

## PRE-PROGRAMME DE LA DEMI-JOURNÉE RQN – 31/01/2025

### ECHANGE ET MISE EN COMMUN D'EXPERIENCES EN SPECTROSCOPIE RQN

**08h45** : Accueil des participants

**09h00 – 09h30** : Thibaut CHARPENTIER (CEA Paris-Saclay)

**09h30 – 10h00** : Nor Eddine KACHKACHI (CNRS Université de Lorraine)

**10h00 – 10h30** : Jean-Baptiste D'ESPINOSE DE LACAILLERIE (ESPCI)

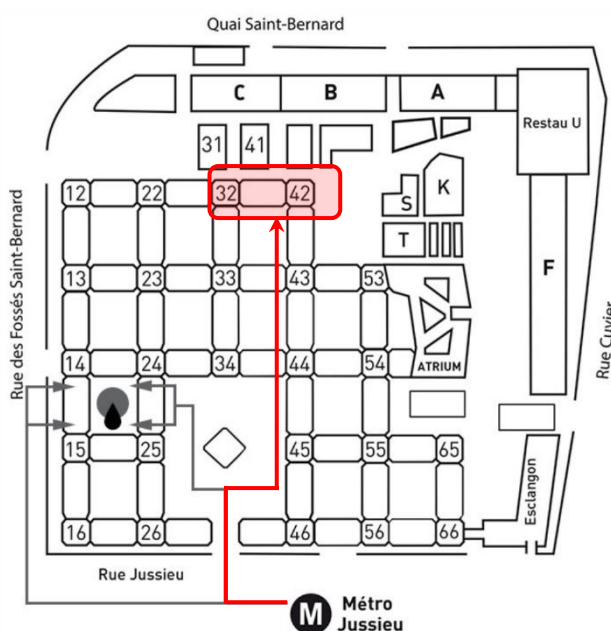
**10h30** : Pause-café

**11h00** : Flash Talks – *Présentation & Discussion de 5 à 15 min*

- Philippe GAVEAU + César LEROY (11h00-11h15)
- Axel GANSMÜLLER (11h15-11h30)
- Olivier LAFON (11h30-11h45)
- Quentin STEMBAUER (11h45-12h00)
- Thomas POUMEYROL (12h00-12h15)
- Christian BONHOMME (12h15-12h30)

**12h45 (max)** : Remerciements et clôture

**Lieu** : SALLE DU CONSEIL à Jussieu : Tour 32-42, 1<sup>er</sup> étage porte 101



# Construction d'un spectromètre RQN

Nor Eddine KACHKACHI

Demi-journée RQN  
Paris 31/01/2025

# Plan de la présentation

- 1) Introduction
- 2 ) Principe de l'instrumentation RQN et état de l'art
- 3) Développement d'un système embarqué
- 4) Validation expérimentale
- 5) Conclusion

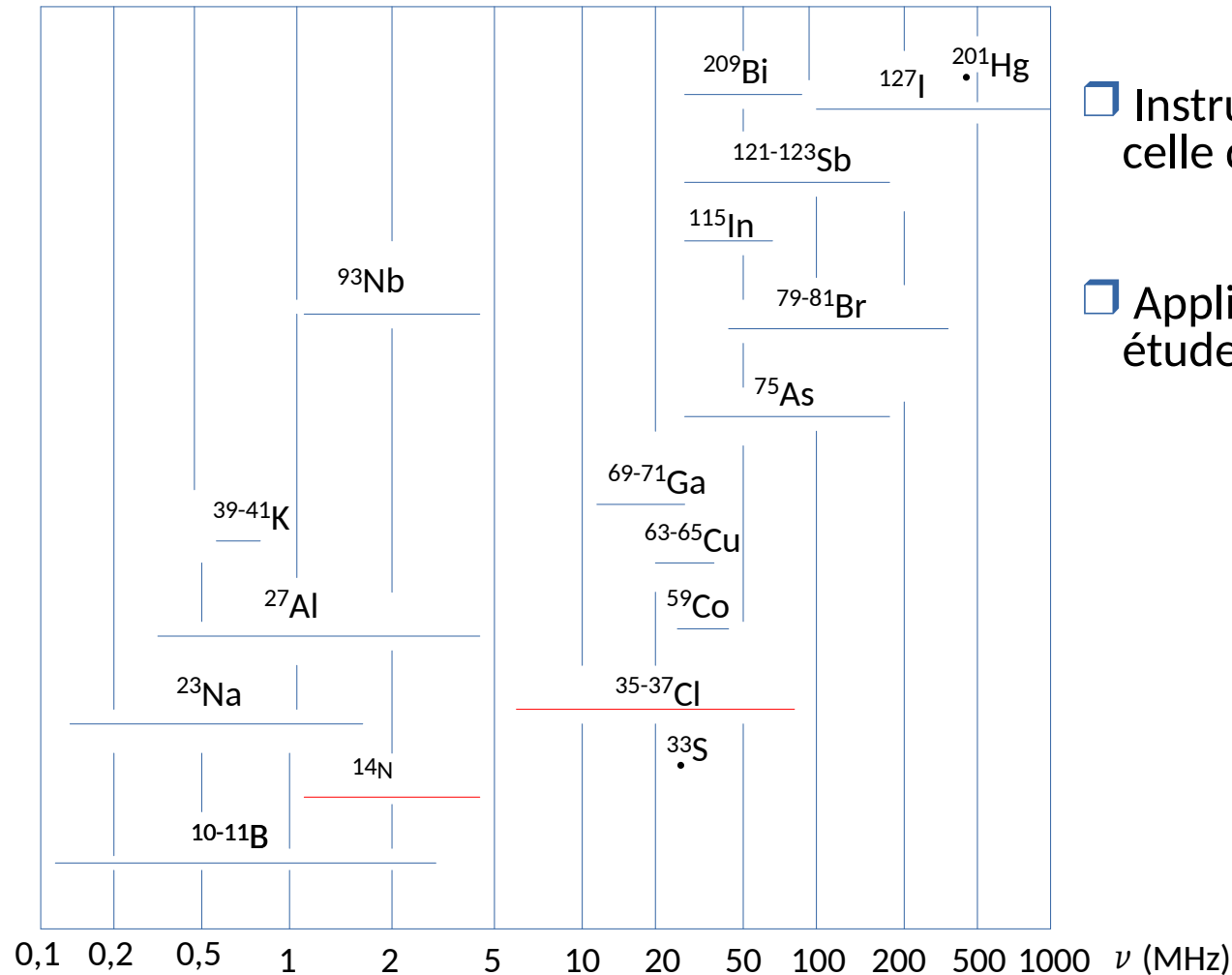
# Plan de la présentation

- 1) Introduction
- 2 ) Principe de l'instrumentation RQN et état de l'art
- 3) Développement d'un système embarqué
- 4) Validation expérimentale
- 5) Conclusion

# Technique de la RQN

- ❑ La RQN: technique de spectroscopie RF non invasive
- ❑ Technique complémentaire à la RMN
- ❑ Noyaux Quadrapolaires ( $^{14}\text{N}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ , etc.). Ne se pratique qu'à l'état solide

# Intérêt et applications de la RQN



- Instrumentation moins encombrante et moins onéreuse que celle de la RMN ( pas de champ externe nécessaire)
- Applications : détection/identification, contrôle qualité, étude des structures moléculaires, etc.

# Niveaux d'énergie et fréquences de résonance

## $I = 1$ : l'azote 14

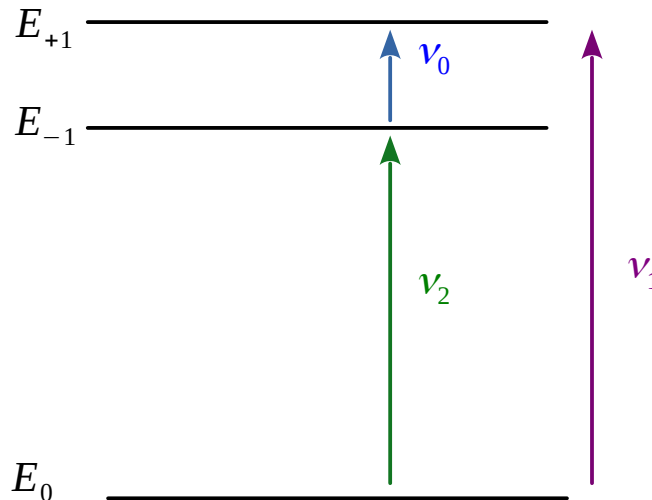
Les niveaux d'énergie sont :

$$E_0 = -\frac{e^2 q Q}{2}$$

$$E_{+1} = \frac{e^2 q Q}{4} (1 + \eta)$$

$$E_{-1} = \frac{e^2 q Q}{4} (1 - \eta)$$

$$\Delta E = h \nu$$

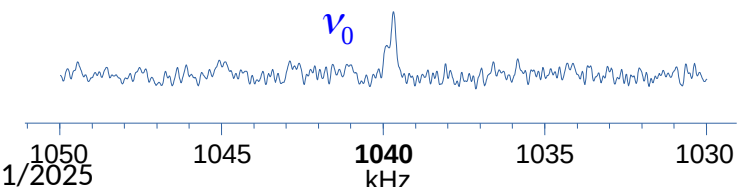
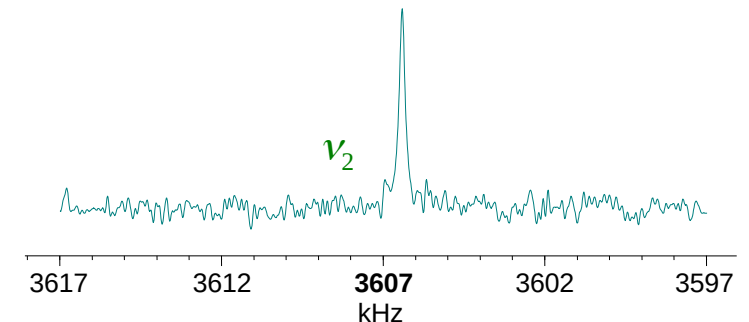
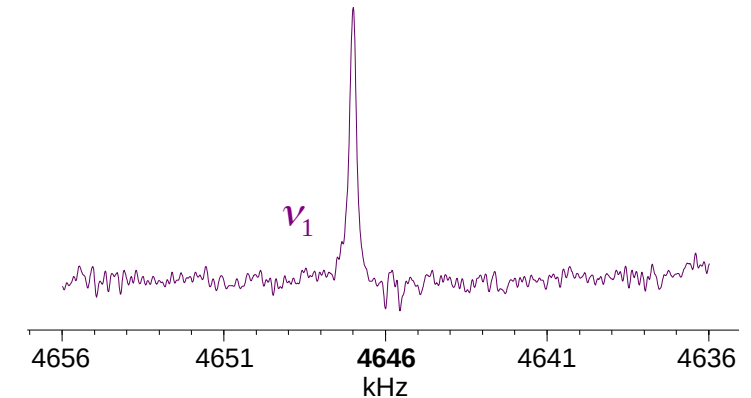


Fréquences de résonance  $\text{NaNO}_2$ :

$$\nu_0 = \frac{1}{2} \frac{e^2 q Q}{h} \eta$$

$$\nu_1 = \frac{3}{4} \frac{e^2 q Q}{h} \left(1 + \frac{\eta}{3}\right)$$

$$\nu_2 = \frac{3}{4} \frac{e^2 q Q}{h} \left(1 - \frac{\eta}{3}\right)$$

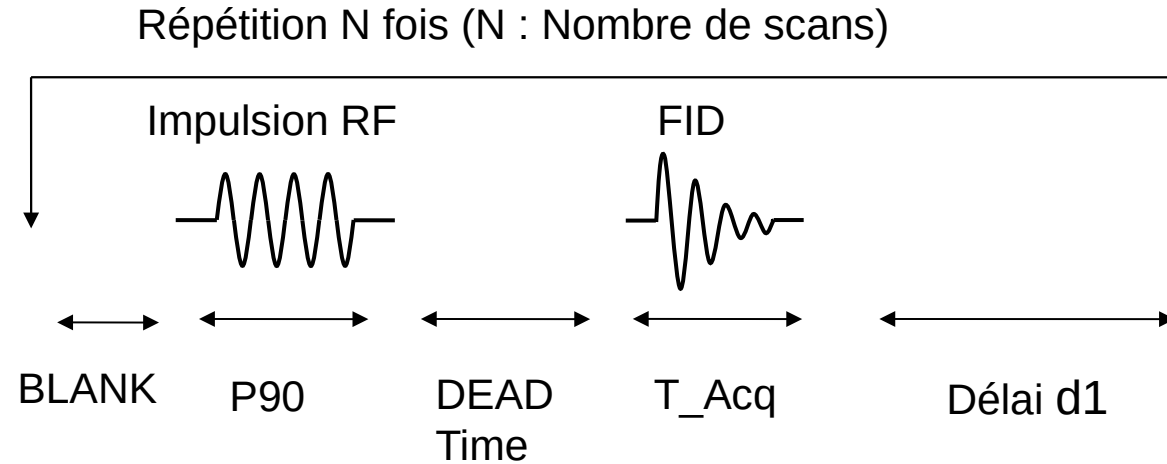


# Plan de la présentation

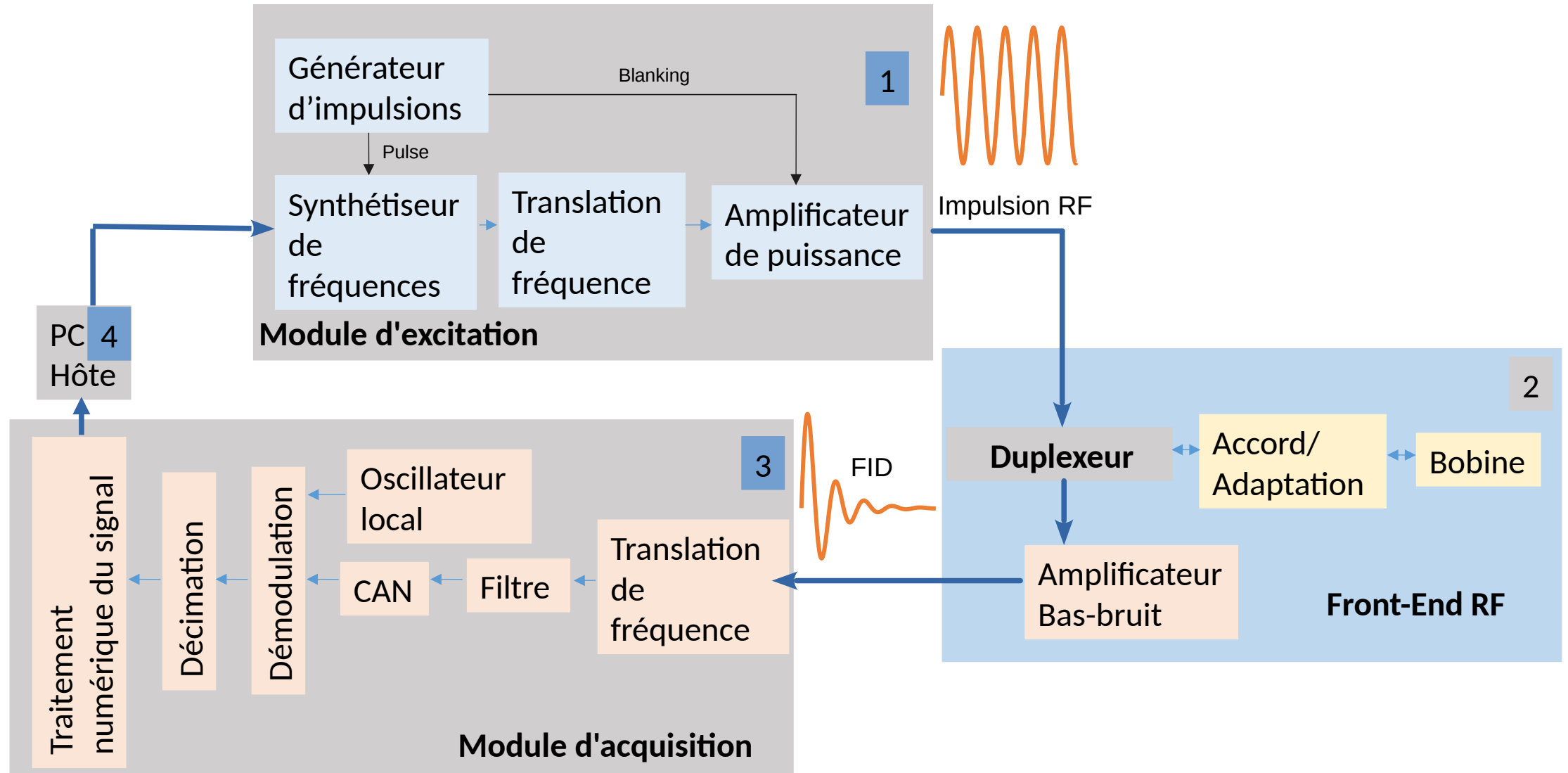
- 1) Introduction
- 2 ) Principe de l'instrumentation RQN et état de l'art
- 3) Développement d'un système embarqué
- 4) Validation expérimentale
- 5) Conclusion



# Impulsion 1D



# Instrumentation RQN standard



# Types de bruit d'origine instrumentale

- 1. Bruit thermique, gaussien ou bruit de Johnson (Bruit blanc)  $V_{th} = \sqrt{4 K T R \Delta f}$
- 2. Bruit de grenaille ou bruit de Schottky. Il est dû à la fluctuation du nombre de porteurs de courant  $I = \sqrt{2 e I \Delta f}$
- 3. Bruit en 1/f (Flicker) (Plus sévère pour  $f < 100$  Hz ). Dépend de la nature de la résistance (Couche de Carbone,...).
- 4. Bruit de l'environnement (Interférences, Radiations EM)
- 5. Bruit de quantification

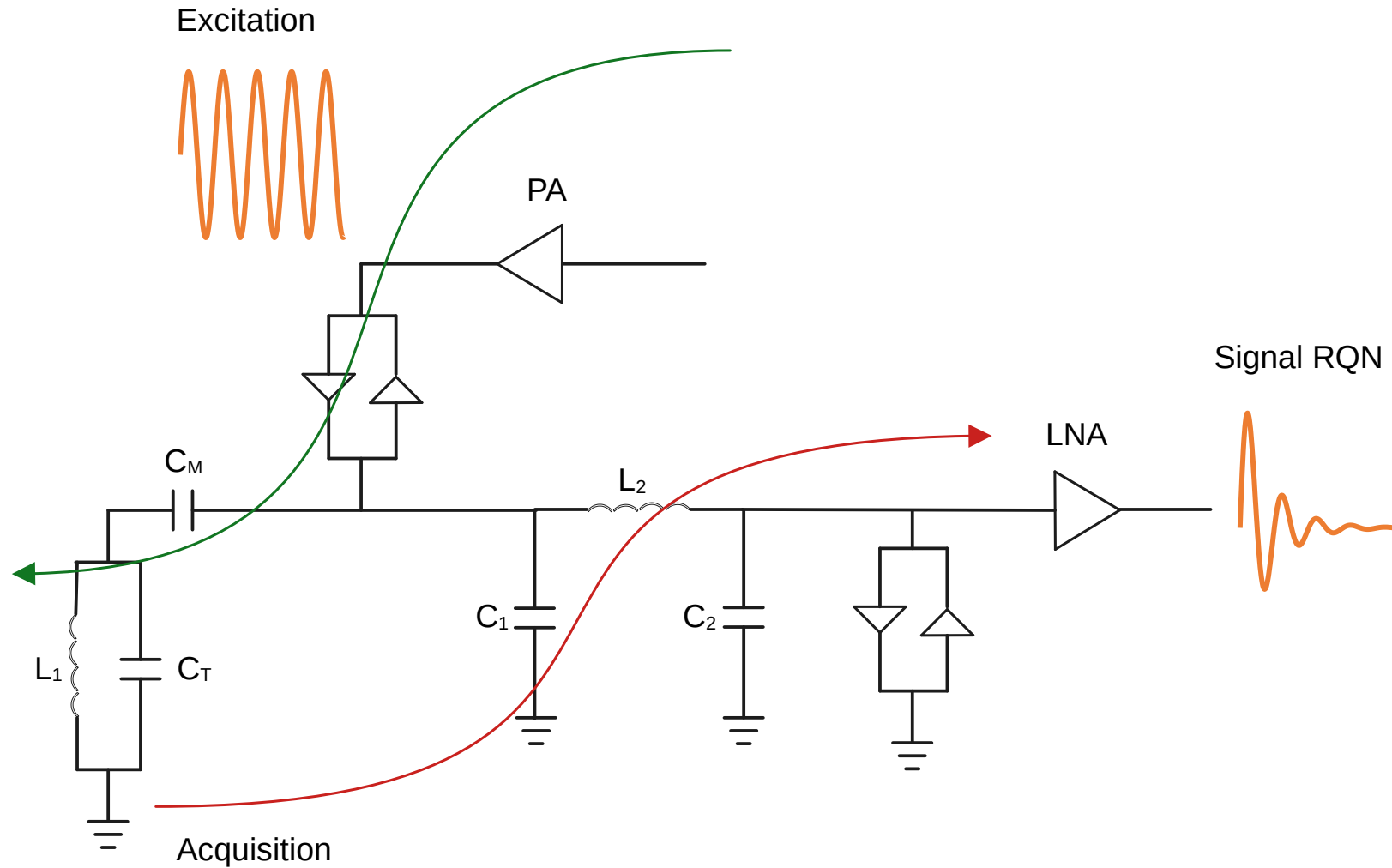
# Amélioration du SNR par les techniques instrumentales

- Détecteurs : SQUID (Haute sensibilité et large bande), NV centers
- Choix des bons composants (Alim, résistances à film métallique à la place de celles en carbone, ...)
- Réduction du facteur de bruit du LNA du 1<sup>er</sup> étage
- Filtrage Analogique
- La modulation pour se situer dans des zones de fréquences de faible bruit
- Choix de l'amplification différentielle dans le premier étage (amplificateurs de mesure)
- Amélioration du facteur de qualité, réduction de la bande passante
- Utilisation des circuits d'atténuation des RFI
- Contrôle du volume et de la qualité de l'échantillon
- Utilisation des solénoïdes pour les sondes
- Circuits pour le Q-damping, réduire la puissance d'excitation
- Contrôle de la température de l'échantillon et de l'électronique (Sonde,...)
- Blindage, optimisation CEM, réduction du câblage, intégration du LNA et de la sonde,...
- Sur-échantillonnage
- Disposition et optimisation des parties du spectromètre

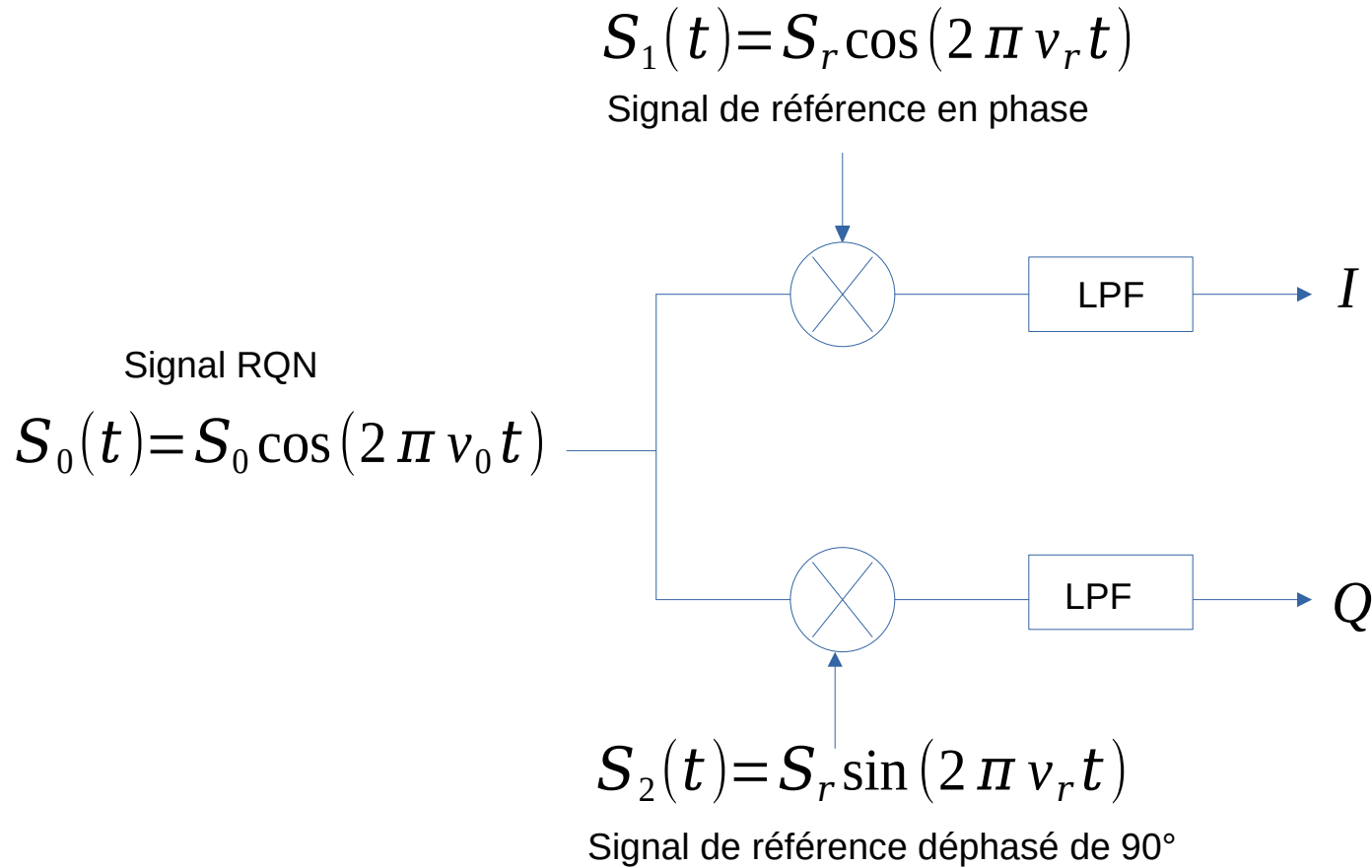
# Amélioration du SNR par les méthodologies et techniques SW

- Accumulation sur plusieurs FID ou échos (élimination du bruit aléatoire)
- Optimisation de la durée de l'impulsion et du temps de répétition
- Élimination du bruit cohérent : optimisation des séquences de pulse (Echo de spin, SLSE, SORC, CPMG, ...)
- Élimination des pics
- Élimination des harmoniques du secteur (du 50 Hz)
- Algorithmes d'annulation des RFI
- Méthodes et algorithmes de dé-bruitage
- Filtrage numérique

# Sonde et duplexeur



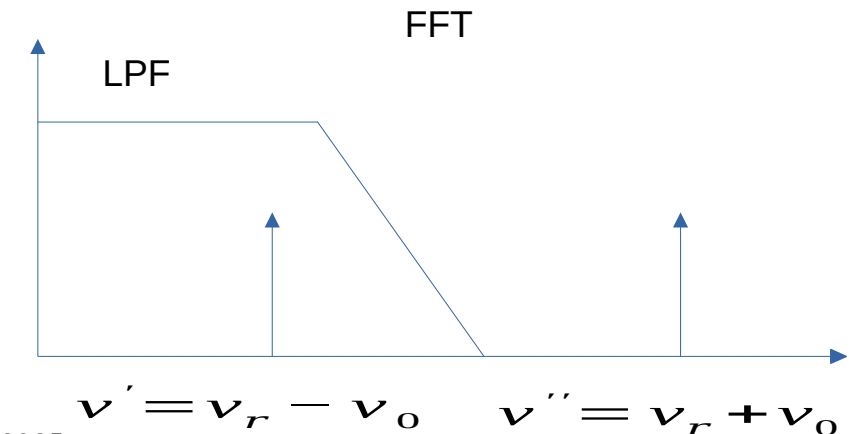
# Détection en quadrature analogique



Il faut 2 CAN

$$S_c(t) = S_0(t) S_1(t) + j S_0(t) S_2(t)$$

Signal complexe formé à la réception



# Détection en quadrature numérique (DDC)

$$F_s = 4 * FI$$

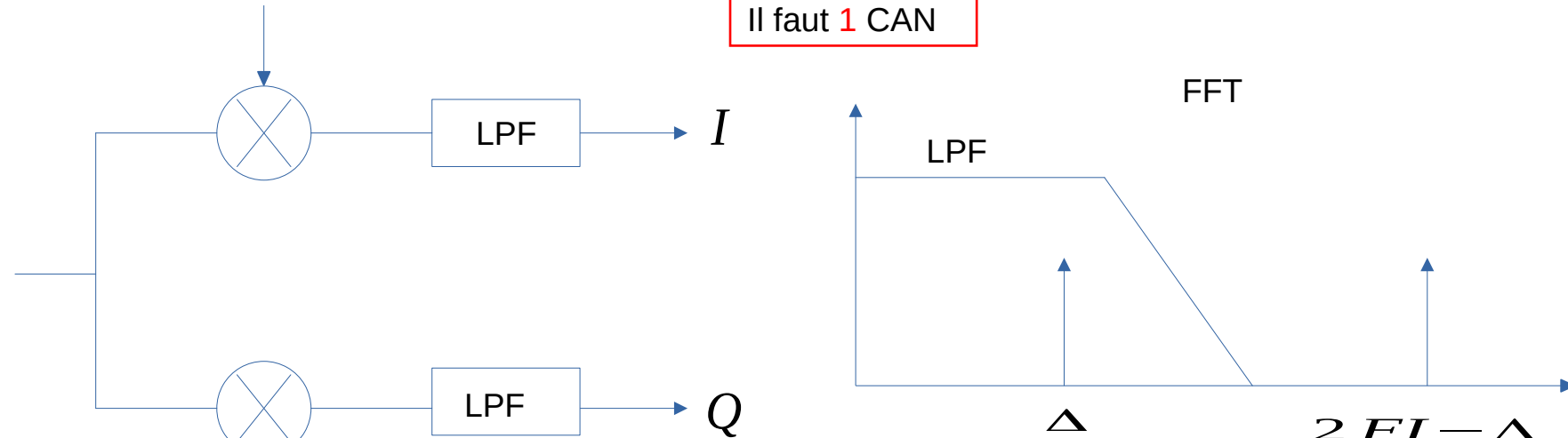
$$S_1(t) = \cos(2\pi FI t) = \cos(\pi \frac{n}{2}) = \{1, 0, -1, 0\}$$

Signal de référence en phase

Il faut 1 CAN

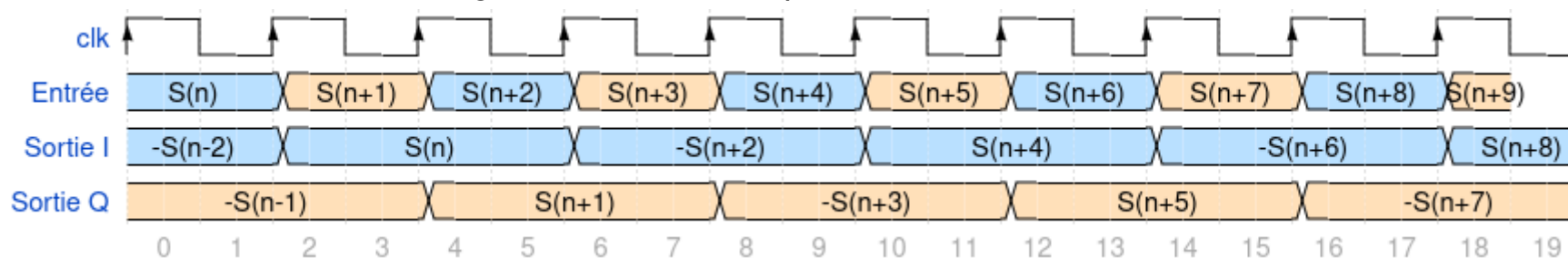
Signal RQN démodulé à FI

$$S_0(t) = \cos(2\pi (FI - \Delta) t)$$



$$S_2(t) = \sin(2\pi FI t) = \sin(\pi \frac{n}{2}) = \{0, 1, 0, -1\}$$

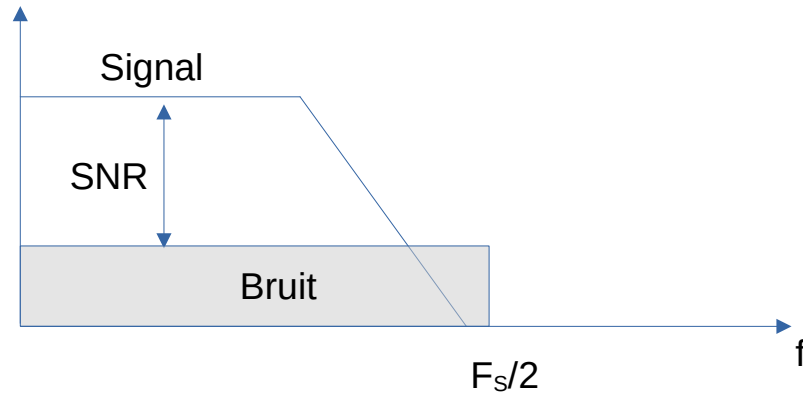
Signal de référence déphasé de 90°





# Sur-échantillonnage

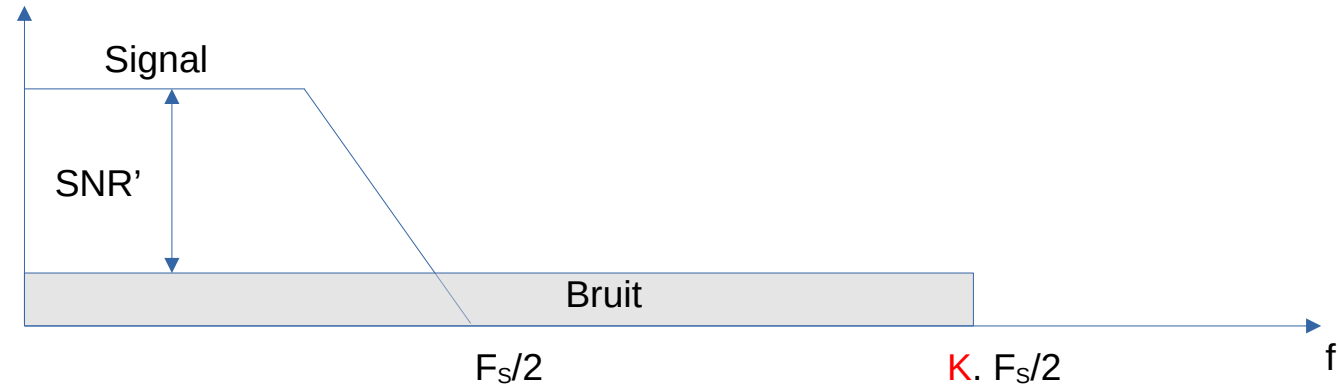
Fréquence d'échantillonnage :  $F_s$



$$DSP_{\text{bruit}} = \frac{q^2}{12 * F_s}$$

Échantillonnage de Nuiquist

Fréquence d'échantillonnage :  $K \cdot F_s$

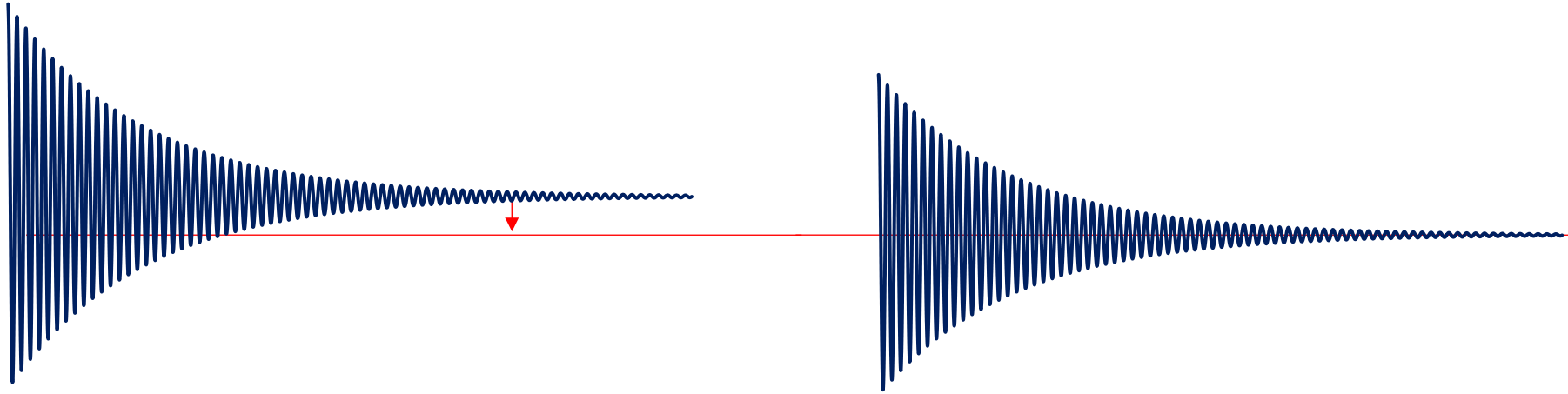


$$DSP_{\text{bruit}} = \frac{q^2}{12 * K * F_s}$$

Sur-échantillonnage

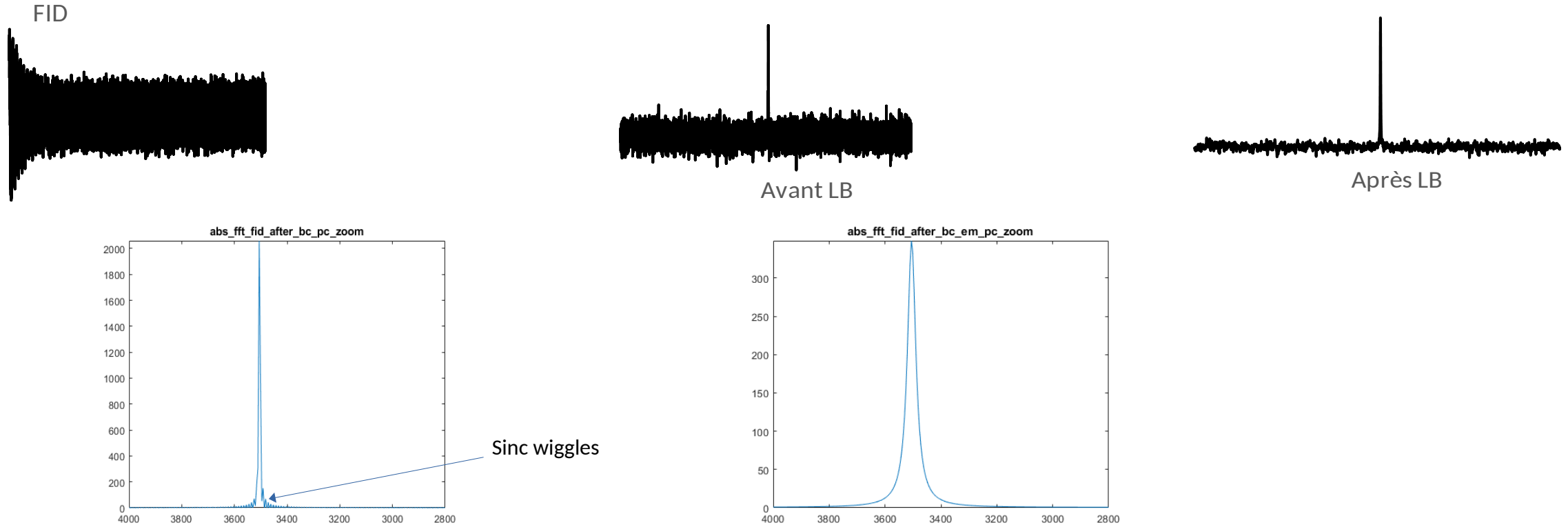
$$SNR'_{db} = SNR_{db} + 10 \cdot \log K$$

# Correction de la ligne de base



On élimine la composante continue en moyennant les derniers points et en retranchant cette moyenne des points du signal

# Apodisation

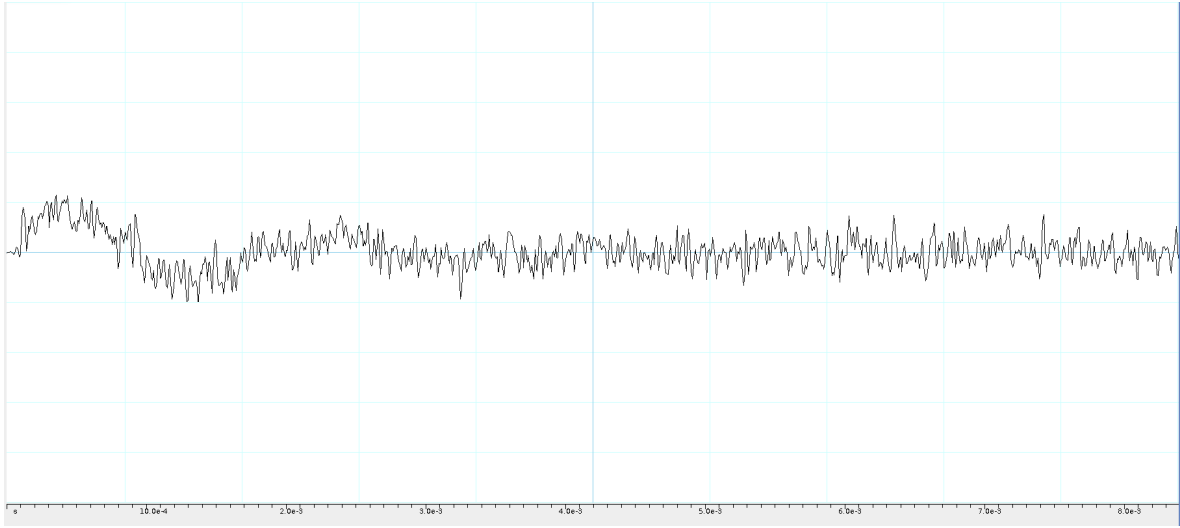


On multiplie par une fonction de pondération ( $\exp(-R_{LB} \times t)$ ), appelée apodisation, qui commence par 1 et tend vers 0.

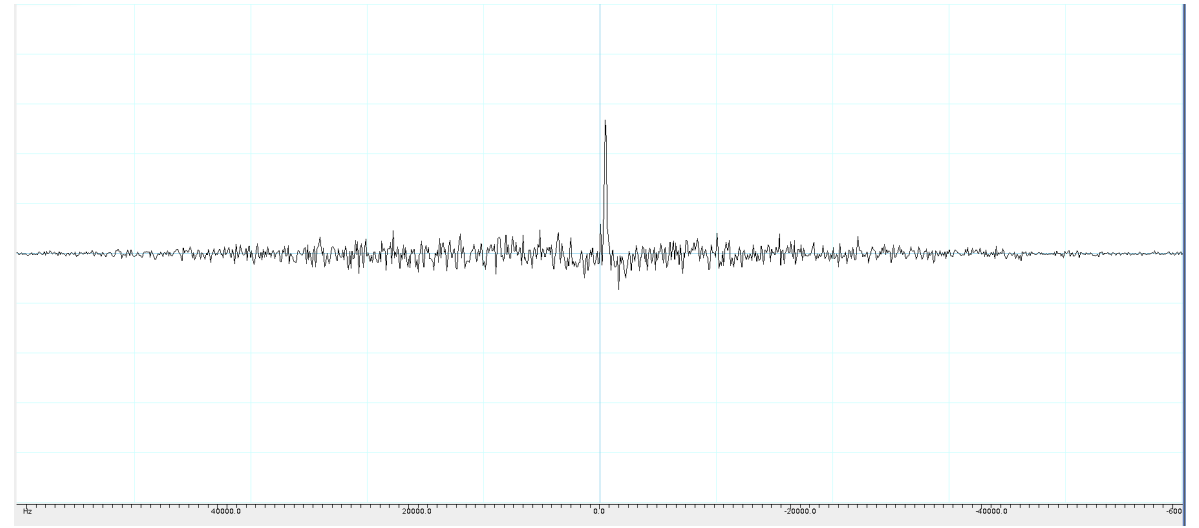
- ➡ Réduire le bruit en atténuant le poids des derniers points du FID où le bruit est prépondérant.
- ➡ Pallier à l'effet de la troncature du FID (éliminer les « Sinc wiggles »).

L'élargissement de raie en Hz causé par l'apodisation est :  $LB = R_{LB} / \pi$ .

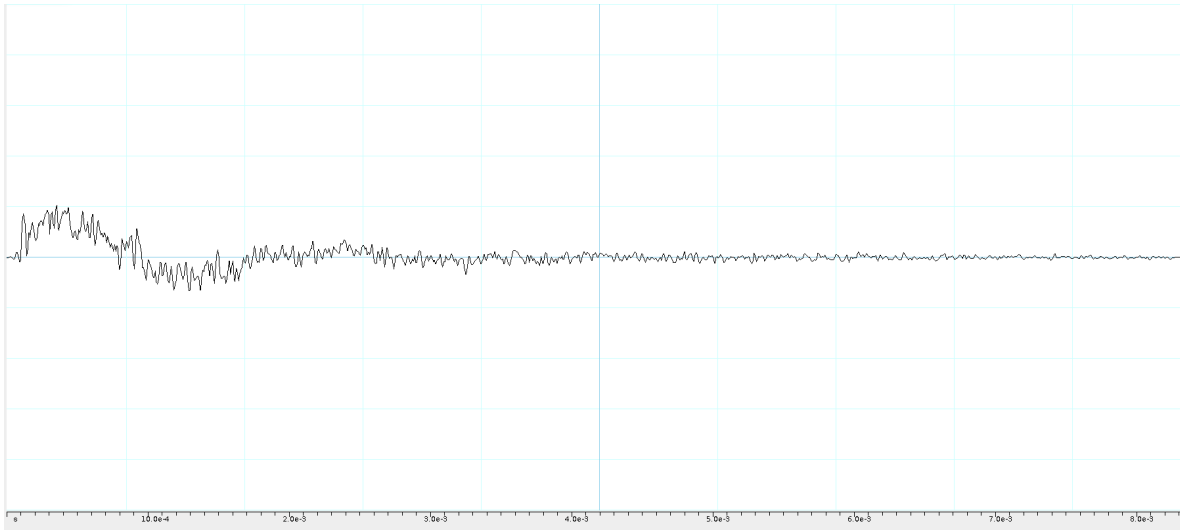
# Amélioration SNR (apodisation)



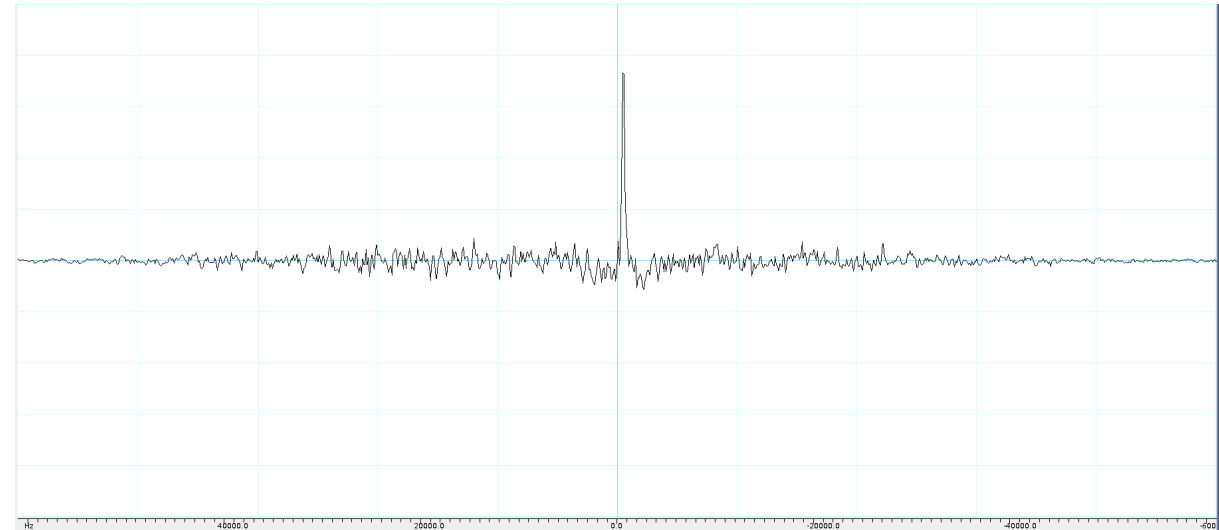
FID avant apodisation



Spectre avant apodisation



FID après apodisation



Spectre après apodisation

# Correction de phase (1/3)

$$\nu' = \nu_r - \nu_0$$

$$S(t) = \exp(j 2 \pi \nu' t) \exp\left[-\frac{t}{T_2^*}\right] \exp(-j \varphi) \quad \xrightarrow{TF} \quad X(\nu) = (A + j D) \exp(j \varphi)$$

$$A = \frac{T_2^*}{1 + 4 \pi^2 (\nu - \nu')^2 T_2^{*2}}$$

$$X(\nu) = (A + j D) (\cos \varphi + j \sin \varphi)$$

$$X(\nu) = (A \cos \varphi - D \sin \varphi) + j (D \cos \varphi + A \sin \varphi)$$

$$D = \frac{-2 \pi (\nu - \nu') T_2^{*2}}{1 + 4 \pi^2 (\nu - \nu')^2 T_2^{*2}}$$

$$A = (\text{Re} \cos \varphi + \text{Im} \sin \varphi)$$

$$D = (-\text{Re} \sin \varphi + \text{Im} \cos \varphi)$$

Si on multiplie  $S(t)$  par  $\exp(-j \varphi)$  on retrouve la transformée de fourrier avant déphasage

# Correction de phase (2/3)

On tombe sur la bonne valeur de la correction à appliquer par itérations successives

N : définit le pas des itérations

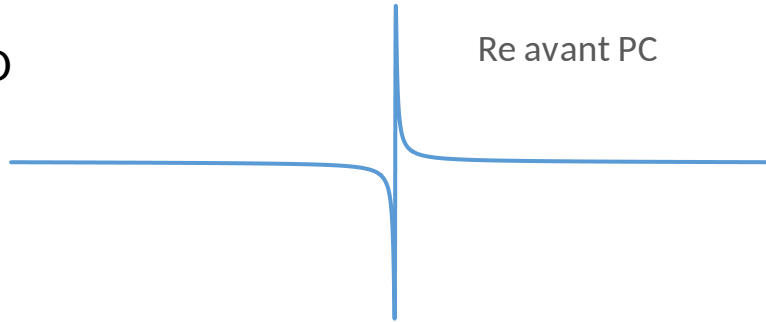
$$\text{Re}(k) = \cos(2\pi * k / N) * \text{Re} + \sin(2\pi * k / N) * \text{Im}$$

$$\text{Im}(k) = -\sin(2\pi * k / N) * \text{Re} + \cos(2\pi * k / N) * \text{Im}$$

# Correction de phase (3/3)

Exemple : partie réelle et imaginaire d'un spectre avec un déphasage de  $270^\circ$

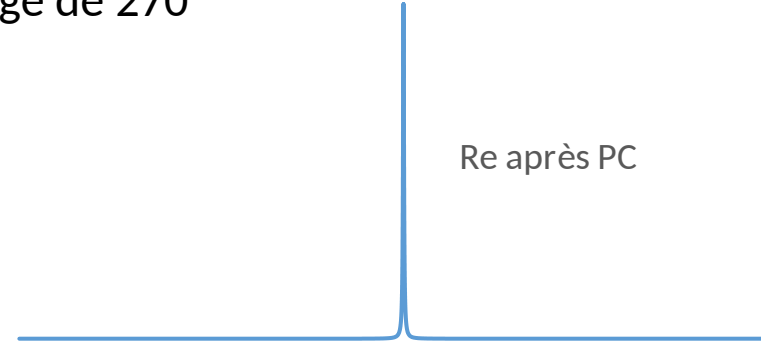
Re = D



Re avant PC

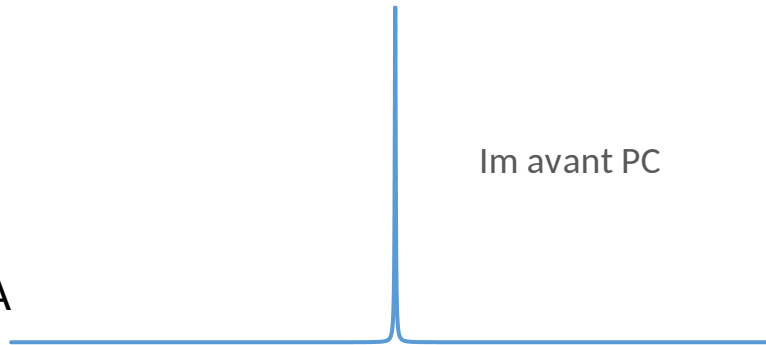


Re après PC



Re = A

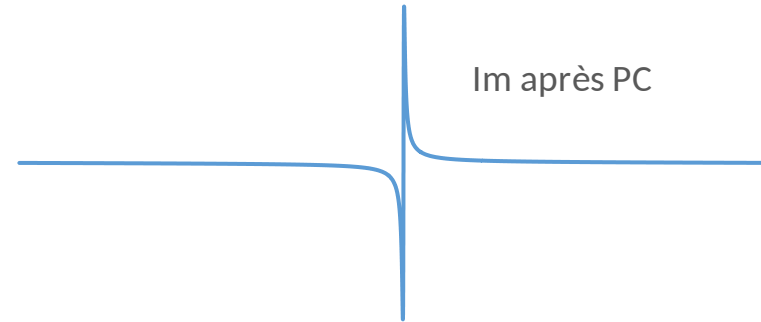
Im = A



Im avant PC

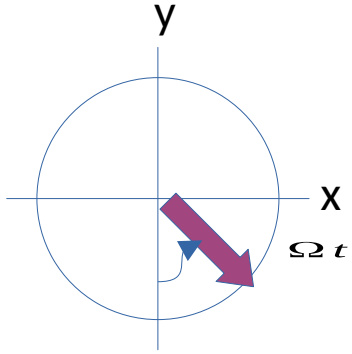


Im après PC

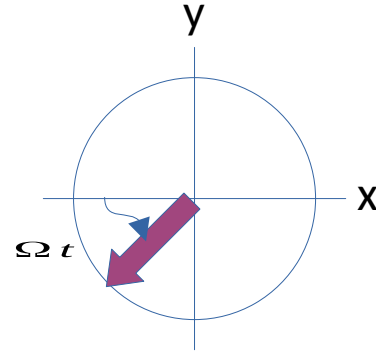


Im = D

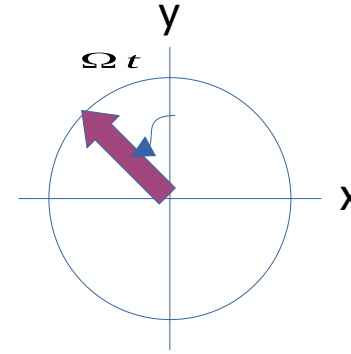
# Cyclage de phase (1/2)



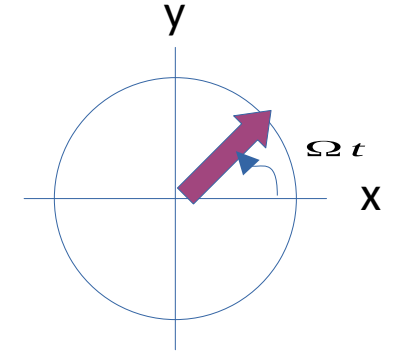
$$S(t) = \sin(\Omega t) - i \cos(\Omega t)$$



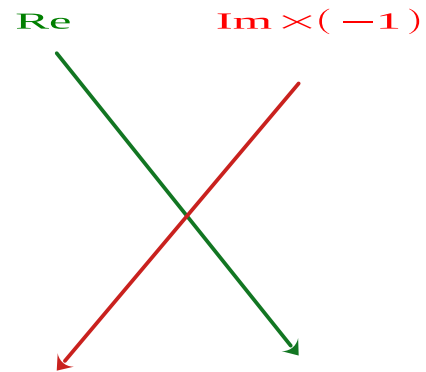
$$S(t) = -\cos(\Omega t) - i \sin(\Omega t)$$



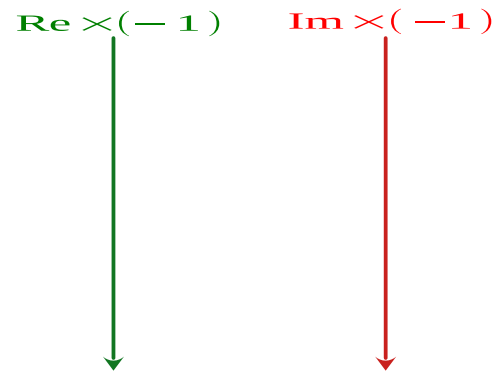
$$S(t) = -\sin(\Omega t) + i \cos(\Omega t)$$



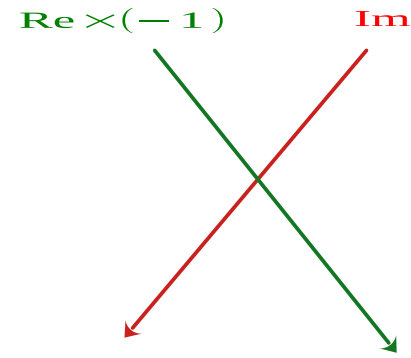
$$S(t) = \cos(\Omega t) + i \sin(\Omega t)$$



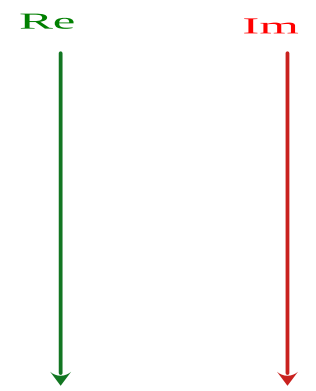
$$S(t) = \cos(\Omega t) + i \sin(\Omega t)$$



$$S(t) = \cos(\Omega t) + i \sin(\Omega t)$$



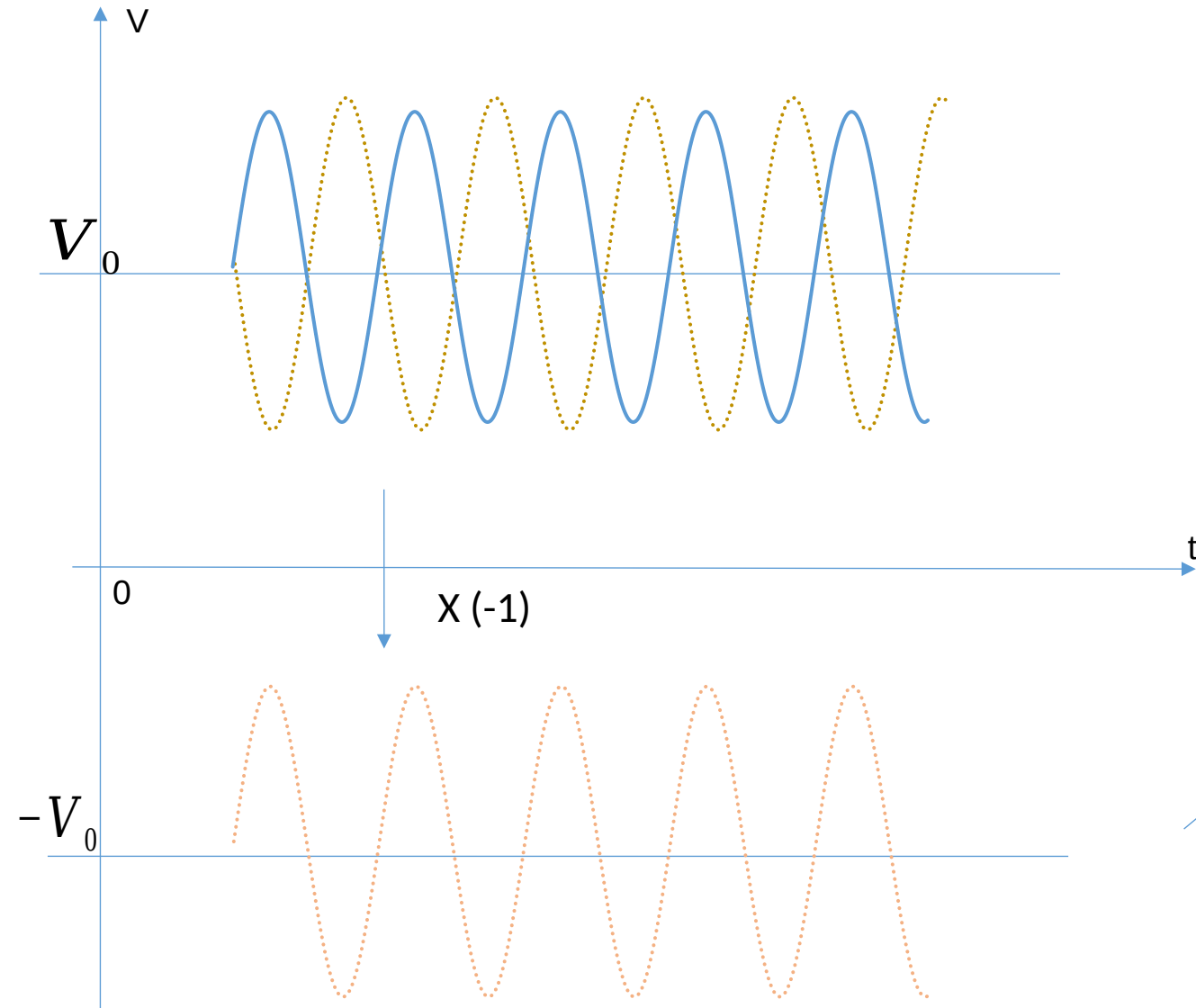
$$S(t) = \cos(\Omega t) + i \sin(\Omega t)$$



$$S(t) = \cos(\Omega t) + i \sin(\Omega t)$$



# Cyclage de phase (2/2)



$$v' = v_r - v_o$$

$$\cos(j2\pi v' t) + V_0$$

+

$$\cos(j2\pi v' t) - V_0$$

$$\rightarrow 2\cos(j2\pi v' t)$$

# SVD (Algorithme de Cadzow)

FID = (a , b , c , d , e , f , g)

H =

<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>
b	c	d	<b>e</b>
c	d	e	<b>f</b>
d	e	f	<b>g</b>

a	b	c	d
b	c	d	e
c	d	e	f
d	e	f	g

=

**U**

<b>v<sub>1</sub></b>	0	0	0
0	<b>v<sub>2</sub></b>	0	0
0	0	<b>v<sub>3</sub></b>	0
0	0	0	<b>v<sub>4</sub></b>

**V\***

P. Man, C. Bonhomme, F. Babonneau. Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 2014, 61-62, pp.28-34. 10.1016/j.ssnmr.2014.05.001. hal-01275072

# SVD (Algorithme de Cadzow)

$U$ 

$v_1$	0	0	0
0	$v_2$	0	0
0	0	0	0
0	0	0	0

$V^*$

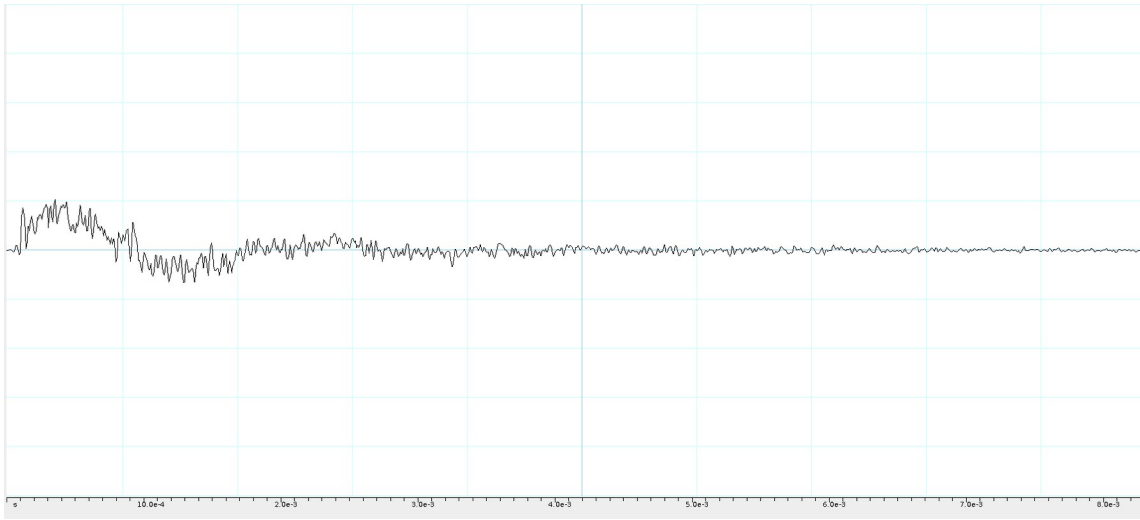
=

$a_1$	$b_1$	$c_1$	$d_1$
$b_2$	$c_2$	$d_2$	$e_1$
$c_3$	$d_3$	$e_1$	$f_1$
$d_4$	$e_1$	$f_1$	$g_1$

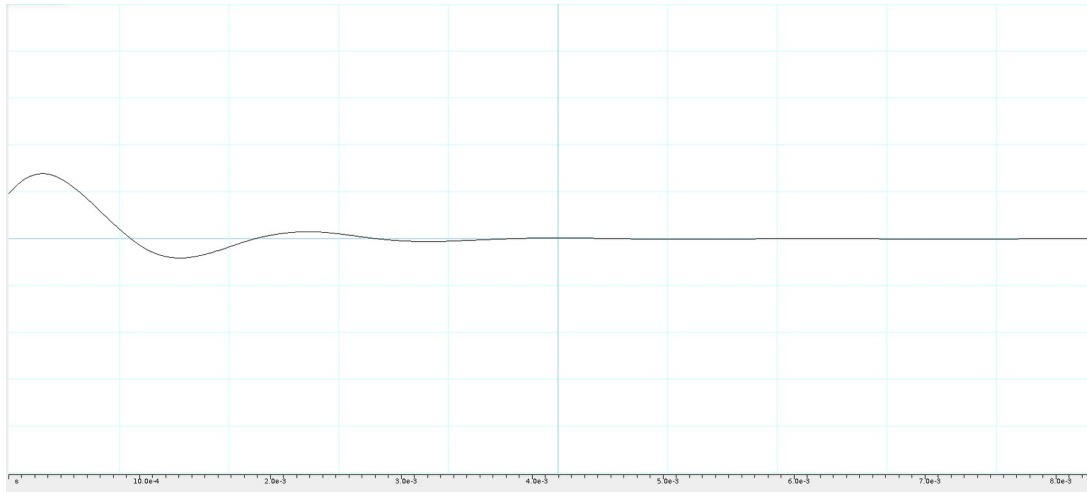
P. Man, C. Bonhomme, F. Babonneau. Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 2014, 61-62, pp.28-34. 10.1016/j.ssnmr.2014.05.001. hal-01275072

$a_1$	$\frac{b_1+b_2}{2}$	$\frac{c_1+c_2+c_3}{3}$	$\frac{d_1+d_2+d_3+d_4}{4}$
$\frac{b_1+b_2}{2}$	$\frac{c_1+c_2+c_3}{3}$	$\frac{d_1+d_2+d_3+d_4}{4}$	$\frac{e_1+e_2+e_3}{3}$
$\frac{c_1+c_2+c_3}{3}$	$\frac{d_1+d_2+d_3+d_4}{4}$	$\frac{e_1+e_2+e_3}{3}$	$\frac{f_1+f_2}{2}$
$\frac{d_1+d_2+d_3+d_4}{4}$	$\frac{e_1+e_2+e_3}{3}$	$\frac{f_1+f_2}{2}$	$g_1$

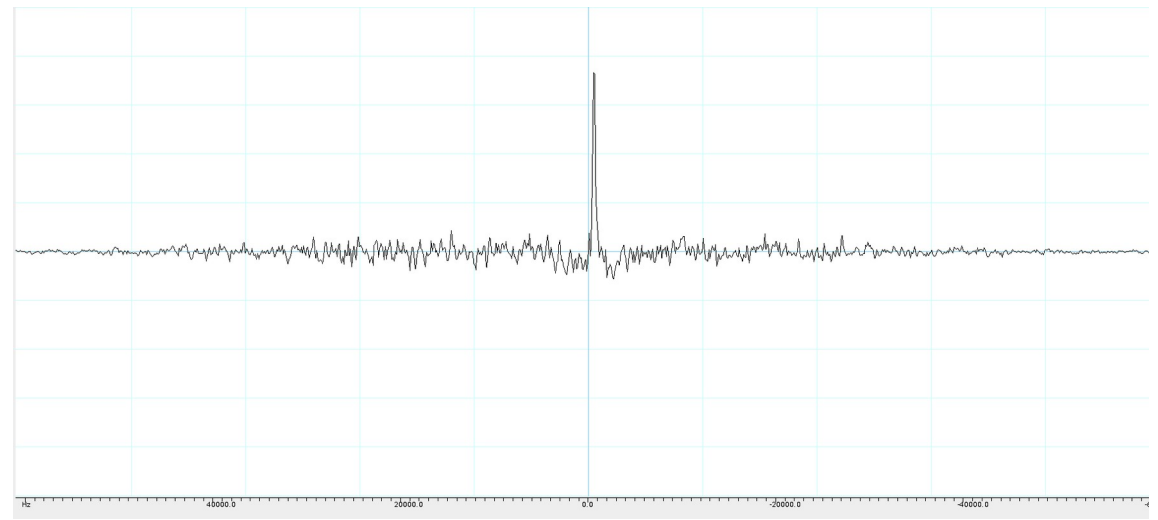
# Amélioration du SNR : SVD avec Java



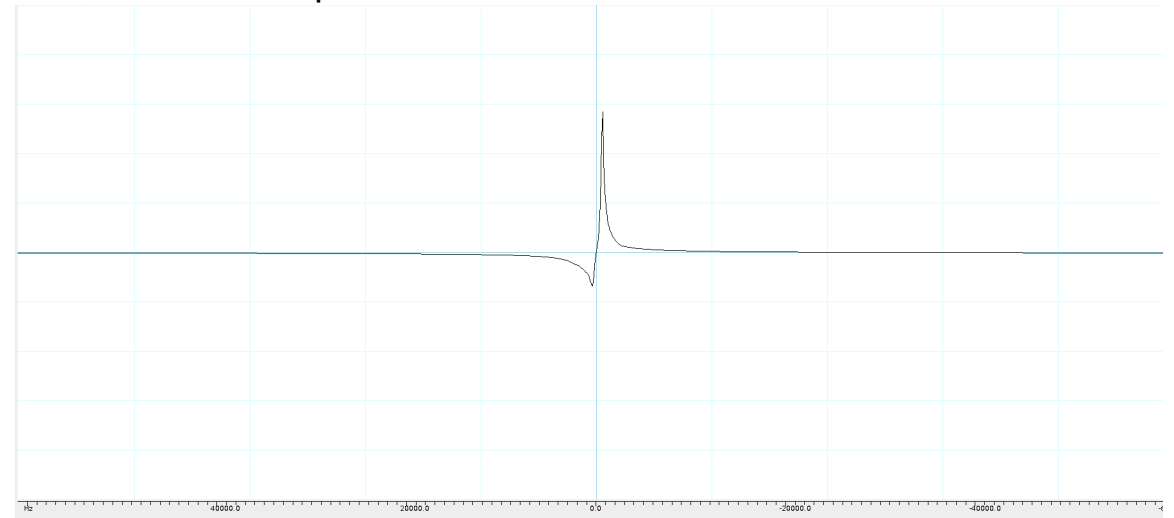
FID avant SVD



FID après SVD

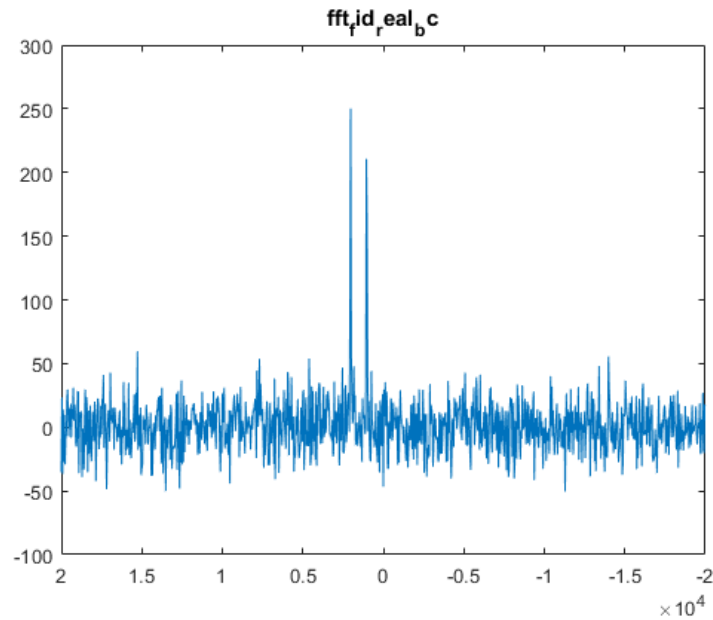


Spectre avant SVD

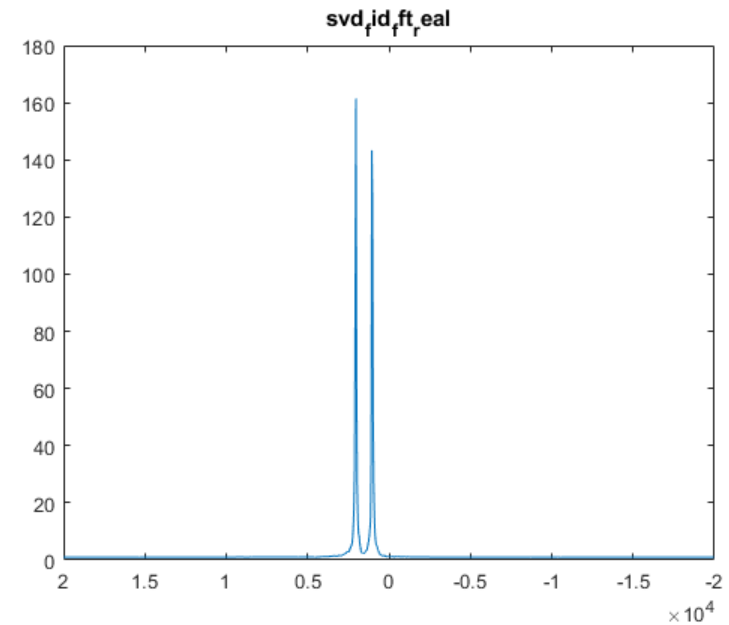


Spectre après SVD

# Amélioration du SNR : SVD avec Matlab

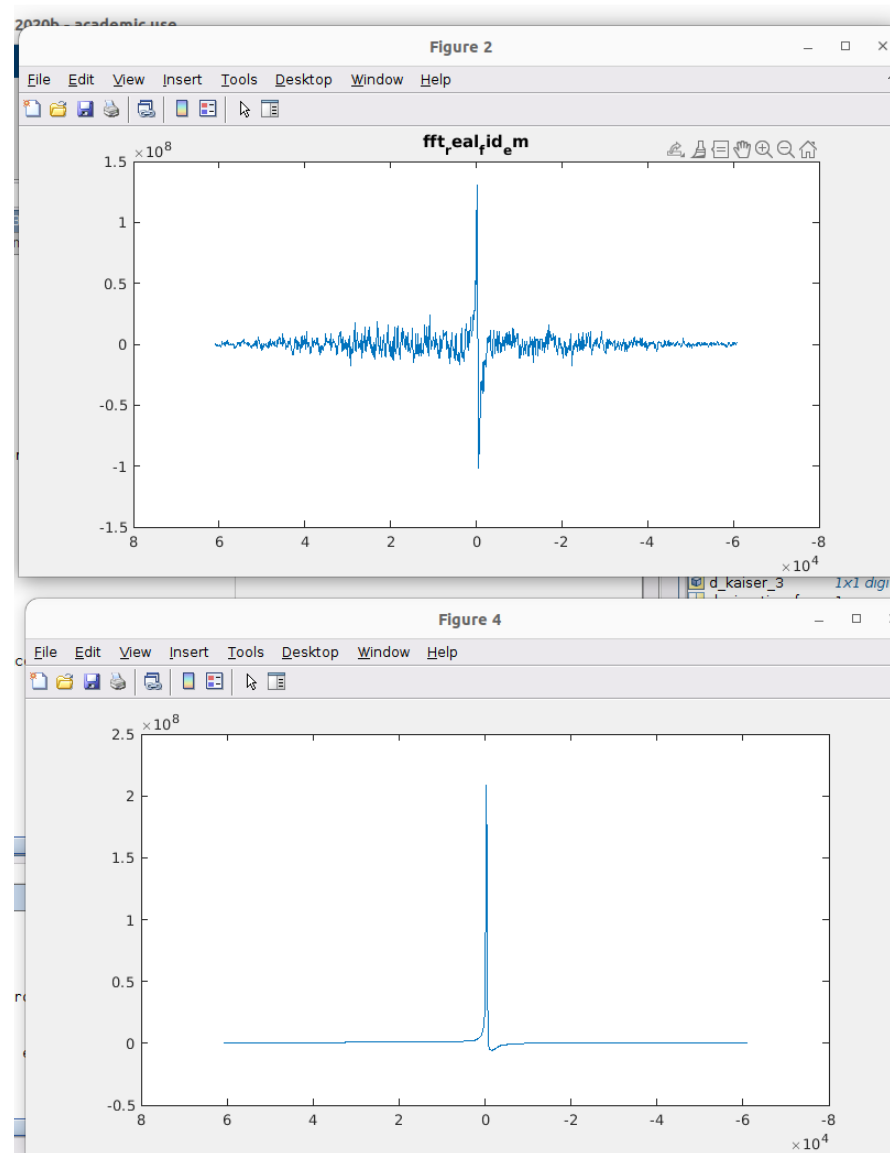
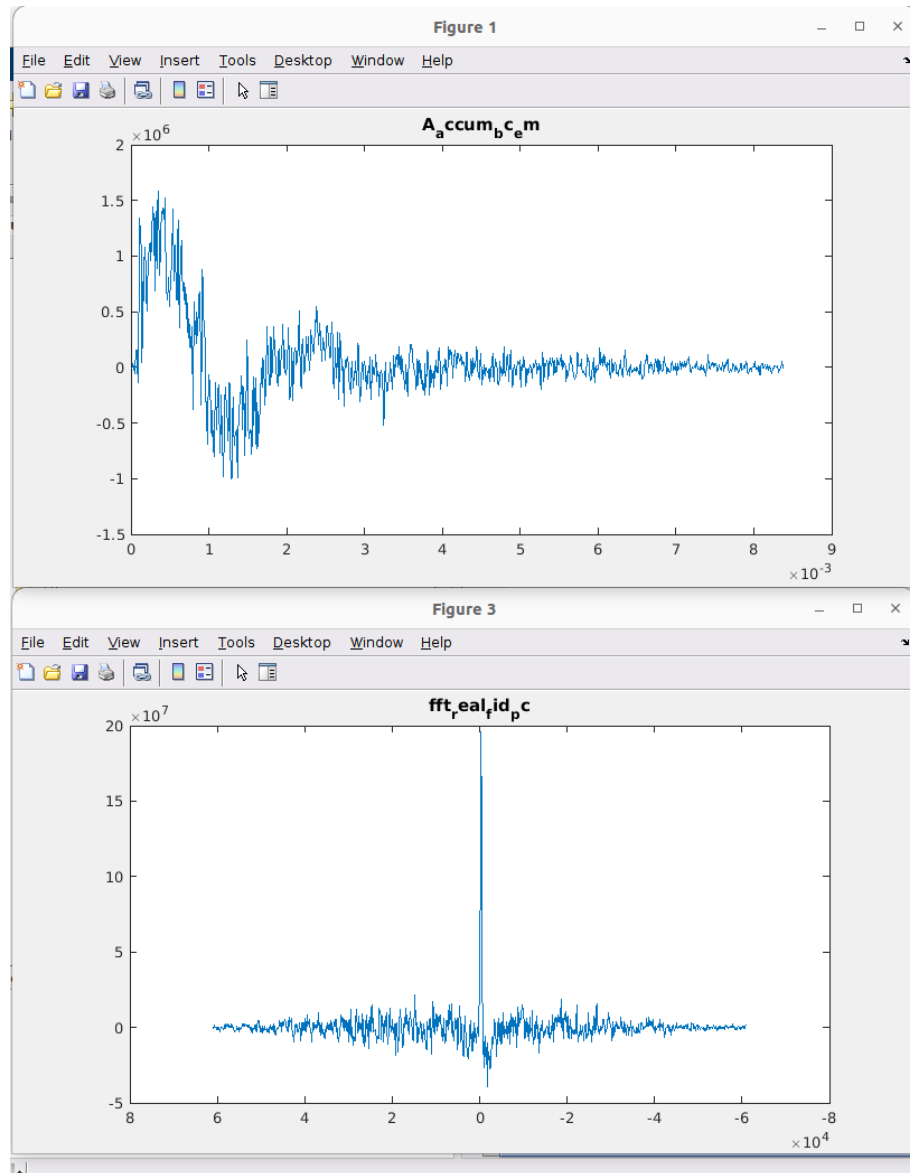


Signal avant denoising

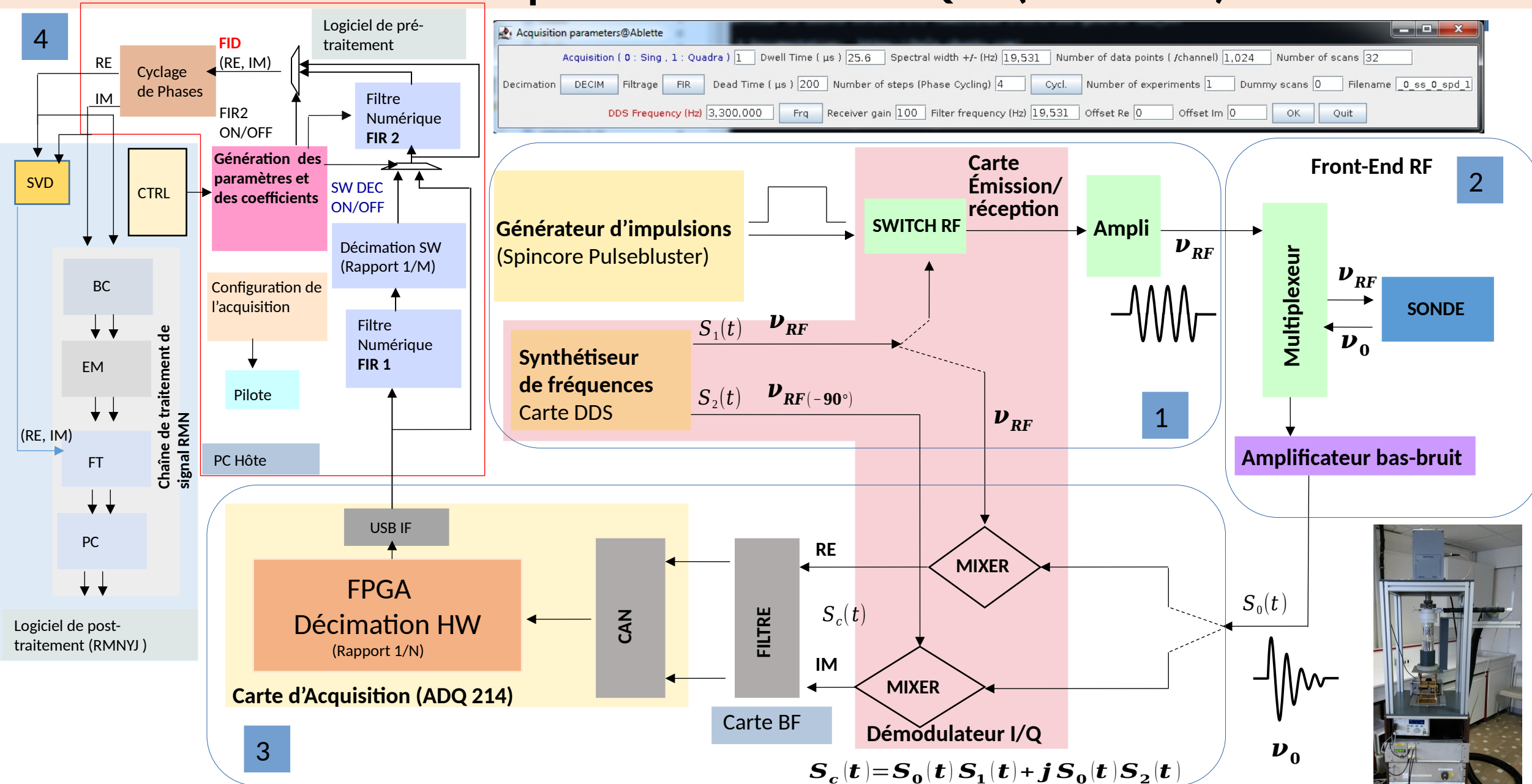


Signal après denoising

# Amélioration du SNR : SVD avec Matlab



# Ancien spectromètre RQN (V 2016)

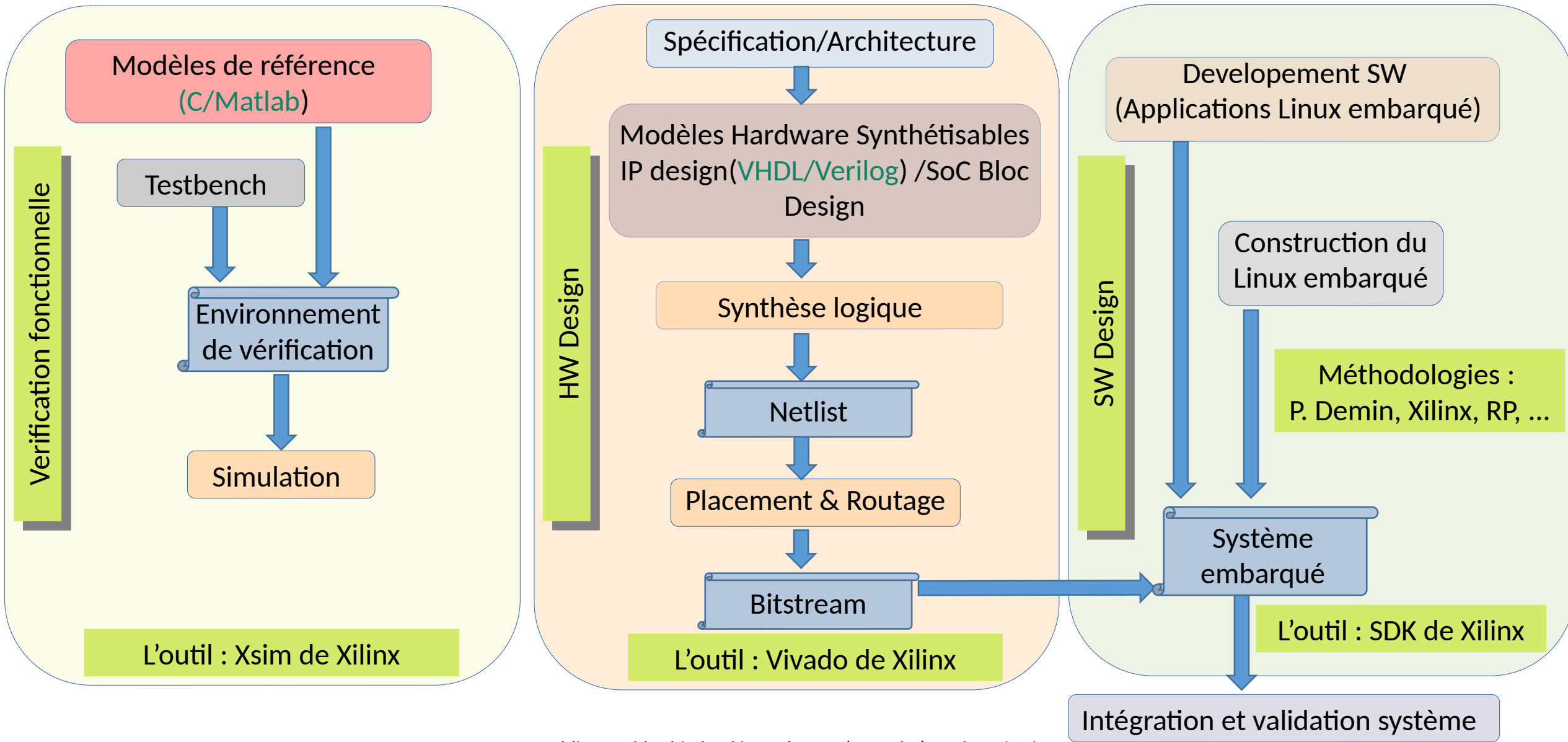


# Plan de la présentation

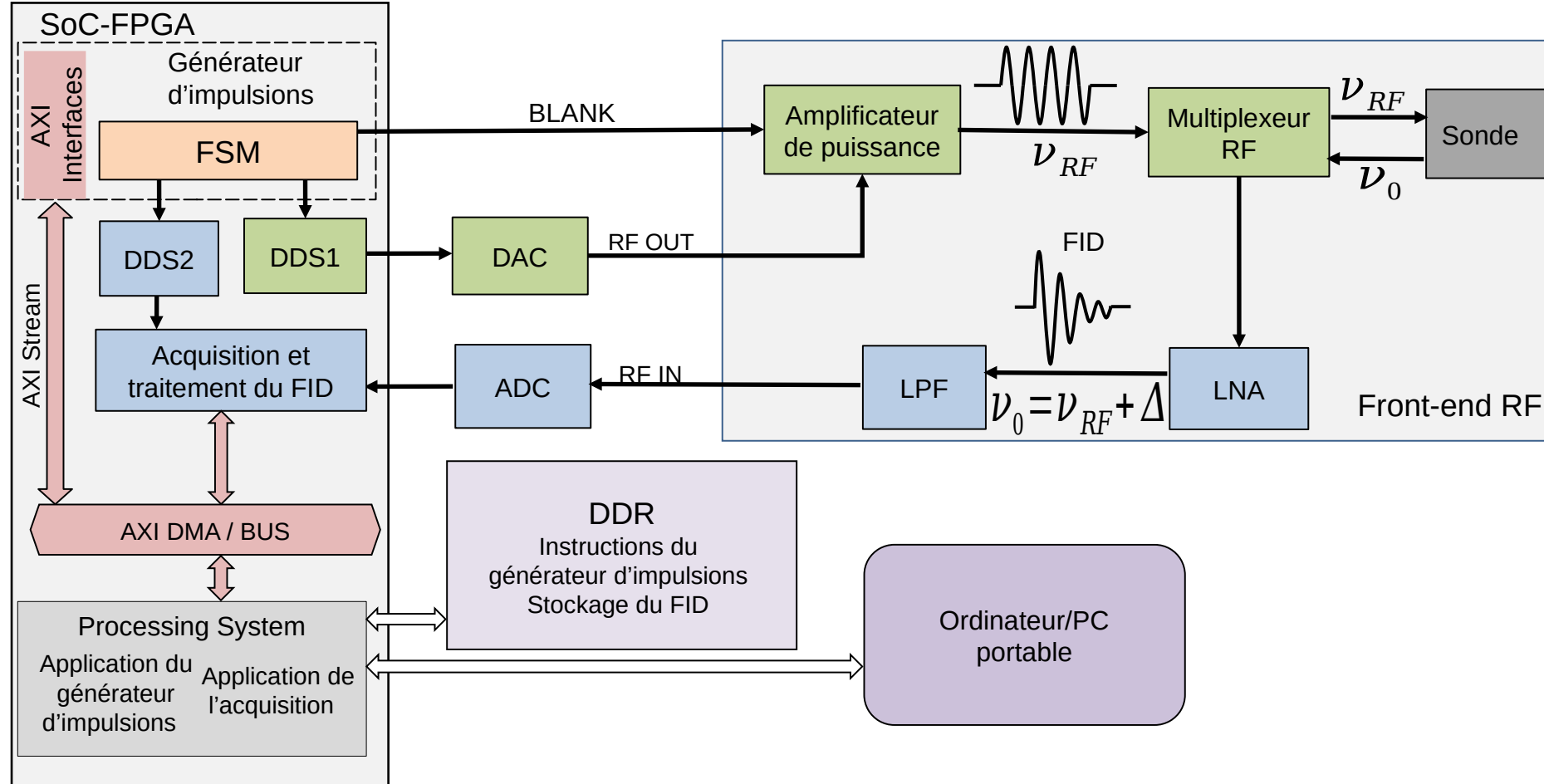
- 1) Introduction
- 2 ) Principe de l'instrumentation RQN et état de l'art
- 3) Développement d'un système embarqué
- 4) Validation expérimentale
- 5) Conclusion



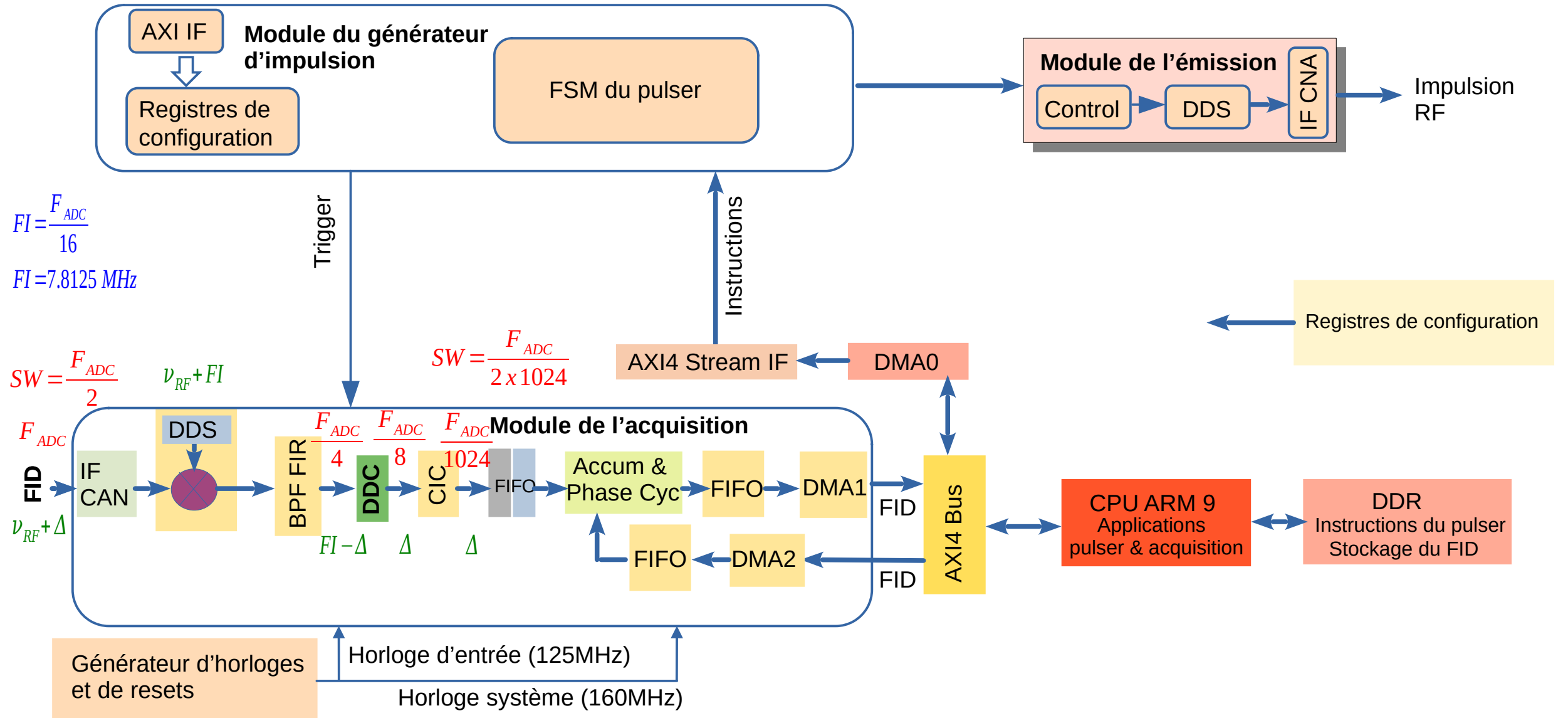
# Méthodologie de conception utilisée : Ultrafast (Xilinx)



# Architecture système du spectromètre RQN



# Architecture SoC-FPGA du spectromètre RQN

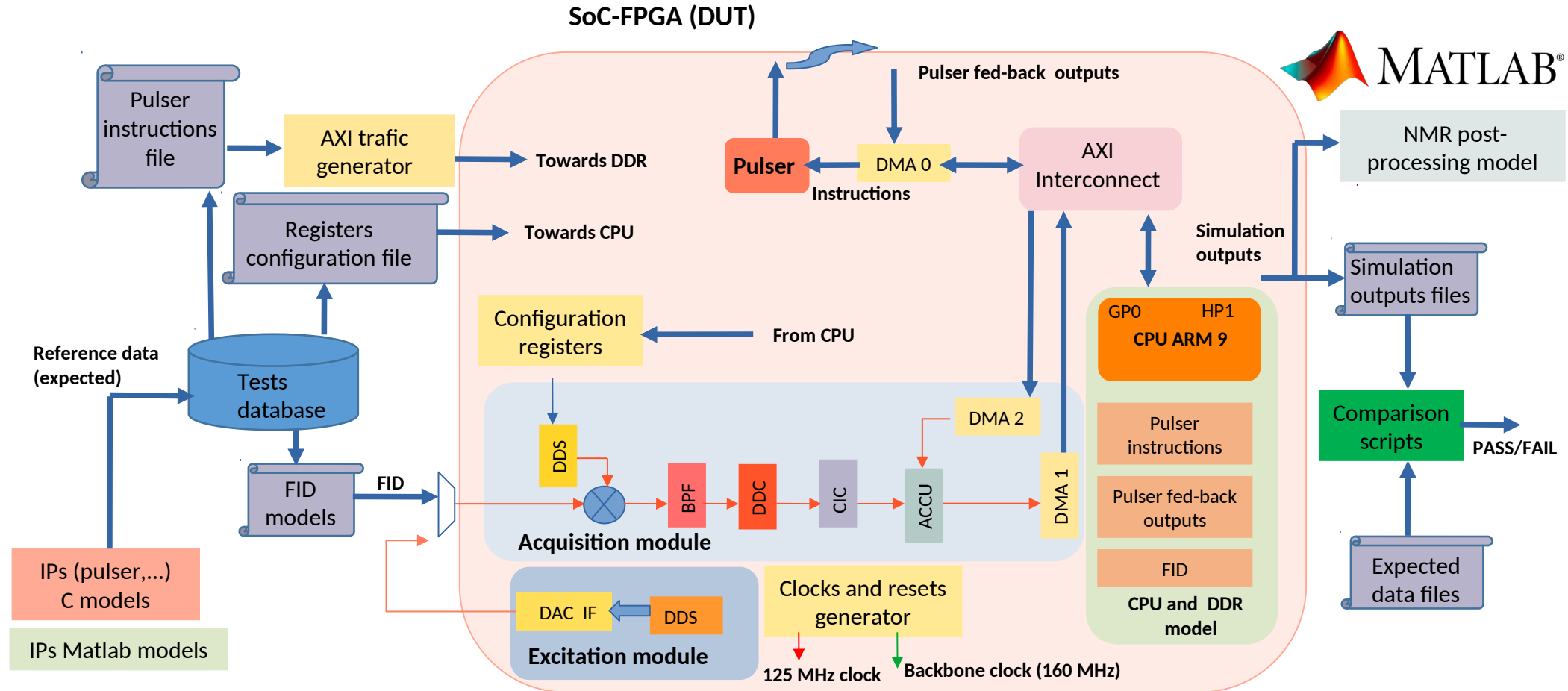


# Vérification fonctionnelle (1)

## Problématique

- ❑ Les systèmes SoC-FPGA sont devenus très complexes
- ❑ Besoin de valider en amont le fonctionnement HW et SW du système
- ❑ Besoin de pouvoir simuler et déboguer en profondeur et reproduire les bugs détectés lors de l'intégration
- ❑ Besoin de raccourcir le temps de validation sur échantillon

# Vérification fonctionnelle (2)



# Software embarqué

## Application du générateur d'impulsions

- ☐ Génération et stockage des instructions dans la DDR
- ☐ Configuration du pulser (registres, DMA pour lire les instructions)
- ☐ Configuration de l'excitation (DDS, etc.)
- ☐ Configuration globale du spectromètre

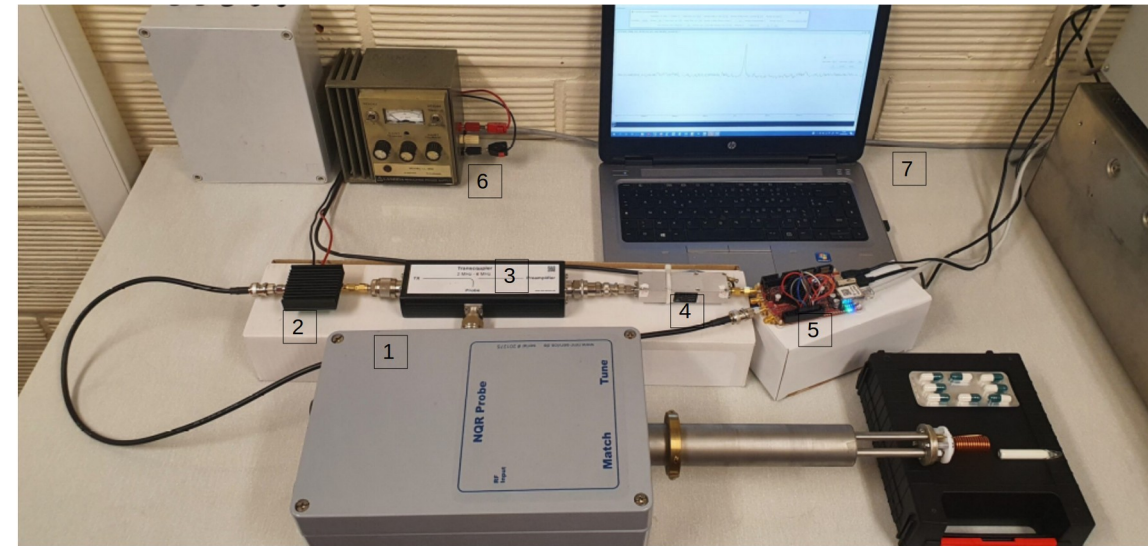
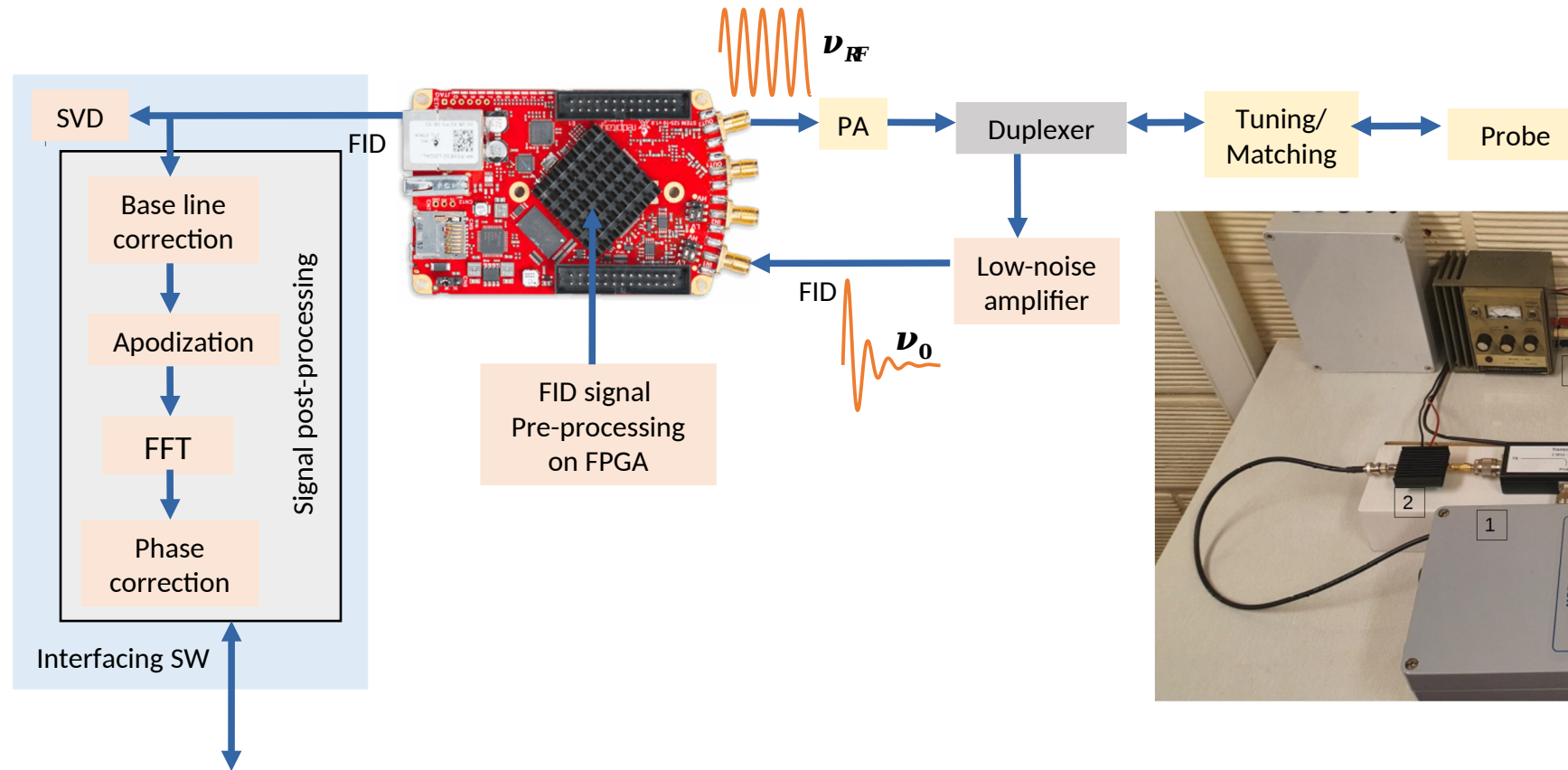
## Application de l'acquisition

- ☐ Configuration de l'acquisition (registres, DMAs d'écriture et de lecture des FID)
- ☐ Gestion et envoi des FID

# Plan de la présentation

- 1) Introduction
- 2 ) Principe de l'instrumentation RQN et état de l'art
- 3) Développement du système embarqué
- 4) Validation expérimentale
- 5) Conclusion

# Résultats : spectromètre RQN compact

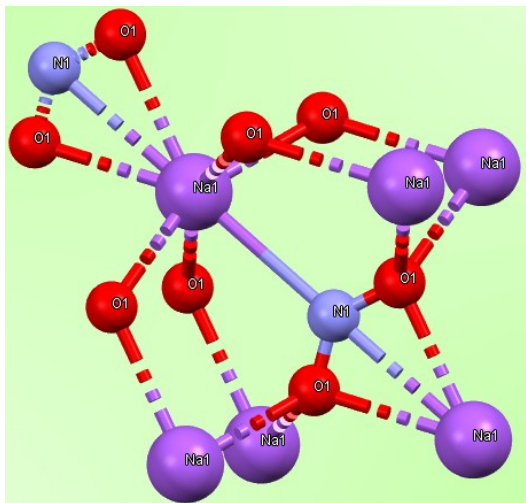


**Acquisition parameters**

Dead Time ( $\mu$ s )	150	Damp Time ( $\mu$ s )	5	Pulse Width ( $\mu$ s )	230	d1 delay ( s )	0.5	Amp Divider	6	d1_puls_sel	0	Number of steps (Phase Cycling)	4	Cycl.	Number of experiments	1	Dummy scans	0	Filename	4_32_bis
Decimation	DECIM	Filterage	FIR	Acquisition ( 0 : Sing , 1 : Quadra )		1	Dwell Time ( $\mu$ s )	8.192	Spectral width +/- (Hz)	61,035	Number of data points ( /channel )	1,024	Number of scans	32						
DDS Frequency (Hz)		4,646,000		Frq	Receiver gain	10	Filter frequency (Hz)	61,035	Offset Re	0	Offset Im	0	OK		Quit					



# Résultats : Nitrite de Sodium



$\eta \neq 0$   
1 site  
3 fréquences

$\eta = 0.4$ ,  $C_Q = e^2 Qq/h = 5790 \text{ KHz}$

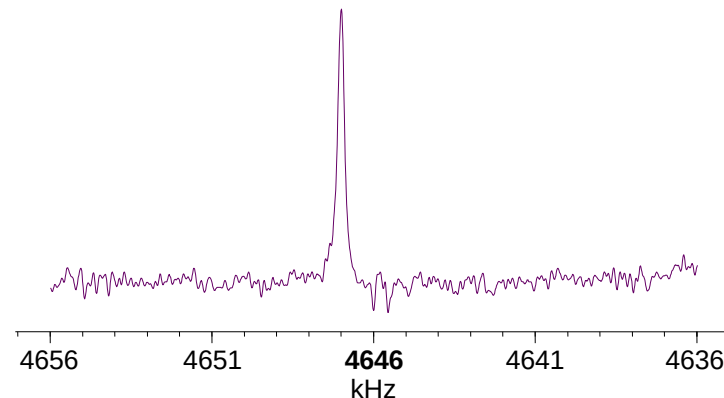
R. Ikeda et al. Journal of Magnetic Resonance (1969)



Résultats obtenus avec le spectromètre SoC-FPGA

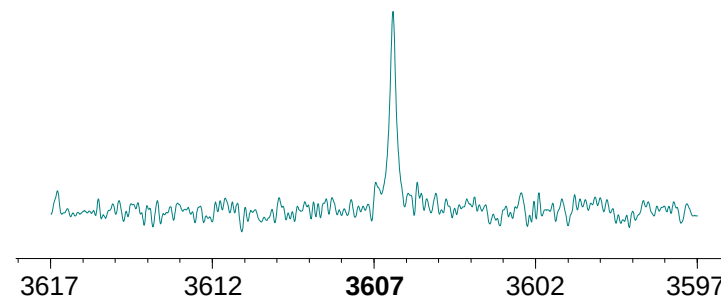
Échantillon de 5 g

$\nu_1 = 4.65 \text{ MHz}$



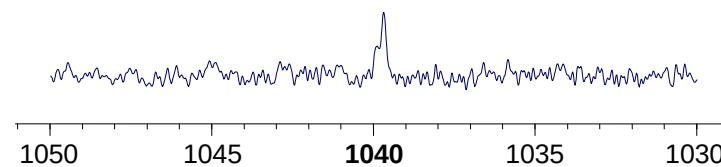
4 scans  
 $d1 = 0.5 \text{ s}$   
 $T = 295 \text{ K}$

$\nu_2 = 3.61 \text{ MHz}$



8 scans  
 $d1 = 0.5 \text{ s}$   
 $T = 295 \text{ K}$

$\nu_0 = 1.04 \text{ MHz}$

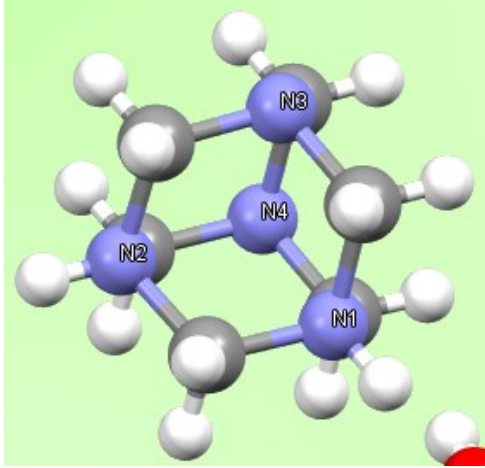


128 scans  
 $d1 = 0.5 \text{ s}$   
 $T = 295 \text{ K}$

# Résultats : Hexaméthylènetetramine (HMT)

$\eta=0$   
1 site  
1 fréquence

$C_Q = 4543$  KHz pour  $T = 77$  K



Juan Murgich et al. Journal of Magnetic Resonance (1969)

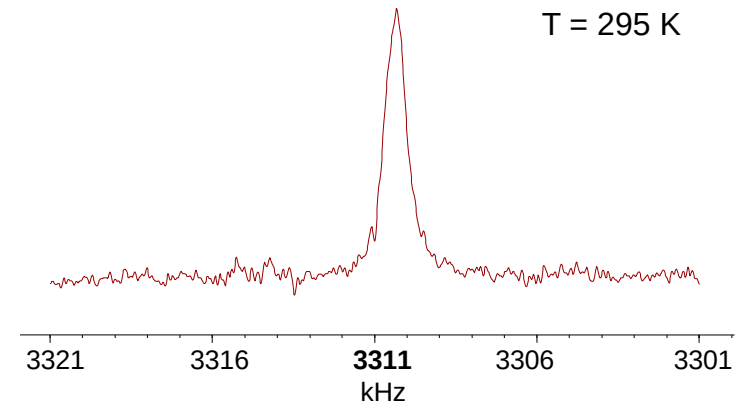
↑  
Prévu

Résultats obtenus avec le  
spectromètre SoC-FPGA

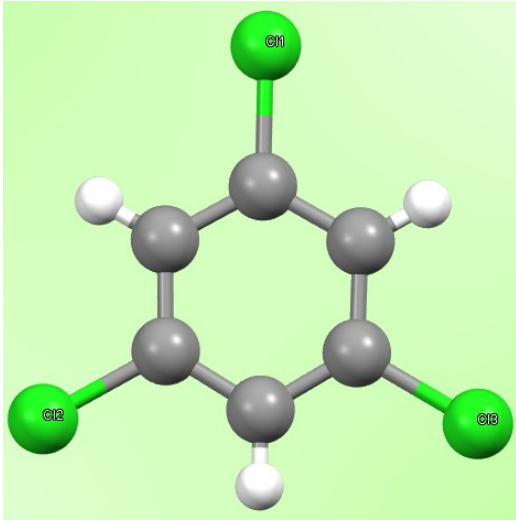
Échantillon de 4.5 g

d1 = 1s  
64 scan  
 $T = 295$  K

$\nu = 3.31$  MHz



# Résultats : chlore 35 (1,3,5 TCB)



$\eta=0$   
3 sites  
1 transition

3 fréquences  
attendues à T = 77 K

35.564 MHz

35.320 MHz

35.053 MHz

Reddy, C. et al. *Crystal Growth & Design* (2006)



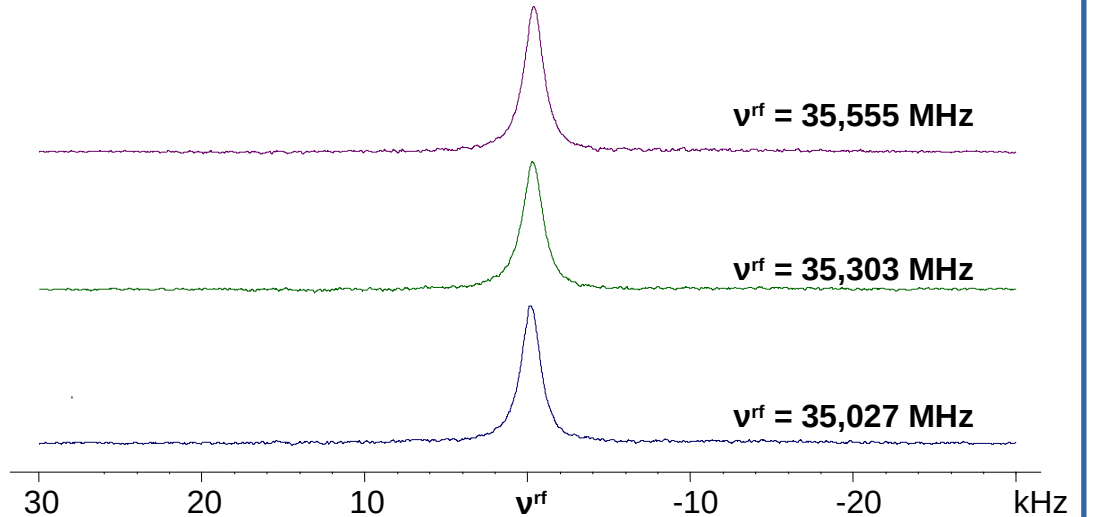
Prévu

Résultats obtenus avec le  
spectromètre SoC-FPGA

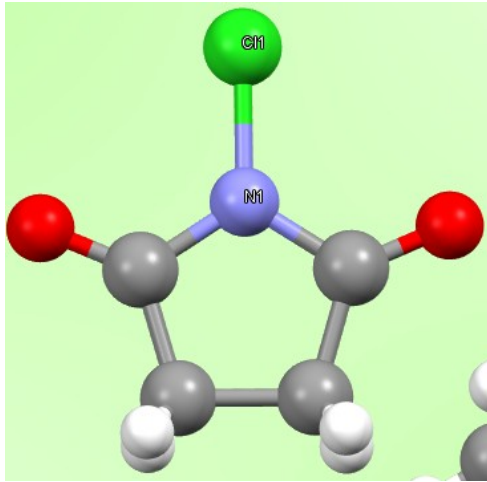


Échantillon de 4.5 g

298K  
32 scans,  
d1= 0.5s  
Sonde Bruker BBO 10mm



# Résultats : N-Chlorosuccinimide (NCS)



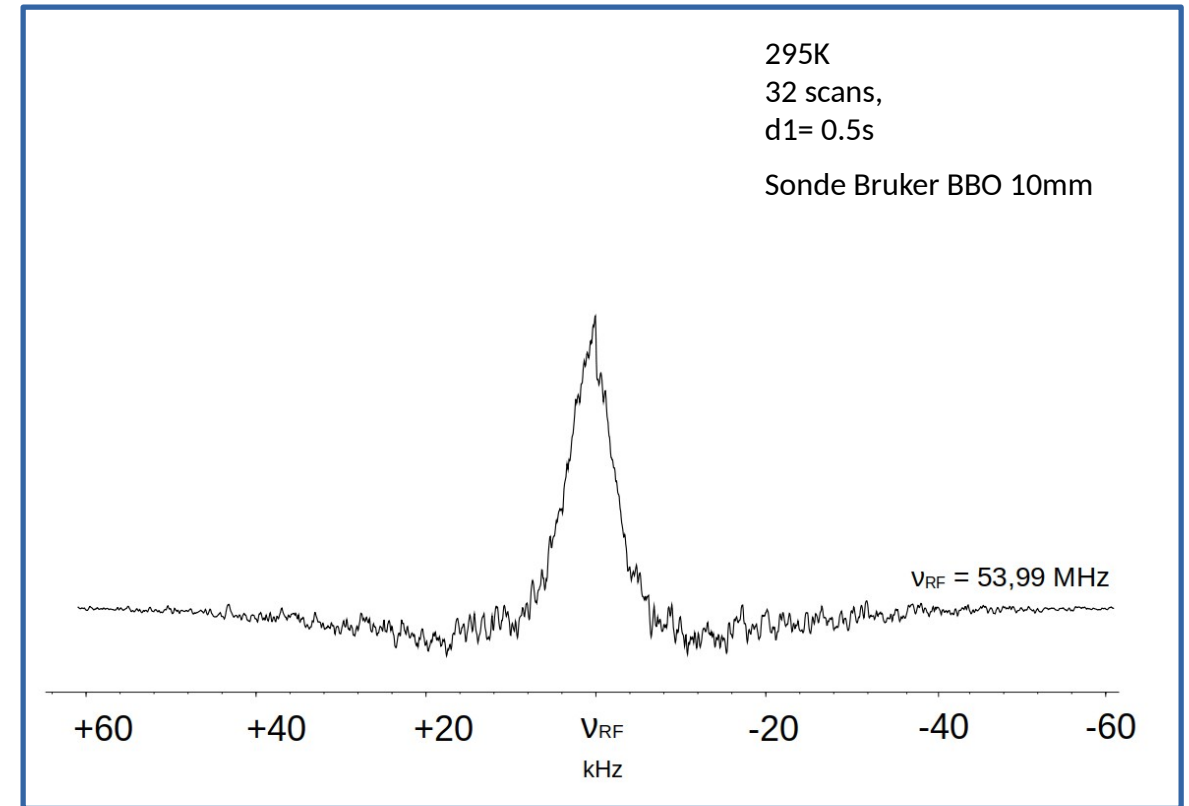
1 site  
1 transition

La fréquence attendue de la publi :  
54.08 MHz

R. M. Hart et al. Transactions of The Faraday Society 1971.

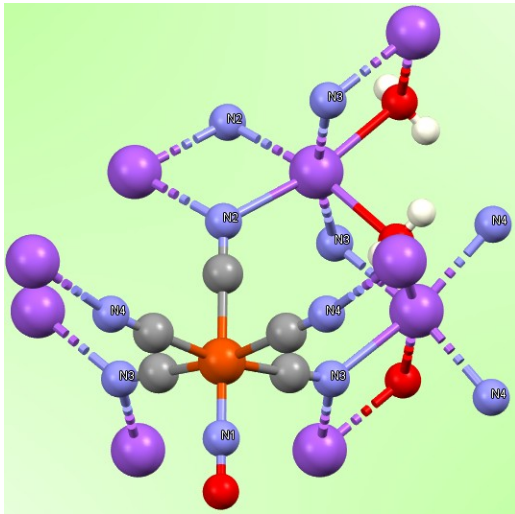
Prévu

Résultats obtenus avec le  
spectromètre SoC-FPGA

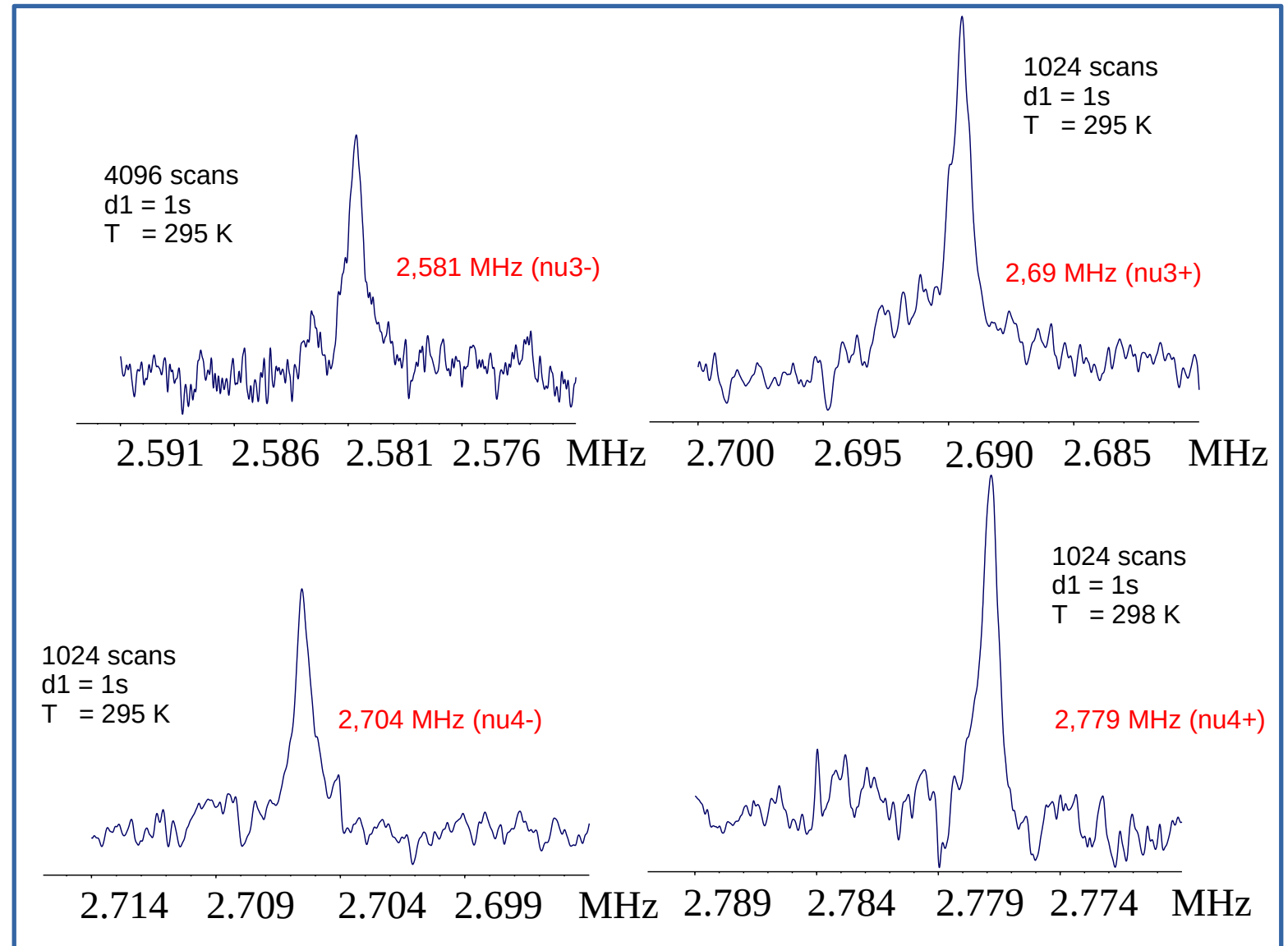


# Résultats : Nitroprussiate de Sodium SNP (1)

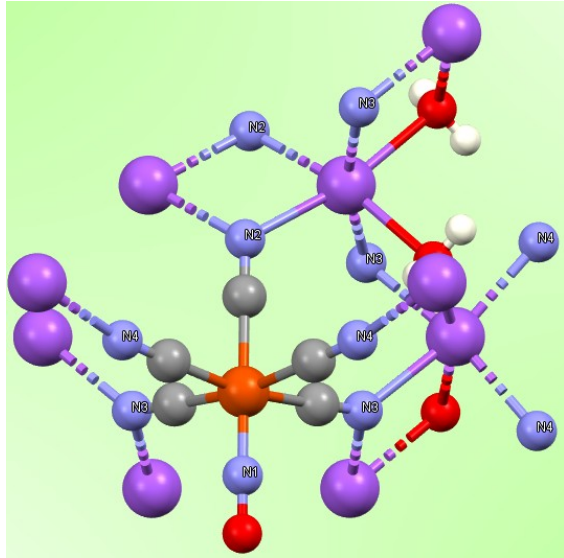
Site	$C_Q(\text{KHz})$	$\eta$
N <sub>4</sub>	3725	0.035
N <sub>3</sub>	3548	0.066
N <sub>2</sub>	3619	0.009
NO	2239	0.032



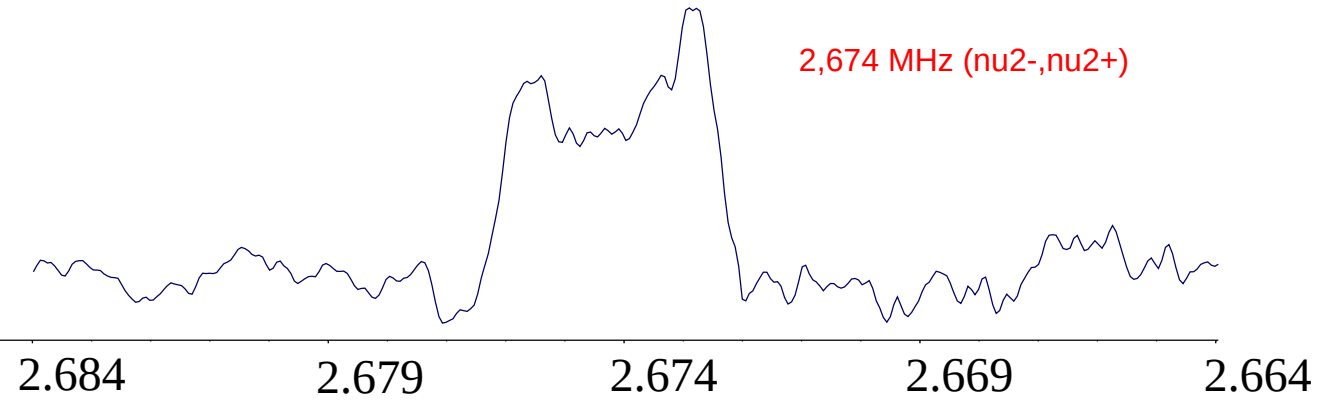
J MURGICH et al. Journal of magnetic resonance (1969), 74(2) :344–351, 1987.



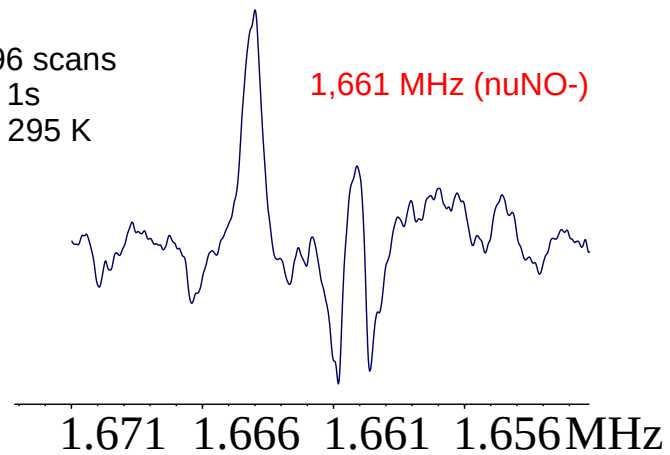
# Résultats : Nitroprussiate de Sodium SNP (2)



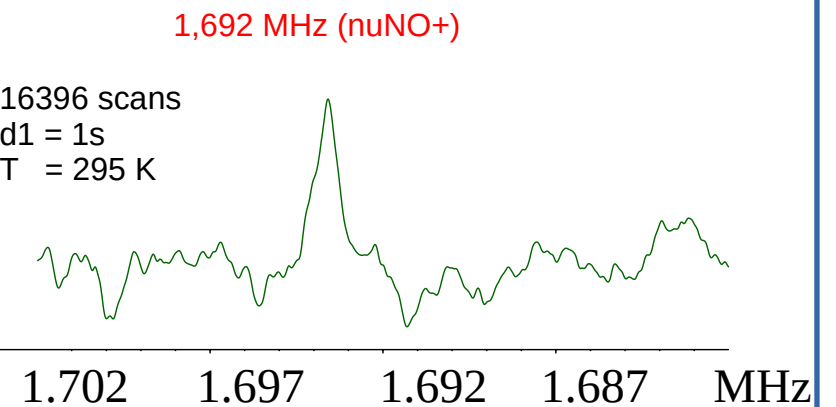
16384 scans  
d1 = 1s  
T = 295 K



16396 scans  
d1 = 1s  
T = 295 K

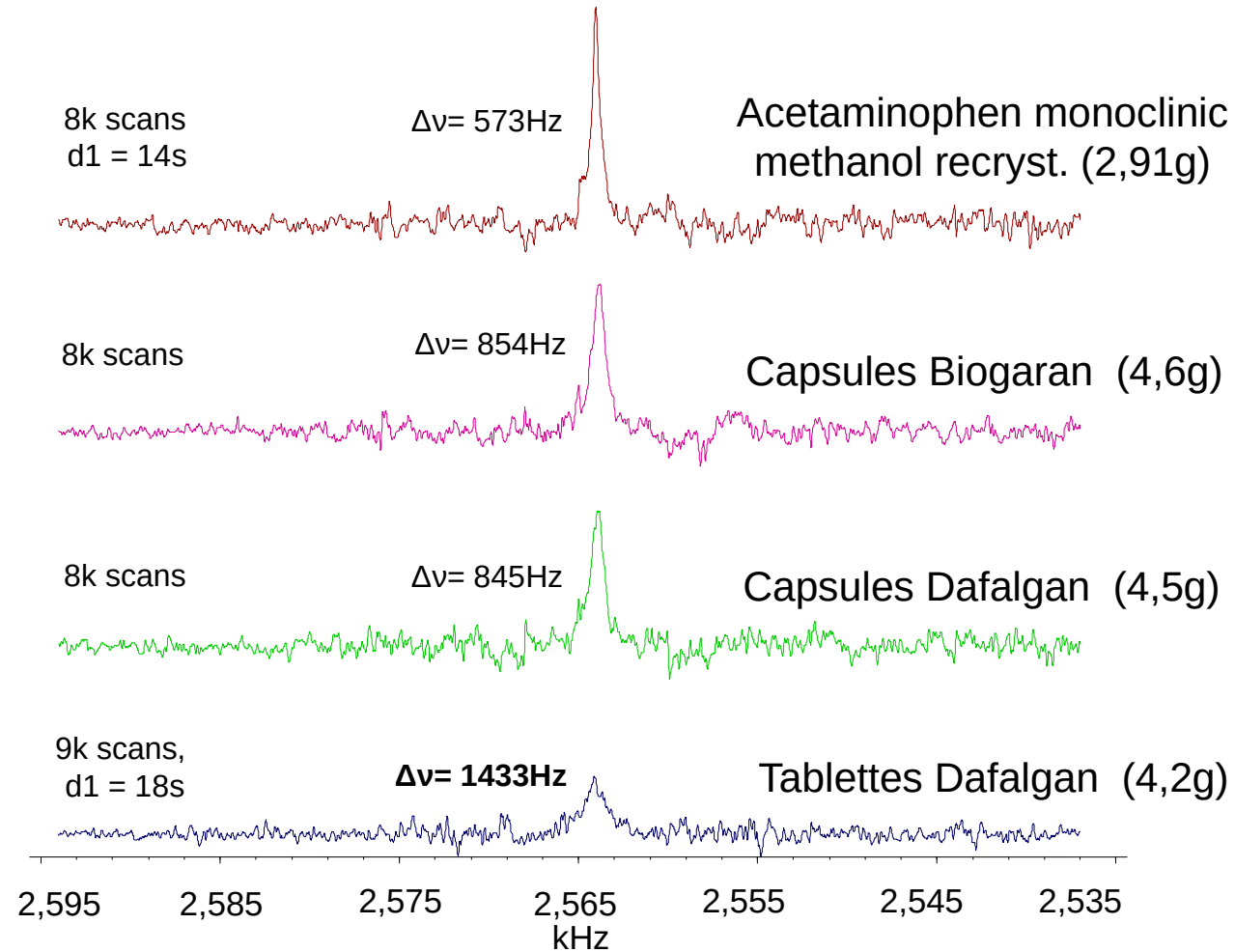


16396 scans  
d1 = 1s  
T = 295 K



# Résultats : Spectres du Paracétamol

297 K

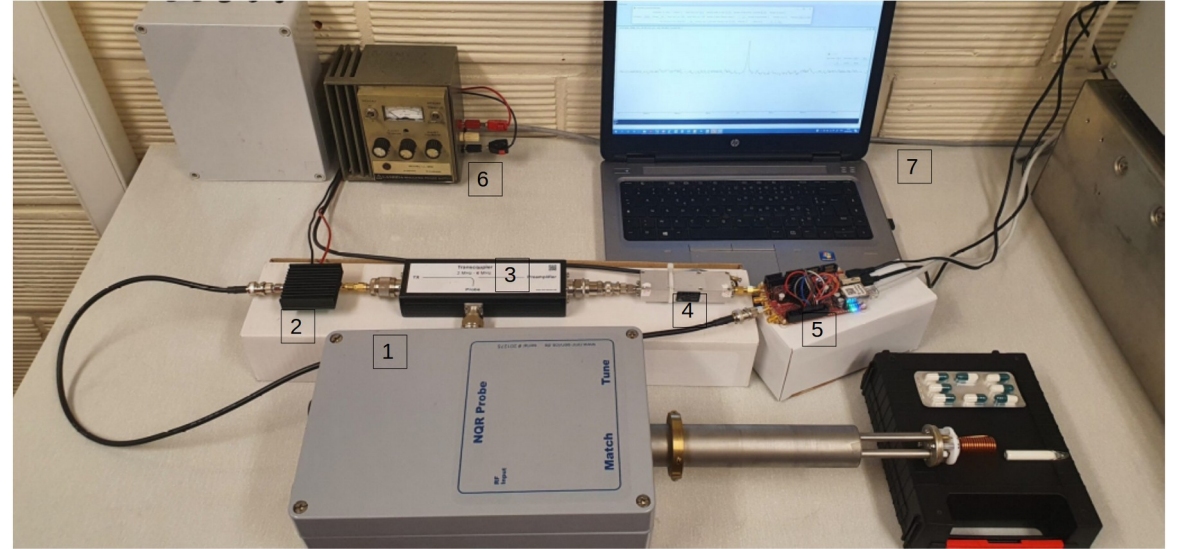




# Résultats : amélioration des performances

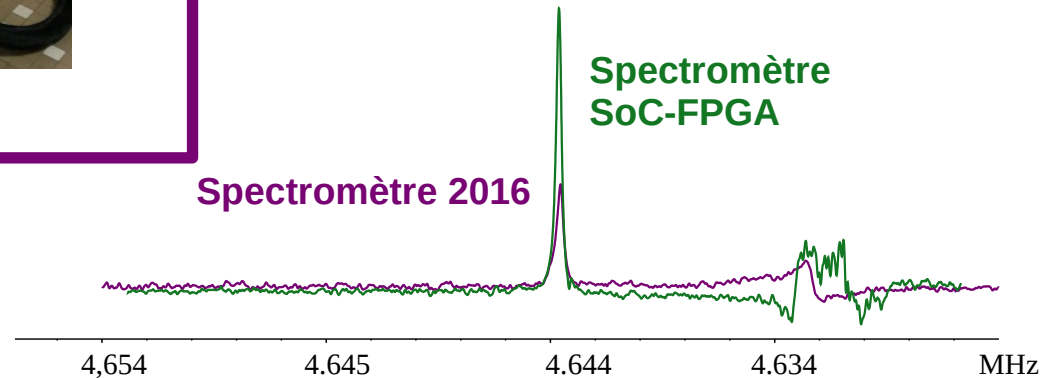


➔  
Miniaturisation



Spectromètre 2016

Spectromètre  
SoC-FPGA



Spectre de  $\text{NaNO}_2$   
298K  
32 scans,  
 $d_1 = 0,5\text{s}$   
Sonde NMR Service



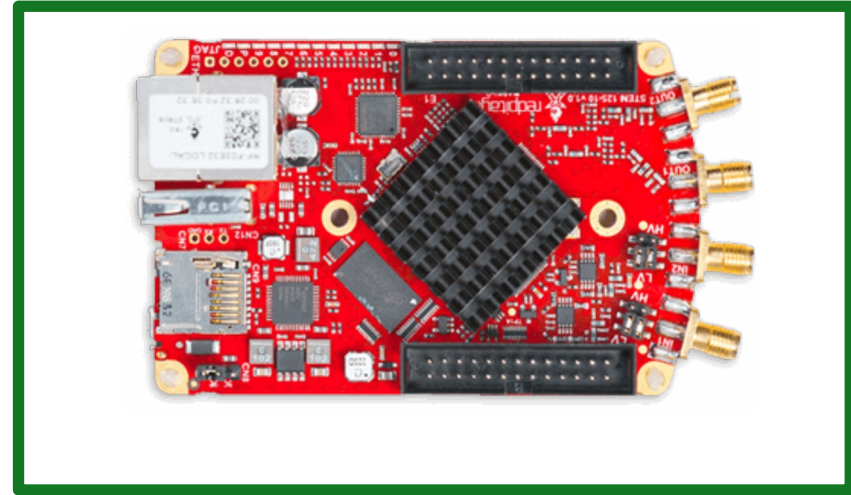
# Comparaison avec Bruker



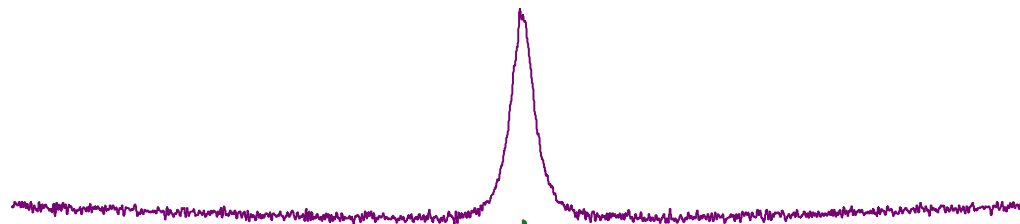
Pour notre  
gamme de fréquence  
[0 – 62,5 MHz]



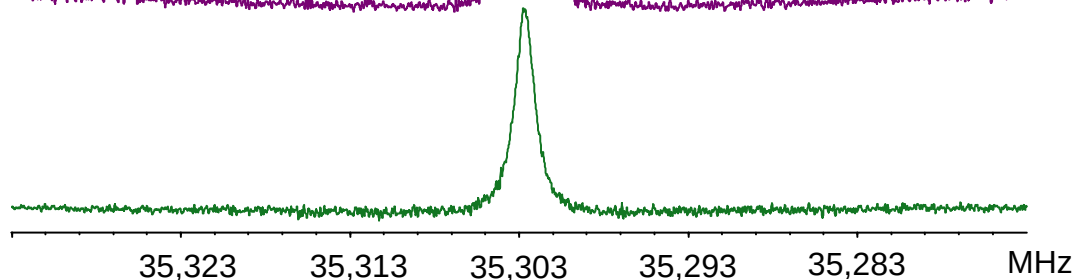
Moins encombrant  
Moins cher  
Sensibilité égale



Avec Bruker Avance III 600MHz



Avec le spectromètre FPGA



Spectre de 1,3,5 TCB  
298K  
32 scans,  
d1= 0,5s  
Sonde Bruker BBO 10mm

# Plan de la présentation

- 1) Introduction
- 2 ) Principe de l'instrumentation RQN et état de l'art
- 3) Développement d'un système embarqué
- 4) Validation expérimentale
- 5) Conclusion

# Conclusion

- ❑ **Comment construire un spectromètre RQN compact numérique**
- ❑ **Utilisation de la technologie SoC-FPGA : gains en performances**
  - Amélioration de la sensibilité
  - Meilleure résolution temporelle de 8 ns → utile pour des applications RMN portables
  - Traitement de signal en temps réel sur FPGA → diminution du temps de répétition avec gestion de larges FID
  - Meilleure intégration (HW & SW) et portabilité
- ❑ **Construction d'un environnement de vérification**
  - Vérification des différents scénarios des spectromètres RQN/RMN
  - Vérifier les algorithmes de traitement de signal (denoising,...) avant implantation
- ❑ **Expériences** réalisées → **performances** et **potentiel** du spectromètre
- ❑ **Perspectives : instrumentation, méthodologie et recherche** en RQN
- ❑ Potentialités en terme de **valorisation technologique**

# Pour plus d'informations

## ❑ Publications:

- 2024 : *Bit-accurate RTL simulation of an NQR spectrometer's SoC-FPGA*. (papier avec présentation orale à la conférence **IEEE ICECS2024** DOI : **10.1109/ICECS61496.2024.10849348** )
- 2024 : *Design and experimental validation of a SoC-FPGA based compact NQR Spectrometer*. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurements (**Article dans une revue DOI : 10.1109/tim.2024.3374319** )

## ❑ Brevet:

2023 : *Nuclear Quadrupole Resonance Spectrometer*. Demande de brevet Européen, (Demande de brevet international PCT en 2024 **WO2024208768 (A1)**)

# Remerciements



Dr. Axel Gansmüller



Pr. Hassan Rabah



Merci pour votre attention