BRERETON, S. CROZIER, J. FIELD, D.M. DODDRELL
R.E. HURD, B.K. JOHN
J. Magn. Reson., 93, 54, 1991
- [80] G.W. VUISTER, R. BOELEN, R. KAPTEIN, R.E. HURD, B.K. JOHN,
P.C.M. VAN ZIJL
J. Am. Chem. Soc., 113, 9688, 1991
- [82] A. BAX, D.G. DAVIS
J. Magn. Reson., 63, 207, 1985
- [83] D. CANET, P. TEKELY, N. MAHIEU, D. BOUDOT
Chem. Phys. Lett., 182, 541, 1991
- [84] U. PIANTINI, O.W. SØRENSEN, R.R. ERNST
J. Am. Chem. Soc. 104, 6000, 1982
- [85] D. CANET, J. BRONDEAU, E. MISCHLER, F. HUMBERT,
J. Magn. Reson., sous presse

Liste des figures.

FIGURE	PAGE
CHAPITRE I	
I.1 : Schéma de principe du dispositif d'acquisition du signal.	4
I.2 : Détection et forme du signal.	5
I.3 : Détection simple et en quadrature.	7
I.4 : Numérisation du signal, analogie repère tournant-interférogramme.	9
I.5 : Le signal de précession libre et sa transformée.	15
I.6 : Représentation schématique d'une expérience de RMN 2D	16
I.7 : Simulation d'une expérience de RMN à deux dimensions.	18
I.8 : Phénomène de troncature en RMN.	21
I.9 : Emploi de la fenêtre sinus cardinal.	25
I.10 : Pôle de la transformée en Z d'une sinusoïde amortie.	27
I.11 : Filtre numérique linéaire.	30
I.12 : Filtre à Réponse Impulsionnelle Infinie, modèle Auto Régressif.	32
I.13 : Amplitudes relatives des valeurs singulières relatives au bruit et aux signaux.	42
I.14 : Organigramme de la méthode LP-SVD.	44
I.15 : Organigramme comparatif des méthodes HD et HSVD.	49
CHAPITRE II	
II.1 : Transformée de Fourier des interférogrammes tests.	60
II.2 : Spectre reconstruit à partir des résultats de HD en prédiction progressive sur des données synthétiques.	63
II.3 : Spectre reconstruit à partir des résultats de HD en prédiction rétrograde.	65
II.4 : Dispositif expérimental de l'imagerie par gradient de champ radiofréquence.	66
II.5 : Micro-imagerie à une dimension. Profil ou projection d'un tube de 5mm rempli d'eau.	67
II.6 : Schéma d'une expérience de micro-imagerie.	68
II.7 : Application de la correction de phase automatique des interférogrammes d'imagerie.	70
II.8 : Profils synthétiques d'une image à une dimension avant et après correction du facteur D.	71
II.9 : Effet de la multiplication par k de l'interférogramme avec et sans utilisation de filtre sinus cardinal.	73
II.10 : Image d'un fantôme constitué de sept capillaires.	74
II.11 : Présentation du logiciel RMNY-X. Agrandissement d'un spectre 1D.	76
II.12 : Zoom d'un spectre protonique avec courbe intégrale et reconnaissance des pics.	77
II.13 : RMN à deux dimensions. Agrandissement d'une carte COSY en amplitude représentée en courbe de niveaux avec affichage des coupes et des projections.	78
II.14 : Module d'imagerie. Image de sept capillaires en densité de points avec observation interactive des coupes.	79
II.15 : Affichage de la carte 2D de la figure II.12 en perspective simple.	80
II.16 : Affichage de l'image des sept capillaires de la figure II.13 en perspective avec faces cachées.	80
CHAPITRE III	
III.1 : Spectre protonique de la région du méthyle de l'éthanol.	84
III.2 : Schéma simplifié de la séquence SUFIR.	85
III.3 : Spectre expérimental du TPPO dans 50% acétone 50% eau distillée à 121 MHz.	86
III.4 : Reconstruction d'un signal non lorentzien par une somme de lorentzienne avec la méthode HD.	87

III.5 : Comparaison du signal ^{31}P obtenu par HD et par TF.	88
III.6 : Spectre de l'azote 14.	91
III.7 : Représentation graphique des résultats du tableau III.2.	94
III.8 : Spectre de la partie aliphatique de l'octanoate de sodium 2M dans D_2O .	96
III.9 : Spectre carbone 13 expérimental de l'octanoate de sodium à 50MHz (et reconstruction par HD).	97
III.10 : Séquence d'impulsions de l'expérience HOESY en RMN à deux dimensions.	98
III.11 : Carte 2D HOESY de l'octanoate de sodium 2M dans l'eau lourde pour un temps de mélange de 1 seconde à 50 MHz.	99
III.12 : Interférogramme de 64 points reconstruit dans la dimension t1, TF et spectre reconstruit.	101
III.13 : Courbe d'édification reconstruite à partir du traitement de six expériences HOESY pour des temps de mélange différents.	102
III.14 : Spectre du glucose 0,8M dans 80% H_2O et 20% D_2O à 200 MHz obtenu par TF d'un interférogramme acquis sur 2028 points complexes.	103
III.15 : Spectre de la figure III.14 auquel on a soustrait les résonances de la zone du solvant déterminé par la méthode HD.	104
III.16 : Cartes COSY du glucose avant et après suppression du pic du solvant par HD	105
III.17 : Détail de la carte de la figure III.16	106

CHAPITRE IV

IV.1 : Séquence COSY par gradient statique	111
IV.2 : Dispositif expérimental pour la spectroscopie par gradients de champ radiofréquence	113
IV.3 : Séquence COSY par gradients de champs radiofréquence	114
IV.4 : Séquence COSY la plus simple par gradients de champs radiofréquence	115
IV.5 : Carte 2D COSY par gradients radiofréquence du transcrotonaldéhyde	116
IV.6 : Carte 2D COSY par gradients radiofréquence du glucose	117
IV.7 : Séquence COSY-GR	118
IV.8 : Comparaison des cartes COSY-DQF et COSY-GR du glucose	120
IV.9 : Comparaison des cartes COSY-DQF et COSY-GR du glucose (détails)	121
IV.10 : Spectre obtenu avec la séquence DEBOG	122
IV.11 : Séquences COSY simple et COSY-GR avec DEBOG	123
IV.12 : COSY simple avec DEBOG du glucose	124
IV.13 : COSY-GR avec DEBOG du glucose	125
IV.14 : Détails de la carte de la figure IV.13	126

Liste des tableaux.

TABLEAU	PAGE
CHAPITRE I	
Tableau I.1 : Fenêtres spectrales accessibles pour un même temps d'échantillonnage Δt en fonction du mode d'acquisition.	8
Tableau I.2 : Principales propriétés de la TF.	12
Tableau I.3 : Transformée de Fourier de quelques fonctions mathématiques.	13
Tableau I.4 : Analogies des prédictions rétrogrades et progressives pour HD.	48
Tableau I.5: Tableau comparatif des différentes méthodes.	53
CHAPITRE II	
Tableau II.1 : Comparatif des temps de calcul de la diagonalisation partielle, totale et de la décomposition en valeurs singulières.	57
Tableau II.2 : Caractéristiques des raies utilisées pour construire les interférogrammes tests.	61
Tableau II.3 : Résultats de HD en prédiction progressive sur les simulations en présence de bruit.	62
Tableau II.4 : Résultats de HD en prédiction rétrograde sur les simulations en présence de bruit.	64
CHAPITRE III	
Tableau III.1 : Calculs du temps de relaxation longitudinale par TF, LS, HD.	89
Tableau III.2 : Largeur de la raie 14N déterminée par les méthodes HD et LS à 285 K.	92
Tableau III.3 : Largeur de la raie 14N déterminée par les méthodes HD et LS à 291 K.	92
Tableau III.4 : Largeur de la raie 14N déterminée par les méthodes HD et LS à 334 K.	93

Tables des matières

	Page
INTRODUCTION	2
CHAPITRE I	
I	3
	3
I.1	4
I.1.1	5
I.1.2	5
I.1.3	7
I.1.4	10
I.2	11
I.2.1	11
I.2.2	16
I.2.3	19
I.2.4	20
I.3	23
I.3.1	23
I.3.2	26
I.3.2.1	26
I.3.2.2	29
I.3.2.3	29
I.3.3	34
I.3.3.1	34
I.3.3.2	35
I.3.3.3	37
I.3.4	39
I.3.4.1	39
I.3.4.2	45
I.4	51
I.5	53
CHAPITRE II	
II	55
II.1	55
II.1.1	55
II.1.2	59
II.1.3	60
II.2	66
II.2.1	66
II.2.2	69
II.2.3	70
II.2.4	72
II.3	75
II.3.1	75
II.3.2	75

	CHAPITRE III	
III	Traitement des signaux de précession libre : applications.	83
III.1	Faisabilité de HD : spectre protonique de l'éthanol.	83
III.2	Détermination du temps de relaxation longitudinale en phosphore ³¹ .	85
III.3	Détermination précise du temps de relaxation transversale de raie large.	90
III.4	Analyse quantitative de l'effet Overhauser d'expériences bidimensionnelles hétéronucléaires par la méthode HD.	95
III.5	Suppression du pic du solvant.	103
	CHAPITRE IV	
IV	Spectroscopie par gradients de champ radiofréquence	108
IV.1	Utilisation des gradients en spectroscopie	108
IV.2	Dispositif expérimental et mise en oeuvre des gradients de champ radiofréquence	113
IV.3	Expériences COSY par gradients de champs radiofréquence	114
IV.4	COSY et suppression du pic du solvant par gradients de champ radiofréquence	122
	CONCLUSION ET PERSPECTIVES	129
	Références bibliographiques	130
	Liste des Figures	134
	Liste des Tableaux	136
	Tables des matières	137

RÉSUMÉ

Le travail décrit dans ce manuscrit a trait au traitement du signal en RMN et aux expériences de spectroscopie de corrélation par gradients de champ radiofréquence. Le premier chapitre présente l'ensemble des méthodes de traitements du signal utilisées actuellement en RMN et propose une nouvelle méthode de traitement basée sur la prédiction linéaire des données. Le second chapitre décrit d'une manière détaillée l'algorithme de cette méthode et présente les résultats de son application à des signaux synthétiques. Le troisième chapitre est entièrement consacré à l'application de cette méthode à des problèmes concrets. Les exemples présentés se rapportent à différents domaines de la RMN: analyse quantitative de données 1D, détermination du temps de relaxation longitudinale, détermination précise de largeur de raie importante, quantification des expériences HOESY, élimination numérique du pic du solvant. Le dernier chapitre est consacré à la spectroscopie de corrélation par gradients de champ radiofréquence. Cette technique nouvelle est comparée aux méthodes utilisant des gradients de champ statique. Un ensemble de séquence est proposée incluant des expériences utilisant un filtre de cohérence et une pré-élimination du pic du solvant. Chaque séquence est illustrée par des résultats expérimentaux. L'utilisation des gradients radiofréquences permet un gain en temps d'expérimentation appréciable par rapport aux expériences classiques tout en restant simple à mettre en oeuvre.

MOTS-CLEF:

Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), Traitement du Signal, Prédiction Linéaire, méthodes SVD (Singular Value Decomposition), Gradients de Champ Radiofréquence, Spectroscopie de Corrélation, Suppression du Solvant.