

Informatique instrumentale (logiciels et matériels) d'un spectromètre de Résonance Quadrupolaire Nucléaire : Nouvelle méthode de détection des molécules azotées

Nicolas Hiblot

▶ **To cite this version:**

Nicolas Hiblot. Informatique instrumentale (logiciels et matériels) d'un spectromètre de Résonance Quadrupolaire Nucléaire : Nouvelle méthode de détection des molécules azotées. Autre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2008. Français. NNT : 2008NAN10010 . tel-01748339

HAL Id: tel-01748339
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748339

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

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

Nancy-Université
Université Henri Poincaré

FACULTE DES SCIENCES & TECHNIQUES

U.F.R. Sciences & Techniques de la Matière et des Procédés
Ecole Doctorale Lorraine de Chimie et Physique Moléculaire
Département de Formation Doctorale de Chimie Informatique et Théorique

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré -Nancy I

en Chimie Informatique et Théorique

par **Nicolas HIBLOT**

Informatique instrumentale (logiciels et matériels) d'un spectromètre de Résonance Quadrupolaire Nucléaire. Nouvelle méthode de détection des molécules azotées.

Sous la direction de D. CANET, Professeur à l'Université Henri Poincaré Nancy I

Soutenue le 8 avril 2008

Membres du jury :

Rapporteurs :	M. Serge AKOKA	Professeur, Université de Nantes
	M. Jean Marc NUZILLARD	Directeur de recherches CNRS, Reims
Examinateurs :	M. Bernard ANCIAN	Professeur, Université de Paris VII
	M. Jean BRONDEAU	Professeur, U.H.P., Nancy I
	M. Daniel CANET	Professeur, U.H.P., Nancy I
	M. Guy JACOB	SNPE, Vert le Petit

Méthodologie RMN (UMR 7565 CNRS-UHP)
Faculté des Sciences & Techniques - 54500 Vandœuvre-lès-Nancy

A Hélène, à ma famille

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier le professeur Daniel Canet de m'avoir accueilli au laboratoire de Méthodologie R.M.N, d'avoir suivi mon travail quotidiennement et aussi de m'avoir apporté de nombreux et judicieux conseils tout au long de ma thèse.

Je remercie le professeur Serge Akoka et le docteur Jean Marc Nuzillard d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail, ainsi que le professeur Bernard Ancian d'avoir présidé mon jury de thèse.

Je souhaite remercier le professeur Jean Brondeau ainsi que le docteur Guy Jacob pour avoir accepté d'être membres de ce même jury.

Je remercie également Alain Retournard qui m'a aidé tout au long de l'élaboration du spectromètre RQN. Ses interventions et ses conseils m'ont permis de mener à bien le travail qui m'était confié : développer un dispositif RQN fiable et robuste.

Je remercie finalement l'ensemble des membres du laboratoire de méthodologie RMN qui ont collaboré de près ou de loin à ce travail : Christie Aroulanda, Jean-Claude Boubel, Jean-Marie Escanyé, Denis Grandclaude, Pierre Mutzenhardt, Elisabeth Dumas, Pierre-Louis Marande, Jérome Bedet, Sabine Bonnet, Benoît Cordier, Carole Doucet, Diana Cuc Mozoléa, Maude Ferrari, Sébastien Leclerc, Grégory Trausch et Mehdi Yemloul.

Table des matières

INTRODUCTION **6**

CHAPITRE 1 ..... **9**

LES MATERIELS ET LOGICIELS ACTUELS, POUR LA DETECTION DES MOLECULES AZOTEES PAR RESONANCE QUADRUPOLAIRE NUCLEAIRE **9**

A) LES DIFFERENTS ATOUTS DE LA RESONANCE QUADRUPOLAIRE NUCLEAIRE 10
1) Le contre minage *10*
2) La caractérisation des explosifs *13*
3) La détection des narcotiques *13*
B) LES INSTRUMENTS DE RQN DECRITS DANS LA LITTERATURE FIN 2007 14
1) Appareillage réalisé sur mesure *14*
2) Spectromètres RQN réalisés entièrement en laboratoire *18*
3) Spectromètres ayant pour base une console RMN *21*
4) Brevets et appareillages supposés être commercialisés *24*
C) CONCLUSION 31
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 1 34

CHAPITRE 2 ..... **36**

PRINCIPES DE LA RESONANCE QUADRUPOLAIRE NUCLEAIRE DE L'AZOTE-14. ARCHITECTURE D'UN SPECTROMETRE DEDIE **36**

A) PRINCIPES DE BASE DE LA RQN 38
1) Le noyau quadrupolaire *38*
2) L'interaction quadrupolaire *39*
3) Les résonances quadrupolaires de l'azote-14 ..... *42*
a) Valeurs propres et vecteurs propres de l'Hamiltonien dans le cas où $\eta = 0$ 43
b) Valeurs propres et vecteurs propres de l'Hamiltonien dans le cas où $\eta \neq 0$ 44
c) Diagramme d'énergie et transitions permises 45
B) APERÇU THEORIQUE DE LA RQN PAR IMPULSIONS 47
1) La matrice densité *47*
2) Effet d'une impulsion de champ radiofréquence en RQN d'un spin 1 (azote-14) *50*
a) Traitement avec une matrice-densité simplifiée 50
b) Application aux courbes de nutation 54
c) Accumulation du signal RQN 56
C) UN SPECTROMETRE RQN PAR IMPULSIONS 59
1) Les différents éléments constituant le spectromètre RQN *59*
a) Le synthétiseur de fréquences 60
b) Le module « Pulser » 63
c) L'unité radiofréquence 65
d) L'unité basse-fréquence 68
e) La sonde 70
f) Le module acquisition 72
g) L'ordinateur-maître 73
2) Vue d'ensemble du spectromètre RQN *74*
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 2 76

CHAPITRE 3 ..... **79**

UN LOGICIEL COMPLET ET EVOLUTIF POUR LA GESTION D'UN SPECTROMETRE RQN ET POUR LE TRAITEMENT DES DONNEES EXPERIMENTALES. **79**

A) PRESENTATION GENERALE DES PROTOCOLES DE COMMUNICATION ENTRE LES DIFFERENTS ELEMENTS DU SPECTROMETRE 80
1) Les « packet drivers » *81*
2) Les sockets de Berkeley *82*
3) Les fonctions natives (Java) *86*
B) DEUX COMPOSANTS DE BASE INTERVENANT DANS LA REALISATION DU SPECTROMETRE 88
1) Le microcontrôleur Beck IPC *88*
2) Le circuit logique programmable MAX 7000 ..... *90*
C) LES LIAISONS INFORMATIQUES ENTRE LES DIFFERENTS ELEMENTS DU SPECTROMETRE RQN DU LABORATOIRE 92
D) LES DIFFERENTS LOGICIELS DEVELOPPES ET LEURS INTERACTIONS 94
1) Logiciel de gestion du spectromètre : NQR Nancy *94*
2) La génération de séquences et le logiciel Genesis *98*
a) La séquence d'impulsions 98
b) Le logiciel de génération de séquences : Genesis 99
c) La communication entre le logiciel de gestion et le module « pulser » 101
d) Le logiciel pulser.exe 103
3) La synthèse de fréquences : connexion avec le synthétiseur DDS *105*
a) Réglage de fréquence à partir du logiciel de gestion 106
b) Connexion entre le logiciel de gestion et le synthétiseur DDS 106
c) Le logiciel dds.exe 108
4) La communication avec le tiroir basse-fréquence *109*
a) La liaison I²C 109
b) Réglage de l'unité basse-fréquence par le logiciel de gestion 110
c) Connexion entre le logiciel de gestion et le tiroir basse-fréquence 111
d) Le logiciel bf.exe 112
5) La communication avec l'unité d'acquisition *113*
a) Les paramètres de l'acquisition du signal (fid) 113
b) Connexion entre le logiciel de gestion et le PC acquisition 115
c) Le logiciel acquisition.exe 118
6) Le démarrage de l'expérience, son déroulement et le traitement des données finales *119*
a) Avant le démarrage de l'expérience 119
b) Démarrage et déroulement de l'expérience 121
c) Traitement (non déporté) des données immédiatement après la fin de l'expérience 122
7) Développement possible d'expériences spécifiques *125*
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 3 128

CHAPITRE 4 ..... **132**

UNE NOUVELLE METHODE DE DETECTION DES MOLECULES AZOTEES PAR RESONANCE QUADRUPOLAIRE NUCLEAIRE. **132**

A) LES DIFFERENTES METHODES DE TRAITEMENT DE DONNEES RQN 133
1) La transformée de Fourier : principale méthode utilisée *133*
2) Les méthodes alternatives de traitement du signal en vue d'améliorer la qualité et la quantitativité des spectres RQN *134*
3) Les méthodes expérimentales en vue d'améliorer la qualité et la quantitativité des spectres RQN *135*
B) UNE NOUVELLE METHODE DE DETECTION RQN FONDEE SUR L'AMPLITUDE DU SIGNAL DANS LE DOMAINE DES TEMPS 136
1) Théorie *137*
2) Commande de traitement du logiciel NQR Nancy *145*
3) Développement d'expériences spécifiques utilisant cette méthode *151*
a) Le mode GSA : détection en un passage 151
b) Le mode ZGA : détection avec accumulation 153
C) CONCLUSION 155
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 4 156

CONCLUSION **159**

Introduction

La Résonance Quadrupolaire Nucléaire (RQN) est une résonance magnétique à peine plus jeune que la RMN (1950). Il s'agit d'une spectroscopie en champ nul (contrairement à la RMN), l'éclatement des niveaux d'énergie étant assuré par l'interaction quadrupolaire. Celle-ci traduit en fait l'interaction entre le moment quadrupolaire électrique d'un noyau de spin supérieur à ½ (comme c'est le cas de l'azote-14 qui possède un spin égal à 1) et le tenseur du gradient de champ électrique (du aux électrons ou aux autres noyaux de la molécule considérée). Cette dernière quantité relevant de l'équation de Laplace ($\Delta V = 0$) devient nulle par effet de moyenne en phase liquide, ce qui fait que la RQN ne peut s'appliquer qu'en phase solide (poudres ou monocristaux ; dans la pratique on aura essentiellement affaire à des poudres). L'intérêt de la RQN provient de la mesure de la fréquence de la résonance qui est une sorte d'empreinte digitale de la molécule ainsi détectée. En effet les valeurs du gradient de champ électrique, directement et finement liées à la distribution électronique, permettent une relation biunivoque entre fréquence RQN et structure moléculaire.

Ainsi, à l'heure actuelle, il apparaît que la RQN de l'azote-14 serait la technique idéale pour la détection et la caractérisation des molécules azotées, comme l'est l'essentiel des explosifs ou comme l'est bon nombre de drogues. Les seuls problèmes résident dans la très faible sensibilité de la technique (due aux basses fréquences de résonance de l'azote-14) et dans la difficulté de mise en œuvre des techniques de détection du signal RQN. Pour évaluer convenablement ces différents obstacles, il est bien évident que des études avec un spectromètre de laboratoire suffisamment performant sont nécessaires. Il n'existe pas d'appareils commerciaux et ce travail de thèse s'inscrit dans la lignée d'un programme développé au laboratoire depuis une demi-douzaine d'années et visant à réaliser des instruments fiables, accessibles et perfectionnables. Cette thèse est essentiellement consacrée à la réalisation et à la mise au point d'une informatique de contrôle de l'instrument, d'une informatique d'acquisition des données et, enfin, d'une informatique de traitement des

données spectroscopiques. Nous avons réalisé des logiciels modulaires et indépendants de manière à assurer une totale robustesse de ces outils. Ce logiciel, tout en possédant la rapidité requise pour les expériences de RQN, permet la surveillance des expériences par une visualisation en temps réel de l'acquisition des données avec la possibilité, pour l'utilisateur, d'intervenir facilement lors des ajustements des paramètres expérimentaux. Enfin, nous avons fait en sorte que la programmation d'une nouvelle expérience ou le traitement des données spectroscopiques s'effectue dans des conditions dites « conviviales ». Un autre avantage de ce logiciel est qu'il pourra sans aucune difficulté être amendé ou transformé dans l'avenir, puisque entièrement créé au laboratoire.

Nous nous sommes également interrogés sur la possibilité d'améliorer les techniques de détection des molécules azotées et nous proposons une méthode fondée sur des procédures particulières du traitement du signal. Il semble que cette méthode, à priori très originale, apporte une augmentation considérable du rapport signal-sur-bruit (en sacrifiant toutefois l'information précise de fréquence de résonance et de largeur de raie) et que son développement mérite d'être poursuivi.

CHAPITRE 1

Les matériels et logiciels actuels, pour la détection des molécules azotées par Résonance Quadrupolaire Nucléaire

La Résonance Quadrupolaire Nucléaire (RQN) est une spectroscopie qui connaît, depuis environ une décennie, un regain d'intérêt. Cette spectroscopie permet en principe, une détection rapide et fiable des composés contenant de l'azote-14.

Dans ce chapitre, nous allons montrer les différents avantages de la Résonance Quadrupolaire Nucléaire et décrire les différents dispositifs RQN existants.

A) Les différents atouts de la Résonance Quadrupolaire Nucléaire

1) Le contre minage

Il existe deux procédures pour la détection des mines : la recherche d'une anomalie dans le sol (phase de détection), qui doit obligatoirement être suivie de l'identification de la mine, et la recherche d'un constituant spécifique de la mine : le métal ou l'explosif. La recherche d'un élément de structure différente du sol peut être réalisée de trois manières différentes.

Tout d'abord le sondage dit manuel : le démineur enfonce une baguette dans le sol selon un angle allant de 30 à 45° tous les centimètres : malgré le danger que représente cette technique pour le démineur, cette technique combinée à un détecteur de métaux est la technique la plus utilisée dans les régions du Tiers-Monde. On peut noter qu'il existe aussi des véhicules télécommandés de déminage comme le D-2 développé par Digger DTR (Tavannes, Suisse). Ce véhicule fait exploser les mines sans endommager la machine.

La seconde méthode de détection est le radar à pénétration dans le sol ; après avoir choisi une fréquence adéquate, le détecteur analyse les modifications de la propagation des ondes électromagnétiques. Malheureusement, cette technique est peu performante pour les petits

objets (faible écho) et pour les objets enterrés peu profondément (la surface du sol perturbe l'écho).

La dernière technique de détection d'un corps étranger dans le sol est l'infrarouge. Du fait des variations de température du sol en fonction de l'heure de la journée ou de la nuit, il est assez aisé d'étudier les différents flux de chaleur émanant du sol ainsi que des modifications inhabituelles. Les zones de modification de température permettent donc de localiser les objets dans le sol. Ce système est souvent embarqué dans un avion mais la présence de végétation peut être à l'origine d'une absorption indésirable des radiations infrarouges. De plus, la présence de trous dans le sol entraîne une variation de flux de chaleur ce qui peut induire de nombreuses erreurs de détection.

Du fait des performances discutables de ces méthodes, de nouvelles techniques voient le jour : on peut citer par exemple la détection par ondes sismiques qui consiste à analyser la vitesse de propagation des ondes dans toutes les directions.

Nous allons maintenant nous intéresser aux méthodes permettant la reconnaissance d'un constituant spécifique de la mine.

Les outils conçus pour la détection d'explosifs sont généralement fondés sur la recherche d'éléments métalliques constituant l'enveloppe de la substance pyrotechnique. Les métaux sont facilement détectables ; mais les avancés technologiques en matière d'armement (modification de la fabrication : on ne trouve quasiment plus de métaux dans les nouvelles mines) ont rendu inefficace et peu fiable cette méthode. Certaines mines se déclenchent même à cause du champ émis par le détecteur de métaux. La meilleure détection possible est donc la détection de l'explosif lui-même. Une méthode de plus en plus utilisée est l'odorat animalier : un chien peut être dressé pour reconnaître les explosifs (le dressage du chien revient cependant cher et prend beaucoup de temps). Plus récemment, des rats géants ont été dressés en Tanzanie pour le repérage des mines.

Il est à noter que les explosifs sont tous des composés azotés. Il faudrait donc un outil capable de détecter précisément l'azote contenu dans la molécule explosive. On dénombre trois techniques permettant ce genre de détection : l'Activation par Neutrons Thermiques (ANT), l'Analyse à Neutrons Rapide (ANR) et la Résonance Quadrupolaire Nucléaire (RQN).

L'ANT mesure le niveau d'énergie des rayons gamma produit lors de l'irradiation du composé azoté par injection de neutrons lents (un neutron est dit lent ou thermique lorsqu'il a une énergie inférieure à 1eV).

L'ANR mesure le rapport stœchiométrique des matériaux composites en irradiant le composé avec des neutrons rapides (un neutron est dit rapide lorsque son l'énergie est de l'ordre de 1 ou 2 MeV).

Ces deux techniques sont parfois même utilisées ensemble (Détecteur ANT / ANR développé par RDDC Suffield (Ralston, Canada)). Elles nécessitent évidemment un appareillage complexe et lourd, difficilement transportable de surcroît.

La RQN établit la présence d'explosifs à partir du signal émis par une molécule soumise à un champ radiofréquence. Cette molécule doit contenir un noyau quadrupolaire (on appelle noyaux quadrupolaires les noyaux dont le spin est supérieur à 1/2) comme, par exemple, l'azote-14. La Résonance Quadrupolaire Nucléaire, de par son mode de fonctionnement, permet la détection directe de molécules azotées présentes dans l'explosif sans avoir recours à une source radioactive. C'est cette spectroscopie qui fait l'objet de ce travail de thèse parce qu'elle s'avère être une excellente alternative aux autres méthodes de reconnaissance. Nous verrons bien entendu ses limitations et les difficultés rencontrées lors de sa mise en œuvre.

2) La caractérisation des explosifs

Ce sont à priori des techniques spectroscopiques qui peuvent conduire à une identification sûre et une classification immédiate des molécules explosives. La RQN étant une spectroscopie, elle doit permettre non seulement la détection des molécules azotées mais également leur identification. Elle permet une caractérisation précise des différents explosifs : le résultat d'une expérience de RQN sur un échantillon nous donnera « sa carte d'identité », la réponse de l'explosif étant une caractéristique de l'échantillon. Ainsi, on pourra s'appuyer sur les « bases de données » contenant les différentes « empreintes digitales » des molécules azotées et permettant ainsi de reconnaître précisément et immédiatement chaque composé.

3) La détection des narcotiques

La Résonance Quadrupolaire Nucléaire permet aussi la détection de certains composés dérivés des alcaloïdes ; en effet, les alcaloïdes sont des molécules organiques hétérocycliques azotées, d'origine naturelle, pouvant avoir une activité pharmacologique. Parmi ces composés, on trouve le groupe des isoquinolines (alcaloïdes de l'opium) dans lequel on peut trouver les narcotiques suivants : morphine, codéine, héroïne, narcotine, … mais aussi le groupe des tropanes dont les composés les plus connus sont l'atropine, la scopolamine et la cocaïne. Cette spectroscopie reconnaît aussi les molécules azotées contenues dans les alcaloïdes suivants : les tryptamines comme le monométhyltryptamine (NMT), le diméthyltryptamine (DMT) ou la sérotonine et les ergolines comme l'acide lysergique diéthylamide (LSD). La RQN permet aussi la détection des phényléthylamines (qui ne sont

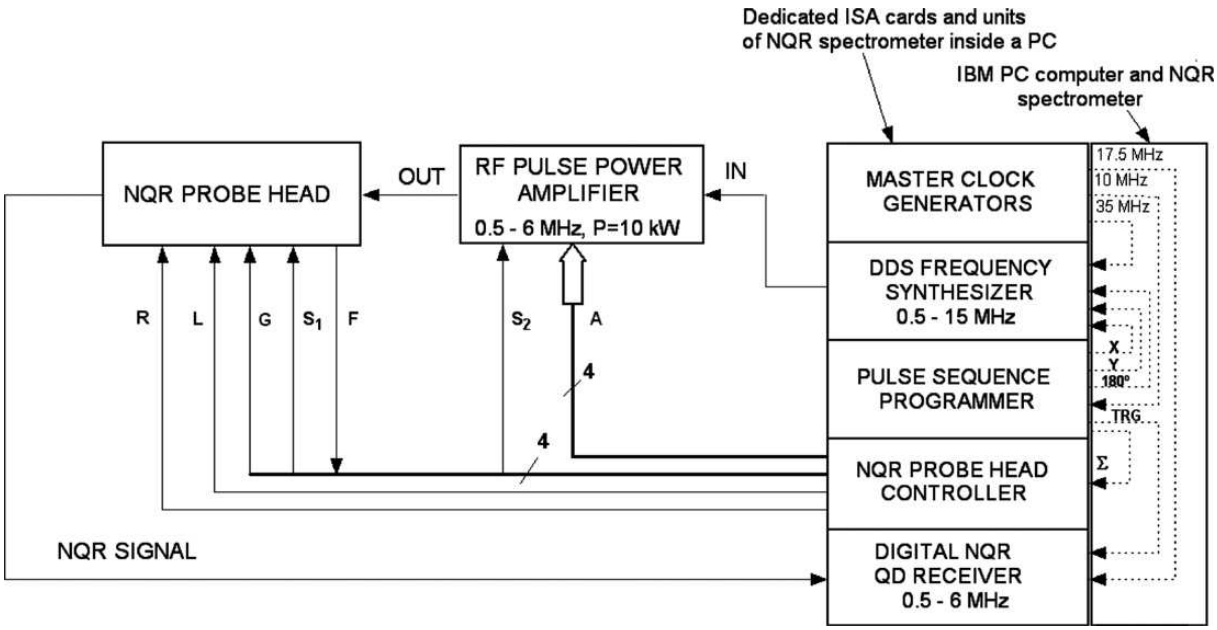
pas considérés comme alcaloïdes au sens propre mais qui sont classés pourtant comme tels) : méthamphétamine, mescaline, éphédrine, ….

B) Les instruments de RQN décrits dans la littérature fin 2007

De par ses différentes et nombreuses possibilités de reconnaissance, il est compréhensible que la Résonance Quadrupolaire Nucléaire attire de plus en plus d'utilisateurs potentiels. Cependant, à ce jour, aucun constructeur ne propose de spectromètre RQN multi usages pouvant permettre d'éprouver les potentialités de la méthode. Nous tentons ci-dessous de faire un « état des lieux » des différents appareillages pouvant exister ici ou là et qui ont fait l'objet d'une description plus ou moins détaillée, soit dans des articles scientifiques, soit dans des brevets, soit dans des annonces commerciales.

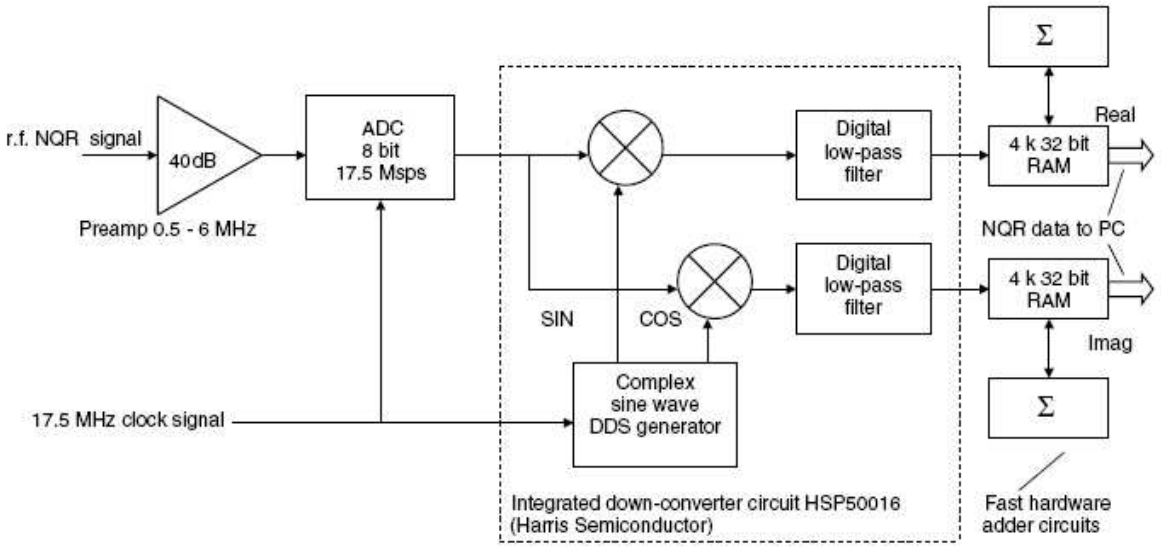
1) Appareillage réalisé sur mesure

Ostafin et Nogaj [1] ont fait construire leur propre spectromètre de Résonance Quadrupolaire Nucléaire par une firme électronique spécialisée (MBC Electronics, Varsovie, Pologne). Cet appareil est équipé d'un système de gestion de la température constitué d'un cryostat avec un régulateur électronique du niveau d'azote liquide (LN2) et d'un contrôleur numérique de température (UNIPAN 680 avec thermomètre numérique UNIPAN 690). Ce mécanisme permet de maintenir constant la température de l'échantillon dans une gamme de 233 à 313 K. Ce spectromètre est composé d'un ordinateur PC et d'une sonde utilisant une bobine plane. Le bloc-diagramme de ce spectromètre est présenté sur la figure I.1.



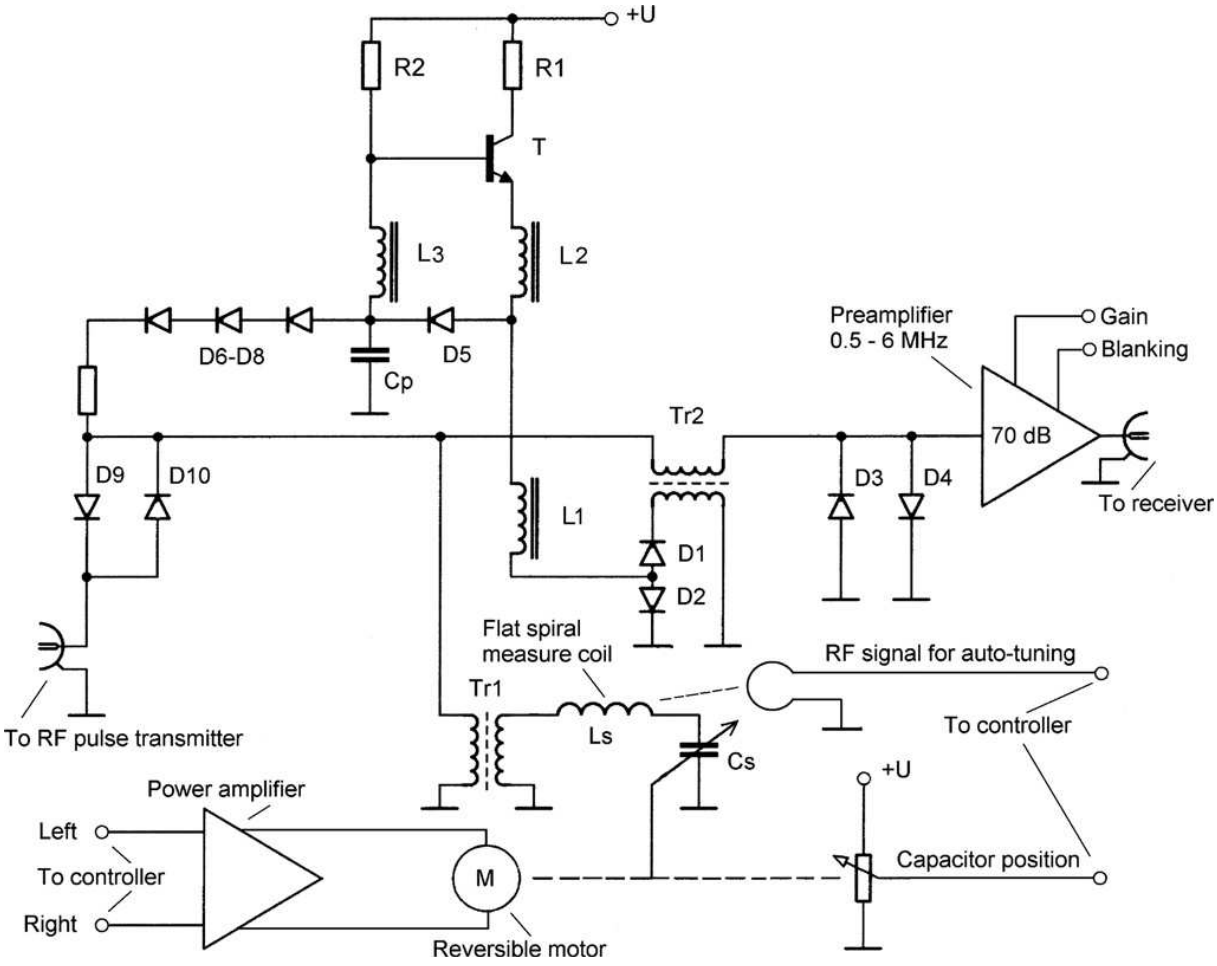
<u>Figure I.1</u> : Diagramme des constituants du spectromètre RQN réalisé par Ostafin et Nogaj.

Le PC comporte quatre emplacements Bus de type ISA (un synthétiseur de fréquences de type Direct Digital Synthesis (DDS), une partie génération de séquences, un module réception analogique (deux canaux de 8 bits) et une partie contrôle de la sonde). Ce spectromètre contient deux oscillateurs : un oscillateur standard de 5 MHz qui délivre trois signaux d'horloge : 35 MHz pour le synthétiseur DDS, 17.5 MHz pour la numérisation du signal et 10 MHz pour la programmation des séquences. Ce quartz est couplé à un oscillateur contrôlé de type VCXO (Voltage controlled oscillator) de 70 MHz. Le synthétiseur de fréquences utilise un circuit intégré de type Analog Devices (AD 7008). Il produit un signal numérique de 0 à 15 MHz contrôlé par un PC. Le module réception numérique est construit autour des circuits Harris Semiconductor HSP 50016 (Harris Semiconductor, Melbourne, USA) selon la figure I.2.



<u>Figure I.2</u> : Schéma représentant le module de réception numérique du spectromètre élaboré par Ostafin et Nogaj.

Le pré-amplificateur large bande (40dB) intègre quatre circuits intégrés AD 602 (Analog Devices). L'amplificateur de puissance provient aussi de MBC Electronics (type SK 1520, MBC Electronics, Varsovie, Pologne). Les auteurs ont choisi de construire une détection en quadrature semi-numérique qui peu présenter certains inconvénients (ces points seront discutés plus loin), notamment vis-à-vis de signaux parasites intenses et qui semble-t-il, nécessite une deuxième génération de fréquences de type DDS. La carte de programmation des séquences utilise 32 kB de mémoire SRAM (Static Random Access Memory) pour conserver les différents paramètres nécessaires à l'expérience en cours sans que le mode de fonctionnement de cette carte ne soit indiqué. La sonde quant à elle, a été construite selon le diagramme de la figure I.3.



<u>Figure I.3</u> : Diagramme du circuit électronique de la sonde RQN créée pour la détection d'explosifs

Mis à part ce diagramme, les auteurs ne fournissent aucune explication et il serait difficile (voire impossible) de reproduire ce dispositif expérimental.

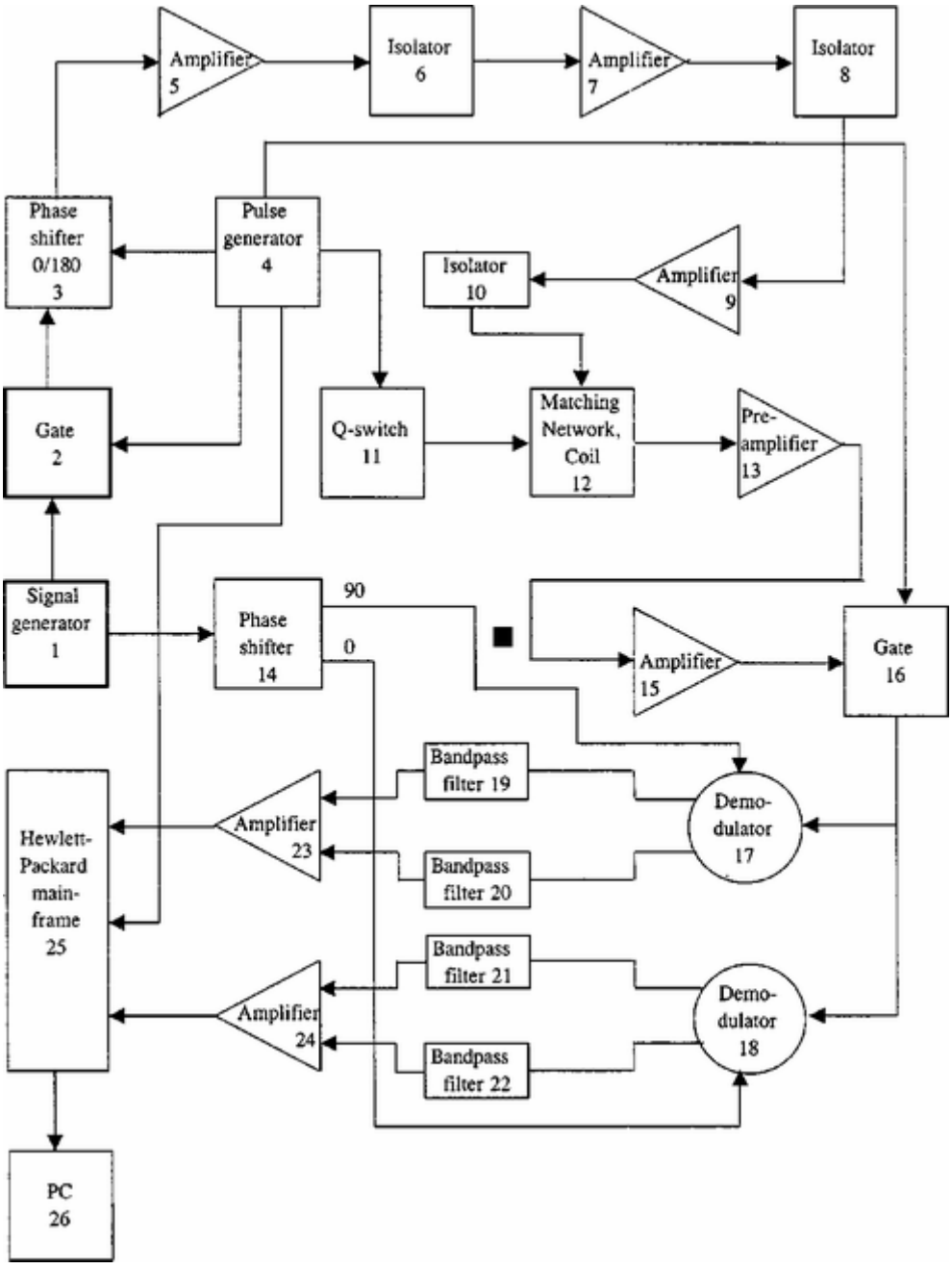
Ce dispositif est géré par un logiciel dédié écrit en Visual Basic (MS Visual Basic 6.0) sous Windows 95 appelé NQRS version 5.1. Ce programme intègre des procédures développées en C++ ou en assembleur. Il comporte une interface graphique permettant de visualiser le résultat de l'expérience.

2) Spectromètres RQN réalisés entièrement en laboratoire

Certains laboratoires choisissent de développer leur spectromètre *ex nihilo*. Malheureusement, peu de détails sont fournis et les performances de ces instruments restent parfois mystérieuses.

Ainsi Anferov et Mozjoukhine [2] ont mis au point un spectromètre RQN dans le but de détecter des composés explosifs ; ce dispositif datant de 1999, est composé de quatre modules : la sonde, le module d'émission, le module de réception et la partie numérique (figure I.4). Cet appareil dispose d'une gamme de fréquences de 0.1 à 30 MHz et peut produire des impulsions radiofréquences de longueur comprise entre 20 et 250 µs.

La partie émission est composée d'une source de signaux radiofréquences (1), d'un switch (2), d'un circuit permettant le changement de phases à 180° et d'une chaîne d'amplification (apparemment trois amplificateurs de puissance cascadés, sans que cela ne soit très clair). La sonde (10 à 13) comporte une bobine d'émission réception d'un diamètre externe de 36 cm et d'un diamètre interne de 15 cm. Le facteur de qualité de cette bobine est de l'ordre de 360 à 400. Le module de réception comprend un amplificateur (15), deux démodulateurs (17 et 18), un circuit permettant le changement de phases à 90°, quatre filtres passe bande (19 à 22) et deux amplificateurs différentiels (23 et 24). La partie numérique est constituée d'un générateur de séquences (4), d'un module de conversion analogique numérique Hewlett-Packard (HP E1404A) (25) et d'une station de travail Hewlett-Packard (HP B132L) (26).



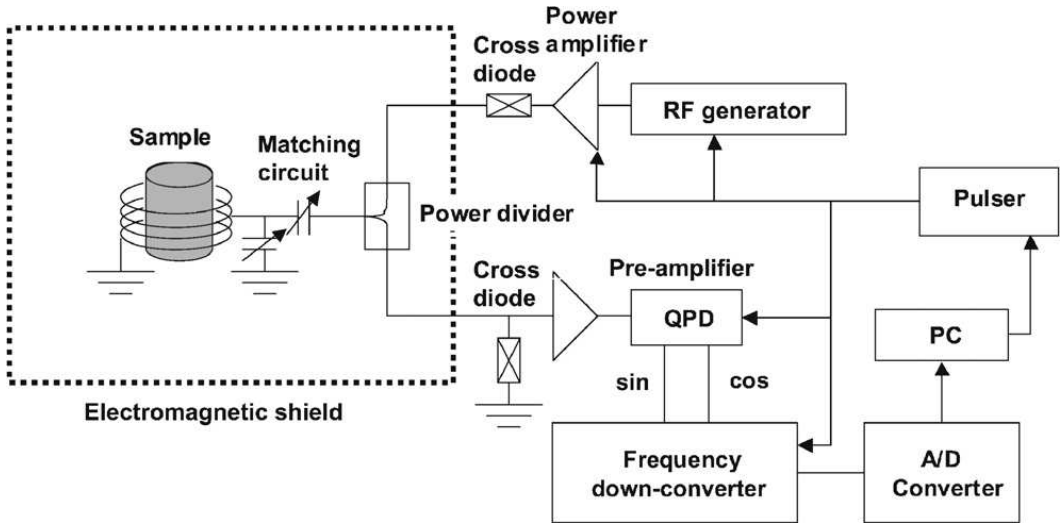
<u>Figure I.4</u> : Diagramme des constituants du spectromètre RQN élaboré par Anferov et Mozjoukhine

Quantum Magnetics (San Diego, Californie, USA) développe de façon très confidentielle depuis le début des années 2000 des outils utilisant la Résonance Quadrupolaire Nucléaire. Ainsi Hudson et al. [3], ont publié un spectromètre de laboratoire permettant de quantifier le signal de l'explosif. Ce dispositif dispose d'un thermocouple qui permet de contrôler un bain

réfrigéré (en circuit fermé) régulant ainsi de l'air comprimé qui circule autour de l'échantillon. Ces chercheurs ont travaillé sur plusieurs échantillons de cyclotriméthylènetrinitramine (RDX) et de trinitrotoluène (TNT) préparés de différentes façons.

Quantum Magnetics a également développé un détecteur RQN pour le terrain : mais, le matériel d'entraînement est assez éloigné des conditions réelles de détection. Les substances étudiées doivent être classés comme non explosives par le DOT (Department of Transport) : elles sont donc diluées à 92 % par de la silice (XM-Division, Van Aken International, Rancho Cucamonga, USA).

Plus récemment, Ota et Itozaki [4] ont construit un spectromètre dans le but d'étudier l'hexaméthylènetétramine (HMT). Leur dispositif est donné par la figure I.5 :



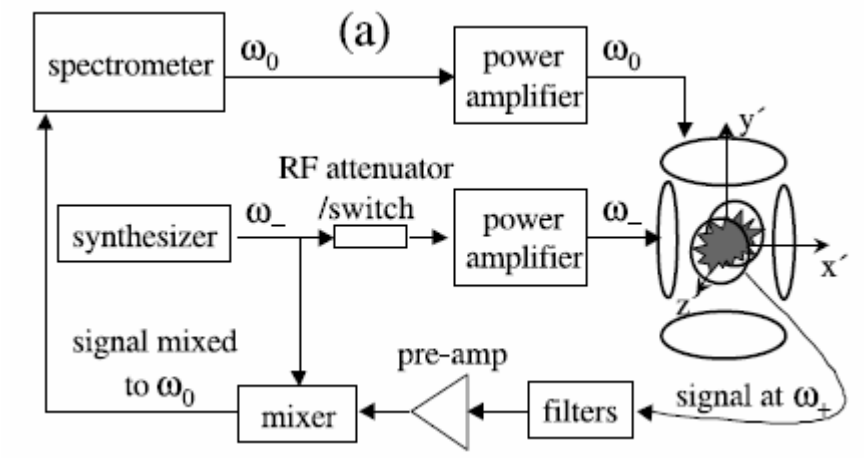
<u>Figure I.5</u> : Diagramme des constituants de l'appareillage RQN développé par Ota et Itozaki

On constate que ce schéma est des plus classiques et on ne peut que regretter le manque de précision quant aux différents composants et éléments utilisés ainsi que l'absence d'une information sur leurs performances.

3) Spectromètres ayant pour base une console RMN

Certaines équipes ont préféré acquérir une console de RMN fonctionnant à basse fréquence (quelques MHz) et qui comporte toute l'électronique radiofréquence et audiofréquence ainsi que le système informatique de gestion du spectromètre et de traitement des données.

Buess et Caulder [5] ont réalisé des expériences de RQN sur des explosifs au Naval Surface Warfare Center d'Indian Head (NSWC-IH, Maryland, USA) au moyen d'un appareil construit au Naval Research Laboratory (NRL, USA) par l'équipe Materials Magnetic Resonance Section (code 6122) [6,7]. Depuis 2000, ces chercheurs développent des spectromètres RQN sur la base de consoles Tecmag de type « Aries ». Cette console fonctionne sous le système d'exploitation MAC OS et est délivré avec une suite de programmes nommée MacNMR. On ne possède malheureusement pas plus d'informations concernant ce dispositif : le site Internet de Tecmag ne fournissant plus d'informations sur les consoles « Aries ». Le schéma du premier spectromètre du NRL est donné sur la figure I.6.



<u>Figure I.6</u> : Schéma représentant le premier spectromètre construit par le Naval Research Laboratory ; ce dispositif permet de réaliser des expériences de double ou triple résonance.

Mis à part des aspects assez classiques, on peut inférer qu'il s'agit d'un spectromètre permettant des expériences de double ou même triple résonance. Il s'agit d'observer l'une des trois transitions de l'azote-14 alors que l'on irradie les deux autres résonances (ou seulement l'une d'elles). Par rapport aux systèmes que nous avons décrits jusqu'ici, trois amplificateurs de puissance (au lieu d'un seul) sont nécessaires (figure I.7).

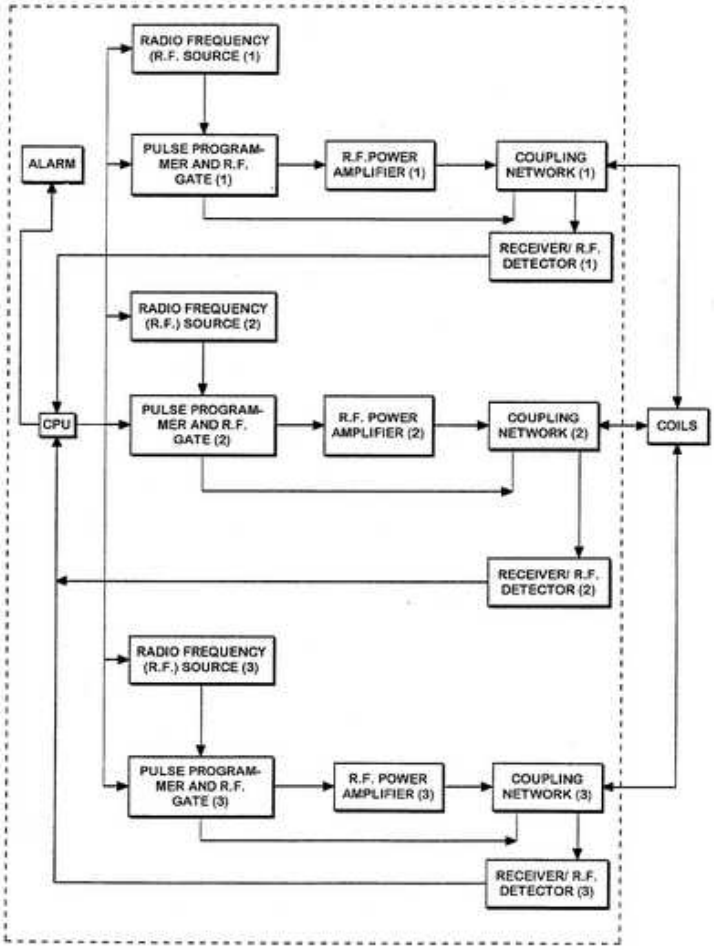


Figure I.7 : Diagramme de blocs représentant les circuits nécessaires à la réalisation d'expériences de triple résonance.

Trois spectromètres RQN sont actuellement en service dans ce groupe de recherche (NRL, Chemistry division, code 6122), mais malheureusement, on ne peut obtenir que peu d'informations concernant la composition de ces différents dispositifs.

Rudakov et Mikhaltsevitch [8,9 et 10] réalisent leurs expériences grâce à un spectromètre basé sur une console Tecmag de type « Apollo » (Tecmag, Houston, USA). Cette console est opérationnelle dans une gamme basse-fréquence (0.3 à 10 MHz). La console « Apollo » est un système autonome fonctionnant sous le système d'exploitation Windows XP Professionnel. Elle comporte plusieurs systèmes DSP (Digital Signal Processor) et peut accueillir jusqu'à huit canaux d'émission basés sur la technique de la DDS (programmable de 2 kHz à 3.5 GHz). Chaque console Apollo est livrée avec une suite de logiciels déposés : génération de séquences, gestion de l'appareillage et traitement des données (NTNMR et bibliothèques NMRscript®). A noter que les logiciels sont totalement verrouillés. Le dispositif contient aussi un amplificateur de puissance (Model A150), un pré-amplificateur Miteq (Miteq AU-2A-0150-BNC) et une sonde réalisée par les auteurs. L'échantillon (30g environ) est placé au centre de la bobine.

Deas et al. [11] travaillent sur la détection de mines (US Army CERDEC Night Vision and Electronic Sensors Directorate, Fort Belvoir, Virginie, USA) grâce à un appareillage développé autour d'une console Tecmag. Le diagramme de ce dispositif est présenté sur la figure I.8.

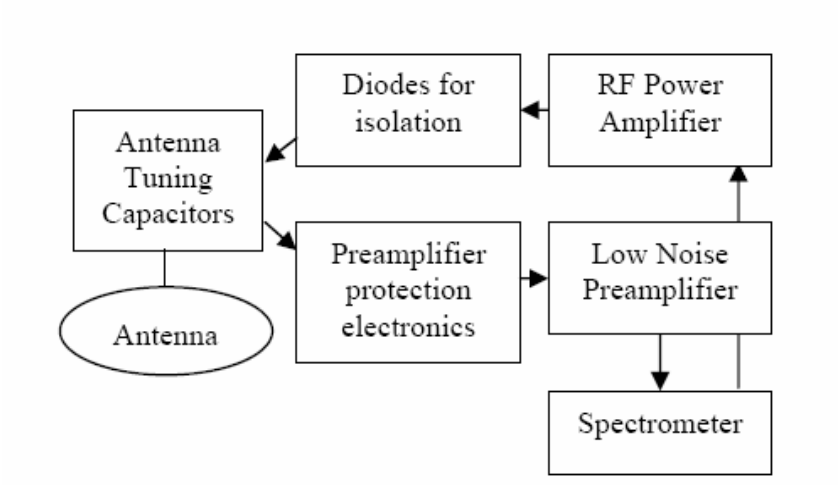


Figure I.8 : Schéma représentant le spectromètre RQN développé par Deas à partir d'une console de la compagnie Tecmag

Ce spectromètre fonctionne soit avec une seule antenne (émission et réception) soit avec deux. Un circuit électronique permettant l'amélioration du facteur de qualité des antennes a été installé par Quantum Magnetics (San Diego, Californie, USA). On peut voir cet ensemble instrumental sur la photographie de la figure I.9. On pourra constater qu'un tel cliché n'apporte pas grand-chose si ce n'est le volume du rack (aux trois quarts vide). On ne voit pas la sonde, on se demande à quoi servent les différents modules qui sont exposés …

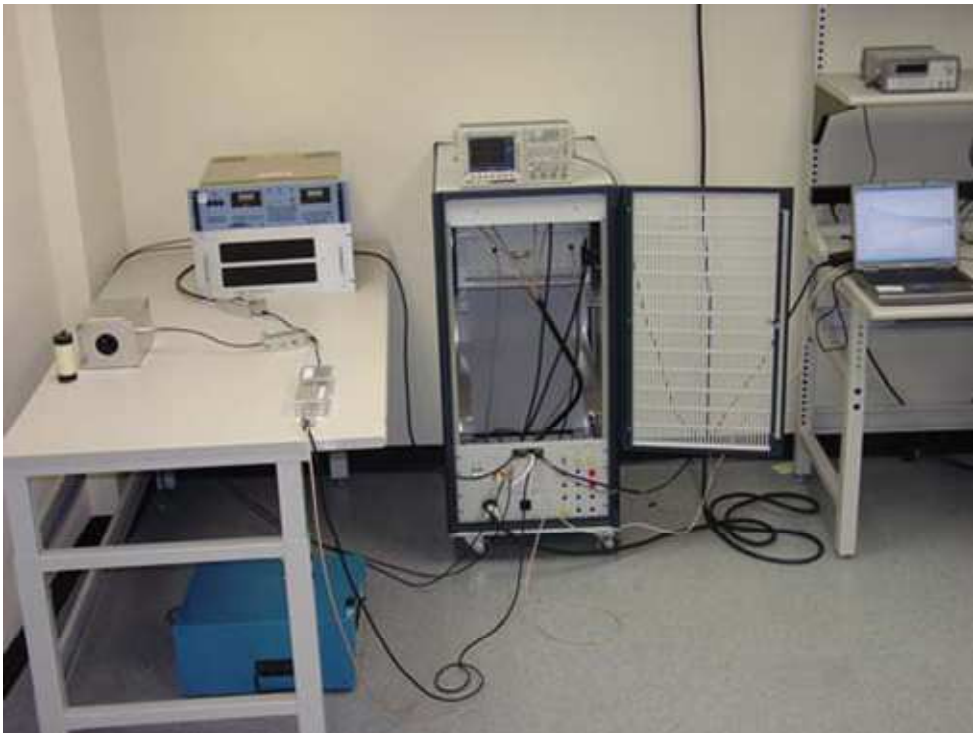


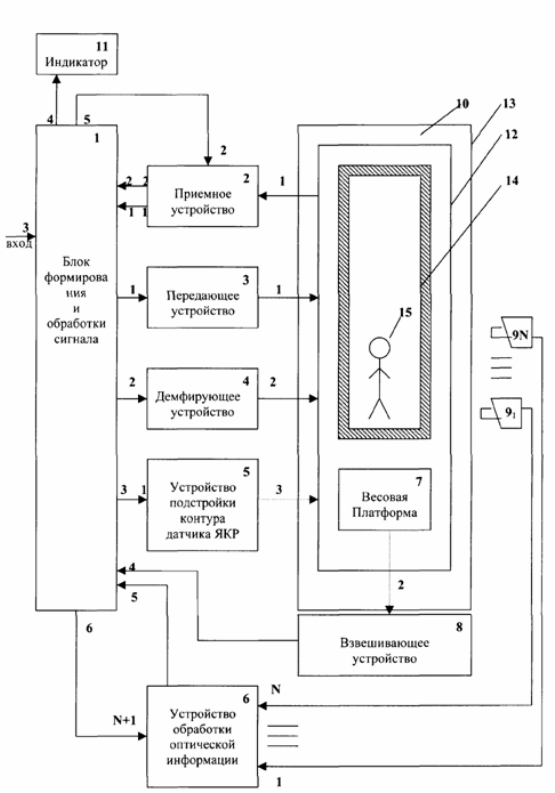
Figure I.9 : Photographie du spectromètre RQN développé par Deas, Cervantes et Schaedel

4) Brevets et appareillages supposés être commercialisés

Compte tenu des enjeux, certaines industries internationales ou certaines équipes scientifiques ont été amenés à breveter leur appareillage de Résonance Quadrupolaire

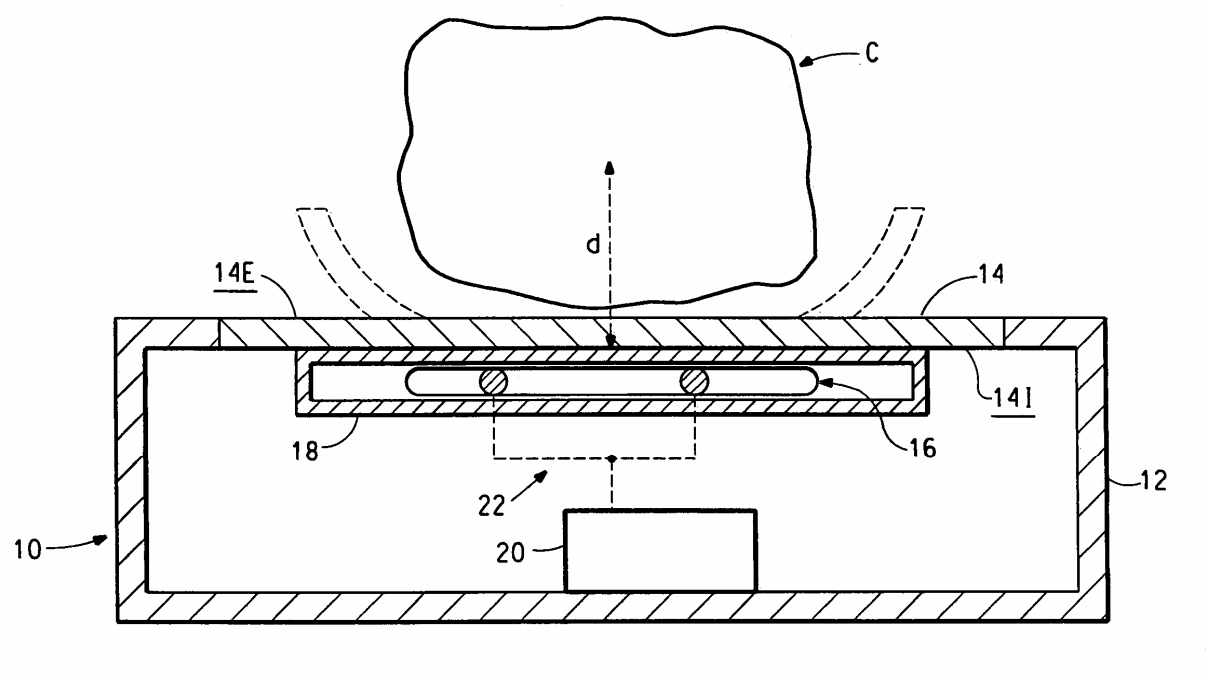
Nucléaire. Extraire des informations de ces brevets est loin d'être évident. Nous nous contenterons de mentionner les brevets récents susceptibles de décrire des réalisations du même type que celles présentées dans les chapitres 3 et 4 de cette thèse.

On peut notamment trouver un brevet déposé en 2003 par Semejkin [12] concernant un détecteur de composés azotés qui s'apparente à une cabine dans laquelle une personne est placée. L'appareillage RQN est placé au centre du dispositif et permet une détection fiable et rapide des éléments dangereux. Le but de ces développements instrumentaux est de réaliser des portiques contenant un analyseur RQN couplé à des caméras ainsi qu'à des capteurs de poids permettant une analyse complète des personnes ayant accès a des salles ou des locaux à risques (prisons, tribunaux, bureaux, ….).On peut trouver un schéma de ce portique sur la page de présentation du brevet (figure I.10).



<u>Figure I.10</u> : Schéma représentant le dispositif développé par Semejkin ; cet appareillage est un portique qui détecte des éléments dangereux ; il est destiné aux lieux à haut risque comme les tribunaux, les aéroports, ….

Depuis 2005, Dupont de Nemours (Wilmington, Delaware, USA) a déposé plusieurs brevets concernant des appareils permettant la lutte contre la contrebande : le premier appareil, développé par Wilker [13] permet de détecter d'éventuels composés dangereux à proximité du détecteur. Cet appareil est entièrement basé sur la détection par Résonance Quadrupolaire Nucléaire et est destiné aux contrôles de bagages ou de personnes suspects dans les aéroports. Le dispositif est décrit par la figure I.11.

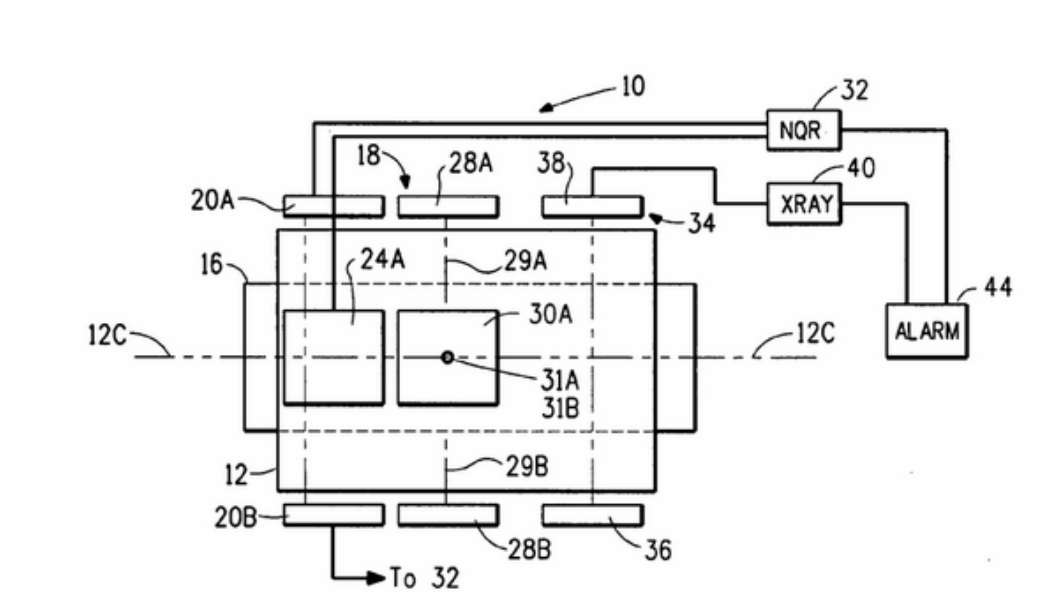


<u>Figure I.11</u> : Schéma du dispositif de détection basé sur la RQN développé par Wilker

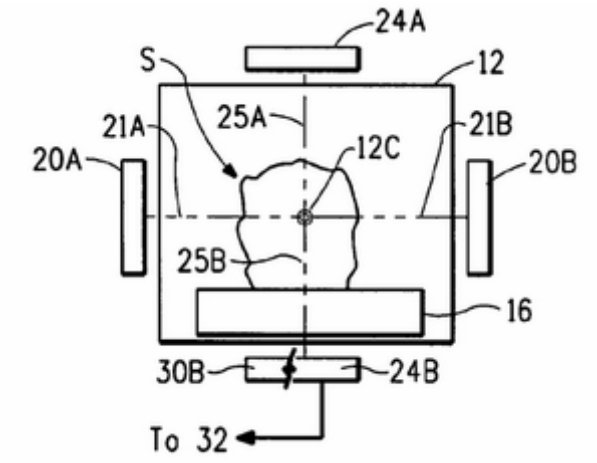
Comme nous pouvons le voir sur cette représentation, le système de détection RQN (10), comprend un conteneur de marchandises (12) et un panneau de détection (14) avec sa partie interne en contact avec le détecteur (14 I) et sa partie externe (14 E). La personne ou la source potentiellement dangereuse (C) est placée sur le panneau. Le système inclus une bobine de détection (16) qui possède un très grand facteur de qualité. Celle-ci est placée dans une enceinte appropriée permettant d'immerger la bobine dans l'azote liquide, donc de diminuer son bruit de fond intrinsèque et d'améliorer considérablement le rapport signal-sur-bruit (à

moins que ce ne soit pour rendre supraconducteur le matériau qui constitue la bobine). L'alimentation et les circuits intégrés sont installés dans un autre compartiment (20) et reliés à la sonde par des connections adéquates (22). Le panneau (14) peut être déformé en un cylindre de diamètre 2d ou d est la distance de détection RQN. Le nombre de bobines peut varier en fonction de la taille du panneau : plus les objets à analyser sont de taille importante, plus le panneau sera large, permettant d'accueillir un nombre de bobines croissant. Les bobines de ce dispositif sont fabriquées avec des supraconducteurs à haute température comme YBa2Cu3O7 ou Tl2Ba2CaCu2O8. Selon Wilker, l'utilisation de supraconducteurs permet l'amélioration du rapport signal-sur-bruit d'un facteur 10 000 par rapport à des antennes en cuivre.

Le second brevet concerne un appareil construit par Laubacher [14] qui combine la détection par rayons X avec la Résonance Quadrupolaire Nucléaire. Le fait d'allier ces deux techniques permet de limiter les risques de non détection. Ce dispositif est schématisé sur les figures I.12 et I.13.



<u>Figure I.12</u> : Schéma représentant la vue de coté du détecteur élaboré par Laubacher ; ce dispositif combine RQN et rayons X.



<u>Figure I.13</u> : Schéma représentant la vue de dessus du détecteur. Les annotations sont expliquées dans le corps du texte.

L'objet à étudier (S) est placé dans un tunnel (12). Typiquement, il existe un convoyeur (16) qui permet de déplacer l'objet. Le système de détection (10) est donc composé d'un détecteur RQN (18) et d'un spectromètre à rayons X (34). La partie RQN comprend notamment une paire d'antennes (20 A et 20 B). Selon la précision souhaitée, une seconde paire d'antennes est prévue (24 A et 24 B). Il est aussi possible de séparer bobines d'émission et bobines de réception (28 A et 28 B). Les bobines sont construites en matériau supraconducteur à haute température. Le module électrique du spectromètre RQN se situe en 32. Concernant la partie Rayons X, la source se trouve en 36 et le détecteur en 38. Le circuit d'analyses des données détermine la zone de métal à analyser (40). Lorsqu'un composant est trouvé par l'appareil, une alarme (44) retentit.

Quantums Magnetics grâce au CCAT (Center for commercialization of advanced technology, San Diego, Californie, USA) avait débuté la conception d'un dispositif « scannant » les chaussures des passagers d'un avion. La société de San Diego a été achetée par General Electrics qui a développé la technologie en partenariat avec la FAA (Federal Aviation

Administration), la TSA (Transportation Security Administration), le TSWG (Technical Support Working Group) et le DOD (Département américain de la Défense).

La figure I.14 permet de se faire une idée de l'aspect extérieur de ce scanner de chaussures :

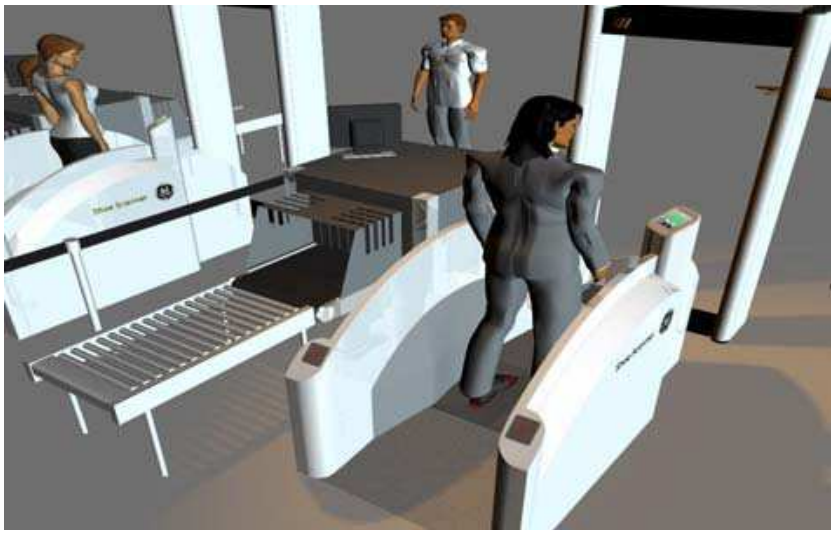


Figure I.14 : Représentation du détecteur RQN, scanner de chaussures, développé par General Electrics (via Quantum Magnetics)

Le scanner nécessite que la personne attende deux à trois secondes. Une lumière rouge indique la présence d'explosifs et/ou d'armes métalliques. Ce dispositif présente de nombreux avantages : ainsi, les passagers ne sont plus obligé de retirer leurs chaussures.

De plus, les détecteurs conventionnels (par exemple dans les aéroports) ne pouvant pas trouver les matières plastiques, cette technologie peut donc être utilisée en tandem avec les détecteurs de métaux. Le temps d'analyse est relativement court comparé aux appareils standard et la technique ne nécessite pas d'intervention humaine. D'après le constructeur, elle serait fiable et non dangereuse.

QR Sciences est présent sur le marché des détecteurs pouvant être installés dans les aéroports depuis 2005. Cette société propose deux produits fondés sur la RQN. Tout d'abord, le Rapiscan QXR 1000 (figure I.15) est un appareil développé en collaboration avec Rapiscan Systems qui combine détection aux rayons X et Résonance Quadrupolaire Nucléaire. Les rayons X permettent la reconnaissance aisée des armes blanches et des armes à feu ainsi que des métaux dangereux et la RQN permet de repérer les explosifs et les substances illicites manqués par les rayons X.



Figure I.15 : Photographie du détecteur RQN Rapiscan QXR 1000 ; ce dispositif combinant RQN et rayons X peut être utilisé dans les aéroports.



Figure I.16 : Photographie du détecteur RQN T3-03 ; cet appareillage n'utilise que la RQN comme méthode de détection.

Le modèle T3-03 (figure I.16) est la troisième génération d'appareils pour aéroport développé par QR Sciences. Ce dispositif n'utilise que la RQN comme méthode d'analyses, il « scanne » environ 400 bagages (d'une masse inférieure à 40 kg) en une heure, est totalement autonome et transportable. La partie électronique est dissimulée dans la base de l'appareil et des panneaux amovibles entourent le dispositif rendant aisé l'accès aux bagages. Aucun détail n'est donné concernant les appareils de cette société.

C) Conclusion

Après ce passage en revue des différents appareillages utilisés soit dans les laboratoires soit dans des lieux sensibles comme les aéroports, nous pouvons formuler les remarques suivantes :

1) Aucun constructeur ne propose d'appareil de Résonance Quadrupolaire Nucléaire de laboratoire, permettant par exemple de prendre la mesure des potentialités de la technique ou bien d'entreprendre des études plus fondamentales (RQN par impulsions, influence de la température sur les spectres RQN, mesures de temps de relaxation ou de formes de raie…). Ceci constitue pour le monde scientifique une lacune assez grave qui implique, pour un laboratoire souhaitant s'investir en RQN, la construction de tout ou partie d'un spectromètre.
2) Si on choisit d'acquérir une console et de construire ou d'assembler soi-même le reste du spectromètre (antennes ou sondes, préamplification radiofréquence, système de protection et d'aiguillage émission-réception…), on ne peut guère compter sur les indications fournies dans la littérature qui sont (volontairement ?) extrêmement vagues, imprécises et qui ne s'accompagnent jamais des performances du dispositif décrit. En matière d'antenne, le seul point intéressant que nous ayons pu noter est

l'apparition de bobines faites à partir de matériaux supraconducteurs haute température. La résistance électrique R de ces matériaux étant quasiment nulle, on conçoit que le facteur de qualité de la bobine $Q = L\omega / R$ (L : coefficient d'auto-induction, ω : pulsation de travail) devienne extrêmement grand conduisant ainsi à une augmentation considérable du rapport signal-sur-bruit. Le problème majeur de la RQN (c'est-à-dire la sensibilité) aurait ainsi trouvé une solution. Cependant, ce concept n'est exposé que dans un brevet (sans aucun détail, d'où l'impossibilité de reproduire une telle antenne) ; il est censé être mis en œuvre dans un appareil commercial pouvant détecter des explosifs en combinant rayons X et RQN. Bien sûr la structure de cet appareil, s'il est réellement utilisé, reste totalement confidentielle. D'autre part, bien qu'il s'agisse de matériaux supraconducteurs à haute température, ils doivent être immergés dans l'azote liquide avec tous les problèmes techniques que cela entraîne. La portabilité de ce système est sans doute quasi inexistante (un tel appareillage est inenvisageable pour le contre-minage). Pour notre part, nous n'avons pas fait porter nos efforts sur le développement d'antennes ou de sondes. Celles-ci ont été mises au point au laboratoire il y a quelques temps et présentent des performances tout à fait honorables qui seront d'ailleurs évoquées plus loin.

3) En fait, nous avons plutôt abordé le problème de la sensibilité par le biais d'un traitement original des données spectroscopiques qui sera exposé dans le dernier chapitre de cette thèse. Ceci implique une maîtrise totale de l'électronique mais également (et surtout) de l'informatique du spectromètre. Les consoles commerciales sont totalement verrouillées du point de vue des logiciels mais également des éléments numériques du spectromètre (génération de fréquences, acquisition et traitement des données, traitement du signal, etc…). Hormis leur coût élevé, nous pouvons constater que ces consoles commerciales ne sont pas d'un grand secours pour un groupe qui

entend développer de nouvelles méthodes. Ceci constitue la justification de ce travail de thèse qui a conduit à l'élaboration et à la mise au point d'un spectromètre complet (électronique, informatique, sondes…) entièrement réalisé sur place. Notre effort a porté sur la partie informatique. Celle-ci concerne bien entendu le traitement des données, mais aussi toute la gestion des expériences, cette gestion étant essentielle pour le développement de techniques originales.

Bibliographie du chapitre 1

[1]: Ostafin, M.; Nogaj, B.
^{14}N-NQR based device for detection of explosives in landmines
Measurement (2007), 40, 43-54

[2]: Anferov, V. P.; Mozjoukhine, G. V.; Fisher, R.
Pulsed spectrometer for nuclear quadrupole resonance for remote detection of nitrogen in explosives.
Review of Scientific Instruments (2000), 71, 1656-1659.

[3]: Hudson, A.; Chongpison, A.; Loganathan, D.; Kury, J.
The quadrupole resonance properties of nondetonable explosive formulations for land mine detection machine calibration and testing.
Applied Magnetic Resonance (2003), 25, 355-370.

[4]: Ota, G.; Itozaki, H.
Nuclear quadrupole resonance echoes from hexamethylenetetramine.
Solid State Nuclear Magnetic Resonance (2006), 30, 135-140.

[5]: Buess, M. L.; Caulder, S. M.
Factors affecting the NQR line width in nitramine explosives.
Applied Magnetic Resonance (2003), Volume Date 2004, 25, 383-393.

[6]: Sauer, K. L.; Suits, B. H.; Garroway, A. N.; Miller, J. B.
Three-frequency nuclear quadrupole resonance of spin-1 nuclei.
Chemical Physics Letters (2001), 342, 362-368.

[7]: Thurber, K. R.; Sauer, K. L.; Buess, M. L.; Klug, C. A.; Miller, J. B.
Increasing 14N NQR signal by 1H-14N level crossing with small magnetic fields.
Journal of Magnetic Resonance (2005), 177, 118-128.

[8]: Rudakov, T. N.; Mikhaltsevitch, V. T.; Flexman, J. H.
Modified steady – state free precession pulse sequences for the detection of pure nuclear quadrupole resonance.
Solid State Nuclear Magnetic Resonance (2004), 25, 94-98.

[9]: Mikhaltsevitch, V. T.; Beliakov, A. V.
Polarization enhancement of NQR signals for explosive detection.
Solid State Communications (2006), 138, 409-411.

[10]: Rudakov, T. N.
Modification of SSFP technique for the effective detection of NQR signals.
Physics Letters A (2006), 358, 322-326.

[11]: Deas, R.M.; Cervantes, C; Schaedel, S.F.
Landmine Detection by Nuclear Quadrupole Resonance.
Army Communications-Electronics Command Fort Belvoir VA Night Vision and Electronics Sensor Directorate (2004), Report No. A456134.

[12]: Semeikin, N. P.; Sharshin, Y. A.; Gartsev, N. A.; Belyi, Y. I.; Maksimov, E. M.; Perederii, A. N.; Reznev, A. A.
NQR detector of explosives, narcotics, and metals hidden under human clothing.
Russ. (2005), Application number: 2003115732/28.

[13]: Wilker, C.; McCambridge, J. D.
Detection of contraband using nuclear quadrupole resonance.
PCT Int. Appl. (2005), international application number: PCT/US2004/037593.

[14]: Laubacher, D. B.
Metal shield alarm in a nuclear quadrupole resonance/x-ray contraband detection system.
PCT Int. Appl. (2006), international application number: PCT/US2007/0229069.

CHAPITRE 2

Principes de la Résonance Quadrupolaire Nucléaire de l'azote-14.

Architecture d'un spectromètre dédié.

La Résonance Quadrupolaire Nucléaire (RQN) est une spectroscopie proche de la Résonance Magnétique Nucléaire mais qui se distingue de cette dernière par l'absence de champ magnétique statique [1,2]. La fréquence de résonance d'un signal RQN se déduit la différence d'énergie entre deux niveaux ; c'est l'interaction entre le moment quadrupolaire d'un noyau ayant un spin supérieur à ½ (l'azote-14 a un spin égal à 1) et le gradient de champ électrique au niveau de ce noyau qui est à l'origine de cet éclatement des niveaux d'énergie. La quantification de cette énergie peut être aisément calculée grâce à l'Hamiltonien associé à cette interaction. Les valeurs propres de cet Hamiltonien fournissent directement les différentes valeurs de l'énergie ; quant aux vecteurs propres, ils permettent de calculer les probabilités de transitions.

En RMN, l'axe de quantification correspond à la direction du champ magnétique statique et le terme Zeeman (interaction entre ce champ et le moment magnétique) est prépondérant. Même s'il s'agit d'une poudre, la direction privilégiée (l'axe de quantification) est la même pour tous les microcristallites constituant la poudre. Cette propriété disparaît évidemment pour la RQN. En fait, pour chaque microcristallite, il existe trois directions privilégiées qui sont les axes principaux du tenseur de gradient de champ électrique (une seule si ce tenseur est de symétrie axiale). On peut dès lors prévoir deux difficultés lors de l'interprétation de résultats de RQN : la première est liée à l'existence de trois axes de quantification, la seconde provient de la nécessité d'effectuer une « moyenne de poudre » sur les quantités calculées pour un microcristallite donné. Cette moyenne sera effectuée en tenant compte de l'orientation du champ radiofréquence (nécessaire à l'observation des transitions) par rapport aux axes principaux du tenseur de gradient de champ électrique. Cette orientation diffère évidemment d'un microcristallite à l'autre.

Dans ce chapitre, nous allons donc étudier comment les interactions entre le moment quadrupolaire de l'azote-14 et le gradient de champ électrique au niveau de ce noyau gouvernent le spectre RQN.

Nous étudierons dans un premier temps l'Hamiltonien quadrupolaire et nous en déduirons ses valeurs propres (valeurs de l'énergie) et ses fonctions propres de manière à définir les règles de sélection. Dans un deuxième temps, nous chercherons à comprendre de quelle manière les transitions RQN peuvent être observées au moyen d'impulsions de champ radiofréquence. Nous verrons que cette étude nécessite la mise en œuvre d'un formalisme fondé sur la matrice-densité. Dans un troisième temps, nous montrerons qu'un instrument de même type que ceux utilisés en RMN (avec cependant certaines spécificités) peut répondre à la mise en œuvre d'expériences de RQN par impulsions.

A) Principes de base de la RQN

1) Le noyau quadrupolaire

Contrairement à la Résonance Magnétique Nucléaire où les noyaux les plus intéressants sont les noyaux ayant un spin égal à ½ comme le proton ou encore le carbone-13, le fluor-9, l'azote-15, etc…, la Résonance Quadrupolaire Nucléaire permet l'étude des noyaux ayant un spin supérieur à ½. Tous ces noyaux sont dits quadrupolaires car, contrairement aux noyaux de spin ½ (pour lesquels la distribution de charges positives est de symétrie sphérique), ils possèdent une distribution de charges de symétrie ellipsoïdale comme celle indiquée sur la figure II.1.

Cette distribution de charge s'accompagne de l'apparition d'un moment quadrupolaire électrique susceptible d'interagir avec un gradient de champ électrique (rappelons qu'un moment dipolaire interagit avec un champ électrique).

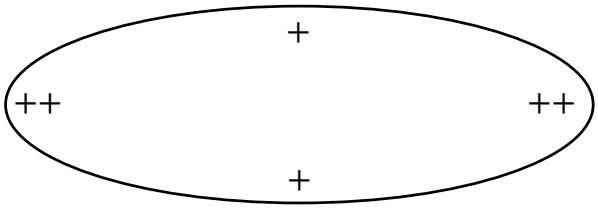


Figure II.1 : Schéma d'un noyau quadrupolaire

En fait, ce moment quadrupolaire est lié au moment de spin et c'est la raison pour laquelle cette interaction peut être appréhendée par des techniques de résonance magnétique.

2) L'interaction quadrupolaire

Le gradient de champ électrique est une quantité tensorielle que l'on peut toujours diagonaliser dans un référentiel moléculaire que nous noterons (x, y, z). Ce tenseur peut ainsi s'écrire :

$$\begin{pmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{pmatrix} \qquad \text{(II - 1)}$$

Avec $V_{xx} = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \frac{-\partial E_x}{\partial x}$ où V est le potentiel électrique et où E_x est la composante selon x du champ électrique dû aux charges entourant le noyau de l'azote-14. Ces charges peuvent être négatives (électrons) ou positives (charges provenant des autres noyaux de la molécule).

Grâce à l'équation de Laplace $\Delta V = 0$, on obtient $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$, ce qui montre que la trace du tenseur définissant l'interaction quadrupolaire est nulle. Or, à l'état liquide, du fait des réorientations rapides de chaque molécule, c'est le tiers de la trace d'une interaction anisotrope qui est à prendre en compte. En conséquence, nous pouvons en déduire que la Résonance Quadrupolaire Nucléaire ne peut pas s'appliquer à un liquide. La RQN est donc utilisée pour caractériser des échantillons solides sous forme de poudres ou encore de monocristaux. Dans le premier cas, rappelons que le résultat d'une expérience de RQN sera une moyenne des interactions quadrupolaires sur les microcristallites contenus constituant l'échantillon [3-8].

Les axes du tenseur sont étiquetés de telle sorte que : $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ et on posera :

$$V \equiv V_{zz} \qquad \text{et} \qquad \eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

qui se substituent aux deux éléments indépendants du tenseur (sous forme diagonale).

On appelle η le paramètre d'asymétrie du tenseur ; lorsqu'il est nul, le tenseur de gradient de champ électrique possède une symétrie axiale, c'est le cas par exemple de la molécule d'hexaméthylènetétramine (HMT) que l'on peut voir sur la figure II.2.

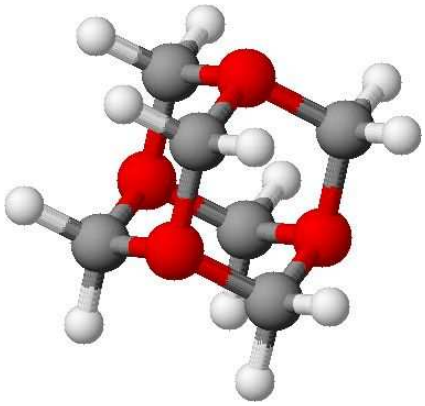


Figure II.2 : molécule de HMT ($\eta = 0$)

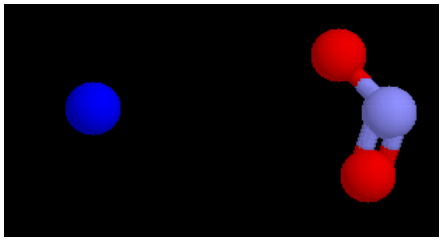


Figure II.3 : molécule de $NaNO_2$ ($\eta = 0{,}37$)

Nous verrons plus loin les conséquences d'un paramètre d'asymétrie non nul (existence de trois transitions distinctes au lieu d'une lorsque $\eta = 0$). Par exemple, le nitrite de sodium ($NaNO_2$) présenté sur la figure II.3 et abondamment utilisé ici comme molécule modèle possède un paramètre d'asymétrie de 0,37.

η et V étant différents pour chaque molécule étudiée, la Résonance Quadrupolaire Nucléaire est donc bien une spectroscopie qui permet d'établir la « carte d'identité » de chaque molécule azotée.

L'Hamiltonien quadrupolaire [9] peut être écrit de la manière suivante :

$$\mathsf{H}_Q = \frac{eQ}{6I\left(2I\text{-}1\right)}\left[\left(3I_x^2\text{-}I^2\right)V_{xx} + \left(3I_y^2\text{-}I^2\right)V_{yy} + \left(3I_z^2\text{-}I^2\right)V_{zz}\right] \quad \text{(II - 2)}$$

avec I_x, I_y et I_z les opérateurs associés au moment de spin, $I^2 = I_x^2 + I_y^2 + I_z^2$, e la charge de l'électron et Q le moment quadrupolaire nucléaire. La valeur propre de l'opérateur I^2 vaut I (I+1) où I représente le nombre de spin. Dans notre cas, pour l'azote-14 I =1 et I^2 = 2.

En introduisant V et η dans l'Hamiltonien, on peut écrire :

$$H_Q = \frac{eQV}{6I\left(2I\text{-}1\right)}\left[3I_z^2\text{-}I^2 + \eta\left(I_x^2\text{-}I_y^2\right)\right] \quad \text{(II - 3)}$$

Ou (pour l'azote-14)

$$H_Q = \frac{\omega_Q}{3}\left[3I_z^2\text{-}2 + \eta\left(I_x^2\text{-}I_y^2\right)\right] \quad \text{(II - 4)}$$

avec $\omega_Q = \frac{eQV}{2}$; ω_Q (exprimée en $rad.s^{-1}$) sera appelée dans la suite « l'interaction quadrupolaire ».

3) Les résonances quadrupolaires de l'azote-14

Comme nous l'avons vu précédemment, l'azote-14 est un noyau quadrupolaire ayant un spin $I = 1$. Nous allons maintenant rechercher les valeurs des énergies (valeurs propres de l'Hamiltonien) en diagonalisant la matrice associée à l'Hamiltonien, construite sur les vecteurs propres de l'opérateur I_z. Les trois vecteurs propres de cet opérateur sont $|1\rangle$, $|0\rangle$, $|-1\rangle$ [10]. On peut rappeler (avec m le nombre quantique définissant la valeur propre de I_z) que :

$$\begin{aligned} I_z|m\rangle &= m|m\rangle \\ I^2|m\rangle &= 2|m\rangle \\ I_\pm|m\rangle &= \begin{cases} \sqrt{2-m(m\pm1)}\,|m\pm1\rangle \\ 0 \text{ pour } I_+|1\rangle \text{ et } I_-|-1\rangle \end{cases} \end{aligned} \quad \text{(II - 5)}$$

Sachant que $I_\pm = I_x \pm iI_y$ et que les matrices associées aux trois opérateurs I_x, I_y et I_z sont de la forme :

$$I_x = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad I_y = \frac{1}{i\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad I_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \text{(II - 6)}$$

La matrice associée à l' Hamiltonien définit par l'équation II – 4 s'écrit :

$$H_Q = \frac{\omega_Q}{3}\begin{pmatrix} 1 & 0 & \eta \\ 0 & -2 & 0 \\ \eta & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{(II - 7)}$$

Pour obtenir les valeurs des différents niveaux d'énergie ainsi que les vecteurs qui leur sont associés, il nous reste à résoudre l'équation :

$$H_Q \, \psi = E \, \psi$$

Il convient de distinguer deux cas de figures.

a) <u>Valeurs propres et vecteurs propres de l'Hamiltonien dans le cas où η = 0 :</u>

Dans le cas où le paramètre d'asymétrie est nul, l'Hamiltonien se met sous la forme :

$$\mathsf{H}_Q = \frac{\omega_Q}{3} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{(II - 8)}$$

Il est donc d'emblée sous forme diagonale. Les valeurs propres ne sont autres que les éléments diagonaux et les vecteurs propres ne sont autres que les vecteurs de base, soit $|1\rangle$, $|0\rangle$, $|-1\rangle$.

Par conséquence, les valeurs de l'énergie sont :

$$\begin{aligned} E_{+1} &= \frac{\omega_Q}{3} \\ E_0 &= -\frac{2\omega_Q}{3} \\ E_{-1} &= \frac{\omega_Q}{3} \end{aligned} \quad \text{(II - 9)}$$

Pour $\eta = 0$, les valeurs E_{-1} et E_{+1} sont l'une et l'autre égale à $\frac{\omega_Q}{3}$. Ce niveau d'énergie est donc dégénéré d'ordre 2 (figure II.4).

b) <u>Valeurs propres et vecteurs propres de l'Hamiltonien dans le cas où $\eta \neq 0$:</u>

Par un simple réarrangement des vecteurs de base ($|1\rangle, |-1\rangle, |0\rangle$ au lieu de $|1\rangle, |0\rangle, |-1\rangle$), l'Hamiltonien obtenu en II – 7 peut être mis sous la forme suivante :

$$H_Q = \frac{\omega_Q}{3}\begin{pmatrix} 1 & \eta & 0 \\ \eta & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix} \quad \text{(II - 10)}$$

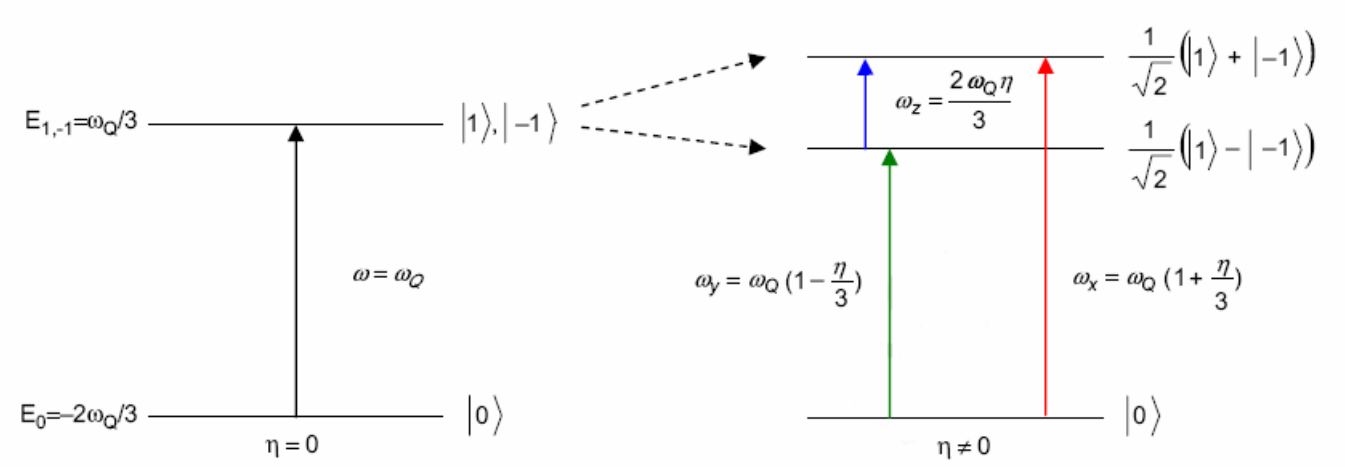
On constate que cette matrice se scinde en deux blocs indépendants $\begin{pmatrix} 1 & \eta \\ \eta & 1 \end{pmatrix}$ et (-2). Le second bloc (un seul élément) est évidemment diagonal, la valeur de l'énergie est encore égale à $-2\frac{\omega_Q}{3}$ (voir paragraphe précédent) et le vecteur propre correspondant n'est autre que le vecteur de base, i.e. $|0\rangle$. Il faut rechercher les valeurs propres et vecteurs propres de la matrice (2,2) : $\begin{pmatrix} 1 & \eta \\ \eta & 1 \end{pmatrix}$. Ceux-ci s'obtiennent sans difficulté : la première valeur propre $(1+\eta)$ qui correspond au vecteur propre $\frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |-1\rangle)$; la deuxième est égale à $(1-\eta)$ avec son vecteur propre associé $\frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |-1\rangle)$.

On peut remarquer que la dégénérescence du cas précédent est levée.

$$E_{+1} = \frac{\omega_Q}{3}(1+\eta) \qquad |\psi_{+1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|+1\rangle + |-1\rangle\right)$$
$$E_{0} = -\frac{2\omega_Q}{3} \qquad |\psi_{0}\rangle = |0\rangle \qquad \text{(II - 11)}$$
$$E_{-1} = \frac{\omega_Q}{3}(1-\eta) \qquad |\psi_{-1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|+1\rangle - |-1\rangle\right)$$

c) <u>Diagramme d'énergie et transitions permises</u> :

Les résultats des deux paragraphes précédents [11] sont schématisés sur la figure II.4.



<u>Figure II.4</u> : Niveaux d'énergie d'un spin 1 soumis à une interaction quadrupolaire ω_Q. η est le paramètre d'asymétrie. Les fréquences (pulsations) des transitions sont également indiquées.

La théorie des perturbations dépendant du temps nous indique qu'une transition entre deux niveaux d'énergie, n'est possible que

(1) si le produit scalaire $\langle\Psi|V|\Phi\rangle$ est différent de zéro. Ψ et Φ sont les vecteurs propres associés aux niveaux considérés et V est l'opérateur associé à la perturbation.

(2) que si la pulsation ω du champ radiofréquence satisfait la relation de Bohr $\hbar\omega=\Delta E$ ($\hbar$: constante de Planck divisée par 2π).

Ici, c'est un champ radiofréquence qui doit permettre d'induire une transition. Classiquement, l'énergie d'interaction entre un moment magnétique $\vec{\mu}$ et un champ alternatif $\overrightarrow{B_1}\cos\omega t$ est de la forme :

$$V = -\vec{\mu} \cdot \overrightarrow{B_1}\cos\omega t \qquad \text{(II - 12)}$$

Les composantes de $\overrightarrow{B_1}$ seront notées B_{1x}, B_{1y}, B_{1z} et $\vec{\mu}$ le moment magnétique associé au moment de spin $\vec{I}$: $\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}$ (γ étant le rapport gyromagnétique du noyau).

L'opérateur V est donc de la forme $V = -\gamma\hbar\cos\omega t(B_{1x}I_x + B_{1y}I_y + B_{1z}I_z)$.

Il faut donc que $\langle\Psi|I_x|\Phi\rangle$ ou $\langle\Psi|I_y|\Phi\rangle$ ou $\langle\Psi|I_z|\Phi\rangle$ soit non nul. Comme les vecteurs propres de l'Hamiltonien sont orthogonaux ($\langle\Psi|\Phi\rangle = 0$), les opérateurs I_x, I_y et I_z agissant sur Φ doivent donc conduire (partiellement) à Ψ pour que la transition soit permise. Comme les opérateurs I_x et I_y pouvent se décomposer en opérateurs de montée et de descente, il apparaît que

(1) pour B_{1x} et B_{1y} la transition $|0\rangle \rightarrow |1\rangle, |-1\rangle$ est permise dans le cas où η=0, d'où une seule transition à la pulsation $\omega = \omega_Q$

(2) le même raisonnement peut s'appliquer aux transitions $|0\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |-1\rangle)$ et $|0\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |-1\rangle)$, d'où les deux transitions aux pulsations $\omega_Q(1+\frac{\eta}{3})$ *et* $\omega_Q(1-\frac{\eta}{3})$

(3) la transition $\frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |-1\rangle) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |-1\rangle)$ est possible grâce à la composante B_{1z} et intervient généralement à une valeur de ω assez faible : $\omega = \frac{2\omega_Q\eta}{3}$.

B) Aperçu théorique de la RQN par impulsions

Rappelons que, contrairement à la RMN, il n'existe pas ici ni d'axe de quantification unique (la direction du chanmp magnétique statique en RMN), ni d'interaction prépondérante (l'interaction Zeeman en RMN). En conséquence, on ne peut plus invoquer la précession de Larmor, et encore moins le concept du repère tournant (si commode en RMN). L'effet d'une impulsion de champ radiofréquence ne peut donc être étudié qu'au moyen d'une méthode très générale (et universelle) qui fait appel à la matrice densité que nous allons définir dans le paragraphe ci-dessous [12,13].

1) La matrice densité

Considérons une fonction d'onde $\psi(t)$ décrivant un système dépendant du temps. Cette fonction peut toujours être développée sur une base orthonormée de fonctions d'onde ϕ_k, qui généralement seront les fonctions propres d'un Hamiltonien stationnaire (ce sera ici l'Hamiltonien H_Q défini par (II - 4)) :

$$\psi(t) = \sum_{k=1}^{n} C_k(t)\phi_k \qquad \text{(II - 13)}$$

où n est la dimension de l'espace des fonctions d'onde.

Dans le cas où le tenseur de gradient de champ électrique est de symétrie axiale nous écririons

$$\psi(t) = C_1(t)\left|1\right\rangle + C_0(t)\left|0\right\rangle + C_{-1}(t)\left|-1\right\rangle \qquad \text{(II - 14)}$$

Cette fonction d'onde concerne un seul système. L'outil de choix pour prendre en compte l'ensemble des systèmes est la matrice-densité σ définie par son élément k, l :

$$\sigma_{kl} = \overline{C_k C_l^*} \quad \text{(II - 15)}$$

La barre indique une moyenne d'ensemble.

L'élément diagonal σ_{kk} étant égal à $\overline{|C_k|^2}$ représente la population du k^{ème} niveau d'énergie. En revanche, un élément hors-diagonal non nul traduit l'apparition de ce que l'on appelle une cohérence, par opposition à la valeur nulle de ce même élément hors-diagonal lorsque le système est à l'équilibre. (Cette propriété résulte de l'absence de relation de phase - à l'équilibre - entre C_k et C_l). Cette cohérence correspond en fait à un signal détectable (à la même fréquence que celle des impulsions radiofréquences). C'est précisément la valeur de cet élément hors-diagonal qui correspond à l'intensité du signal détecté par la bobine (voir plus bas). Notons enfin que la matrice-densité est hermitique puisque $\sigma_{lk} = \sigma_{kl}^*$.

$\psi(t)$ décrivant un système dépendant du temps obéit à l'équation de Schrödinger :

$$H(t)\psi(t) = i\frac{\partial \psi}{\partial t} \quad \text{(II - 16)}$$

L'Hamiltonien (dépendant du temps) est ici exprimé en rad.s^{-1}. Dans notre cas, $H(t) = H_Q - \gamma\hbar \cos \omega t (B_{1x} I_x + B_{1y} I_y + B_{1z} I_z)$ (voir (II - 12)), le deuxième terme rend compte de l'application d'un champ radiofréquence. Si on remplace Ψ par son

développement (voir (II - 13)) et en tenant compte de l'orthogonalité et de la normation des fonctions ϕ_k , on peut écrire :

$$\frac{d}{dt}C_k = -i\sum_{k'} C_{k'} H_{kk'}$$

où $H_{kk'}$ est l'élément (k, k') de la matrice associée à l'Hamiltonien et par voie de conséquence

$$\frac{d}{dt}\sigma_{kl} = i\sum_{k'} (H_{kk'}\sigma_{k'l} - \sigma_{kk'} H_{k'l})$$

ou encore

$$\frac{d}{dt}\sigma_{kl} = i(\sigma H - H\sigma)_{kl} \quad \text{(II - 17)}$$

où nous avons introduit l'opérateur-densité σ auquel est associé la matrice-densité. On retrouve en fait l'équation de Liouville-Von Neumann :

$$\frac{d}{dt}\sigma = i[\sigma, H] \quad \text{(II - 18)}$$

qui permet de suivre l'évolution de l'ensemble des systèmes (exemple : tous les spins ^{14}N d'un site donné dans un microcristallite donné). Le symbole [,] signifie « commutateur ». La résolution de cette équation implique que l'on connaisse l'opérateur densité à l'instant initial. Si, à cet instant, les systèmes sont à l'équilibre, alors $\sigma_{eq} = H_Q$.

La valeur moyenne de toute grandeur G peut être exprimée par :

$$\overline{\langle G(t)\rangle} = \left\langle \sum_l C_l\phi_l \middle| G \middle| \sum_k C_k\phi_k \right\rangle = \sum_{l,k} \sigma_{kl} \langle \phi_l | G | \phi_k \rangle$$

(dans les deux membres de droite, G représente l'opérateur associé à la grandeur G). D'où :

$$\overline{\langle G(t)\rangle} = Tr(\sigma G) \quad \text{(II - 19)}$$

L'opérateur-densité (ou la matrice densité) constitue donc les outils permettant de suivre, de façon rigoureuse, l'évolution d'un ensemble de systèmes. Nous allons maintenant l'appliquer aux spins de l'azote-14.

2) Effet d'une impulsion de champ radiofréquence en RQN d'un spin 1 (azote-14)

a) Traitement avec une matrice-densité simplifiée

Développée sur la base $|1\rangle, |0\rangle, |-1\rangle$, la matrice densité est évidemment une matrice (3,3). A l'équilibre, pour un tenseur de gradient de champ électrique de symétrie axiale, elle est de la forme :

$$\sigma_{eq} = \frac{2}{3}\omega_Q \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Pour un tenseur de gradient de champ électrique sans symétrie, elle serait diagonale dans la base $|0\rangle$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |-1\rangle)$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |-1\rangle)$

Nous n'utiliserons cependant pas cette matrice (3,3) car on peut montrer que, compte tenu de la forme particulière de l'Hamiltonien, chacune des transitions RQN peut être traitée en se ramenant à une matrice (2,2) qui à l'équilibre peut s'exprimer par :

$$\sigma_{eq} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & m_0 \end{pmatrix} \quad \text{(II - 20)}$$

où m_0 représente la différence de population entre les deux niveaux d'énergie que connecte la transition. Cette matrice (2,2) est formellement équivalente à la matrice densité qui permet de suivre l'évolution d'un spin ½ en RMN, m_0 représentant l'aimantation à l'équilibre.

Toujours en se référant au traitement rigoureux de [12], on peut montrer que l'application d'une impulsion radiofréquence fait intervenir une matrice R (matrice de transformation ou matrice de rotation) telle que la matrice densité σ_+ (après l'impulsion) se déduit de la matrice densité σ_- (avant l'impulsion) par :

$$\sigma_+ = R^\dagger \sigma_- R \quad \text{(II - 21)}$$

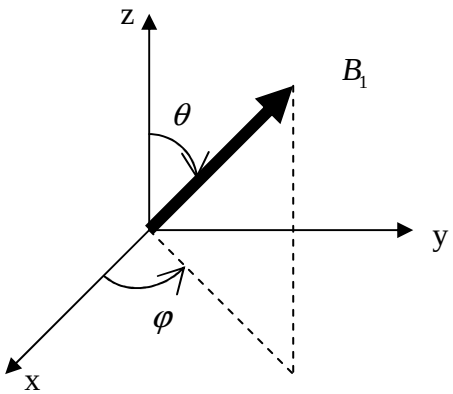
où le symbole † désigne la transposée-conjuguée complexe.

A nouveau par référence au spin ½, cette matrice R est de la forme

$$R(\beta) = \begin{pmatrix} \cos\beta/2 & -i\sin\beta/2 \\ -i\sin\beta/2 & \cos\beta/2 \end{pmatrix} \quad \text{(II - 22)}$$

$$\text{où} \quad \beta = (\gamma B_1 \delta) \times f(\theta, \varphi) \quad \text{(II - 23)}$$

δ étant la durée de l'impulsion et γ le rapport gyromagnétique du spin considéré. Notons que, en RQN, c'est l'amplitude totale du champ radiofréquence B_1 qui est à prendre en compte, alors qu'en RMN on ne bénéficie que de la moitié de cette amplitude. $f(\theta,\varphi)$ correspond à l'orientation du champ $\vec{B}_1$ dans le référentiel du microcristallite (figure II.5).



<u>Figure II.5</u> : Orientation du champ radiofréquence dans le système d'axes principaux du tenseur de gradient de champ électrique

Pour un tenseur de gradient de champ électrique de symétrie axiale, $f(\theta,\varphi)$ se limite à $\sin\theta$ (θ étant l'angle entre $\vec{B}_1$ et l'axe de symétrie du tenseur) car la composante active de B_1 doit être perpendiculaire à l'axe de symétrie (tout comme en RMN où le champ radiofréquence est polarisé perpendiculairement au champ statique). Dans le cas général, $f(\theta,\varphi)$ est donnée par la composante de B_1 sur l'axe x, y ou z correspondant aux transitions ω_x, ω_y ou ω_z (voir figure II.4) : $\sin\theta\cos\varphi, \sin\theta\sin\varphi$ *ou* $\cos\theta$, respectivement. On peut remarquer que β se substitue à l'angle de basculement en RMN (flip angle) ; il s'en différentie par B_1 (et non pas $B_1/2$) et par la fonction angulaire $f(\theta,\varphi)$. Finalement, un changement de phase de l'émission pour un angle de $\frac{\pi}{2}$ se traduit par la matrice de rotation suivante :

$$R^{\pi/2}(\beta) = \begin{pmatrix} \cos\beta/2 & -\sin\beta/2 \\ \sin\beta/2 & \cos\beta/2 \end{pmatrix} \quad \text{(II - 24)}$$

A titre d'exemple, on peut calculer l'effet d'une impulsion radiofréquence sur la matrice densité (II - 20) (matrice densité à l'équilibre), et on obtient :

$$\sigma_+ = m_0 \begin{pmatrix} \sin^2\beta/2 & \frac{i}{2}\sin\beta \\ -\frac{i}{2}\sin\beta & \cos^2\beta/2 \end{pmatrix} \quad \text{(II - 25)}$$

Comme attendu, la somme des populations (éléments diagonaux) est toujours égale à m_0 alors qu'une cohérence (éléments hors diagonaux) apparaît et a pour intensité $m_0 \sin\beta$, ce qui est conforme à ce que l'on pouvait attendre. Ceci représente l'intensité de la transition, en principe à la fréquence d'émission (ω_Q pour un tenseur de symétrie axiale, ω_x, ω_y *ou* ω_z dans le cas général).

Pour bien se convaincre que les éléments hors diagonaux de la matrice densité représentent une cohérence, c'est-à-dire une observable, on peut calculer la valeur de la composante I_y du moment de spin au moyen de la relation générale (II - 18).

$$<I_y> = \mathrm{Tr}\,(\sigma I_y)$$

sachant que la matrice associée à I_y est de la forme $\frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$, on obtient bien :

$$<I_y> = \mathrm{Tr}\left[\frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \sin^2\beta/2 & \frac{i}{2}\sin\beta \\ -\frac{i}{2}\sin\beta & \cos^2\beta/2 \end{pmatrix}\right] = -\frac{1}{2}\sin\beta$$

Il reste à tenir compte de la réceptivité, égale à nouveau à $f(\theta,\varphi)$ (en vertu du principe de réciprocité), et à intégrer sur tous les microcristallites. Il vient pour l'amplitude du signal détecté :

$$S(\delta) = \frac{m_0}{2}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \sin\left[\gamma B_1 \delta . f(\theta,\varphi)\right] . f(\theta,\varphi) \times \sin\theta d\theta d\varphi \qquad \text{(II - 26)}$$

Bien que nous puissions constater une certaine parenté avec l'expérience de RMN, nous pouvons mettre en avant deux résultats fondamentaux obtenus au laboratoire (thèse de Benoît Cordier et thèse à venir de Maude Ferrari) qui montrent bien qu'il faut se garder de transposer les raisonnements qui prévalent en RMN.

b) <u>Application aux courbes de nutation</u>

Une courbe de nutation représente l'amplitude du signal en fonction de la longueur de l'impulsion. En RMN, mise à part l'atténuation due à la relaxation, les courbes de nutation sont de parfaites sinusoïdes. Le premier maximum correspond à ce que l'on appelle une impulsion à 90°, le premier zéro se situe à exactement deux fois la longueur de l'impulsion à 90° et on parle d'une impulsion à 180° (qui, en fait, inverse l'aimantation nucléaire). On continue avec les impulsions à 270°, 360°, etc …

La situation est moins claire en RQN. Avant les travaux théoriques du laboratoire [12,13], on trouvait des valeurs très contradictoires pour le premier maximum et le premier zéro, ainsi que pour tous les extrema et les zéros suivants. De plus, à notre connaissance, une seule courbe de nutation était publié [14] et montrait une atténuation inattendue qui n'était pas vraiment interprétée. En ce qui concerne cet aspect de la RQN, tout était donc à faire avec une finalité pratique importante (compte tenu de la faible sensitivité de cette spectroscopie), puisqu'il est impératif de se placer dans les meilleures conditions possibles de réceptivité (premier maximum). On peut aussi s'interroger sur la signification du premier zéro et sur ses propriétés qui sont certainement différentes de celle du premier zéro en RMN. En fait, dans le cas de la RMN et en se référant à l'équation (II - 26), le signal s'exprimerait simplement par:

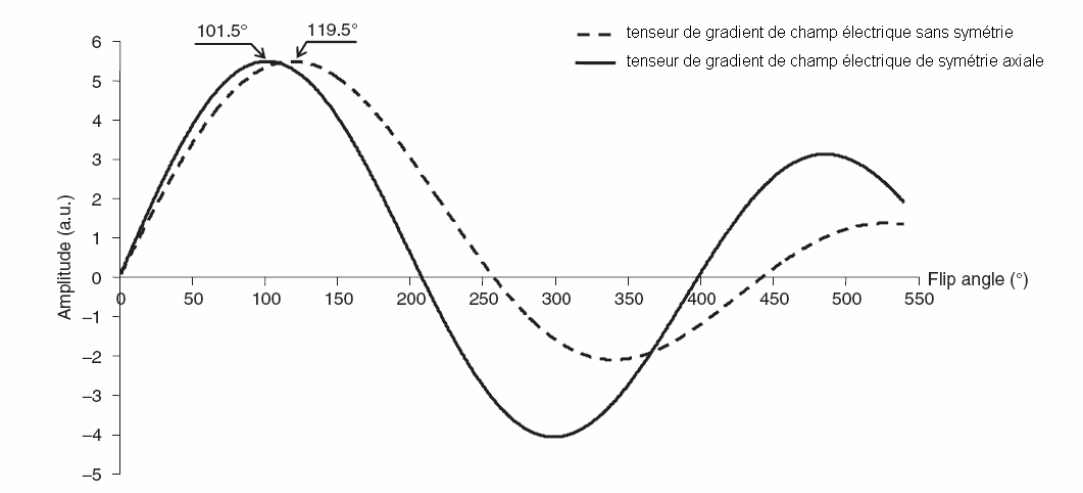
$$S(\delta) = \frac{m_0}{2} \sin(\gamma B_1 \, \delta)$$

(avec toutefois $(B_1)_{RMN} = (B_1)_{RQN} / 2$ voir plus haut).

La différence fondamentale de la RQN est l'orientation de B_1 dans chaque microcristallite qui dans (II - 26) se traduit par la fonction $f(\theta,\varphi)$ et l'intégrale sur les deux variables angulaires. Commençons par un tenseur de gradient de champ électrique de symétrie axiale pour lequel $f(\theta,\varphi)$ = sin θ. La courbe de nutation théorique (vérifiée expérimentalement à l'aide d'un

échantillon d'HMT) est représentée en trait plein sur la figure II.6 en fonction de ce que l'on appelle angle de basculement (« flip angle ») en RMN, c'est-à-dire $\alpha = \gamma B_1 \delta$. On constate une atténuation de la courbe (dû simplement au calcul de la moyenne) et que, contrairement à la RMN, le premier maximum intervient pour $\alpha = 101{,}5\ °$ et le premier zéro pour $\alpha = 210°$.

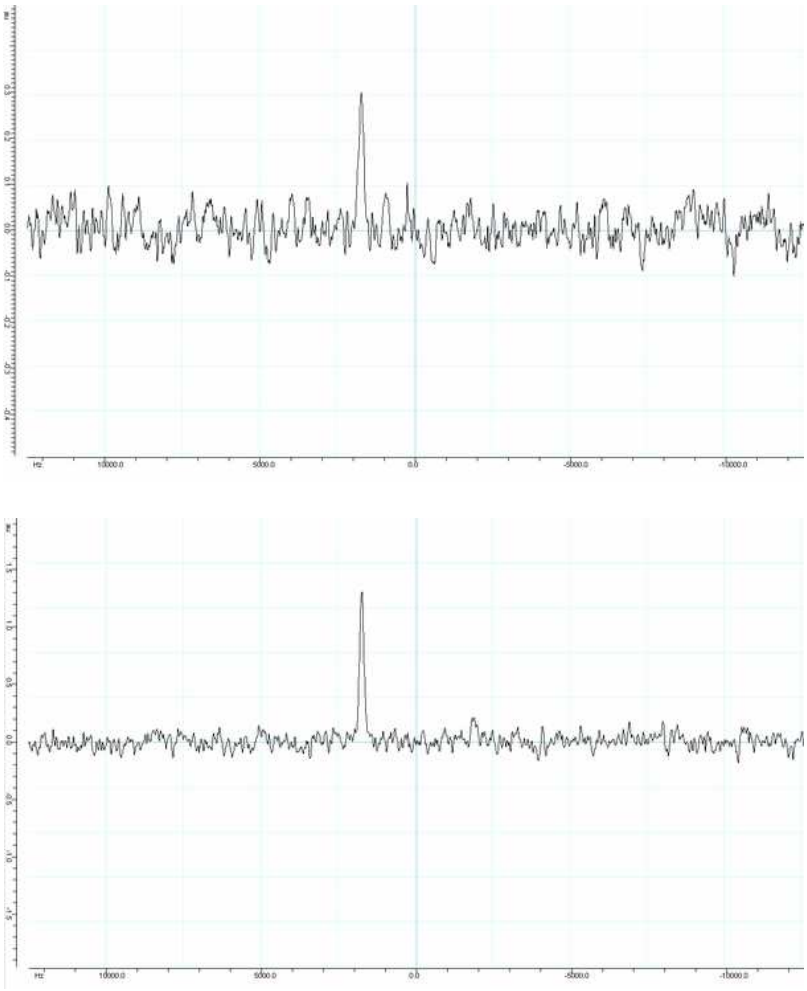
On peut faire le même calcul dans le cas d'un tenseur sans symétrie. On obtient pour les trois transitions la même courbe de nutation, représentée en pointillés sur la figure II.6 (vérifiée expérimentalement à plusieurs reprises et en particulier avec le nitrite de sodium). Cette courbe de nutation est indépendante de la valeur de l'interaction quadrupolaire (comme la courbe correspondant à $\eta = 0$) et de la valeur de $\eta \neq 0$. Les courbes de nutation sont donc universelles mais sont différentes dans le cas $\eta = 0$ et $\eta \neq 0$. Ce paradoxe peut s'expliquer par la dégénérescence du niveau d'énergie m = ± 1. Bien que, lorsque η tend vers zéro, les deux transitions ω_x et ω_y se regroupent, comme elles sont de phase différente (l'une est en absorption et l'autre en dispersion), on ne peut avoir l'addition simple des deux courbes (identiques) de nutation.



<u>Figure II..6</u> : Courbes de nutation obtenues pour un tenseur de gradient de champ électrique de symétrie axiale (trait plein) et pour un tenseur sans symétrie (pointillés).Le « flip angle » est égal à $\gamma B_1 \delta$ *(*δ *: durée de l'impulsion*

c) <u>Accumulation du signal RQN</u>

La faible sensitivité (intrinsèque) de la RQN implique évidemment une procédure d'accumulation. On peut rappeler que, pour le nitrite de sodium, seule la plus haute fréquence est observable en un passage (à l'aide de l'instrument construit en laboratoire) et que le rapport signal-sur-bruit croît d'un facteur $\sqrt{n}$ lorsque l'on a additionné de façon cohérente les résultats de n expériences (figure II.7).



<u>Figure II.7</u> : Illustration de l'amélioration du rapport signal-sur-bruit ; en haut, résultat d'une seule expérience (1 passage) ; en bas, résultat obtenu avec accumulation (4 passages) : le rapport signal-sur-bruit est doublé (échantillon de nitrite de sodium à une fréquence de 4.64 MHz)

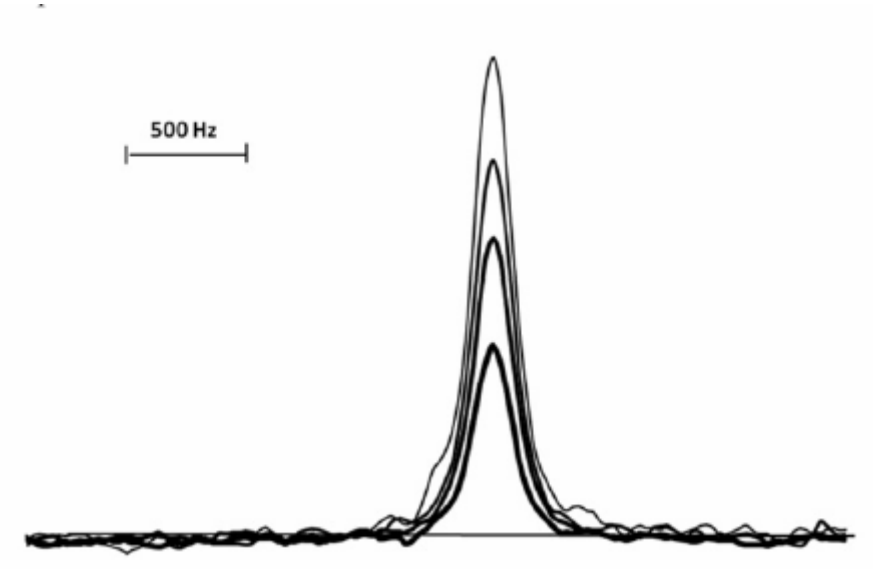
En se référant de nouveau à la RMN, on peut se souvenir de la révolution qui s'est produite à la suite des travaux de Ernst en 1965 [15] qui ont conduit à la RMN par Transformée de Fourier (que l'on aurait du plutôt appeler RMN impulsionnelle puisque la transformée de Fourier n'intervient que pour passer du domaine des temps au domaines des fréquences, c'est-à-dire au spectre habituel). La méthode consiste à additionner n fids (fid : free induction decay) en un temps qui est très court (domaine des temps) par rapport à celui que nécessiterait l'accumulation de n spectres (domaine des fréquences). Cependant, en ce qui concerne la RMN, la rapidité de l'acquisition des signaux peut compromettre le bénéfice de la procédure d'accumulation si les temps de relaxation T_1 (relaxation longitudinale) sont grands (vis-à-vis du temps de répétition de l'expérience). Il faut en effet, si on opère avec des impulsions à 90° (conduisant au signal maximum), attendre 5 T_1 avant l'expérience suivante. Ernst a montré (très tôt) [15] qu'il existe un angle de basculement optimal (< 90°) pour ce qui est du rapport signal-sur-bruit. Cet angle dépend bien entendu de la valeur de T_1 et du temps qui s'écoule entre deux impulsions consécutives.

Nous avons, dans un travail récent [16] (thèse de Maude Ferrari), cherché à savoir s'il en était de même en RQN sachant que les différences fondamentales avec la RMN sont liées à i) l'absence d'une direction privilégiée unique, ii) à la nécessité de considérer une moyenne de poudre. L'article auquel on se réfère est très complet. Nous présentons ici que l'aspect relatif à l'accumulation des signaux. On postule qu'au bout d'un certain nombre de passages (qui dépendra évidemment de la valeur de T_1), un état stationnaire est atteint et on calcule l'amplitude du signal au moyen de la méthode faisant appel à la matrice-densité (équations II - 25 et II - 26).

Dans la pratique, nous choisirons une valeur de $\alpha = \gamma B_1 \delta$ proche de celle conduisant au premier maximum et nous avons cherché la valeur optimale du temps T qui sépare deux impulsions consécutives (appelé temps de recyclage). Nous avons obtenu le résultat suivant :

$$S_{st} \propto (1-e^{-T/T_1}) \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\sin(\alpha f(\theta,\varphi)).f(\theta,\varphi)}{1-\cos(\alpha f(\theta,\varphi))\, e^{-T/T_1}} \times \sin\theta d\theta d\varphi \quad \text{(II - 27)}$$

On obtient à nouveau des résultats différents pour le cas $\eta = 0$ et $\eta \neq 0$ (le résultat étant le même pour les trois transitions ω_x, ω_y et ω_z. A notre grande surprise, il n'y a pas d'optimum pour le temps T ; S_{st} continue à augmenter quand T diminue. La seule limitation est donc le temps d'acquisition du fid. Ceci a été vérifié expérimentalement et est représenté sur la figure II.8).



<u>Figure II.8</u> : Spectres d'un échantillon de nitrite de sodium à une fréquence de 4.64 MHz obtenus pour différentes valeurs du rapport $\frac{T}{T_1}$ *(de haut en bas : 1.3, 2, 3 et 5) et pour un temps total d'expérience constant.*

T/T1	ns (nombre de passages)	T(ms)
1.3	224	90
2	157	140
3	105	210
5	63	350

C) Un spectromètre RQN par impulsions

1) Les différents éléments constituant le spectromètre RQN

Le spectromètre de Résonance Quadrupolaire Nucléaire [17] comme nous le montre le schéma de principe de la figure II.9 est un appareillage que l'on peut assimiler à une console RMN simplifiée. Notre prototype a été construit à partir d'éléments et composants fiables, totalement maîtrisés et contrôlés par les logiciels décrits au chapitre III.

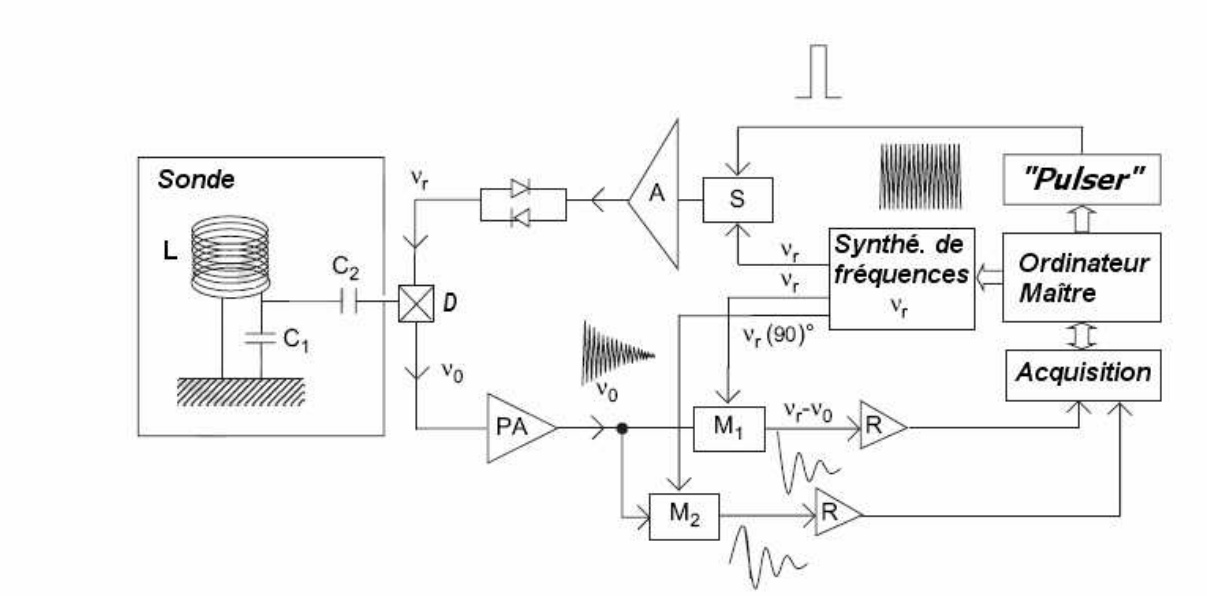


Figure II.9 : Schéma de principe d'un spectromètre de Résonance Quadrupolaire Nucléaire

L'unité nommée « Pulser » génère tous les signaux requis par l'expérience de Résonance Quadrupolaire Nucléaire. Le synthétiseur de fréquences est basé sur la technologie DDS (Direct Digital Synthesis) et fournit grâce à ses deux canaux indépendants, des sinusoïdes déphasées de 90 °. S est un « switch » qui produit une impulsion radiofréquence dirigée ensuite vers l'amplificateur de puissance noté A. Le circuit de diodes tête-bêche et le circuit D

isolent respectivement l'émission et la réception au cours de l'expérience (les diodes isolent l'émission lors de la réception et D fait l'inverse). PA est un préamplificateur, M1 et M2 sont des « mixers » qui convertissent le signal RQN haute fréquence en deux signaux de basse fréquence (détection en quadrature). Les circuits R sont des circuits de réception basse-fréquence qui sont constitués de filtres passe-bas analogiques et d'amplificateurs. A la sortie de ces circuits, le signal est envoyé vers l'entrée du module d'acquisition puis affiché en temps réel sur l'écran de l'ordinateur-maître.

Nous allons maintenant procéder à la description physique des différents modules de la figure II.9, l'aspect logiciel étant couvert essentiellement par le chapitre 3.

a) Le synthétiseur de fréquences

Ce module est basé sur la technique de la Synthèse Numérique Directe ou DDS (Direct Digital Synthesis). De par sa nature (numérique), un synthétiseur DDS est très performant pour modifier rapidement la fréquence, la phase et l'amplitude de son signal de sortie. La DDS est une méthode permettant la création numérique de signaux sinusoïdaux à partir d'une horloge qui sert de référence au synthétiseur et qui est utilisée dans l'architecture de la DDS pour calculer les mots numériques à placer dans les blocs de données afin de générer le signal désiré. Dans notre cas, le mot numérique a une taille de 32 bits.

Dans sa représentation la plus simple (figure II.10), un générateur DDS comporte une horloge de référence, un compteur d'adresses, une mémoire de type PROM (Programmable Read Only Memory) et un convertisseur numérique analogique. L'algorithme de conversion de la figure II.10 fait nécessairement appel à un microprocesseur. C'est un accroissement de la rapidité des différents circuits, qui a permis, il y a quelques années, l'apparition de ces

nouvelles techniques de synthèse de fréquence. Actuellement, les fréquences maximales que l'on peut atteindre sont de l'ordre d'une centaine de MHz (360 MHz dans notre cas).

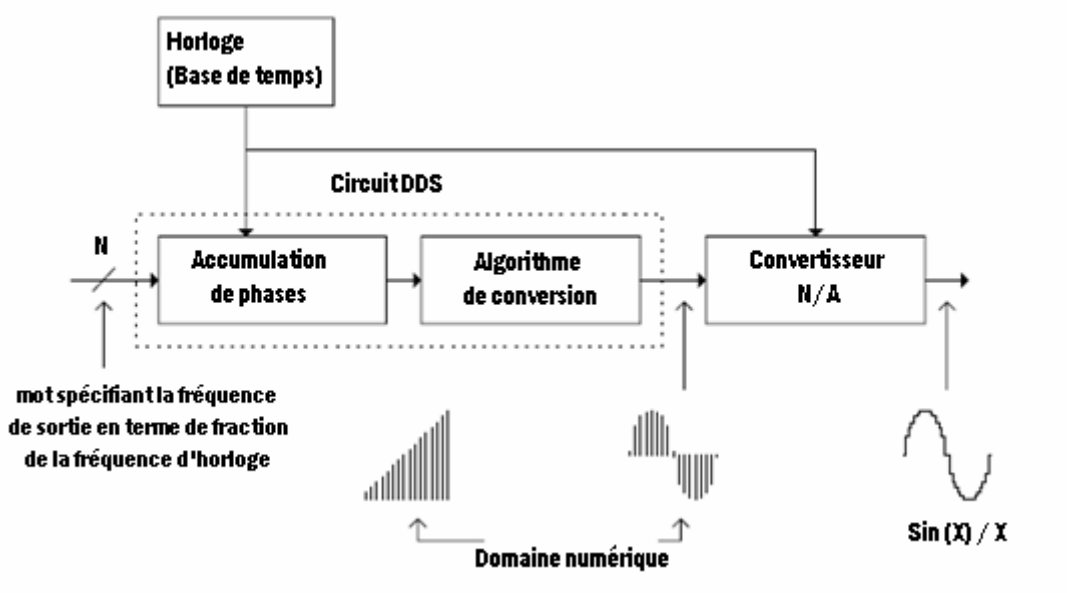
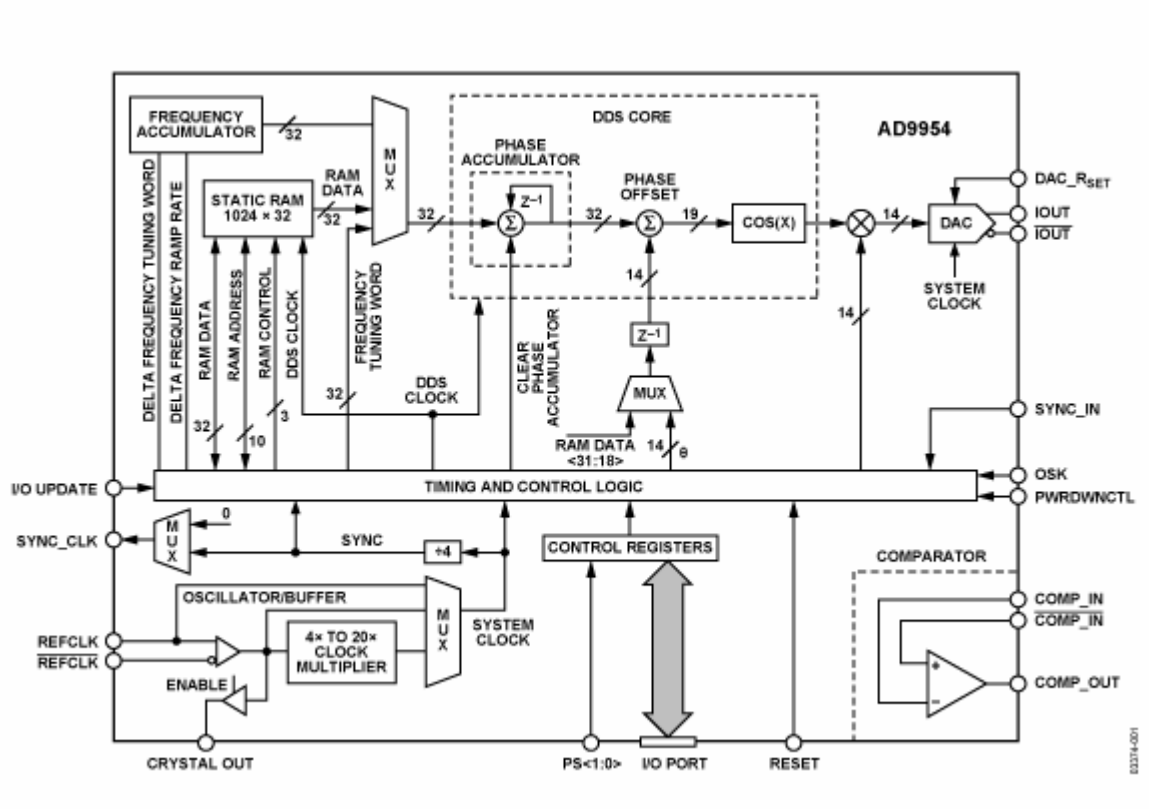


Figure II.10 : Schéma de principe d'un synthétiseur de fréquence basé sur la technique DDS

Dans notre cas, nous utilisons une carte d'évaluation de type AD 9954 (figure II.11) (Analog Devices, Norwood, USA) comprenant deux synthétiseurs DDS indépendants ; nous permettant ainsi de disposer de deux canaux indépendants mais déphasés de 90 ° (nécessaires à la détection en quadrature). Les spécifications de ce composant sont les suivantes :

- Horloge interne de 400 MSPS
- Phases et amplitude programmables
- Gamme de fréquence : 1 kHz -- 400 MHz (résolution 0.1 Hz)
- Résolution pour la programmation des phases : 0.02 °
- Mot numérique de 32 bits pour la programmation de la fréquence
- Mot numérique de 14 bits pour la programmation de la phase
- Excellentes performances dynamiques
- Quatre profils de programmation indépendants (dans notre cas : 0°, 90°, 180° et 270 °)
- Alimentation : 1.8 V



<u>Figure II.11</u> : Diagramme des constituants du composant électronique AD 9954

Les avantages de l'utilisation d'un tel synthétiseur sont nombreux : tout d'abord, toute la génération est entièrement numérique et donc peut être programmée et contrôlée par un ordinateur distant (la modification des différents paramètres étant quasi instantanée (moins de 2 secondes)). Ensuite, l'architecture numérique de la DDS élimine les erreurs de réglages et les approximations manuelles et assure une conservation de la phase. Finalement, cette technique permet facilement de travailler en quadrature car les deux voies sont parfaitement identiques.

L'utilisation d'un oscillateur à quartz est nécessaire pour le bon fonctionnement d'un tel dispositif ; l'horloge de référence doit être la plus précise possible de façon à obtenir des signaux parfaits. Nous avons utilisé un oscillateur de type TCXO (Temperature Compensated Quartz Oscillator) compensé en température. (Rakon CFPT 900 Series, Rakon, Auckland, New Zealand).

La méthode de compensation d'un TCXO peut être analogique ou numérique. Dans les deux cas, on utilise une diode à capacité variable pour corriger la fréquence de l'oscillateur en fonction de la température. Dans notre cas, le traitement est numérique (DTCXO), on utilise un modèle numérique de compensation et un convertisseur numérique/analogique pour commander la capacité variable; la compensation numérique permet une meilleure correction et l'utilisation dans une gamme de températures plus étendue.
Nous verrons comment sont générées les différentes fréquences dans le chapitre suivant.

b) Le module « Pulser »

Ce module est constitué d'un ordinateur PC dédié dans lequel se trouve une carte programmable par le bus ISA. Précédemment conçue et construite au laboratoire par Alain Retournard (Ingénieur de Recherches) pour une unité de RMN, cette carte régit l'expérience RQN et génère tous les signaux correspondant à une séquence d'impulsions donnée. Lors d'expériences de RQN ou de RMN, la durée des impulsions est souvent de l'ordre de quelques microsecondes, le dispositif générant ces intervalles de temps doit donc posséder une précision adéquate.

La carte possède un oscillateur quartz de 10 MHz qui sert d'horloge interne et qui permet de créer des signaux d'une durée allant de 0,1 µs à 7 min. Cette carte est composée de fifos (FIFO : First In First Out) ayant une taille mémoire maximale de 4 Ko. Ces fifos sont programmables grâce à des circuits logiques CPLD (Complex Programmable Logic Device) de la compagnie Altera (Altera, San Jose, USA). Un circuit CPLD est un circuit intégré logique qui peut être reprogrammé après sa fabrication. Il existe de nombreuses variétés de composants logiques ; dans notre cas les composants Altera sont des circuits FPGA (Field Programmable Gate Array).

Ce dispositif permet donc de contrôler 16 lignes sachant que dans l'état actuel de notre dispositif expérimental, seulement 5 lignes sont nécessaires.

Les cinq sorties effectivement utilisées sont indiquées ci-après :

1) PLS : cette ligne fonctionnant en logique négative permet de créer les impulsions (généralement quelques microsecondes ou quelques dizaines de microsecondes) et délais (de quelques microsecondes à plusieurs secondes) intervenant dans la séquence RQN et active (impulsions) ou non (délais) l'émission radiofréquence. La limite inférieure de ces intervalles de temps est 0,1 µs à 420 s avec un pas de 0,1 µs.

2) BLK : ce signal est complémentaire de celui des impulsions avec cependant un délai supplémentaire de 1 µs avant et après l'impulsion. Il permet d'occulter la sortie de l'amplificateur de puissance (en dehors des impulsions radiofréquence) de manière à ne pas polluer le signal avec le bruit de fond (en sortie) de l'amplificateur (« blanking »).

3) TRIGG : le signal de déclenchement de l'acquisition des données : il est relié directement à la carte du module Acquisition du spectromètre RQN.

4) 0-90 et 5) 0-180 : Les deux canaux reliés au synthétiseur de fréquence DDS permettant le basculement automatique de la phase. On peut ainsi disposer, à l'émission, des quatre phases : 0, 90°, 180° et 270° que l'on note généralement x, y, -x, -y.

Nous expliquerons dans le chapitre suivant comment la séquence de Résonance Quadrupolaire Nucléaire est créée, puis transmise au module Pulser pour être ensuite décompilée et traitée. Comme cela a été dit plus haut, on aura généralement tout intérêt à limiter le temps d'attente entre une mesure et la suivante. Cela implique un rechargement rapide de la « fifo » et ce point sera explicité dans le chapitre 3.

c) L'unité radiofréquence

Développé entièrement au laboratoire (à nouveau par Alain Retournard), ce module est représenté sur le diagramme de la figure II.12.

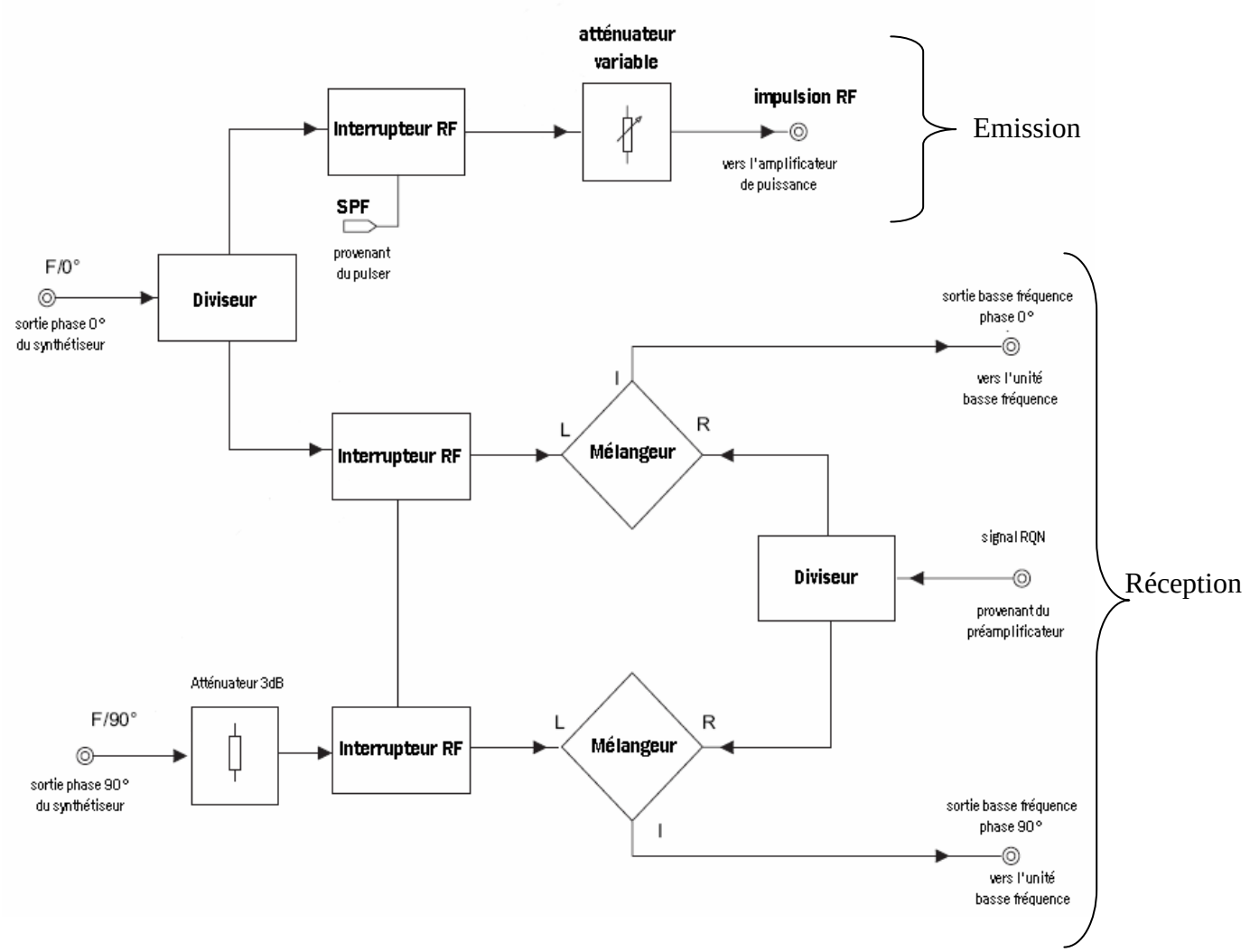


Figure II.12 : Diagramme des constituants de l'unité radiofréquence

SPF est un créneau généré par le module « Pulser » qui module l'émission radiofréquence (en provenance du synthétiseur) de manière à créer une impulsion radiofréquence. Celle-ci est appliquée à l'entrée d'un amplificateur de puissance. A noter que, pour l'émission, une seule des deux sorties du synthétiseur de fréquence est utilisée. Rappelons que sa phase peut être

programmée à volonté (entre 0, 90°, 180°, 270°) et qu'elle sera ramenée à 0 immédiatement après la fin de l'impulsion radiofréquence. Nous avons utilisé un amplificateur de puissance TOMCO BT 00250 (TOMCO, Norwood, Australia) (figure II.13). Il peut délivrer une puissance maximale de 300 W en sortie et sa gamme de fréquence s'étend de 1 à 30 MHz.



Figure II.13 : Photographie de la façade de l'amplificateur de puissance TOMCO BT 00250

Le signal sortant de l'amplificateur de puissance TOMCO est amené vers la sonde via les circuits d'aiguillage décrits ultérieurement.

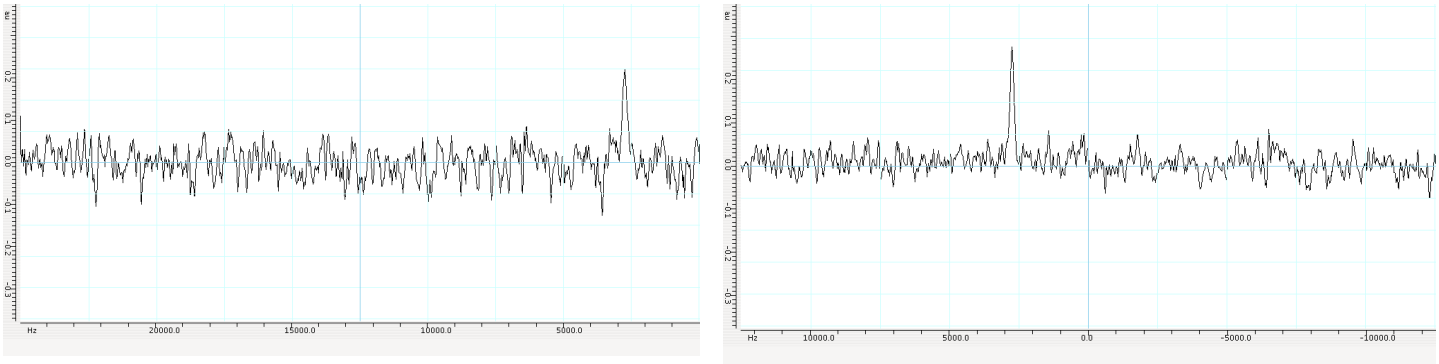
La détection du signal RQN est déclenchée par le signal « TRIGG » émis par le « pulser ». Le signal RQN (à une fréquence allant de quelques centaines de kHz à quelques MHz pour la RQN de l'azote – 14) doit être démodulé par rapport à la fréquence d'émission (rappelons que cette dernière est aussi proche que possible de la fréquence de résonance (fréquence RQN)). La tendance actuelle, chez certains constructeurs, est de mettre en œuvre une démodulation numérique, rendue possible de nos jours par des convertisseurs analogique - numérique pouvant échantillonner des signaux de plusieurs MHz. Nous sommes au fait de l'existence de telles méthodes qui peuvent parfaitement s'appliquer en l'absence de signaux parasites (sondes parfaitement blindées, environnement électromagnétique peu pollué). Ce ne sera pas forcément le cas de la RQN susceptible d'être utilisée sur le terrain. Les parasites risquent alors de complètement saturer l'entrée du convertisseur analogique. Aussi nous avons opté pour une démodulation analogique classique. Pour la détection en quadrature, deux canaux

identiques (mise à part la phase signal de référence qui diffère de 90° d'un canal à l'autre) sont nécessaires.

C'est la raison de l'atténuateur 3dB qui compense l'atténuation due au diviseur dans le canal noté F/0°. Après démodulation au moyen des mélangeurs, on obtient deux signaux basse fréquence, (l'un en cosinus, l'autre en sinus) qui reflètent les caractéristiques du signal RQN à haute fréquence. Ce cosinus et ce sinus constituent respectivement la partie réelle et la partie imaginaire du signal complexe qui sera traité par Transformée de Fourier. Rappelons les avantages de la détection en quadrature :

- la transformée de Fourier étant sensible au signe de la fréquence, la porteuse (émission) peut être placée à une fréquence très proche (sinon identique) de celle de la résonance quadrupolaire nucléaire.

- l'existence des deux canaux (ce qui revient à additionner deux signaux indépendants) se traduit par une amélioration, d'un facteur $\sqrt{2}$, du rapport signal / bruit (figure II.14).



<u>Figure II.14</u> : Illustration de l'amélioration du rapport signal-sur-bruit grâce à la détection en quadrature : expérience réalisée avec un échantillon de nitrite de sodium à une fréquence de 4.64 MHz - 1 passage. A gauche, détection en « singlature » ; à droite, détection en quadrature.

L’excellence des résultats provient de la procédure de démodulation directe (sans recourir à une fréquence intermédiaire). Cela est rendu possible par les caractéristiques du synthétiseur de fréquence (DDS) qui comporte deux sorties, strictement de même fréquence et de même amplitude, et déphasées d’exactement 90°.

d) L’unité basse-fréquence

Comme nous le montre le schéma de la figure II.15, l’unité basse-fréquence, (construite et conçue par Denis Grandclaude (maître de conférences) et Alain Retournard), est essentiellement constituée d’un circuit de type gain programmable qui peut modifier l’amplitude du signal basse-fréquence, d’un filtre basse-fréquence qui fixe la fréquence de coupure du signal (généralement la fréquence de Nyquist, appelée encore fenêtre spectrale SW) et d’un autre circuit qui permet de compenser une composante continue (décalage de la ligne de base du fid, inévitable dans le cas d’une démodulation directe). Ces éléments sont doublés dans le cas de la détection en quadrature.

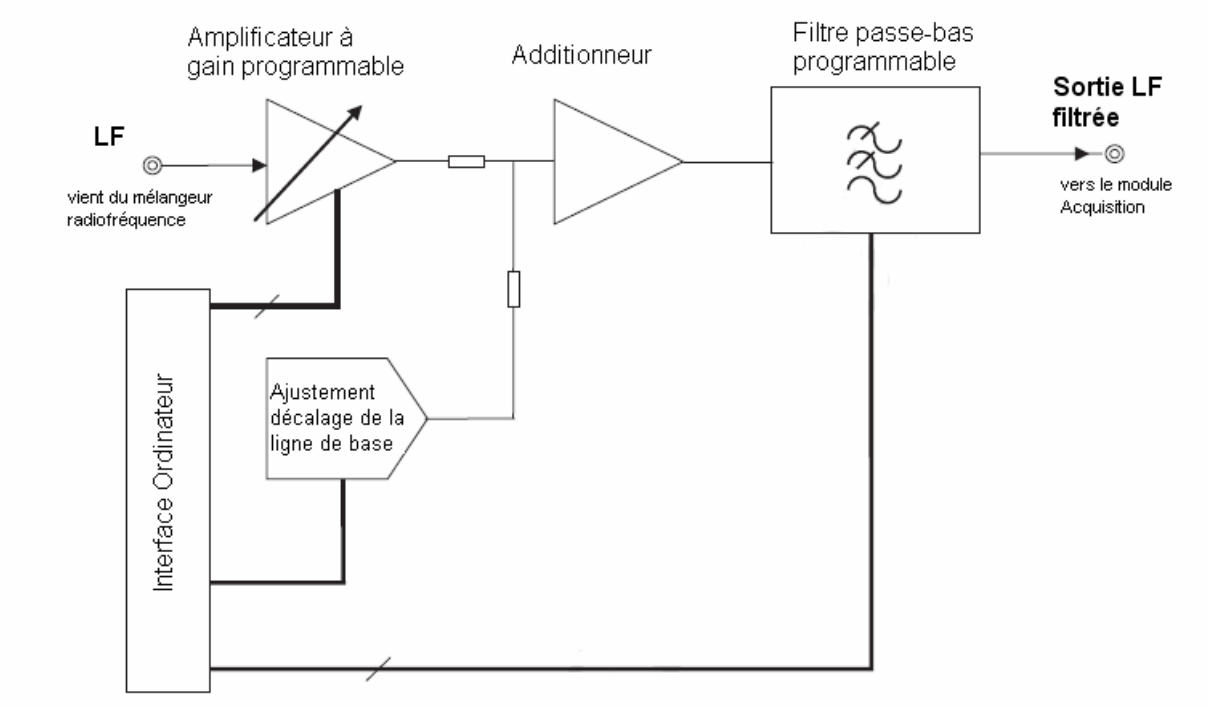
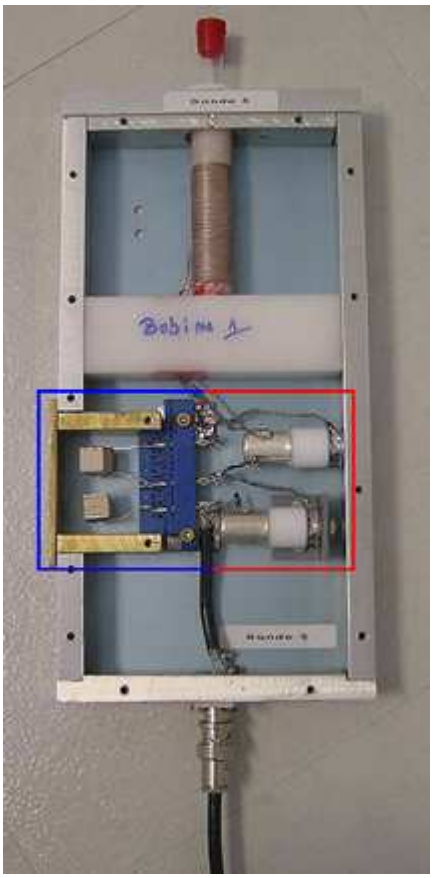


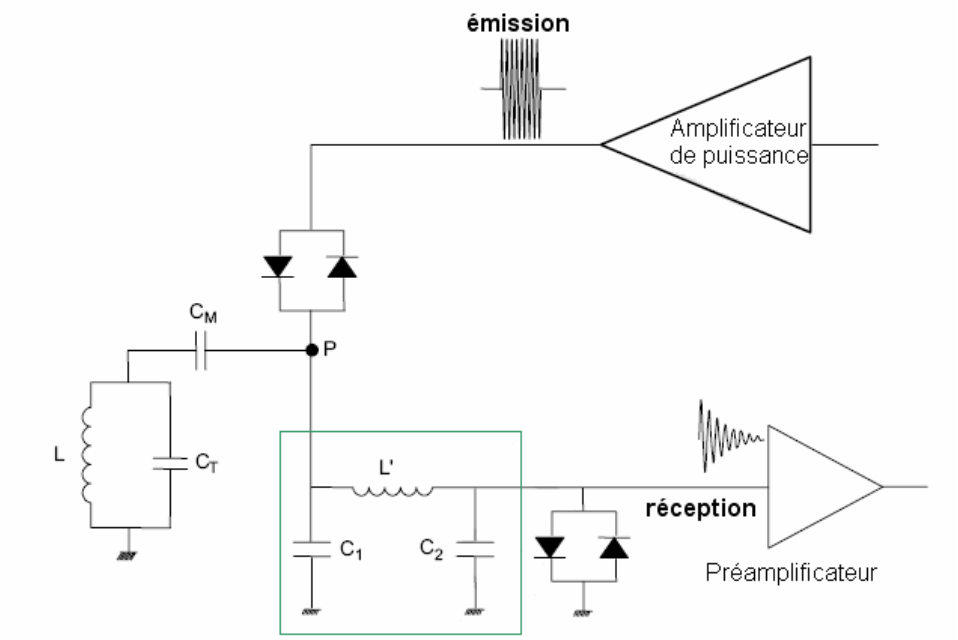
Figure II.15 : Diagramme d'un canal de l'unité basse-fréquence. Les trois paramètres (gain de l'amplificateur, correction de la ligne de base, fréquence de coupure) sont transmis au dispositif par l'ordinateur maître (voir chapitre 3).

Nous avons choisi de ne pas utiliser de filtrage de type numérique comme on peut en trouver sur de nombreux spectromètres ou consoles RMN. En effet, ces filtres ont l'avantage de pouvoir être intégrés dans des circuits numériques miniaturisés à l'extrême, tels des processeurs (DSP (Digital Signal Processors) en particulier) et de ne nécessiter quasiment aucun composant analogique, mais ils présentent l'inconvénient d'être placés après le convertisseur analogique – numérique. Là encore, un signal parasite intense peut saturer le convertisseur et de ce fait totalement occulter le signal RQN. Rappelons que l'utilité d'un filtre basse-fréquence est d'éliminer les signaux en dehors de la fenêtre spectrale (fixée par le pas d'échantillonnage, voir plus bas), notamment le bruit de fond qui, par repliement, altérerait la qualité du résultats RQN.

e) La sonde

Nous utilisons des sondes [18] (figure II.16) réalisées au laboratoire (dans un premier temps par Benoît Cordier et, surtout, depuis trois ans par Maude Ferrari) et répondant aux besoins des différentes expériences de Résonance Quadrupolaire Nucléaire qui ont pu être mises en œuvre. A titre d'exemple, la sonde représentée sur la figure II.16 peut fonctionner dans une gamme de fréquences allant de 700 kHz à 6 MHz. La bobine est un solénoïde de 60 tours. Un tiroir interchangeable contient les capacités d'accord (tuning, C_T) et d'adaptation en impédance (matching, C_M). Ces capacités conviennent pour une zone de fréquence plus ou moins étendue, l'accord et l'adaptation de l'impédance étant ajustés finement au moyen des capacités variables C'_M et C'_T. Les diodes tête-bêche conduisent au moment de l'émission. Celles qui sont à la sortie de l'amplificateur de puissance isolent celui-ci lors de la phase de réception ce qui permet au signal d'être dirigé exclusivement vers le préamplificateur. Le circuit (C_1, L', C_2) est accordé à la fréquence de travail. Les diodes ne conduisent pas (durant cette phase de réception), tout se passe comme si le point P était directement lié à l'entrée du préamplificateur. A l'inverse, lors de la phase d'émission, les diodes conduisent et le circuit se ramène aux seuls éléments C_1, L' qui constituent un circuit bouchon à la fréquence de travail. Ce circuit protège donc le préamplificateur et permet une jonction directe entre la sortie de l'amplificateur de puissance et la sonde. Notons que cette procédure évite l'implantation d'une ligne quart d'onde ($\lambda/4$) [19] qui jouerait le même rôle mais dont la longueur (à ces fréquences basses) serait assez rédhibitoire.





<u>Figure II.16</u> : Photographie et schéma de principe d'une sonde de Résonance Quadrupolaire Nucléaire.

Les deux capacités C_T et C_M sont dans un tiroir interchangeable (cadre bleu). C'_M et C'_T sont des capacités ajustables et sont solidaires de la sonde (cadre rouge). Le circuit C_1, L', C_2 est interchangeable (en fonction de la fréquence de travail). Il est situé dans l'unité contenant le préamplificateur (aussi près que possible de la sonde).

f) Le module acquisition

Ce module est un ordinateur PC dédié évoluant sous le système d'exploitation Linux Fedora et possédant une carte d'acquisition. Comme nous le montre la photographie de la figure II.17, cette carte qui se connecte au PC via un bus PCI, est une carte Adlink PCI 9812 (Adlink, USA). Ces caractéristiques principales sont les suivantes :

- Convertisseur Analogique Numérique de 12 bits
- Fréquence d'échantillonnage simultanée maximale : 20 MS/s (20 Mégasamples / s)
- Quatre canaux d'entrée indépendants
- FIFO permettant de stocker les données acquises
- Horloge de référence : oscillateur Quartz de 40 MHz
- Déclenchement analogique ou numérique
- Une entrée d'horloge réservée aux expériences non conventionnelles

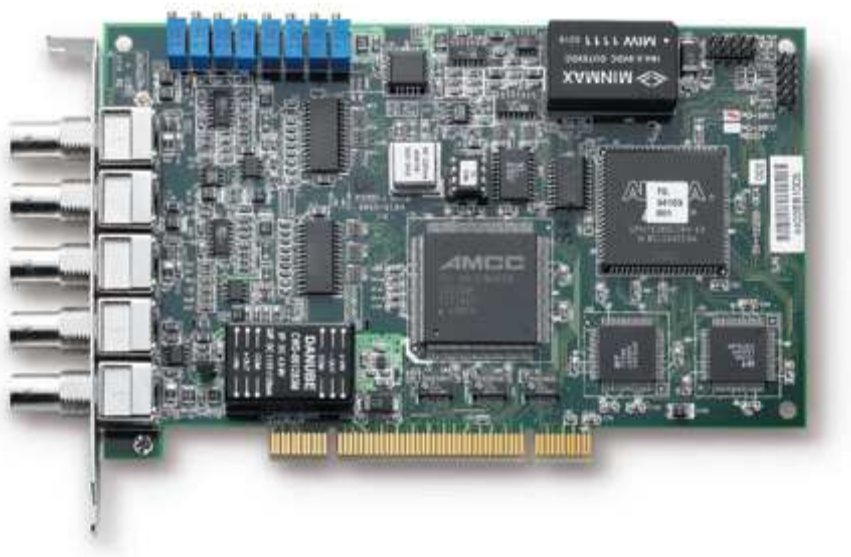


Figure II.17 : Photographie de la carte d'acquisition Adlink PCI 9812

De par son architecture (quatre canaux indépendants) et ses fonctionnalités (échantillonnage simultané) cette carte convient donc parfaitement pour des expériences de RQN avec détection en quadrature.

Nous verrons dans le chapitre suivant, comment cette carte est contrôlée par l'ordinateur maître et comment elle peut permettre l'affichage en temps réel des données spectroscopiques.

g) L'ordinateur-maître

Nous avons utilisé un ordinateur PC portable fonctionnant sous le système d'exploitation Linux Fedora (Red Hat, Raleigh, USA). Cet ordinateur est la clef du spectromètre RQN car il permet de gérer l'expérience grâce au logiciel développé pendant cette thèse. En effet, l'utilisateur peut, par le biais du programme, modifier la fréquence du synthétiseur de fréquence DDS avant le démarrage de l'expérience, régler les valeurs du gain programmable, du filtre basse-fréquence et de la fréquence de coupure du tiroir basse-fréquence, fixer les paramètres de l'acquisition, créer et démarrer la séquence d'impulsions envoyée à l'unité « Pulser » , lancer le démarrage de l'expérience, visualiser en temps réel les données acquises et traiter ces données (traitement classique par transformée de Fourier et traitement spécial développé au cours de cette thèse).

Dans le troisième chapitre, nous verrons comment ce logiciel présent dans l'ordinateur maître interagit avec les différents programmes des modules présentés plus haut.

2) Vue d'ensemble du spectromètre RQN

Nous venons de répertorier les différents éléments composant le spectromètre de Résonance Quadrupolaire nucléaire construit au laboratoire. La photographie de la figure II.18 permet de réaliser la place occupée par chaque module et nous donnent donc une bonne idée des dimensions de la console de ce spectromètre de Résonance Quadrupolaire Nucléaire. Un effort de miniaturisation supplémentaire devrait être entrepris dans les prochains mois (Denis Grandclaude, Alain Retournard) permettant d'utiliser sans difficultés cet instrument sur différents sites.

Sur cette photographie, nous avons indiqué les différents éléments constituant ce dispositif :

1) L'ordinateur maître qui gère l'expérience et récupère les données acquises.
2) La sonde.
3) La partie Acquisition.
4) Le synthétiseur de fréquences DDS (situé dans l'unité basse-fréquence pour plus de commodités).
5) L'unité basse-fréquence.
6) L'unité radiofréquence.
7) L'amplificateur de puissance.
8) Le module « Pulser ».

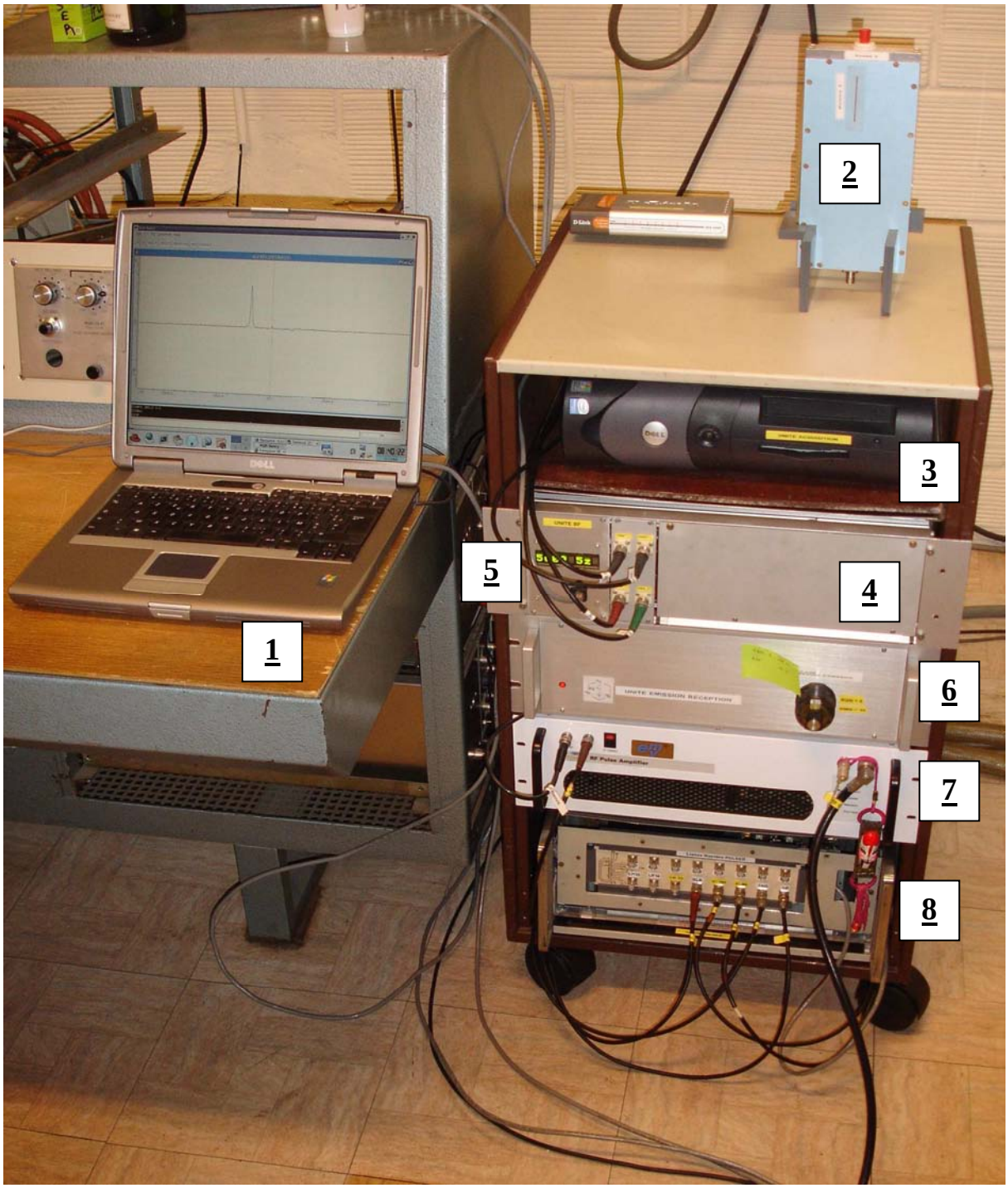


Figure II.18 : Photographie du spectromètre de Résonance Quadrupolaire Nucléaire

Bibliographie du chapitre 2

[1]: Dehmelt, H.; Krueger, H.
Kernquadrupolfrequenzen in festem Dichloraethylen
Naturwissenschaften (1950) 37, 111.

[2]: Dehmelt, H.; Krueger, H.
Quadrupole resonance frequencies of chlorine and bromine nuclei in crystalline dichloroethylene and methyl bromide.
Zeitschrift fuer Physik (1951), 129, 401-15.

[3]: Vega, S.
Theory of T1 relaxation measurements in pure nuclear quadrupole resonance for spins *I=1*.
Journal of Chemical Physics (1974), 61, 1093-100.

[4]: Pratt, J.C.; Watton, A.
Zero-field pulsed response and dipolar couplings in system of spin *I=1* nuclei.
J. Chem. Soc. Faraday Trans. (1987), 83, 2261–2269.

[5]: Harbison, G.S; Slokenbergs, A.; Barbara, T.M.
Two-Dimensional Zero-field Nutation Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy
Journal of Chemical Physics (1989), 90, 5292.

[6]: Krishnan, M.S.; Temme, F.P.; Santuary, B.C.
Theory of pulses in nuclear quadrupole resonance spectroscopy.
Molecular Physics (1993), 78, 1385.

[7]: Youlin, Xia; Chaohui, Ye.
NQR spectroscopy of powder sample with spin I=1 and 3/2.
Progress in Natural Science (1996), 6, 284-292.

[8]: Lee, Y. K.
Spin-1 nuclear quadrupole resonance theory with comparisons to nuclear magnetic resonance.
Concepts in Magnetic Resonance(2002), 14, 155-171.

[9]: Bloom, M.; Burnell, E. E.; De Lange, C. A.
Density matrix methods in NMR.
NMR of Ordered Liquids (2003), 27-44.

[10]: Canet, D.; Canet-Soulas, E.; Boubel, J.C.
La RMN : Concepts, méthodes et applications.
Dunod, Paris (2002).

[11]: Smith, J. A. S.
Nuclear quadrupole resonance spectroscopy. 3. Pulse methods; chemical applications.
Journal of Chemical Education (1971), 48, A147-A148, A159-A170.

[12]: Cordier, B.; Grandclaude, D.; Retournard, A.; Merlat, L.; Canet, D.
^{14}N pulsed nuclear quadrupole resonance. 1. Nutation experiments in the case of an axially symmetric electric field gradient tensor.
Molecular Physics (2005), 103, 2593-2598.

[13]: Canet, D.; Merlat, L.; Cordier, B.; Grandclaude, D.; Retournard, A.; Ferrari, M.
^{14}N pulsed nuclear quadrupole resonance. 2. Effect of a single radio-frequency pulse in the general case.
Molecular Physics (2006), 104, 1391-1399.

[14]: Suits, B. H.; Garroway, A. N.; Miller, J. B.; Sauer, K. L.
^{14}N magnetic resonance for materials detection in the field.
Solid State Nuclear Magnetic Resonance (2003), 24, 123-136.

[15]: Ernst, R. R.
Sensitivity enhancement in magnetic resonance.
Advances in Magnetic Resonance (1966), 2, 1-135.

[16]: Ferrari, M.; Hiblot, N.; Retournard, A.; Canet, D.
^{14}N pulsed nuclear quadrupole resonance. 3. Effect of a pulse train. Optimal conditions for data averaging.
Molecular Physics (2007), 105, 3005-3012.

[17] : Hiblot, N.; Cordier, B.; Ferrari, M.; Retournard, A.; Grandclaude, D.; Bedet, J.; Leclerc, S.; Canet D.
A fully homemade ^{14}N quadrupole resonance spectrometer.
Comptes Rendus Chimie (2007), sous presse.

[18]: Brondeau, J.; Diter, B.; Canet, D.
Flexible Fourier multinuclear magnetic resonance spectrometer.
Review of Scientific Instruments (1981), 52, 542-7.

[19]: Mispelter J., Lupu M., Briguet A.
NMR Probeheads for Biophysical And Biomedical Experiments: Theoretical Principles And Practical Guidelines.
Imperial College Press (2006).

CHAPITRE 3

Un logiciel complet et évolutif pour la gestion d'un spectromètre RQN et pour le traitement des données expérimentales.

Comme nous l'avons vu précédemment, il n'existe pas, à l'heure actuelle, de solution RQN commerciale ; notre spectromètre présenté dans le chapitre précédent possède des éléments fiables et robustes permettant de réaliser des expériences originales. Pour que ce dispositif soit opérationnel, il était cependant impératif de disposer d'un logiciel de gestion optimal et modifiable à volonté. A notre connaissance, aucune description d'un tel logiciel n'existe dans la littérature. On n'y trouve que des logiciels de traitement de données [1-13] ou des logiciels de simulations [14-23]. Nous avons donc décidé de développer « ex nihilo » un logiciel de type Interface Homme Machine (IHM) permettant d'interagir avec les différents modules composant le spectromètre RQN. Ce programme, très abouti mais néanmoins accessible, est parfaitement fonctionnel et permet à l'utilisateur un choix des plus vastes quant aux expériences réalisables. Dans ce chapitre, nous allons donc présenter ce logiciel de gestion et de traitement des données RQN. Premièrement, nous rappellerons quelques notions informatiques nécessaires à la compréhension globale du travail. Ensuite, nous présenterons un schéma résumant les différentes connexions établies entre les modules du spectromètre. Enfin, nous détaillerons chacune de ces connexions en spécifiant à chaque fois, les différentes options et possibilités qu'offrent un tel logiciel.

A) Présentation générale des protocoles de communication entre les différents éléments du spectromètre

L'ordinateur-maître doit pouvoir communiquer avec tous les éléments constituant le spectromètre soit pour gérer leur fonctionnement, soit pour recueillir les données qu'ils produisent sous forme numérique. Nous décrivons ci-après les différentes procédures auxquelles nous avons eu recours en fonction de la nature des éléments considérés. Ces procédures font appel (par tous les éléments de notre spectromètre) au réseau informatique et

cette façon de procéder n'a pu être mise en œuvre que grâce aux développements actuels de l'informatique.

1) Les « packet drivers »

Les pilotes ou « drivers » sont des logiciels informatiques, souvent accompagnés de fichiers de configuration, qui permettent à un système d'exploitation d'interagir avec un périphérique donné. En général, (mais ce ne pas toujours le cas – voir plus bas) chaque périphérique possède son propre pilote.

Les pilotes de cartes réseaux, aussi appelés pilotes MAC (Media Access Control), permettent au système d'exploitation d'utiliser la carte réseau aussi appelée NIC (Network Interface Card). Il y a encore quinze ans, les constructeurs donnaient des logiciels pilotes pour chaque protocole. Depuis, des normes de pilotes ont été définies afin de fournir une interface commune aux cartes et aux protocoles. Trois normes sont maintenant utilisées :

- les pilotes par paquets (« packet drivers »)
- les pilotes ODI (Open Data-link Interface)
- les pilotes NDIS (Network Driver Interface Specification)

Chaque constructeur fournit normalement les pilotes compatibles NDIS et ODI. Les « packet drivers » ne sont généralement pas fournis.

Les pilotes par paquets ont été développés par FTP Software Inc, Clarkson University, BYU et Crynwr Software. Ils sont très commodes à utiliser car ils fournissent une interface simple et programmable pour le protocole TCP/IP (TCP : Transmission Control Protocol ; IP : Internet Protocol). Cette interface permet à de multiples applications réseaux de communiquer avec un ordinateur fonctionnant sous MS-DOS : les « packet drivers » peuvent,

par exemple, être programmés de façon à ce qu'ils ne reçoivent qu'un seul type de paquet : nous verrons l'utilité d'un tel dispositif lors de la description du logiciel de gestion du spectromètre RQN, un des éléments (le générateur d'impulsions ou « pulser ») ayant été conçu à une époque où le système d'exploitation courant était MS-DOS.

2) Les sockets de Berkeley

La programmation d'applications faisant appel aux fonctionnalités présentes dans les systèmes d'exploitations récents (pour nous, il s'agira de LINUX) et destinées spécifiquement à agir sur un périphérique nécessite une interface de programmation appropriée nommée API (Application Programming Interface).

a) Présentation des sockets de Berkeley

Dans le monde UNIX, les sockets de Berkeley ou BSD (Berkeley Software Distribution), constituent l'une des meilleures interfaces entre les programmes d'applications et les couches de transport des différents systèmes d'exploitation (figure III.1), par exemple TCP (Transmission Control Protocol) ou UDP (User Datagram Protocol) (néanmoins, les sockets peuvent utiliser d'autres protocoles comme AppleTalk, etc...).

Pour prouver l'omniprésence des sockets dans les développements actuels, il n'est pas sans intérêt d'ajouter que toutes les applications internet majeures (named, dhcpd, sendmail, ftpd, serveurs httpd,...) les utilisent.

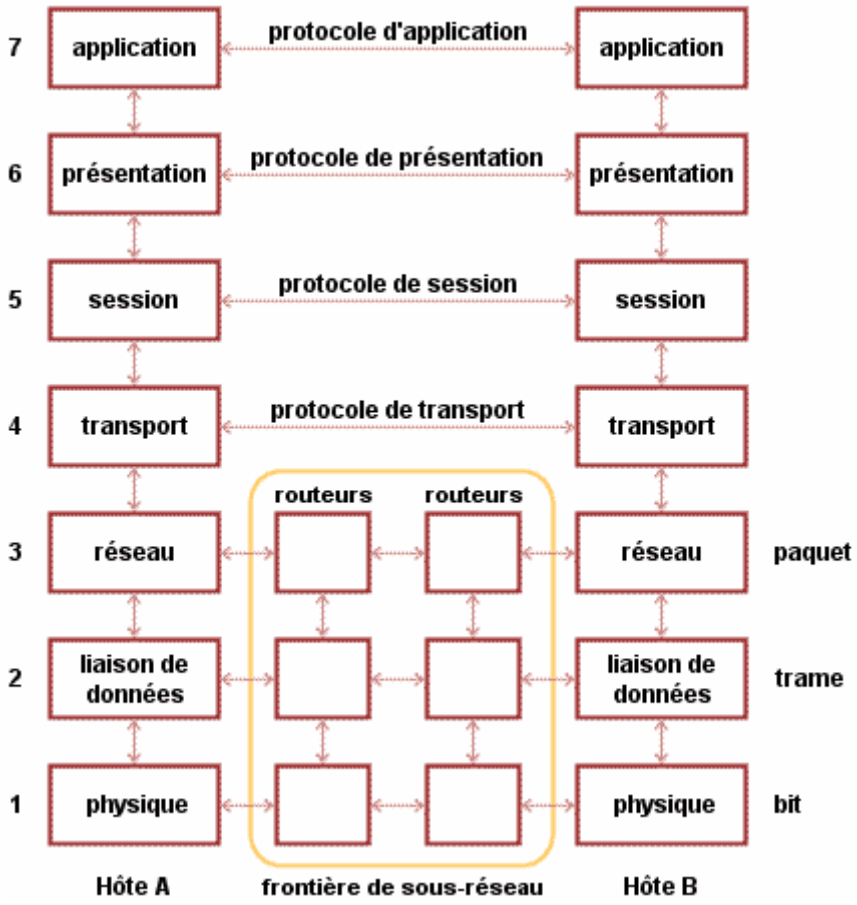


Figure III.1 : schéma représentant les sept couches du modèle OSI (Open System Interconnection) entre deux éléments notés « Hôte A » et « Hôte B ». Les « routeurs » peuvent être de nature informatique ou physique.

b) Le protocole client-serveur entre deux sockets

Avant de décrire les nombreuses étapes du protocole client – serveur, il est important de considérer les points suivants :

1. Dans une connexion du type client-serveur les relations ne sont pas symétriques. Démarrer une telle relation suppose qu'un rôle bien déterminé a été attribué au

programme. Il doit en particulier définir la partie serveur d'une part et la partie client d'autre part.

2. Une connexion réseau entre deux hôtes est exclusive.
3. Une connexion est définie par un quintuplet, nécessaire au moment de sa création. Pour établir une connexion il faut donc connaître :

   i) le protocole : c'est le protocole de la couche de transport utilisé pour la connexion (Dans la plupart des cas, il s'agit de TCP).

   ii) l'adresse IP (Internet Protocol) locale : c'est l'adresse de la machine qui émet (serveur).

   iii) le port local : c'est le numéro de port associé au processus. Il est parfois imposé mais il est souvent déterminé par le développeur lors de la programmation.

   iv) l'adresse IP distante : c'est l'adresse de la machine qui se connecte (client).

   v) le port distant : c'est le numéro du port associé au service (serveur) à atteindre.

   L'ensemble constituant ces cinq éléments est unique : si l'un d'eux est modifié, la connexion ne pourra pas se faire.

La figure III.2 montre les différentes commandes utilisées pour la génération d'un protocole de connexion de type client – serveur. L'ordre de ces commandes, établi sur cette figure, est primordial. On distingue ici le rôle du client (gauche) et celui du serveur (droite). Cette distinction se rapporte à l'établissement de la communication : un client initie l'établissement d'une communication (mode actif) tandis qu'un serveur reste dans un premier temps inactif (mode passif) en attente de communications entrantes.

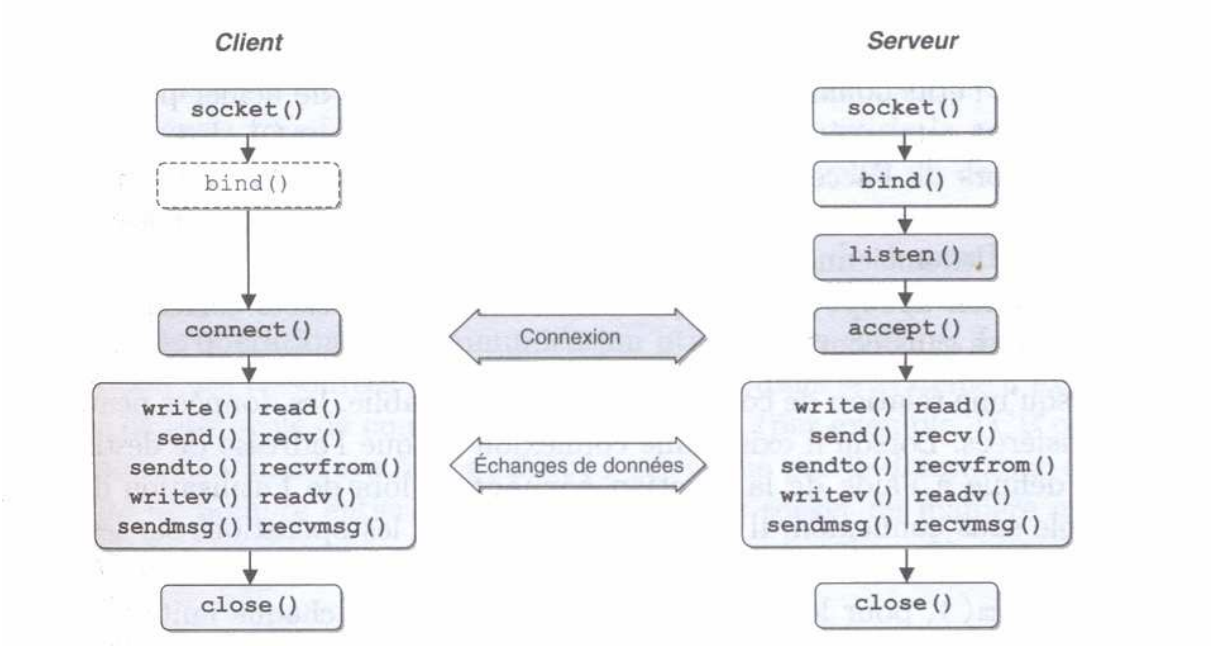


Figure III.2 : Appels systèmes de l'interface socket de type client – serveur (voir le texte pour la signification des différentes instructions).

Il est important de bien décrire les différents appels système de l'interface des sockets :

1) Une nouvelle socket est créée dans un premier temps avec l'appel système socket( ), dans lequel le protocole à utiliser est spécifié (TCP dans notre cas). Le résultat de cette opération est un descripteur de fichiers.

2) La fonction bind ( ) permet d'attribuer à la socket une adresse locale (ou adresse IP) du système ainsi qu'un numéro de port.

3) L'appel listen ( ) permet au serveur d'informer le système d'exploitation que des connexions client – serveur vont être utilisées.

4) L'établissement réel de la connexion est réalisée grâce à la commande connect ( ). On spécifie alors une adresse de destination pour tous les paquets qui seront transmis par la suite.

5) La fonction accept ( ) permet au serveur d'accepter ou non une connexion. Dans le cas d'un refus, l'appel est bloqué jusqu'à une prochaine tentative du client.

6) Lorsqu'une relation de communication a été établie, les données peuvent être transférées. Lorsqu'il existe une connexion ou que l'adresse de destination a été définie à l'aide de la fonction connect ( ), il est possible d'utiliser les opérations sur les différents fichiers write ( ), read ( ), send ( ), sendto ( ), recv ( ), etc …

7) Lorsqu'une socket n'est pas requise, le descripteur peut être libéré à l'aide de la fonction close ( ). S'il reste encore une connexion ouverte, elle est également refermée.

Les sockets de Berkeley s'avèrent être les plus efficaces (bien que relativement difficiles à mettre en œuvre) pour établir une connexion de type client-serveur entre différents composants réseaux.

3) Les fonctions natives (Java)

Pour les logiciels et pilotes réseaux présentés plus haut, nous avons choisi le langage C. Le C est un langage de programmation très utilisé pour des logiciels interagissant avec le matériel physique. Il existe depuis le début des années 1970 et a influencé de nombreux langages plus récents (C++, Java, …). Mais l'un des principaux inconvénients du C (dû à son ancienneté) est qu'il ne permet pas la mise en œuvre directe de concepts informatiques plus récents comme la programmation orientée objet ou la gestion d'exceptions.

Comme nous le verrons plus loin dans ce chapitre, le logiciel de gestion du spectromètre est écrit en Java [24]. Ce logiciel doit interagir avec des éléments physiques du spectromètre (réglage de la fréquence du synthétiseur DDS, envoi des données à l'unité « pulser », etc …).

Il était donc nécessaire de trouver une méthode permettant la communication entre ces différents logiciels : les fonctions natives JNI (Java Native Interface).
Ces fonctions permettent donc d'utiliser du code natif dans une classe Java. La mise en oeuvre de JNI nécessite plusieurs étapes :

- la déclaration et l'utilisation de la (ou des) méthode(s) native(s) dans la classe Java
- la compilation de la classe Java
- la génération du fichier d'en-tête avec l'outil javah (appartenant au compilateur Java)
- l'écriture du code natif (C dans notre cas) en utilisant entre autres les fichiers d'en-tête fourni par le JDK (Java Development Kit) et celui généré précédemment (de manière à être reconnu par le programme Java)
- la compilation du code natif sous la forme d'une bibliothèque

Le format de la bibliothèque est donc dépendante du système d'exploitation pour lequel elle est développée : .dll pour les systèmes de type Windows, .so pour les système de type Unix.

Enfin, de manière à pouvoir utiliser une méthode native, il faut charger la bibliothèque et s'assurer qu'elle est bien prise en charge par le logiciel avant le premier appel de la méthode native. Comme le nom de la bibliothèque fourni en paramètre doit être indépendant de la plate-forme utilisée, il doit être précisé sans son extension. Le nom sera automatiquement adapté selon le système d'exploitation sur lequel le code Java est exécuté.

Ces fonctions seront donc utilisées à chaque fois que le logiciel de gestion du spectromètre aura besoin d'interagir avec des programmes développés en C.

B) Deux composants de base intervenant dans la réalisation du spectromètre

Au-delà des logiciels, nous devons mettre en œuvre des matériels qui permettent leur utilisation affective. Nous présenterons tout d'abord un composant (microcontrôleur) grâce auquel l'ordinateur-maître peut facilement communiquer avec l'un des éléments du spectromètre. Le composant est simplement intégré à l'élément en question. Le second type de composant a en fait révolutionné ce que l'on peut appeler « l'informatique instrumentale ». Il s'agit d'un circuit logique programmable capable de générer des signaux sous l'effet de commandes et grâce à une programmation adéquate. On trouvera ces circuits en aval du microcontrôleur et ils permettent de placer sous contrôle de l'ordinateur-maître certains éléments du spectromètre.

1) Le microcontrôleur Beck IPC

Un microcontrôleur est un circuit intégré rassemblant dans un même boîtier une unité arithmétique logique UAL (sorte de microprocesseur), plusieurs types de mémoires et des périphériques de communication.

Nous décrirons ici la famille de microcontrôleurs SC utilisés dans notre dispositif RQN. Ce sont des composants (figure III.3) développés par la société Beck (Beck IPC GmbH**,** Pohlheim – Garbenteich, Allemagne) qui font partie de la famille des microcontrôleurs de communication et dont nous allons donner les caractéristiques techniques.



Figure III.3 : Photographie d'un composant SC- 13, Beck IPC GmbH

Ce microcontrôleur est une solution tout en un : c'est un contrôleur Ethernet qui possède :

- un processeur de type 186 cadencé à 50 MHz
- Un protocole Ethernet 10/100 Mbits
- des fonctions de Temporisation et de compteur
- 2 ports séries RS232
- un accès direct à la mémoire (DMA : Direct Memory Access), un bus I²C (défini plus bas) et une fonction chien de garde (le chien de garde est un circuit électronique destiné à s'assurer que le composant ne reste pas bloqué à une étape particulière de la tâche qu'il effectue).
- prise en charge des protocoles TCP/IP, FTP, HTTP, Telnet, SMTP
- une interface logicielle (API) et des bibliothèques de développement

On peut donc intégrer facilement un logiciel (développé en Borland C/C++) dans ce composant et dialoguer via son interface réseau. Nous verrons que, compte tenu de ces caractéristiques très intéressantes et de son faible coût, le microcontrôleur SC est utilisé couramment dans notre dispositif.

2) Le circuit logique programmable MAX 7000

Les circuits logique programmable utilisés ici (figure III.4) sont développés par la société Altera (Atera, San José, Californie, USA) et peuvent être classés dans la catégorie FPGA (Field Programmable Gate Arrays) : ce sont des composant entièrement configurables, ce qui permet de les reprogrammer à volonté selon l'utilisation désirée.

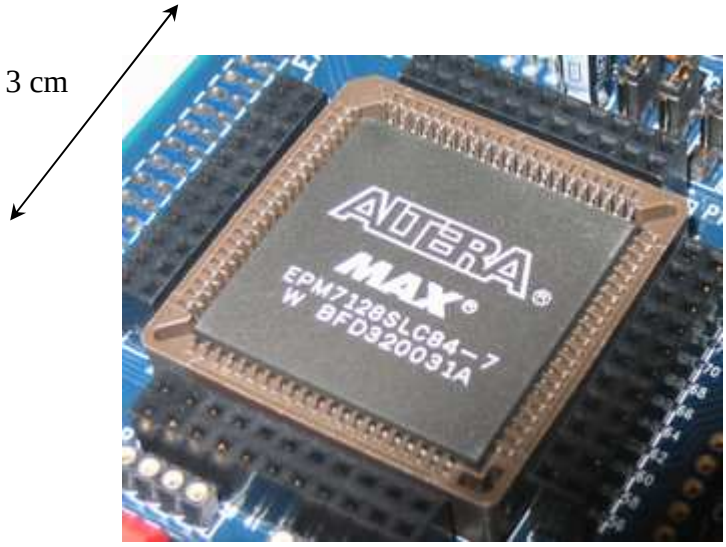
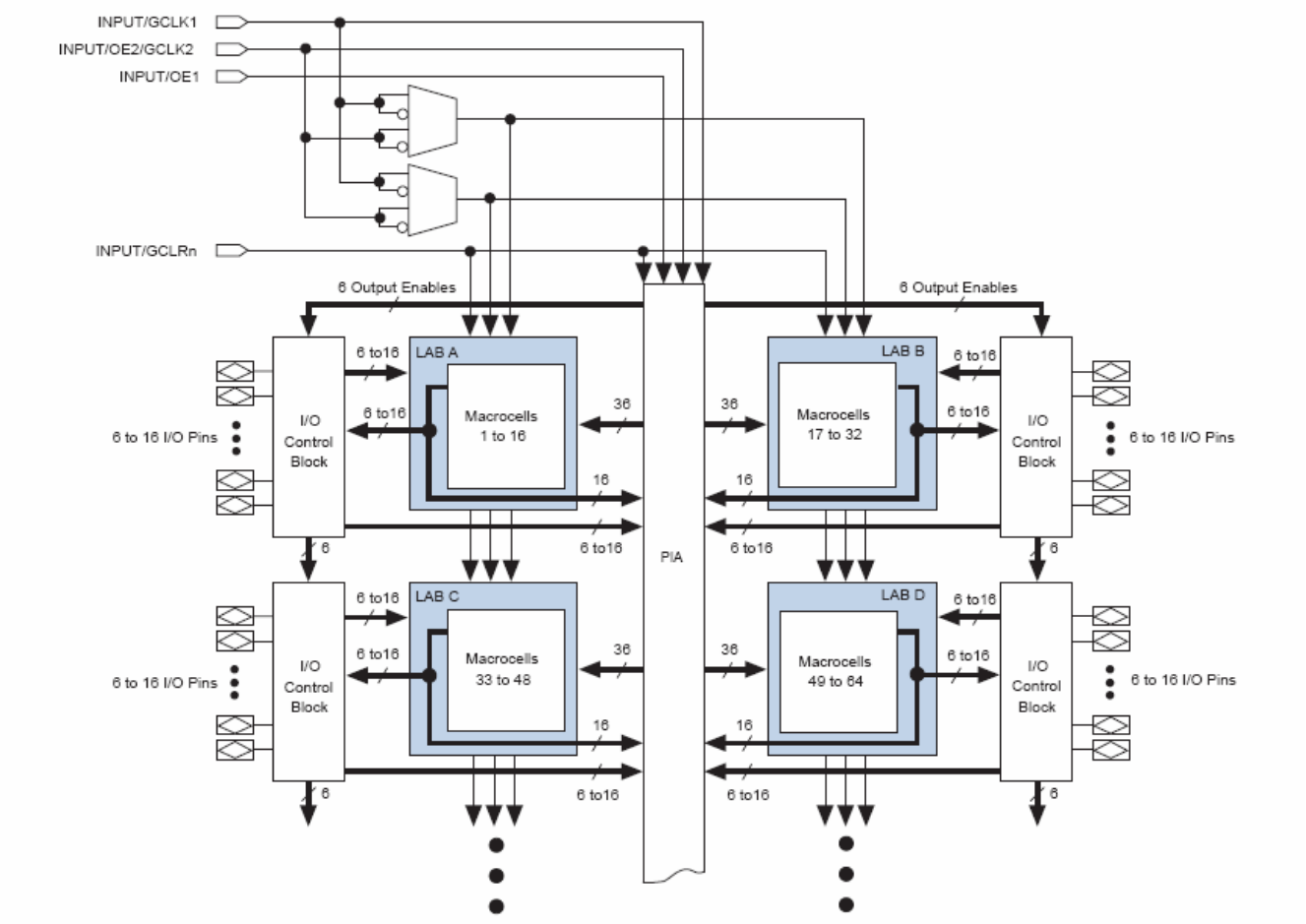


Figure III.4 : Photographie d'un circuit FPGA Altera MAX 7000

Les circuits FPGA sont constitués d'une matrice de blocs logiques programmables entourés de blocs entrée-sortie. L'ensemble est relié par un réseau d'interconnexions. Les progrès technologiques permettent de faire des composants toujours plus rapides et à plus haute intégration, ce qui permet de programmer des applications de plus en plus complexes.

Notre choix s'est porté sur les composants MAX 7000 dont le diagramme de blocs est représenté sur la figure III.5. Ces circuits possèdent les caractéristiques suivantes :

- Circuits programmables possédants une mémoire EEPROM (Electrically-Erasable Programmable Read-Only Memory) basés sur l'architecture MAX II (Altera).
- Interface JTAG (Joint test Action Group) pour la programmation : JTAG est un bus série composé de quatre signaux de contrôle : TMS (Test Mode Select) : signal d'activation de la communication JTAG, TCK (Test ClocK) : Horloge, TDI (Test Data Input) : entrée des données et TDO (Test Data Output) : sortie des données.
- Dispositif compatible avec le bus PCI (contrôleur PCI inclus).

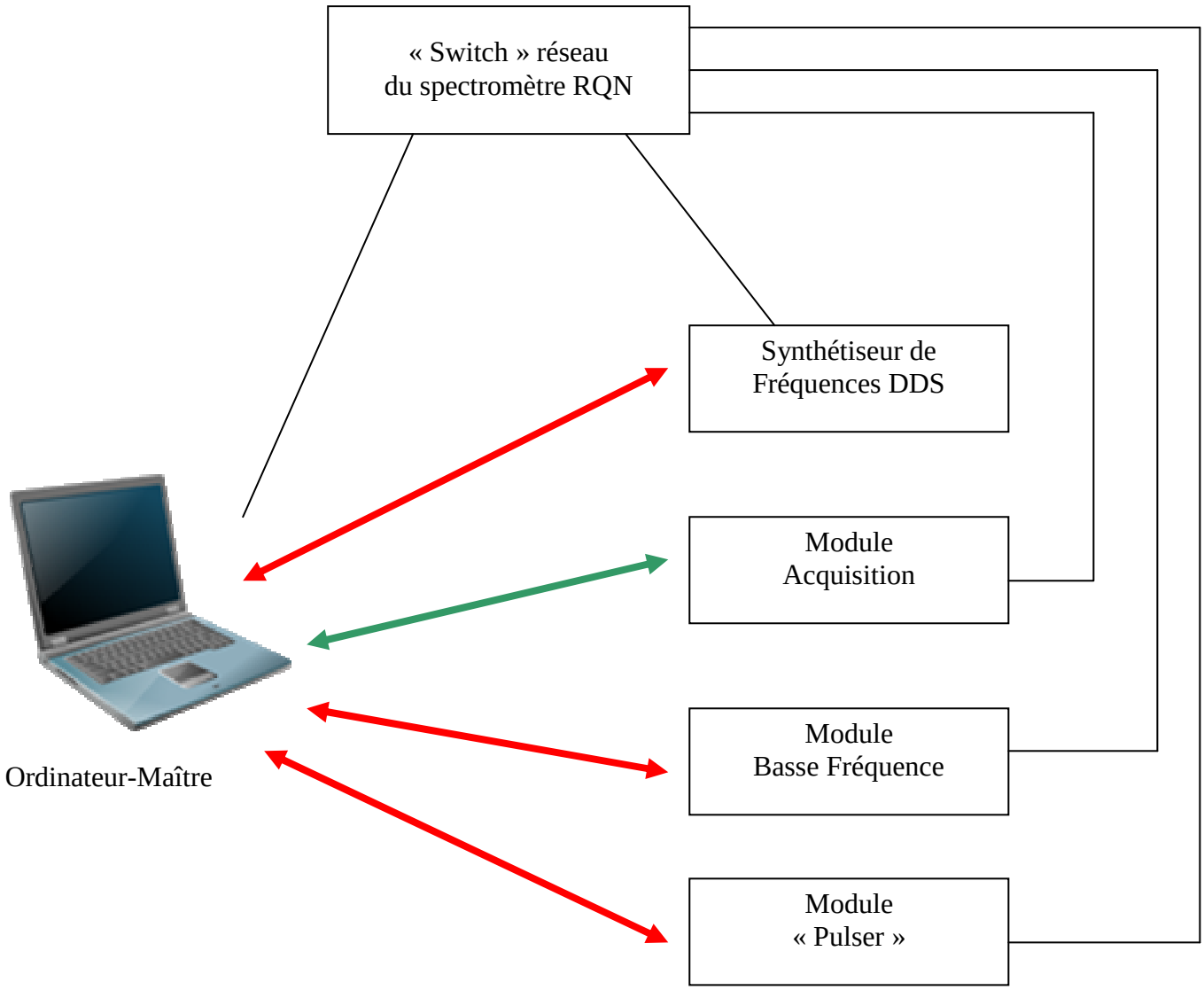


<u>Figure III.5</u> : Diagramme des constituants du composant Altera MAX 7000 S

Afin de pouvoir programmer un FPGA, il est nécessaire d'utiliser un langage de description matérielle (HDL : Hardware Description Language) ou bien un outil de saisie graphique. Après compilation de cette description, on obtient un fichier de configuration pour le FPGA choisi. Le langage de description habituellement utilisé est le VHDL (Very High speed integrated circuit hardware Descrition Language) ; ce dernier étant assez complexe à utiliser, les fabricants préfèrent fournir des outils graphiques permettant de simplifier la programmation (Altera fournit le logiciel MAX II Plus).

C) Les liaisons informatiques entre les différents éléments du spectromètre RQN du laboratoire

Les différents modules du spectromètre sont gérés par des logiciels indépendants qui interagissent au moment opportun avec le logiciel de gestion de l'ordinateur-maître. Cette indépendance des différents éléments du spectromètre a été voulue et permet d'éviter les conflits que l'on rencontre dans des dispositifs très intégrés. Cette indépendance implique cependant des liaisons fiables et rapides entre l'ordinateur-maître et les autres modules (figure III.6).



Liaison effectuée grâce aux fonctions natives et aux « packets drivers »

Liaison effectuée grâce aux sockets de Berkeley – Protocole Client - Serveur

Figure III.6 : Schéma des différentes connexions établies entre les modules du spectromètre RQN

D) Les différents logiciels développés et leurs interactions

Le meilleur spectromètre qui soit (du point de vue électronique) n'est rien sans une informatique souple, fiable et efficace. Un des objectifs de cette thèse était de réaliser un ensemble de logiciels indépendants, chacun d'eux étant parfaitement maîtrisé et ne pouvant pas corrompre un autre élément de cet ensemble. Outre la robustesse et la maniabilité, nous avons souhaité disposer d'un outil évolutif, permettant de développer de nouvelles expériences de RQN. Bien que ce logiciel soit assez voisin de logiciels commerciaux de RMN, il a été conçu avec la RQN comme finalité, sa structure et la possession du code (contrairement aux logiciels commerciaux) nous en assurent une parfaite maîtrise. Nous décrirons ci-après les différents programmes, leur origine, leur utilité et leurs interactions.

1) Logiciel de gestion du spectromètre : NQR Nancy

Le logiciel présent dans l'ordinateur-maître et qui permet à l'utilisateur de gérer l'expérience de RQN est une interface graphique (GUI : Graphical User Interface) conviviale et sobre développée en Java. Elle est dérivée d'un logiciel très général de RMN, développé au laboratoire par Jérome Bedet [25]. Comme nous le montre la figure III.7, cette application est essentiellement constituée :

1) d'une fenêtre graphique de taille importante

2) d'un menu personnalisable selon les expériences traitées

3) d'une ligne de commandes interprétant les différents ordres passés au logiciel

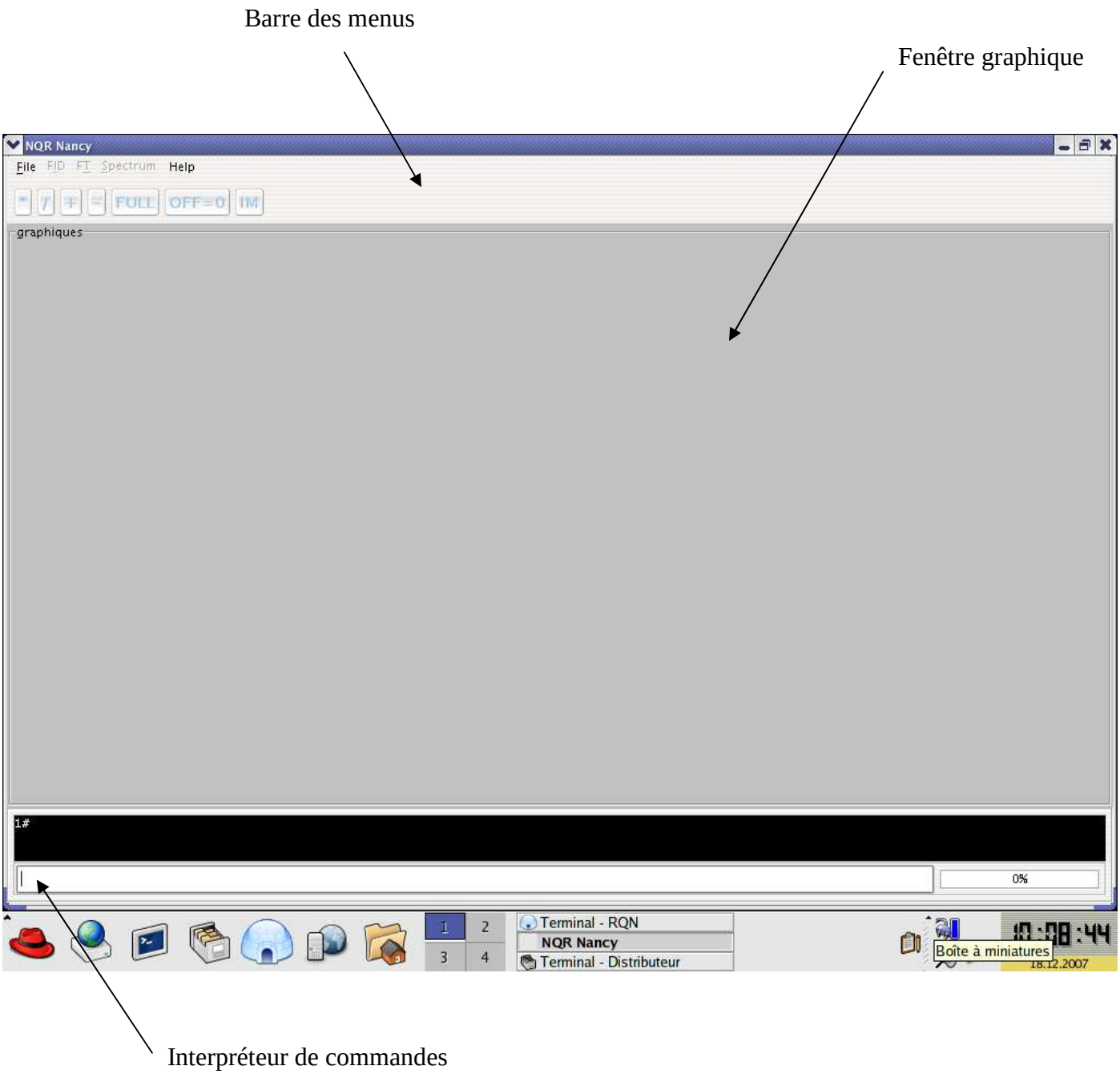


Figure III.7 : Ecran au démarrage du logiciel de gestion du spectromètre RQN

L'utilisation du Java comme langage de programmation est aisément compréhensible : Java est à la fois un langage de programmation orienté objet et un environnement d'exécution informatique portable : notre logiciel fonctionne actuellement sous le système d'exploitation Fedora Linux (Red Hat, Raleigh, USA) mais il serait très facile de l'adapter pour un autre

environnement comme Windows Vista, Suse Linux, Debian Linux, etc… Java permet de développer des applications autonomes mais aussi, et surtout, des applications client serveur dont nous verrons un exemple plus loin dans ce chapitre. C'est cette garantie de portabilité mais aussi la puissance de ce langage (développement aisé, maniabilité, gestions des erreurs, etc..) qui nous ont décidé à l'utiliser. Ce logiciel permet de par son architecture, de lancer d'autres logiciels, de régler les différents paramètres de l'expérience mais aussi de traiter les données issues de l'expérience RQN. A titre d'exemple, nous allons indiquer comment l'utilisateur, devant le clavier de l'ordinateur-maître peut, grâce à une simple entrée de commande accéder aux différents paramètres de l'expérience. L'utilisateur entre la commande « AC » (notre logiciel est insensible à la casse : si l'on entre « ac » en minuscules, l'interpréteur reconnaît la même commande) puis valide grâce à la touche entrée. Aussitôt, le logiciel interprète la commande et fait apparaître la fenêtre que l'on peut voir sur la figure III.8. Tout de suite après avoir entré la commande, l'utilisateur dispose dans une seule fenêtre de l'intégralité des variables relatives à l'acquisition du signal ; ces données, une fois la fenêtre fermée, sont stockées dans un fichier texte sur le disque dur de l'ordinateur-maître. Nous détaillerons bien sûr ces différents paramètres dans ce chapitre et nous indiquerons aussi la façon dont ils sont envoyés aux différents modules concernés.

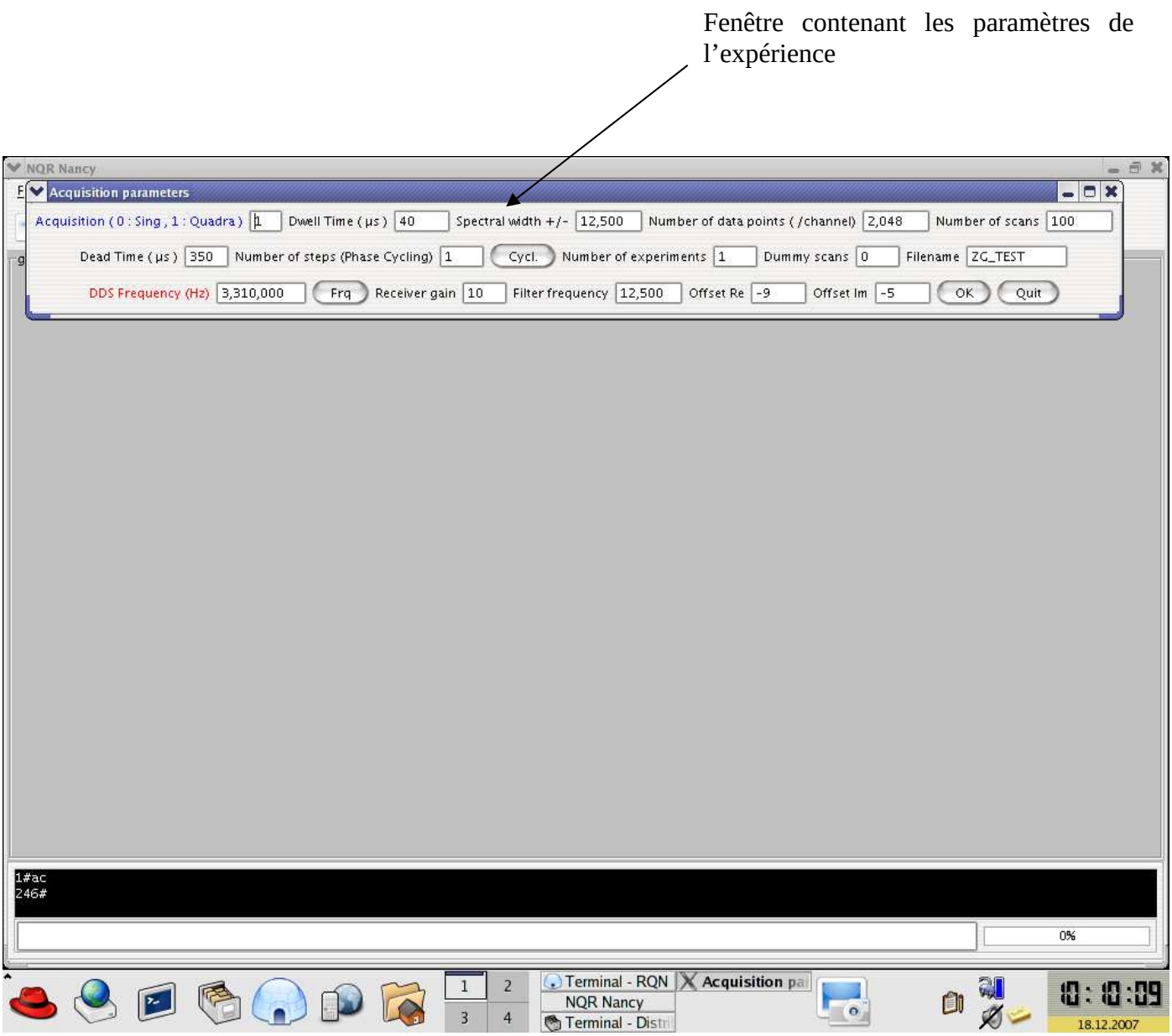


Figure III.8 : Fenêtre ouverte à la suite de la commande AC contenant les paramètres d'acquisition du signal ainsi que la fréquence de travail du spectromètre

Nous allons maintenant expliquer comment se déroule une expérience (séquence) simple de RQN et la manière dont chaque unité communique avec le logiciel NQR Nancy.

2) La génération de séquences et le logiciel Genesis

Comme nous l'avons vu précédemment, l'unité « pulser » gouverne l'expérience RQN et créé les signaux nécessaires au déroulement de la séquence. Mais avant de communiquer avec l'unité « pulser » et lui transmettre l'instruction de démarrage d'une séquence d'impulsions, il est bien évidemment nécessaire de la créer. Nous allons donc tout d'abord présenter les conventions adoptées au laboratoire pour les séquences d'impulsions puis montrer comment écrire une séquence grâce au logiciel Genesis [26,27] intégré à NQR Nancy.

a) La séquence d'impulsions

Les conventions utilisées depuis de nombreuses années au laboratoire de Méthodologie RMN est une séquence d'impulsions constituée de deux fichiers qui devront être analysés et déchiffrés par le logiciel contenu dans l'unité « Pulser ». Le premier des fichiers (fichier avec une extension .seq) est un fichier contenant toutes les instructions fournies au « Pulser » lui permettant de construire la séquence (nombre et natures des impulsions, nombre et natures des intervalles, …). Le second fichier (fichier avec une extension .sym) contient les paramètres de l'expérience. Nous verrons plus loin, que grâce à la nouvelle architecture des différents modules (indépendance totale de ceux-ci), ce fichier qui était essentiel dans les configurations précédemment utilisées au laboratoire ne nous servira plus ici que pour le pas d'échantillonnage et le cyclage de phases de l'émission.

b) Le logiciel de génération de séquences : Genesis

Ce programme, permettant de créer deux fichiers correspondant à une séquence donnée, a été développé, dans sa nouvelle version, par Sébastien Leclerc [27]. Entièrement écrit en Java, il était évident que ce logiciel pourrait être aisément inclus au logiciel de gestion du spectromètre.

L'utilisateur, pour pouvoir y accéder doit entrer la commande « EXP » dans NQR Nancy. Il a alors deux possibilités, il peut entrer « EXP » et le logiciel permet la construction d'une nouvelles séquence, ou alors il peut entrer « EXP nom_la_séquence » et l'utilisateur ouvre alors une séquence enregistrée auparavant (figure III.9).

Le premier chapitre de la thèse de Sébastien Leclerc décrit parfaitement l'utilisation de ce logiciel ; nous pouvons cependant indiquer les différentes parties visibles lors de l'ouverture d'un fichier :

1) Fenêtre graphique principale : elle est vide lors de la première exécution ; elle contient la séquence déjà créée si l'on ouvre un fichier correspondant à une séquence construite précédemment.

2) Fenêtre d'outils : elle permet simplement de créer une nouvelle séquence ou d'ajouter de nouveaux éléments (impulsions, délais, boucles, ….) à la séquence.

3) Fenêtre des paramètres : la fenêtre « properties » permet de visualiser les paramètres de l'acquisition qui auront été spécifiés auparavant (fenêtre « AC » ; voir paragraphe D.1) au moyen de l'onglet « General ». Ces paramètres, pour éviter toute ambiguïté et tout conflit, ne sont pas modifiables. L'onglet « Channels » indique la fréquence de travail et n'est pas non plus modifiable (pour les mêmes raisons). L'onglet « Durations » permet de saisir les durées des impulsions et des délais : l'utilisateur doit libeller par d1 l'intervalle durant lequel a lieu i) l'acquisition, ii) un temps d'attente supplémentaire. d1 doit

donc être au moins égal au temps d'acquisition (qui a été rappelé dans la fenêtre de l'onglet « General ») ; le temps sera automatiquement augmenté par le logiciel si la valeur entrée est inférieure au temps d'acquisition. L'onglet « Phases » permet de rentrer un cyclage de phases d'émission compatible avec celui de la réception qui a été rentré dans la fenêtre « AC » et qui est affiché sans être évidemment modifiable. L'onglet « Loops » permet d'afficher (à nouveau sans pouvoir les modifier) le nombre de passages (ns : nombre de scans), le nombre d'expériences (nexp) et le nombre de points d'acquisition.

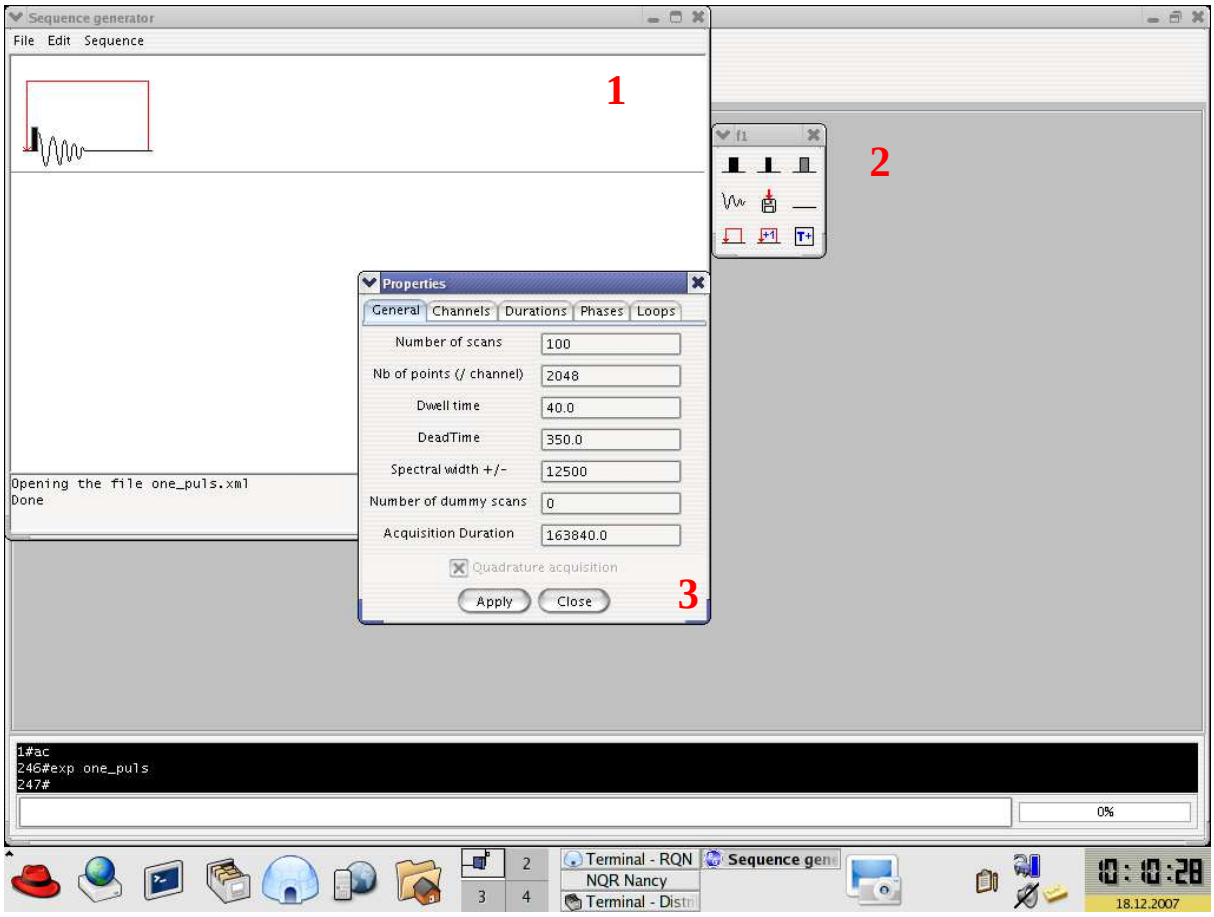


Figure III.9 : Ouverture du logiciel de génération de séquences à la suite de la commande « EXP ». La fenêtre 1 fait apparaître la séquence d'impulsions de façon schématique. La fenêtre 2 comporte les icones qui permettront de créer ou de modifier la séquence (par simple clic de souris). La fenêtre 3 permet de modifier ou de prendre connaissance des paramètres de l'expérience.

Notre dispositif permet non seulement de construire des séquences simples connues (simple impulsion, etc …) mais aussi des séquences chaînées (on considère alors que l'on a Nexp expériences) pour lesquelles la séquence reste la même mis à part un paramètre (délai ou impulsion) qui est, soit incrémenté (valeur fixe), soit modifié selon une liste définie par l'utilisateur. Encore une fois, ce sont les fichiers .seq et .sym qui contiennent ces informations (le paramètre modifié est indiqué dans le fichier .seq et les valeurs de ce paramètre sont écrites dans le .sym).

c) La communication entre le logiciel de gestion et le module « pulser »

Une fois, la séquence compilée (on a donc les deux fichiers sauvegardés sur le disque dur de l'ordinateur-maître), et avant d'observer le résultat de l'expérience créée, il est nécessaire de transmettre ces deux fichiers au module pulser (ordinateur dédié avec carte « pulser » sur un de ces bus ISA). On peut schématiser cette communication par la figure III.10.

La connexion entre l'ordinateur-maître et le PC dédié se fait grâce aux « packet drivers » installés sur le PC du module « pulser ».

Les bibliothèques de ces paquets et la gestion de la carte « pulser » sont implantées dans un logiciel écrit en langage C dont nous décrirons les caractéristiques plus bas ; nous avons choisi d'écrire ce code en C pour deux raisons : i) le C est un langage dit « de bas niveau », il permet donc de dialoguer facilement avec le matériel de l'ordinateur (ici notre carte « pulser » sur le bus ISA) ; ii) nous sommes partis d'une base écrite précédemment pour un spectromètre RMN construit au laboratoire et qui possédait la même carte « pulser ». Nous verrons cependant plus loin que les modifications que nous avons du apporter à ce logiciel sont considérables et que nous aurions peut être du l'écrire « ex nihilo ».

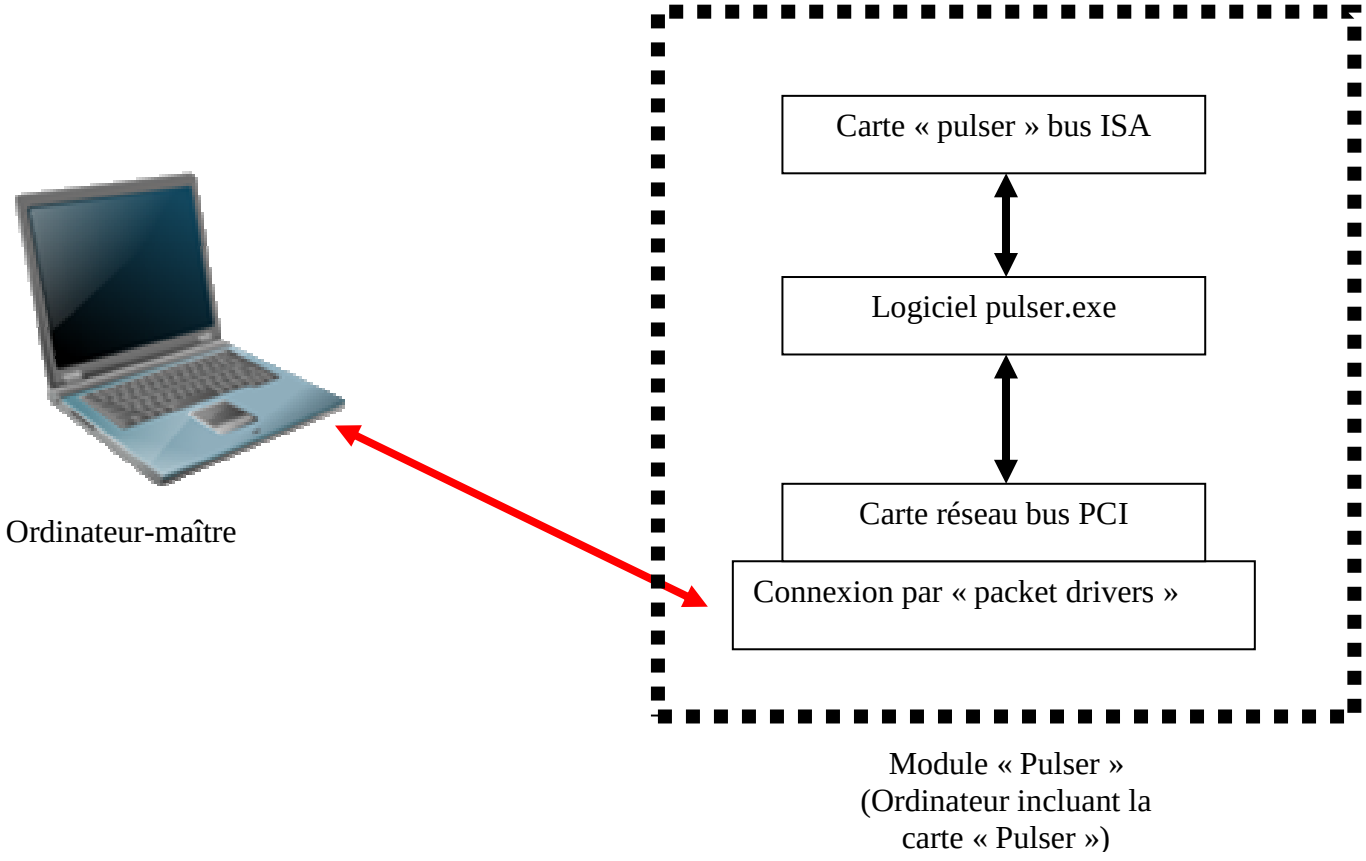


Figure III.10 : Schéma de la connexion éthernet entre l'ordinateur-maître et le module « pulser ». Le logiciel pulser.exe est décrit dans le paragraphe d).

Nous avons donc un logiciel qui gère le pulser écrit en C et un logiciel de gestion du spectromètre rédigé en Java. La seule possibilité pour pouvoir faire communiquer ces deux programmes fut de créer des fonctions natives. Le logiciel du pulser se place donc en attente de commandes et le logiciel NQR Nancy, grâce à des fonctions natives, envoie la commande au « pulser », ce dernier la reçoit et la traite.

On peut distinguer quatre commandes principales:

- SEQ + nom_de_la_séquence : le « pulser » reçoit le nom de la séquence en cours.
- SENDF + nom_du_fichier + fichier : le « pulser » reçoit un nom de fichier et un fichier qu'il sauvegarde sur son propre disque.
- PLS + 0 ou 1 : le « pulser » démarre la séquence. Le chiffre suivant PLS indique s'il s'agit d'une expérience sans accumulation de fid (0 : on appellera ce mode GS) ou avec (1 : on appellera ce mode ZG).
- ARP : le « pulser » s'arrête automatiquement : c'est l'arrêt d'urgence.

d) Le logiciel pulser.exe

L'étape la plus difficile a été la conception du programme qui analyse le fichier créé par Genesis et qui le transcrit dans un code reconnu par la carte « pulser ». En effet, comme nous l'avons déjà indiqué, nous sommes partis d'une base qui avait été écrite pour un autre spectromètre.

Le logiciel reconnaît immédiatement (grâce à la fonction native SEQ) le nom de la séquence considérée. Les fichiers d'extension .seq et .sym sont alors enregistrés sur le disque dur de l'ordinateur dédié. Lorsque le programme reçoit l'ordre de démarrer la séquence, il va donc lire ces deux fichiers et prélever les informations utiles. Dans la version initiale, le logiciel créait un fichier appelé FILEFIFO.DON qui contenait, une par une, toutes les instructions à exécuter (impulsions, délais, phases, etc…). Dans le cas où il s'agit de plusieurs expériences avec un nombre d'accumulations important, la taille de ce fichier prend des proportions inquiétantes.

En effet, la carte « pulser » fonctionne à l'aide de FIFOs (Firt In First Out ; voir chapitre 2) dans lesquelles sont placées ces instructions qui sont exécutées séquentiellement : les fifos

ayant une taille finie, on peut anticiper les inconvénients d'un fichier unique pouvant être de taille très importante.

L'ancien logiciel proposait une solution à ce problème : si besoin est (c'est-à-dire si la taille du fichier est supérieure a la taille de la fifo) celle-ci étaient rechargée après chaque acquisition. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, le signal obtenu après accumulation est d'autant plus important que le temps d'attente entre deux acquisitions est faible. Il n'est en fait limité que par la durée d'acquisition du fid et, pour notre dispositif, par le temps nécessaire à l'affichage des fids accumulés. Le rechargement de la fifo après chaque acquisition (d'une durée toujours supérieure à une demi-seconde) était dès lors impensable. Nous avons donc réécrit entièrement ce programme de façon à ce que l'on dispose d'un ensemble de fichiers du type FILEFIFO.DON mais ayant une taille inférieure à la taille totale de la fifo. Ce sont ces fichiers qui seront rechargés chaque fois que la fifo aura été vidée. Bien entendu, cela se produira au bout d'un certain nombre d'acquisitions. Ce nombre dépendant de la taille de la séquence et étant typiquement de l'ordre d'une centaine, ce qui constitue déjà une amélioration considérable par rapport aux anciennes procédures. Le changement de fichiers est invisible pour l'utilisateur, les fichiers concernés étant au préalable chargés dans une mémoire tampon évitant ainsi toute perte de temps. Par la suite nous avons encore amélioré notre système de fichiers : dans les cas où la même séquence est répétée pour un nombre important de passages, on ne charge plus n fichiers (ou n est le rapport entre la taille totale du fichier unique et la taille de la fifo) mais seulement deux fichiers. Le premier fichier contient les instructions correspondant au nombre maximum p d'expériences (identiques) compatibles avec la taille de la fifo. p est égal au rapport entre la taille de la fifo sur la taille du fichier relatif à une expérience unitaire. Le second fichier contient le cas échéant, les informations relatives aux m dernières expériences avec $m < p$ (dernier groupe). On boucle

alors (n-1) fois sur le premier fichier et on termine la série d'expériences avec le second fichier. Cette façon de procéder limite considérablement l'espace disque occupé.

Nous avons par la suite testé notre système par rapport à l'ancien programme ; premièrement, l'ancien logiciel n'effectuait pas certains chargements de la fifo et le nombre d'acquisitions se trouvait être inférieur à celui attendu (par exemple 497 passages au lieu de 500, etc…) ; en outre, le temps de préparation des fichiers ayant l'extension .don est, grâce à notre méthode, divisé en moyenne par un facteur 6 (par exemple, pour une expérience de 200000 passages on passe de 53 secondes à 7 secondes).

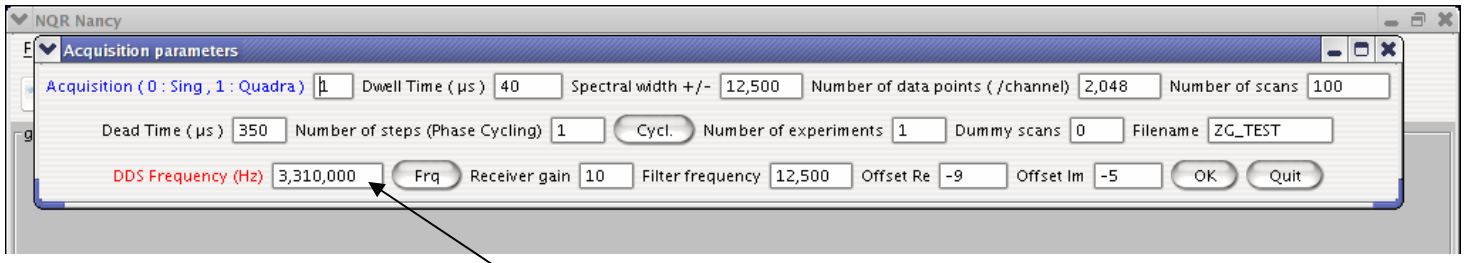
Nous possédons donc maintenant une unité « pulser » beaucoup plus performante que celle qui existait précédemment et qui est parfaitement adaptée aux mesures de RQN.

3) La synthèse de fréquences : connexion avec le synthétiseur DDS

Avant toute expérience de RQN, il convient de choisir une fréquence de travail proche de la résonance. C'est avec un dispositif du type DDS (Direct Digital Synthesis), entièrement numérique (chapitre 2, paragraphe C.1.a), donc programmable en fréquence et en phase (avec mémoire de cette dernière propriété) avec des temps de commutation de quelques nanosecondes. Outre cette rapidité de commutation (de fréquence ou de phase), la technique DDS retenue ici permet de disposer en permanence de deux sorties identiques en fréquence et en amplitude mais déphasées de 90° l'une par rapport à l'autre. Cette propriété autorise une détection directe en quadrature et apporte donc une simplification instrumentale extrêmement appréciable. Nous allons décrire les différents logiciels qui permettent la mise en œuvre de ces techniques faisant appel à la DDS.

a) Réglage de fréquence à partir du logiciel de gestion

Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, l'utilisateur en entrant la commande « AC » accède automatiquement aux paramètres de l'expérience. Cela comprend évidemment la fréquence de travail (figure III.11), information transmise au dispositif DDS.



Réglage de la fréquence de travail

Figure III.11 : Fenêtre des paramètres apparaissant après l'entrée de la commande « AC » - Réglage de la fréquence du synthétiseur DDS

b) Connexion entre le logiciel de gestion et le synthétiseur DDS

Nous avons réalisé une carte de pilotage pour gérer la carte DDS AD 9954. Cette carte de pilotage comporte un microcontrôleur SC 12 de la marque Beck et un pavé programmable FPGA MAX 7000 S de la société Altera. Un logiciel écrit en C est introduit dans la mémoire du microcontrôleur ; il permet de dialoguer à la fois avec le logiciel de gestion du spectromètre et avec le pavé programmable donc avec la carte DDS. Le schéma global de cette installation est représenté sur la figure III.12.

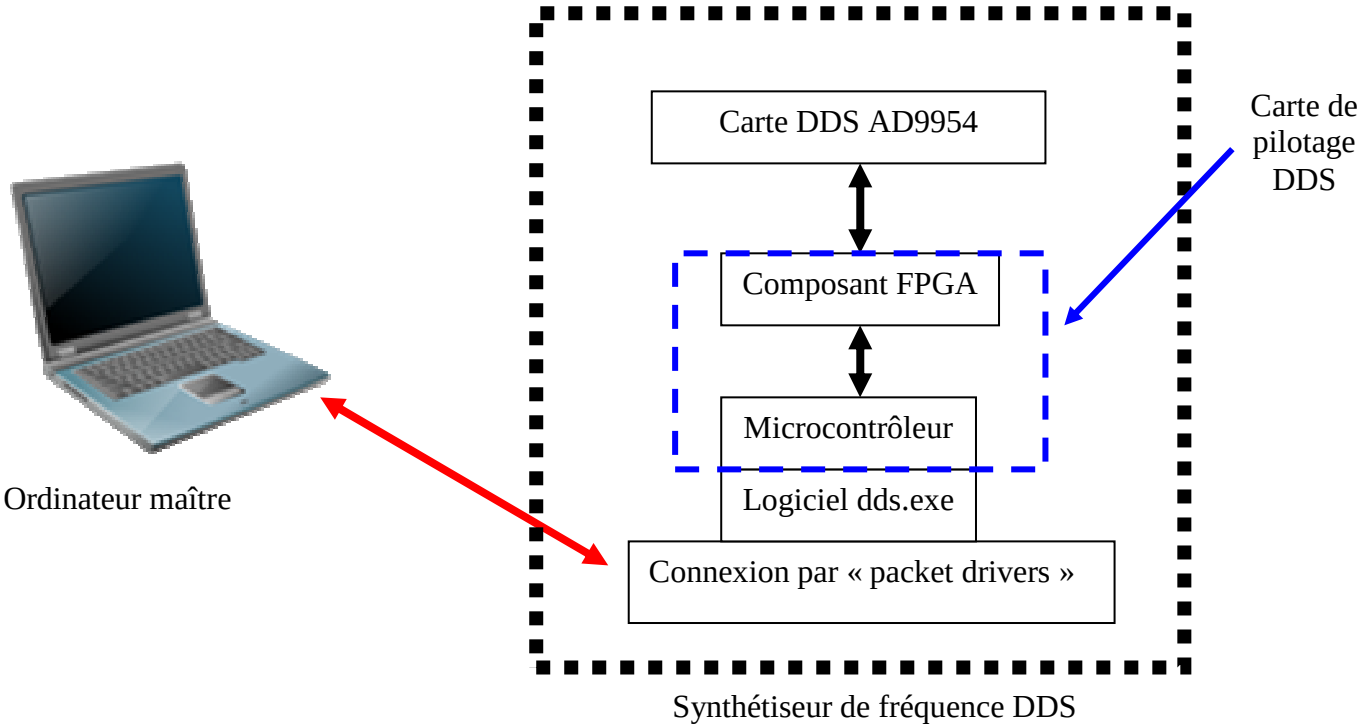


Figure III.12 : Schéma de la connexion établie entre l'ordinateur-maître et le module DDS (voir le texte pour la définition des différents éléments)

Une fois encore, le logiciel gouvernant la carte de pilotage étant écrit dans un langage différent de celui du programme NQR Nancy, nous avons développé des fonctions natives permettant de régler la fréquence.

En fait, le logiciel qui gère la synthèse de fréquences DDS fait appel au langage C, alors que pour le logiciel de gestion du spectromètre (NQR Nancy) c'est le Java qui a été retenu. NQR Nancy peut donc envoyer des commandes au logiciel en attente (situé à l'intérieur du microcontrôleur). Ces commandes sont au nombre de deux :

- INI + fréquence_exprimée_en_hertz : le microcontroleur initialise les registres de la carte DDS et lui donnent le mot numérique correspondant à la fréquence choisie.

Typiquement, cette commande n'est utilisée qu'une seule fois : lors du démarrage du logiciel de gestion du spectromètre RQN.

- FREQ + fréquence_exprimée_en_hertz : cette fois, le microcontrôleur change la fréquence initiale pour la fréquence reçue. C'est cette commande qui est transmise lorsque l'utilisateur change la fréquence dans la fenêtre des paramètres de NQR Nancy.

c) Le logiciel dds.exe

Nous avons développé ce programme qui intègre les communications réseaux (via les « packets drivers »), les réglages des différents paramètres de la carte (fréquence, phases, etc…) grâce aux bibliothèques fournies par le microcontrôleur et grâce à la fiche technique du composant DDS AD 9954. Ce logiciel démarre dès la mise sous tension du synthétiseur.

La carte DDS est contrôlée par le pavé programmable FPGA. Celui-ci est sollicité par le microcontrôleur lors d'un changement de fréquences.

Le logiciel reçoit une fréquence en hertz (par l'intermédiaire de la fonction native INI ou FREQ) et doit la transformer en un mot de 32 bits. (Les quatre phases (0, 90°, 180 ° et 270 °) doivent être exprimées par un mot de 14 bits). Nous pouvons donner un exemple de ce que doit recevoir la carte DDS pour créer un signal à une fréquence et à une phase données :

$$FTW = \left(\frac{2^{32} \times Frq}{360000000} \right) \quad \text{(III - 1)} \quad \text{et} \quad POW = \left(\frac{2^{14} \times \phi}{360} \right) \quad \text{(III - 2)}$$

avec pour (III - 1) : FTW (Frequency Tuning Word) le mot de 32 bits définissant la fréquence, Frq la fréquence désirée (exprimée en hertz) et pour (III - 2) : POW (Phase Offset Word) le mot de 14 bits définissant la phase et ϕ l'angle désiré en degrés.

Par exemple, pour une fréquence de 3.3 MHz (fréquence de résonance du HMT) on obtient après calcul le mot suivant : 00000010 01011000 10111111 00100101.

Le microcontrôleur fournit donc ce mot au pavé programmable FPGA qui le positionne dans les registres de la carte DDS. Cette programmation n'est pas facile, car certains registres utilisés sont des registres mémoires pour lesquels l'écriture et la lecture ne sont possibles que dans des cas très précis (programmation des phases). La documentation du composant AD 9954 est très sommaire et difficilement compréhensible ; de plus, elle comporte (au moins) deux erreurs majeures qui, si elles ne sont pas détectées, rendent impossible la programmation de la carte.

4) La communication avec le tiroir basse-fréquence

L'unité physique effectue la modification de trois paramètres : le gain de l'amplificateur basse-fréquence, la fréquence de coupure du filtre passe-bas, la compensation d'une composante continue éventuelle. L'opérateur, via l'ordinateur-maître, choisit les valeurs de ces trois paramètres qui seront prises en compte pas les dispositifs physiques comme cela va être décrit en détail.

a) La liaison I^2C

Nous utiliserons encore ici des microcontrôleurs de type Beck SC qui ont été abondamment décrits dans le paragraphe B.1. Jusqu'ici, nous avons décrit des applications

combinant microcontrôleurs et circuits programmables. En ce qui concerne l'unité basse-fréquence, il se trouve que la modification d'un des trois paramètres (la compensation de la composante continue) ne fera pas intervenir de circuit programmable mais sera assurée au moyen d'une liaison I²C qu'il est nécessaire de présenter sommairement : I²C (Inter Integrated Circuit) est un bus de communication créé par Philips (Amsterdam, Pays-Bas) au début des années 1980. Il existe de nombreux périphériques utilisant le bus I²C et son principal atout est d'être implantable dans n'importe quel microcontrôleur. (Nous avons vu plus haut que les microcontrôleurs Beck SC possèdent un bus I²C).

Les données sont transmises en série de manière synchrone : les informations sont envoyées sur un simple fil à la suite les unes des autres. Un bus I²C contient trois signaux :

- un signal de donnée (SDA)
- un signal d'horloge (SCL)
- un signal de référence (masse)

b) Réglage de l'unité basse-fréquence par le logiciel de gestion

L'utilisateur en entrant la commande « AC » accède aux différents paramètres du tiroir basse-fréquence (figure III.13).

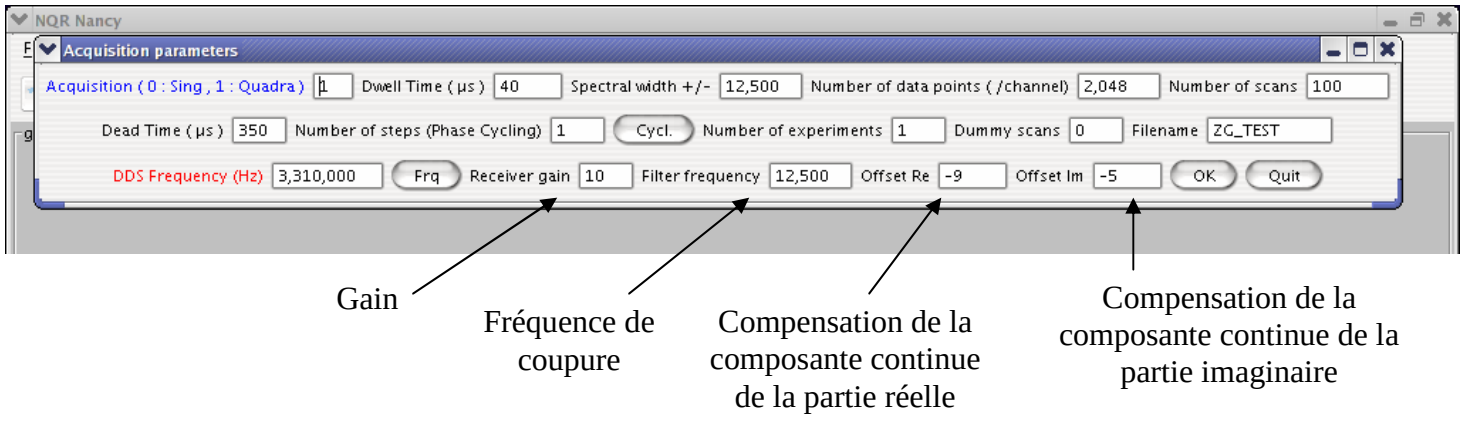


Figure III.13 : Fenêtre des paramètres apparaissant après l'entrée de la commande « AC » - Réglage des paramètres de l'unité basse-fréquence

c) Connexion entre le logiciel de gestion et le tiroir basse-fréquence

Pour le gain et la fréquence de coupure nous avons utilisé un microcontrôleur couplé à un circuit programmable et, comme indiqué plus haut, une liaison I²C pour la compensation de la composante continue. Les cartes correspondantes ont été entièrement réalisées au laboratoire par A. Retournard. Cet ensemble est schématisé sur la figure III.14.

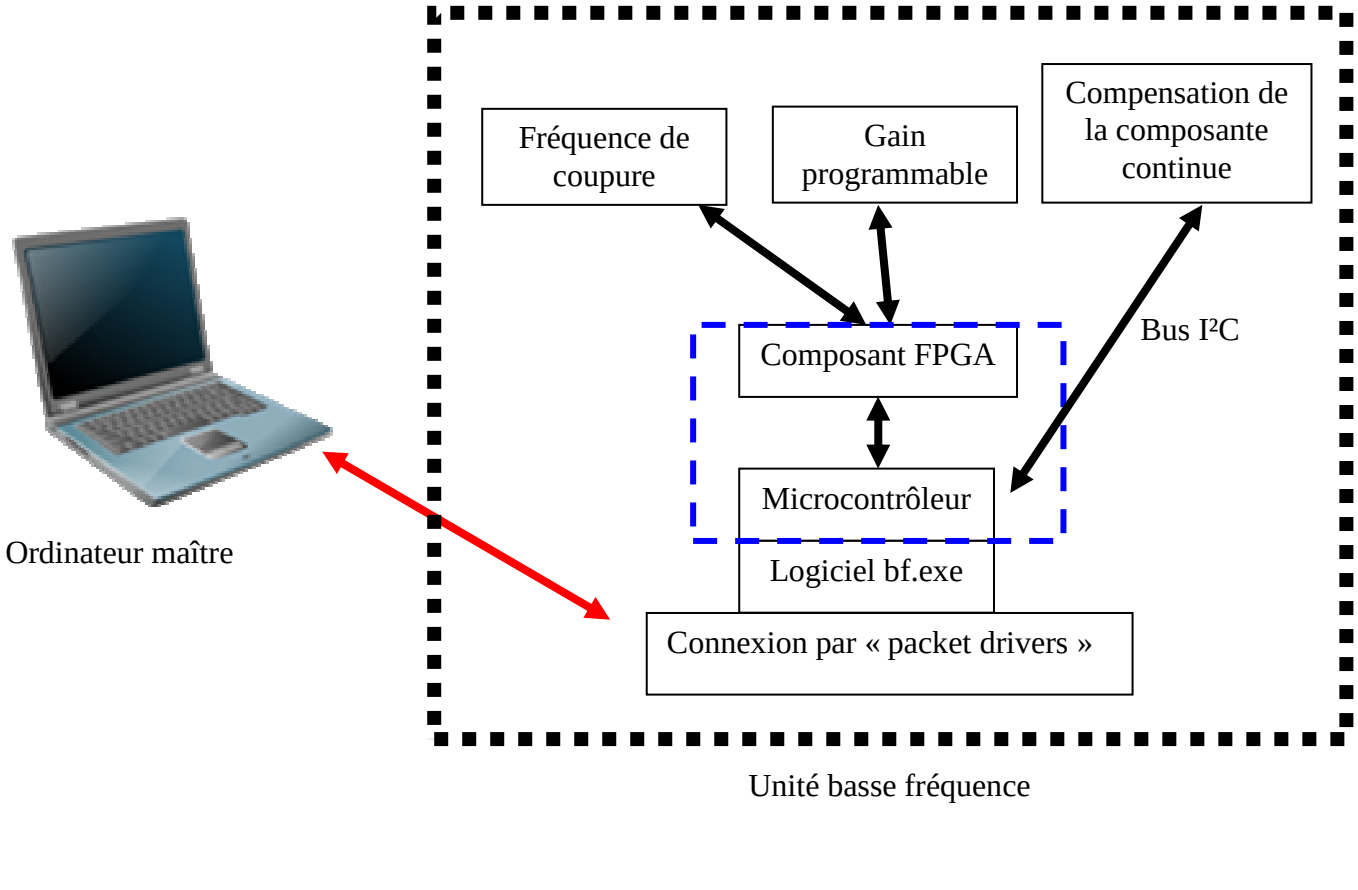


Figure III.14 : Schéma de la connexion établie entre l'ordinateur maître et le tiroir basse fréquence.

Nous avons donc deux types de programmation à gérer : l'une via le pavé programmable pour l'électronique du gain et de la fréquence de coupure (filtre passe-bas) et l'autre, directement par le bus I²C, pour la compensation des composantes continues.

Le logiciel intégré dans le composant Beck est toujours écrit en C et une fois de plus, des fonctions natives seront nécessaires au logiciel de gestion NQR Nancy pour pouvoir communiquer avec l'autre unité. NQR Nancy peut donc envoyer des commandes au logiciel du microcontrôleur qui, lui, attend les ordres. On peut distinguer quatre fonctions :

- RG + valeur_du_gain permet de régler le gain programmable des amplificateurs basse-fréquence : la valeur entrée dans la fenêtre des paramètres est directement répercutée au niveau des composants électroniques.
- FC + valeur_de_la_fréquence_de_coupure_exprimée_en_hertz : par défaut, cette fréquence est identique à la valeur de la fenêtre spectrale.
- OFFS + valeur_de_la_compensation_de_la_composante_continue : lors d'une détection en « singlature », OFFS est la seule commande utilisée pour régler la compensation de la composante continue. Lors d'une détection en quadrature, on l'utilise pour régler la compensation de la composante continue de la partie réelle.
- OFFSIM + valeur_de_la_compensation_de_la_composante_continue : lors d'une détection en quadrature, OFFSIM est utilisé pour régler la compensation de la composante continue de la partie imaginaire.

d) Le logiciel bf.exe

Une fois encore, le logiciel intégré au microcontrôleur est écrit de façon à pouvoir agir directement et rapidement sur les composants électroniques.

Il a été fait en sorte que, dès que le tiroir basse-fréquence est mis sous tension, le logiciel contenu dans le microcontrôleur démarre et initialise avec des valeurs par défaut les différentes cartes électroniques.

5) La communication avec l'unité d'acquisition

L'unité d'acquisition consiste en un PC dédié fonctionnant sous le système d'exploitation Fedora Linux, et comportant sur un de ses bus PCI la carte Adlink 9812 (présentée dans le chapitre précédent).

a) Les paramètres de l'acquisition du signal (fid)

Comme pour les unités précédentes, c'est en ouvrant la fenêtre de paramètres « AC » que l'utilisateur va pouvoir définir les paramètres de l'acquisition (figure III.15).

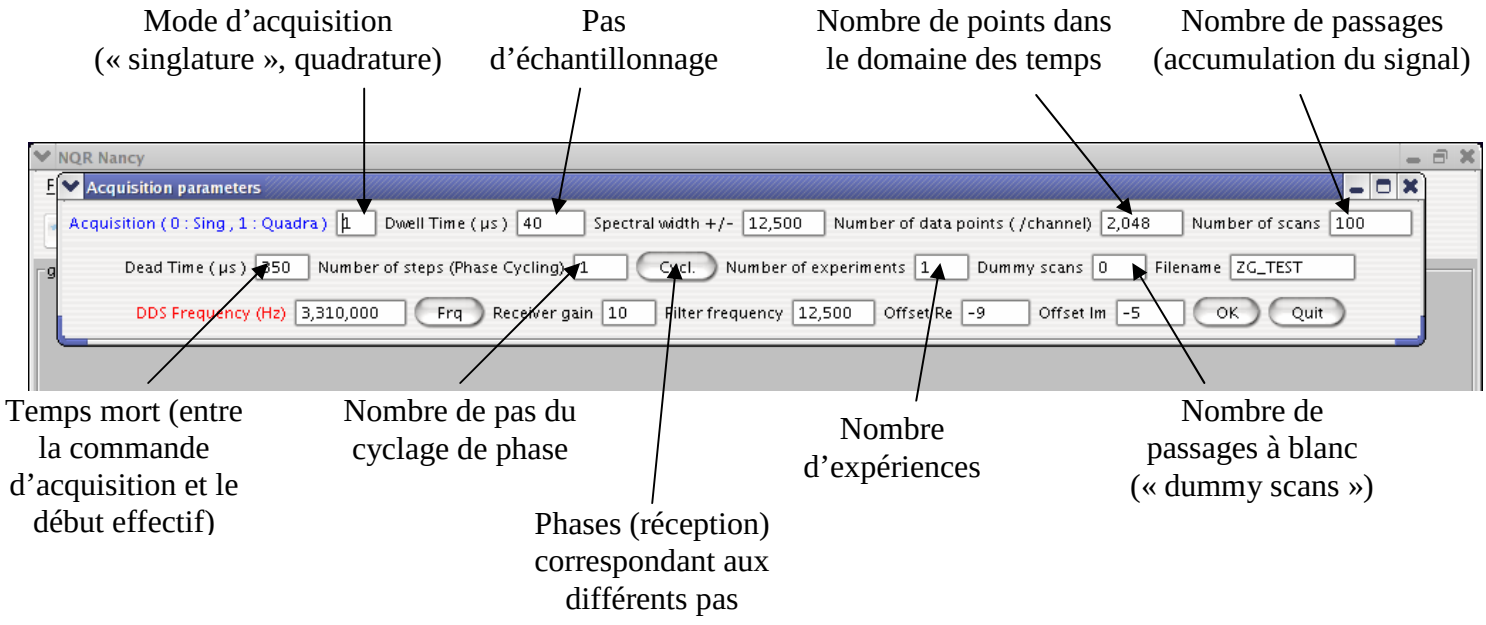


Figure III.15 : Fenêtre des paramètres apparaissant après l'entrée de la commande « AC » - Réglage des paramètres d'acquisition.

Nous donnons ci-dessous la liste des paramètres qui doivent être définis avant l'acquisition du signal :

- Le mode d'acquisition : on doit d'abord décider (en fonction du matériel) si l'acquisition utilise un seul canal (détection en « singlature ») ou deux (détection en quadrature). Nous avons vu précédemment que la détection en quadrature apporte de nombreux avantages vis-à-vis de celle en « singlature ».
- Le pas d'échantillonnage (ou « dwell time ») dw est le temps (généralement exprimé en µs) entre l'acquisition de deux points successifs du fid. Le pas d'échantillonnage détermine la largeur de la fenêtre spectrale ($sw = \frac{1}{2 \times dw}$). Celle-ci est automatiquement calculée lorsque le pas d'échantillonnage est modifié et vice versa.
- Le temps mort (ou « dead time ») est un temps d'attente (lui aussi exprimé en µs) avant l'acquisition du premier point : on insère ce temps mort pour éviter d'acquérir les signaux parasites qui suivent immanquablement l'impulsion de champ radiofréquence.
- Le nombre de points : par défaut, il s'agira du nombre qui a été saisi. Cependant à la suite d'une validation au moyen de la touche « entrée », celui-ci sera remplacé par la puissance de 2 la plus proche.
- Le nombre de passages (nombre de scans) nécessaire à la procédure d'accumulation. Il doit être compatible avec le cyclage de phases. Une sécurité a été installée pour qu'il en soit ainsi.
- Le nombre d'expériences : il s'agit en fait d'un même type de mesures répétées pour différentes valeurs d'un paramètre donné (intervalle, longueur d'impulsion, …).
- Le nombre de « dummy scans » : il s'agit de passages « à blanc » : le compteur de passages est incrémenté mais l'acquisition est inhibée. Cette possibilité est utile lorsque l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint entre deux passages consécutifs.

Le nombre de « dummy scans » permet d'accéder à un état stationnaire. Il doit en outre être un multiple du nombre de pas du cyclage de phases.

- Le pas et les valeurs du cyclage de phase : ce cyclage qui devra fonctionner en adéquation avec celui de l'émission permet d'éliminer soit des signaux parasites soit des contributions indésirables. Au niveau de l'acquisition, on ne modifie en rien la phase du synthétiseur mais on agit sur les données avant des les additionner aux données précédemment accumulées. En « singlature », le cyclage de phases se limite au changement de signe (+x, -x). En quadrature, en plus de ce changement de signe, on peut passer de +x à +y en interchangeant simplement partie réelle et partie imaginaire.
- Il existe un paramètre caché qui vaut 0 ou 1. 0 désigne une succession de passages sans accumulation (commande GS, voir plus loin) ; 1 pour les mesures avec accumulation (commande ZG).

b) Connexion entre le logiciel de gestion et le PC acquisition

L'avantage de posséder deux ordinateurs (l'ordinateur-maître et le PC dédié à l'acquisition) fonctionnant sous le même système d'exploitation est de pouvoir développer des applications fiables et efficaces, parce que fondées sur des standards actuels. Nous avons donc décidé de créer une connexion entre ces deux machines (figure III.16) par sockets (de Berkeley).

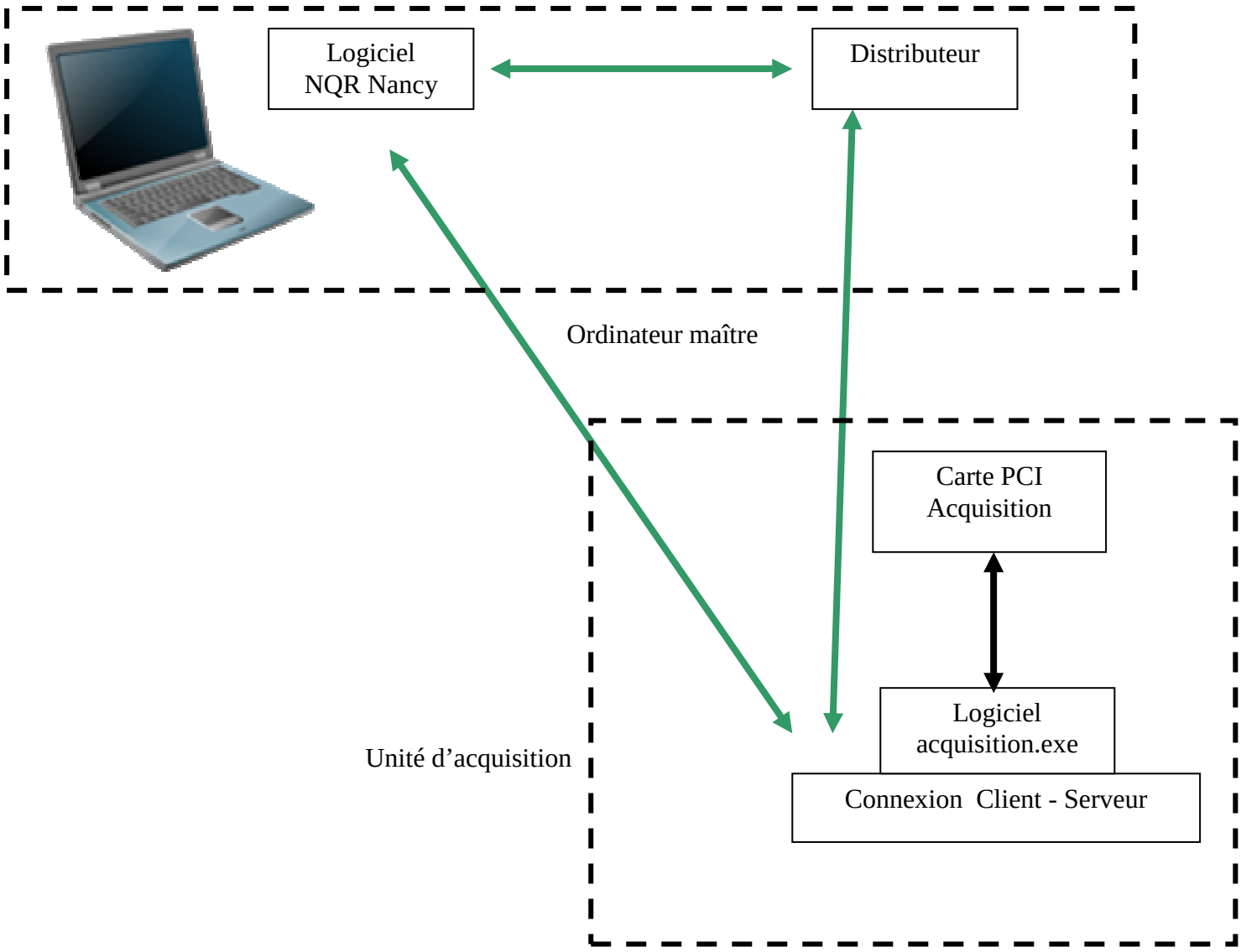


Figure III.16 : Schéma de la connexion établie entre l'ordinateur-maître et l'unité Acquisition. « Distributeur » est un logiciel décrit ci-après. La carte PCI a été décrite au chapitre 2. Le principe de la connexion par sockets a été décrit au paragraphe A.2.

Comme nous l'avons vu précédemment, le logiciel NQR Nancy possède une interface graphique qui permet d'afficher les données reçues lors d'une expérience de RQN. Nous verrons par la suite qu'en plus d'être un logiciel de gestion et d'affichage, ce programme permet également de traiter les résultats des différentes expériences RQN (ou RMN).

Nous avons pris le parti de créer un logiciel « tampon » entre l'unité d'acquisition et l'ordinateur-maître : le distributeur. C'est en fait ce petit programme qui reçoit les données provenant du dispositif d'acquisition : il transmet ces données au logiciel NQR Nancy qui les affiche en temps réel si l'exécution des différentes tâches en cours lui en laisse le temps. Sinon, il attendra le prochain groupe de données. Le distributeur n'est pas uniquement là pour envoyer les différents points à l'interface graphique, il sauvegarde automatiquement à la fin de chaque expérience le résultat obtenu. Ainsi, en cas de dysfonctionnement de l'interface graphique, le résultat sera tout de même sauvegardé sur le disque dur de l'ordinateur-maître. Cette fonctionnalité importante dans la pratique, a pu être mise en œuvre grâce à l'indépendance du distributeur vis-à-vis du logiciel de l'ordinateur-maître.

Lors d'une expérience, le déroulement exact de l'acquisition de données s'effectue en temps réel. Nous décrivons ci-dessous le processus complet en supposons que les connexions par socket BSD ont déjà été établies donc que les deux unités ont été correctement mises sous tension.

1) Lorsque l'utilisateur entre la commande ZG ou GS : l'ordinateur-maître envoie les différents paramètres à l'unité d'acquisition. Une fois les valeurs reçues, la connexion entre ces deux unités est coupée : elle ne servira plus avant la prochaine expérience.

2) L'unité d'acquisition commence alors son travail et envoie les données (généralement le fid) au distributeur : dans le cas d'un ZG : les données seront additionnées de façon cohérente ; dans le cas d'un GS : il n'y a pas accumulation ; Dès que le distributeur les reçoit, il les transmet immédiatement au logiciel de l'ordinateur-maître pour leur affichage

en temps réel. Le distributeur a pour fonction principale de recueillir toutes les données en veillant à ce qu'il existe un laps de temps suffisant pour assurer la qualité de l'affichage.

3) Lorsque l'acquisition est terminée, le distributeur ferme ses connexions : d'abord avec le logiciel de l'unité acquisition après la sauvegarde du fid ; puis avec NQR Nancy après que celui ci ait affiché le dernier fid (accumulé ou pas selon que l'on est en mode ZG ou GS) de l'expérience.

4) Le résultat de l'expérience peut être ou non traité ou sauvegardé dans un fichier choisi par l'utilisateur, … et une nouvelle expérience peut alors débuter.

c) Le logiciel acquisition.exe

Ce programme peut être considéré comme la réunions de deux sous-programmes : i) le pilotage de la carte d'acquisition ; ii) le contrôle de l'expérience en cours.

Concernant la carte utilisée, aucun pilote n'était écrit pour notre système d'exploitation : nous avons donc écrit de A à Z (en langage C : encore une fois pour des raisons de programmation matérielle) et grâce à la documentation du composant, le logiciel permettant de contrôler la carte PCI Adlink 9812.

La seconde partie du programme permet, grâce aux différents paramètres reçus par NQR Nancy, de gouverner l'acquisition. Le nombre de points, le nombre d'expériences, le nombre de passages, le type de l'expérience (accumulation ou pas), le mode de l'expérience (singlature ou quadrature), les phases du cyclage de la réception, le temps mort ainsi que le pas d'échantillonnage sont autant de valeurs que ce programme doit utiliser pour la mise en œuvre de l'acquisition (voir plus haut).

En résumé, une fois l'unité d'acquisition démarrée (acquisition.exe démarre automatiquement après la mise sous tension) et les paramètres reçus, acquisition.exe procède seul a toutes les

opérations de l'expérience (incrémentation du nombre de passages, phases de la réception, addition cohérente, …) et fournit, à chaque signal TRIGG provenant de l'unité « pulser », des données qui sont aussitôt envoyées i) pour la sauvegarde ; ii) pour l'affichage.

6) Le démarrage de l'expérience, son déroulement et le traitement des données finales

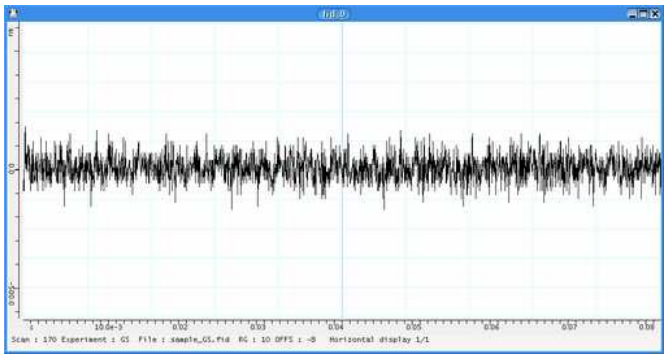
NQR Nancy permet une certaine interactivité avec l'utilisateur avant, pendant mais aussi après l'expérience (traitement des données). Cette interactivité permet de modifier certains paramètres de l'expérience mais aussi de l'affichage dans le but de contrôler au mieux le bon déroulement d'une expérience, surtout s'il s'agit de la mise au point d'un nouveau protocole expérimental. C'est une des originalités de ce logiciel (par rapport à des logiciels commerciaux) qui a été conçu de façon spécifique et qui pourra être modifié à la demande. Les possibilités actuelles sont décrites dans les paragraphes ci-dessous.

a) Avant le démarrage de l'expérience

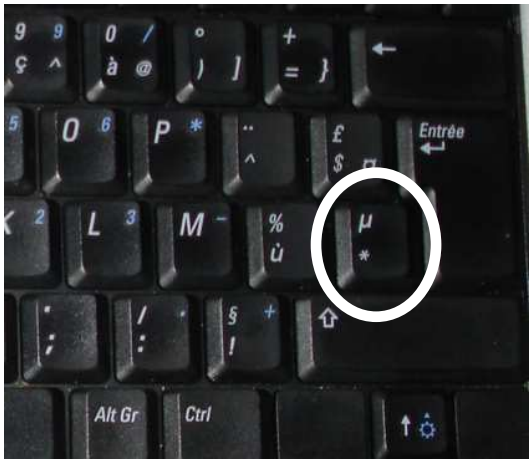
Nous avons vu plus haut que les différents paramètres de l'expérience pouvaient être réglés facilement grâce à l'interface présentée sur la figure III.9. Il est également possible en mode GS, c'est-à-dire, en mode sans accumulation des données, de modifier les différents paramètres relatifs à l'unité basse-fréquence.

En effet, l'utilisateur visualise les fids en temps réel et a la possibilité de régler le gain, la compensation de la composante continue grâce à différentes touches du clavier de l'ordinateur-maître. En mode GS, (détection en singlature) la touche « * » permet d'augmenter le gain (1, 10, 100 et 1000) (figure III.17) et la touche « / » permet de le

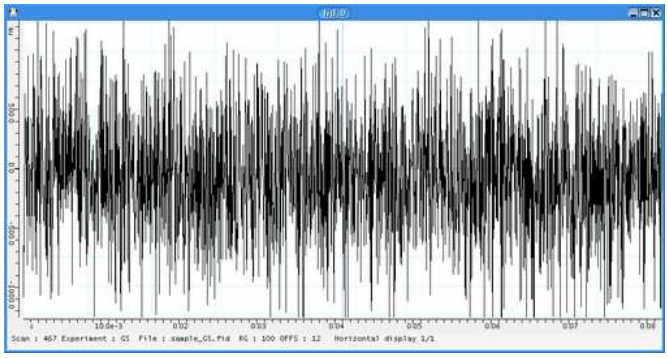
diminuer. La touche « + » quant à elle, permet d'augmenter la compensation de la composante continue d'un certain facteur (qui peut être défini par l'utilisateur : commande « COF ») et la touche « - » de le diminuer.



mode GS : gain : 10



L'utilisateur appuie sur la touche « * » du clavier



mode GS : gain : 100

*<u>Figure III.17</u> : Illustrations montrant une des fonctionnalités du mode GS : l'utilisateur peut augmenter le gain en appuyant sur la touche « * ».*

Concernant la détection en quadrature, il existe deux commandes « GSQ1 » et « GSQ2 » qui permettent respectivement et indépendamment de régler la partie réelle et la partie imaginaire (« * », « / », « + » et « - » ont les mêmes fonctions que pour la commande GS).

L'utilisateur peut aussi, dans ce mode, régler la résolution verticale grâce aux commandes ↑ et ↓.

La touche « ECHAP » permet à l'utilisateur d'arrêter le mode GS : le dernier fid est alors enregistré sur le disque dur de l'ordinateur-maître.

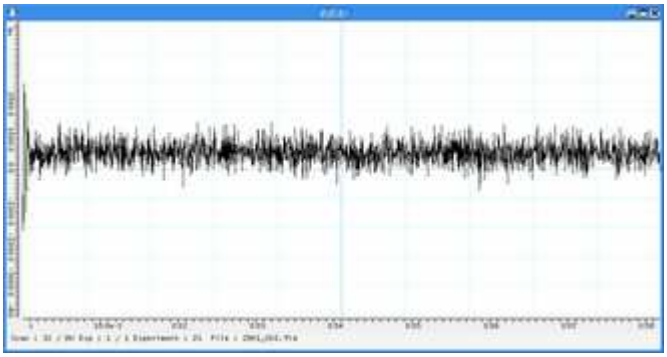
b) <u>Démarrage et déroulement de l'expérience</u>

Notre logiciel est développé de manière à pouvoir interagir en temps réel sur les signaux (fid). Grâce aux socket de Berkeley et à l'architecture spécifique de NQR Nancy, il est possible de modifier l'affichage du fid en mode ZG : les différentes commandes utilisées sont les mêmes qu'en mode GS mais n'ont pas les mêmes spécificités. « * » et « / » sont alors utilisées pour modifier la résolution verticale, « + » et « - » servent à décaler la ligne de base (zéro des signaux) du fid.

On peut cependant noter que certaines commandes sont spécifiques au mode ZG : ainsi $\leftarrow$ et $\rightarrow$ sont utilisées pour réduire ou augmenter le nombre de points affichés (figure III.18) : cette commande est très importante dans le cas où l'on veut visualiser seulement les premiers points du fid. (On revient facilement à l'intégralité des points affichés avec la commande $\rightarrow$).

La commande « ECHAP » permet comme pour le mode sans accumulation de stopper directement l'expérience en cours (le distributeur sauvegarde alors le fid accumulé).

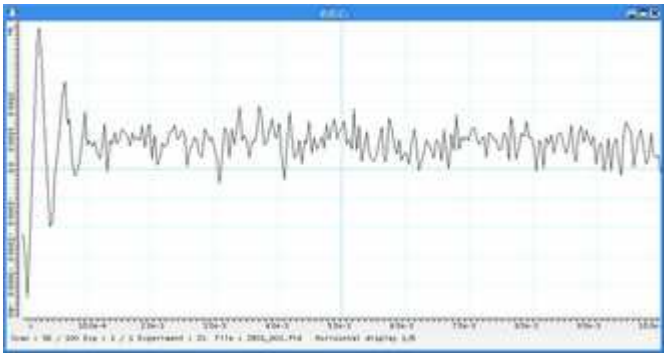
Une autre commande d'arrêt a été développée spécialement pour nos expériences : la commande « HALT » (raccourci par la touche F9) permet de stopper l'expérience à un nombre de passages proportionnel au nombre de pas du cyclage de phases. Cette commande est particulièrement difficile à programmer car elle doit être à la fois transmise au logiciel de distribution mais aussi à l'unité d'acquisition puisque celle-ci doit déterminer le moment où elle s'arrêtera. Malgré la difficulté de programmation, cette commande est fiable grâce à l'indépendance des différents modules.



Par défaut, la totalité des points est affichée
(4096 points)



L'utilisateur appuie sur la
touche « ← » du clavier



Seulement les premiers points sont affichés
(512 points)

<u>Figure III.18</u> : Illustrations montrant une des fonctionnalités du mode ZG : l'utilisateur peut diminuer (ou augmenter) le nombre de points affichés à l'écran avec les touches ← et →

c) <u>Traitement (non déporté) des données immédiatement après la fin de l'expérience</u>

A la fin de l'expérience, les données accumulées (fid) sont affichées (partie réelle et partie imaginaire en mode quadrature). Si l'utilisateur a procédé à une seule expérience, le logiciel sauvegarde ce résultat en un fichier ayant l'extension .fid ; s'il s'agit d'une série d'expériences, le fichier sauvegardé est alors un fichier ayant l'extension .dat : c'est un fichier qui comprend les n fids ou n est le nombre d'expériences.

A ce stade, on peut traiter directement les données expérimentales à l'aide d'un logiciel issu de RMNYJ [25] (écrit par Jérome Bedet). Cette possibilité est évidemment indispensable lors de la mise au point de nouvelles expériences. Les fonctionnalités suivantes sont disponibles (les commandes effectives sont indiquées dans la liste ci-dessous).

« BC » : Correction de la ligne de base : cette fonction permet de compenser un décalage entre la valeur moyenne du fid expérimental et le véritable zéro dans le domaine des temps (composante continue).

« EM » et « valeur » : Application d'un filtre exponentiel (la « valeur » correspondant à l'élargissement du pic) qui permet de réduire le bruit de fond dans le domaine des fréquences, moyennant un élargissement du signal.

« FT » : Transformée de Fourier : passage dans le domaine des fréquences (spectre). Réelle si les données expérimentales ont été acquises en « singlature » et complexe pour une acquisition en quadrature.

« PC » : Réglage des phases à l'ordre zéro et à l'ordre 1. Ce réglage se fait facilement à l'aide des boutons gauche et droit de la souris.

« PS » : Réglage des phases à l'aide des valeurs courantes (entrées précédemment ou valeurs par défaut)

Ces quelques fonctions permettent de traiter facilement les différents fids obtenus. Généralement, elles suffisent à donner une idée globale des résultats.

Conscients que ces commandes sont très importantes, nous avons développé une commande « EFP » qui les regroupe. L'utilisateur peut donc entrer « EFP » et NQR Nancy réalise « BC », « EM », « FT » puis « PS ». Un exemple de passage du domaine des temps au domaine des fréquences (du fid au spectre) est donné par la figure III.19. On peut noter que dans le cas d'un fichier regroupant plusieurs expériences, la commande EFP traite tous les

fids présents dans le fichier (Il en va de même pour toutes les commandes citées en exemple ici).

D'autres fonctionnalités ont été développées, toujours avec le souci de faciliter le déroulement des mises au point ou de permettre un contrôle rapide des paramètres spectroscopiques.

« PP » : Recherche des différents pics du spectre (négatifs et positifs) à l'aide de la souris : l'utilisateur place le curseur de la souris près d'un pic et le logiciel affiche alors la hauteur du pic, la fréquence de ce pic et sa largeur à mi hauteur.

« ZO » : Réglage du « zoom » : à l'aide de la souris, on sélectionne la zone désirée et le logiciel affiche alors cette zone sur toute la largeur de la fenêtre (par ailleurs, il existe une commande plus classique où l'utilisateur choisit lui-même les valeurs du zoom).

« INT » : Calcul de l'intégrale : cette commande permet de calculer l'aire de la partie affichée du spectre.

« COMP » : Affichage simultané de deux spectres (de couleur différente) permettant de comparer les hauteurs, fréquences et largeurs de raie des pics de ces deux spectres. Pour une meilleure visualisation il est possible de décaler les spectres horizontalement et verticalement (figure III.20). « SL » + « numéro de l'expérience » : cette commande permet quand il s'agit d'un fichier .dat, d'afficher le fid correspondant au « numéro de l'expérience ».

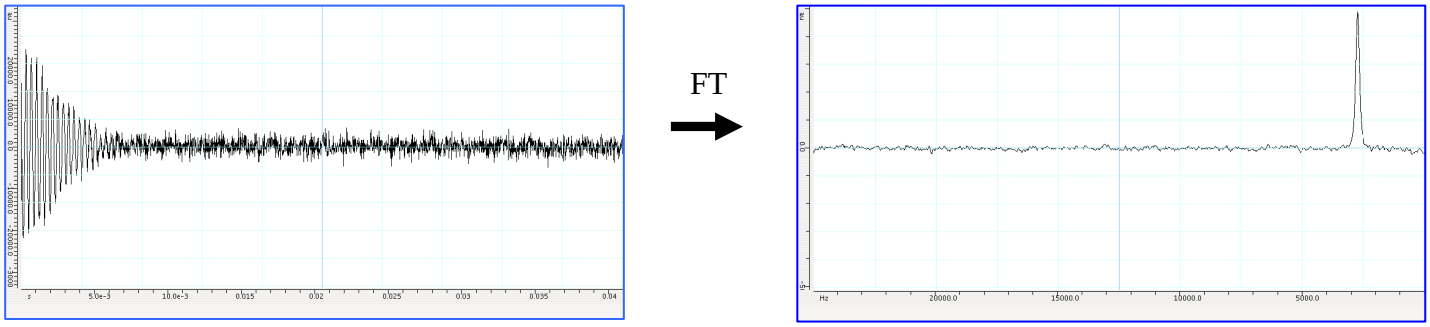
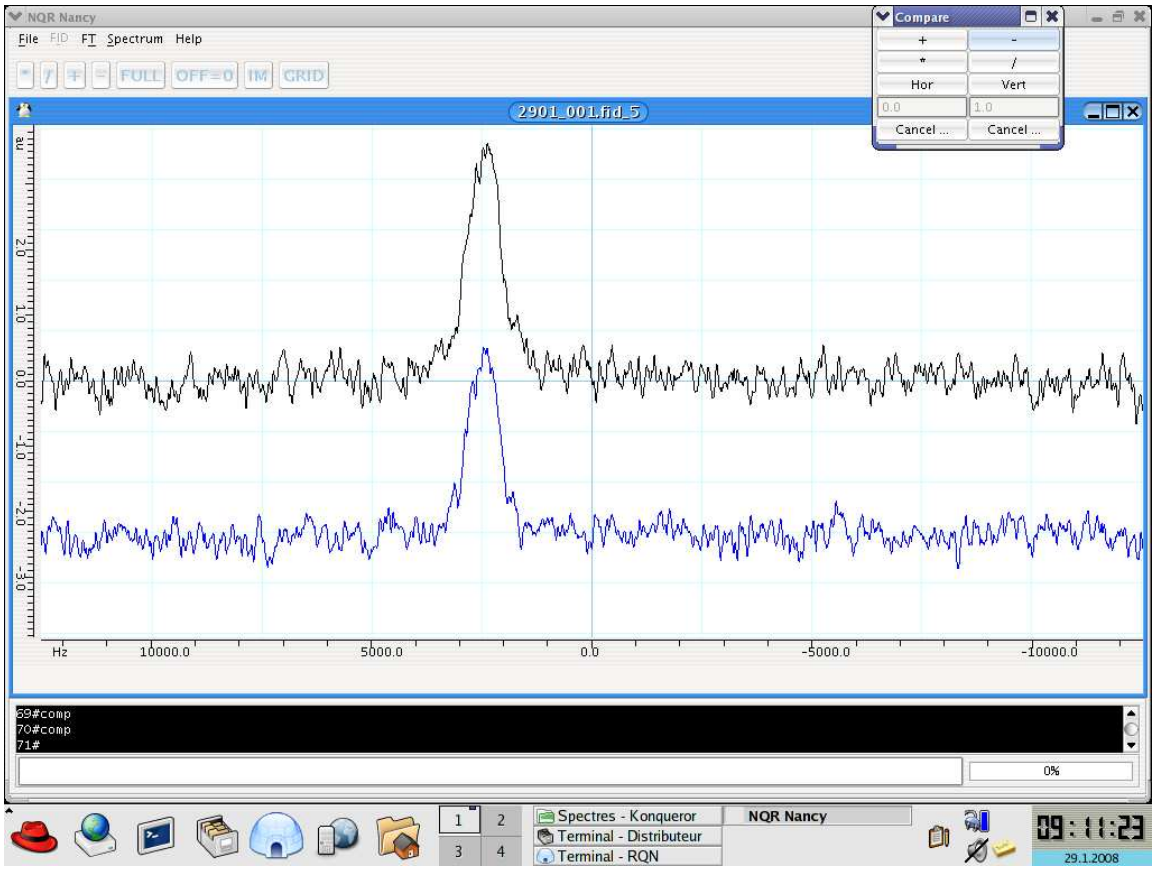


Figure III.19 : Exemple d'application de la transformée de Fourier à un fid acquis en « singlature » (en haut). En bas le spectre dans le domaine des fréquences (nitrite de sodium à 4.64 MHz, 100 passages)



<u>Figure III.20</u> : Illustration de la commande de comparaison de deux spectres. (HMT à 3.308 MHz, 100 passages)

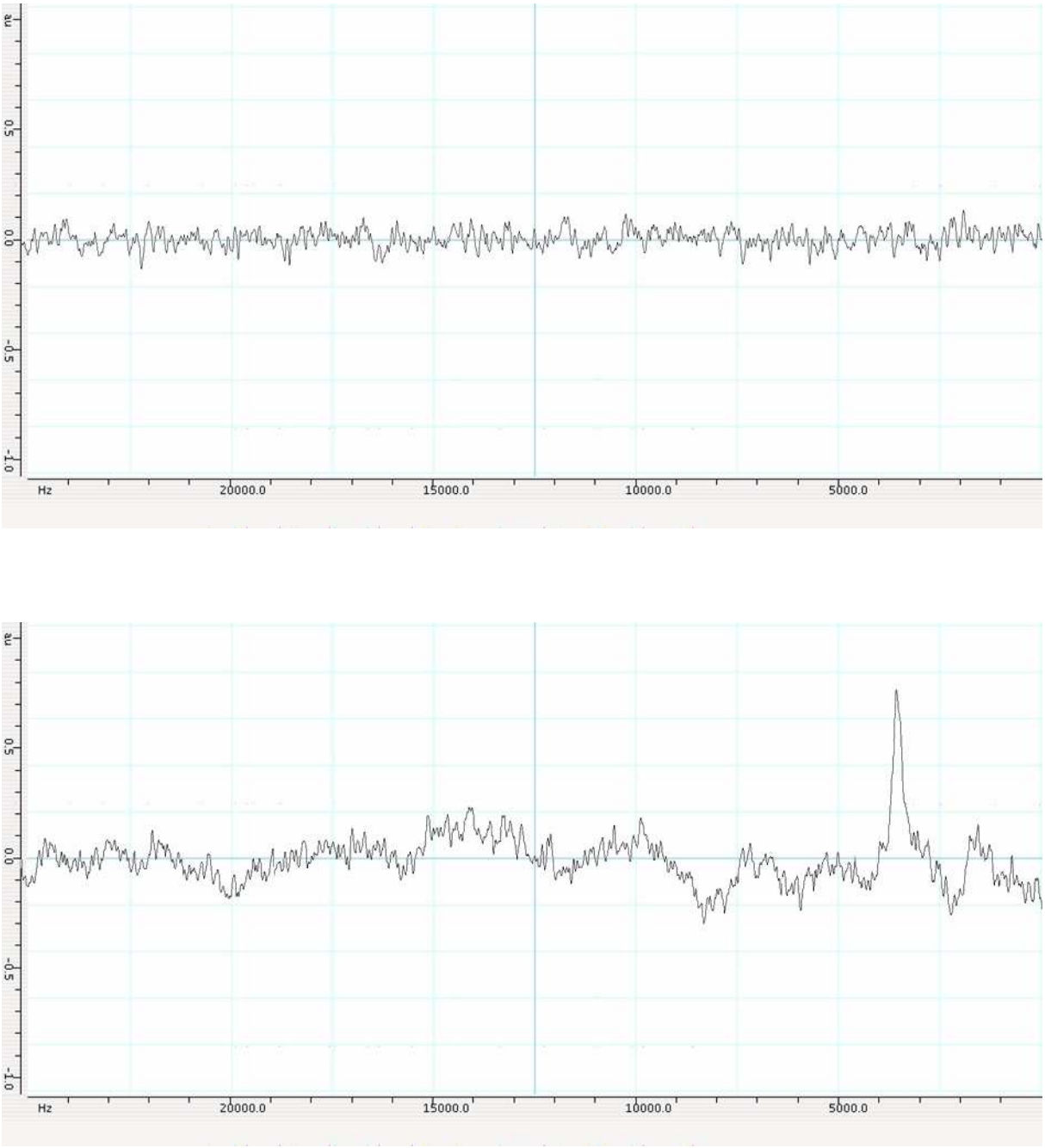
Ces fonctionnalités et ces commandes ont été développées pour satisfaire les besoins actuels des utilisateurs. Comme nous maîtrisons parfaitement le logiciel, des modifications ou des ajouts peuvent se faire très aisément.

7) <u>Développement possible d'expériences spécifiques</u>

Nous présentons ici l'exemple d'une expérience particulière qui n'a pu être mise en œuvre que grâce à la souplesse et l'architecture de nos logiciels (sur lesquels, répétons le, nous pouvons intervenir librement).

Le mode GSF est un mode qui peut s'apparenter au mode GS c'est-à-dire la visualisation de données non accumulées. Mais contrairement à la commande GS, GSF permet d'afficher en temps réel le spectre dans le domaine des fréquences : les données sont donc préalablement à l'affichage, traitées par transformée de Fourier avec les corrections habituelles (« BC », « EM », « FT » et «PS »). Ces procédures sont totalement transparentes pour l'utilisateur qui, visualise une succession de résultats dans le domaine des fréquences obtenus en un passage. Chaque fid correspondant est néanmoins sauvegardé sur le disque dur de l'ordinateur-maître dans un dossier spécifique nommé GSF. Ce mode est très complexe du point de vue de sa réalisation, car il implique de pouvoir acquérir, traiter puis stocker les différentes données en un temps très court, l'interface graphique affichant chaque résultat dans le domaine des fréquences. Des fonctions de temporisation avancée dites « fonctions tampons » ont été développées exclusivement pour ce mode. De plus, le mode GSF possède une calibration automatique de l'échelle verticale correspondant à 110 % de la valeur maximale du plus haut pic trouvé. Ce calcul est réalisé en temps réel : l'interface graphique est modifiée pour chaque spectre affiché.

Ce mode d'acquisition s'est avéré très utile pour l'étude de l'effet « Ferrari » [28] : amélioration de la sensibilité par un facteur 200 à la suite d'un saut de température (figure III.21). Il s'agissait ici de déterminer la durée de vie de cet effet (plusieurs minutes).



<u>Figure III.21</u> : Ecrans illustrant le mode GSF : en haut : l'échantillon de Nitrite de Sodium n'est pas dans la sonde ; en bas : l'échantillon, après avoir été plongé dans l'azote liquide, est immédiatement placé dans la sonde : on observe ce spectre pendant plusieurs minutes (détection en « singlature » - Fréquence de résonance : 4.93 MHz).

Bibliographie du chapitre 3

[1]: Dumoulin, C. L.; Levy, G. C.
Spectroscopic data processing. NMR1 software and its applications in chemistry and biophysics.
Journal of Molecular Structure (1984), 113, 299-310.

[2]: Benn, R.; Klein, J.
One- and two-dimensional NMR data processing on external computers. The PRONMR 1 and 2 software system.
Magnetic Resonance in Chemistry (1986), 24, 638-43.

[3]: Mathias, L. J.; Casey, P. K.; Jarrett, W. L.
A software module for processing NMR data on an MS-DOS microcomputer.
American Laboratory (1991), 23, 40-47.

[4]: Chen, M.; Hu, S.
CAI software for fast Fourier transform analysis.
Huaxue Tongbao (1992), 54-6.

[5]: Güntert, P.; Dötsch, V.; Wider, G.; Wüthrich, K.
Processing of multi-dimensional NMR data with the new software PROSA.
Journal of Biomolecular NMR (1992), 2, 619-29.

[6]: Balacco, Giuseppe.
SwaN- NMR: A Complete and Expansible NMR Software for the Macintosh.
Journal of Chemical Information and Computer Sciences (1994), 34, 1235-41.

[7]: Zhang, X.; Hu, H.; Huai, N; Shen, L.
PC-based 2D NMR data processing and display package.
Bopuxue Zazhi (1994), 11, 313-18.

[8]: Neidig, K.; Geyer, M.; Goerler, A.; Antz, C.; Saffrich, R.; Beneicke, W.; Kalbitzer, H.
AURELIA, a program for computer-aided analysis of multidimensional NMR spectra.
Journal of Biomolecular NMR (1995), 6, 255-70.

[9]: Delaglio, F.; Grzesiek, S.; Vuister, G. W.; Zhu, G.; Pfeifer, J.; Bax, A.
NMRPipe: a multidimensional spectral processing system based on UNIX pipes.
Journal of Biomolecular NMR (1995), 6, 277-93.

[10]: Pons, J-L.; Malliavin, T.E.; Delsuc, M. A.
Gifa V. 4: a complete package for NMR data set processing.
Journal of Biomolecular NMR (1996), 8, 445-452.

[11]: Gunther, U.L.; Ludwig, C.; Ruterjans, H.
NMRLAB - Advanced NMR Data Processing in Matlab.
Journal of Magnetic Resonance (2000), 145, 201-208.

[12]: Cobas, Juan Carlos; Sardina, F. Javier.
Nuclear magnetic resonance data processing. MestRe-C. A software package for desktop computers.
Concepts in Magnetic Resonance (2003), 19, 80-96.

[13]: Van Beek, J. D.
matNMR: A flexible toolbox for processing, analyzing and visualizing magnetic resonance data in Matlab.
Journal of Magnetic Resonance (2007), 187, 19-26.

[14]: Ratzlaff, K.L.; VanderVelde, D.
Development of a Fourier transform NMR Instrument simulator.
Journal of Chemical Information and Computer Sciences (1993), 33, 303-9.

[15]: Seimet, U.
Simulation of dynamic NMR spectra.
Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium (1993), 41, 584-6.

[16]: Smith, S. A.; Levante, T. O.; Meier, B. H.; Ernst, R. R.
Computer simulations in magnetic resonance. An object-oriented programming approach.
Journal of Magnetic Resonance (1994), 106, 75-105.

[17]: Reich, Hans J.
WinDNMR: Dynamic NMR spectra for Windows.
Journal of Chemical Education (1996), 3, 17-19, 27-33, 56-66.

[18]: Allman, T.; Bain, A.D.; Garbow, J.R.
SIMPLTN, a program for the simulation of pulse NMR spectra.
Journal of Magnetic Resonance (1996), 123, 26-31.

[19]: Nicholas, P; Fushman, D; Ruchinsky, V; Cowburn, D.
The virtual NMR spectrometer: a computer program for efficient simulation of NMR experiments involving pulsed field gradients.
Journal of magnetic resonance (2000), 145, 262-75.

[20]: Vosegaard, T.; Malmendal, A.; Nielsen, N.C.
The Flexibility of SIMPSON and SIMMOL for Numerical Simulations in Solid-and Liquid-State NMR Spectroscopy.
Monatshefte für Chemie (2002), 133, 1555-1574.

[21]: Letourneau, P.-J.; Boyko, R.; Sykes, B.D.
PJNMR: a platform-independent graphical simulation tool for NMR spectroscopy.
Journal of Magnetic Resonance (2003), 161, 154-67.

[22]: Helgstrand, M.; Allard, P.
QSim, a program for NMR simulations.
Journal of Biomolecular NMR (2004), 30, 71-80.

[23]: Jerschow, A.
MathNMR: Spin and spatial tensor manipulations in Mathematica.
Journal of Magnetic Resonance (2005), 176, 7-14.

[24]: Brondeau, J.
Introduction à la programmation objet en Java : Cours et exercices.
Dunod, Paris (1999).

[25]: Bedet, J.
Étude de la sélectivité du transfert de polarisation par couplage scalaire en RMN du liquide.
Élaboration d'un logiciel de traitement de données d'expériences de RMN.
Rapport de stage de DEA (2004), Méthodologie RMN, Université Henri Poincaré 1.

[26]: Mischler, E.; Humbert, F.; Canet, D.
NMR pulse sequence generator for a PC driven spectrometer.
Computers & Chemistry (1998), 22, 219-223.

[27]: Leclerc, S.
L'inhomogénéité du champ radiofréquence en résonance magnétique nucléaire : expériences et simulations
Mémoire de thèse (2004), Méthodologie RMN, Université Henri Poincaré Nancy 1.

[28]: Ferrari, M.; Retournard, A.; Canet, D.
Nitrogen –14 nuclear quadrupole resonance (NQR): Dramatic sensitivity enhancement by large and fast temperature lowering.
Journal of Magnetic Resonance (2007), 188, 275-278.

CHAPITRE 4

Une nouvelle méthode de détection des molécules azotées par Résonance Quadrupolaire Nucléaire.

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent, le traitement des données (fids accumulés) proposé à l'utilisateur par le logiciel NQR Nancy, repose, comme en RMN, sur la Transformée de Fourier. Cette transformation permet de visualiser rapidement la présence ou non d'un spectre dans le domaine des fréquences. Ce traitement présente cependant l'inconvénient de nécessiter une accumulation des fids qui est plus ou moins importante en fonction du composé étudié et des conditions expérimentales. La détection de substances explosives doit toujours être rapide, simple et efficace : il apparaît souhaitable de développer une méthode permettant d'accéder directement à l'information la plus importante dans le cadre d'expériences de contre-minage : la présence ou non de substances explosives. Tout d'abord, nous présenterons les différentes techniques qui ont été publiées à ce jour ; ensuite, nous exposerons la méthode de détection des composés azotés que nous avons mise au point. Celle-ci ne fournit que la seule information d'intensité et ne permet pas de connaître ni la fréquence de résonance exacte, ni la largeur de raie.

A) Les différentes méthodes de traitement de données RQN

Nous passons en revue ci-dessous les éléments bibliographiques que nous avons pu trouver sur le sujet. Il y a fort à parier que, compte tenu des enjeux, certaines méthodes efficaces (ou supposées telles) n'aient pas fait l'objet de publication détaillée. Néanmoins, nous essayerons de faire un exposé critique des méthodes publiées.

1) La transformée de Fourier : principale méthode utilisée

Comme on peut s'en douter, la transformée de Fourier, qui permet de passer du domaine des temps au domaine des fréquences, est utilisée par la plupart des laboratoires qui

développent des appareils de RQN [1-3]. La Transformée de Fourier étant abondamment utilisée en RMN, il est compréhensible que bien des scientifiques qui construisent leur propre spectromètre ou qui le composent à partir de consoles Tecmag (code impossible à modifier puisque propriétaire) l'utilisent aussi pour leurs expériences de RQN. Nous avons suffisamment discuté dans ce mémoire de la Transformée de Fourier, de ses avantages et de ses limitations pour ne pas y revenir.

2) Les méthodes alternatives de traitement du signal en vue d'améliorer la qualité et la quantitativité des spectres RQN

Un tel objectif est bien sûr recherché en RMN et en particulier en RMN biomédicale. Dans ce dernier cas, on cherche à quantifier les différents métabolites via leurs signaux dans un spectre RMN. Se pose alors le problème de la référence qui peut être résolu au moyen d'un signal électronique d'amplitude connue (méthode ERETIC [4]) et celui de l'extraction des intensités des différents pics lorsque le résultat de la mesure est entachée d'un important bruit de fond. C'est exactement le genre de difficultés auxquelles on doit faire face en RQN. Les méthodes utilisées en RMN [5] ont été testées en RQN et parfois adaptées à cette spectroscopie [6,7]. De même, la méthode bien connue de maximisation d'entropie (développée en RMN notamment par Delsuc et al. [8]) a également été appliquée à la RQN [9,10].

Une équipe menée par Smith [11-13] dépose de nombreux brevets concernant des méthodes basées sur des algorithmes paramétriques pour traiter les données issues de l'expérience. Ces algorithmes permettent, d'après les auteurs, de définir la composition réelle mais aussi la concentration de Trinitrotoluène (TNT) contenus dans des composés polymorphes. (Le TNT résonne aux alentours de 1 MHz et présente une sensibilité extrêmement médiocre). Ces

méthodes sont basés sur des modèles prédéfinis et combinent données acquises et données simulées. On distingue deux familles d'algorithmes :

- Une regroupant les algorithmes construits autour de la méthode des moindres carrés non linéaires (NLS : Non Linear Least squares).
- L'autre s'appuyant sur la méthode du maximum de vraisemblance (AML : Approximative Maximum Likelihood).

Pour Smith, l'utilisation d'un algorithme NLS couplé à des données simulées apporte un gain important par rapport à la technique « classique » utilisant la transformée de Fourier : ils comparent les données reçues à un ensemble de données simulées.

La méthode du maximum de vraisemblance fait intervenir de nombreuses considérations fondées sur la théorie des statistiques et des probabilités : pour calculer le maximum de la vraisemblance, il faut déterminer les valeurs pour lesquelles la dérivée de la vraisemblance s'annule. Ce calcul étant parfois très compliqué à mettre en oeuvre, il est évident que la fiabilité d'un tel algorithme n'est pas facilement démontrable.

3) Les méthodes expérimentales en vue d'améliorer la qualité et la quantitativité des spectres RQN

Notre travail (présenté ci-dessous) appartiendrait plutôt à cette catégorie bien qu'il fasse une large place à la mise en forme des données. Les méthodes publiées jusqu'ici font appel à des trains d'impulsions et à l'acquisition du signal entre deux impulsions consécutives. Si intéressantes qu'elles soient, elles nous semblent plus difficiles à mettre en œuvre que notre méthode : séquençage de l'acquisition, temps morts à insérer après les impulsions, efficacité des pseudo-impulsions à π (correspondant en principe au premier passage à zéro de la courbe de nutation). Ces méthodes ont néanmoins été développées (de

façon plus ou moins confidentielles) par différentes équipes [14-17]. On peut citer, par exemple, les méthodes SSFP (Steady State Free Precession) et CWFP (Continuous Wave Free Precession) et les séquences SORC (Strong Off Resonance Comb) et TONROF (Transmission On Reception Off), …

B) Une nouvelle méthode de détection RQN fondée sur l'amplitude du signal dans le domaine des temps

Comme nous l'avons déjà signalé à propos des quelques méthodes que nous avons rapportées, le problème majeur de la RQN appliquée à la détection des molécules azotées (et plus particulièrement des explosifs) provient de la très faible sensibilité de cette spectroscopie et, tout particulièrement, pour les composés dont la fréquence de résonance la plus élevée se situe aux alentours de 1 MHz (e.g. le TNT). Les algorithmes que nous venons d'évoquer visent à extraire un signal cohérent (le signal RQN) d'un ensemble de signaux incohérents (le bruit de fond). Que ce soit explicite ou non, ces méthodes conduisent au spectre RQN, caractérisé généralement par un seul pic dont on déterminera l'amplitude, la fréquence et la largeur de raie.

Nous avons adopté une autre approche qui consiste à regrouper le plus grand nombre possible de données (suréchantillonnage) de façon à améliorer de façon significative le rapport signal-sur-bruit. Intuitivement, la prise en considération d'un grand nombre de points d'un fid (n) peut être considéré comme à peu près équivalent à l'accumulation de n fids pour lesquels le pic RQN serait, dans le domaine des fréquences, défini par un seul point. Rappelons que le suréchantillonnage est, de nos jours, couramment utilisé en RMN, mais il a essentiellement pour objectif l'amélioration de la résolution effective du convertisseur analogique-numérique [18]. Dans notre cas et contrairement aux applications du suréchantillonnage en RMN [19-

23], nous renonçons à l'information précise de fréquence et de largeur de raie, qui, de toute façon n'est pas vraiment pertinente en matière de détection.

Nous rappelons que les données acquises sont affichées en temps réel sur l'écran de l'ordinateur-maître. Ces données peuvent être ensuite, comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent, traitées classiquement par transformée de Fourier. Le résultat obtenu est un spectre (généralement un seul pic) dont nous pouvons déterminer la hauteur, la largeur à mi-hauteur, la fréquence,… mais cette technique possède ses limites : en plus du problème de la sensibilité que nous venons de discuter, s'ajoute celui des déplacements de fréquence importants qui interviennent lorsque la température de l'échantillon fluctue.

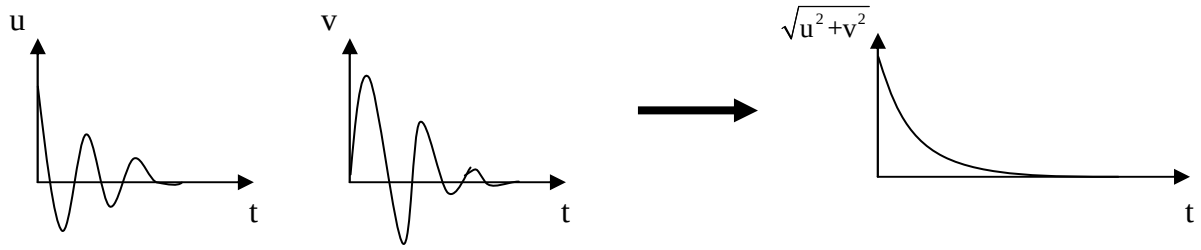
Nous allons montrer qu'une mise en forme appropriée des données brutes et suréchantillonnées peut permettre d'améliorer le rapport signal-sur-bruit par au moins deux ordres de grandeur.

1) Théorie

Cette méthode ne s'applique qu'à des données acquises en mode quadrature. Nous avons tout d'abord implanté dans le logiciel NQR Nancy une fonction qui nous permet de traiter, par la méthode décrite ci-dessous (désignée désormais par ASDT : amplitude du signal dans le domaine des temps), un ensemble de données accumulées (fid).

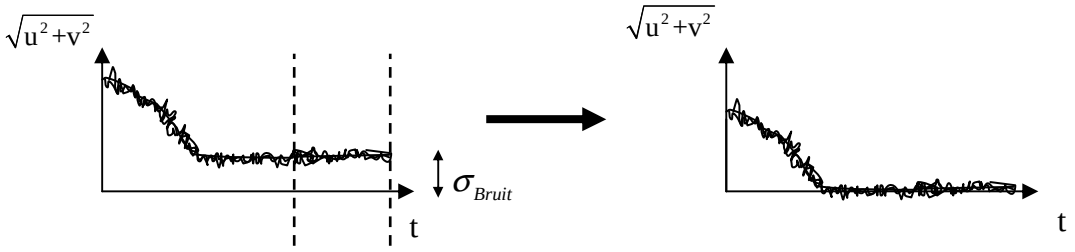
1) Nous désignerons par u et v les signaux des deux voies de la détection en quadrature (u est la partie réelle et v la partie imaginaire). La première étape de notre méthode consiste à calculer le module du signal $\sqrt{u^2 + v^2}$ (figure IV.1) : on s'affranchit ainsi de tous les déphasages et des oscillations dues à la différence de fréquence entre la fréquence de résonance et celle de la porteuse.

u pouvant être de la forme $A \cos(\omega t + \varphi)\, e^{-t/T_2^*}$ et v de le forme $A \sin(\omega t + \varphi)\, e^{-t/T_2^*}$, $\sqrt{u^2 + v^2}$ est égal à $A\, e^{-t/T_2^*}$.Ce résultat est d'ailleurs valable quelque soit la nature de l'amortissement (exponentiel ou gaussien) ; il suffit de substituer à e^{-t/T_2^*} une fonction appropriée (gaussienne par exemple).



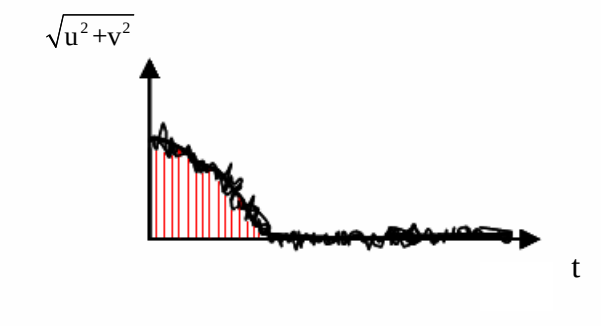
<u>Figure IV.1</u> : Représentation de la première étape de la méthode ASDT ; u et v *sont respectivement les parties réelle et imaginaire des données.* $\sqrt{u^2 + v^2}$ *représente le module du signal.*

2) Il se trouve, qu'en pratique, le résultat n'est pas conforme à la partie droite de la figure IV.1. Pour établir ce résultat, nous avons, en effet, fait l'hypothèse que les signaux u et v étaient dépourvus de bruit de fond qui, expérimentalement, est toujours présent. Le bruit de fond, lui-même, fluctue autour de zéro. Il n'en va évidemment pas de même de son carré, ni de son module. On observe en fait des fluctuations autour d'une valeur qui représente la racine carrée de la moyenne du carré du bruit de fond. Cette valeur ne doit pas être très éloignée de l'écart type du bruit de fond (σ_B), et nous la soustrairons de l'ensemble des données. Pour cela l'utilisateur définira (visuellement ou par connaissance préalable de la forme du signal) le nombre de points (que l'on notera n) d'une zone, située dans la partie droite du domaine des temps, et où n'existe aucune contribution du signal RQN (figure IV.2).

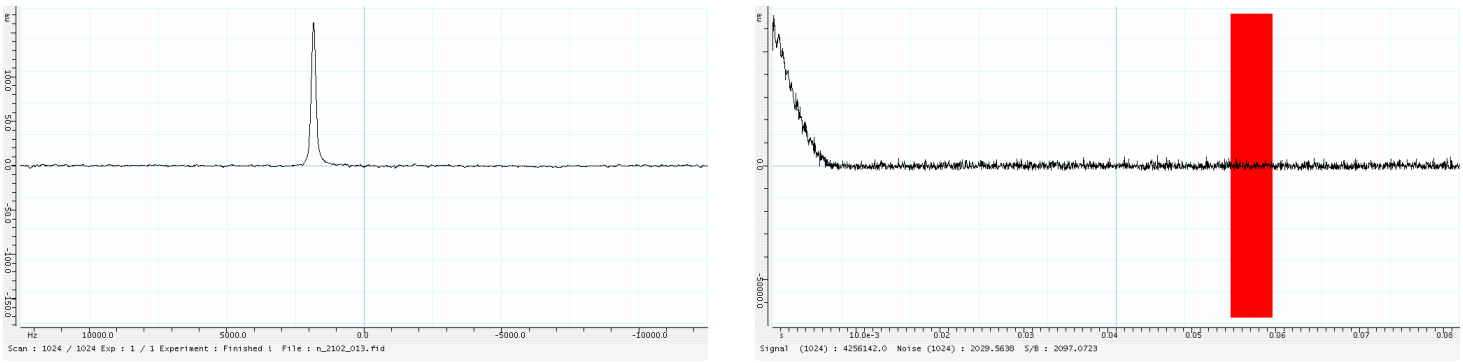


<u>Figure IV.2</u> : Représentation de la deuxième étape de la méthode ASDT : partie gauche : résultat brut. On évalue l'écart-type du bruit (ou une approximation de cette grandeur) en calculant la moyenne des points situés entre les deux verticales en pointillés. Cette valeur est ensuite soustraite de l'ensemble des données pour obtenir un bruit fluctuant autour de zéro (partie droite). On a supposé ici un amortissement gaussien.

3) La dernière étape consiste à détecter la présence (ou non) d'un signal RQN. Pour cela, on calcule le rapport sommation-sur-bruit (Som/B) plutôt que le rapport signal-sur-bruit (S/B) : on intègre donc l'exponentielle (ou la gaussienne) décroissante (signal) en sommant l'amplitude des n premiers points (figure IV.3). Le rapport sommation-sur-bruit est alors estimé en divisant cette intégrale par l'approximation de l'écart–type σ_B calculé auparavant. S'il est supérieur à 4, on admet que l'échantillon contient un composé azoté dont la fréquence de résonance est proche de la fréquence de travail. Bien entendu, si ce test n'est pas satisfait, on pourra toujours reprendre cette procédure en augmentant le nombre de passages (accumulation) comme cela est illustré par la figure IV.4.



<u>Figure IV.3</u> : Représentation de la dernière étape de la méthode ASDT : on calcule le rapport de la somme des amplitudes des n premiers points par σ_B (voir figure IV.2).

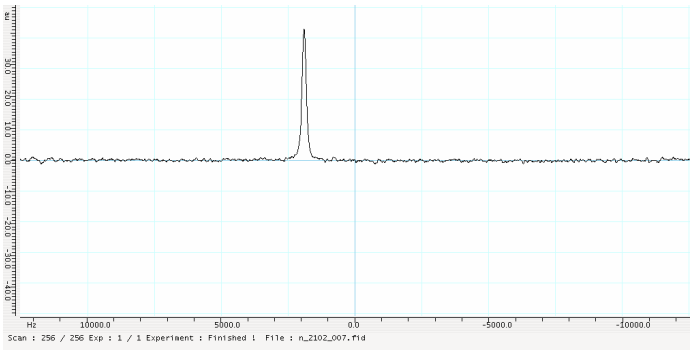


<u>Figure IV.4</u> : Illustrations de deux méthodes de traitement pour un échantillon de Nitrite de Sodium à une fréquence de 4.648 MHz – 1024 passages. A gauche, le spectre obtenu par Transformée de Fourier ; à droite, le signal obtenu par la méthode ASDT. Cette expérience (fortement accumulée) permet de visualiser l'allure du signal après application de la méthode : cette allure est conforme à la théorie énoncée précédemment. La barre rouge représente l'intensité du signal. Une barre bleue (invisible ici) représenterait l'amplitude du bruit de fond.

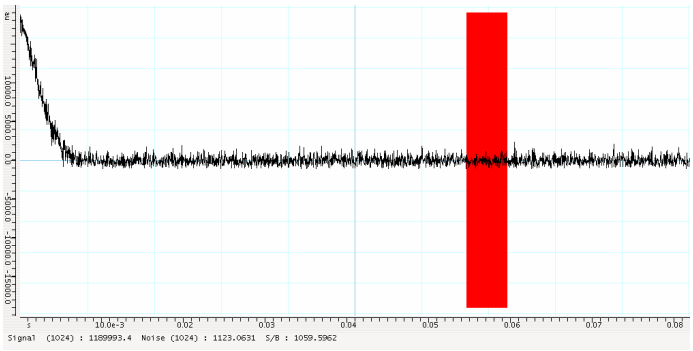
4) On pourra également diminuer σ_B en réduisant la fréquence de coupure du filtre basse-fréquence (passe-bas) dans la mesure où on a la certitude que la résonance se situe dans la plage spectrale correspondante (comprise entre 0 et la fréquence de coupure du filtre). Il faudra néanmoins veiller à ce que ce filtrage ne provoque pas de distorsions du signal.

Nous avons testé cette possibilité, sur un échantillon de Nitrite de Sodium à une fréquence de 4.644 MHz pour une expérience de 256 passages, avec différentes valeurs de la fréquence de coupure du filtre passe-bas (celle-ci est, rappelons le, directement modifiable dans la fenêtre des paramètres apparaissant quand l'utilisateur entre la commande « AC »). Les résultats de cette expérience sont présentés ci-après sur la figure IV.5.

Fréquence de coupure de 12500 Hz

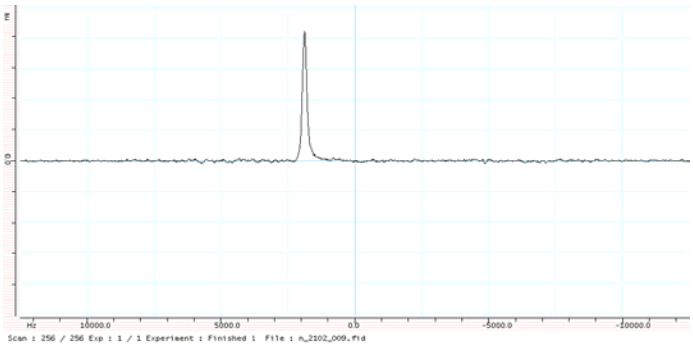


Rapport S/B : 40

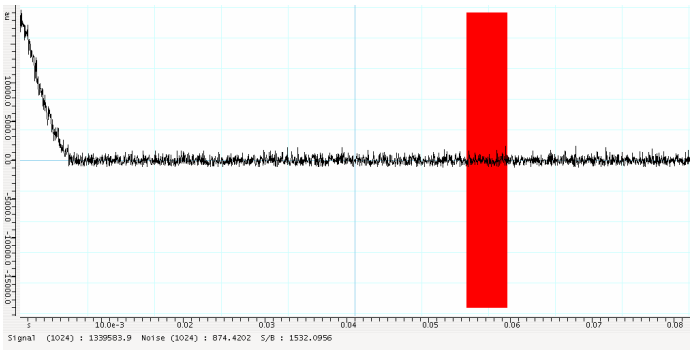


Rapport Som/B : 1040

Fréquence de coupure de 8000 Hz

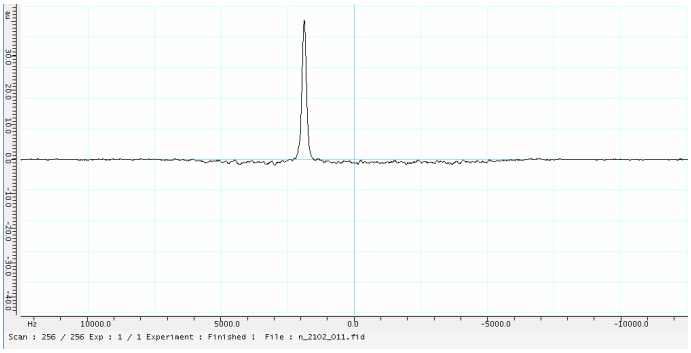


Rapport S/B : 40

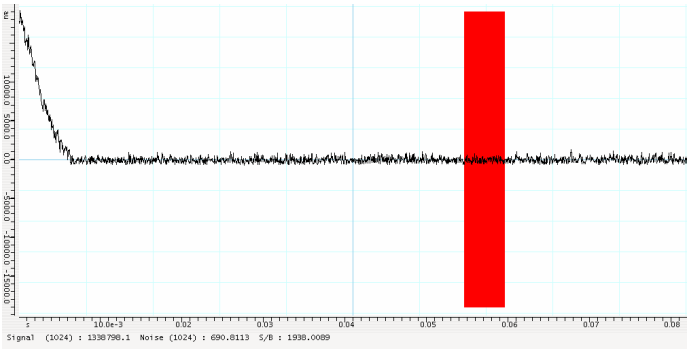


Rapport Som/B : 1532

Fréquence de coupure de 5000 Hz

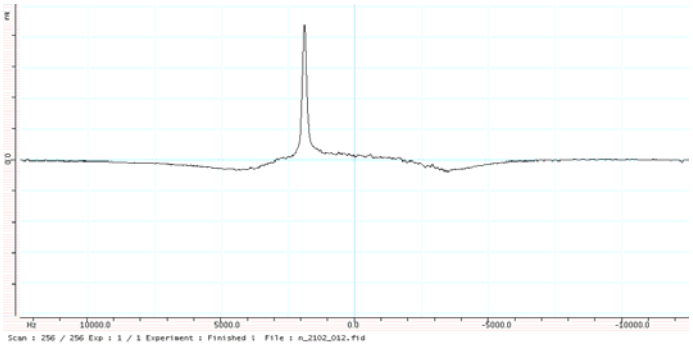


Rapport S/B : 40

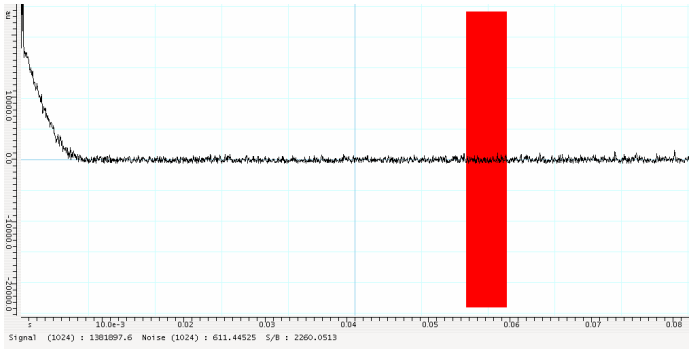


Rapport Som/B : 1938

Fréquence de coupure de 3500 Hz



Rapport S/B : 38



Rapport Som/B : 2260

<u>Figure IV.5</u> : Résultats obtenus lors d'expériences utilisant la méthode ASDT sur un échantillon de Nitrite de Sodium à la fréquence de 4.644 Mhz (256 passages – 2048 points) pour différentes valeurs de la fréquence de coupure du filtre passe-bas de l'unité basse-fréquence. La fenêtre spectrale étant de +/- 12500 Hz, la fréquence de coupure du filtre est normalement réglée à 12500 Hz. La fréquence du signal étant environ de 2000 Hz, nous avons réduit progressivement la fréquence de coupure du filtre jusqu'à ce que des distorsions apparaissent (en deçà de 3500 Hz).

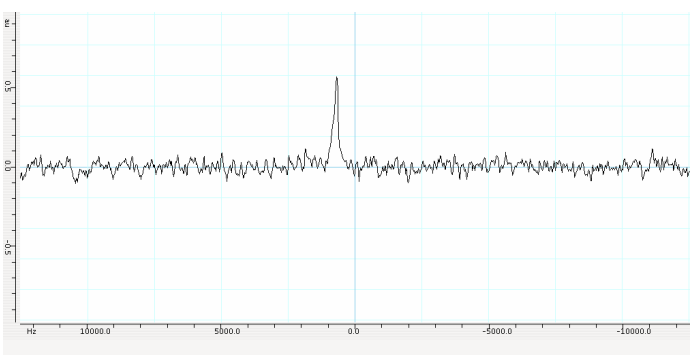
Le rapport signal-sur-bruit peut être considérablement amélioré (multiplié par 2) sans que le spectre ou le signal de la méthode ASDT ne soient détériorés. A des fréquences de coupure plus basses, on observe des distorsions, probablement dues à la réponse du filtre. Celles-ci sont incompatibles avec une mesure correcte de l'intensité du signal.

5) Il n'en reste pas moins que la façon la plus performante d'améliorer le rapport sommation-sur-bruit consiste à augmenter le nombre de points conduisant au calcul de l'intégrale du signal. Cette procédure, que l'on peut qualifier de « suréchantillonnage » (oversampling), constitue, une des originalités de la méthode. Les résultats ci-dessous (chacun est obtenu en augmentant le nombre de points et en diminuant de façon concomitante le pas d'échantillonnage) montrent l'augmentation attendue du rapport sommation-sur-bruit et apportent la justification expérimentale des procédures proposées (figure IV.6).

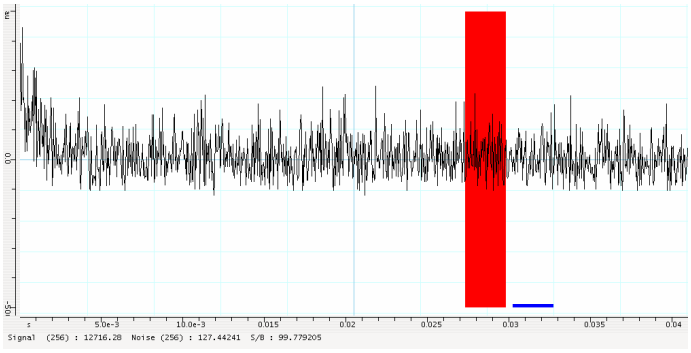
Le bruit a, dans tous les cas, été évalué de la manière suivante : une zone (suffisamment large) de k points, que l'on sait être dépourvue de tout signal RQN (donc ne contenant que du bruit), est sélectionnée. On effectue la somme des valeurs absolues de chaque point de cette zone et on divise par k.

On constate qu'après Transformée de Fourier, le rapport signal-sur-bruit reste inchangé quelque soit le nombre de points utilisés pour l'acquisition du signal. En revanche, en ce qui concerne la méthode ASDT, nous pouvons observer une amélioration constante du rapport sommation-sur-bruit : on remarque, comme l'on pouvait s'y attendre, une augmentation de ce rapport proportionnelle à la racine carrée du nombre de points d'échantillonnage.

Nombre de points : 1024

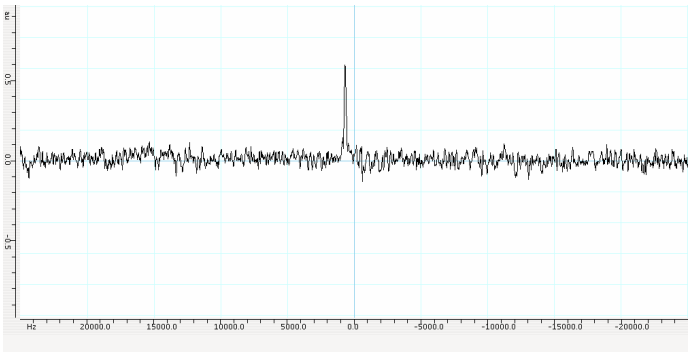


Rapport S/B : 6

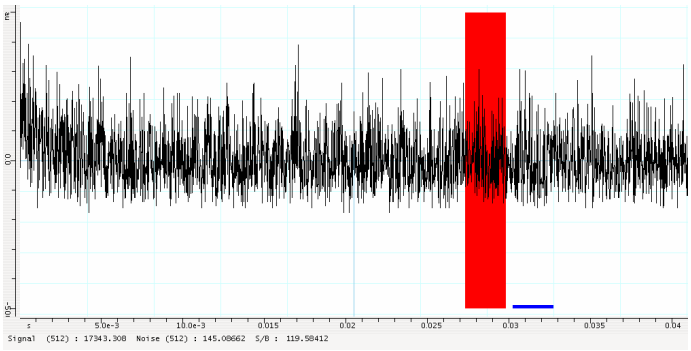


Rapport Som/B : 99

Nombre de points : 2048

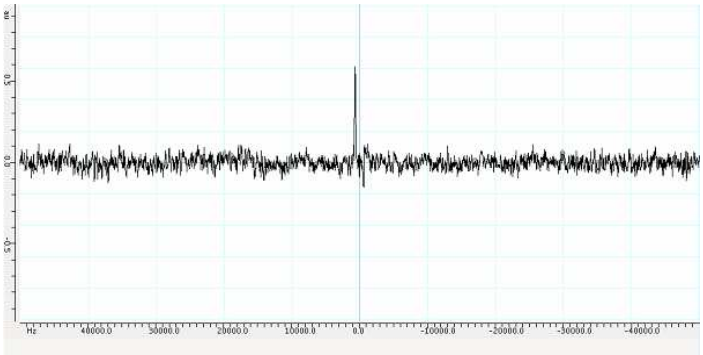


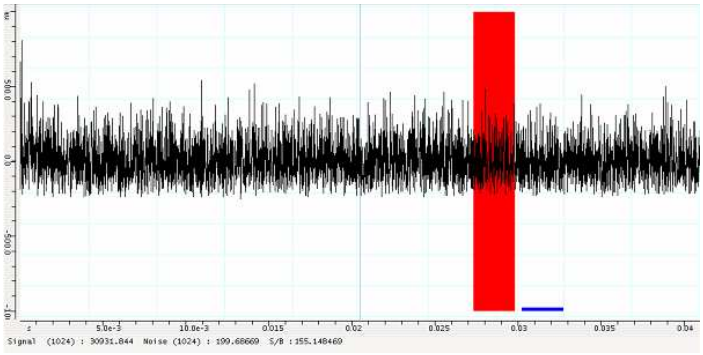
Rapport S/B : 6



Rapport Som/B : 119

Nombre de points : 4096





Rapport Som/B : 155

<u>Figure IV.6</u> : Détection du Nitrite de Sodium à 4.648 MHz – 1 passage. De haut en bas, acquisition effectuée avec 1024, 2048 et 4096 points (spectre obtenu après une seule impulsion pseudo 90°) et respectivement des pas d'échantillonnage de 40,20 et 10 µs. A gauche : la méthode traditionnelle (Transformée de Fourier) ; à droite, la méthode ASDT (voir figure IV.4 pour la signification des barres rouge et bleue).

2) Commande de traitement du logiciel NQR Nancy

Nous avons donc écrit une fonction supplémentaire pour le logiciel NQR Nancy, qui permet d'appliquer la méthode ASDT. L'utilisateur, au lieu de procéder à un traitement traditionnel (« BC », « EM », « FT » et « PS »), entre la commande « TDM » et un nombre de points permettant le calcul de σ_B ainsi que le calcul de l'intégrale du signal. La méthode est alors appliquée aux données qui viennent d'être acquises et, le cas échéant, une barre rouge est affichée. Celle-ci représente l'intensité du signal (lorsqu'un signal est détecté) alors qu'une barre bleue représente l'amplitude du bruit : si le rapport signal-sur-bruit est suffisant, une fenêtre alerte l'utilisateur. Toutes les variables de cette expérience (intensité du signal, intensité du bruit, rapport signal-sur-bruit, …) sont bien entendu indiquées sur l'interface graphique, comme nous pouvons le voir sur la figure IV.7.

Nous avons réalisé de nombreuses expériences sur des échantillons de HMT et de Nitrite de Sodium et comparé les résultats obtenus après traitement par transformée de Fourier et par la méthode ASDT. Ces différents résultats sont présentés ci-dessous (figure IV.8 – figure IV.11). Pour chaque fréquence étudiée, nous nous sommes placés dans des conditions de mesure qui nous semblent raisonnables : 8192 points et une fréquence de coupure de 5000 Hz (comme cela a été établi au paragraphe précédent). Nous avons également vérifié à chaque fois qu'un échantillon d'un autre composé (et dont la fréquence de résonance est très différente de la fréquence de travail) ne donne aucun signal.

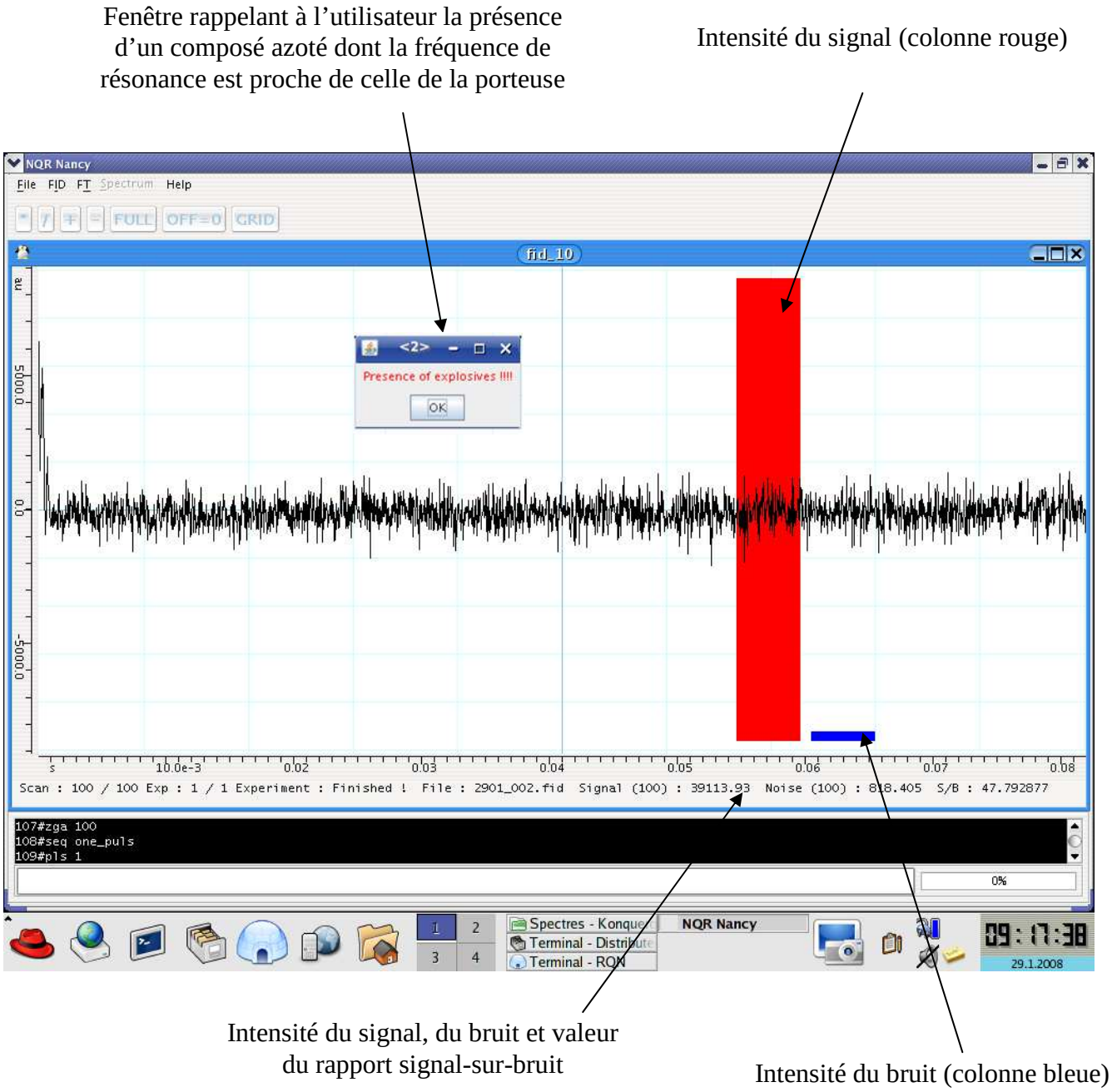
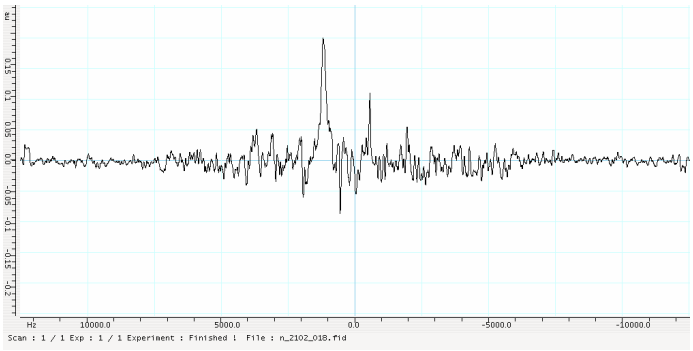
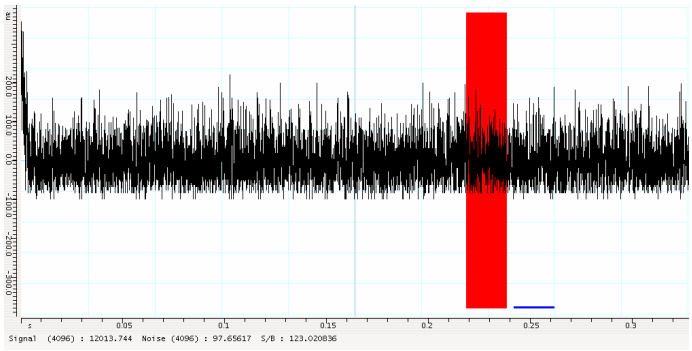


Figure IV.7 : Ecran présentant le traitement de données par la commande « TDM » : en rouge le signal, en bleu le bruit. Une fenêtre s'ouvre si le rapport signal-sur-bruit (S/B) est important (Presence of explosives !!!). (ici, il s'agit d'un échantillon (non explosif) d' hexaméthylènetétramine (HMT) à une fréquence de 3.308 MHz -- 100 passages).

Echantillon de Nitrite de Sodium à une fréquence de 4.644 MHz (1 passage)

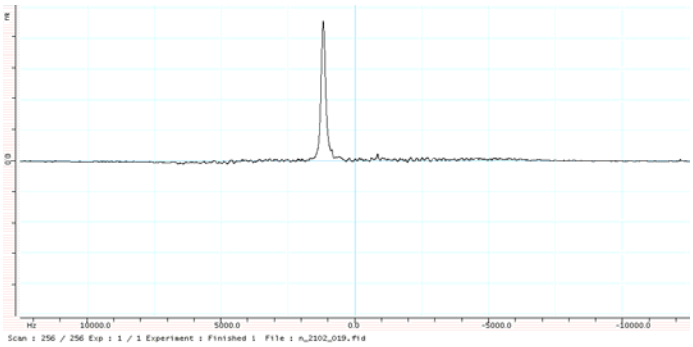


Rapport S/B : 5

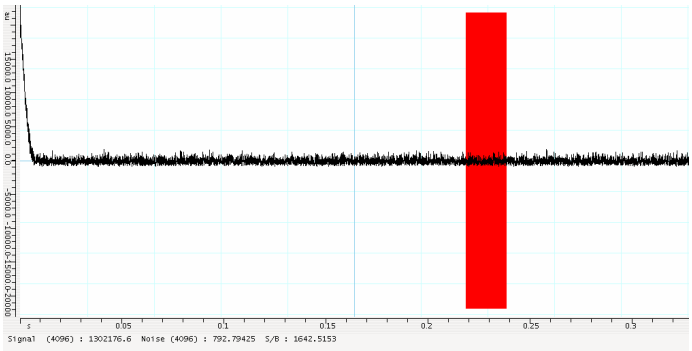


Rapport Som/B : 153

Echantillon de Nitrite de Sodium à une fréquence de 4.644 MHz (256 passages)

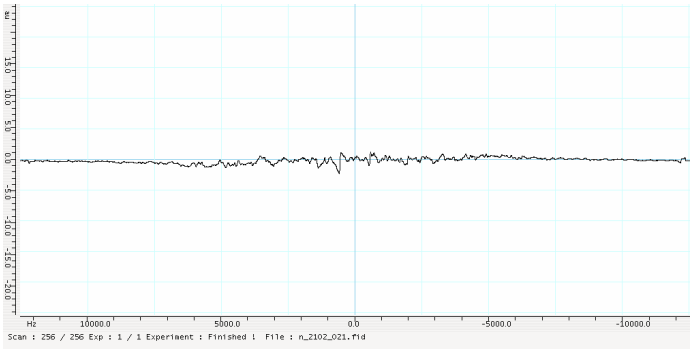


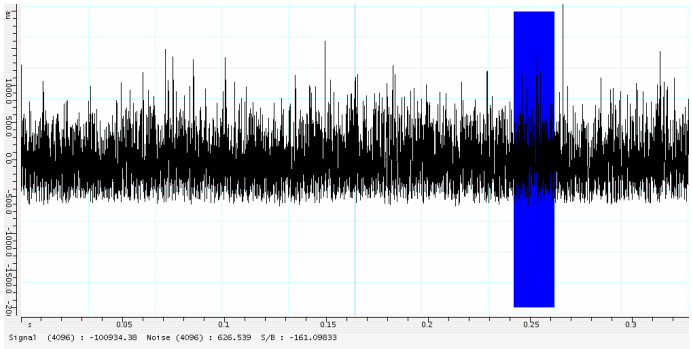
Rapport S/B : 45



Rapport Som/B : 1643

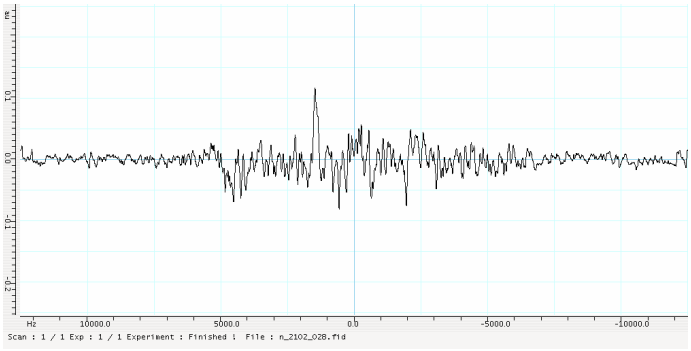
Echantillon de HMT à une fréquence de 4.644 MHz (256 passages)



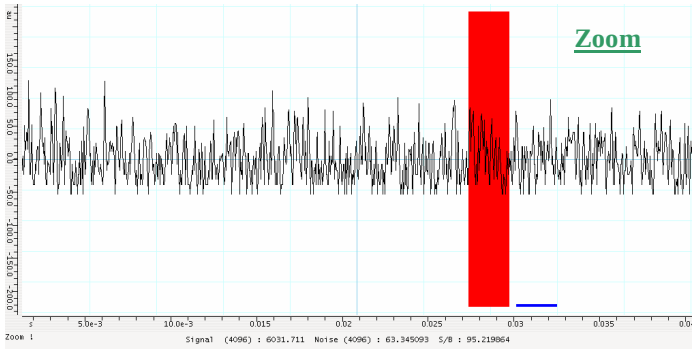


<u>Figure IV.8</u> : Comparaison des deux méthodes de traitement de données pour un échantillon de Nitrite de Sodium à la fréquence de 4.604 MHz (8192 points – fréquence de coupure de 5000 Hz). A gauche, la méthode traditionnelle (Transformée de Fourier) ; à droite, la méthode ASDT.

Echantillon de Nitrite de Sodium à une fréquence de 3.604 MHz (1 passage)

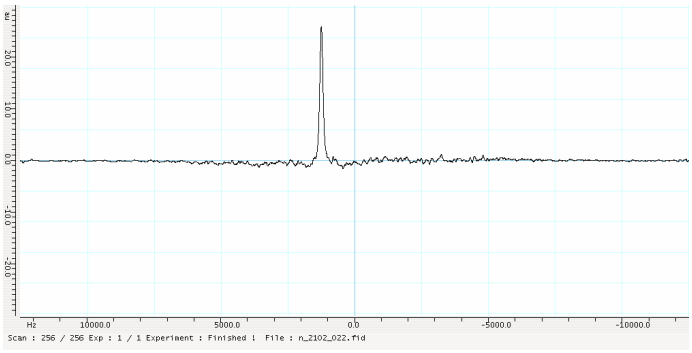


Rapport S/B : 4

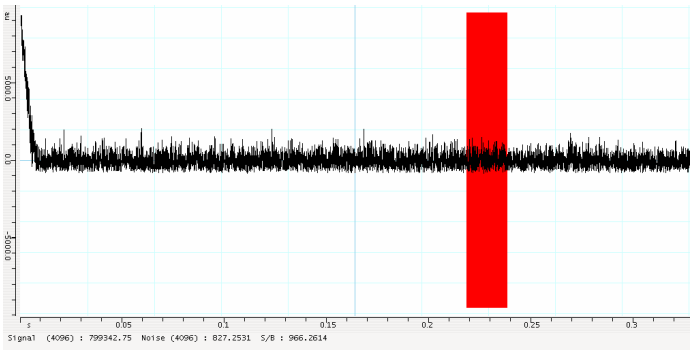


Rapport Som/B : 95

Echantillon de Nitrite de Sodium à une fréquence de 3.604 MHz (256 passages)

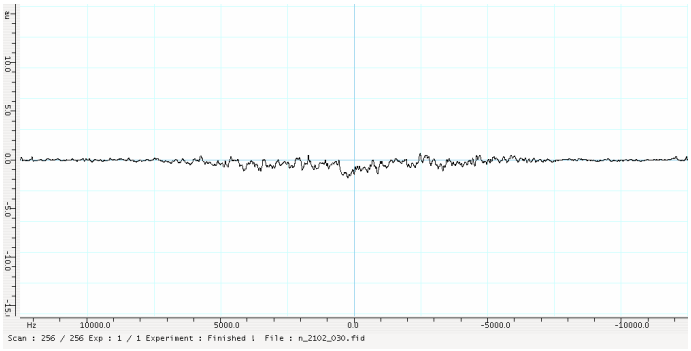


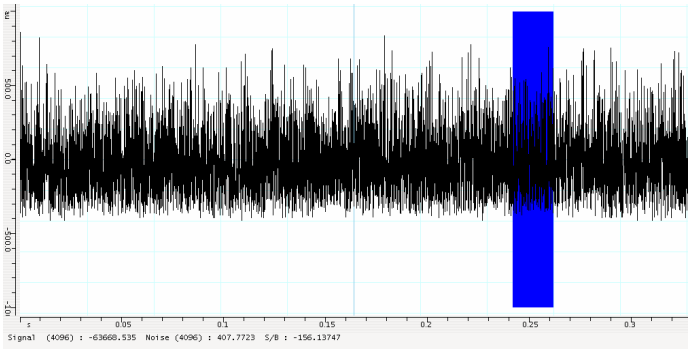
Rapport S/B : 35



Rapport Som/B : 966

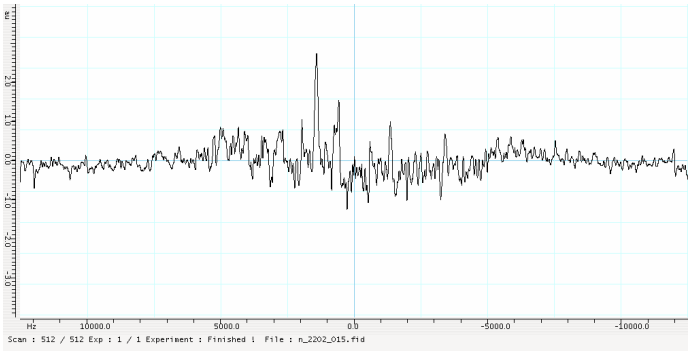
Echantillon de HMT à une fréquence de 3.604 MHz (256 passages)



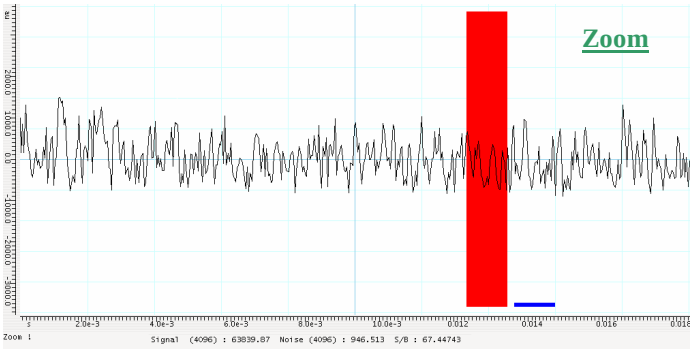


<u>Figure IV.9</u> : Comparaison des deux méthodes de traitement de données pour un échantillon de Nitrite de Sodium à la fréquence de 3.604 MHz (8192 points – fréquence de coupure de 5000 Hz). A gauche, la méthode traditionnelle (Transformée de Fourier) ; à droite, la méthode ASDT.

Echantillon de Nitrite de Sodium à une fréquence de 1.038 MHz (512 passages)

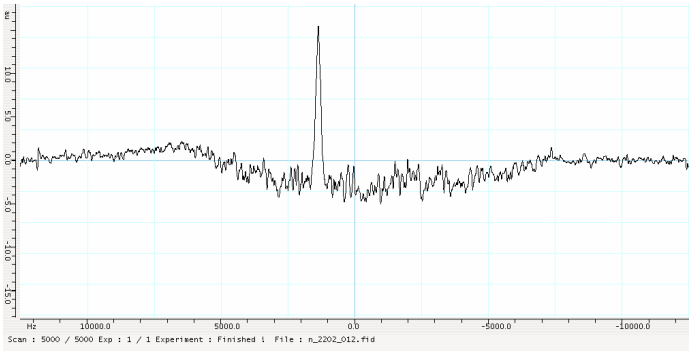


Rapport S/B : 5

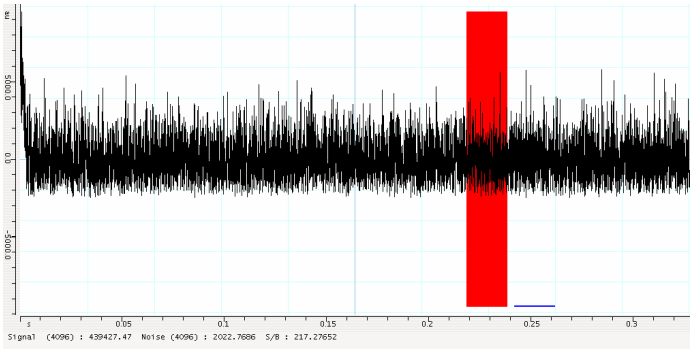


Rapport Som/B : 67

Echantillon de Nitrite de Sodium à une fréquence de 1.038 MHz (5000 passages)

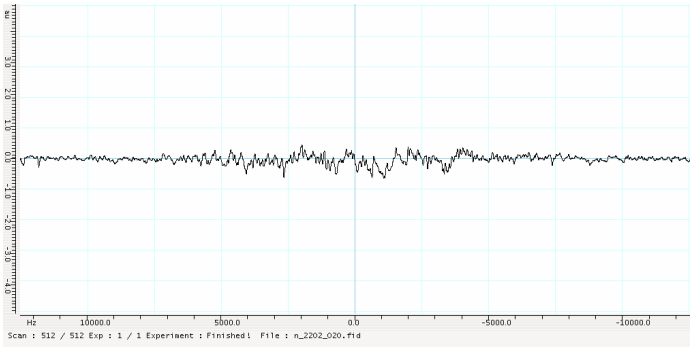


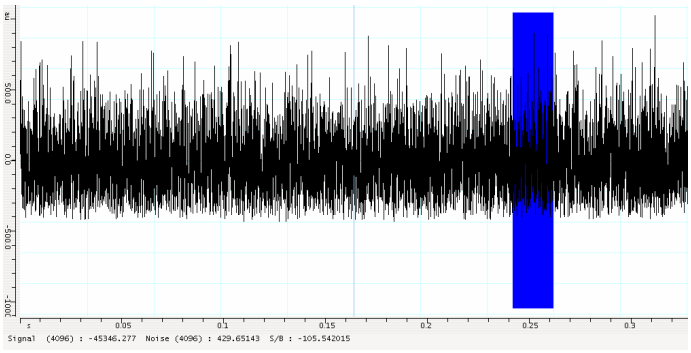
Rapport S/B : 35



Rapport Som/B : 217

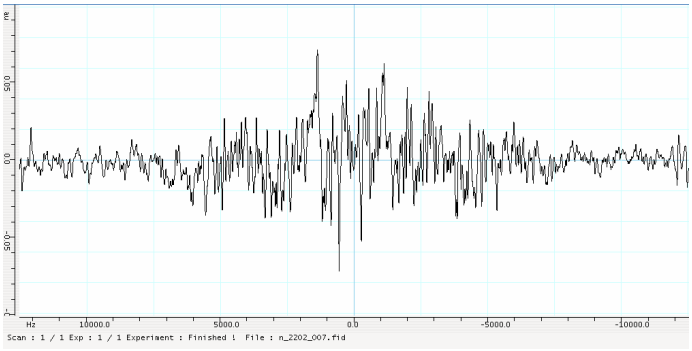
Echantillon de HMT à une fréquence de 1.038 MHz (512 passages)

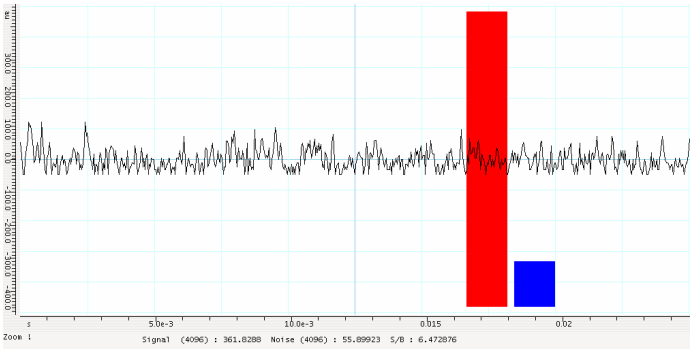




<u>Figure IV.10</u> : Comparaison des deux méthodes de traitement de données pour un échantillon de Nitrite de Sodium à la fréquence de 1.038 MHz (8192 points – fréquence de coupure de 5000 Hz). A gauche, la méthode traditionnelle (Transformée de Fourier) ; à droite, la méthode ASDT.

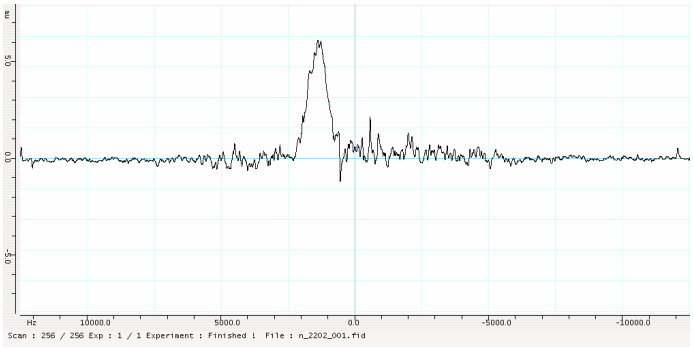
Echantillon de HMT à une fréquence de 3.308 MHz (1 passage)



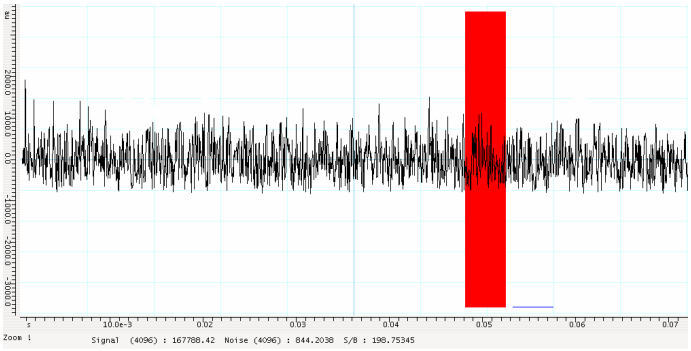


Rapport Som/B : 6.5

Echantillon de HMT à une fréquence de 3.308 MHz (256 passages)

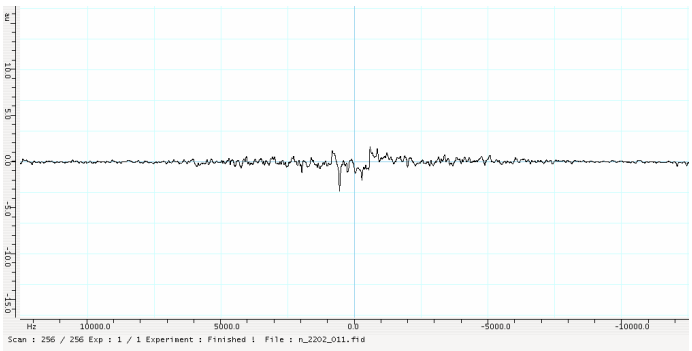


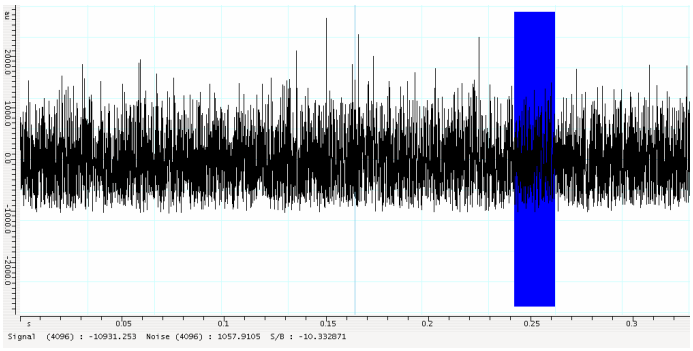
Rapport S/B : 25



Rapport Som/B : 198

Echantillon de Nitrite de Sodium à une fréquence de 3.308 MHz (256 passages)





<u>Figure IV.11</u> : Comparaison des deux méthodes de traitement de données pour un échantillon de HMT à la fréquence de 3.308 MHz (8192 points – fréquence de coupure de 5000 Hz). A gauche, la méthode traditionnelle (Transformée de Fourier) ; à droite, la méthode ASDT.

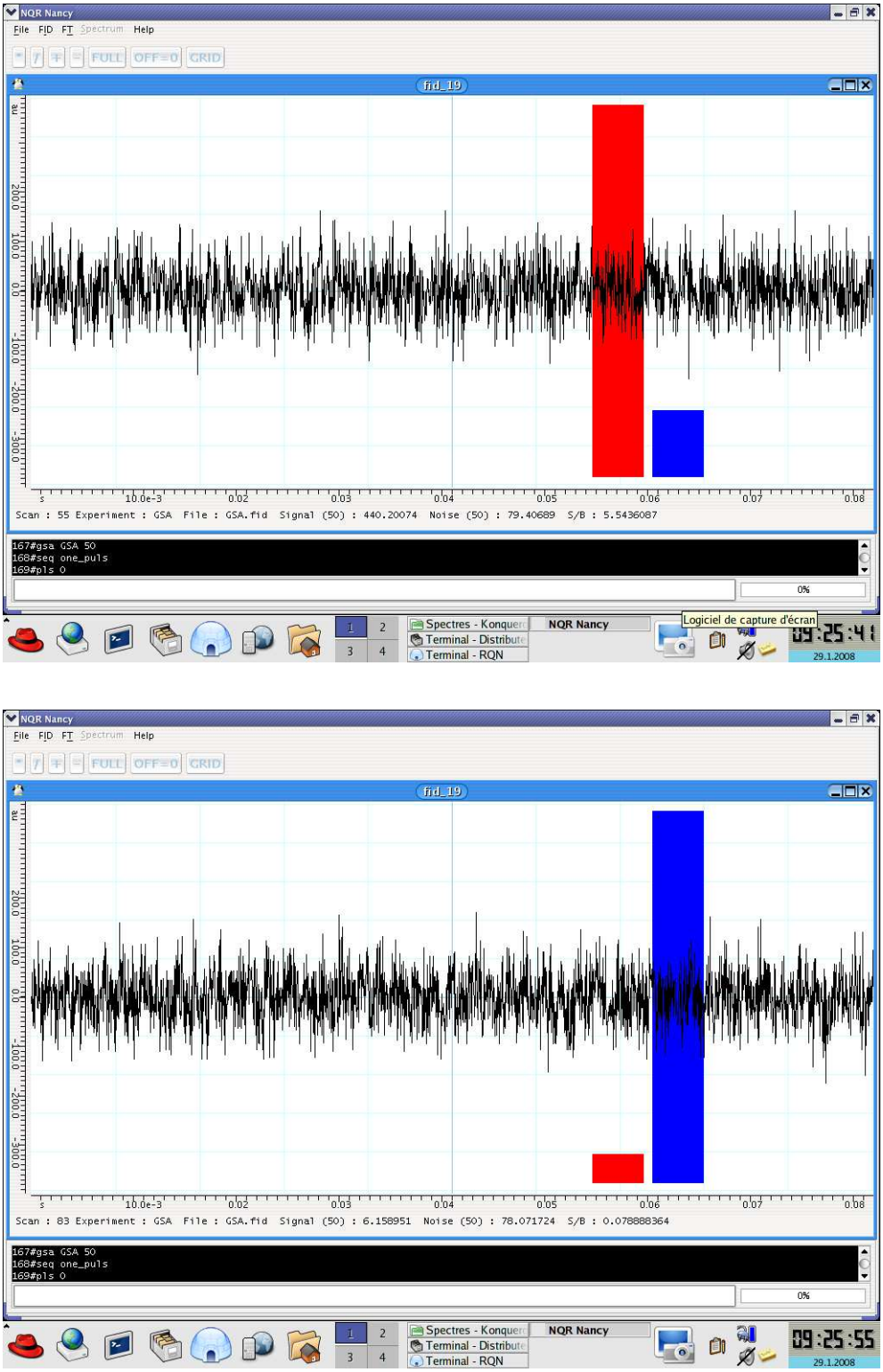
3) Développement d'expériences spécifiques utilisant cette méthode

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent avec le mode GSF, le logiciel NQR Nancy se prête parfaitement à l'élaboration d'expériences spécifiques et à de nouveaux protocoles expérimentaux. Nous avons donc implanté, dans le logiciel NQR Nancy, deux nouveaux modes utilisant la méthode ASDT. Ensuite, nous avons comparé les résultats d'expériences traités par notre méthode avec ceux obtenus en utilisant la méthode traditionnelle de traitement par transformée de Fourier.

a) Le mode GSA : détection en un passage

Comme pour le mode GSF (précédemment décrit dans le chapitre 3), le mode GSA est un mode dérivé du mode GS, c'est-à-dire, un mode permettant la visualisation de données non accumulées. Mais contrairement à la commande GSF, les données sont traitées par notre méthode avant d'être affichées. Les procédures informatiques utilisées sont similaires à celle du mode GSF et sont donc, cette fois encore, transparentes pour l'utilisateur; cependant, ce dernier est informé immédiatement de la présence d'un composé azoté correspondant à la fréquence considérée (figure IV.12) : lorsque seule la colonne bleue apparaît ou lorsque les deux colonnes sont au même niveau (le rapport signal-sur-bruit est alors égal à 1) il n'y a pas de signal ; par contre si la colonne rouge est prédominante, on détecte un signal RQN .

Chaque fid est conservé sur le disque dur de l'ordinateur-maître dans un dossier spécifique nommé GSA. La plus grande difficulté de nature informatique est de pouvoir visualiser, à chaque passage, les deux colonnes correspondant aux intensités du signal et du bruit ; ceci n'est possible que grâce à des fonctions tampons (fonctions de temporisation avancée) développées exclusivement pour ce mode (et le suivant).



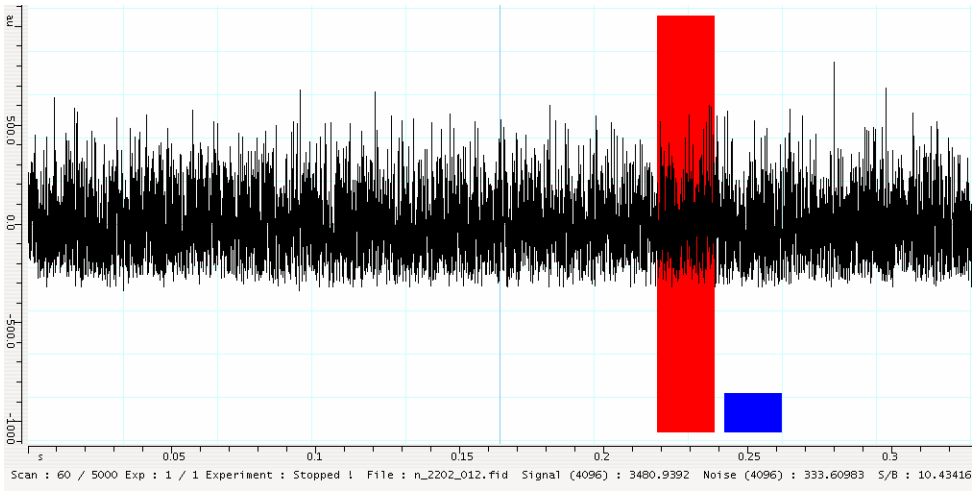
<u>Figure IV.12</u> : Ecrans représentant le mode GSA (mode sans accumulation) : en haut, la colonne rouge (signal) est prédominante indiquant un signal RQN (échantillon d' hexaméthylènetétramine (HMT) à une fréquence de 3.308 MHz). En bas, la colonne bleue (bruit) est la plus importante : il n'y a pas de signal (échantillon autre que le HMT).

On peut toutefois émettre une réserve sur ce mode fonctionnant sans accumulation. Même si, comme nous l'avons vu, le suréchantillonnage permet d'augmenter le rapport signal-sur-bruit d'au moins deux ordres de grandeur, il pourra s'avérer nécessaire de réaliser plusieurs passages pour certaines fréquences de travail (notamment les plus basses) où la sensibilité est vraiment mauvaise. Nous avons donc développé un second mode (avec accumulation) que nous avons appelé ZGA.

b) Le mode ZGA : détection avec accumulation

Comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe précédent, afin d'améliorer le rapport signal-sur-bruit, il pourra être nécessaire d'accumuler les données (surtout aux basses fréquences) : nous avons donc développé le mode ZGA. Ce dernier fonctionne pratiquement de la même façon que le mode ZG : en effet, ZG permet d'afficher des données acquises par l'unité d'acquisition et transmises, via le logiciel distributeur, à l'interface graphique du logiciel de l'ordinateur-maître. ZGA, applique la commande « TDM » aux données accumulées : on visualise un signal semblable à la figure IV.7 plutôt qu'un fid accumulé. Ici encore, nous avons écrit notre mode à l'aide de fonctions de temporisation : la complexité de ce travail réside dans l'ajout de tâches supplémentaires avant et pendant l'affichage des données : mise en place des colonnes de bruit et de signal, affichage des différentes valeurs relatives au signal-sur-bruit, rafraîchissement de la fenêtre graphique pour chaque passage,….
Nous avons ensuite utilisé ce mode pour détecter le signal du Nitrite de Sodium à une fréquence de 1.038 MHz : les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.13.

1ère expérience :



2ème expérience :

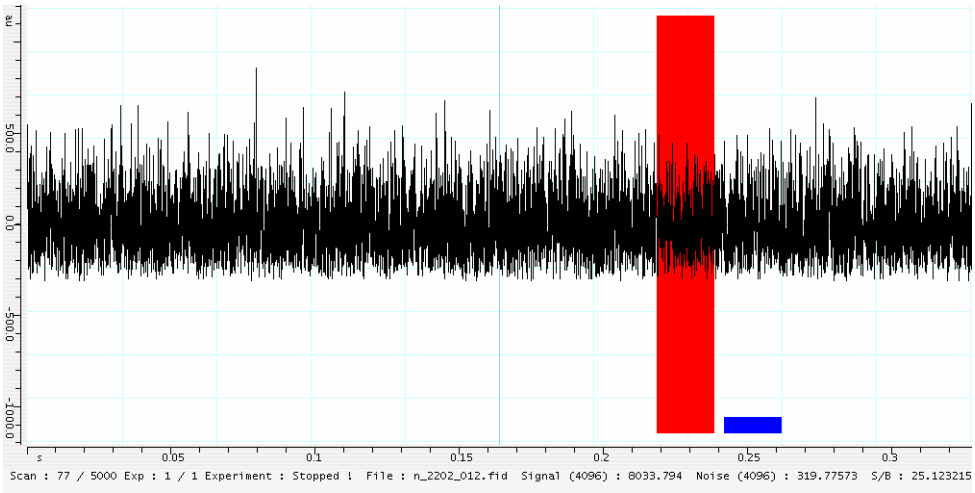


Figure IV.13 : Illustration du mode ZGA (mode avec accumulation) : expérience indéfinie quant au nombre de passages stoppée dès l'apparition d'un signal cohérent (environ 70 passages – 15 secondes environ). Echantillon de Nitrite de Sodium ; fréquence de résonance de 1.038 MHz – Ces deux résultats, obtenus dans les mêmes conditions expérimentales montrent la reproductibilité de l'expérience.

Nous pouvons donc observer que le signal du Nitrite de Sodium à une fréquence de 1,038 MHz est détecté par la méthode ASDT après environ 70 passages (Il aurait fallu (figure IV.9) plus de 500 passages pour un traitement traditionnel).

Ces deux résultats nous montrent que le mode ZGA est performant, fiable et rapide (détection en quinze secondes environ pour l'exemple présenté précédemment) : nous pouvons donc l'utiliser pour détecter le signal RQN même pour des fréquences de travail où la sensibilité est intrinsèquement médiocre.

C) Conclusion

La méthode décrite dans ce chapitre semble prometteuse. Faute de temps, des tests « de terrain » n'ont pu être effectués. Ceux-ci impliqueraient une bobine de surface avec laquelle on pourrait explorer une zone susceptible de contenir des molécules azotées dont la fréquence RQN est proche de la fréquence de travail du spectromètre. Le problème qui se posera immanquablement sera celui des parasites qui devront être identifiés pour ne pas apparaître comme la réponse des molécules recherchées. En dépit de ces difficultés prévisibles, nous pensons que, eu égard à l'augmentation spectaculaire de la sensibilité, le développement de la méthode mérite d'être poursuivi.

Bibliographie du chapitre 4

[1]: Deas, R.M.; Cervantes, C; Schaedel, S.F.
Landmine Detection by Nuclear Quadrupole Resonance.
Army Communications-Electronics Command Fort Belvoir VA Night Vision and Electronics Sensor Directorate (2004), Report No. A456134.

[2]: Ota, G.; Itozaki, H.
Nuclear quadrupole resonance echoes from hexamethylenetetramine.
Solid State Nuclear Magnetic Resonance (2006), 30, 135-140.

[3]: Ostafin, M.; Nogaj, B.
^{14}N-NQR based device for detection of explosives in landmines
Measurement (2007), 40, 43-54

[4]: Akoka, S.; Barantin, L.; Trierweiler, M.
Concentration Measurement by Proton NMR Using the ERETIC Method.
Analytical Chemistry(1999), 71, 2554-2557.

[5]: Sandgren, N.; Selen, Y.; Stoica, P.; Li, J.
Parametric methods for frequency-selective MR spectroscopy-a review.
Journal of Magnetic Resonance (2004), 168, 259-272.

[6]: Somasundaram, S.D.; Jakobsson, A.; Smith, J.A.S.
Analysis of nuclear quadrupole resonance signals from mixtures.
Signal Processing (2008), 88, 146-157.

[7]: Osan, T.M.; Cerioni, L.M.C.; Forguez, J.; Olle, J.M.; Pusiol, D.J.
NQR. From imaging to explosives and drugs detection.
Physica B: Condensed Matter (2007), 389, 45-50.

[8]: Mazzeo, A. R.; Delsuc, M. A.; Kumar, A.; Levy, G.C.
Generalized maximum entropy deconvolution of spectral segments.
Journal of Magnetic Resonance (1989), 81, 512-19.

[9]: Mackowiak, M.; Katowski, P.
Application of maximum entropy methods in NQR data processing.
Applied Magnetic Resonance (1993), 5, 433-43.

[10]: Katowski, P.; Mackowiak, M.
Two-dimensional nutation echo 75As NQR spectroscopy in antiferroelectric NH4H2AsO4 using the maximum entropy method.
Magnetic Resonance in Chemistry (1995), 33, 848-51.

[11]: Smith, J.A. S.; Peirson, N. F.
Method of and apparatus for nuclear quadrupole resonance testing a sample.
PCT Int. Appl. (1998).

[12]: Rowe, M. D.; Smith, J.A.S.
NQR testing method and apparatus.
PCT Int. Appl. (1999).

[13]: Smith, J.A.S; Somasundaram, S.D.; Jakobsson, A; Mossberg, M; Rowe, M.
Method of and apparatus for NQR testing.
PCT Int. Appl. (2006).

[14]: Kim, S.S.; Jayakody, J.R.P.; Marino, R.A.
Experimental investigations of the strong off-resonant Comb (SORC) pulse sequence in nitrogen-14 NQR.
Zeitschrift für Naturforschung (1992), 47, 415-20.

[15]: Grechishkin, V. S.
Application of multipulse sequences in remote NQR.
Applied Physics A (1994), A58, 63-5.

[16]: Rudakov, T. N.; Mikhaltsevich, V. T.; Selchikhin, O. P.
The use of multi-pulse nuclear quadrupole resonance techniques for the detection of explosives containing RDX.
Journal of Physics D (1997), 30, 1377-1382.

[17]: Cerioni, L.M.C.; Pusiol, D.J.
A new method to obtain frequency offsets in NQR multi-pulse sequences.
Hyperfine Interactions (2005), 159, 389-393.

[18]: Delsuc, M. A.; Lallemand, J. Y.
Improvement of dynamic range in NMR by oversampling.
Journal of Magnetic Resonance (1986), 69, 504-7.

[19]: Cory, D. G.; Garroway A. N.; Miller J. B.
Improved resolution of multiple-pulse proton images by oversampling
Journal of Magnetic Resonance (1990), 87, 202-207

[20]: Wider, G.
Elimination of baseline artefacts in NMR spectra by oversampling.
Journal of Magnetic Resonance (1990), 89, 406-9.

[21]: Paff, J.; Freeman, R.; Bluemich, B.
Reduction of systematic noise in stochastic-excitation NMR by oversampling.
Journal of Magnetic Resonance (1993), 102, 332-43.

[22]: Nuzillard, J.-M.; Freeman, R.
Oversampling in two-dimensional NMR.
Journal of Magnetic Resonance (1994), 110, 252-6.

[23]: Beckman, R.; Zuiderweg, E.
Guidelines for the use of oversampling in protein NMR.
Journal of Magnetic Resonance (1995), 113, 223-31.

Conclusion

En matière d'informatique instrumentale, les objectifs de cette thèse ont été largement atteints. Nous avons développé une suite de logiciels très générale qui se caractérise par une indépendance des différents modules, ce qui est le garant d'une possible évolution. Plus spécifiquement, pour satisfaire aux besoins de développement de la RQN, nous avons mis en place un système efficace de visualisation de l'expérience en temps réel en utilisant des protocoles modernes (client-serveur). Un tel système, dont l'implantation n'est pas allée sans poser quelques problèmes de communication entre l'ordinateur-maître et le système d'acquisition des données, s'est avéré indispensable pour la mise au point d'expériences nouvelles. Un autre point crucial concerne la vitesse à laquelle les données peuvent être accumulées. Il s'agira ici des interactions entre l'ordinateur-maître et l'ordinateur dédié au générateur d'impulsions. Ce dernier est constitué entre autres d'un dispositif « FIFO » (First In First Out) qui est de taille finie et qui doit contenir toutes les instructions de l'expérience en cours, ce qui implique nécessairement des opérations de rechargement. Nous avons du repenser l'algorithme et la gestion de ce dispositif de façon à réduire le temps qui sépare deux acquisitions consécutives. En effet, la procédure d'accumulation en RQN requiert des temps de répétition très courts, ce qui n'était pas possible avec le logiciel initial dont nous nous sommes inspirés. D'autres points, également assez délicats, ont traits à la génération de fréquences (systèmes Direct Digital Synthesis) ou la commande des éléments du récepteur (amplificateurs et filtres basse-fréquence). Ce logiciel a désormais fait ses preuves et fonctionne depuis presque un an (période durant laquelle des améliorations et des aménagements ont été apportés). Sa souplesse et sa robustesse ont été éprouvées lors d'utilisations très variées.

Ce dispositif logiciel nous a en fait permis de développer une expérience originale qui devrait améliorer de plusieurs ordres de grandeur les capacités de la RQN en matière de détection de molécules azotées (et notamment d'explosifs). Cette méthode fait surtout appel au traitement

du signal et nul doute que sans la souplesse de notre logiciel et la maîtrise que nous en avons, elle n'aurait pas vu le jour. Avec une console et un logiciel commerciaux, le développement de toute nouvelle méthode impliquant le traitement du signal n'est pas envisageable du fait de la non divulgation du code source. Cette méthode qui semble très prometteuse doit continuer à être mise à l'épreuve dans des conditions extrêmes (basses fréquences, faible quantité de substance,…) et avec différents types de capteurs. Ceci constitue une des perspectives intéressantes à l'issue de ce travail de thèse.

Malgré l’intérêt actuellement porté à la résonance quadrupolaire nucléaire (RQN), et plus particulièrement à la RQN de l’azote 14 (par exemple, pour la détection et la caractérisation des explosifs), il n’existe aucun instrument commercial directement utilisable pour réaliser des expériences de RQN. Cette thèse est consacrée à la mise au point d’un spectromètre, raisonnablement transportable, entièrement réalisé au laboratoire, qui comprend : le système d’émission-réception, la synthèse de fréquence, l’acquisition des données, les sondes et un logiciel dédié, pour gérer l’instrument et pour le traitement des données. Le logiciel de gestion de l’instrument et des expériences constitue l’apport essentiel de cette thèse. En outre, une nouvelle méthode, fondée sur un traitement particulier du signal, est proposée en vue de l’amélioration de la sensibilité de l’expérience.

Mots clefs : Résonance Quadrupolaire Nucléaire, RQN, logiciel de gestion, spectromètre RQN, informatique instrumentale, méthode de détection, azote-14, composés azotés, explosifs, drogues.