

Résolution de problèmes inverses mal posés pour le traitement de données de RMN ^1H à Multi-Quanta. Applications aux mélanges caoutchoutiques.

ESPCI Paris – Equipe de statistique appliquée (ESA) & Manufacture Française des Pneumatiques Michelin

Contacts : Isabelle Rivals (isabelle.rivals@espci.fr), Raphaël Paquin (raphael.paquin@michelin.com)

Lieu : ESPCI Paris, 10 Rue Vauquelin, Paris 5^{ème} & Centre de Technologies Michelin de Ladoux, Clermont-Ferrand.

Contexte

Les mélanges élastomériques (caoutchoutiques) constituent l'un des ingrédients essentiels des pneumatiques. La caractérisation structurale des réseaux de chaînes élastomériques est absolument indispensable à la compréhension et à la validation des propriétés des mélanges. La résonance magnétique nucléaire (RMN) offre un accès direct au cœur de la matière et constitue une technique spectroscopique de choix pour la caractérisation des réseaux de chaînes.

Une expérience de spectroscopie RMN consiste notamment à interagir avec les spins nucléaires présents dans le milieu étudié à l'aide de champs magnétiques radiofréquences. Grâce à une expérience RMN du proton (^1H) réalisée à bas champs magnétique, il est possible d'acquérir des montées de polarisation multi-quanta (dépendant du temps et nécessairement entaché de bruit) contenant des informations fréquentielles propres à un reliquat d'interaction entre spins nucléaires couplés, et qui nous renseignent sur la structure des réseaux de chaînes élastomériques. En général, la grande variété structurale des élastomères amène à supposer l'existence d'une ou plusieurs distributions de fréquences plutôt qu'une valeur unique. Un traitement statistique est alors nécessaire pour extraire ces fréquences du signal expérimental.

Objectifs & Missions

L'objet du stage est de développer et d'évaluer de nouvelles approches statistiques permettant d'identifier de manière plus fiable et automatique ces distributions de fréquences. Le problème mettant en jeu une équation intégrale de Fredholm du premier type, il s'agit d'un problème inverse mal posé qui est généralement traité par les spectroscopistes RMN à l'aide de minimisations régularisées du type Tikhonov, en discret ou en continu. Cependant, cette approche échoue souvent à rendre compte correctement de la forme des distributions, surtout dans le cas de distributions multi-modales, et il conviendrait de sonder de nouvelles voies comme la méthode d'entropie maximum ou l'inférence bayésienne. A l'aide de données synthétiques et expérimentales, il sera aussi intéressant d'évaluer l'impact de la qualité des données expérimentales (type d'échantillonnage, rapport signal sur bruit) sur l'efficacité du post-traitement proposé. Enfin, un point central reste la mise au point d'une méthode d'évaluation des incertitudes sur les distributions de fréquences ainsi obtenues (part attribuée à la qualité des données d'entrée vs. adéquation du modèle choisi).

L'essentiel du stage se déroulera à l'ESPCI, mais l'étudiant(e) aura l'occasion de passer plusieurs jours au sein du laboratoire de RMN du Centre de Technologies Michelin pour assister à l'acquisition de données expérimentales et partager l'avancée de ses travaux.

Niveau d'étude

Bac+5 (Master 2).

Connaissances préalables : statistique et modélisation, algèbre linéaire, régularisation de problèmes inverses mal posés, analyse bayésienne, programmation Matlab. L'accomplissement du stage bénéficiera d'un goût pour les méthodes spectroscopiques, mais des connaissances préalables en RMN ne sont pas nécessaires.

Durée du stage

4-5 mois.