

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

THÈSE PRÉSENTÉE À L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC
À TROIS-RIVIÈRES

Comme exigence partielle
au Doctorat en Génie Électrique

par

Michał P. Wiśniewski

Effacité du traitement des signaux
dans un microspectromètre intégré

Décembre 1999

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

moim rodzicom

(à mes parents)

Remerciements

Cette thèse qui est le résultat de quatre années de travail au Laboratoire de Système de Mesure de l'Université du Québec à Trois-Rivières, n'existerait pas sans la collaboration de plusieurs personnes. Par la suivante, je voudrais remercier toutes celles qui ont contribué à l'avancement de ma recherche, à l'élaboration de cette thèse et qui ont rendu mon séjour au Canada possible et agréable.

Je tiens, en premier lieu, à exprimer ma plus profonde reconnaissance à Monsieur Andrzej Barwicz, professeur à l'Université du Québec à Trois-Rivières et directeur de ma thèse. Sa gentillesse, son attention et sa grande patience m'ont permis de passer cheminement académique au Canada avec succès. Sa disponibilité, ses conseils et encouragement tout long de la recherche étaient pour moi de grande importance.

Je remercie également Monsieur Roman Z. Morawski, professeur à l'École Polytechnique de Varsovie et codirecteur de thèse pour sa précieuse collaboration. Ses conseils et ses exigences quant à la précision de l'expression tant écrite que orale furent pour moi d'une valeur inestimable.

Mes remerciements vont à Madame Joanna Barwicz pour ses conseils dans le domaine de spectrométrie. Je voudrais remercier aussi mes collègues et amis de Laboratoire de Système de Mesure : Monsieur Mohamed Ben Slima, Monsieur Leszek Szczeciński et Monsieur Sebastien Lesseur, dont les conseils et la collaboration m'ont énormément aidé.

Je voudrais remercier le Programme québécois de bourses d'excellence du Ministère de l'Éducation du Québec pour l'aide financière essentielle permettant la poursuite de mes études doctorales.

Finalement, je remercie aussi tous mes amis de Trois-Rivières - ceux grâce à qui mon séjour au Canada restera pour toujours un agréable souvenir.

Résumé

La spectroscopie est devenue une technique de recherche et d'analyse indispensable dans plusieurs domaines de la science. À l'heure actuelle, les possibilités de mesure spectrométrique au laboratoire industriel ou scientifique sont excellentes grâce à la stabilité des conditions de travail. Cependant, dans le cas de mesures « in situ », les laboratoires mobiles dotés d'instruments très coûteux ne permettent pas d'assurer la surveillance environnementale continue, d'où le besoin des microspectromètres intégrés portatifs, aptes à fonctionner directement sur le terrain. L'inexistence de tels instruments est lié au fait que la miniaturisation et l'intégration du spectromètre impliquent inévitablement une détérioration de la qualité de mesure spectrométrique due entre autres à la fragilité du traitement optique aux dimensions de l'instrument. Cette détérioration peut être corrigée de façon significative par l'application de méthodes avancées de traitement numérique des signaux. Un projet de recherche et de développement d'un capteur/transducteur spectrométrique intelligent et intégré (C/TSII) basé sur l'application des technologies micro-optique et micro-électronique et des méthodes avancées de traitement numérique des signaux, se poursuit dans la compagnie Measurement Microsystems A-Z Inc. en collaboration avec différents partenaires, en particulier avec le Laboratoire de systèmes de mesure de l'UQTR.

L'objectif général de la recherche présentée s'inscrit dans la tendance de recherche visant l'amélioration de la qualité des mesures spectrométriques, soit au développement d'un microspectromètre, par l'application « on-chip » des méthodes avancées de traitement des signaux. Les résultats de cette recherche devraient contribuer à l'optimisation du traitement des signaux dans le C/TSII en vue d'être appliqués au développement d'un microspectromètre intégré. En effet, l'étude et l'optimisation du traitement des signaux dans le C/TSII devraient permettre d'atteindre une efficacité du traitement permettant une coopération entre le transducteur spectrométrique et le processeur numérique nécessaire pour la formulation des exigences et des recommandations relatives à la conception et à la fabrication du transducteur spectrométrique intégré. Ces recommandations devraient être utiles pour atteindre un niveau de rendement raisonnable de la production de C/TSII en utilisant une technologie standard d'intégration (*i.e.* CMOS).

Le résultat principal, l'efficacité du traitement des signaux dans un microspectromètre intégré permettant une coopération entre le transducteur spectrométrique et le processeur numérique a été atteint par l'obtention des résultats spécifiques : l'approfondissement de la compréhension de la relation réciproque entre les paramètres de conception du transducteur spectrométrique et les méthodes de traitement numérique des signaux dans le processeur spécialisé, le développement d'un modèle mathématique du transducteur spectrométrique, le développement d'un filtre rationnel adaptatif pour la correction de l'effet d'une bande naturelle de pic, ainsi que l'enrichissement d'une base de connaissances nécessaires pour formuler les recommandations liées aux besoins de la production de C/TSII en utilisant la technologie standard d'intégration.

La contribution méthodologique de cette thèse consiste en une nouvelle méthodologie pour le développement et pour l'analyse systématique des méthodes de reconstitution et d'interprétation de données spectrométriques fournies par les transducteurs spectrométriques. Cette méthodologie est basée sur l'utilisation du modèle mathématique de type « boîte grise » du transducteur spectrométrique comme une source de données synthétiques très proches de la réalité et dépendantes des paramètres internes du transducteur. De plus, l'étude de l'ensemble du modèle du transducteur et des méthodes numériques donne la possibilité d'estimer les propriétés du transducteur spectrométrique réuni avec le processeur spécialisé afin d'optimiser la performance globale.

La contribution algorithmique de cette thèse dans le domaine de l'interprétation de données spectrométriques consiste essentiellement dans le développement du filtre rationnel adaptatif de correction de l'effet d'une bande naturelle de pic d'absorption.

Les résultats obtenus pendant la recherche seront utilisés pour le projet de développement d'un microspectromètre intégré. Cette thèse a permis d'ouvrir et de préciser de nouvelles perspectives de travaux qui pourraient être maintenant entrepris en vue de contribuer à l'amélioration future de la qualité des mesures spectrométriques.

TABLE DES MATIÈRES

Remerciements.....	iii
Résumé.....	iv
Liste des tableaux.....	ix
Liste des figures.....	x
Système de notation.....	xv
Terminologie de base.....	xviii
1. Introduction.....	1
Domaine de la recherche.....	1
Problématique et sujet de la recherche.....	4
Objectif de la recherche.....	5
Aperçu de la méthodologie de la recherche.....	6
Structure de la thèse.....	8
2. Traitement des signaux dans les systèmes de mesure.....	9
2.1. Étalonnage du système de mesure.....	9
2.2. Reconstitution de mesurandes.....	10
2.3. Problèmes numériques de l'étalonnage et de la reconstitution.....	11
2.4. Exemples de traitement des signaux dans les systèmes de mesure.....	14
3. Traitement des signaux dans un microspectromètre.....	16
3.1. Spectrométrie: principes, applications et besoins.....	16
3.2. Spectromètre d'absorption.....	20
3.3. Modélisation mathématique des données spectrométriques.....	23
3.4. Reconstitution des spectres d'absorption.....	25
3.5. Idée d'un microspectromètre d'absorption.....	27
4. Méthodologie de la recherche.....	30
4.1. Approche utilisée.....	30
4.2. Programme de la recherche.....	31

4.3. Critères d'évaluation de l'efficacité de correction de l'effet NBW	36
4.4. Critères d'évaluation de l'efficacité du traitement des signaux	37
4.5. Infrastructure de la recherche.....	37
5. Modèle du microspectromètre.....	41
5.1. Modèle mathématique du transducteur spectrométrique	42
5.1.1. Modèles mathématiques des blocs fonctionnels du transducteur spectrométrique	43
5.1.2. Discrétisation et agrégation du modèle du transducteur spectrométrique	50
5.1.3. Évaluation du modèle du transducteur spectrométrique.....	53
5.2. Fonctions du processeur numérique.....	58
5.2.1. Estimation du spectre idéalisé.....	60
5.2.2. Estimation des paramètres du spectre d'absorption.....	63
5.2.3. Exemple de traitement de données spectrométriques.....	64
6. Interprétation des données spectrométriques par un filtre rationnel adaptatif.....	67
6.1. Principes du filtrage adaptatif	67
6.2. Banque des paramètres du filtre rationnel adaptatif.....	68
6.3. Application du filtrage adaptatif.....	72
6.4. Exemples de filtrage adaptatif.....	79
7. Étude du traitement des signaux dans le microspectromètre	84
7.1. Analyse du traitement des signaux dans le transducteur spectrométrique.....	84
7.2. Analyse du traitement numérique de données spectrométriques	91
7.3. Relation entre les paramètres de conception du transducteur spectrométrique et les performances du traitement numérique	119
8. Résumé des résultats de recherche	122
9. Conclusion	126
9.1. Contribution méthodologique	126
9.2. Contribution algorithmique.....	127
9.3. Application des résultats obtenus	128
9.4. Perspectives de développement futur	129
Liste des références.....	130

Annexes

A. Revue des techniques spectrométriques	135
B. Diagramme détaillé des étapes de la recherche	151
C. Modèle mathématique d'un réseau concave de diffraction	154
D. Michał P. Wiśniewski, Roman Z. Morawski, A. Barwicz "Using Rational Filters for Digital Correction of a Spectrometric Micro-Transducer"	158

Liste des tableaux

Tableau 5-1. Estimés des paramètres des pics du spectre d'absorbance de HoCl_3	64
Tableau 6-1. Coefficients des filtres de Savitzky–Golay pour la première et la seconde dérivée (SG1 et SG2)	72
Tableau 6-2. Comparaison des résultats obtenus par le ARF et par l'algorithme SPL_KAL.....	81
Tableau 6-3. Complexité de calcul	81
Tableau 7-1. Comparaison des résultats de correction de l'effet SBW des données représentant Ho_2O_3 et didymium, obtenus par les filtres rationnels RF_K (K – ordre du filtre).....	92
Tableau 7-2. Comparaison des résultats obtenus par les méthodes TIKH, JANSSON, SPL_KAL et ARF pour différentes résolutions spectrales des données spectrométriques.....	94
Tableau 7-3. Comparaison des résultats obtenus par les méthodes TIKH, JANSSON, SPL_KAL et ARF pour différents nombres de diodes du photodétecteur	99
Tableau 7-4. Comparaison des résultats obtenus par les méthodes TIKH, JANSSON, SPL_KAL et ARF pour différentes variances moyennes σ_x^2 des données spectrométriques.....	104
Tableau 7-5. Comparaison des résultats obtenus par les méthodes TIKH, JANSSON, SPL_KAL et ARF pour différents nombres de bits du convertisseur analogique–numérique	113
Tableau 7-6. Comparaison de la complexité de calcul de TIKH, JANSSON, SPL_KAL et ARF	118

Liste des figures

Figure 1-1. Schéma général de mesure [BARWICZ'96].....	2
Figure 2-1. Résultat d'une reconstitution mal conditionnée.....	12
Figure 3-1. Classification des radiations électromagnétiques [WILLARD <i>et al.</i> '88].....	17
Figure 3-2. Effet d'une bande naturelle de pic d'absorption.....	18
Figure 3-3. Atténuation d'un faisceau de lumière monochromatique par une solution absorbante.....	19
Figure 3-4. Relation entre les échelles d'absorbance et de transmittance	19
Figure 3-5.Éléments de dispersions utilisés dans la spectrométrie d'absorption : le prisme (a) et le réseau échelette de diffraction (b) [HEWLETT PACKARD'96]	20
Figure 3-6.Schéma fonctionnel d'un spectromètre conventionnel à monochromateur (a) et d'un spectromètre à polychromateur (b) [HEWLETT PACKARD'96].....	21
Figure 3-7. Résolution spectrale du spectromètre dans le sens du critère de Rayleigh	22
Figure 3-8.Exemple de modélisation de données spectrométriques : (a) spectre idéalisé $\{s_n^{Ab}\}$, (b) spectre d'absorbance $\{x_n^{Ab}\}$, (c) modèle de réponse en absorbance d'un spectromètre $\{g_{SBW,n}^{Ab}\}$, (d) spectre de transmittance $\{x_n^{Tr}\}$ et les données de mesure $\{y_n^{Tr}\}$	24
Figure 3-9.Reconstitution du spectre $\{x_n^{Ab}\}$ de la solution standard $HoCl_3$ par : (a) la méthode spectrale de Tikhonov, (b) la méthode itérative de Jansson, (c) le filtre de Kalman utilisant des fonctions spline, (d) le filtre rationnel; $\{\tilde{y}_n^{Ab}\}$ est le spectre mesuré avec la résolution spectrale de 4 nm et $\{\hat{x}_n^{Ab}\}$ est le résultat de reconstitution	26
Figure 3-10. Schéma bloc du microspectromètre	27
Figure 3-11. Structure du microspectromètre [BARWICZ'96a].....	28
Figure 4-1.Exemple d'identification d'une réponse de transducteur spectrométrique : (a) les données de référence $\{\tilde{x}_n\}$, $\{\tilde{y}_n\}$ et (b) la réponse $g(\lambda)$	33
Figure 4-2. Décomposition fonctionnelle : (a) du transducteur spectrométrique et (b) du processeur numérique.....	34
Figure 4-3.Schéma de l'infrastructure de la recherche: (a) schéma général, (b) schéma du transducteur spectrométrique intelligent.....	38
Figure 4-4. « Environnement intégré »: (a) organigramme, (b) interface graphique	39
Figure 5-1.Spectre d'émission $u(\lambda)$ de la lampe de tungstène LS-1 faisant partie du microspectromètre <i>SD1000</i>	41
Figure 5-2. Diffraction de la lumière monochromatique sur la fente [GASVIK'95].....	43
Figure 5-3. Intersections de la fonction $g_{s,d}(\lambda)$ identifiée pour la fente du microspectromètre <i>SD1000</i> pour 5 valeurs de λ	44

Figure 5-4. Exemple de fonction d'atténuation $g_{wg}(\lambda)$ d'un guide d'onde	44
Figure 5-5. Diffraction de lumière sur la surface d'un réseau plan de diffraction; $d_{01} = z_{gr} [\beta(\lambda_1) - \beta(\lambda_{min})]$, $d_{02} = z_{gr} [\beta(\lambda_2) - \beta(\lambda_{min})]$	45
Figure 5-6. Intersections de la fonction $g_{gr}(d, \lambda)$ pour le réseau plan de diffraction du microspectromètre <i>SD1000</i> pour plusieurs valeurs de λ	47
Figure 5-7. Conversion de l'intensité de lumière en courant électrique par le photodétecteur.....	48
Figure 5-8. Fonction de sensibilité $g_{ph}(\lambda)$ d'une photodiode du spectromètre <i>SD1000</i>	48
Figure 5-9. Interface graphique du programme de simulation du transducteur spectrométrique.....	52
Figure 5-10. Transmittance $g_{sh}(\lambda_n)$ du porte-cuvette.....	53
Figure 5-11. Estimé $\hat{\mu}_n$ de la moyenne statistique μ_n du bruit.....	54
Figure 5-12. Exemples de résultats de simulation : (a) estimé du courant d'obscurité $\{\hat{y}_n^{dark}\}$; (b) estimé du signal de référence $\{\hat{y}_n^{ref}\}$; (c) estimé du signal d'échantillon $\{\hat{y}_n^{sam}\}$	55
Figure 5-13. Erreur sur le résultat intermédiaire de simulation $\{\hat{y}_n^{sam}\}$ définie par l'équation (5-25).....	55
Figure 5-14. Données $\{\tilde{y}_n^{Tr}\}$ représentant le spectre de transmittance d'un échantillon de perchlorate d'holmium $HoCl_3$, simulées et acquises par le spectromètre <i>SD1000</i>	56
Figure 5-15. Interface graphique du programme de traitement des données spectrométriques, réalisée à l'aide du logiciel <i>MATLAB</i>	58
Figure 5-16. Étapes de traitement des données spectrométriques par le programme TDS : (a) résultat brut de mesure à la sortie du transducteur spectrométrique, (b) résultat de correction des imperfections du transducteur, (c) résultat de conversion transmittance-absorbance, (d) résultat de correction partielle de l'effet de bande naturelle de pics, (e) résultat d'estimation des positions des pics, (e) résultat d'estimation des magnitudes des pics.....	58
Figure 5-17. Méthodes de correction des imperfections instrumentales du transducteur spectrométrique (a) et d'interprétation d'un spectre d'absorption (b) accessibles dans le programme TDS.....	59
Figure 5-18. Méthodes d'estimation des paramètres des pics accessibles dans le programme TDS	62
Figure 5-19. Transmittance du standard chimique $HoCl_3$: (a) spectre de référence $\{x_n^{Tr}\}$ mesuré avec une résolution spectrale de 0.2 nm et (b) données $\{\tilde{y}_n^{Tr}\}$ mesurées avec une résolution spectrale de 5 nm ..	64
Figure 5-20. Résultats du traitement des données spectrométriques $\{\tilde{y}_n^{Tr}\}$ par : (a) le filtre rationnel - $\{\hat{x}_n^{Tr}\}$, (b) l'algorithme de conversion transmittance-absorbance - $\{\hat{x}_n^{Ab}\}$, (c) le filtre rationnel adaptatif - $\{\hat{y}_n^{Ab}\}$, (d) l'algorithme d'estimation des positions et magnitudes des pics - \hat{I}, \hat{a}	65
Figure 6-1. Données $\{x_n^{Ab,cal}\}$ utilisées pour l'estimation des paramètres du ARF correspondant à $w_k = 5$	69
Figure 6-2. Estimés $\hat{p}_{\mathcal{A}}^{ARF}$ des paramètres $p_{\mathcal{A}}^{ARF}$ du ARF correspondant à $w_{kx} \in \mathbf{W}$, $v_k^{left} = 4$ et $v_k^{right} = 4$...	69

Figure 6-3. Erreur absolue de l'approximation de $\mathbf{p}_{\mathcal{X}}^{\text{ARF}}$ pour $w=5$, $v^{\text{left}}=4$ et $v^{\text{right}}=4$	71
Figure 6-4. Exemple de résultat du lissage adaptatif de l'estimé $\{\hat{x}_n^{\text{Ab}}\}$ du spectre de didymium.....	73
Figure 6-5. Pré-estimés des positions de pics détectés dans le spectre du HoCl_3	74
Figure 6-6. Erreur absolue de l'approximation de $\mathbf{p}_{\mathcal{X}}^{\text{ARF}}(n_6)$ pour n_6 correspondant à \tilde{l}_6 pendant la reconstitution du spectre de HoCl_3	76
Figure 6-7. Changement de n^{left} et n^{right} en fonction de n durant la reconstitution du spectre de HoCl_3	77
Figure 6-8. Données synthétiques exactes $\{x_n^{\text{Ab}}\}$	78
Figure 6-9. Estimé $\{\hat{x}_n^{\text{Ab}}\}$ du spectre de didymium résultant du traitement par le filtre rationnel et l'algorithme de conversion transmittance-absorbance.....	79
Figure 6-10. Estimés $\{\hat{s}_n^{\text{Ab}}\}$ du spectre idéalisé pour les données synthétiques obtenus par le filtrage adaptatif.....	80
Figure 6-11. Estimés du spectre idéalisé de didymium obtenus par l'algorithme SPL_KAL (a) et par le filtrage adaptatif (b).....	80
Figure 6-12. Complexité de calcul (temps de calcul déterminé pour un ordinateur PC Pentium II 400MHz, 128 MB RAM).....	82
Figure 7-1. Diffraction de la lumière monochromatique sur la fente [SMITH et THOMSON'88].....	84
Figure 7-2. Dépendance de la résolution spectrale pour $\lambda=563.7\text{nm}$: (a) de la largeur de fente w_{sl} pour $z_{sl}=3\text{mm}$, (b) de la distance de diffraction z_{sl} pour $w_{sl}=10\mu\text{m}$	85
Figure 7-3. Résultat de la diffraction de la lumière monochromatique sur le réseau de diffraction [PÉREZ'96].....	87
Figure 7-4. Coupe d'un réseau échelle dans la configuration de Littrow [RICHARDSON'96].....	88
Figure 7-5. Dépendance de la résolution spectrale pour $\lambda=563.7\text{nm}$ de la distance de dispersion z_{gr} pour la dispersion angulaire $\beta(\lambda_{\text{max}})-\beta(\lambda_{\text{min}})=16.15^\circ$	88
Figure 7-6. Estimés $\{\hat{x}_n^{\text{Ab}}\}$ du spectre d'absorption obtenus par le filtre rationnel et la conversion transmittance-absorbance pour différentes résolutions spectrales des données $\{\tilde{y}_n^{\text{Tr}}\}$	94
Figure 7-7. Estimés $\{\hat{s}_n^{\text{Ab}}\}$ du spectre idéalisé (a), (c), (e), obtenus par la méthode TIKH et les pics détectés, confrontés au spectre de référence (b), (d), (f); pour la résolution spectrale de 4.6 nm (a)-(b), 6.7 nm (c)-(d) et 15.6 nm (d)-(f).....	95
Figure 7-8. Estimés $\{\hat{s}_n^{\text{Ab}}\}$ du spectre idéalisé (a), (c), (e), obtenus par la méthode JANSSEN et les pics détectés, confrontés au spectre de référence (b), (d), (f); pour la résolution spectrale de 4.6 nm (a)-(b), 6.7 nm (c)-(d) et 15.6 nm (d)-(f).....	96

Figure 7-9. Estimés $\{\hat{\xi}_n^{Ab}\}$ du spectre idéalisé (a), (c), (e), obtenus par la méthode SPL_KAL et les pics détectés, confrontés au spectre de référence (b), (d), (f); pour la résolution spectrale de 4.6 nm (a)-(b), 6.7 nm (c)-(d) et 15.6 nm (d)-(f).....	97
Figure 7-10. Estimés $\{\hat{\xi}_n^{Ab}\}$ du spectre idéalisé (a), (c), (e), obtenus par la méthode ARF et les pics détectés, confrontés au spectre de référence (b), (d), (f); pour la résolution spectrale de 4.6 nm (a)-(b), 6.7 nm (c)-(d) et 15.6 nm (d)-(f).....	98
Figure 7-11. Estimés $\{\hat{\xi}_n^{Ab}\}$ du spectre idéalisé (a), (c), obtenus par la méthode TIKH et les pics détectés, confrontés au spectre de référence (b), (d); pour le nombre de 50 diodes (a)-(b) et 200 diodes (c)-(d)	100
Figure 7-12. Estimés $\{\hat{\xi}_n^{Ab}\}$ du spectre idéalisé (a), (c), obtenus par la méthode JANSSEN et les pics détectés, confrontés au spectre de référence (b), (d); pour le nombre de 50 diodes (a)-(b) et 200 diodes (c)-(d)	101
Figure 7-13. Estimés $\{\hat{\xi}_n^{Ab}\}$ du spectre idéalisé (a), (c), obtenus par la méthode SPL_KAL et les pics détectés, confrontés au spectre de référence (b), (d); pour le nombre de 50 diodes (a)-(b) et 200 diodes (c)-(d)	102
Figure 7-14. Estimés $\{\hat{\xi}_n^{Ab}\}$ du spectre idéalisé (a), (c), (e), obtenus par la méthode ARF et les pics détectés, confrontés au spectre de référence (b), (d), (f); pour le nombre de 50 diodes (a)-(b), 200 diodes (c)-(d) et 500 diodes (d)-(f).....	103
Figure 7-15. Estimé de la variance moyenne du spectre d'absorption avant $\hat{\sigma}^2\{\tilde{y}_n^{Ab}\}$ et après $\hat{\sigma}^2\{\hat{x}_n^{Ab}\}$ la correction de l'effet SBW (a) et les estimés $\{\hat{x}_n^{Ab}\}$ du spectre d'absorption obtenu par le filtre rationnel et la conversion transmittance-absorbance, pour différents nombres de diodes du photodétecteur (b)-(f)	106
Figure 7-16. Estimés $\{\hat{\xi}_n^{Ab}\}$ du spectre idéalisé (a), (c), (e), obtenus par la méthode TIKH et les pics détectés, confrontés au spectre de référence (b), (d), (f); pour $\hat{\sigma}_x^2=7.46\cdot 10^{-5}$ (a)-(b), $\hat{\sigma}_x^2=1.76\cdot 10^{-4}$ (c)-(d) et $\hat{\sigma}_x^2=5.42\cdot 10^{-4}$ (e)-(f).....	107
Figure 7-17. Estimés $\{\hat{\xi}_n^{Ab}\}$ du spectre idéalisé (a), (c), (e), obtenus par la méthode JANSSEN et les pics détectés, confrontés au spectre de référence (b), (d), (f); pour $\hat{\sigma}_x^2=7.46\cdot 10^{-5}$ (a)-(b), $\hat{\sigma}_x^2=1.76\cdot 10^{-4}$ (c)-(d) et $\hat{\sigma}_x^2=5.42\cdot 10^{-4}$ (e)-(f).....	108
Figure 7-18. Estimés $\{\hat{\xi}_n^{Ab}\}$ du spectre idéalisé (a), (c), (e), (g), (i), obtenus par la méthode SPL_KAL et les pics détectés, confrontés au spectre de référence (b), (d), (f), (h), (j); pour $\hat{\sigma}_x^2=7.46\cdot 10^{-5}$ (a)-(b), $\hat{\sigma}_x^2=1.76\cdot 10^{-4}$ (c)-(d), $\hat{\sigma}_x^2=5.42\cdot 10^{-4}$ (e)-(f), $\hat{\sigma}_x^2=6.42\cdot 10^{-3}$ (g)-(h) et $\hat{\sigma}_x^2=1.29\cdot 10^{-2}$ (i)-(j)	109

Figure 7-19. Estimés $\{\hat{\xi}_n^{Ab}\}$ du spectre idéalisé (a), (c), (e), (g), (i), obtenus par la méthode ARF et les pics détectés, confrontés au spectre de référence (b), (d), (f), (h), (j); pour $\hat{\sigma}_x^2=7.46 \cdot 10^{-5}$ (a)-(b), $\hat{\sigma}_x^2=1.76 \cdot 10^{-4}$ (c)-(d), $\hat{\sigma}_x^2=5.42 \cdot 10^{-4}$ (e)-(f), $\hat{\sigma}_x^2=6.42 \cdot 10^{-3}$ (g)-(h) et $\hat{\sigma}_x^2=1.29 \cdot 10^{-2}$ (i)-(j)..... 111

Figure 7-20. Variation des estimés des positions de certains pics du spectre de perchlorate d'holmium en fonction de l'estimé de la variance moyenne $\hat{\sigma}_x^2$ (ARF utilisé pour la correction de l'effet NBW) 112

Figure 7-21. Estimés $\{\hat{\xi}_n^{Ab}\}$ du spectre idéalisé (a), (c), obtenus par la méthode TIKH et les pics détectés, confrontés au spectre de référence (b), (d); pour la conversion analogique-numérique à 5 bits (a)-(b) et à 8 bits (c)-(d) 114

Figure 7-22. Estimés $\{\hat{\xi}_n^{Ab}\}$ du spectre idéalisé (a), (c), obtenus par la méthode JANSSEN et les pics détectés, confrontés au spectre de référence (b), (d); pour la conversion analogique-numérique à 5 bits (a)-(b) et à 8 bits (c)-(d) 115

Figure 7-23. Estimés $\{\hat{\xi}_n^{Ab}\}$ du spectre idéalisé (a), (c), obtenus par la méthode SPL_KAL et les pics détectés, confrontés au spectre de référence (b), (d); pour la conversion analogique-numérique à 5 bits (a)-(b) et à 8 bits (c)-(d) 116

Figure 7-24. Estimés $\{\hat{\xi}_n^{Ab}\}$ du spectre idéalisé (a), (c), (e), obtenus par la méthode ARF et les pics détectés, confrontés au spectre de référence (b), (d), (f); pour la conversion analogique-numérique à 5 bits (a)-(b), à 8 bits (c)-(d) et à 12 bits (d)-(f) 117

Système de notation

Symboles de base :

d, d'	- coordonnée spatiale
λ, λ'	- longueur d'onde
$\Delta\lambda$	- intervalle de discrétisation (pas d'échantillonnage) selon l'axe de λ
N	- nombre de points de discrétisation selon l'axe de λ
λ_n	- n^{e} point de discrétisation : $\lambda_n = \lambda_1 + (n-1)\Delta\lambda$ pour $n = 1, 2, \dots, N$
$x(\lambda), \{x_n\}$	- spectre à mesurer (mesurande)
$y(\lambda), \{y_n\}$	- données de mesure
$s(\lambda), \{s_n\}$	- spectre idéalisé
$\{\varepsilon_n\}$	- perturbation de $\{x_n\}$
$\{\eta_n\}$	- perturbation de $\{y_n\}$
$g(\lambda), \{g_n\}$	- fonction d'appareil
$\mathbf{p}_{\mathcal{R}}$	- vecteur de paramètres d'un opérateur de reconstitution \mathcal{R}
\mathbf{P}	- ensemble de valeurs du vecteur des paramètres $\mathbf{p}_{\mathcal{R}}$
I	- intensité de la lumière
$u(\lambda), \{u_n\}$	- spectre de la lumière d'excitation
$l_k, k = 1, \dots, K$	- position d'un pic dans un spectre d'absorption
$w_k, k = 1, \dots, K$	- largeur d'un pic dans un spectre d'absorption
$a_k, k = 1, \dots, K$	- magnitude d'un pic dans un spectre d'absorption
$v_k, k = 1, \dots, K$	- distance entre deux pics consécutifs, normalisée à la largeur d'un pic

Règles de modification et de prolifération des symboles de base :

\dot{x}	- valeur exacte de la grandeur x
\tilde{x}	- valeur perturbée de la grandeur x
\hat{x}	- valeur de la grandeur x après lissage
\bar{x}	- pré-estimé de la grandeur x
\hat{x}	- estimé de la grandeur x
$x(\lambda)$	- fonction de l'argument λ
$\{x_n\}$	- série de valeurs de la grandeur x : $\{x_1, x_2, \dots, x_N\}$
\mathbf{x}	- vecteur de valeurs de la grandeur x ; $\mathbf{x} = [x_1 \ x_2 \ \dots \ x_N]^T$
\mathbf{X}	- matrice de valeurs de la grandeur x
$diag\{x_1, \dots, x_N\}$	- matrice diagonale
\underline{x}	- variable aléatoire
μ_x	- moyenne statistique de la variable aléatoire \underline{x} ; $\mu_x = \mathbb{E}[\underline{x}]$
σ_x^2	- variance de la variable aléatoire \underline{x} ; $\sigma_x^2 = \text{Var}[\underline{x}]$
$\partial_p^{\tilde{x}}$ ou $\partial_p[\tilde{x}]$	- erreur normalisée qui entache \tilde{x}

Indexation des symboles de base :

<i>dark</i>	- courant d'obscurité (angl. <i>dark current</i>)
<i>gr</i>	- réseau de diffraction (angl. <i>grating</i>)
<i>ph</i>	- photodétecteur
<i>ref</i>	- référence
<i>sl</i>	- fente (angl. <i>slit</i>)
<i>sh</i>	- port-cuvette (angl. <i>sample holder</i>)
<i>sam</i>	- échantillon (angl. <i>sample</i>)
<i>wg</i>	- guide d'onde (angl. <i>waveguide</i>)
Tr	- transmittance
Ab	- absorbance

Opérateurs :

$\mathcal{A} []$	- opérateur de conversion d'un spectre de transmittance en spectre d'absorbance
$\mathcal{G} []$	- opérateur de conversion du spectre mesuré
$\mathcal{R} []$	- opérateur de reconstitution du spectre ou d'estimation du spectre idéalisé
$\mathcal{Q} []$	- opérateur de quantification
$E []$	- opérateur de détermination de la moyenne statistique d'une variable aléatoire
$\text{Var} []$	- opérateur de détermination de la variance d'une variable aléatoire
$\text{sup} \{ \}$	- opérateur de détermination du bout supérieur d'un ensemble
$\text{inf} \{ \}$	- opérateur de détermination du bout inférieur d'un ensemble
$ $	- opérateur de détermination de la valeur absolue
$\ \ $	- opérateur de détermination d'une norme
$\ \ _p$	- opérateur de détermination d'une norme dans l'espace l_p ou L^p
*	- opérateur de convolution de deux fonctions ou de deux séries
o	- opérateur de composition de deux opérateurs

Liste des autres symboles et constantes utilisés:

α	- angle d'incidence d'un rayon lumineux
β	- angle de réflexion d'un rayon lumineux
$\boldsymbol{\beta}$	- vecteur de paramètres d'une fonction B-spline
Δ_λ	- résolution spectrale
γ	- paramètre de non linéarité d'une photodiode
θ	- angle de diffraction de la lumière monochromatique sur une fente
$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	- vitesse de la lumière dans le vide
$\hbar = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{Hz}^{-1}$	- constante de Planck
h_i	- i -ème élément du vecteur de paramètres $\mathbf{p}_{\mathcal{R}}$
m	- ordre de diffraction

n	- indice d'un élément d'une série $\{x_n\}$
n_{gr}	- nombre de facettes dans un réseau de diffraction
q	- pas de quantification
w_{sl}	- largeur d'une fente
w_{gr}	- largeur d'une facette dans un réseau de diffraction
w_{ef}	- largeur effective d'une facette dans un réseau de diffraction
z_{sl}	- distance de diffraction d'un rayon lumineux
z_{gr}	- distance de dispersion d'un rayon lumineux

Terminologie de base

Intensité de lumière (du rayonnement) (angl. *intensity of radiation*) – énergie qui entre dans une petite sphère dans un intervalle de temps, divisée par la superficie du grand cercle de la sphère et par l'intervalle de temps; pour un rayonnement monodirectionnel, cette intensité se réduit à la densité de flux d'énergie [RICHER'93, p. 268].

Infrarouge (angl. *infrared*) – radiation électromagnétique dans la gamme de longueurs d'onde 750 à 3000 nm.

Lumière visible (angl. *visible light*) – radiation électromagnétique dans la gamme de longueurs d'onde 400 à 750 nm.

Ultraviolet – radiation électromagnétique dans la gamme de longueurs d'onde 30 à 400 nm.

Absorption (d'énergie) – phénomène au cours duquel le rayonnement transfère une partie ou la totalité de son énergie à la matière qu'il traverse [RICHER'93, p. 3].

Spectre de rayonnement (angl. *radiation spectrum*) – distribution de l'intensité du rayonnement en fonction de la longueur d'onde, du nombre d'onde (angl. *wavenumber*), de la fréquence ou de l'énergie quantique; pour des rayonnements de particules, en fonction de leur énergie cinétique [RICHER'93, p. 447], [JAKUBKE et JESCHKEIT'94, p. 1013].

Spectre d'absorption (angl. *absorption spectrum*) – distribution de l'absorption du rayonnement en fonction de la longueur d'onde, du nombre d'onde (angl. *wavenumber*), de la fréquence ou de l'énergie quantique.

Spectroscopie (angl. *spectroscopy*) – technique analytique portant sur l'observation de l'interaction (habituellement l'absorption ou l'émission) de l'énergie radiante avec la matière, sur les instruments nécessaires à de telles observations, et sur l'interprétation de cette interaction sur les plans théorique et appliqué [PARKER'83, p. 980].

Spectroscopie d'absorption (angl. *absorption spectroscopy*) – branche de la spectroscopie portant sur les spectres observés après le passage d'une énergie radiante d'une source continue par un médium qui absorbe sélectivement [PARKER'85, p. 2].

Spectrométrie (angl. *spectrometry*) – mesure et interprétation de spectres observés dans la spectroscopie.

Spectroscope – instrument optique produisant une représentation du spectre de lumière destinée à l’observation visuelle.

Transducteur spectrométrique – convertisseur de la lumière en une représentation numérique du spectre de cette lumière.

Spectromètre (angl. *spectrometer*) – (1) spectroscope équipé d’un photomètre photoélectrique servant à mesurer des intensités radiantes aux longueurs d’onde diverses [PARKER’85, p. 402], (2) appareil de mesure spectrométrique qui consiste en une source de lumière, un porte-cuvette, un transducteur spectrométrique et une unité de calcul (optionnelle, *i.e.* un processeur numérique).

Microspectromètre – spectromètre fabriqué en utilisant les microtechnologies : micro-électronique, micro-optique, *etc.*

Spectrophotomètre (angl. *spectrophotometer*) – spectromètre qui mesure le spectre de la lumière ultraviolette, visible ou infrarouge en fonction de la longueur d’onde; il permet des analyses de couleurs ou une comparaison des intensités lumineuses de deux sources ou de longueurs d’onde spécifiques [PARKER’85, p. 403].

Transmittance – dans la spectroscopie d’absorption, fraction d’énergie radiante transmise par un échantillon étudié [PARKER’85, p. 436].

Absorbance – logarithme commun de la réciproque de la transmittance [PARKER’85, p. 1].

Pic d’absorption (de l’énergie) (angl. *absorption peak*) – partie du spectre de rayonnement qui correspond à l’absorption par la substance détectrice de l’énergie du rayonnement [RICHER’93, p. 341].

Effet d’une bande naturelle de pic (angl. *natural bandwidth NBW*) – phénomène physique qui consiste dans l’interaction de la lumière passante par une substance analysée avec les molécules de cette substance, résultant dans la largeur finie des pics d’absorption observés après le passage.

Effet de la résolution spectrale d’un spectromètre (angl. *spectral bandwidth SBW*) – effet qui représente la possibilité de la différenciation de longueurs d’ondes voisines par un spectromètre [HEWLETT PACKARD’96, p.52].

Paramètres du spectre – ensemble des positions et des magnitudes des pics d’absorption du spectre spécifique pour la substance analysée.

Résolution (de deux pics) (angl. *peak resolution*) – séparation de deux pics à partir de leur largeur (de pic) à demi-hauteur [RICHER'93, p. 419].

Analyse qualitative (angl. *qualitative analysis*) – analyse d'un échantillon gazeux, liquide ou solide servant à identifier les éléments, radicaux ou composés qui constituent cet échantillon [PARKER'85, p. 359].

Analyse quantitative (angl. *quantitative analysis*) – analyse d'un échantillon gazeux, liquide ou solide servant à déterminer la composition en pourcentage de cet échantillon aux termes des éléments, radicaux ou composés [PARKER'85, p. 359].

Matériau de référence (angl. *reference material*) – substance dont une ou plusieurs propriétés sont suffisamment bien définies et connues pour permettre de l'utiliser pour l'étalonnage d'un instrument de mesure, l'évaluation d'une méthode de mesurage ou l'attribution de valeurs aux matériaux. [NORME'87, p. 31]

Mesurande (angl. *measurand*) – grandeur (généralisée) à mesurer.

Chapitre 1

Introduction

La métrologie est une science interdisciplinaire présente dans tous les domaines de la vie. Elle est à la base des autres domaines de la science expérimentale, à savoir de la physique, de la chimie, de la biologie ainsi que de l'ingénierie, pour élaborer des méthodes et l'instrumentation de mesure nécessaires dans l'avancement de la science et de la technologie. En effet, le développement scientifique et technologique introduit chaque jour la nécessité de mesurer de nouvelles grandeurs physiques et de mesurer plus précisément et plus rapidement. L'amélioration de la qualité de mesure est aujourd'hui possible essentiellement grâce aux technologies modernes de fabrication de capteurs et de transducteurs ainsi qu'au traitement numérique avancé de signaux de mesure.

Domaine de la recherche

La mesure peut être définie à différents niveaux de généralité et de différents point de vue [BARWICZ'96]. En particulier, elle peut être définie comme « *l'ensemble d'opérations ayant pour objectif de déterminer la valeur d'une grandeur* » [NORME'87]. Un système de mesure, selon une approche systémique [BARWICZ'96], peut être, en général, décomposé en blocs tel que le montre la figure 1-1. La signification des symboles utilisés sur cette figure est la suivante :

- $\{x_n\}$ est une caractéristique empirique d'un objet de mesure dont la détermination constitue l'objectif de la mesure, le mesurande;
- $\{\tilde{y}_n\}$ est le résultat brut de mesure;
- \mathbf{v} , $\hat{\mathbf{v}}$ sont les vecteurs des grandeurs d'influence (valeur exacte et estimée respectivement);

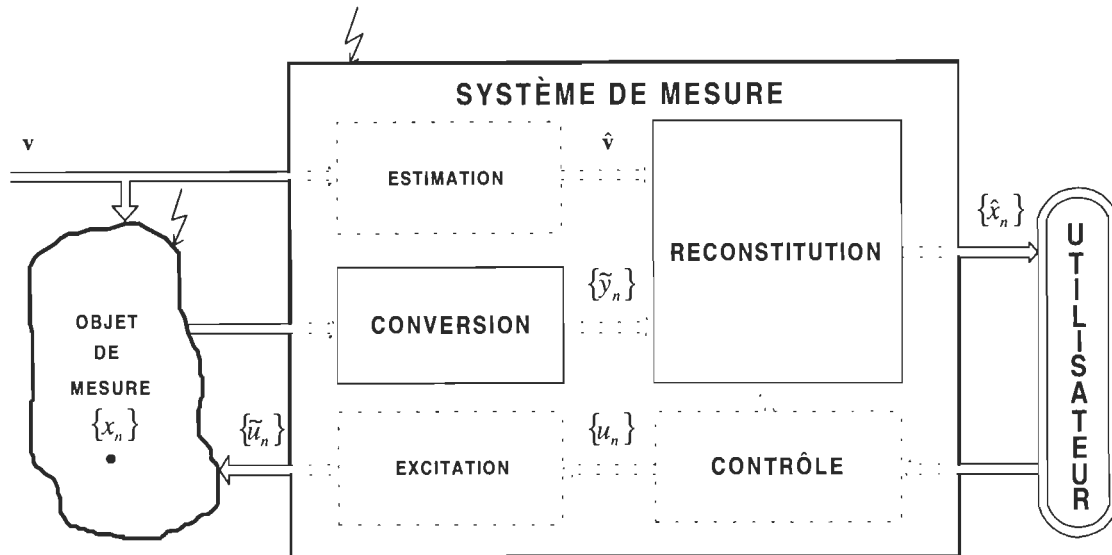


Figure 1-1. Schéma général de mesure [BARWICZ'96].

- $\{u_n\}$, $\{\tilde{u}_n\}$ sont les signaux d'excitation de l'objet de mesure (valeur exacte et perturbée respectivement);
- ⚡ représente les perturbations qui influencent l'objet de mesure et le système de mesure;
- $\{\hat{x}_n\}$ est le résultat final de mesure; c'est-à-dire un estimé du mesurande obtenu à partir de $\{\tilde{y}_n\}$, \hat{v} et $\{u_n\}$.

Le bloc de conversion et le bloc de reconstitution distingués à la figure 1-1 par une ligne continue sont les blocs fondamentaux présents dans chaque système de mesure. Le premier sert à transformer le signal analogique qui contient l'information sur le mesurande sous une forme plus facile à traiter par le bloc de reconstitution. Dans la plupart des systèmes de mesure contemporains, le résultat final de mesure est obtenu par un traitement des signaux électriques numériques; donc, l'information sur le mesurande doit être transférée dans le domaine électrique et exprimée sous forme numérique. Cette tâche de conversion est réalisée par des capteurs ou transducteurs qui peuvent convertir un signal non électrique portant l'information sur le mesurande en un signal électrique, grâce à divers phénomènes physiques, *i.e.* le changement de résistance électrique en fonction de l'intensité de lumière dans une photodiode. Les capteurs et les transducteurs fournissent les signaux électriques qui, s'ils sont

analogiques, peuvent être ensuite renforcés et modifiés (conditionnés). Les signaux conditionnés sont finalement transformés en une série numérique $\{\tilde{y}_n\}$ par un convertisseur analogique–numérique.

Le bloc de reconstitution traite le résultat brut de mesure $\{\tilde{y}_n\}$ pour estimer le mesurande $\{x_n\}$ en utilisant un modèle mathématique du bloc de conversion. L'état actuel des technologies d'information fait que le traitement numérique appliqué pour ce but est, en général, plus efficace que le traitement analogique. Un estimé $\{\hat{x}_n\}$ du mesurande $\{x_n\}$ constitue le résultat de la reconstitution. La qualité de reconstitution dépend essentiellement du processus d'étalonnage lequel, à son tour, dépend de la qualité de modélisation du bloc de conversion pour exprimer la relation entre le mesurande $\{x_n\}$ et le résultat brut de mesure $\{\tilde{y}_n\}$.

Les blocs optionnels présentés à la figure 1-1 et dont la présence dépend de cas spécifiques exercent les fonctions suivantes :

- le bloc d'estimation détermine un estimé $\hat{\mathbf{v}}$ du vecteur des grandeurs d'influence \mathbf{v} ;
- le bloc d'excitation génère un signal $\{\tilde{u}_n\}$ qui excite l'objet de mesure en provoquant une réponse traitée ensuite dans le bloc de conversion;
- le bloc de contrôle assure la coordination du fonctionnement du système de mesure et assure l'interaction avec un utilisateur.

L'approche systémique utilisée donne une vision globale d'un système de mesure, vision nécessaire pour optimiser la collaboration entre les différents blocs fonctionnels. Cette approche facilite, en particulier, de structurer les différentes tendances de recherche dans le domaine des systèmes de mesure. Dans ce cas, la recherche concernant le traitement des signaux dans des systèmes de mesure modernes vise la miniaturisation du bloc de conversion en utilisant les microtechnologies (*i.e.* la micro-optique, la microfabrication) et l'intégration avec le bloc de reconstitution représenté par un processeur spécialisé, *i.e.* DSP¹ à usage général.

¹ angl. *Digital Signal Processor*

Problématique et sujet de la recherche

La spectroscopie est devenue une technique de recherche et d'analyse indispensable dans plusieurs domaines de la science. À l'heure actuelle, les possibilités de mesure spectrométrique en laboratoire industriel ou scientifique sont excellentes grâce à la stabilité des conditions de travail [ZWINKELS et GIGNAC'92]. Cependant, dans le cas de mesures « in situ », les laboratoires mobiles dotés d'instruments très coûteux ne permettent pas d'assurer la surveillance environnementale continue, d'où le besoin des microspectromètres intégrés portatifs, aptes à fonctionner directement sur le terrain. L'inexistence de tels instruments est liée au fait que la miniaturisation et l'intégration du spectromètre, un instrument utilisant la lumière comme porteuse d'information, impliquent inévitablement une détérioration de la qualité de mesure spectrométrique due entre autres à la fragilité du traitement optique aux dimensions de l'instrument. Cette détérioration peut être corrigée de façon significative par l'application de méthodes avancées de traitement numérique des signaux.

Le besoin d'un spectromètre portatif est à la base de la grande motivation pour plusieurs travaux qui sont actuellement en cours à travers le monde afin de miniaturiser les outils spectrométriques : le développement de capteurs optiques intégrés, i.e. un réfractomètre intégré par une technologie de multicouche à Paul Scherrer Institute in Zürich [KUNZ'91], [KUNZ et KEMPEN'94]; le développement d'un spectromètre micromachiné est réalisé à Stanford University [YEE *et al.*'96], [YEE *et al.*'99]; le capteur spectrométrique à filtre optique pour séparer les faisceaux monochromatiques de la compagnie OCLI [ZHANG *et al.*'99].

Aucun des projets cités ne considère l'application d'un processeur numérique indispensable pour fournir le résultat de mesure spectrométrique faisant partie intégrale d'un capteur spectrométrique.

Un projet de recherche et de développement d'un capteur/transducteur spectrométrique intelligent et intégré (C/TSII) basé sur l'application des technologies micro-optique et micro-électronique et des méthodes avancées de traitement numérique des signaux, se poursuit dans la compagnie Measurement Microsystems A-Z Inc. en collaboration avec différents

partenaires, en particulier avec le Laboratoire de systèmes de mesure de l'UQTR. L'idée principale du C/TSII d'inclure une fonction de mesure du spectre de la lumière « on-chip » est décrite dans [BARWICZ'97]. Un tel transducteur spectrométrique intégré est nécessaire, en particulier, pour le développement des microspectromètres portatifs aptes à fonctionner directement sur le terrain et pour le développement de sondes spectrométriques destinées aux systèmes de surveillance industrielle et environnementale en temps réel, *etc.*

Le projet de recherche présenté dans cette thèse fait partie des travaux de recherche et de développement du capteur spectrométrique et vise une contribution à l'avancement de ce projet.

Objectif de la recherche

L'objectif général de la recherche s'inscrit dans la tendance de recherche visant l'amélioration de la qualité des mesures spectrométriques, soit au développement d'un microspectromètre (spectromètre miniature réalisé en utilisant les microtechnologies), par l'application « on-chip » des méthodes avancées de traitement des signaux.

Plus particulièrement, les résultats de cette recherche devraient contribuer à l'optimisation du traitement des signaux dans un microspectromètre composé d'un transducteur spectrométrique intégré et d'un processeur spécialisé en vue d'être appliqués au développement d'un tel microspectromètre appelé plus haut : capteur/transducteur spectrométrique intelligent et intégré (C/TSII).

La réunion d'un transducteur spectrométrique intégré avec un processeur numérique spécialisé devrait permettre l'obtention de mesures suffisamment exactes pour satisfaire aux besoins des utilisateurs de spectromètres miniatures. Les besoins pratiques sont à la base des critères d'évaluation de l'efficacité du traitement des signaux dans le microspectromètre et sont définis par les paramètres de mesure spectrométrique. À titre d'exemple, une résolution spectrale de l'ordre de 1 nm, une erreur de mesure de l'intensité de la lumière de l'ordre de 0,01 % et une linéarité de mesure de l'ordre ~ 99 % satisfieraient à la plupart des cas

pratiques. Un compromis raisonnable entre les coûts de fabrication et la qualité des résultats obtenus incite à la conception d'éléments du transducteur spectrométrique aussi simples que possible, mais capables de corriger des imperfections instrumentales par les méthodes avancées de traitement numérique.

En effet, l'étude et l'optimisation du traitement des signaux dans le C/TSII devraient permettre d'atteindre une efficacité du traitement permettant une coopération entre le transducteur spectrométrique et le processeur numérique nécessaire pour la formulation des exigences et des recommandations relatives à la conception (dimensions, bande de fréquence, etc.) et à la fabrication (résolution technologique nécessaire, matériaux, *etc.*) du transducteur spectrométrique intégré. Ces recommandations devraient être utiles pour atteindre un niveau de rendement raisonnable de la production de C/TSII en utilisant la technologie standard d'intégration (*i.e.* CMOS¹).

Aperçu de la méthodologie de la recherche

Le présent projet de recherche nécessite d'une part une analyse fonctionnelle du capteur/transducteur spectrométrique afin de déterminer les imperfections systématiques et aléatoires, et d'autre part le développement des algorithmes de correction de ces imperfections. Ceci constituerait une base nécessaire pour optimiser le traitement des signaux dans un microspectromètre intégré en arrivant à une coopération plus efficace entre le capteur/transducteur spectrométrique et le processeur numérique spécialisé, conformément à l'objectif principal.

Une méthodologie de recherche découlant des objectifs formulés devrait débiter par une analyse de l'impact de la miniaturisation et des possibilités technologiques d'aujourd'hui sur la performance du transducteur spectrométrique intégré. Ensuite, les étapes de la recherche devraient consister en :

¹ angl. *Complementary Metal-Oxide-Silicon*

- la modélisation fonctionnelle du transducteur spectrométrique par la modélisation mathématique des phénomènes physiques qui se manifestent pendant la mesure spectrométrique;
- l'analyse de l'influence des changements des paramètres du transducteur sur l'exactitude de la mesure brute, en utilisant le modèle mathématique du transducteur spectrométrique;
- l'analyse de l'efficacité et des limitations des algorithmes existants de déconvolution généralisée;
- le développement d'un nouvel algorithme d'interprétation des spectres d'absorption, plus efficace et plus flexible;
- l'identification des limites de la reconstitution du spectre à partir de données spectrométriques.

Les critères d'évaluation de l'utilité de l'algorithme développé découleront des objectifs de ce travail formulés plus haut. Les résultats de l'évaluation constitueront une banque d'information nécessaire à la formulation des recommandations spécifiques pour la conception et la fabrication du transducteur spectrométrique intégré et du processeur numérique spécialisé.

L'infrastructure de la recherche accessible au Laboratoire de systèmes de mesure de l'Université du Québec à Trois-Rivières comprend des ordinateurs de la compagnie *HEWLETT-PACKARD* qui travaillent sous le contrôle du système Unix, l'environnement de développement mathématique *MATLAB*, l'environnement de conception de circuits intégrés *MENTOR GRAPHICS*, les instruments de mesure *HEWLETT-PACKARD* permettant de générer des signaux électriques arbitraires et de mesurer leurs paramètres, un microspectromètre *SD1000* de la compagnie *OCEAN OPTICS* et une carte de test d'un processeur DSP de la compagnie *MOTOROLA*. En plus, l'accès au spectromètre *CARY-3* de la compagnie *VARIAN* a permis d'obtenir des données spectrométriques indispensables pour la recherche.

Structure de la thèse

La présente introduction constitue le premier chapitre de cette thèse. Le deuxième chapitre explique la philosophie du traitement de signaux dans un système de mesure et le troisième la problématique de la recherche; la spectrométrie d'absorption en particulier. Le quatrième chapitre précise la méthodologie de la recherche et l'infrastructure nécessaire pour mener à bien cette recherche. Le cinquième chapitre est consacré à la problématique de modélisation mathématique d'un microspectromètre intégré. Le sixième chapitre présente l'analyse de l'efficacité du traitement des signaux dans le microspectromètre intégré en tenant compte des conditionnements mutuels de la conception du transducteur spectrométrique et de celle d'un processeur spécialisé. Dans le septième chapitre, l'analyse de l'efficacité du traitement de signaux dans le microspectromètre intégré est présentée : la relation entre l'efficacité du traitement numérique des données et la performance du transducteur spectrométrique est mise en évidence. Le huitième chapitre résume les résultats de la recherche. Finalement, dans le neuvième chapitre, les conclusions concernant les contributions méthodologique et algorithmique de ce travail sont tirées ainsi que les perspectives qui s'ouvrent pour une continuation de la recherche.

Chapitre 2

Traitement des signaux dans les systèmes de mesure

Pendant très longtemps, l'instrument de mesure a été limité uniquement à la conversion d'une grandeur mesurée en une forme lisible pour l'utilisateur qui réalisait ensuite une reconstitution réduite à la lecture du résultat de conversion. Le développement de méthodes numériques de traitement des signaux a permis d'améliorer significativement l'exactitude des mesures et d'acquérir des informations sur l'objet de mesure inaccessibles auparavant. En plus, la possibilité d'implantation des méthodes numériques dans des circuits intégrés a créé la possibilité d'incorporer ces méthodes aux systèmes de mesure. Aujourd'hui, les tendances en développement dans le domaine de la métrologie visent à augmenter l'importance de la reconstitution du mesurande par une plus grande utilisation des méthodes de traitement numérique dans le processus de mesure.

2.1. Étalonnage du système de mesure

L'étalonnage du système de mesure constitue l'étape d'estimation des paramètres d'une méthode de reconstitution choisie. L'exactitude de l'estimation du mesurande $\{x_n\}$ est liée au modèle mathématique des données de mesure $\{\tilde{y}_n\}$ utilisées pour la reconstitution. Une première approche est la modélisation des données $\{\tilde{y}_n\}$ à partir du mesurande $\{x_n\}$:

$$\{\tilde{y}_n\} = \mathcal{F}[\{x_n\}; \mathbf{p}_{\mathcal{F}}] + \{\eta_n\} \quad (2-1)$$

où \mathcal{F} est l'opérateur de conversion, $\mathbf{p}_{\mathcal{F}}$ est le vecteur des paramètres de cet opérateur et $\{\eta_n\}$ est une réalisation d'une variable aléatoire représentant les perturbations qui influencent la mesure.

Dans une deuxième approche, l'estimé $\{\hat{x}_n\}$ du mesurande $\{x_n\}$ est modélisé à partir du résultat brut de mesure $\{\tilde{y}_n\}$ par l'équation suivante :

$$\{\hat{x}_n\} = \mathcal{R}[\{\tilde{y}_n\}; \mathbf{p}_{\mathcal{R}}] \quad (2-2)$$

où \mathcal{R} est l'opérateur de reconstitution et $\mathbf{p}_{\mathcal{R}}$ est le vecteur des paramètres de cet opérateur.

L'estimation du vecteur de paramètres, $\mathbf{p}_{\mathcal{G}}$ ou $\mathbf{p}_{\mathcal{R}}$, constitue l'étalonnage du système de mesure. Elle est effectuée à partir des données d'étalonnage $\{x_n^{cal}\}$ et $\{\tilde{y}_n^{cal}\}$ pour $\mathbf{p}_{\mathcal{G}}$ ou $\{\hat{x}_n^{cal}\}$ et $\{\tilde{y}_n^{cal}\}$ pour $\mathbf{p}_{\mathcal{R}}$.

2.2. Reconstitution de mesurandes

La reconstitution de mesurandes constitue le problème principal du traitement des signaux dans le système de mesure. L'objectif de la reconstitution est d'estimer le mesurande $\{x_n\}$ en employant des méthodes de traitement numérique. Il peut être atteint à partir du modèle de données identifié pendant l'étalonnage du système de mesure par :

- l'application de l'opérateur \mathcal{G} avec la relation approximative entre le résultat brut $\{\tilde{y}_n\}$ et l'estimé $\{\hat{x}_n\}$ de mesurande suivante :

$$\{\tilde{y}_n\} \approx \mathcal{G}[\{\hat{x}_n\}; \hat{\mathbf{p}}_{\mathcal{G}}] \quad (2-3)$$

où $\hat{\mathbf{p}}_{\mathcal{G}}$ est un estimé du vecteur de paramètres $\mathbf{p}_{\mathcal{G}}$ déterminé lors de l'étalonnage. L'égalité dans cette relation ne peut être assurée à cause de la négligence des perturbations $\{\eta_n\}$. Elle est possible seulement dans le cas où les perturbations dans le système de mesure sont présumées nulles.

- l'utilisation directe de l'équation (2-2) avec un estimé $\hat{\mathbf{p}}_{\mathcal{R}}$ du vecteur de paramètres $\mathbf{p}_{\mathcal{R}}$ déterminé lors de l'étalonnage.

2.3. Problèmes numériques de l'étalonnage et de la reconstitution

Le traitement numérique des signaux peut être un outil de calcul très performant. Néanmoins, la qualité du résultat de reconstitution du mesurande dépend fortement du modèle des données et de la qualité d'étalonnage du système de mesure.

Le traitement numérique dans le système de mesure dérivant des modèles de données (cf. section 2.2) consiste en :

- l'estimation des paramètres $\mathbf{p}_{\mathcal{G}}$ à partir du résultat brut $\{\tilde{y}_n\}$ et du mesurande $\{x_n\}$ et, ensuite, l'estimation de $\{\hat{x}_n\}$ à partir de $\{\tilde{y}_n\}$ et de la forme de l'opérateur \mathcal{G} ,

ou

- l'estimation des paramètres $\mathbf{p}_{\mathcal{R}}$ à partir du résultat brut $\{\tilde{y}_n\}$ et du mesurande $\{x_n\}$ et de la forme de l'opérateur \mathcal{R} .

La méthode d'estimation des paramètres $\mathbf{p}_{\mathcal{G}}$ ou $\mathbf{p}_{\mathcal{R}}$ est liée directement à la méthode de reconstitution du mesurande choisie. En général, elle consiste en l'optimisation d'un indicateur de performance de la méthode, représenté par une fonction des paramètres de méthode. L'optimisation globale de ces paramètres constitue un problème pertinent qui comprend la recherche d'un minimum global de la fonction d'indicateur. L'existence de plusieurs minima locaux de raide inclinaison et placés très près l'un de l'autre peut mener à une optimisation locale. Parmi les méthodes numériques d'optimisation globale, les algorithmes génétiques, faisant partie des méthodes probabilistes, semblent être les plus efficaces. Le temps de calcul de ces algorithmes est pourtant très long.

La reconstitution du mesurande, c'est-à-dire, l'estimation de la séquence $\{x_n\}$ à partir des données $\{\tilde{y}_n\}$ est un problème mal posé dans le sens de Hadamard [MORAWSKI'94], [TIKHONOV *et al.*'95] : l'estimé $\{\hat{x}_n\}$ est très sensible aux perturbations de $\{\tilde{y}_n\}$. Un tel problème n'a jamais une solution unique, c'est-à-dire, il n'a aucune solution ou il a plus d'une solution possible. La haute sensibilité sur les erreurs de données de mesure est appelée

le mauvais conditionnement numérique d'un problème de reconstitution. Un exemple de reconstitution mal conditionnée d'un spectre de transmittance est illustré à la figure 2-1.

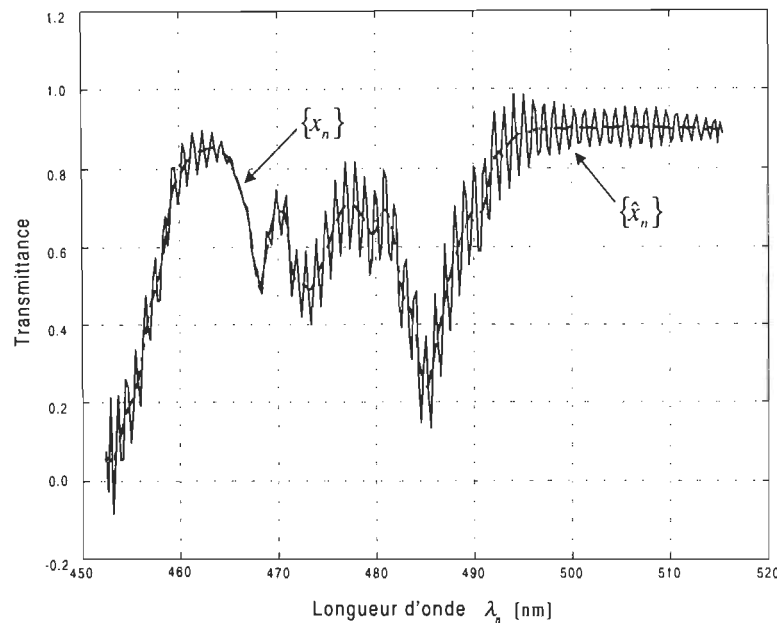


Figure 2-1. Résultat d'une reconstitution mal conditionnée.

Une méthode permettant de solutionner un problème mal conditionné est d'imposer des contraintes additionnelles qui rétrécissent l'ensemble des solutions possibles. De telles contraintes sont formulées d'après l'information *a priori* sur le spectre et sur les perturbations. En particulier, la mesure de la transmittance limite les solutions à l'intervalle de valeurs réelles $(0,1]$. L'amélioration du conditionnement numérique du problème de reconstitution est appelée la régularisation.

En général, la régularisation d'un problème mal posé dans le sens de Hadamard consiste en l'approximation de ce problème par un autre bien posé et numériquement bien conditionné [MORAWSKI'94].

Les méthodes numériques de reconstitution peuvent être groupées selon les techniques de régularisation de la façon suivante [MORAWSKI'91] :

- *les méthodes directes* dans lesquelles une seule contrainte de l'ensemble de solutions possibles dérive de la discrétisation du problème de reconstitution [MORAWSKI'88].
- *les méthodes variationnelles* qui limitent l'ensemble des solutions possibles par optimisation d'un critère qui caractérise la qualité d'une solution. Ces méthodes exigent souvent beaucoup de calculs par l'utilisation de techniques d'optimisation globale ou combinatoire [HORST et PARDALOS'95], [HANSEN'92], [REEVES'93]. La disponibilité générale d'ordinateurs puissants stimule le développement de ces méthodes.
- *les méthodes probabilistes* dans lesquelles le rétrécissement de l'ensemble des solutions possibles est atteint grâce à la modélisation d'une solution par des variables aléatoires. Elles sont utilisées dans les cas d'incertitudes concernant l'information *a priori* [LI *et al.*'93], [CIRPAN et TSATSANIS'98].
- *les méthodes itératives* qui contraignent l'ensemble des solutions possibles à celles qui peuvent être décrites de la façon itérative. Dans ces méthodes, la solution converge avec le nombre croissant d'itérations à une solution obtenue pour les données non perturbées $\{y_n\}$. Grâce à leur simplicité, ces méthodes sont très populaires et souvent utilisées [CRILLY'91], [JANSSON'97], [SZCZECINSKI et BARWICZ'97].
- *les méthodes paramétriques* dans lesquelles une solution du problème de reconstitution est définie par un ensemble de paramètres. Le nombre de paramètres est habituellement inférieur au nombre de données. Les paramètres peuvent être représentés par les grandeurs à mesurer, ce qui constitue la motivation métrologique du paramétrage [BEN SLIMA *et al.*'92], .
- *les méthodes de transformation* dans lesquelles le signal à reconstituer et l'opérateur de reconstitution \mathcal{R} sont transformés vers un domaine où la formulation du problème de reconstitution bien posé et bien conditionné est plus simple et plus facile [MASUDA *et al.*'97]. La transformation de Fourier est utilisée souvent pour cette raison, surtout si l'opération de convolution est considérée dans la modélisation des données de mesure.

2.4. Exemples de traitement de signaux dans les systèmes de mesure

Le traitement numérique des signaux peut être réalisé par différents moyens de calcul : un processeur spécialisé VLSI¹, un processeur DSP, un ordinateur doté d'un logiciel mathématique comme *MATLAB*, *MATHEMATICA*, etc. L'accessibilité grandissante aux méthodes avancées de traitement numérique résulte en leur vaste utilisation. Plusieurs exemples sont présentés ci-dessous.

- *L'interprétation de données spectrométriques*

Les analyses chimiques de substances gazeuses, liquides ou solides reposent souvent sur les mesures spectrométriques. Par leur nature optique, le résultat brut de mesure est perturbé par certaines imperfections instrumentales et certaines grandeurs aléatoires. La résolution spectrale qui est liée à la fonction de transfert du spectromètre définit la qualité du résultat de mesure. L'amélioration de cette résolution par la correction des influences du spectromètre constitue l'objectif de l'application des méthodes numériques. Ce type d'applications comprend un grand nombre des méthodes de traitement numérique [JANSSON'97], [MORAWSKI *et al.*'95]

- *L'interprétation des signaux sismologiques* [KORMYLO et MENDEL'83], [BEDNAR *et al.*'86]

L'analyse de l'écorce terrestre constitue l'intérêt de plusieurs domaines de la science, comme la sismologie et la géologie. Le résultat brut de mesure des signaux sismiques, autrement dit le sismogramme est perturbé par le passage par plusieurs couches de l'écorce terrestre et par la réflexion de ces couches. Le problème de reconstitution consiste en la minimisation de l'influence de ces perturbations. Grâce à l'application de méthodes numériques, la probabilité de la détection correcte de différents gisements minéraux (*i.e.* gisements de gaz ou de pétrole) a augmenté de manière significative.

¹ angl. *Very Large Scale Integration*

- *La correction dynamique des chaînes de mesure*

Les distorsions dans les signaux de mesure causées par les différents éléments de la chaîne de mesure assurent un domaine d'applications pratiquement illimité pour le traitement numérique. La correction des résultats bruts de mesure est surtout importante dans le cas de mesures de grandeurs non électriques. L'application de méthodes numériques pour l'amélioration de la qualité de mesure constitue un complément pour l'instrumentation du système de mesure. Les progrès technologiques dans la fabrication d'ordinateurs a permis pour la reconstitution dynamique de devenir une technique facile à appliquer.

- *Le traitement d'images* [DEMOMENT'89], [BANHAM et KATSAGGELOS'97], [CHINN et HUANG'97]

L'analyse d'images est une technique utilisée dans la médecine, la biologie, l'astronomie, la météorologie et beaucoup d'autres domaines de la science. Dans ce cas, la correction des imperfections d'un système optique utilisé pour l'enregistrement d'images constitue un problème bidimensionnel ou même tridimensionnel.

Chapitre 3

Traitement des signaux dans un microspectromètre

La chimie analytique moderne est une branche de la science qui concerne les analyses qualitatives et quantitatives de substances chimiques. Parmi les méthodes d'analyse utilisées dans ce domaine soit les méthodes chromatographiques, gravimétriques, titrimétriques, voltampérométriques, *etc.*, les méthodes spectrochimiques jouent un rôle fondamental. Elles se basent sur les phénomènes physiques qui se manifestent pendant l'excitation d'une substance analysée par une radiation électromagnétique. Le caractère de l'interaction : l'absorption, la fluorescence, la phosphorescence et autres ainsi que les techniques de mesure sont à la base de diverses méthodes spectrochimiques, *i.e.* la spectrométrie d'absorption, la spectrofluorimétrie, la spectrométrie de masse (*cf.* Annexe A).

Les méthodes spectrochimiques permettent la recherche et les analyses chimiques indispensables dans plusieurs domaines de la science et de la technologie. Les instruments pour la mesure spectrométrique, c'est-à-dire les spectromètres, sont utilisés non seulement dans les laboratoires chimiques, mais aussi dans les industries afin de contrôler la qualité de production. Les spectromètres sont aussi utilisés en médecine, dans la surveillance et la gestion de l'environnement naturel, *etc.*

3.1. Spectrométrie d'absorption : principes, applications et besoins

La spectrométrie d'absorption permet une analyse relativement facile des substances solides, liquides et gazeuses. Elle est basée sur l'observation de l'absorption d'une radiation électromagnétique par la matière. La radiation peut être caractérisée par la fréquence ν ou la longueur d'onde λ qui sont reliées par :

$$v = \frac{c}{\lambda} \quad (3-1)$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide. La classification des radiations électromagnétiques selon la longueur d'onde est présentée à la figure 3-1. L'énergie E associée à la radiation électromagnétique de la fréquence ν est définie par l'équation suivante :

$$E = \hbar \nu \quad (3-2)$$

où \hbar est la constante de Planck.

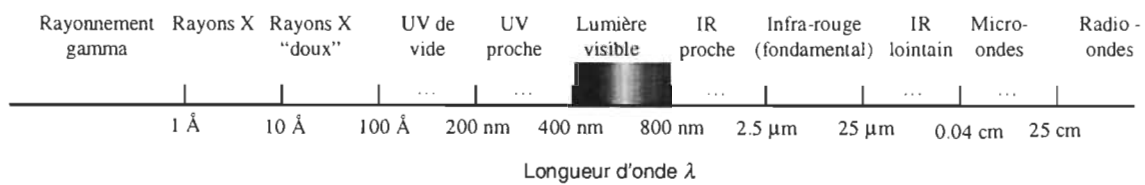


Figure 3-1. Classification des radiations électromagnétiques [WILLARD *et al.* '88].

L'interaction d'une radiation avec la matière entraîne plusieurs phénomènes physiques qui peuvent être observés, à savoir : la réflexion, la dispersion, l'absorbance, la fluorescence/phosphorescence et la réaction photochimique. Dans le cas de la spectrométrie d'absorption, seule l'absorbance devrait se produire. En effet, l'absorption d'une radiation par les molécules de la matière entraîne un changement d'état énergétique des électrons de ces molécules. Puisque les états d'énergie ne sont pas continus mais quantifiés, l'excitation est possible seulement si la molécule absorbe une quantité minimale d'énergie E_d , ce qu'exige l'exposition de la matière à une radiation de la fréquence :

$$\nu_d = \frac{E_d}{\hbar} \quad (3-3)$$

L'énergie potentielle totale de la molécule est généralement constituée de la somme des énergies des électrons étant aux états énergétiques électroniques, vibratoires ou rotatoires [HEWLETT PACKARD'96], [SKOOG *et al.* '97]. L'absorption de la radiation provoque une transition d'un électron de son état énergétique à un autre état plus élevé : électronique,

vibratoire ou rotatoire, selon la quantité d'énergie absorbée qui découle de la fréquence ou également de la longueur d'onde de la radiation électromagnétique (cf. l'équation (3-2)). Pour les atomes, les transitions des électrons aux états excités sont observées comme des bandes d'absorption très minces. Elles correspondent aux longueurs d'onde caractéristiques pour les différences entre les états énergétiques d'une matière absorbante. Cependant, pour les molécules composées de plusieurs atomes, l'existence des états énergétiques vibratoires et rotatoires cause un élargissement des bandes d'absorption en produisant ainsi des pics d'une largeur non nulle. Ce phénomène, appelé l'effet d'une bande naturelle de pic d'absorption (l'effet NBW), est montré à la figure 3-2.

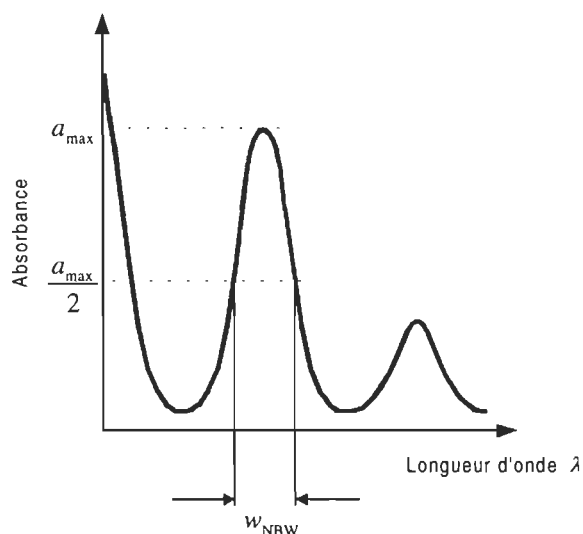


Figure 3-2. Effet d'une bande naturelle de pic d'absorption.

La distribution de l'énergie absorbée/transmise en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence constitue le spectre d'absorption/de transmission de la matière analysée. Ces spectres sont uniques pour chaque substance analysée et peuvent ainsi être utilisés pour l'identification des composés chimiques.

La spectrophotométrie ou spectrométrie optique, est un type d'analyse chimique développée pour la détection des composés inorganiques et organiques qui absorbent les radiations ultraviolettes, visibles ou infrarouges. L'atténuation d'un faisceau I_0 de lumière monochromatique par une solution absorbante est dans ce cas illustrée à la figure 3-3.

L'intensité de la lumière I traversant la solution dépend d'un coefficient d'absorption k , de la longueur l du trajet d'absorption et de la concentration c de la solution absorbante. Cette relation, appelé la loi de Beer-Bouguer-Lambert, est mathématiquement exprimée par l'équation suivante [HEWLETT PACKARD'96] :

$$I = I_0 \exp(-klc) \quad (3-4)$$

Selon cette loi, la transmittance optique T de la solution est définie par la formule suivante :

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp(-klc) \quad (3-5)$$

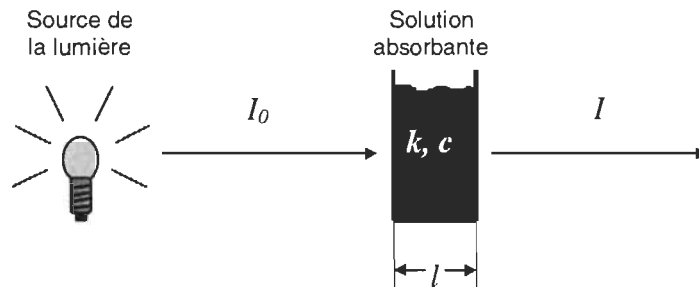


Figure 3-3. Atténuation d'un faisceau de lumière monochromatique par une solution absorbante.

L'absorbance A de la solution est définie par le logarithme décimal de l'inverse de la transmittance T :

$$A = -\log T = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon lc \quad (3-6)$$

où ϵ est le coefficient d'absorption molaire exprimé en litres par mole et par centimètre [$l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]. Cette expression est généralement connue comme la loi de Beer. La relation entre les échelles d'absorbance et de transmittance est présentée à la figure 3-4.

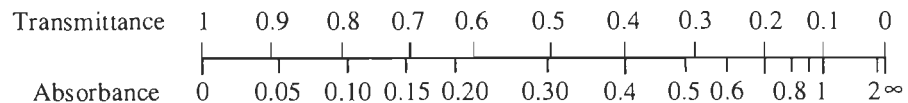


Figure 3-4. Relation entre les échelles d'absorbance et de transmittance.

Le phénomène d'absorption de la lumière par les molécules aux longueurs d'ondes spécifiques est fréquemment utilisé pour les analyses quantitatives grâce à la relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration décrite par l'équation (3-6). La sensibilité des analyses spectrométriques est définie par les absorbances maximale et minimale qui peuvent être mesurées avec l'exactitude demandée. La haute exactitude et la haute sensibilité des mesures spectrophotométriques, ainsi que la simplicité de la technique de mesure constituent les avantages importants de la spectrophotométrie. La spécificité et l'information insuffisante concernant la structure moléculaire de l'espèce absorbante constituent les limitations de la méthode.

3.2. Spectromètre d'absorption

L'instrument qui sert à mesurer un spectre d'absorption est appelé un spectromètre. Il est composé des éléments suivants : une source de lumière, un espace d'absorption (*i.e.* une cuvette pour les solutions liquides), un outil de dispersion (monochromateur, polychromateur) et un photodétecteur. Comme élément de dispersion, un prisme ou un réseau échelle de diffraction peuvent être utilisés (figure 3-5). Le prisme constitue une solution simple et économique, mais sa caractéristique de dispersion est non linéaire et très sensible aux changements de température. Par contre, le réseau échelle de diffraction possède une caractéristique de dispersion linéaire et insensible aux changements de température ainsi que du chevauchement des faisceaux de la lumière diffractés dans les ordres voisins de diffraction.

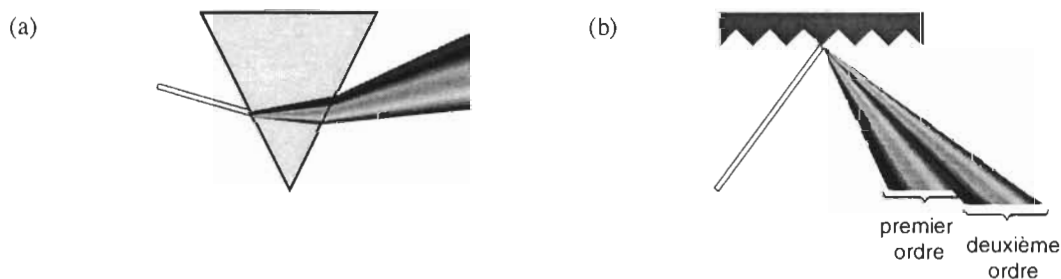


Figure 3-5. Éléments de dispersions utilisés dans la spectrométrie d'absorption : le prisme (a) et le réseau échelle de diffraction (b) [HEWLETT PACKARD'96].

Deux groupes de spectromètres d'absorption peuvent être distingués selon le type d'outil de dispersion utilisé (figure 3-6) :

- les spectromètres conventionnels dans lesquels le monochromateur est appliqué pour séparer un faisceau de lumière dont le spectre est limité à une bande très étroite de longueur d'onde,
- les spectromètres à polychromateur dans lesquels toutes les composantes de la lumière résultantes de la dispersion sont mesurées en même temps.

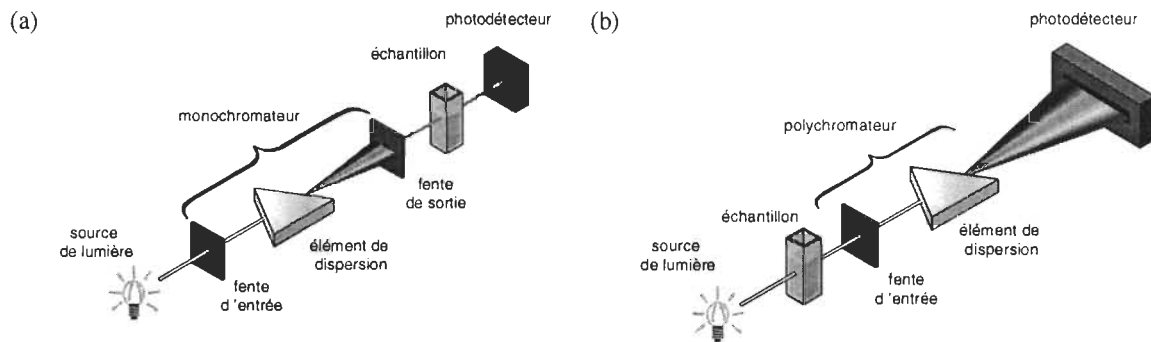


Figure 3-6. Schéma fonctionnel d'un spectromètre conventionnel à monochromateur (a) et d'un spectromètre à polychromateur (b) [HEWLETT PACKARD'96].

La qualité de mesure spectrométrique effectuée par un spectromètre d'absorption est caractérisée par les paramètres suivants : la résolution spectrale, l'intensité de lumière à mesurer, la lumière parasite et le niveau de bruit. La résolution spectrale est définie comme la capacité d'un instrument à différencier deux pics d'absorption de longueurs d'onde différentes. Elle découle surtout de la performance d'un outil de dispersion et du pas d'échantillonnage de mesure. Deux pics d'absorption sont distingués si le minimum entre ces pics dans un signal de sortie d'un photodétecteur est inférieur à 80% d'une valeur maximale du signal [HEWLETT PACKARD'96], [SKOOG *et al.*'97]. Cette condition, appelée critère de Rayleigh, est montrée à la figure 3-7.

La conception interne du spectromètre influence significativement ses performances. En général, les spectromètres conventionnels peuvent atteindre une résolution spectrale meilleure à celle des spectromètres à polychromateur. Cependant, ils sont très sensibles aux

conditions de mesure et doivent être fréquemment étalonnés. De plus, la mesure d'un spectre exige le balayage précis des longueurs d'onde, effectué par la rotation d'un élément de dispersion du monochromateur. La présence de pièces mobiles réduit alors la fiabilité de la mesure spectrométrique. L'avantage des spectromètres conventionnels est la possibilité de changer la résolution spectrale de l'instrument selon les besoins de l'utilisateur.

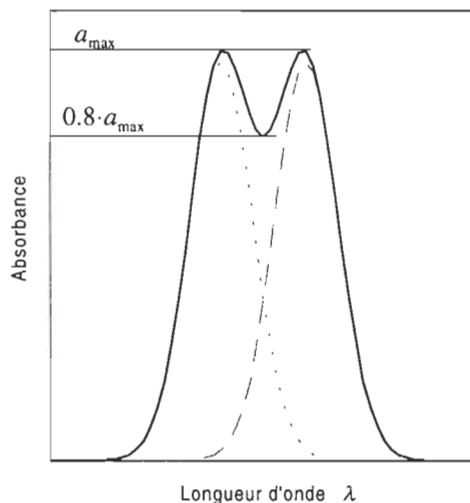


Figure 3-7. Résolution spectrale du spectromètre dans le sens du critère de Rayleigh.

Les spectromètres à polychromateur permettent de mesurer très rapidement tout le spectre à la fois. Cette caractéristique est utilisée pour les analyses dynamiques de réactions chimiques, impossibles à effectuer avec un spectromètre conventionnel. Un autre avantage pertinent des spectromètres à polychromateur est l'absence de pièces mobiles. Ainsi, ils n'exigent pas de maintenance régulière ou de re-étalonnage. Le temps de travail sans panne des spectromètres modernes à polychromateur est estimé à 10 ans, en excluant la durée de vie de la source de lumière. Les caractéristiques importantes de ces spectromètres sont la conception moins complexe et le chemin optique interne plus court que pour les spectromètres conventionnels. Par conséquent, l'intensité de la lumière qui atteint le photodétecteur est plus élevée et le niveau de bruit dans le résultat de mesure est plus bas. La résolution spectrale de ce groupe de spectromètres n'est pas présentement meilleure que 0.5 nm. Un désavantage important est, mentionné déjà, le chevauchement des faisceaux diffractés dans les ordres voisins de

diffraction. Cela limite la largeur de la région de longueurs d'onde à mesurer et cause la présence de lumière parasite dans la lumière mesurée par le photodétecteur.

Les spectromètres sont en général des instruments essentiellement stationnaires en raison de leur sensibilité aux changements des conditions de travail.

3.3. Modélisation mathématique des données spectrométriques

Les données spectrométriques qui sont fournies par un spectromètre d'absorption représentent habituellement un spectre de transmittance. La forme de ce spectre résulte du phénomène physique d'absorption de la lumière par les molécules de la substance absorbante, de l'influence du spectromètre et des conditions de mesure. La modélisation mathématique sert à simuler ces influences et permet d'analyser l'impact de la qualité de mesure brute sur le résultat final de mesure.

La première approche à la modélisation des données spectrométriques utilisée dans cette thèse consiste en une représentation du spectre réel par un spectre idéalisé $s^{Ab}(\lambda)$ (figure 3-8a) :

$$s^{Ab}(\lambda) \equiv s^{Ab}(\lambda; \mathbf{l}, \mathbf{a}) = \sum_{k=1}^K a_k \delta(\lambda - l_k) \quad (3-7)$$

où $\mathbf{l} = [l_1 \dots l_K]^T$ est un vecteur de positions des pics, $\mathbf{a} = [a_1 \dots a_K]^T$ est un vecteur de magnitudes des pics, K est le nombre de pics et $\delta(\cdot)$ est la distribution de Dirac. L'effet d'une bande naturelle de pic d'absorption (l'effet NBW) est modélisé par la convolution du spectre idéalisé avec une fonction gaussienne de largeur variable dépendante de la longueur d'onde λ :

$$\{x_n^{Ab}\} = \left\{ g_{NBW}(\lambda) * s^{Ab}(\lambda) \Big|_{\lambda=\lambda_n} \right\} \quad (3-8)$$

Le résultat de cette opération est le modèle du spectre réel $\{x_n^{Ab}\}$ présenté à la figure 3-8b. L'effet de la résolution spectrale du spectromètre (l'effet SBW) peut être simplement

modélisé par la convolution du spectre $\{x_n^{Ab}\}$ avec une fonction de réponse en absorbance $g_{SBW}^{Ab}(\lambda)$ du spectromètre représentée par une fonction gaussienne de largeur constante (figure 3-8c). Le bruit de mesure est modélisé par une variable aléatoire additive $\{\eta_n\}$ avec une distribution normale ajoutée au résultat de convolution.

$$\{y_n^{Tr}\} = \left\{ \exp \left[-g_{SBW}^{Ab}(\lambda)_{\lambda=\lambda_n} * \{x_n^{Ab}\} \right] \right\} + \{\eta_n\} \quad (3-9)$$

Le modèle d'un résultat brut de mesure $\{y_n^{Tr}\}$ est montré à la figure 3-8d.

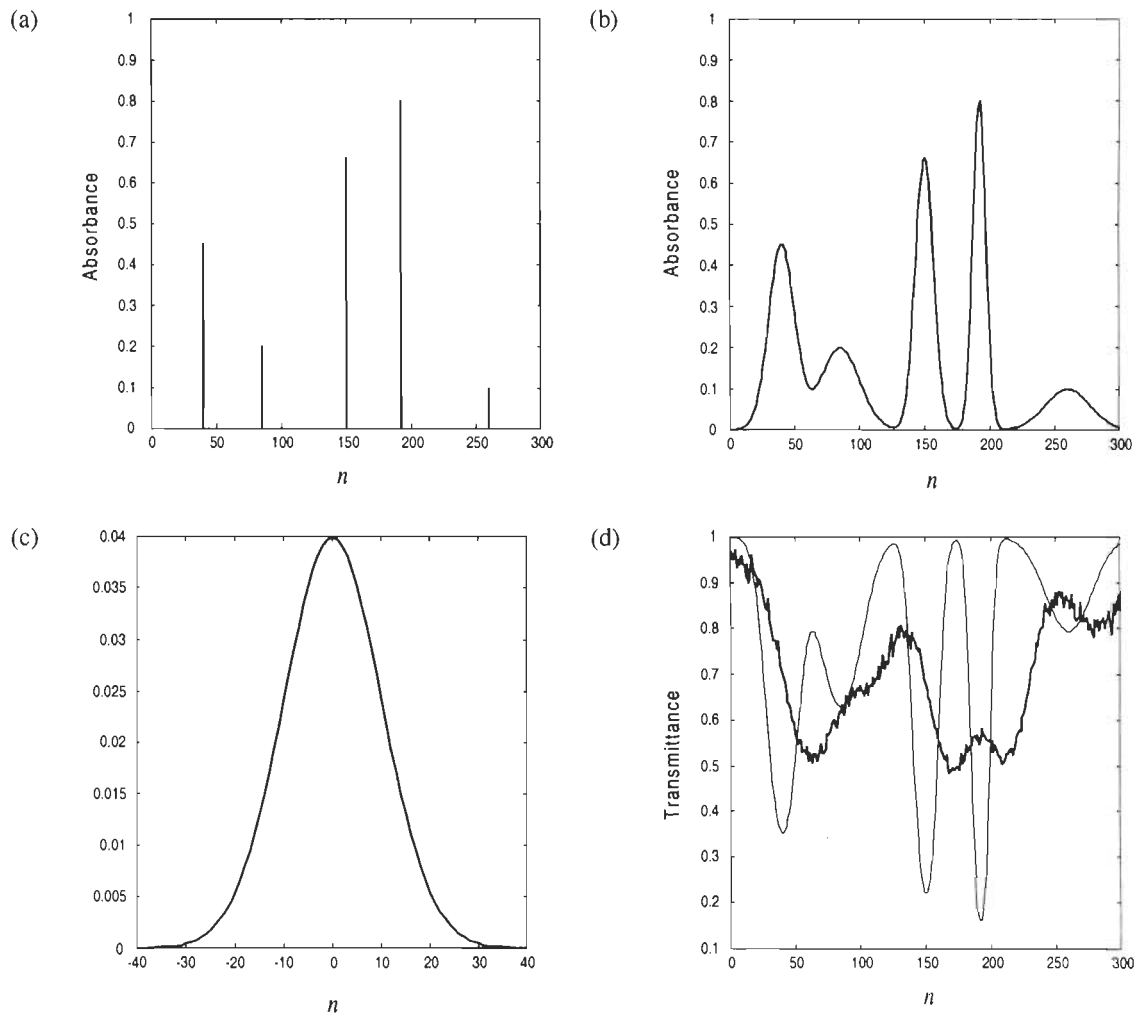


Figure 3-8. Exemple de modélisation de données spectrométriques : (a) spectre idéalisé $\{x_n^{Ab}\}$, (b) spectre d'absorbance $\{x_n^{Ab}\}$, (c) modèle de réponse en absorbance d'un spectromètre $\{g_{SBW,n}^{Ab}\}$, (d) spectre de transmittance $\{x_n^{Tr}\}$ et les données de mesure $\{y_n^{Tr}\}$.

La modélisation de l'influence du spectromètre sur la qualité de mesure par la convolution est de type « boîte noire »¹, c'est-à-dire que seules les données d'entrée et de sortie de l'instrument sont considérées. Cette modélisation n'est pas suffisante dans le cas d'un spectromètre miniature intégré. Dans un tel spectromètre, le traitement de la lumière effectué par chaque élément de l'instrument doit être étudié scrupuleusement afin de tenter d'optimiser le traitement global. Une nouvelle approche plus détaillée de la modélisation de type « boîte grise »² permettant d'obtenir un modèle plus exact des données spectrométriques est décrite dans le chapitre 5 de ce travail.

3.4. Reconstitution des spectres d'absorption

La reconstitution du spectre d'absorption $x^{Ab}(\lambda)$, c'est-à-dire des valeurs discrètes de ce spectre $\{x_n^{Ab}\}$, peut être effectuée à partir d'un résultat brut de mesure $\{\tilde{y}_n^{Ab}\}$ en utilisant plusieurs méthodes numériques [JANSSON'97], [MORAWSKI *et al.*'95], [TIKHONOV *et al.*'95], [BEN SLIMA *et al.*'97], *i.e.* la méthode spectrale de Tikhonov ou la méthode itérative de Jansson. La reconstitution est réalisée dans le domaine de la transmittance où l'effet de l'influence du spectromètre est direct et n'est pas déformé par la fonction de logarithme lorsque l'absorbance est calculée (*cf.* l'équation (3-6)). Les résultats de reconstitution, par contre, sont habituellement présentés dans le domaine de l'absorbance où les différences entre les spectres sont notamment plus faciles à observer.

Exemple

Le spectre de la solution standard de perchlorate d'holmium HoCl_3 a été mesuré dans la région de la longueur d'onde 430-510 nm en utilisant le spectromètre *CARY-3* de la compagnie *VARIAN*. Le spectromètre a été fixé à la résolution spectrale de 0.2 nm en produisant le spectre $\{x_n\}$ et à la résolution spectrale de 4 nm en produisant le spectre $\{\tilde{y}_n\}$. La reconstitution a été effectuée en appliquant les méthodes suivantes : la méthode

¹ angl. *black-box modeling*

² angl. *gray-box modeling*

spectrale de Tikhonov, la méthode itérative de Jansson, le filtre de Kalman utilisant des fonctions spline et un filtre rationnel. Les résultats de reconstitution $\{\hat{x}_n\}$ sont présentés à la figure 3-9 dans le domaine de l'absorbance.

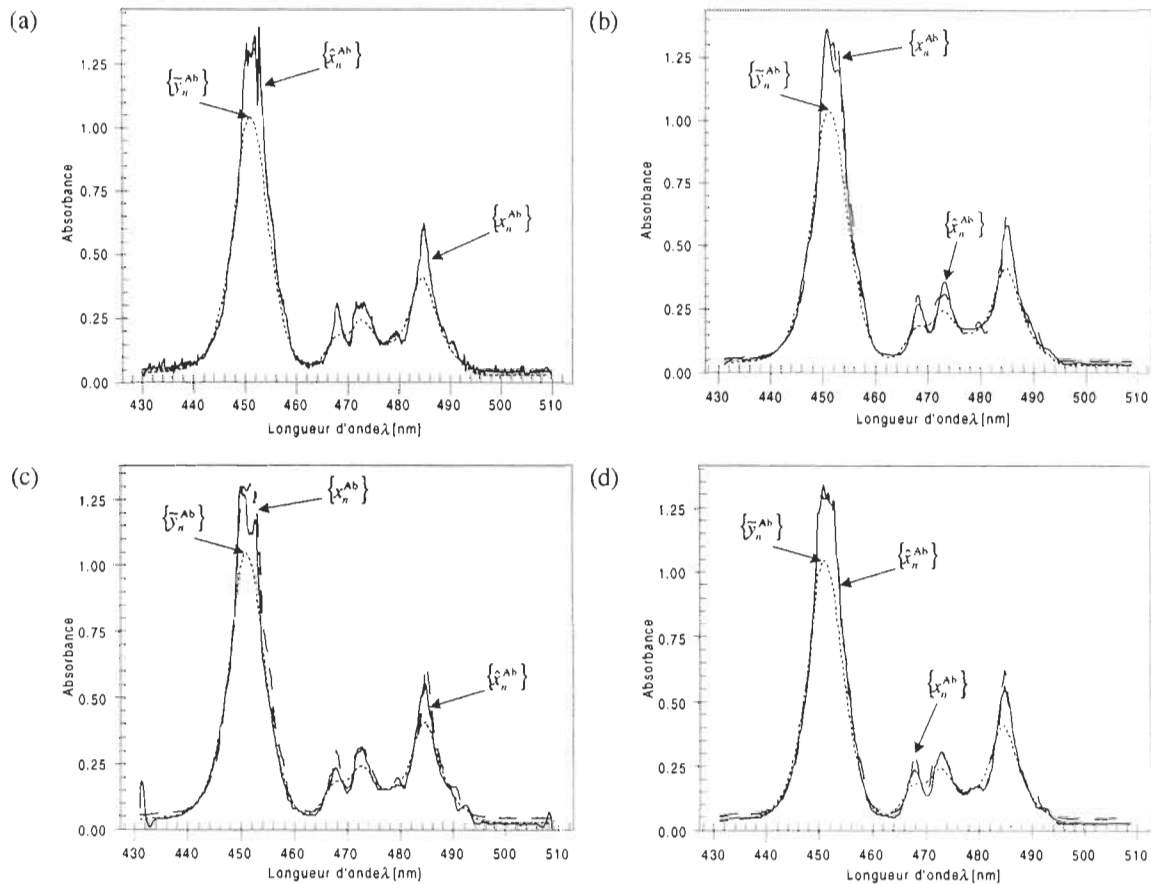


Figure 3-9. Reconstitution du spectre $\{x_n^{Ab}\}$ de la solution standard HoCl_3 par : (a) la méthode spectrale de Tikhonov, (b) la méthode itérative de Jansson, (c) le filtre de Kalman utilisant des fonctions spline, (d) le filtre rationnel; $\{\hat{y}_n^{Ab}\}$ est le spectre mesuré avec la résolution spectrale de 4 nm et $\{\hat{x}_n^{Ab}\}$ est le résultat de reconstitution.

Récemment, des méthodes non linéaires pour la reconstitution de spectres ont été développées, comme le filtre rationnel [SZCZECINSKI *et al.*'98]. Les résultats de reconstitution obtenus en utilisant ces méthodes sont plus exacts et fournissent les meilleures données pour l'interprétation du spectre d'absorption, c'est-à-dire, la correction de l'effet

d'une bande naturelle d'un pic d'absorption et l'estimation des paramètres du spectre, soit des positions et des magnitudes de pics constituant le spectre analysé.

3.5. Idée d'un microspectromètre d'absorption

Le spectromètre d'absorption, à l'heure actuelle, est un instrument typiquement stationnaire qui donne la possibilité de faire des mesures avec une qualité excellente dans un laboratoire industriel ou scientifique. Cependant, pour les mesures *in situ*, les appareils sont très coûteux et ne fournissent pas de résultats en temps réel, d'où le besoin d'un microspectromètre intégré portable, apte à être utilisé directement sur le terrain. Les difficultés de fabrication d'outils spectrométriques mobiles, miniatures et intégrés sont liées au fait que la miniaturisation et l'intégration du microspectromètre mènent à la détérioration de la qualité de mesure. La résolution spectrale, le pas d'échantillonnage et le niveau de bruit résultant surtout de la miniaturisation entraînent des résultats de mesure inacceptables pour l'utilisateur.

Le microspectromètre consiste en plusieurs blocs fonctionnels correspondant aux étapes de traitement du signal, tel qu'illustré à la figure 3-10. Dans cette figure, $u(\lambda)$ est l'intensité de la lumière émise par la source, $\{\tilde{y}_n^{\text{Tr}}\}$ est la série des données spectrométriques produites par le transducteur spectrométrique et \hat{I}, \hat{a} sont les estimés des positions et des magnitudes des pics d'absorption calculés par le processeur numérique.

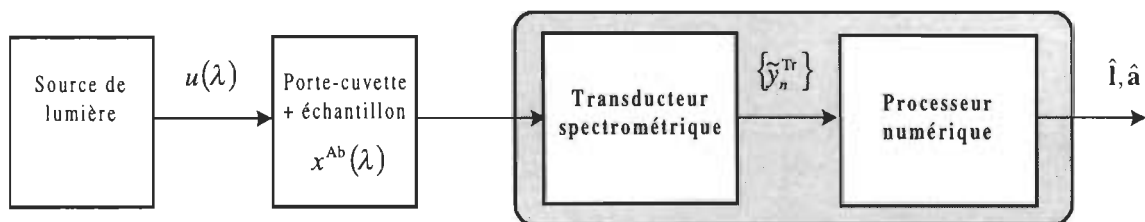


Figure 3-10. Schéma bloc du microspectromètre.

La reconstitution du spectre, dans le microspectromètre, est réalisée par un processeur numérique spécialisé de type DSP à usage général. La possibilité d'utiliser ces moyens de calcul permet de traiter les données $\{\tilde{y}_n^{Tr}\}$ lorsque la mesure de la lumière est effectuée. Le processeur devrait [BEN SLIMA *et al.*'97a]:

- utiliser les résultats de l'étalonnage du microspectromètre pour la reconstitution d'un spectre $x^{Ab}(\lambda)$,
- estimer les paramètres de ce spectre: les magnitudes \mathbf{a} et les positions \mathbf{l} de pics.

La conception d'un microspectromètre proposé par la compagnie Microsystèmes de mesure A-Z Inc. en collaboration avec le Laboratoire de systèmes de mesure de l'UQTR [BARWICZ'96a], [BARWICZ'97] consiste en l'intégration d'un transducteur spectrométrique et d'un processeur numérique en utilisant les technologies standards d'intégration, par exemple la technologie CMOS pour la gamme visible de la lumière. Dans ce cas, le transducteur et le processeur pourront être réalisés sur le même substrat (figure 3-11). L'idée de base du microspectromètre intégré consiste à simplifier le traitement optique difficile à intégrer, à convertir un signal de mesure optique en un signal électrique et à extraire l'information de mesure par le traitement numérique des données [BARWICZ *et al.*'98a], [MORAWSKI *et al.*'98].

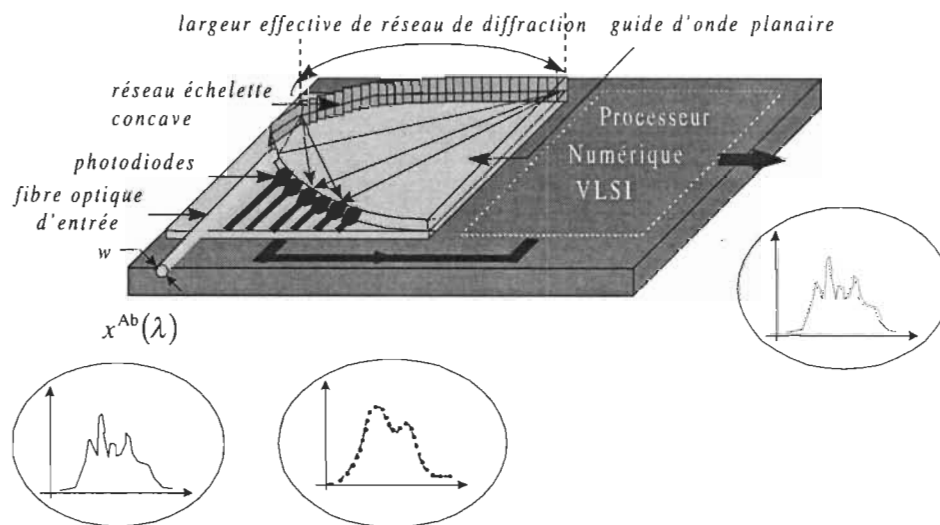


Figure 3-11. Structure du microspectromètre [BARWICZ'96a].

La lumière contenant l'information sur l'objet de mesure est transmise vers le microspectromètre par une fibre optique. Ensuite, un faisceau de lumière suit un guide d'onde planaire jusqu'au réseau concave de diffraction. Les faisceaux de différentes longueurs d'onde sont diffractés dans différentes directions et convergent vers différents points d'un photodétecteur qui par la suite effectue la mesure de l'intensité de la lumière. Une longueur d'onde est attribuée à chaque photodiode du photodétecteur. Les signaux électriques produits par les photodiodes sont quantifiés par un convertisseur analogique-numérique et envoyés vers le processeur numérique qui fait le traitement afin d'estimer un spectre idéalisé d'absorption et/ou ses paramètres.

Dans la conception du microspectromètre intégré, le réseau de diffraction joue le rôle du polychromateur. Le plus fréquemment, c'est un réseau plan de diffraction (*i.e.* dans le microspectromètre *SD1000* de la compagnie *OCEAN OPTICS*), mais les réseaux concaves sont aujourd'hui de plus en plus utilisés dans la conception des spectromètres [LAUDE'92], [PÉREZ'96], [RICHARDSON'96].

Le microspectromètre intégré construit sur la base du transducteur spectrométrique peut être utilisé dans plusieurs techniques spectrométriques telles que la spectrophotométrie, la spectrofluorométrie, la spectrophosphorométrie ou la spectroscopie de Raman. La réalisation d'un tel microspectromètre intelligent et intégré exige une optimisation globale du traitement des signaux.

Chapitre 4

Méthodologie de la recherche

La description de la méthodologie de recherche développée caractérise l'approche utilisée, le programme de la recherche, les critères d'évaluation des résultats et l'infrastructure de la recherche.

4.1. Approche utilisée

Les objectifs formulés dans le premier chapitre concernent l'analyse de l'efficacité du traitement des signaux dans un microspectromètre intégré. Étant donné qu'un tel microspectromètre est composé de blocs de différentes natures physiques, optique et électrique, l'approche systémique, c'est-à-dire une analyse de fonctionnement au niveau général, signal-système-information, est souhaitable. Une telle approche permet le traitement uniforme des différents cas de mesure et des différents paramètres de conception du transducteur spectrométrique.

Le bloc de reconstitution dans le schéma général de la mesure présenté à la figure 1-1, est décrit par l'équation suivante :

$$\hat{x}(t) = \mathcal{R}[\{\tilde{y}_n\}; \hat{v}, \{\dot{u}_n\}] \quad (4-1)$$

où \mathcal{R} est l'opérateur de reconstitution du mesurande.

L'exactitude d'un résultat brut $\{\tilde{y}_n\}$ à partir duquel l'estimé $\hat{x}(t)$ du mesurande est calculé dépend du bloc de conversion. Cette exactitude peut se révéler tellement médiocre que le bloc de reconstitution n'est plus capable de l'améliorer jusqu'à l'exactitude souhaitée du résultat final de mesure. Alors, les limites de reconstitution définissent des exigences

qualitatives pour le bloc de conversion afin que l'obtention des résultats de mesure suffisamment exacts soit possible.

Dans le travail présenté, le bloc de conversion et le bloc de reconstitution sont analysés simultanément afin d'optimiser leur fonctionnement propre et de préciser leur influence réciproque. Une telle approche permet d'étudier la possibilité de minimiser l'influence des sources d'erreurs systématiques existantes dans le microspectromètre sur le résultat final de mesure.

4.2. Programme de la recherche

Le programme de la recherche comprend les étapes de la recherche démontrées sur le diagramme présenté dans l'Annexe B de la thèse. Les étapes principales sont les suivantes :

- étude bibliographique
- modélisation du microspectromètre
- étude des méthodes existantes de traitement de données spectrométriques
- développement d'un algorithme d'interprétation de données spectrométriques
- étude de l'efficacité du traitement des signaux dans le microspectromètre

Étude bibliographique

La recherche bibliographique avait pour but de justifier et motiver la problématique et le sujet de recherche par des applications de spectrophotométrie, spectrofluorométrie, spectroscopie de Raman pour les analyses chimiques, surtout dans la gestion et la surveillance environnementale [WISNIEWSKI'96]. De plus, l'étude d'éléments de l'optique, de la micro-optique et de l'optoélectronique était exigée par la problématique de la recherche formulée dans le troisième chapitre. Celle-ci était continuée par l'étude concernant les possibilités de technologies modernes (CMOS, VLSI, MEMS¹, MOEMS²) pour la fabrication de capteurs et de transducteurs spectrométriques intégrés. En effet, les groupes de chercheurs qui s'occupent de problèmes de développement des capteurs et des transducteurs optiques miniaturisés et intégrés pour les applications spectrométriques ont été identifiés.

¹ angl. *Micro-Electro-Mechanical Systems*

² angl. *Micro-Opto-Electro-Mechanical Systems*

La recherche concernant le développement de capteurs optiques intégrés, *i.e.* un réfractomètre intégré, se poursuit à Paul Scherrer Institute à Zürich [KUNZ'91], [KUNZ et KEMPEN'94]. Les composants de capteurs proposés sont fait en technologie de multicouche, c'est-à-dire, ils sont fabriqués sur le même substrat. Les technologies de fabrication MEMS et LIGA sont appliquées pour ce but.

Un autre projet de développement d'un spectromètre micromachiné est réalisé par le groupe de chercheurs à Stanford University en coopération avec la compagnie Perkin-Elmer [YEE *et al.*'96], [YEE *et al.*'99]. L'objectif de ce projet est de développer un simple spectrophotomètre fabriqué en technologie MEMS (angl. MicroElectroMechanical Systems) pour l'identification des gaz et liquides, la détection des spectres d'émission, colorimétrie etc. Un réseau de diffraction de transmission est utilisé dans ce projet pour effectuer la diffraction et la dispersion de la lumière passante par le réseau.

L'exemple d'un capteur optique intégré disponible présentement sur le marché est un capteur spectrométrique de la compagnie OCLI [ZHANG *et al.*'99]. Dans ce capteur un filtre optique linéaire est utilisé comme un élément de dispersion pour filtrer des faisceaux monochromatiques de lumière.

Aucun des projets cités ne considère l'application d'un processeur numérique indispensable pour fournir le résultat de mesure spectrométrique faisant partie intégrale d'un capteur spectrométrique.

Modélisation du microspectromètre

Le microspectromètre intégré, illustré par à la figure 3-9 est constitué d'un transducteur spectrométrique et d'un processeur numérique. La modélisation du transducteur spectrométrique permet la simulation de données spectrométriques nécessaires pour le développement des algorithmes de reconstitution et d'interprétation des spectres d'absorption. Habituellement, les algorithmes de reconstitution du spectre sont basés sur les modèles linéaires de données spectrométriques [MIEKINA *et al.*'96], [JANSSON'97], [CRILLY'91], [MORAWSKI *et al.*'95], surtout à cause de leur simplicité mathématique. Récemment, des phénomènes optiques non linéaires ont été utilisés pour la conception des éléments optiques rendant les modèles linéaires insuffisants [DEMPSEY *et al.*'96].

Une première approche de modélisation de type « boîte noire » du transducteur spectrométrique consiste à déterminer une réponse du transducteur $g(\lambda)$ satisfaisant à l'équation suivante:

$$y(\lambda) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\lambda - \lambda')x(\lambda')d\lambda' \quad (4-2)$$

où $x(\lambda)$ est le spectre de transmittance à mesurer, et $y(\lambda)$ représente le résultat brut de mesure. Les données de référence $\{\tilde{x}_n\}$ et $\{\tilde{y}_n\}$ représentant $x(\lambda)$ et $y(\lambda)$ respectivement doivent être connues pour identifier la réponse $g(\lambda)$.

Exemple

Le spectre de transmittance d'un échantillon d'une solution standard du perchlorate d'holmium HoCl_3 a été mesuré à l'aide du spectrophotomètre CARY-3 de la compagnie *VARIAN*. La résolution spectrale de l'instrument durant la mesure a été fixée à 0.2 nm. Le résultat de mesure $\{\tilde{x}_n\}$ a été considéré comme une représentation de $x(\lambda)$. Ensuite, le spectre du même échantillon a été mesuré à l'aide du microspectromètre SD1000 de la compagnie *OCEAN OPTICS* et le résultat $\{\tilde{y}_n\}$ de cette mesure a été considéré comme une représentation du spectre $y(\lambda)$. Ainsi, les données $\{\tilde{x}_n\}$ et $\{\tilde{y}_n\}$ présentées dans la figure 4-1a ont permis d'obtenir la réponse estimée $g(\lambda)$ du spectromètre en utilisant la relation (4-2). Cette réponse est illustrée par la figure 4-1b.

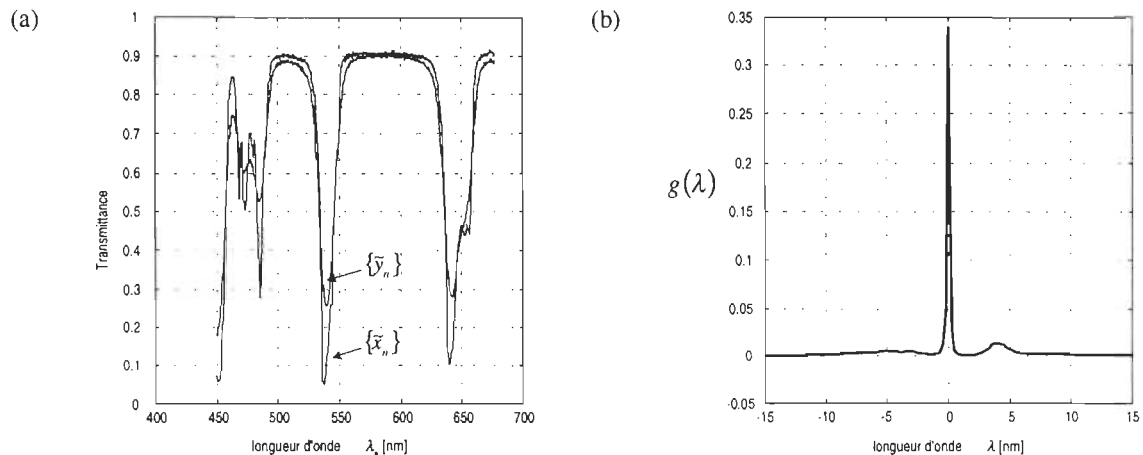


Figure 4-1. Exemple d'identification d'une réponse de transducteur spectrométrique : (a) les données de référence $\{\tilde{x}_n\}$, $\{\tilde{y}_n\}$ et (b) la réponse $g(\lambda)$.

Dans une deuxième approche plus détaillée, le transducteur spectrométrique était décomposé en blocs fonctionnels qui représentent une fente, un guide d'onde, un polychromateur (réseau de diffraction), un photodétecteur (convertisseur de la lumière en signal électrique) et un convertisseur analogique–numérique (figure 4-2a).

Chaque bloc du transducteur spectrométrique est décrit par son modèle mathématique [WISNIEWSKI *et al.*'99]. Le signal lumineux d'entrée $y_{sh}(\lambda)$ est décrit par la caractéristique d'intensité de lumière en fonction de la longueur d'onde. Le traitement effectué par les blocs fonctionnels cause des modifications de la valeur de cette intensité. La série $\{\tilde{y}_n\}$ formée à la sortie du modèle mathématique du convertisseur analogique–numérique modélise les données spectrométriques fournies par le transducteur.

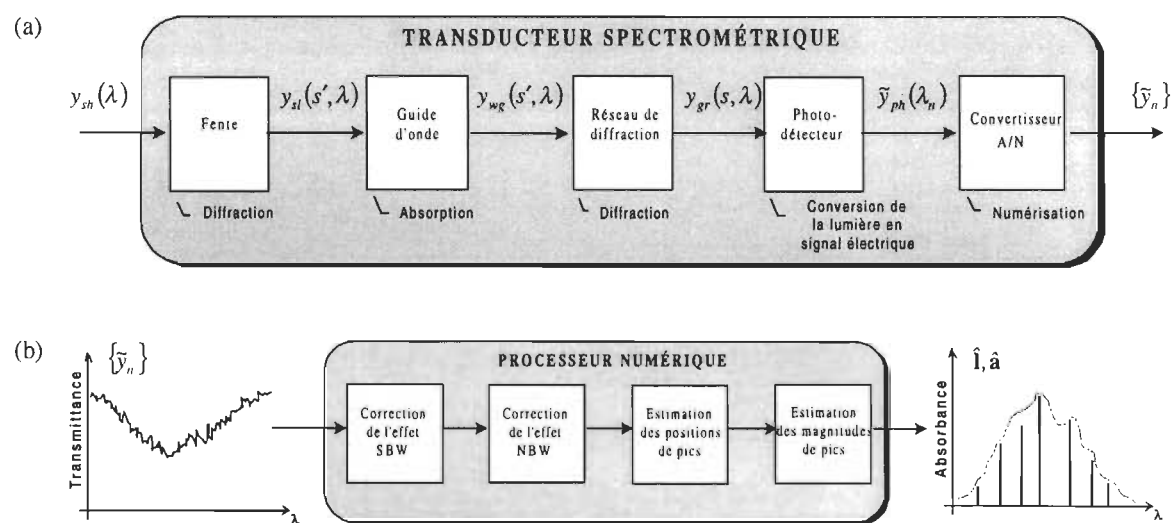


Figure 4-2. Décomposition fonctionnelle : (a) du transducteur spectrométrique et (b) du processeur numérique.

Le processeur numérique dont la décomposition fonctionnelle est montrée à la figure 4-2b, consiste en un ensemble d'algorithmes spécialisés, développés pour la correction des effets SBW et NBW, ainsi que pour l'estimation des positions et magnitudes des pics dans un spectre d'absorption.

Étude des méthodes existantes de traitement de données spectrométriques

Les données spectrométriques obtenues en utilisant le modèle du transducteur permettent d'évaluer l'applicabilité des méthodes existantes de traitement numérique à la correction des imperfections instrumentales simulées du transducteur spectrométrique. Le but de cette étape est d'analyser les imperfections significatives susceptibles d'apparaître pendant la conception du transducteur spectrométrique et pendant sa fabrication. L'efficacité de la compensation de ces imperfections par différents filtres rationnels a été étudiée [WISNIEWSKI *et al.*'99a] (Annexe D).

La correction de l'effet d'une bande naturelle de pic d'absorption (l'effet NBW) permet de distinguer des pics dans un spectre d'absorption. L'efficacité de correction par les méthodes suivantes a été évaluée : la méthode spectrale de Tikhonov, la méthode itérative de Jansson et la méthode utilisant le filtre de Kalman avec une approximation par des fonctions splines.

Développement d'un algorithme d'interprétation de données spectrométriques

Les algorithmes analysés à l'étape précédente de la recherche rencontrent des problèmes lorsque le spectre traité contient des pics d'absorption fortement différenciés dans leur largeur. Le besoin d'un algorithme plus efficace et plus flexible qui peut résoudre ces problèmes constitue la motivation pour le développement d'un nouvel algorithme adaptatif de déconvolution généralisée. Un tel algorithme devrait être capable d'adapter ses paramètres à la forme du spectre d'absorption en fournissant des résultats plus exacts et surtout en minimisant le nombre de pics artefacts.

Étude de l'efficacité du traitement des signaux dans le microspectromètre

Le modèle mathématique du transducteur spectrométrique permet d'étudier l'influence des changements de paramètres de ce modèle sur la qualité du résultat brut de mesure $\{\tilde{y}_n\}$ pour identifier et évaluer les sources principales d'erreurs de mesure spectrométrique. L'ensemble des algorithmes implantés dans le processeur spécialisé ont été utilisés par la suite pour le traitement numérique de données spectrométriques simulées $\{\tilde{y}_n\}$ afin de déterminer les possibilités de correction des erreurs introduites dans le modèle du transducteur. Étant donné

que l'intégration du microspectromètre cause surtout une grave détérioration de la qualité de mesure directe, les limites du traitement correct de données spectrométriques ont été déterminées. Celles-ci permettent d'estimer l'exactitude de mesure exigée pour le transducteur spectrométrique intégré.

4.3. Critères d'évaluation de l'efficacité de correction de l'effet NBW

L'efficacité de traitement des algorithmes de correction de l'effet NBW décide de la qualité du résultat final de mesure, à savoir des positions et des magnitudes des pics d'absorption. L'étude comparative de ces algorithmes présentée dans cette thèse est basée sur plusieurs critères relatifs à l'étalonnage des algorithmes :

- le nombre de données nécessaire pour l'étalonnage,
- la quantité d'information *a priori* concernant les données,
- la complexité de calcul;

et au traitement d'un spectre d'absorption :

- l'exactitude du traitement,
- la complexité de calcul,
- l'exactitude exigée de calcul,
- la capacité de mémoire exigée par un algorithme,
- la possibilité d'implantation dans une structure de circuits intégrés.

L'algorithme développé devrait remplacer l'algorithme précédent de correction de l'effet NBW, c'est pourquoi les performances de ces deux algorithmes sont comparées. Le nouvel algorithme fera également partie du processeur numérique spécialisé et par conséquent, il doit être compatible avec les autres algorithmes choisis pour le traitement de données spectrométriques.

L'exactitude de calcul de l'algorithme adaptatif est évaluée en comparant les résultats finaux du traitement, soit les positions et les magnitudes des pics du spectre d'absorption obtenus à partir des résultats de la correction effectuée par le nouvel algorithme et du spectre de référence, en utilisant les mêmes méthodes pour l'estimation des paramètres des pics.

4.4. Critères d'évaluation de l'efficacité du traitement des signaux

L'exactitude de l'estimation des positions et des magnitudes des pics dans le spectre d'absorption est le critère le plus important d'évaluation de l'efficacité du traitement des signaux dans le microspectromètre intégré. Pour cette raison, les groupes suivants de critères d'exactitude sont utilisés :

- les critères propres à la spectrométrie, *i.e.* l'erreur quadratique sur l'estimation des paramètres des pics,
- les critères propres à l'application de la spectrométrie.

La confrontation des résultats obtenus avec les données de référence et la consultation de spécialistes dans le domaine d'analyse spectrométrique sont nécessaires et inévitables.

De plus, en modifiant les paramètres du modèle du transducteur spectrométrique, la robustesse du traitement des signaux dans le microspectromètre, c'est-à-dire la tolérance pour les changements de paramètres internes du transducteur, est déterminée. Cela fournit l'information concernant la dispersion acceptable des paramètres technologiques pendant la fabrication du transducteur spectrométrique.

L'exactitude du résultat final dans le sens arithmétique est également prise en compte, ce qui concerne la représentation des données en virgule fixe et en virgule flottante, ainsi que le nombre de bits de la représentation numérique.

4.5. Infrastructure de la recherche

L'étude de l'efficacité du traitement des signaux dans le microspectromètre intégré exige un outil qui permet la simulation facile de versions différentes du transducteur spectrométrique intégré, le développement d'algorithmes de reconstitution et d'interprétation de spectre d'absorption, l'analyse des méthodes existantes de traitement numérique de données spectrométriques, ainsi que l'optimisation globale du microspectromètre du point de vue métrologique.

Cela nécessite l'existence d'un environnement intégré (matériel et logiciel) grâce auquel il est possible de :

- composer un microspectromètre désiré,
- effectuer les expériences spectrométriques,
- analyser les résultats de mesure et de les comparer avec ceux du spectromètre de référence.

De plus, les différents outils de conception et de simulation créent le besoin d'un environnement informatique intégrant toutes les ressources.

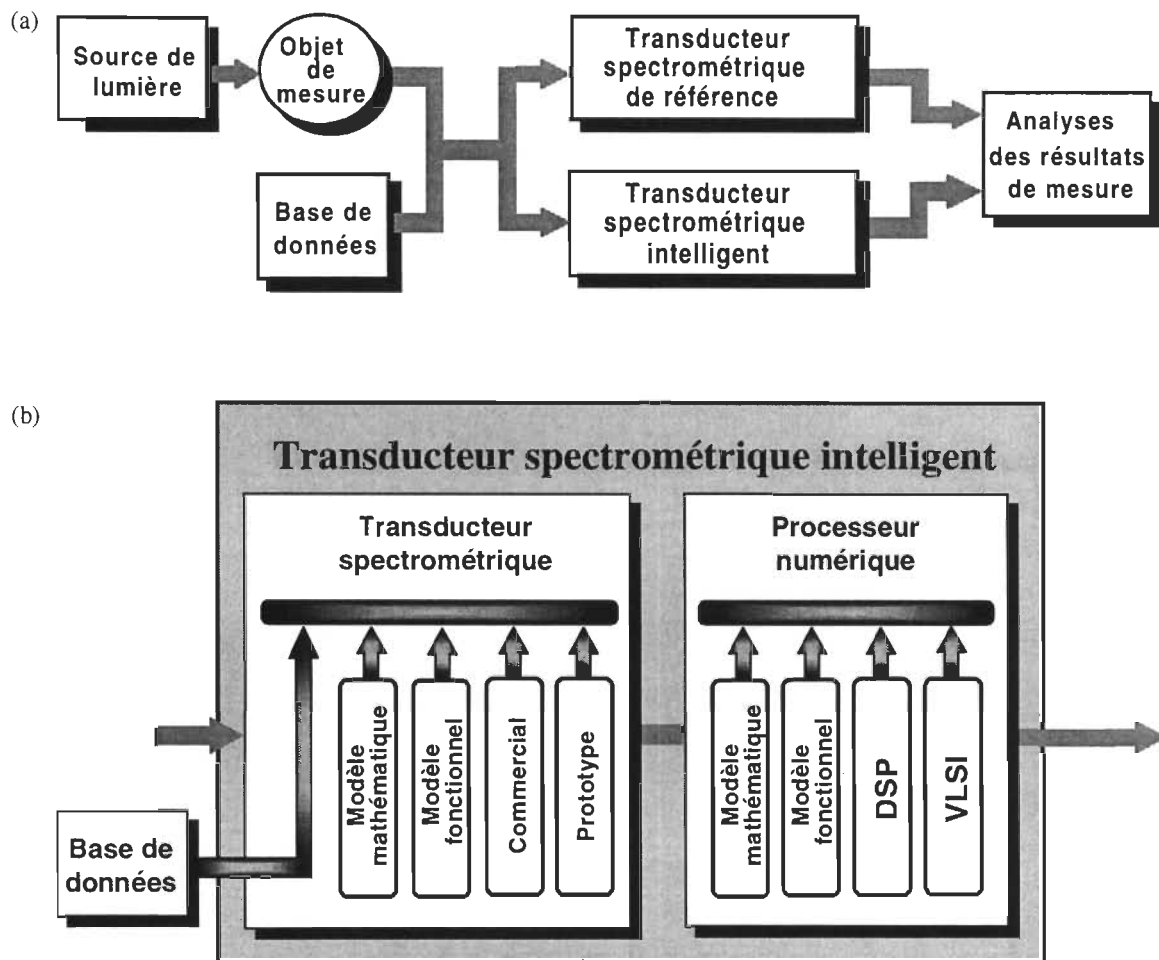


Figure 4-3. Schéma de l'infrastructure de la recherche: (a) schéma général, (b) schéma du transducteur spectrométrique intelligent.

La figure 4-3a présente le schéma général de l'infrastructure de la recherche. L'évaluation des résultats de la modélisation du transducteur spectrométrique est basée sur la comparaison de ces résultats avec ceux provenant d'un transducteur de référence. La possibilité de travailler avec les données synthétiques et réelles rassemblées dans la base de données, ainsi que celles mesurées directement en utilisant un spectromètre d'absorption, doit être assurée. La figure 4-3b illustre la structure interne du transducteur spectrométrique intelligent dans « l'Environnement intégré ». Elle contient les ensembles des réalisations matérielles et logicielles du transducteur et du processeur numérique. Cela permet d'étudier les différentes versions du microspectromètre en choisissant ses blocs fonctionnels à volonté, *i.e.* le modèle mathématique du transducteur spectrométrique et un processeur DSP programmé.

« L'Environnement intégré », montré à la figure 4-4, a été mis au point au Laboratoire de systèmes de mesure de l'UQTR et complété durant la première étape de la recherche. Il repose sur l'utilisation des logiciels *HP VEE-TEST*, *MATLAB* et *MENTOR GRAPHICS* disponibles sur stations de travail UNIX et de l'instrumentation des compagnies *HEWLETT-PACKARD* et *MOTOROLA*. Le rôle essentiel de « l'Environnement intégré » est d'assurer la communication correcte entre les blocs du microspectromètre au niveau du fonctionnement.

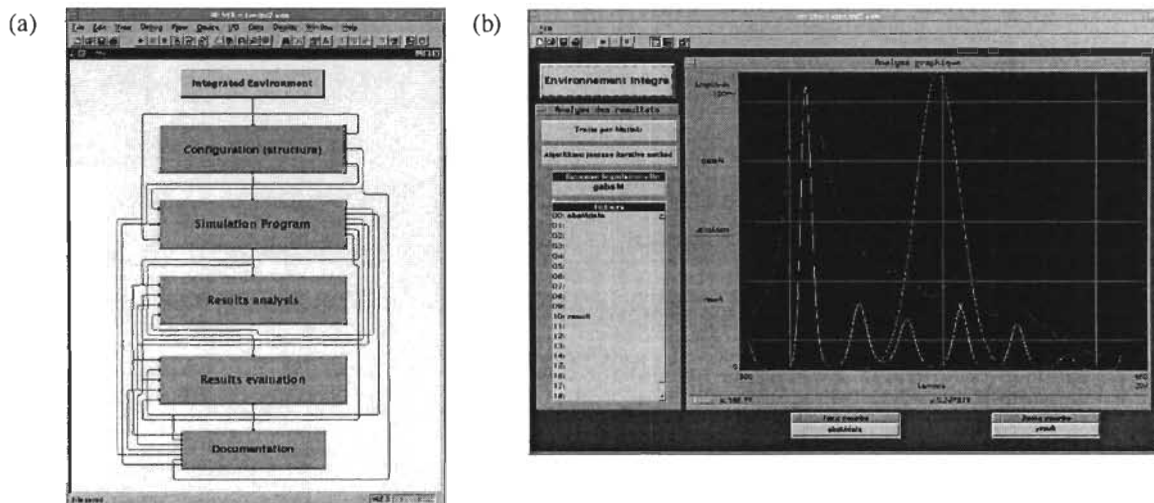


Figure 4-4. « Environnement intégré »: (a) organigramme, (b) interface graphique.

« L'Environnement intégré » est un outil qui facilite l'analyse du traitement des signaux dans le microspectromètre. Les étapes distinctes de l'analyse du microspectromètre sont montrées à la figure 4-4a. Pour une description plus détaillée de « L'Environnement intégré », consultez [BARWICZ *et al.*'98].

Chapitre 5

Modèle du microspectromètre

Le développement d'un microspectromètre intégré exige, entre autres, la création d'un ou plusieurs prototypes pour tester leur qualité de conception et de fabrication, ainsi que leurs performances. La fabrication d'un prototype est une étape inévitable. Pour minimiser le coût de conception, la modélisation mathématique du microspectromètre intégré est nécessaire. Le modèle adéquat du microspectromètre permet de simuler le fonctionnement de ses différentes versions, élaborées pour des conditions différentes (*i.e.* la lumière UV, Vis, IR, largeur d'une plage de travail, *etc.*), dans des aspects et situations différents, en incluant des erreurs de fabrication sans avoir besoin de fabriquer de nombreuses versions du prototype.

Dans ce chapitre un modèle du microspectromètre, développé à l'aide du logiciel *MATLAB*, est présenté. Il consiste en deux parties correspondants au transducteur spectrométrique et au processeur numérique (*cf.* figure 3-10). En supplément, la modélisation mathématique des éléments du chemin optique qui précèdent le transducteur spectrométrique, est nécessaire pour développer le modèle opérationnel.

Source de lumière

La source de lumière, habituellement une lampe, est attachée dans les systèmes spectrométriques modernes à un porte-cuvette par une fibre optique. Elle peut être alors adéquatement représentée par un spectre d'émission $u(\lambda)$ mesuré à la sortie de la fibre. Un exemple de spectre d'émission, à savoir le spectre de la lampe de tungstène LS-1 faisant partie du microspectromètre *SD1000* de la compagnie *OCEAN OPTICS*, est montré à la figure 5-1.

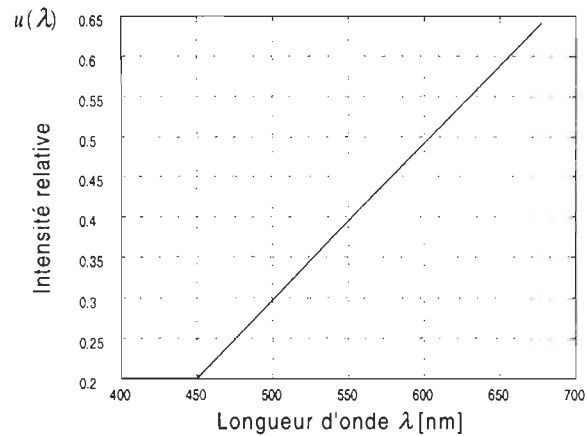


Figure 5-1. Spectre d'émission $u(\lambda)$ de la lampe de tungstène LS-1 faisant partie du microspectromètre *SD1000*.

Porte-cuvette avec un échantillon

L'atténuation de la lumière passant par le porte-cuvette vide peut être représentée mathématiquement par l'équation suivante :

$$y_{sh}(\lambda) = g_{sh}(\lambda) \cdot u(\lambda) \quad (5-1)$$

où la fonction $g_{sh}(\lambda)$ caractérise l'absorption de la lumière effectuée par le porte-cuvette. Cependant, quand une substance à mesurer (gazeuse, liquide ou solide) est placée dans le porte-cuvette, la transmittance $x(\lambda)$, qui constitue le mesurande, doit être introduite dans l'équation (5-1) :

$$y_{sh}(\lambda) = x(\lambda)g_{sh}(\lambda) \cdot u(\lambda) \quad (5-2)$$

Le rayon lumineux, caractérisé par $y_{sh}(\lambda)$, est transporté du porte-cuvette par une fibre optique vers le transducteur spectrométrique.

5.1. Modèle mathématique du transducteur spectrométrique

Une décomposition fonctionnelle du transducteur spectrométrique utilisée pour sa modélisation est présentée à la figure 4-2a. Chaque bloc fonctionnel est caractérisé par une fonction mathématique décrivant un phénomène physique qui se manifeste lorsque le

transducteur est excité par un rayon lumineux d'entrée. Une telle approche de modélisation est dite modélisation à « boîte grise ».

Les modèles des blocs fonctionnels sont organisés en chaîne. La lumière d'entrée $y_{sh}(\lambda)$ et les sorties des blocs fonctionnels du transducteur sont caractérisées par les distributions de l'intensité de la lumière en fonction de la longueur d'onde : $y_{sl}(\lambda)$, $y_{wg}(\lambda)$, $y_{gr}(\lambda)$ et $\tilde{y}_{ph}(\lambda)$. Le signal résultant de la simulation du convertisseur analogique-numérique, qui est le dernier bloc du transducteur, constitue une série de données numériques $\{\tilde{y}_n\}$ dont chaque élément est associé à une photodiode du photodétecteur. La série $\{\tilde{y}_n\}$ est appelée le résultat brut de mesure et constitue l'entrée du processeur numérique pour la reconstitution du spectre $x(\lambda)$.

5.1.1. Modèles mathématiques des blocs fonctionnels du transducteur spectrométrique

La description des modèles des blocs fonctionnels suit les étapes du traitement de la lumière dans le transducteur spectrométrique, comme dans la figure 4-2a.

Fente

Le rôle de la fente est d'améliorer la résolution spectrale d'un spectromètre. Dans le cas du microspectromètre, le rayon lumineux entre dans le transducteur spectrométrique par une fibre optique dont la sortie cause une diffraction de la lumière, pareille à celle observée après le passage par une fente de la même forme et des mêmes dimensions que celle du profil de la fibre. La distribution spatiale de l'intensité de la lumière qui est diffractée par la fente (figure 5-2) peut être modélisée mathématiquement par l'équation suivante:

$$y_{sl}(d', \lambda) = g_{sl}(d', \lambda) \cdot y_{sh}(\lambda) \quad \text{pour } d' \in [-d'_{\max}, d'_{\max}] \quad (5-3)$$

où d' est une distance mesurée sur le plan d'observation. La fonction $g_{sl}(d', \lambda)$ pour une fente rectangulaire dans cette équation a la forme [LIPSON *et al.*'95], [GASVIK'95], [SMITH et THOMSON'88], [PÉREZ'96] :

$$g_{sl}(d', \lambda) = \frac{w_{sl}}{2\lambda z_{sl}} \operatorname{sinc}^2 \left(\frac{w_{sl} \cdot d'}{\lambda \sqrt{d'^2 + z_{sl}^2}} \right) \quad \text{pour } d' \in [-\infty, +\infty] \quad (5-4)$$

où $\operatorname{sinc}(\cdot)$ est la fonction de *sinus cardinalis* définie par l'équation :

$$\operatorname{sinc}(t) = \frac{\sin(\pi t)}{\pi t} \quad (5-5)$$

w_{sl} est la largeur de fente et z_{sl} est la distance entre la fente et le plan d'observation.

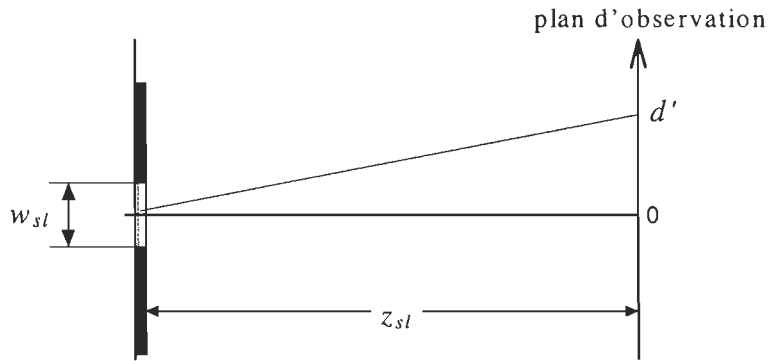


Figure 5-2. Diffraction de la lumière monochromatique sur la fente [GASVIK'95].

L'allure de la fonction $g_{sl}(d', \lambda)$ pour 5 valeurs de λ est illustrée par la figure 5-3. Les calculs ont été effectués pour la fente du microspectromètre *SD1000* avec $w_{sl} = 10 \mu\text{m}$, $z_{sl} = 28 \text{ mm}$.

Guide d'onde

À l'intérieur du transducteur spectrométrique, la lumière est transmise par le guide d'onde qui peut être considéré comme un élément d'atténuation du chemin optique. En conséquence, l'intensité de la lumière de sortie $y_{wg}(d', \lambda)$ peut être modélisée par l'équation suivante:

$$y_{wg}(d', \lambda) = g_{wg}(\lambda) \cdot y_{sl}(d', \lambda) \quad \text{pour } d' \in [-d'_{\max}, d'_{\max}] \quad (5-6)$$

où $g_{wg}(\lambda)$ est la fonction d'atténuation. La fonction exemplaire $g_{wg}(\lambda)$ est montrée à la figure 5-4.

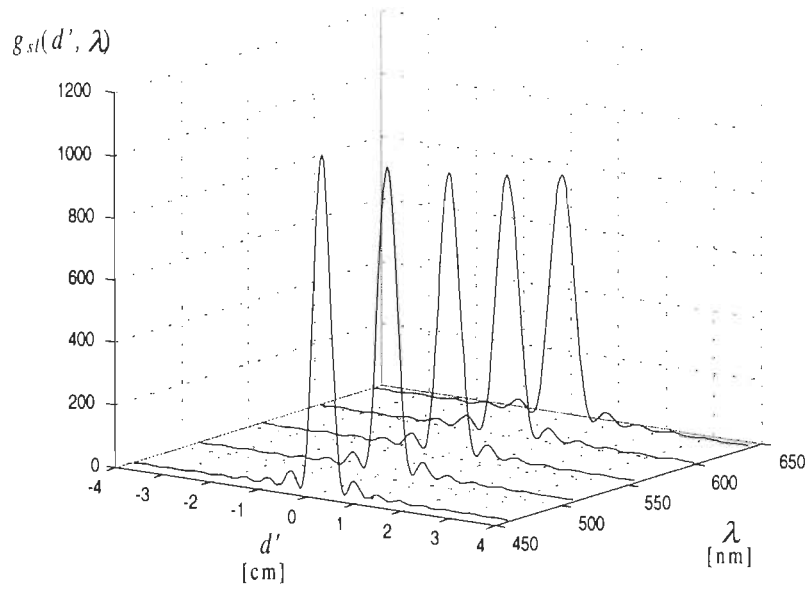


Figure 5-3. Intersections de la fonction $g_{sl}(d', \lambda)$ identifiée pour la fente du microspectromètre *SD1000* pour 5 valeurs de λ .

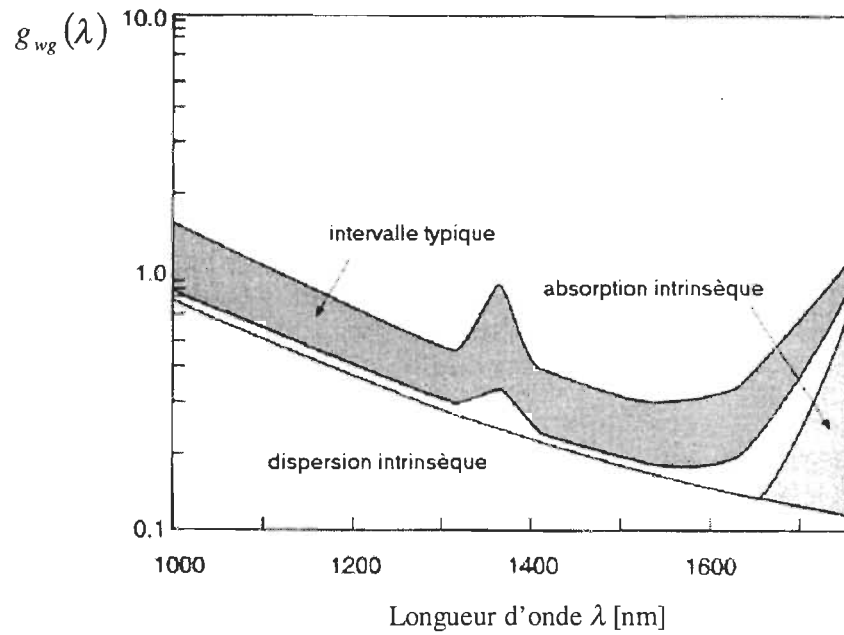


Figure 5-4. Exemple de fonction d'atténuation $g_{wg}(\lambda)$ d'un guide d'onde [POLLOCK'95].

Réseau de diffraction

Le réseau de diffraction provoque dans le microspectromètre la dispersion de la lumière polychromatique et, en conséquence, la séparation des rayons monochromatiques pour qu'une mesure de l'intensité de lumière en fonction de la longueur d'onde soit possible. Il y a, en général, deux types de réseaux de diffraction : réseaux plans et réseaux concaves. Le choix du type de réseau influence fortement la conception du microspectromètre.

a) réseau plan de diffraction

Les propriétés optiques du réseau plan de diffraction sont bien caractérisées par trois paramètres : l'ordre de diffraction m , l'espace entre les facettes w_{gr} et la largeur individuelle de facette $w_{ef} \leq w_{gr}$ (figure 5-5). La dépendance de l'angle de réflexion β de l'angle d'incidence α est exprimée mathématiquement par la relation [RICHARDSON'96] :

$$\beta = \beta(\lambda) = \arcsin \left[\frac{m\lambda}{w_{gr}} - \sin(\alpha) \right] \quad (5-7)$$

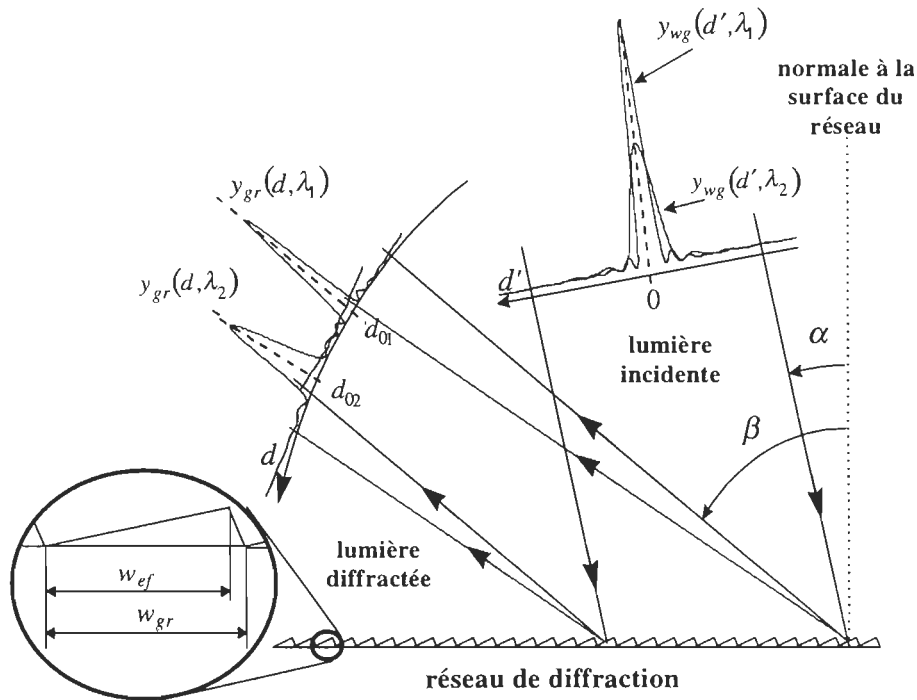


Figure 5-5. Diffraction de lumière sur la surface d'un réseau plan de diffraction; $d_{01} = z_{gr} [\beta(\lambda_1) - \beta(\lambda_{min})]$,
 $d_{02} = z_{gr} [\beta(\lambda_2) - \beta(\lambda_{min})]$.

L'angle α est constant grâce à un montage approprié du réseau de diffraction.

L'image produite par le réseau est observée sur l'axe d de la distance z_{gr} . Cette dernière représente la distance de dispersion d'un rayon lumineux réfléchi de la surface du réseau. La distribution de l'intensité de la lumière le long de l'axe d (figure 5-5), pendant que le réseau de diffraction est exposé à la lumière distribuée selon $y_{wg}(d', \lambda)_{\lambda=\text{const}}$ le long de l'axe d' ,

atteint la valeur maximale pour :

$$d = z_{gr} [\beta(\lambda) - \beta(\lambda_{\min})] \quad (5-8)$$

et est symétrique autour de ce point sur l'axe d . En conséquence, la distribution de l'intensité de la lumière polychromatique le long de l'axe d peut être modélisée par l'équation intégrale suivante :

$$y_{gr}(d, \lambda) = \int g_{gr}(d - z_{gr} [\beta(\lambda) - \beta(\lambda_{\min})] - d', \lambda) \cdot y_{wg}(d', \lambda) dd' \quad \text{pour } d \in [0, d_{\max}] \quad (5-9)$$

La fonction $g_{gr}(d, \lambda)$ dans cette équation a la forme [LIPSON *et al.*'95], [SMITH et THOMSON'88] :

$$g_{gr}(d, \lambda) = \text{sinc}^2 \left[\frac{w_{ef}}{\lambda \sqrt{1 + (z_{gr}/d)^2}} \right] \cdot \text{diric}^2 \left[\frac{2\pi w_{gr}}{\lambda \sqrt{1 + (z_{gr}/d)^2}}, n_{gr} \right] \quad (5-10)$$

où n_{gr} est le nombre des facettes du réseau de diffraction et $\text{diric}(\cdot, \cdot)$ est la fonction de Dirichlet définie par :

$$\text{diric}(v, u) = \frac{\sin(v \cdot \frac{u}{2})}{v \cdot \sin(\frac{u}{2})} \quad (5-11)$$

La forme exemplaire de la fonction $g_{gr}(d, \lambda)$ qui caractérise un réseau à 1200 traits par 1 mm utilisé dans le microspectromètre *SD1000* est montrée à la figure 5-6 pour plusieurs valeurs de λ .

Grâce au grand nombre de facettes dans les réseaux de diffraction modernes, la forme de $g_{gr}(d, \lambda)$ est très mince; c'est pourquoi la distorsion du spectre définie par l'équation (5-9) n'est pas très importante. C'est la dispersion angulaire $\beta(\lambda_{\max}) - \beta(\lambda_{\min})$ et la distance de dispersion z_{gr} qui déterminent la qualité de dispersion de la lumière et, par conséquent, la

résolution spectrale du microspectromètre en sens du critère de Rayleigh [SKOOG *et al.*'97], [LIPSON *et al.*'95], [SMITH et THOMSON'88].

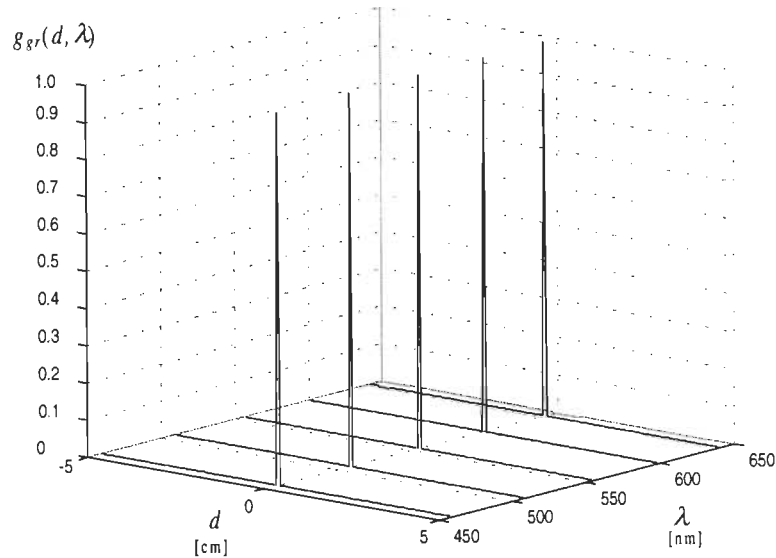


Figure 5-6. Intersections de la fonction $g_{gr}(d, \lambda)$ pour le réseau plan de diffraction du microspectromètre SD1000 pour plusieurs valeurs de λ .

b) réseau concave de diffraction

L'approche qui comprend la modélisation du réseau plan de diffraction a été évaluée suffisante pour les besoins de ce doctorat. Néanmoins, l'auteur tient compte de l'existence d'un autre type de réseau de diffraction, le réseau concave [RICHARDSON'96], [WU et CHEN'94], [MCGREER'96]. Le modèle mathématique basé sur la géométrie du réseau concave dans le montage de Rowland est décrit dans l'ANNEXE C.

Photodétecteur

Le photodétecteur est composé de N photodiodes tel qu'illustré à la figure 5-7. Chaque diode réalise la conversion de la lumière en courant électrique ou en tension. Selon la littérature, le modèle adéquat du photodétecteur, dans le cas du microspectromètre intégré où l'intensité de la lumière mesurée peut varier nettement en fonction des facteurs externes (*i.e.* transparence d'échantillon), est généralement non linéaire [POLLOCK'95], [ZAPPE'95], [PITAS et VENETSANOPOULOS'90] :

$$\tilde{y}_{ph}(\lambda_n) = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \int_{(n-1)\Delta d}^{n\Delta d} [y_{gr}(d, \lambda) \cdot g_{ph}(\lambda)]^\gamma dd d\lambda + \Delta y_{ph,n} \quad \text{pour } n = 1, \dots, N \quad (5-12)$$

où λ_n est la moyenne des longueurs d'onde de la lumière qui excite la n^{me} photodiode, $\tilde{y}_{ph}(\lambda_n)$ est le courant de sortie de la n^{me} photodiode, $g_{ph}(\lambda)$ est la fonction de sensibilité de la photodiode (cf. figure 5-8), $\Delta y_{ph,n}$ est le bruit sur la n^{me} photodiode, $\Delta d = \frac{d_{\max}}{N}$, d_{\max} est la largeur du photodétecteur (cf. figure 5-7) et $\gamma \in [0, 1]$ est le paramètre de non linéarité. L'axe d , le même qu'à la figure 5-5, est représenté droit à la figure 5-7 pour simplifier l'image et la rendre plus compréhensible.

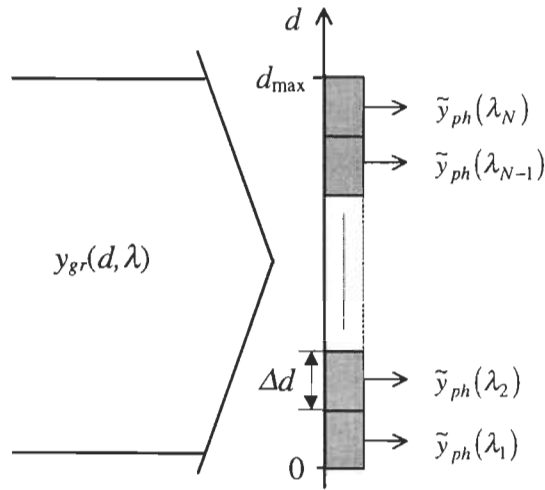


Figure 5-7. Conversion de l'intensité de lumière en courant électrique par le photodétecteur.

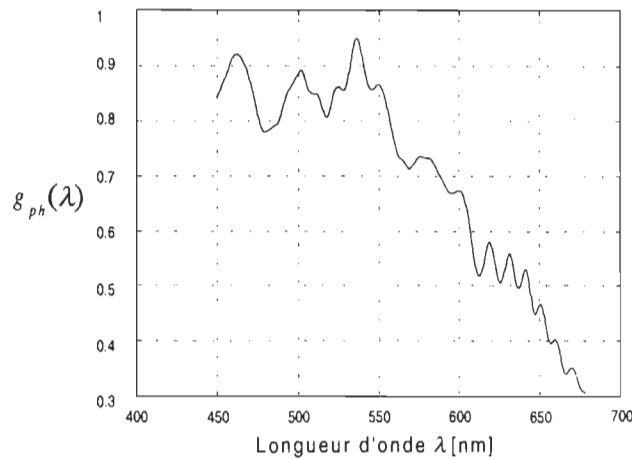


Figure 5-8. Fonction de sensibilité $g_{ph}(\lambda)$ d'une photodiode du spectromètre SD1000.

Selon la littérature [DAVIS'96], [POLLOCK'95], le bruit en sortie du photodétecteur possède quatre composantes : le courant d'obscurité, l'effet de bruit Schottky (l'effet de grenaille¹), le bruit de Johnson (bruit thermique) et le bruit « 1/f ». Leur effet total peut être modélisé par un vecteur de variables aléatoires dont les distributions sont proches d'une distribution normale (gaussienne) [JANSSON'97]:

$$\Delta y_{ph,n} \sim \mathcal{N}(\mu_n, \sigma^2(\bar{y}_{gr,n})) \quad (5-13)$$

où μ_n est la valeur moyenne de la variable aléatoire qui modélise le bruit à la sortie de la n^{me} photodiode, $\sigma^2(\bar{y}_{gr,n})$ est sa variance et

$$\bar{y}_{gr,n} = \frac{1}{\Delta d(\lambda_{\max} - \lambda_{\min})} \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \int_{(n-1)\Delta d}^{n\Delta d} y_{gr}(d, \lambda) dd d\lambda \quad (5-14)$$

est l'intensité moyenne normalisée de la lumière incidente de la n^{me} photodiode.

Convertisseur analogique–numérique

La quantification des signaux électriques analogiques $\{\tilde{y}_{ph}(\lambda_n)\}$ est effectuée par un convertisseur analogique–numérique. Le signal numérique de sortie $\{\tilde{y}_n\}$ peut être modélisé par l'équation suivante:

$$\{\tilde{y}_n\} = \mathcal{Q} \left[\frac{\tilde{y}_{ph}(\lambda_n)}{q} \right] q \quad (5-15)$$

où \mathcal{Q} est un opérateur de quantification et q est le pas de quantification.

5.1.2. Discrétisation et agrégation du modèle du transducteur spectrométrique

La simulation numérique du transducteur spectrométrique est basée sur le modèle discret qui résulte de la discrétisation des équations (5-3), (5-6), (5-9) et (5-12) effectuée avec les suppositions suivantes :

- la coordonnée spatiale d' est représentée par les valeurs :

¹ angl. *shot noise*

$$d'_i = -d'_{\max} + (i-1) \frac{2d'_{\max}}{(I-1)} \quad \text{pour } i = 1, 2, \dots, I;$$

- la coordonnée spatiale d est représentée par les valeurs :

$$d_j = (j-1) \frac{d_{\max}}{(J-1)} \quad \text{pour } j = 1, 2, \dots, J;$$

- l'axe de longueur d'onde est représenté par les valeurs :

$$\lambda'_k = \lambda_{\min} + (k-1) \frac{(\lambda_{\max} - \lambda_{\min})}{(K-1)} \quad \text{pour } k = 1, 2, \dots, K, \text{ où } K \gg N;$$

- les intégrales dans les équations (5-9) et (5-12) sont discrétisées en utilisant la méthode des rectangles.

Après discrétisation, les équations (5-3), (5-6) et (5-9) deviennent :

$$y_{st}(d'_i, \lambda'_k) = g_{st}(d'_i, \lambda'_k) \cdot y_{sh}(\lambda'_k) \quad (5-16)$$

$$y_{wg}(d'_i, \lambda'_k) = g_{wg}(\lambda'_k) \cdot y_{st}(d'_i, \lambda'_k) \quad (5-17)$$

$$y_{gr}(d_j, \lambda'_k) \cong \frac{d_{\max}}{(J-1)} \sum_{i=1}^I g_{gr}(d_j - z_{gr} [\beta(\lambda'_k) - \beta(\lambda_{\min})] - d'_i, \lambda'_k) \cdot y_{wg}(d'_i, \lambda'_k) \quad (5-18a)$$

ou

$$\{y_{gr}(d_j, \lambda'_k)\} \cong \left\{ g_{gr}(d_j - z_{gr} [\beta(\lambda'_k) - \beta(\lambda_{\min})], \lambda'_k) \cdot \frac{d_{\max}}{(J-1)} \right\} * \{y_{wg}(d_j, \lambda'_k)\} \quad (5-18b)$$

En conséquence, l'équation (5-12) prend la forme discrète :

$$\tilde{y}_{ph}(\lambda_n) \cong \frac{(\lambda_{\max} - \lambda_{\min}) d_{\max}}{(K-1)(J-1)} \sum_{k=1}^K \sum_{j=(n-1)\Delta J+1}^{n\Delta J} [y_{gr}(d_j, \lambda'_k) \cdot g_{ph}(\lambda'_k)]^{\gamma} + \Delta y_{ph,n} \quad \text{pour } n = 1, \dots, N \quad (5-19)$$

où $i = 1, 2, \dots, I$; $j = 1, 2, \dots, J$ et $k = 1, 2, \dots, K$; $\Delta J = (J-1)\Delta d/d_{\max}$ est un entier. La convolution dans l'équation (5-18b) est exécutée à l'égard de l'argument $\{d_j\}$.

Les équations (5-16)–(5-19) peuvent être exprimées aussi sous forme compacte matricielle :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{Y}_{wg} &= \begin{bmatrix} y_{wg}(d'_1, \lambda'_1) & \cdots & y_{wg}(d'_1, \lambda'_K) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ y_{wg}(d'_J, \lambda'_1) & \cdots & y_{wg}(d'_J, \lambda'_K) \end{bmatrix} = \\
 &= \begin{bmatrix} g_{sl}(d'_1, \lambda'_1) & \cdots & g_{sl}(d'_1, \lambda'_K) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ g_{sl}(d'_J, \lambda'_1) & \cdots & g_{sl}(d'_J, \lambda'_K) \end{bmatrix} \cdot \text{diag}\{y_{sh}(\lambda'_k) \cdot g_{wg}(\lambda'_k)\} \quad (5-20)
 \end{aligned}$$

$$\mathbf{Y}_{gr} \equiv \mathbf{G}_{gr} * \mathbf{Y}_{wg} \quad (5-21)$$

où le symbole * dénote la convolution colonne par colonne de la matrice :

$$\mathbf{G}_{gr} = \frac{d_{\max}}{(J-1)} \begin{bmatrix} g_{gr}(d_1 - z_{gr}[\beta(\lambda'_1) - \beta(\lambda_{\min})], \lambda'_1) & \cdots & g_{gr}(d_1 - z_{gr}[\beta(\lambda'_K) - \beta(\lambda_{\min})], \lambda'_K) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ g_{gr}(d_J - z_{gr}[\beta(\lambda'_1) - \beta(\lambda_{\min})], \lambda'_1) & \cdots & g_{gr}(d_J - z_{gr}[\beta(\lambda'_K) - \beta(\lambda_{\min})], \lambda'_K) \end{bmatrix}$$

avec la matrice \mathbf{Y}_{wg} . Un vecteur auxiliaire :

$$\mathbf{y}'_{ph} = \frac{(\lambda_{\max} - \lambda_{\min})d_{\max}}{(K-1)(J-1)} \left\{ [\mathbf{Y}_{gr}(j,k)g_{ph}(\lambda'_k)]^r \right\}_{\substack{j=1,\dots,J \\ k=1,\dots,K}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ \vdots \\ 1 \end{bmatrix} \quad (5-22)$$

est nécessaire pour modéliser le signal de sortie du photodétecteur :

$$\tilde{\mathbf{y}}_{ph} \equiv \mathbf{M}\mathbf{y}'_{ph} + \Delta\mathbf{y}_{ph} \quad (5-23)$$

où :

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} 1\dots 1 & & & & \\ & \triangle & & & \\ & & 1\dots 1 & & 0 \\ & & & \ddots & \\ & 0 & & & 1\dots 1 \end{bmatrix}, \quad \Delta\mathbf{y}_{ph} = \begin{bmatrix} \Delta y_{ph,1} \\ \vdots \\ \Delta y_{ph,N} \end{bmatrix}$$

La matrice \mathbf{M} contient dans chaque ligne ΔJ éléments différents que zéro. Les éléments de $\Delta\mathbf{y}_{ph}$ représentent les réalisations des variables aléatoires avec la distribution $\mathcal{N}(\mu_n, \sigma^2(\bar{y}_{gr,n}))$ dont les paramètres devraient être déterminés expérimentalement.

Le programme de simulation, basé sur le modèle présenté du transducteur spectrométrique, a été élaboré à l'aide du logiciel *MATLAB* pour faciliter l'analyse des différentes configurations du transducteur. L'interface graphique de ce programme est présentée à la figure 5-9.

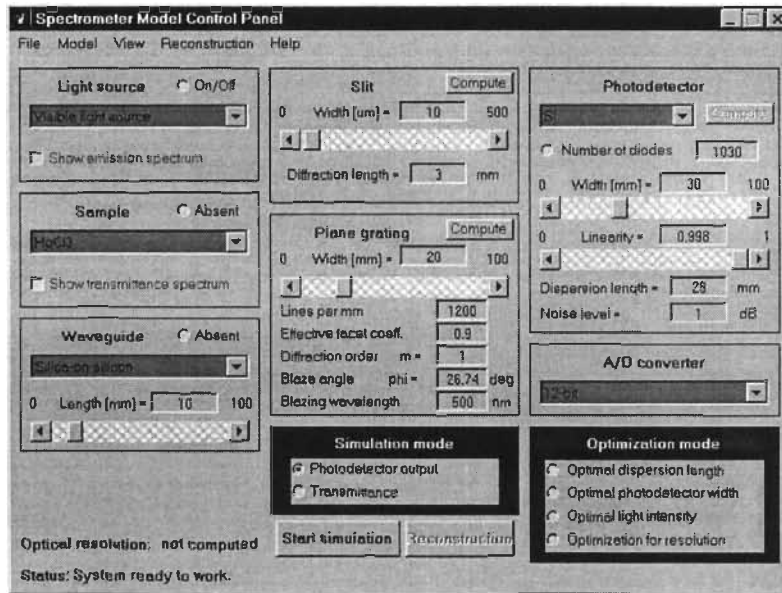


Figure 5-9. Interface graphique du programme de simulation du transducteur spectrométrique.

5.1.3. Évaluation du modèle du transducteur spectrométrique

L'évaluation du modèle développé du transducteur spectrométrique est basée sur l'analyse des résultats de modélisation du spectromètre *SD1000* de la compagnie *OCEAN OPTICS*. La comparaison des données simulées avec les données réelles fournies par le spectromètre *SD1000* donne une information sur la qualité de la méthode de modélisation mathématique proposée. Les paramètres du modèle sont fixés selon la spécification technique du spectromètre *SD1000*.

La lampe de tungstène *LS-1* (360÷1000 nm) est utilisée comme source de lumière visible. L'échantillon standard de HoCl_3 est mis dans le porte-cuvette dont la transmittance (figure 5-10) a été identifiée en utilisant un spectromètre de référence *VARIAN CARY-3* fixé à la résolution de 0.2 nm. La lumière est transportée par une fibre optique d'un diamètre de 200 μm entre la lampe, le porte-cuvette et le spectromètre *SD1000*. Ce dernier contient une fente d'une largeur de 10 μm , un réseau de diffraction à 1200 traits/mm, de blaze à 750 nm conçu

pour la région 450÷650 nm, une lentille, et un photodétecteur CCD¹ en silicone composé de 1024 diodes. La lumière détectée et convertie en courant électrique est numérisée par un convertisseur analogique-numérique installé à l'intérieur d'un ordinateur PC. La fréquence d'acquisition des données est fixée à 30 kHz.

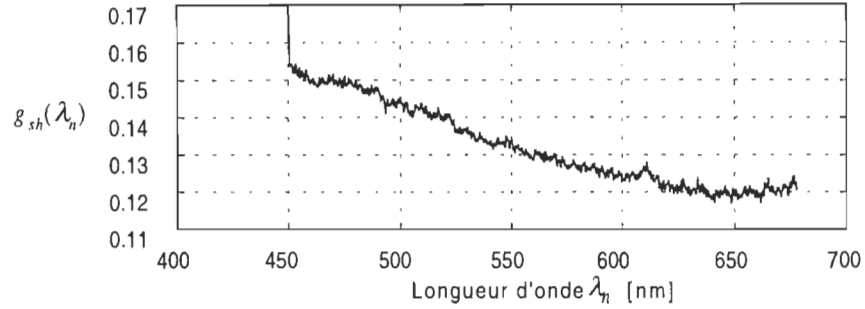


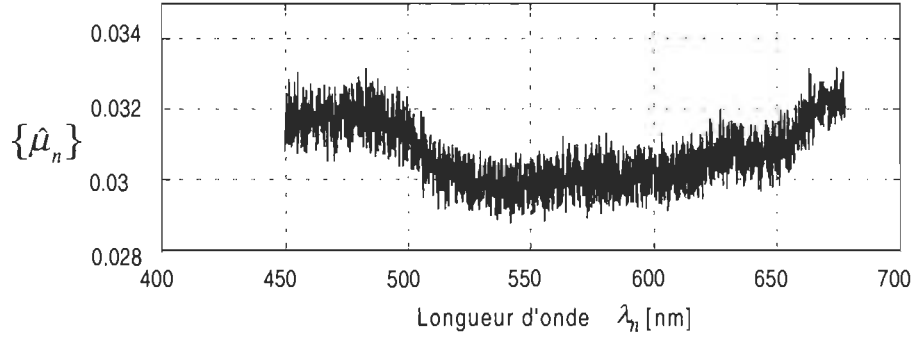
Figure 5-10. Transmittance $g_{sh}(\lambda_n)$ du porte-cuvette.

La fente, le réseau de diffraction et le photodétecteur sont modélisés en utilisant les valeurs suivantes pour les paramètres : $w_{sl} = 10 \mu\text{m}$ – largeur de fente, $z_{sl} = 28 \text{ mm}$ – distance de diffraction, $dl = 3 \text{ cm}$ – longueur du photodétecteur, $\Delta d = dl/1024 \cong 2.93 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ – distance entre les diodes du photodétecteur, $\Delta \lambda \cong 0.2575 \text{ nm}$ – pas d'échantillonnage, $L = 3 \text{ cm}$ – longueur du réseau de diffraction, $w_{gr} = 8 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ – largeur d'une facette du réseau, $n_{gr} = \frac{L}{w_{gr}} = 36000$ – nombre de traits dans le réseau, $w_{ef} = 0.9w_{gr}$ – largeur efficace d'une facette, et $\gamma = 0.98$ – paramètre de non linéarité du photodétecteur. Les paramètres μ_n et $\sigma^2(\bar{y}_{gr,n})$ de la distribution du bruit $\mathcal{N}(\mu_n, \sigma^2(\bar{y}_{gr,n}))$, où $\bar{y}_{gr,n}$ est défini par l'équation (5-14), ont été estimés en utilisant 25 réalisations du signal de sortie $\{\tilde{y}_n\}$ obtenues dans les mêmes conditions de travail et avec la source de lumière éteinte. En conséquence, la relation empirique suivante a été trouvée, basée sur 40 valeurs discrètes de $\bar{y}_{gr,n}$ pour 1024 photodiodes :

$$\sigma^2(\bar{y}_{gr,n}) \cong 0.00976 \bar{y}_{gr,n} + 0.1527 \quad (5-24)$$

Les valeurs estimées de μ_n sont présentées à la figure 5-11.

¹ angl. *charge coupled device*


 Figure 5-11. Estimé $\hat{\mu}_n$ de la moyenne statistique μ_n du bruit.

La figure 5-12 présente les résultats de simulation : un estimé $\{\hat{y}_n^{dark}\}$ du courant d'obscurité $\{\tilde{y}_n^{dark}\}$ correspondant à la source de lumière éteinte, un estimé $\{\hat{y}_n^{ref}\}$ du signal de référence $\{\tilde{y}_n^{ref}\}$ correspondant à la source de lumière allumée avec le porte-cuvette vide et un estimé $\{\hat{y}_n^{sam}\}$ du signal d'échantillon $\{\tilde{y}_n^{sam}\}$ correspondant à la source de lumière allumée avec un échantillon placé dans le porte-cuvette. L'erreur normalisée de ce dernier résultat de simulation, définie par la formule :

$$\partial \left[\left\{ \hat{y}_n^{sam} \right\} \right] = \frac{\left\{ \hat{y}_n^{sam} \right\} - \left\{ \tilde{y}_n^{sam} \right\}}{\sup \left\{ \left| \tilde{y}_n^{sam} \right| \right\}} \quad (5-25)$$

est montrée à la figure 5-13.

Le résultat final de simulation, c'est-à-dire l'estimé de la transmittance mesurée, est calculé selon la formule :

$$\left\{ \hat{y}_n^{Tr} \right\} = \frac{\left\{ \hat{y}_n^{sam} \right\} - \left\{ \hat{y}_n^{dark} \right\}}{\left\{ \hat{y}_n^{ref} \right\} - \left\{ \hat{y}_n^{dark} \right\}} \quad (5-26)$$

Ce résultat est comparé avec les données acquises par le spectromètre *SD1000* dans la figure 5-14. Les erreurs normalisées de l'estimé de la transmittance $\left\{ \hat{y}_n^{Tr} \right\}$ définies par la formule :

$$\partial_p \left[\left\{ \hat{y}_n^{Tr} \right\} \right] = \frac{\left\| \left\{ \hat{y}_n^{Tr} \right\} - \left\{ \tilde{y}_n^{Tr} \right\} \right\|_p}{\left\| \left\{ \tilde{y}_n^{Tr} \right\} \right\|_p} \quad \text{pour } p = 2, \infty \quad (5-27)$$

ont les valeurs suivantes : $\partial_2 \left[\left\{ \hat{y}_n^{Tr} \right\} \right] = 0.062$ et $\partial_\infty \left[\left\{ \hat{y}_n^{Tr} \right\} \right] = 0.08$.

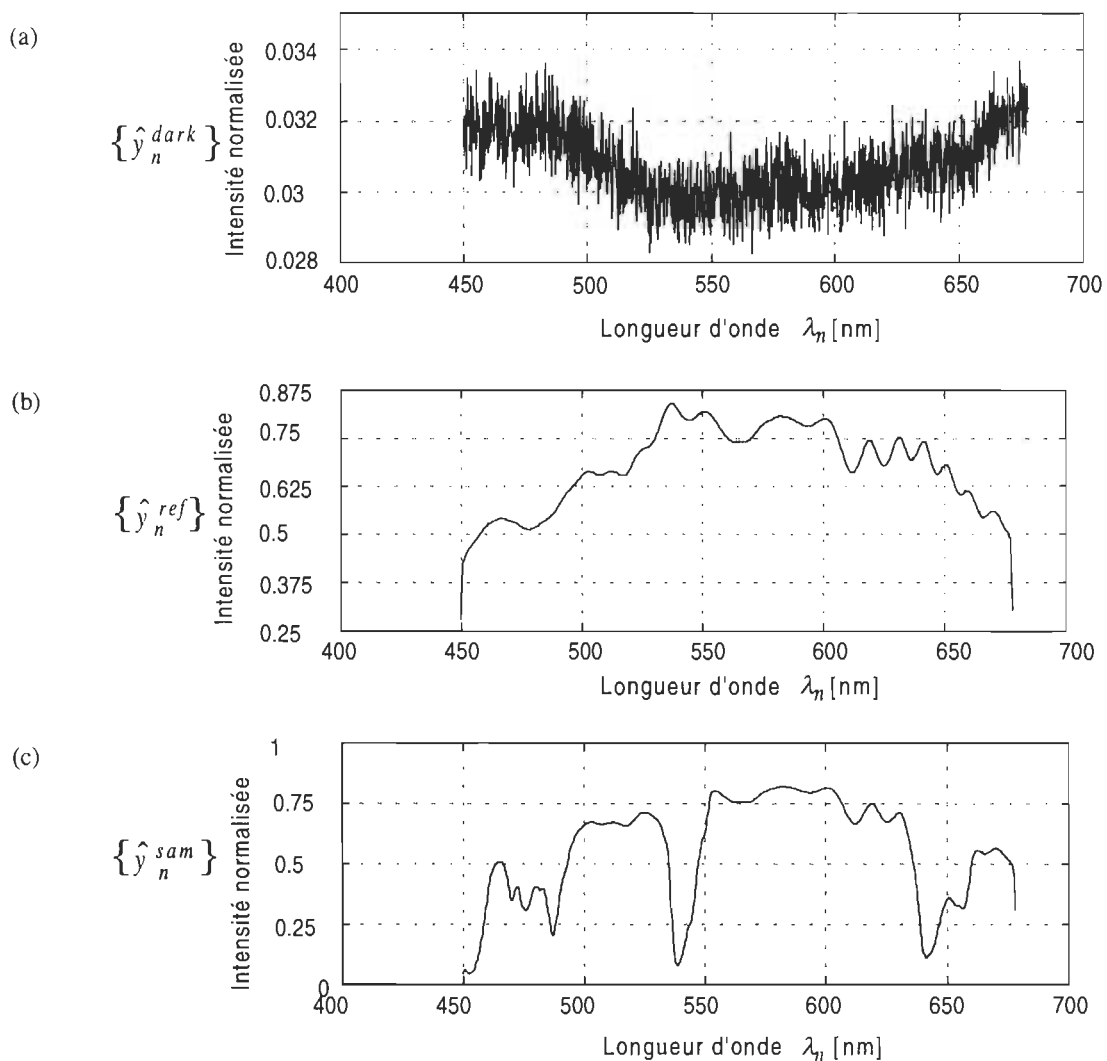


Figure 5-12. Exemples de résultats de simulation : (a) estimé du courant d'obscurité $\{\hat{y}_n^{dark}\}$; (b) estimé du signal de référence $\{\hat{y}_n^{ref}\}$; (c) estimé du signal d'échantillon $\{\hat{y}_n^{sam}\}$.

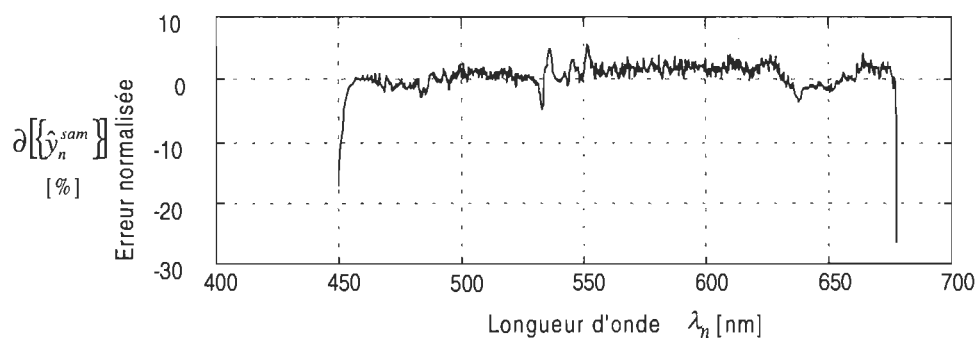


Figure 5-13. Erreur sur le résultat intermédiaire de simulation $\{\hat{y}_n^{sam}\}$ définie par l'équation (5-25).

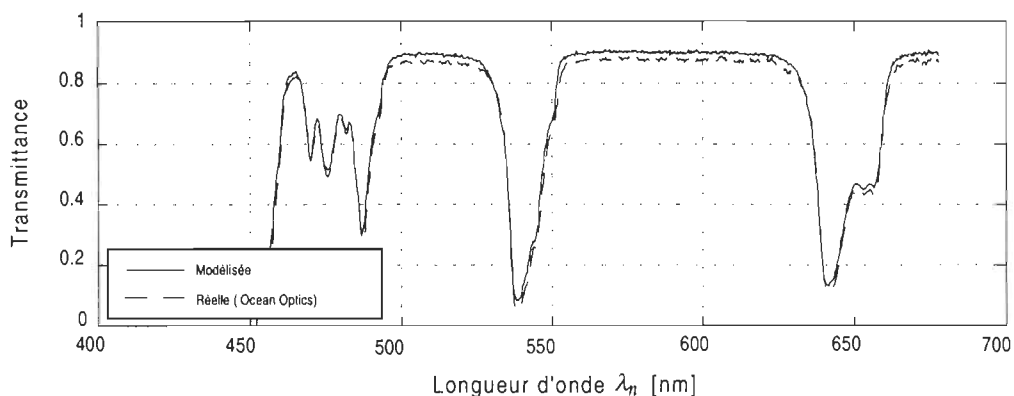


Figure 5-14. Données $\{\hat{y}_n^{\text{Tr}}\}$ représentant le spectre de transmittance d'un échantillon de perchlorate d'holmium HoCl_3 , simulées et acquises par le spectromètre *SD1000*.

Le test de la modélisation du spectromètre *SD1000* résulte en l'évaluation suivante :

- Le bas niveau de l'erreur de modélisation permet de conclure que le modèle mathématique proposé donne la possibilité de simuler des signaux de sortie avec une résolution spectrale différente et une incertitude inférieure à 5% (cf. figure 5-13).
- Le modèle permet, en plus, d'étudier l'influence des incertitudes introduites par les blocs fonctionnels du transducteur sur l'incertitude totale de mesure spectrométrique. Cette possibilité est essentielle pour l'optimisation globale des méthodes de traitement des signaux optiques et électriques (cf. section 7.1).
- Le modèle permet de choisir les paramètres de conception du transducteur spectrométrique avec une exactitude supérieure au cas où le modèle de type « boîte noire » est utilisé. Il aide, également, à estimer l'applicabilité de l'instrument conçu pour les problèmes analytiques choisis.

5.2. Fonctions du processeur numérique

Le processeur numérique sert à corriger et interpréter les données spectrométriques fournies par le transducteur spectrométrique. Le fonctionnement du processeur numérique consiste en l'exécution d'une chaîne d'algorithmes qui traitent le résultat brut de mesure $\{\tilde{y}_n^{Tr}\}$ jusqu'à l'obtention du résultat final, c'est-à-dire les paramètres du spectre d'absorption. Le programme de traitement des données provenant du transducteur spectrométrique (programme TDS) a été réalisé à l'aide du logiciel *MATLAB*. Son interface graphique est illustré à la figure 5-15.

L'interprétation des données spectrométriques par le processeur numérique est réalisée en cinq étapes principales (figure 5-16) :

Estimation du spectre idéalisé

- correction des imperfections du transducteur spectrométrique;
- conversion transmittance-absorbance du résultat de correction;
- réduction de l'effet NBW;

Estimation des paramètres du spectre d'absorption

- estimation des positions des pics;
- estimation des magnitudes des pics.

Différents algorithmes sont disponibles à chaque étape de l'interprétation pour que l'étude de l'applicabilité et de l'efficacité de ces algorithmes soit possible.

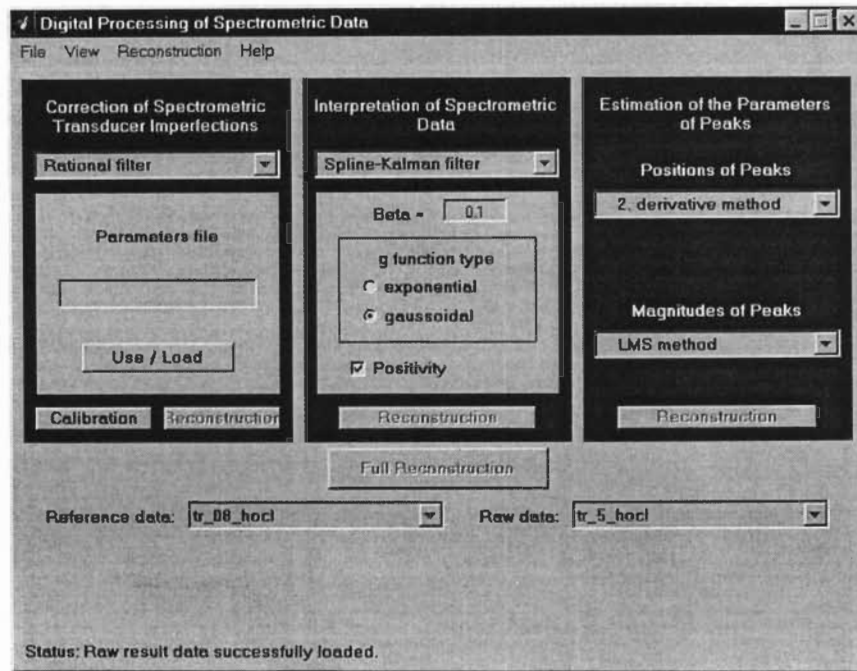


Figure 5-15. Interface graphique du programme de traitement des données spectrométriques, réalisée à l'aide du logiciel *MATLAB*.

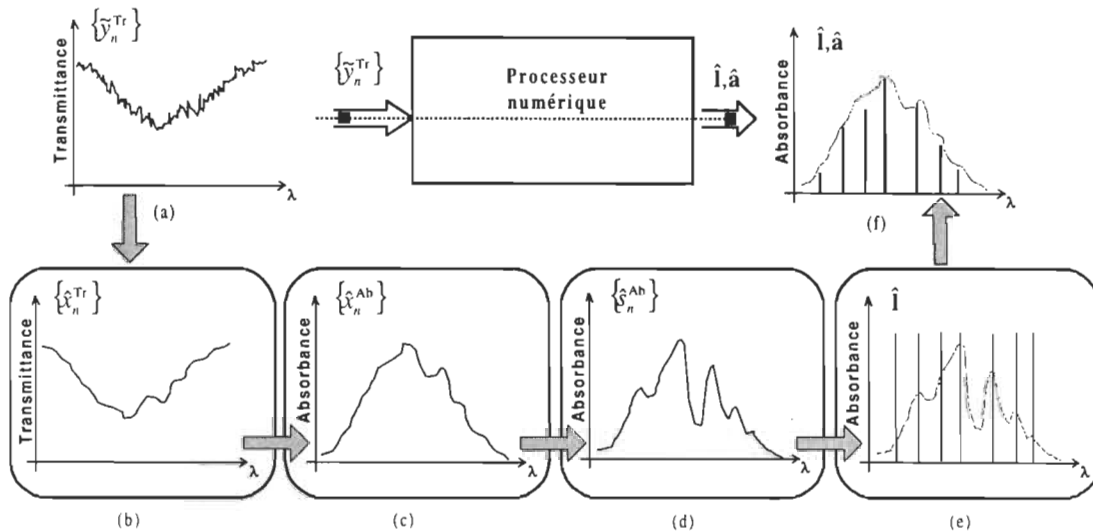


Figure 5-16. Étapes de traitement des données spectrométriques par le programme TDS : (a) résultat brut de mesure à la sortie du transducteur spectrométrique, (b) résultat de correction des imperfections du transducteur, (c) résultat de conversion transmittance-absorbance, (d) résultat de correction partielle de l'effet de bande naturelle de pics, (e) résultat d'estimation des positions des pics, (f) résultat d'estimation des magnitudes des pics.

5.2.1. Estimation du spectre idéalisé

La résolution des analyses spectrométriques est limitée par deux facteurs indépendants :

- les imperfections instrumentales du spectromètre qui peuvent être, en général, caractérisées par la bande spectrale¹ (l'effet SBW);
- la bande naturelle de pics² de la substance absorbante qui est habituellement caractérisée par la largeur d'un pic normalisé d'absorption à la mi-hauteur (l'effet NBW).

Différents algorithmes de déconvolution généralisée sont disponibles dans le programme TDS pour la correction de l'effet SBW (cf. figure 5-17a) :

- méthode spectrale avec la régularisation de Tikhonov [MORAWSKI *et al.*'95], méthode itérative de Jansson [JANSSON'97], méthode itérative de Gold [JANSSON'97], filtre de Kalman [MASSICOTTE *et al.*'95], filtre rationnel [SZCZECINSKI *et al.*'98];

ainsi que pour la correction de l'effet de NBW (cf. figure 5-17b) :

- méthode spectrale avec la régularisation de Tikhonov, méthode itérative de Jansson, méthode itérative de Gold, filtre de Kalman, filtre de Kalman utilisant des fonctions spline [BEN SLIMA *et al.*'97], filtre rationnel adaptatif [WISNIEWSKI'99b].

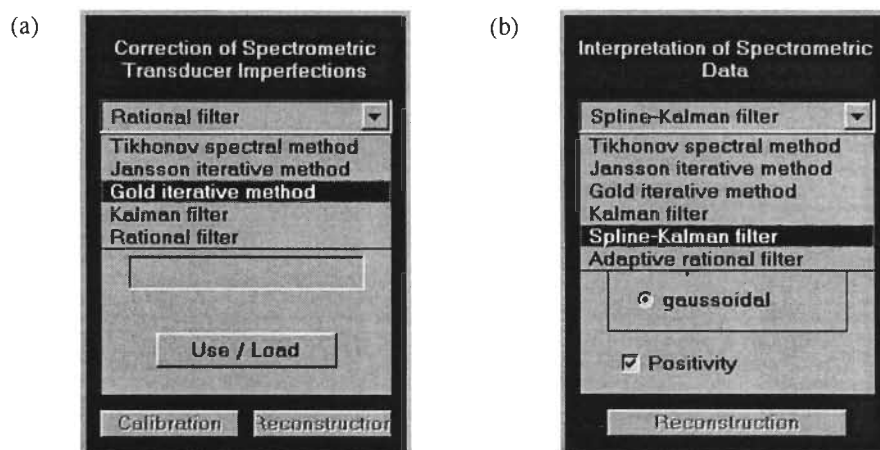


Figure 5-17. Méthodes de correction des imperfections instrumentales du transducteur spectrométrique (a) et d'interprétation d'un spectre d'absorption (b) accessibles dans le programme TDS.

¹ angl. *spectral bandwidth* (SBW)

² angl. *natural bandwidth* (NBW)

L'utilisation du premier groupe d'algorithmes est basée sur la supposition que les données spectrométriques peuvent être adéquatement modélisées par l'équation suivante :

$$\{\tilde{y}_n^{\text{Tr}}\} = \{g_{\text{SBW}}(\lambda) * x^{\text{Tr}}(\lambda)_{\lambda=\lambda_n}\} + \{\eta_n\} \quad (5-28)$$

où * représente l'opérateur de convolution, λ est la longueur d'onde, $\lambda_n = \lambda_{\min} + (n-1)(\lambda_{\max} - \lambda_{\min})/(N-1)$ pour $n = 1, \dots, N$; $g_{\text{SBW}}(\lambda)$ est la fonction de réponse optique qui modélise l'effet SBW; $x^{\text{Tr}}(\lambda)$ est la transmittance de l'échantillon analysé; $\{\tilde{y}_n^{\text{Tr}}\}$ est le résultat de mesure de cette transmittance; et $\{\eta_n\}$ est une réalisation de la série de variables aléatoires avec moyenne nulle et variance σ_n^2 qui modélise les erreurs perturbant les données spectrométriques.

Le résultat $\{\hat{x}_n^{\text{Tr}}\}$ de la correction des données $\{\tilde{y}_n^{\text{Tr}}\}$ par un algorithme de correction de l'effet SBW est converti en absorbance selon la définition :

$$\{\hat{x}_n^{\text{Ab}}\} = \mathcal{A}\{\hat{x}_n^{\text{Tr}}\} \equiv \{-\log_{10}(\hat{x}_n^{\text{Tr}})\} \quad (5-29)$$

et ensuite, l'effet NBW est réduit en utilisant une méthode choisie parmi celles du deuxième groupe, sous la supposition que :

$$\{\hat{x}_n^{\text{Ab}}\} = \{g_{\text{NBW}}(\lambda) * s^{\text{Ab}}(\lambda)_{\lambda=\lambda_n}\} \quad (5-30)$$

où $g_{\text{NBW}}(\lambda)$ est une fonction qui modélise l'effet de la bande naturelle de pics de l'échantillon analysé, et $s^{\text{Ab}}(\lambda)$ est un spectre idéalisé (hypothétique) qui aurait été observé en l'absence de cet effet. Ce spectre est supposé avoir la forme suivante :

$$s^{\text{Ab}}(\lambda) \equiv s^{\text{Ab}}(\lambda; \mathbf{l}, \mathbf{a}) = \sum_{k=1}^K a_k \delta(\lambda - l_k) \quad (5-31)$$

où K est le nombre de pics, $\mathbf{l} = [l_1 \dots l_K]^T$ est le vecteur de leurs positions, $\mathbf{a} = [a_1 \dots a_K]^T$ est le vecteur de leurs magnitudes et $\delta(\cdot)$ est la distribution delta de Dirac.

Les méthodes numériques de déconvolution constituent un domaine de recherche développé depuis 50 ans. Dans cette période plusieurs méthodes de déconvolution ont été proposées dans la littérature [JANSSON'97]. Malheureusement, aucune de ces méthodes n'est assez flexible et efficace pour traiter les spectres d'absorbance très différenciés dans les largeurs de

pics et le niveau de bruit. Cela constituait la motivation pour développer un filtre rationnel adaptatif qui est capable d'atteindre cet objectif. Par conséquent, les algorithmes suivants sont proposés comme étant les plus efficaces pour réduire les effets SBW et NBW sur le résultat des analyses spectrométriques :

- filtre rationnel pour corriger l'effet SBW;
- filtre rationnel adaptatif pour corriger l'effet NBW.

Le filtre rationnel (RF) a été proposé et étudié dans [SZCZECINSKI *et al.*'98]. Une famille de RF, c'est-à-dire le filtre d'ordre $j = 0, \dots, 1$, est définie de façon récursive par :

$$\text{RF}_j \left[\left\{ \tilde{y}_n \right\} \right] = \begin{cases} \left\{ \tilde{y}_n \right\} & \text{pour } j = 0 \\ \left\{ \tilde{y}_n \right\} \text{RF}_{j-1} \left[\left\{ \tilde{y}_n \right\} \right] & \text{pour } j > 0 \\ \left\{ h_{j,n} \right\} * \text{RF}_{j-1} \left[\left\{ \tilde{y}_n \right\} \right] & \text{pour } j > 0 \end{cases} \quad (5-32)$$

où $\left\{ h_{j,l} \right\}$ sont les paramètres du filtre satisfaisant les contraintes suivantes pour $j = 0, \dots, 1$:

$$h_{j,l} \geq 0 \quad \text{pour } l = -L, \dots, L \quad (5-33)$$

$$\sum_{l=-L}^L h_{j,l} = 1, \quad \sum_{l=-L}^L l h_{j,l} = 0 \quad (5-34)$$

L'application de ce filtre pour la correction de l'effet instrumental est décrite par l'équation suivante :

$$\left\{ \hat{x}_n^{\text{Tr}} \right\} \equiv \mathcal{R} \left[\left\{ \tilde{y}_n^{\text{Tr}} \right\}; \mathbf{p}_{\mathcal{R}}^{\text{RF}} \right] \quad (5-35)$$

où $\mathcal{R}[\bullet] = \text{RF}_j \left[\left\{ \tilde{y}_n \right\} \right]$ et $\mathbf{p}_{\mathcal{R}}^{\text{RF}}$ est le vecteur des paramètres du filtre :

$$\mathbf{p}_{\mathcal{R}}^{\text{RF}} = \left[h_{1,-L}^{\text{RF}} \dots h_{1,L}^{\text{RF}} \dots h_{j,-L}^{\text{RF}} \dots h_{j,L}^{\text{RF}} \right]^T \quad (5-36)$$

Ce vecteur est estimé pendant l'étalonnage du spectromètre selon la formule :

$$\hat{\mathbf{p}}_{\mathcal{R}}^{\text{RF}} = \arg_{\mathbf{p}} \inf \left\{ \left\| \mathcal{A} \circ \mathcal{R} \left[\left\{ y_n^{\text{Tr,cal}} \right\}; \mathbf{p} \right] - \mathcal{A} \left[\left\{ x_n^{\text{Tr,cal}} \right\} \right] \right\|_2^2 \mid \mathbf{p} \in \mathbf{P} \right\} \quad (5-37)$$

en utilisant des données de référence $\left\{ x_n^{\text{Tr,cal}} \right\}$ et $\left\{ y_n^{\text{Tr,cal}} \right\}$ ainsi que l'ensemble de contraintes \mathbf{P} définie par les équations (5-33) et (5-34).

Le filtre rationnel adaptatif (ARF) a été développé sur la base de l'expérience acquise pendant l'utilisation de RF. Il sera décrit en détails dans le chapitre 6.

5.2.2. Estimation des paramètres du spectre d'absorption

Chacun des pics d'absorption composant le spectre d'un échantillon peut être caractérisé par sa position dans le spectre, sa magnitude et sa largeur à la moitié de sa hauteur. L'estimation de ces paramètres des pics est une opération réalisée à partir d'un estimé $\{\hat{s}_n^{Ab}\}$ du spectre d'absorption idéalisé $s^{Ab}(\lambda)$. Celle-ci permet, par la suite, d'identifier les composés chimiques et d'estimer leur concentration dans un échantillon analysé.

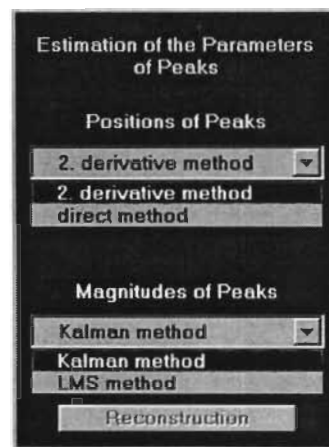


Figure 5-18. Méthodes d'estimation des paramètres des pics accessibles dans le programme TDS.

Deux méthodes sont disponibles pour l'estimation des positions des pics :

- méthode de seconde dérivée et méthode directe;

et deux méthodes pour l'estimation des magnitudes de pics (*cf.* figure 5-18) :

- filtre de Kalman et méthode récursive d'estimation dans le sens des moindres carrés.

L'estimé discret $\{\hat{s}_n^{Ab}\}$ du spectre idéalisé d'absorption $s^{Ab}(\lambda)$, obtenu par un algorithme de correction de l'effet NBW, est utilisé pour estimer les positions des pics et pour calculer les estimés initiaux de leur magnitude. Ces estimés sont, par la suite, corrigés par un algorithme qui ajuste le modèle d'absorption $\{x_n^{Ab}\}$:

$$\left\{ g_{NBW}(\lambda) * s^{Ab}(\lambda; \hat{\mathbf{l}}; \mathbf{a}) \Big|_{\lambda=\lambda_n} \right\} = \left\{ \sum_{k=1}^K a_k g_{NBW}(\lambda_n - \hat{l}_k) \right\} \quad (5-38)$$

à son estimé $\{\hat{x}_n^{Ab}\}$ en utilisant l'estimé du vecteur des positions des pics \hat{I} . Cet algorithme a la forme suivante :

$$\hat{\mathbf{a}}^{(n+1)} = \hat{\mathbf{a}}^{(n)} + \mu \mathbf{g}_n (\hat{x}_n^{Ab} - \mathbf{g}_n^T \hat{\mathbf{a}}^{(n)}) \quad \text{pour } n = 1, \dots, N \quad (5-39)$$

où $\mu \in [0, 1]$ est un coefficient de relaxation et

$$\mathbf{g}_n = [g_{NBW}(\lambda_n - \hat{l}_1) \dots g_{NBW}(\lambda_n - \hat{l}_K)]^T \quad (5-40)$$

Une autre méthode de correction des magnitudes des pics consiste en l'ajustement de l'estimé de la transmittance $\{\hat{y}_n^{Tr}(\hat{\mathbf{a}})\}$ défini par les formules suivantes :

$$\{\hat{y}_n^{Tr}(\mathbf{a})\} = \{g_{SBW,n}\} * \mathcal{A}^{-1} \{\hat{x}_n^{Ab}(\mathbf{a})\} \quad (5-41)$$

avec

$$\{\hat{x}_n^{Ab}(\mathbf{a})\} = \{g_{NBW,n}\} * \{\hat{s}_n(\mathbf{a})\} \quad (5-42)$$

aux données $\{\tilde{y}_n^{Tr}\}$ dans le sens des moindres carrés :

$$\hat{\mathbf{a}} = \arg_{\mathbf{a}} \inf \left\| \{\hat{y}_n^{Tr}(\mathbf{a})\} - \{\tilde{y}_n^{Tr}\} \right\|_2^2 \quad (5-43)$$

5.2.3. Exemple de traitement de données spectrométriques

Parmi les méthodes numériques disponibles dans le programme TDS, les algorithmes suivants sont choisis pour le traitement de données spectrométriques comme étant les plus efficaces [BEN SLIMA *et al.*'97a] :

- filtre rationnel – pour la correction de l'effet SBW;
- filtre rationnel adaptatif – pour la réduction de l'effet NBW;
- méthode de seconde dérivée – pour l'estimation des positions pics;
- méthode récursive d'estimation dans le sens des moindres carrés – pour l'estimation des magnitudes des pics.

Leurs hautes performances sont démontrées dans l'exemple de traitement des données $\{\tilde{y}_n^{Tr}\}$ correspondant à un composé chimique HoCl_3 (perchlorate d'holmium), acquises en utilisant le spectromètre *VARIAN CARY-3* fixé à la résolution spectrale de 5 nm (figure 5-19).

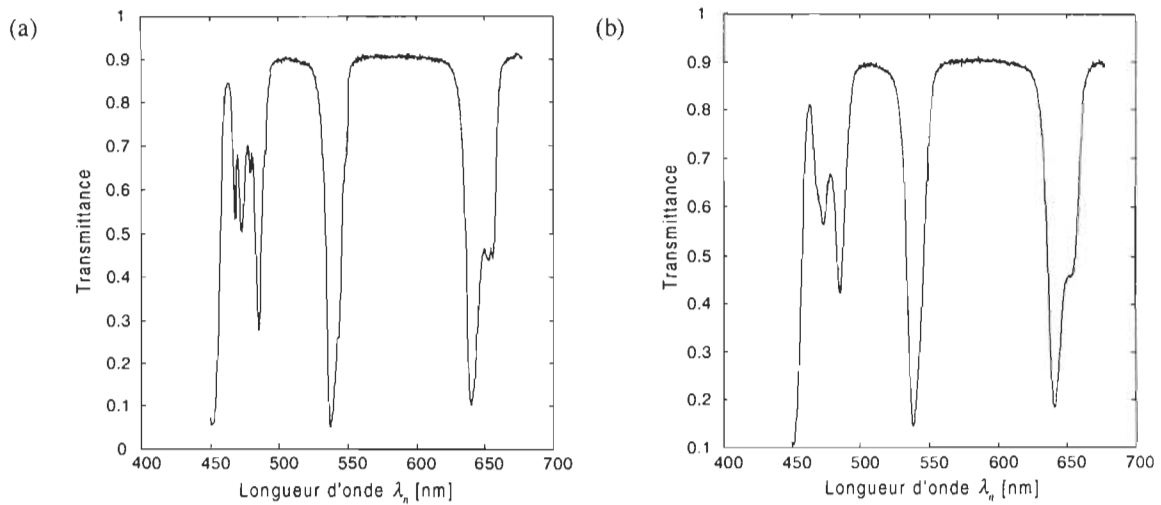


Figure 5-19. Transmittance du standard chimique HoCl_3 : (a) spectre de référence $\{x_n^{Tr}\}$ mesuré avec une résolution spectrale de 0.2 nm et (b) données $\{\tilde{y}_n^{Tr}\}$ mesurées avec une résolution spectrale de 5 nm.

Les résultats de chaque étape de traitement des données sont présentés dans la figure 5-20. Les estimés des positions et des magnitudes des pics du spectre d'absorption sont rassemblés dans le tableau 5-1. Toutes les méthodes utilisées pendant le traitement ont trouvé tous les pics d'absorption sans produire d'artefacts.

Tableau 5-1. Estimés des paramètres des pics du spectre d'absorbance de HoCl_3 .

Estimés de positions $\hat{\lambda}$ [nm]	Estimés de magnitudes \hat{a}
451.13	1.234
457.11	0.337
467.52	0.178
473.28	0.251
478.81	0.138
484.79	0.480
491.44	0.094
530.19	0.086
537.06	1.304
543.26	0.581
549.46	0.119
632.28	0.080
639.59	0.989
645.12	0.495
650.88	0.332
656.19	0.319

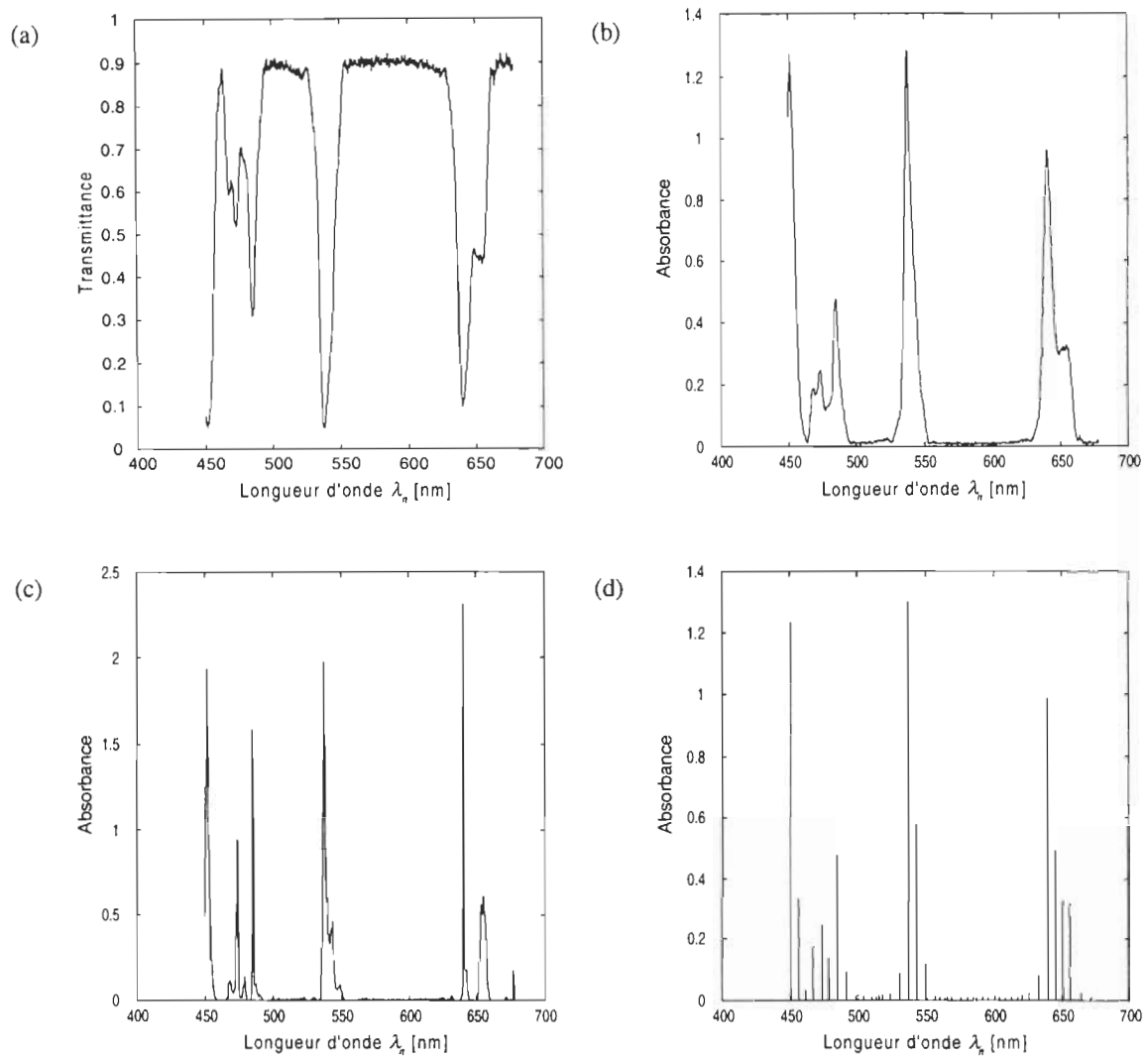


Figure 5-20. Résultats du traitement des données spectrométriques $\{\tilde{v}_n^{Tr}\}$ par : (a) le filtre rationnel - $\{\hat{x}_n^{Tr}\}$, (b) l'algorithme de conversion transmittance-absorbance - $\{\hat{x}_n^{Ab}\}$, (c) le filtre rationnel adaptatif - $\{\hat{s}_n^{Ab}\}$, (d) l'algorithme d'estimation des positions et magnitudes des pics - $\hat{\mathbf{i}}, \hat{\mathbf{a}}$.

Chapitre 6

Interprétation des données spectrométriques par un filtre rationnel adaptatif

Le filtre rationnel adaptatif¹ décrit dans ce chapitre constitue un outil de réduction de l'impact négatif d'une bande naturelle des pics d'absorption sur l'exactitude de l'estimation des positions des pics dans le spectre d'une substance analysée. Par l'ajustement de ses paramètres aux formes des pics pendant le traitement du spectre d'absorption, le filtre est capable d'interpréter correctement les données spectrométriques composées des pics qui diffèrent considérablement dans leurs hauteurs et leurs largeurs.

6.1. Principes du filtrage adaptatif

Le filtrage adaptatif peut être réalisé en utilisant plusieurs algorithmes de reconstitution non adaptatifs. Le choix d'un filtre rationnel dans ce but est justifié surtout par ses deux caractéristiques suivantes :

- la vitesse de calcul et l'exactitude de reconstitution qui sont supérieures à celles d'autres méthodes comme la méthode spectrale de Tikhonov, la méthode itérative de Jansson, le filtre de Kalman avec les fonctions spline, *etc.*;
- l'utilisation de la même partie algorithmique du processeur numérique que pour la correction de l'effet instrumental, dans le cas d'implantation d'algorithmes de traitement de données spectrométriques dans un processeur spécialisé.

L'adaptation du filtre rationnel à la forme d'un spectre représenté par les données à traiter, consiste dans l'ajustement des paramètres du filtre aux paramètres de chaque pic trouvé dans

¹ angl. *Adaptive Rational Filter* (ARF)

le spectre, à savoir : à la largeur à mi-hauteur $w = [w_1 \dots w_K]^T$ et aux distances entre les pics consécutifs $\Delta l = [\Delta l_2 \dots \Delta l_K]^T$, où $\Delta l_k = l_k - l_{k-1}$ pour $k = 2, \dots, K$. Plus précisément, les paramètres $\mathbf{p}_{\mathcal{F}}^{\text{ARF}}$ du ARF dépendent de w_k , Δl_k et Δl_{k+1} lorsque les données correspondant au k^{me} pic sont traitées.

La conception du ARF est basée sur l'hypothèse que les pics du spectre d'absorbance peuvent être approximés par la fonction Gauss $\left(\lambda - l_k; \left(\frac{w_k}{2} \right)^2 \right)$, où

$$\text{Gauss}(\lambda; \sigma^2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{\lambda^2}{2\sigma^2}\right) \quad (6-1)$$

6.2. Banque des paramètres du filtre rationnel adaptatif

Le filtre rationnel adaptatif est développé pour le traitement des données représentant des spectres d'absorption. C'est pourquoi la procédure d'estimation de ses paramètres est modifiée par rapport à la procédure basée sur le filtre rationnel proposé dans [SZCZECINSKI *et al.*'98] pour le traitement des données dans le domaine de transmittance (*cf.* section 5.2.1). Ce filtre est développé pour corriger l'effet de la bande naturelle des pics d'absorption d'une substance analysée :

$$\{\hat{x}_n^{\text{Ab}}\} = \mathcal{R}[\{\hat{x}_n^{\text{Ab}}\}, \mathbf{p}_{\mathcal{F}}^{\text{ARF}}(n)] \quad (6-2)$$

où

$$\mathbf{p}_{\mathcal{F}}^{\text{ARF}}(n) = [h_{1,-L}^{\text{ARF}}(n) \dots h_{1,L}^{\text{ARF}}(n) \dots h_{j,-L}^{\text{ARF}}(n) \dots h_{j,L}^{\text{ARF}}(n)]^T \quad (6-3)$$

sont les paramètres dont les valeurs s'adaptent aux propriétés du sous-ensemble de données actuellement traité. Une banque de paramètres est élaborée dans ce but. Elle contient 576 vecteurs $\mathbf{p}_{\mathcal{F}}^{\text{ARF}}$ déterminés selon la formule :

$$\hat{\mathbf{p}}_{\mathcal{F}}^{\text{ARF}} = \arg \inf_{\mathbf{p}} \left\{ \left\| \mathcal{R}[\{x_n^{\text{Ab,cal}}\}, \mathbf{p}] - \{x_n^{\text{Ab,cal}}\} \right\|_2^2 \mid \mathbf{p} \in \mathcal{P} \right\} \quad (6-4)$$

pour 576 paires de données représentant le spectre idéalisé $\{s_n^{\text{Ab,cal}}\}$ et le spectre $\{x_n^{\text{Ab,cal}}\}$ générées en utilisant les formules :

$$s_n^{\text{Ab,cal}} = \begin{cases} 1 & \text{pour } n - 250 = -v_k^{\text{left}} \frac{w_k}{\Delta\lambda}, 0, v_k^{\text{right}} \frac{w_k}{\Delta\lambda} \\ 0 & \text{autrement} \end{cases} \quad (6-5)$$

$$x_n^{\text{Ab,cal}} = \text{Gauss} \left(\lambda_n - 250\Delta\lambda + v_k^{\text{left}} w_k; \left(\frac{w_k}{2} \right)^2 \right) + \text{Gauss} \left(\lambda_n - 250\Delta\lambda; \left(\frac{w_k}{2} \right)^2 \right) + \text{Gauss} \left(\lambda_n - 250\Delta\lambda - v_k^{\text{right}} w_k; \left(\frac{w_k}{2} \right)^2 \right) \quad (6-6)$$

où $k=1, 2, 3$; v_k^{left} , v_k^{right} sont les distances entre le k^{me} pic et les pics voisins, normalisées à une largeur du k^{me} pic, et $\Delta\lambda$ est le pas d'échantillonnage sur l'axe des longueurs d'onde λ . L'opération décrite par l'équation (6-4) consiste dans la détermination des estimés des paramètres $\hat{\mathbf{p}}_{\mathcal{A}}^{\text{ARF}}$ qui assurent une qualité d'estimation du spectre idéalisé optimale dans le sens des moindres carrés.

Les 576 paires de données, $\{s_n^{\text{Ab,cal}}\}$ et $\{x_n^{\text{Ab,cal}}\}$ générées correspondent à toutes les combinaisons possibles de valeurs suivantes des paramètres $\langle w_\kappa, v_\kappa^{\text{left}}, v_\kappa^{\text{right}} \rangle$ des équations (6-5) et (6-6) :

$$w_\kappa \in \{0.2, 1, 2, \dots, 15\} \equiv \mathbf{W} \quad (6-7)$$

$$v_\kappa^{\text{left}}, v_\kappa^{\text{right}} \in \{1, 1.5, 2, 2.5, 3, 4\} \equiv \mathbf{V} \quad (6-8)$$

Plusieurs séries de données $\{x_n^{\text{Ab,cal}}\}$ pour $w_\kappa = 5$ sont présentées à la figure 6-1 à titre d'exemple.

Un estimé $\hat{\mathbf{p}}_{\mathcal{A}}^{\text{ARF}}$ est calculé par la suite, pour chaque triplet $\langle w_\kappa, v_\kappa^{\text{left}}, v_\kappa^{\text{right}} \rangle$ pour $\kappa = 1, \dots, 576$. L'exemple de vecteurs $\hat{\mathbf{p}}_{\mathcal{A}}^{\text{ARF}}$ déterminés pour toutes les valeurs de w_κ choisies (Eq. (6-7)), $v_\kappa^{\text{left}} = 4$ et $v_\kappa^{\text{right}} = 4$ est présenté à la figure 6-2.

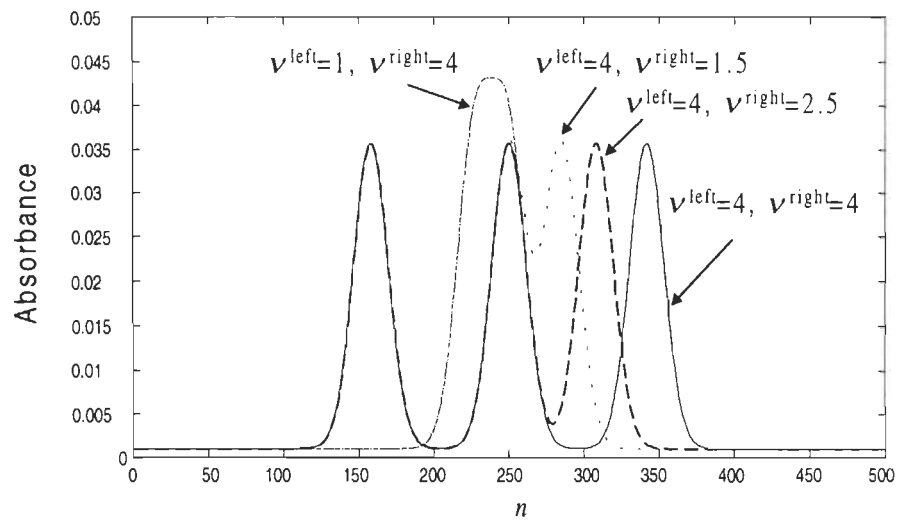


Figure 6-1. Données $\{x_n^{Ab,cal}\}$ utilisées pour l'estimation des paramètres du ARF correspondant à $w_k = 5$.

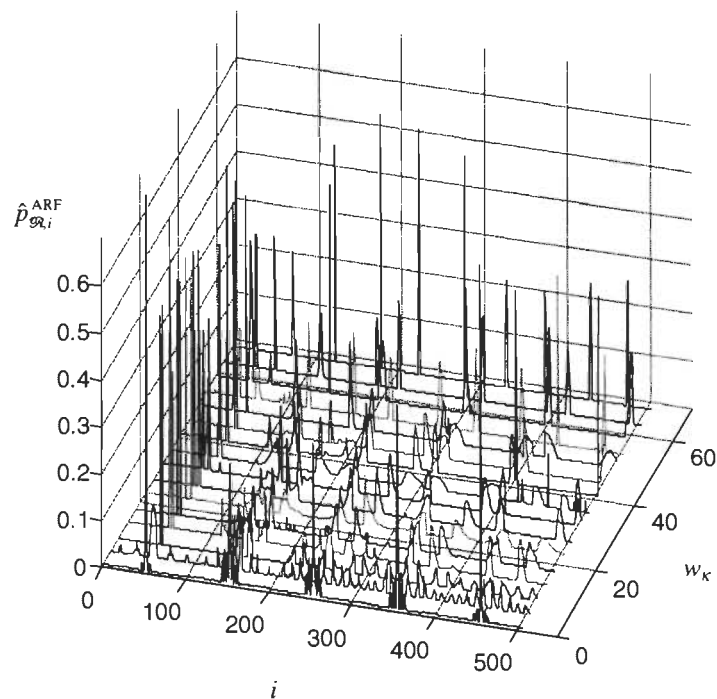


Figure 6-2. Estimés $\hat{p}_{\alpha,i}^{ARF}$ des paramètres $p_{\alpha,i}^{ARF}$ du ARF correspondant à $w_{kx} \in \mathbf{W}$, $v_k^{left} = 4$ et $v_k^{right} = 4$.

Les valeurs des paramètres qui correspondent aux valeurs intermédiaires de w , v^{left} et v^{right} sont obtenues en utilisant une approximation de la dépendance des paramètres $p_{\alpha,i}^{ARF}$ de w ,

v^{left} et v^{right} basée sur une superposition des fonctions B-spline polynomiales à une variable [DE BOOR'96]. Cette approximation est construite de la façon suivante :

- Premièrement, la relation $v^{\text{left}} \rightarrow \mathbf{p}_{\mathcal{R}}^{\text{ARF}}$ est approximée par une fonction B-spline polynomiales parabolique :

$$\hat{\mathbf{p}}_{\mathcal{R}}^{\text{ARF}} = \text{SplB2}(v^{\text{left}}, \beta_1) \quad (6-9)$$

pour chacune des 96 combinaisons de $w_{\kappa\kappa} \in \mathbf{W}$ et $v_{\kappa\kappa}^{\text{right}} \in \mathbf{V}$ ($\kappa\kappa = 1, \dots, 96$). Alors, un vecteur de paramètres de cette fonction β_1 est déterminé pour chaque paire $\langle w_{\kappa\kappa}, v_{\kappa\kappa}^{\text{right}} \rangle$.

- Deuxièmement, la dépendance des paramètres β_1 de v^{right} est approximée par une autre fonction B-spline parabolique pour chaque valeur de $w_{\kappa\kappa} \in \mathbf{W}$ ($\kappa\kappa = 1, \dots, 16$) :

$$\hat{\mathbf{p}}_{\mathcal{R}}^{\text{ARF}} = \text{SplB2}[v^{\text{left}}, \text{SplB2}(v^{\text{right}}, \beta_2)] \quad (6-10)$$

Alors, un vecteur de paramètres β_2 est déterminé pour chaque $w_{\kappa\kappa}$.

- La dépendance du vecteur β_2 de la largeur w de pic est approximée finalement par une fonction B-spline cubique :

$$\hat{\mathbf{p}}_{\mathcal{R}}^{\text{ARF}} = \text{SplB2}[v^{\text{left}}, \text{SplB2}[v^{\text{right}}, \text{SplB3}(w, \beta_3)]] = \text{SplB}(v^{\text{left}}, v^{\text{right}}, w) \quad (6-11)$$

Les résultats de l'approximation B-spline (Eq. (6-11)) a été confrontés avec les données réelles rassemblées dans la banque de paramètres, adéquatement aux triplets $\langle w_{\kappa}, v_{\kappa}^{\text{left}}, v_{\kappa}^{\text{right}} \rangle$, pour vérifier la qualité d'approximation. L'erreur normalisée de l'approximation de $\mathbf{p}_{\mathcal{R}}^{\text{ARF}}$ définie par la formule :

$$\partial_p [\hat{\mathbf{p}}_{\mathcal{R}}^{\text{ARF}}] = \frac{\|\hat{\mathbf{p}}_{\mathcal{R}}^{\text{ARF}} - \mathbf{p}_{\mathcal{R}}^{\text{ARF}}\|_p}{\|\mathbf{p}_{\mathcal{R}}^{\text{ARF}}\|_p} \quad \text{pour } p = 2, \infty \quad (6-12)$$

se situe au niveau d'une erreur numérique, c'est-à-dire $\partial_2 [\hat{\mathbf{p}}_{\mathcal{R}}^{\text{ARF}}] \leq 3.8 \cdot 10^{-16}$ et $\partial_{\infty} [\hat{\mathbf{p}}_{\mathcal{R}}^{\text{ARF}}] \leq 4.34 \cdot 10^{-16}$ pour $w \in \mathbf{W}$ et $v_k^{\text{left}}, v_k^{\text{right}} \in \mathbf{V}$. Les composantes de l'erreur absolue $\text{SplB}(v^{\text{left}}, v^{\text{right}}, w) - \mathbf{p}_{\mathcal{R}}^{\text{ARF}}$, pour $v^{\text{right}}=4$, $v^{\text{left}}=4$ et $w=5$, sont présentées à la figure 6-3.

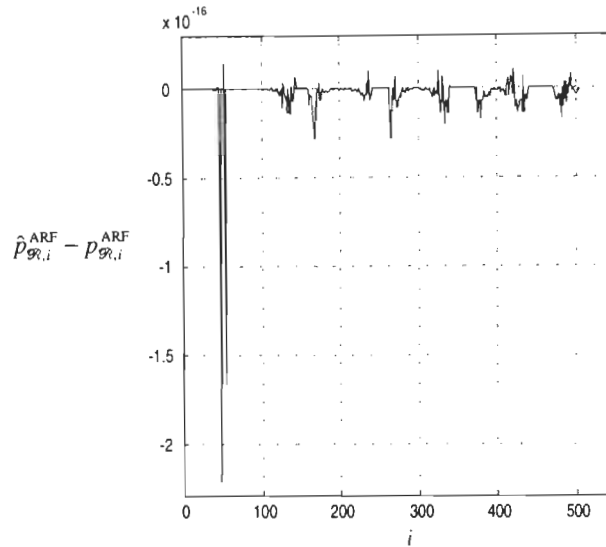


Figure 6-3. Erreur absolue de l'approximation de $p_{\mathcal{R}}^{ARF}$ pour $w=5$, $v^{left}=4$ et $v^{right}=4$.

6.3. Application du filtrage adaptatif

Le filtre rationnel adaptatif est un algorithme d'interprétation du spectre, composé des opérations suivantes :

- lissage adaptatif de l'estimé du spectre $\{\hat{x}_n^{Ab}\}$,
- pré-estimation des paramètres d'un pic (de sa position l et de sa largeur w),
- choix des paramètres du ARF pour chaque pic identifié dans le spectre,
- modification des paramètres du ARF entre les pics consécutifs,
- estimation adaptative du spectre idéalisé $s^{Ab}(\lambda)$.

La méthode de lissage et de différentiation numérique de Savitzky–Golay [SAVITZKY et GOLAY'64] est utilisée pour le lissage de l'estimé du spectre $\{\hat{x}_n^{Ab}\}$ et pour la pré-estimation des positions des pics dans le spectre d'absorption. Celle-ci a été choisie pour sa simplicité, son efficacité et sa rapidité de calcul. Le filtre de Savitzky–Golay est un filtre à réponse impulsionnelle finie. Dans le cas du lissage par une fonction linéaire, le filtre est défini par la formule suivante :

$$SG0_M : \quad \hat{y}_n^{(0)} = \frac{1}{M} \sum_{v=-\frac{M-1}{2}}^{\frac{M-1}{2}} y_{n+v} \quad (6-13)$$

où M est le nombre d'éléments consécutifs de la séquence $\{y_n\}$ utilisés pour le calcul d'un élément de la séquence $\{\hat{y}_n^{(0)}\}$. Le filtre de Savitzky–Golay pour l'estimation de la première dérivée basée sur l'approximation de 9 données par une fonction linéaire, prend la forme suivante :

$$SG1 : \quad \hat{y}_n^{(1)} = c_0^{(1)} y_n + \sum_{v=1}^4 c_v^{(1)} (y_{n+v} - y_{n-v}) \quad (6-14)$$

Le filtre de Savitzky–Golay pour l'estimation de la seconde dérivée basée sur l'approximation de 9 données par une fonction parabolique, est défini par la formule suivante :

$$SG2 : \quad \hat{y}_n^{(2)} = c_0^{(2)} y_n + \sum_{v=1}^4 c_v^{(2)} (y_{n+v} - y_{n-v}) \quad (6-15)$$

Les valeurs des coefficients $c_v^{(1)}$ et $c_v^{(2)}$ sont présentées dans le tableau 6-1.

Tableau 6-1. Coefficients des filtres de Savitzky–Golay pour la première et la seconde dérivée (SG1 et SG2).

v	0	1	2	3	4
$c_v^{(1)}$	0	0.0167	0.0333	0.0500	0.0667
$c_v^{(2)}$	-0.0433	-0.0368	-0.0173	0.0152	0.0606

Lissage adaptatif

Un estimé du spectre d'absorption $\{\hat{x}_n^{Ab}\}$ à l'entrée du ARF est entaché par des perturbations qui peuvent être modélisées par une série de variables aléatoires indépendantes dont la variance moyenne est σ_x^2 . La valeur de cette dernière influe très fortement le résultat $\{\hat{s}_n^{Ab}\}$ de l'estimation du spectre idéalisé $s^{Ab}(\lambda)$. Une réduction de cette valeur est donc désirable.

Une méthode de lissage adaptatif qui se base sur le filtre polynomial de Savitzky–Golay, est proposée :

$$\{\hat{x}_n^{Ab}\} = SG0_M(\{\hat{x}_n^{Ab}\}) \quad (6-16)$$

La valeur du paramètre M du filtre est ajustée à la valeur estimée de la variance moyenne :

$$\hat{\sigma}_x^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{n=1}^N (\Delta \hat{x}_n^{Ab})^2 \quad (6-17)$$

où $\{\Delta \hat{x}_n^{Ab}\} = \{\hat{x}_n^{Ab}\} - SG0_9(\{\hat{x}_n^{Ab}\})$. La règle d'adaptation s'applique aux données dont $\hat{\sigma}_x^2 > 5 \cdot 10^{-5}$ et est définie par la formule suivante :

$$M = \begin{cases} 3 & \text{pour } 5 \cdot 10^{-5} < \hat{\sigma}_x^2 < 10^{-4} \\ 5 & \text{pour } 10^{-4} \leq \hat{\sigma}_x^2 < 3 \cdot 10^{-4} \\ 7 & \text{pour } 3 \cdot 10^{-4} \leq \hat{\sigma}_x^2 < 6 \cdot 10^{-4} \\ 9 & \text{pour } 6 \cdot 10^{-4} \leq \hat{\sigma}_x^2 < 9 \cdot 10^{-4} \\ 11 & \text{pour } 9 \cdot 10^{-4} \leq \hat{\sigma}_x^2 < 1.1 \cdot 10^{-3} \end{cases} \quad (6-18)$$

Le résultat exemplaire du lissage adaptatif du spectre de didymium, mesuré par le spectromètre *SD1000* et traité par le filtre rationnel pour corriger l'effet SBW et par l'algorithme de la conversion transmittance-absorbance, est présenté à la figure 6-4.

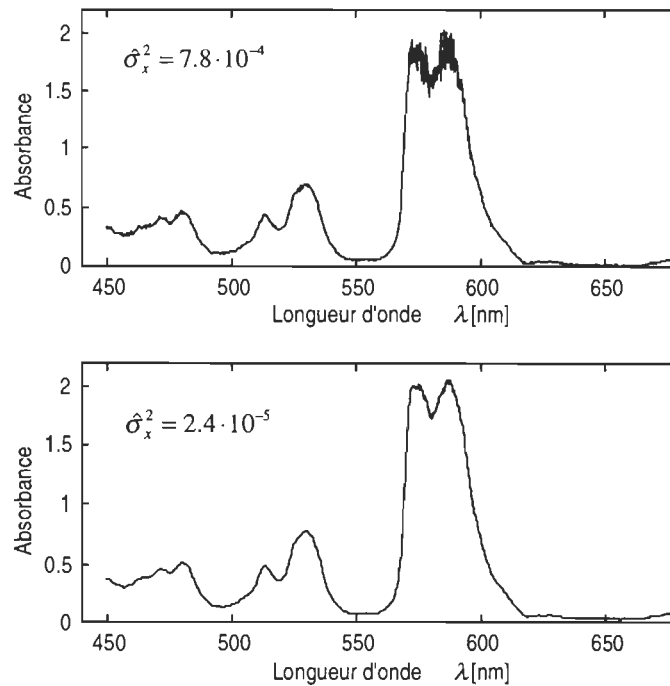


Figure 6-4. Exemple de résultat du lissage adaptatif de l'estimé $\{\hat{x}_n^{Ab}\}$ du spectre de didymium.

Pré-estimation des paramètres des pics

Les pré-estimés des positions des pics $\tilde{\mathbf{l}} = [\tilde{l}_1 \dots \tilde{l}_K]^T$ sont calculés en utilisant des estimés de la première dérivée $SG1(\{\hat{x}_n^{Ab}\})$ et de la seconde dérivée $SG2(\{\hat{x}_n^{Ab}\})$ du spectre $\{\hat{x}_n^{Ab}\}$. L'analyse de l'estimé de la seconde dérivée facilite la détection des pics chevauchés qui ne peuvent pas être distingués à partir de la première dérivée. Les pics dont les magnitudes sont inférieures à 5 % d'une valeur maximale d'absorbance du spectre analysé sont éliminés. Les positions de pics détectées dans le spectre de HoCl_3 sont présentées à la figure 6-5 à titre d'exemple.

La même technique est appliquée pour la pré-estimation des minima $\mathbf{l}^{\min} = [l_1^{\min} \dots l_{K-1}^{\min}]^T$ entre les pics du spectre. Le résultat de cette opération est dénoté par $\tilde{\mathbf{l}}^{\min} = [\tilde{l}_1^{\min} \dots \tilde{l}_{K-1}^{\min}]^T$.

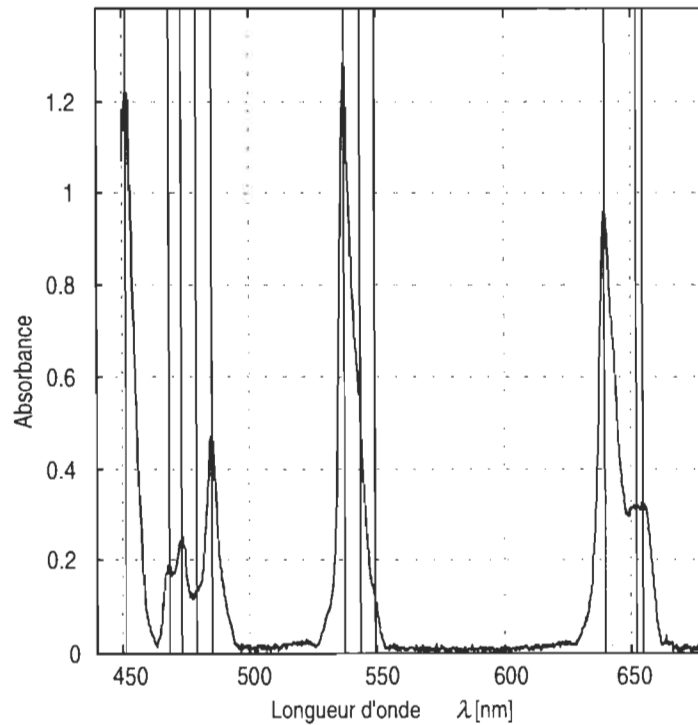


Figure 6-5. Pré-estimés des positions de pics détectés dans le spectre du HoCl_3 .

Un pré-estimé $\tilde{\mathbf{w}} = [\tilde{w}_1 \dots \tilde{w}_K]^T$ des largeurs de pics à leur mi-hauteur est calculé à partir des largeurs de pics à 75 %, 80 %, 85 %, 90 % ou 95 % de leur hauteur selon la formule :

$$\tilde{w} = \begin{cases} 1.2864 \cdot w_{75\%} & \\ 1.4636 \cdot w_{80\%} & \text{si } w_{75\%} \text{ non disponible} \\ 1.7195 \cdot w_{85\%} & \text{si } w_{80\%} \text{ non disponible} \\ 2.1360 \cdot w_{90\%} & \text{si } w_{85\%} \text{ non disponible} \\ 3.1198 \cdot w_{95\%} & \text{si } w_{90\%} \text{ non disponible} \end{cases} \quad (6-19)$$

Les valeurs des coefficients sont calculées en considérant que la forme du pic idéalisé d'absorption est gaussoidale. L'exactitude de l'estimation dépend fortement de la hauteur à laquelle la largeur de départ est déterminée.

Choix des paramètres du ARF

Les pré-estimés des paramètres de pics \tilde{l} et \tilde{w} servent à déterminer les paramètres du filtre ARF en utilisant la banque de paramètres décrite dans la section 6.2. Les paramètres $\mathbf{p}_{\mathcal{R}}^{\text{ARF}}(n_k)$ pour $k^{\text{ème}}$ pic sont calculés selon la formule suivante :

$$\mathbf{p}_{\mathcal{R}}^{\text{ARF}}(n_k) = \text{SpLB}(\mathbf{v}_k^{\text{left}}, \mathbf{v}_k^{\text{right}}, \tilde{w}_k) \quad (6-20)$$

où

$$n_k = \frac{\tilde{l}_k - \lambda_{\min}}{\Delta\lambda} + 1 \quad (6-21)$$

$$\mathbf{v}_k^{\text{left}} = \begin{cases} 4 & \text{pour } k = 1 \\ \frac{\tilde{l}_k - \tilde{l}_{k-1}}{\tilde{w}_k} & \text{pour } k > 1 \end{cases} \quad (6-22a)$$

$$\mathbf{v}_k^{\text{right}} = \begin{cases} \frac{\tilde{l}_{k+1} - \tilde{l}_k}{\tilde{w}_k} & \text{pour } k < K \\ 4 & \text{pour } k = K \end{cases} \quad (6-22b)$$

où K est le nombre de pics détectés dans la séquence de données $\{\hat{x}_n^{\text{Ab}}\}$.

Modification des paramètres du ARF entre des pics consécutifs

L'approche utilisée pour le filtrage adaptatif proposé exige la détermination des paramètres $\mathbf{p}_{\mathcal{R}}^{\text{ARF}}$ pour chaque point n du spectre traité. Ce but est atteint par la modification des valeurs de $\mathbf{p}_{\mathcal{R}}^{\text{ARF}}(n_k)$ pour les valeurs de n entre les pics détectés en utilisant une approximation de la dépendance des paramètres $\mathbf{p}_{\mathcal{R}}^{\text{ARF}}$ du filtre ARF de la longueur d'onde λ_n :

$$\hat{\mathbf{p}}_{\mathcal{R}}^{\text{ARF}}(n) = \text{SplB2}(n) \quad (6-23)$$

où $\text{SplB2}(\bullet)$ est une fonction B-spline parabolique à une variable.

Les erreurs normalisées de cette approximation pour n correspondant à \tilde{l}_6 pendant l'estimation du spectre idéalisé de HoCl_3 sont pratiquement négligeables : $\partial_2[\hat{\mathbf{p}}_{\mathcal{R}}^{\text{ARF}}(n_6)] = 2.4 \cdot 10^{-16}$, $\partial_\infty[\hat{\mathbf{p}}_{\mathcal{R}}^{\text{ARF}}(n_6)] = 2.2 \cdot 10^{-16}$. L'erreur absolue d'approximation $\text{SplB2}(n_6) - \mathbf{p}_{\mathcal{R}}^{\text{ARF}}(n_6)$ est présentée à la figure 6-6.

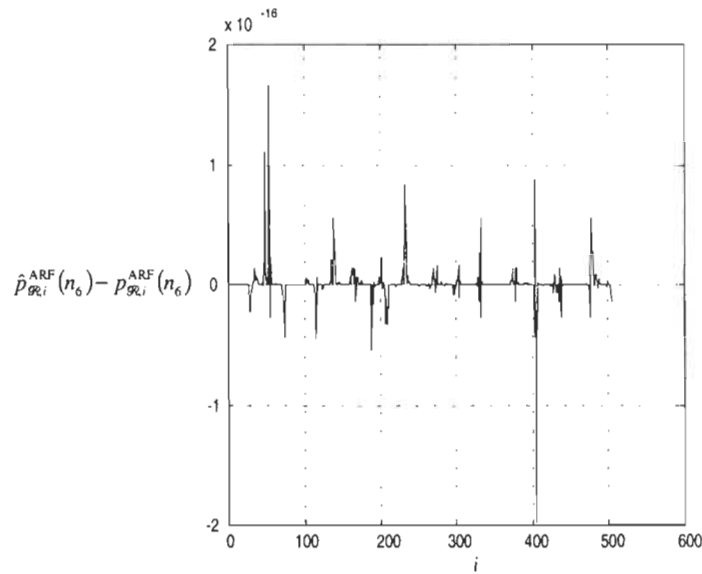


Figure 6-6. Erreur absolue de l'approximation de $\mathbf{p}_{\mathcal{R}}^{\text{ARF}}(n_6)$ pour n_6 correspondant à \tilde{l}_6 pendant la reconstitution du spectre de HoCl_3 .

Estimation adaptative du spectre idéalisé

L'estimation adaptative du spectre idéalisé $s^{\text{Ab}}(\lambda)$ est effectuée pour chaque λ_n en traitant la sous-séquence de données $\{\tilde{x}_n^{\text{Ab}}\}$ dont les limites n^{left} et n^{right} évoluent continuellement selon les formules :

$$n^{\text{left}} = \begin{cases} 1 & \text{pour } n < n_1 \\ \left[n_{k-1}^{\text{min}} + (n - n_k) \frac{n_k^{\text{min}} - n_{k-1}^{\text{min}}}{n_{k+1} - n_k} \right] & \text{pour } n_k \leq n < n_{k+1} \\ n_{k-1}^{\text{min}} & \text{pour } n \geq n_k \end{cases} \quad (6-24)$$

$$n^{\text{right}} = \begin{cases} n_1^{\text{min}} & \text{pour } n < n_1 \\ \left[n_k^{\text{min}} + (n - n_k) \frac{n_{k+1}^{\text{min}} - n_k^{\text{min}}}{n_{k+1} - n_k} \right] & \text{pour } n_k \leq n < n_{k+1} \\ N & \text{pour } n \geq n_K \end{cases} \quad (6-25)$$

où

$$n_k^{\text{min}} = \frac{\tilde{l}_k^{\text{min}} - \lambda_{\text{min}}}{\Delta\lambda} + 1 \quad \text{pour } k = 1, \dots, K \quad (6-26)$$

et $[\bullet]$ est l'opérateur d'arrondissement à la plus proche valeur entière. Un exemple de changement des n^{left} et n^{right} est illustré par la figure 6-7.

Une telle adaptation garantit la minimisation d'influence de la présence des pics voisins sur le résultat d'estimation \hat{s}_n^{Ab} calculé pour n correspondant à \tilde{l}_k . Le choix de valeurs différentes des limites n^{left} et n^{right} cause une diminution de la qualité d'estimation du spectre idéalisé par l'introduction d'une fraction des pics voisins (expansion de la région $\langle n^{\text{left}}, n^{\text{right}} \rangle$) ou par une perte d'information sur le pic actuellement traité (rétrécissement de la région $\langle n^{\text{left}}, n^{\text{right}} \rangle$).

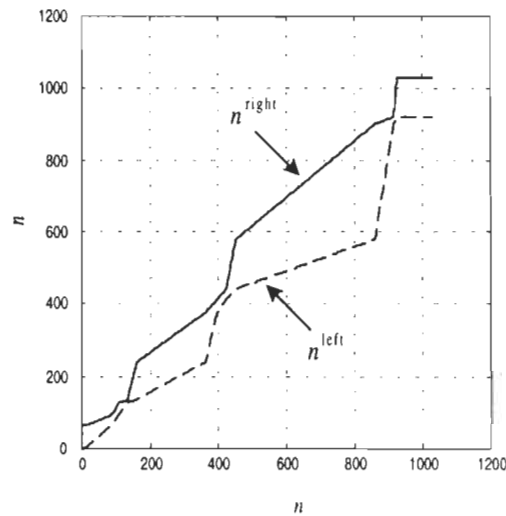


Figure 6-7. Changement de n^{left} et n^{right} en fonction de n durant la reconstitution du spectre de HoCl_3 .

Un estimé du spectre idéalisé $\{\hat{s}_n^{\text{Ab}}\}$ est calculé, élément par élément, en utilisant les formules suivantes :

$$\{\tilde{s}_v^{Ab}\} = \mathcal{R}_v \left[\{\hat{x}_v^{Ab}\} \Big|_{n^{left}}^{n^{right}} ; \hat{\mathbf{p}}_{\mathcal{R}}^{ARF}(n) \right] \quad (6-27)$$

$$\hat{s}_n^{Ab} = \tilde{s}_n^{Ab} \quad (6-28)$$

6.4. Exemples de filtrage adaptatif

Le filtre rationnel adaptatif a été utilisé pour le traitement des données spectrométriques synthétiques et réelles afin de démontrer ses performances.

Les données synthétiques exactes $\{x_n^{Ab}\}$, représentatives d'un spectre d'absorption composé de pics gaussiens, sont présentées à la figure 6-8. Les valeurs de $w/\Delta\lambda$ qui caractérisent les largeurs de pics dans la figure 6-8a sont 23, 9 et 41; les valeurs de $w/\Delta\lambda$ pour les pics dans la figure 6-8b sont 23, 45, 32, 27, 18 et 54. Les données perturbées $\{\hat{x}_n^{Ab}\}$ ont été synthétisées selon la formule suivante :

$$\{\hat{x}_n^{Ab}\} = \{x_n^{Ab}\} + \{\varepsilon_n\} \quad (6-29)$$

où la séquence $\{\varepsilon_n\}$ a été produite par un générateur de nombre pseudo-aléatoires qui suivent une distribution normale de moyenne nulle et de variance 10^{-8} .

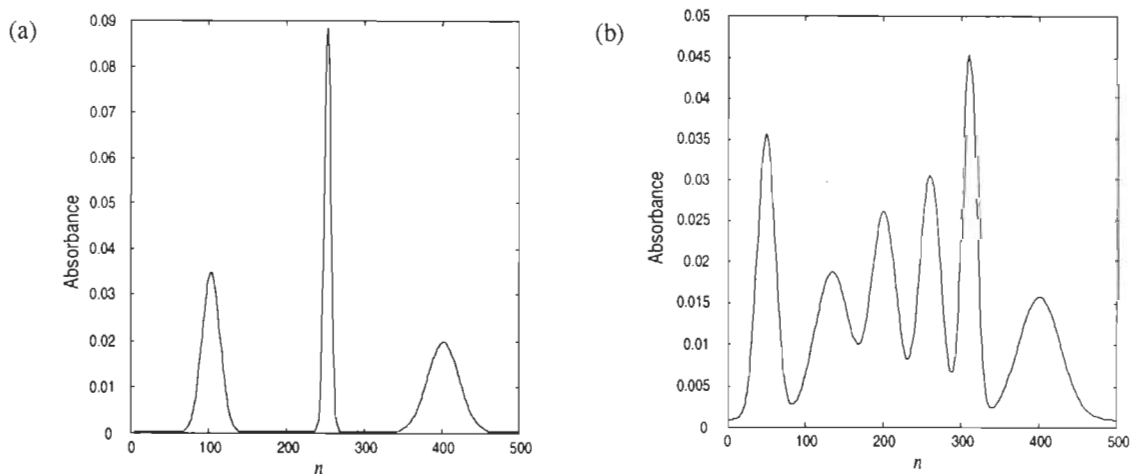


Figure 6-8. Données synthétiques exactes $\{x_n^{Ab}\}$.

Les données réelles $\{\hat{x}_n^{Ab}\}$ qui représentent le spectre d'absorption d'un standard chimique didymium, sont présentées à la figure 6-9. Celles-ci ont été obtenues par le traitement des données $\{\tilde{y}_n^{Tr}\}$ acquises par le spectromètre *VARIAN CARY-3* réglé à la résolution optique de 5 nm. Le traitement $\{\tilde{y}_n^{Tr}\} \rightarrow \{\hat{x}_n^{Ab}\}$ a été effectué par le filtre rationnel et l'algorithme de conversion transmittance-absorbance.

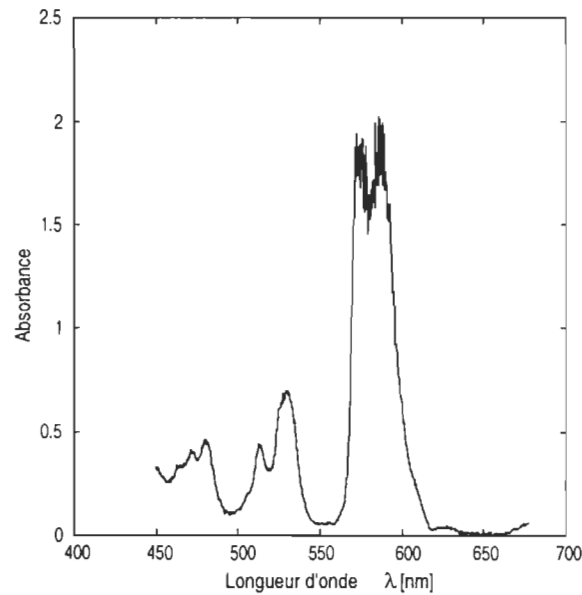


Figure 6-9. Estimé $\{\hat{x}_n^{Ab}\}$ du spectre de didymium résultant du traitement par le filtre rationnel et l'algorithme de conversion transmittance-absorbance.

Deux indicateurs, soit les erreurs moyennes quadratiques normalisées :

$$\partial_2^I = \frac{\|\hat{\mathbf{I}} - \mathbf{I}\|_2}{\|\mathbf{I}\|_2} \text{ et } \partial_2^a = \frac{\|\hat{\mathbf{a}} - \mathbf{a}\|_2}{\|\mathbf{a}\|_2} \quad (6-30)$$

et les erreurs maximales normalisées :

$$\partial_\infty^I = \frac{\|\hat{\mathbf{I}} - \mathbf{I}\|_\infty}{\|\mathbf{I}\|_\infty} \text{ et } \partial_\infty^a = \frac{\|\hat{\mathbf{a}} - \mathbf{a}\|_\infty}{\|\mathbf{a}\|_\infty} \quad (6-31)$$

étaient utilisés pour l'évaluation du ARF.

Les résultats du filtrage adaptatif des données synthétiques non perturbées sont présentés à la figure 6-10 (les résultats obtenus pour les données perturbées diffèrent seulement au niveau de $\sim 10^{-6}$ de valeur d'absorbance).

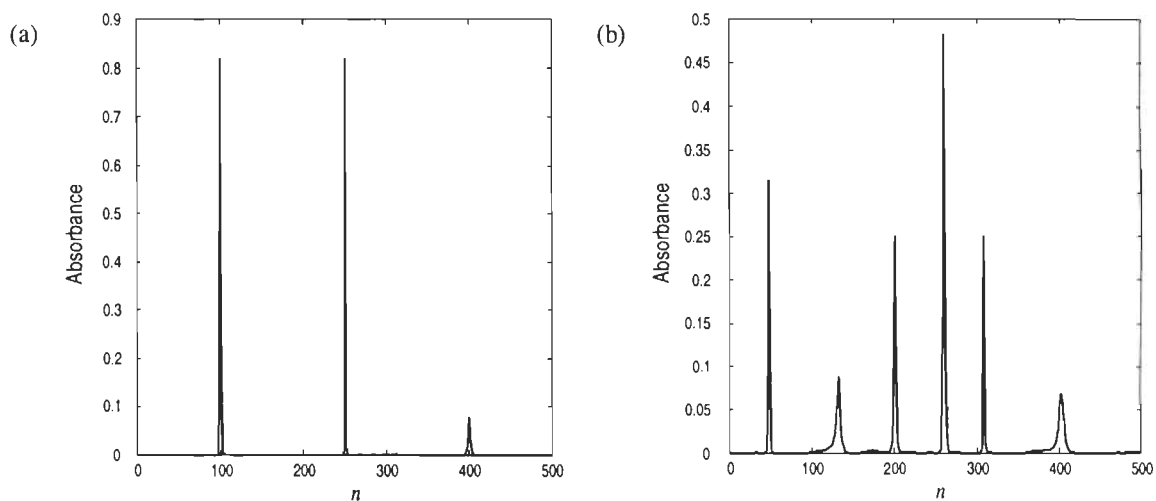


Figure 6-10. Estimés $\{\hat{s}_n^{Ab}\}$ du spectre idéalisé pour les données synthétiques obtenus par le filtrage adaptatif.

Les résultats du traitement des données réelles par le ARF sont illustré par la figure 6-11a.

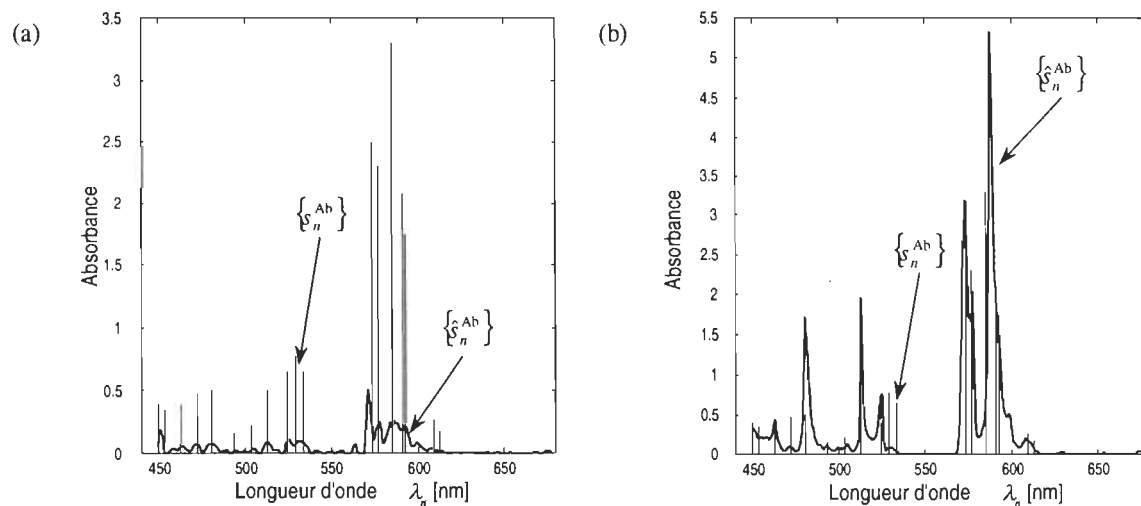


Figure 6-11. Estimés du spectre idéalisé de didymium obtenus par l'algorithme SPL_KAL (a) et par le filtrage adaptatif (b).

Les résultats obtenus par le ARF sont comparés dans le tableau 6-2 et à la figure 6-11 avec ceux obtenus par l'algorithme basé sur l'approximation par des fonctions spline et le filtrage de Kalman (la procédure SPL_KAL) comme proposé dans [BEN SLIMA *et al.*'97]. L'algorithme SPL_KAL était développé pour la correction de l'effet de la bande naturelle d'un pic d'absorption et était utilisé dans ce but avant le développement du ARF.

Tableau 6-2. Comparaison des résultats obtenus par le ARF et par l'algorithme SPL_KAL.

Données	Algorithme	Nombre de pics non détectés	Nombre d'artefacts	∂_2^l	∂_∞^l	∂_2^a	∂_∞^a
Données synthétiques (figure 6-8a)	ARF	0	0	0	0	0.553	0.923
	SPL_KAL	0	6	0	0	0.969	0.997
Données synthétiques (figure 6-8b)	ARF	0	0	0.006	0.005	0.771	0.931
	SPL_KAL	1	4	0.035	0.053	0.949	0.997
Données réelles (didymium)	ARF	1	1	0.014	0.031	0.455	0.494
	SPL_KAL	2	7	0.042	0.054	0.691	0.747

La complexité numérique du ARF est caractérisée dans le tableau 6-3 et à la figure 6-12 par le nombre d'opérations en virgule flottante (*flops* en MATLAB) et le temps de calcul nécessaires pour la correction des données représentatives d'un spectre d'absorption composé de K pics ($K=1, \dots, 10$).

Tableau 6-3. Complexité de calcul.

Nombre de pics	<i>flops</i>	temps [s] (PC Pentium II 400MHz, 128 MB RAM)
1	315 835 101	22.24
2	188 820 880	26.37
3	151 766 979	33.12
4	130 739 077	39.76
5	117 658 946	47.02
6	109 567 468	54.21
7	104 352 238	61.74
8	100 521 546	69.15
9	97 946 443	76.45
10	96 278 460	83.88

La qualité des résultats obtenus par le filtrage adaptatif est meilleure que celle du traitement par le filtre SPL_KAL. Le nombre d'artefacts ainsi que le nombre de pics non détectés sont significativement réduits et l'exactitude d'estimation des positions des pics est améliorée. Le

temps de calcul, par contre, est prolongé dans le cas du traitement par le ARF où il dépend, en plus, du nombre de pics dans le spectre traité.

Le nombre de pics d'absorption influe aussi sur la complexité de calcul. Plus élevé, il cause le rétrécissement des sous-séquences $\{\hat{x}_{n_{\text{left}}}, \dots, \hat{x}_{n_{\text{right}}}\}$ traitées et, en conséquence, la diminution du nombre d'opérations en virgule flottante.

La relation inverse entre le nombre d'opérations en virgule flottante et le temps de calcul en fonction de nombre de pics dans le spectre traité résulte de la gestion de données dans la mémoire de l'ordinateur. Le fichier contenant les coefficients du filtre ARF est appelé durant le choix des paramètres du filtre pour chaque pic pré-estimé. Par conséquent, le temps d'accès à ce fichier constitue le facteur crucial qui influence le temps total de calcul proportionnel au nombre de pics.

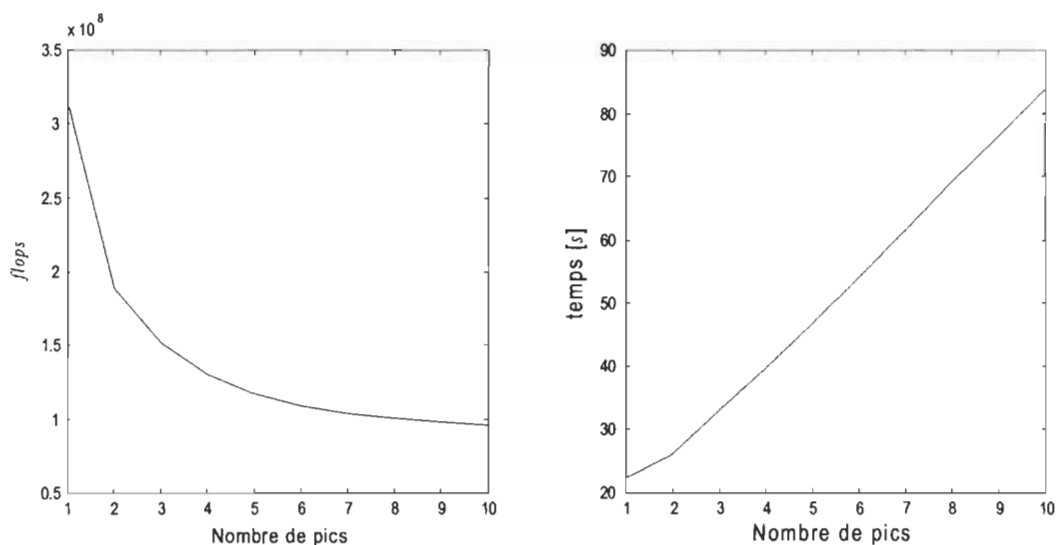


Figure 6-12. Complexité de calcul (temps de calcul déterminé pour un ordinateur PC Pentium II 400MHz, 128 MB RAM).

Chapitre 7

Étude du traitement des signaux dans le microspectromètre

La mesure spectrométrique consiste dans le traitement des signaux optiques et électriques dans deux blocs du microspectromètre : le transducteur spectrométrique et le processeur numérique. Les fonctions de conversion et de reconstitution réalisées par ces blocs ont une influence sur la qualité du résultat final de mesure. L'objectif de l'étude du traitement des signaux dans le microspectromètre présentée dans ce chapitre est de déterminer les relations entre, d'une part, les paramètres de conception du transducteur et, d'autre part, le choix des méthodes de traitement numérique et leurs paramètres pour l'implantation dans le processeur numérique spécialisé.

7.1. Analyse du traitement des signaux dans le transducteur spectrométrique

L'optimisation globale du traitement des signaux dans le microspectromètre exige l'analyse des performances du transducteur spectrométrique et du processeur numérique. Le modèle mathématique du transducteur décrit dans la section 5.1 est composé des modèles des blocs fonctionnels qui traitent les signaux optiques et électriques.

Diffraction de la lumière

La première étape du traitement est la diffraction de la lumière par une fente ou à la sortie d'un guide d'onde transmettant cette lumière. Le caractère de cette diffraction dépend de la forme de la fente ou du profil du guide d'onde, en général rectangulaire ou circulaire. Dans le

chapitre 5, le type rectangulaire a été modélisé vu que les guides d'onde plans d'un tel profil sont utilisés pour la transmission de la lumière en micro-optique [ZAPPE'95], [POLLOCK'95].

La distribution de l'intensité de la lumière monochromatique qui passe par la fente rectangulaire peut être modélisée par la formule (5-4). La largeur du pic principal de la fonction sinc^2 dans cette formule dépend inversement de la largeur de fente w_{st} , c'est-à-dire qu'un élargissement de la fente cause la diminution de l'angle de diffraction θ selon la relation suivante :

$$\sin(\theta) = \frac{\lambda}{w_{st}} \quad (7-1)$$

La largeur du pic principal est en plus proportionnelle à la distance de diffraction z_{st} entre la fente et le plan d'observation (figure 7-1). Le montage correct de la fente dans le microspectromètre, qui consiste en son positionnement à l'égard d'un réseau de diffraction, doit assurer une bonne illumination de la surface entière du réseau.

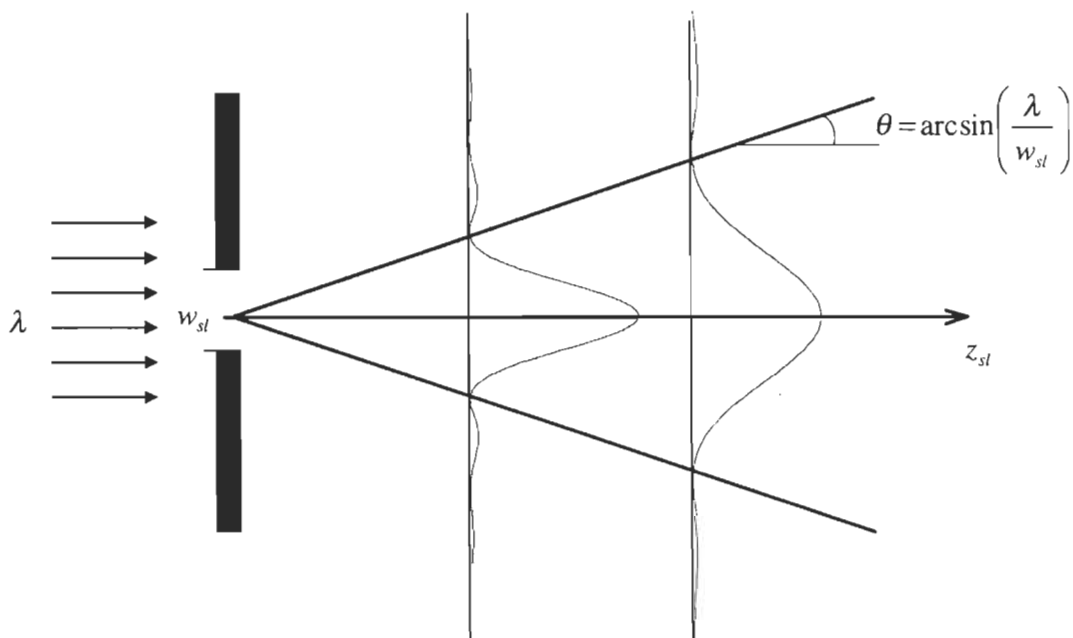


Figure 7-1. Diffraction de la lumière monochromatique sur la fente [SMITH et THOMSON'88].

Les modifications des paramètres de la fente entraînent un changement de la résolution spectrale dans les données à la sortie du transducteur spectrométrique (figure 7-2). En conséquence, le choix de ces paramètres influence gravement les performances du transducteur spectrométrique.

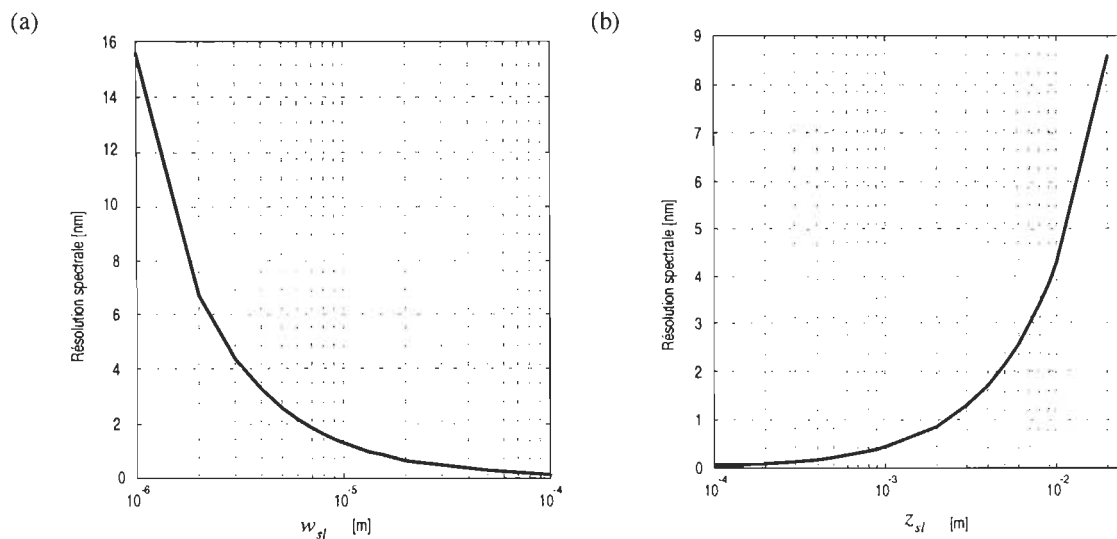


Figure 7-2. Dépendance de la résolution spectrale pour $\lambda=563.7\text{nm}$: (a) de la largeur de fente w_{sl} pour $z_{sl}=3\text{mm}$, (b) de la distance de diffraction z_{sl} pour $w_{sl}=10\mu\text{m}$.

L'application d'une fente ou d'un guide d'onde de type circulaire (*i.e.* d'une fibre optique) cause une distribution de l'intensité de la lumière monochromatique similaire à celle provoquée par une fente ou un guide d'onde de type rectangulaire. Les descriptions mathématiques de ce deux types diffèrent par l'utilisation d'une expression $\left(\frac{J_1(x)}{x}\right)^2$, où $J_1(x)$ est la fonction de Bessel d'ordre 1, au lieu de la fonction sinc^2 . La forme de la distribution de l'intensité de la lumière diffractée demeure la même mais les positions des zéros de cette distribution diffèrent.

Atténuation de la lumière

La transmission de la lumière entre les blocs fonctionnels du transducteur spectrométrique est effectuée par le guide d'onde qui est considéré comme un élément d'atténuation. Il peut être

caractérisé par son coefficient d'atténuation et sa longueur. Le premier paramètre dépend du type de matériau utilisé pour la fabrication du guide d'onde et décrit la réduction de l'intensité de lumière en dB/cm² en fonction de la longueur d'onde λ . Une haute atténuation cause un niveau de bruit élevé dans le spectre mesuré et dans les cas extrêmes peut rendre la mesure impossible.

Dispersion de la lumière

Le réseau de diffraction joue le rôle d'un polychromateur et est responsable de la séparation des rayons de la lumière monochromatique. Le modèle mathématique du réseau plan (5-10) contient deux expressions caractéristiques : la fonction de Dirichlet carrée et le *sinus cardinalis* carré. La première est appelée *la fonction de réseau*. Les paramètres qui influent sur la forme de cette fonction sont les suivants: la longueur du réseau de diffraction, le nombre de traits, l'ordre de diffraction et la longueur d'onde de la lumière monochromatique diffractée. Le graphique de la fonction de réseau constitue une série modulée des fonctions sinc^2 qui se répètent périodiquement. Chacune de ces fonctions représente la distribution de l'intensité de la lumière monochromatique diffractée sur une fente dont la largeur est égale à la longueur du réseau de diffraction (figure 7-3). Cela implique que le pic principal de la fonction de réseau est très étroit dans le cas d'un réseau de largeur supérieure à 1 cm. La période de cette fonction, c'est-à-dire la distance entre les pics principaux voisins, est proportionnelle au nombre de traits du réseau. Cette distance définit la séparation linéaire entre les ordres voisins de diffraction qui, en général, peuvent se chevaucher. La lumière résultant de la diffraction dans l'ordre pour lequel le réseau est conçu peut donc être perturbée par la lumière qui diffracte dans les ordres voisins.

La deuxième expression caractéristique du modèle mathématique du réseau de diffraction est le *sinus cardinalis* carré qui enveloppe la fonction de Dirichlet. Cette fonction, appelée *la fonction d'enveloppe* (cf. figure 7-3), décrit la distribution de l'intensité de la lumière monochromatique diffractée par une fente de largeur égale à la largeur d'une facette du réseau. La forme de cette fonction dépend des dimensions de la facette. Habituellement, les facettes sont très petites; *i.e.* dans le cas d'un réseau à 1200 facettes par millimètre, l'espace

entre les facettes w_{gr} (cf. figure 5-5) est de $0.833 \mu\text{m}$. Ainsi, le pic principal de la fonction d'enveloppe est très large et sa largeur dépend de la densité des facettes du réseau.

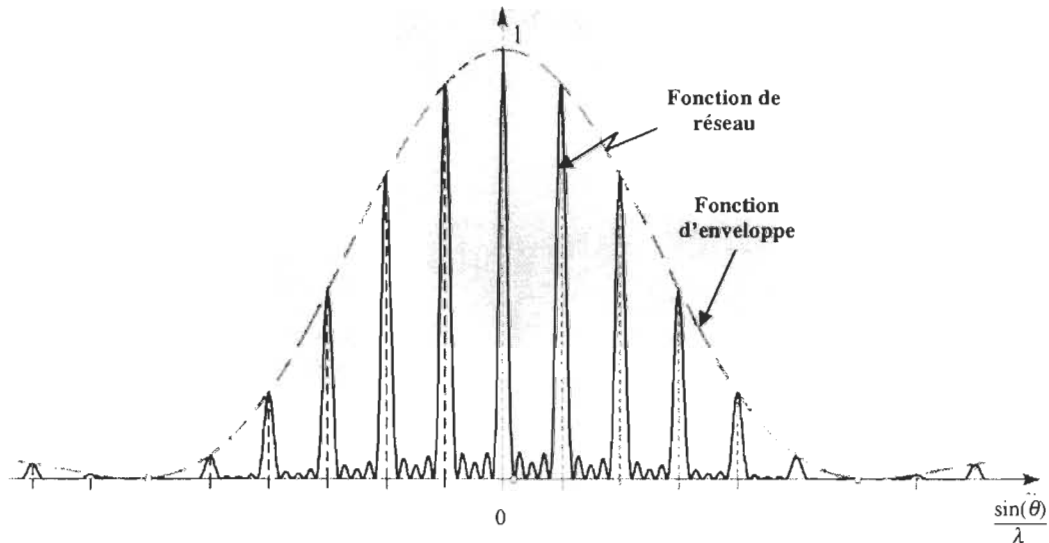


Figure 7-3. Résultat de la diffraction de la lumière monochromatique sur le réseau de diffraction [PÉREZ'96].

L'équation fondamentale du réseau échelette de diffraction est [RICHARDSON'96], [LIPSON *et al.*'95], [PÉREZ'96] :

$$m\lambda = w_{gr}(\sin\alpha + \sin\beta) \quad (7-2)$$

où m est l'ordre de diffraction, α est l'angle d'incidence et β est l'angle de réflexion de la lumière. Cette équation décrit la dispersion de la lumière sur le réseau. Dans le cas du réseau échelette, toute la lumière devrait être concentrée dans un seul ordre m . Les facettes du réseau échelette sont inclinées d'un angle β appelé angle de blaze¹. La valeur de cet angle dépend de la longueur d'onde de blaze λ_b pour laquelle le réseau est conçu. Dans la configuration de Littrow [RICHARDSON'96] illustrée à la figure 7-4, les angles α et β sont égaux et leur valeur est déterminée en utilisant l'équation (7-2) réduite à la formule suivante :

$$m\lambda_b = 2w_{gr} \sin\beta \quad (7-3)$$

Avec l'angle d'incidence α fixe, l'angle de réflexion dépend de la longueur d'onde λ (cf. équation (5-7)) provoquant ainsi la dispersion de la lumière polychromatique. La

¹ du mot anglais *blaze* qui signifie éclat

dispersion angulaire $\beta(\lambda_{\max}) - \beta(\lambda_{\min})$ et la distance de dispersion z_{gr} influencent donc directement la résolution spectrale de mesure. La dépendance de la résolution de la distance z_{gr} est illustré par la figure 7-5.

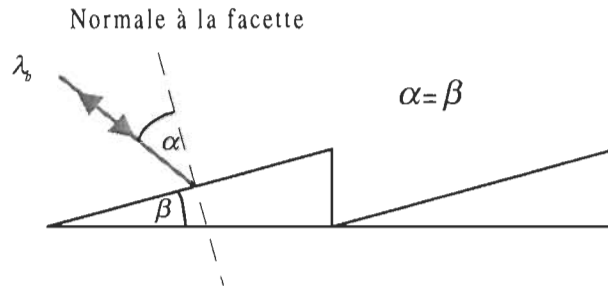


Figure 7-4. Coupe d'un réseau échelle dans la configuration de Littrow [RICHARDSON'96].

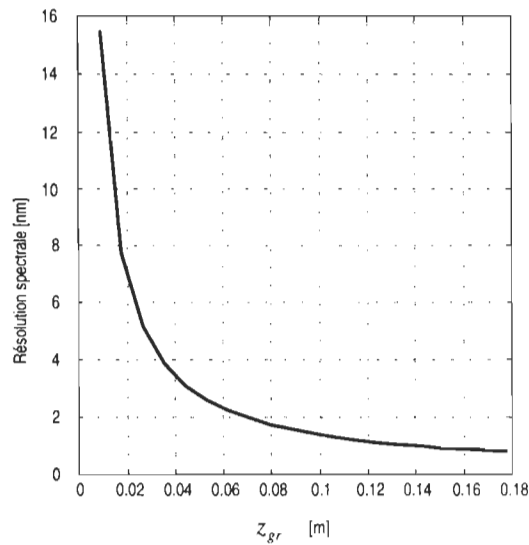


Figure 7-5. Dépendance de la résolution spectrale pour $\lambda=563.7\text{nm}$ de la distance de dispersion z_{gr} pour la dispersion angulaire $\beta(\lambda_{\max}) - \beta(\lambda_{\min})=16.15^\circ$.

L'analyse de l'influence des valeurs des paramètres du réseau sur la dispersion de la lumière permet de formuler des recommandations qualitatives préliminaires concernant la conception du réseau de diffraction :

- La largeur du réseau devrait être la plus grande possible pour que le pic principal de la fonction du réseau soit plus étroit et que, en conséquence, la diffraction de la lumière dispersée soit minimale.
- Le nombre de facettes par millimètre, autrement dit la densité du réseau, devrait être assez élevée pour assurer une séparation suffisante des ordres voisins de diffraction.
- L'ordre de diffraction devrait être le plus haut possible. Cette condition permet d'atteindre une plus large dispersion angulaire de la lumière réflétante.

La possibilité de satisfaire aux conditions énumérées ci-dessus est limitée par les dimensions maximales du réseau en phase de conception, par la résolution technologique d'aujourd'hui, ainsi que par les coûts de fabrication. La résolution technologique est définie comme la possibilité de fabriquer deux traits aussi petits que possible séparés par un espace minimal possible.

Conversion de la lumière en un signal électrique

Le modèle mathématique du photodétecteur est en général non linéaire par rapport à la longueur d'onde de la lumière incidente (*cf.* la fonction de sensibilité d'un photodétecteur à la figure 5-10) ainsi que par rapport à l'intensité de la lumière (*cf.* équation (5-15)). L'influence de la fonction de sensibilité du photodétecteur sur le résultat brut de mesure est réduite lorsque le spectre de transmittance est calculé (*cf.* section 5.1.3, équation (5-29)). Pour éviter le problème de non linéarité de la mesure de l'intensité de la lumière, la plage de travail du photodétecteur quasiment linéaire est habituellement choisie. Néanmoins, l'optimisation du traitement de signaux dans le transducteur spectrométrique intégré nécessite que la possibilité d'opérer en dehors de la plage linéaire soit prise en considération. Cela mène naturellement à l'application des méthodes non linéaires de traitement numérique pour la correction du problème de non linéarité du photodétecteur.

Un autre aspect associé au photodétecteur concerne la présence de bruit additif dans les données de sortie. Le niveau de bruit dépend de l'intensité de lumière mesurée, des conditions de travail (température, transparence d'une substance mesurée, *etc.*) et des paramètres du

photodétecteur, surtout du courant d'obscurité et de la sensibilité. Trop élevé, il peut rendre la détection de pics dans le spectre impossible.

Le paramètre qui influence aussi la qualité de mesure spectrométrique est la largeur du photodétecteur. Celui-ci, lié à la distance de dispersion et à la dispersion angulaire de la lumière, devrait être choisi pour que toute la lumière dispersée puisse être mesurée. La petite largeur du photodétecteur, proportionnelle à la distance de dispersion, diminue le nombre de diodes alors le nombre de point de mesure. Cela peut causer une perte significative d'information sur le mesurande.

Conversion analogique–numérique du signal électrique

Le dernier bloc fonctionnel du transducteur spectrométrique est le convertisseur analogique–numérique. Sa tâche est de quantifier le signal électrique fourni par le photodétecteur. La longueur du mot binaire à la sortie du convertisseur influe sur l'exactitude de la mesure du spectre. Par exemple, pour un convertisseur de 6 bits, la valeur minimale de la transmittance supérieure à zéro est $T_{\min}^{6\text{-bits}} = \frac{1}{64} = 2^{-6}$, et, en conséquence, la valeur maximale de l'absorbance qu'il est possible d'obtenir est $A_{\max}^{6\text{-bits}} = -\log_{10}(2^{-6}) \cong 1.806$, alors que pour un convertisseur de 12 bits, $A_{\max}^{12\text{-bits}} \cong 3.612$. Le choix d'un convertisseur analogique–numérique dont la résolution est très faible constitue alors une source d'erreur difficile à corriger en utilisant les méthodes de traitement numérique.

7.2. Analyse du traitement numérique de données spectrométriques

Les méthodes avancées de traitement numérique offrent des possibilités considérables de reconstitution et d'interprétation de données spectrométriques, c'est-à-dire l'estimation des positions et des magnitudes des pics d'absorption. Leur utilisation n'est pas seulement utile, mais parfois inévitable si la qualité des données de mesure n'est pas acceptable. Toutefois, le transducteur spectrométrique peut introduire une distorsion du signal tellement grande que sa correction et l'extraction d'une information demandée peuvent devenir impossibles. Le

traitement numérique ne peut pas s'ingérer dans la structure du transducteur, mais il est apte à s'adapter, dans certaines limites, à une forme de données traitées. Les facteurs les plus importants qui influencent la qualité du résultat final de mesure sont : la résolution spectrale de la partie optique du transducteur, le nombre de diodes du photodétecteur qui implique le nombre des points de mesure, le niveau de bruit et le nombre de bits du mot binaire du convertisseur analogique-numérique.

La correction de l'effet SBW résultant des imperfections instrumentales du transducteur spectrométrique est effectuée en utilisant le filtre rationnel développé pendant les études doctorales intitulées « Méthodes non linéaires de reconstitution de signaux pour des applications spectrométriques » par Leszek Szczecinski [SZCZECINSKI'97a]. L'analyse de l'efficacité de correction numérique de l'effet SBW par différents filtres rationnels est conduite dans [WISNIEWSKI *et al.*'99a] (Annexe D). L'objectif de cette analyse est de déterminer un ordre du filtre rationnel pour lequel la correction est optimale. Durant cette étude, les paramètres de chaque filtre rationnel RF_K , où $K=1, \dots, 10$ est l'ordre du filtre, sont estimés sur la base de données spectrométriques représentant le spectre de transmittance de la solution standard HoCl_3 , mesuré en utilisant le spectromètre *VARIAN CARY-3* ajusté à la résolution spectrale de 0.2 nm - $\{x_n^{\text{Tr}}\}$ et simulé avec la résolution spectrale de 5 nm en utilisant le modèle mathématique du transducteur spectrométrique - $\{\tilde{y}_n^{\text{Tr}}\}$. Les performances des filtres rationnels sont évaluées d'après la correction des données représentant les spectres des échantillons standards Ho_2O_3 et didymium. Deux indicateurs de qualité de correction sont calculés : l'erreur quadratique moyenne normalisée ∂_2 et l'erreur maximale normalisée ∂_∞ selon les formules suivantes :

$$\partial_2 = \frac{\|\{\hat{x}_n^{\text{Tr}}\} - \{x_n^{\text{Tr}}\}\|_2}{\|\{x_n^{\text{Tr}}\}\|_2}, \quad \partial_\infty = \frac{\|\{\hat{x}_n^{\text{Tr}}\} - \{x_n^{\text{Tr}}\}\|_\infty}{\|\{x_n^{\text{Tr}}\}\|_\infty} \quad (7-4)$$

où $\{\hat{x}_n^{\text{Tr}}\}$ est le spectre corrigé. Les résultats de correction obtenus en appliquant les filtres rationnels d'ordre 3, 4, 5, 8 et 10 sont comparés dans le tableau 7-1.

Le filtre rationnel de cinquième ordre s'avère le plus efficace et est choisi pour la correction de l'effet SBW du transducteur spectrométrique.

Tableau 7-1. Comparaison des résultats de correction de l'effet SBW des données représentant Ho_2O_3 et didymium, obtenus par les filtres rationnels RF_K (K – ordre du filtre).

Solution standard	Méthode de correction	Données non perturbées		Données perturbées	
		∂_2	∂_∞	∂_2	∂_∞
Ho_2O_3	RF_3	0.008	0.041	0.012	0.065
	RF_4	0.007	0.039	0.011	0.052
	RF_5	0.007	0.039	0.011	0.058
	RF_8	0.010	0.056	0.012	0.084
	RF_{10}	0.011	0.057	0.013	0.063
Didymium	RF_3	0.020	0.073	0.024	0.079
	RF_4	0.015	0.036	0.019	0.048
	RF_5	0.012	0.022	0.016	0.033
	RF_8	0.014	0.027	0.017	0.034
	RF_{10}	0.013	0.027	0.018	0.054

Le résultat final du traitement numérique est représenté par les paramètres du spectre d'absorption, à savoir les positions et magnitudes des pics. Les quatre méthodes numériques appliquées pour l'interprétation de l'estimé $\{\hat{x}_n^{\text{Ab}}\}$ du spectre d'absorption résultant de la correction de l'effet SBW effectuée par le filtre rationnel de cinquième ordre et de la conversion transmittance-absorbance sont comparées :

- méthode spectrale avec la régularisation de Tikhonov (TIKH),
- méthode itérative de Jansson (JANSSON),
- filtre de Kalman utilisant des fonctions spline (SPL_KAL),
- filtre rationnel adaptatif (ARF), décrit en détail dans le chapitre 6.

Dans ce but, les données spectrométriques ont été synthétisées en utilisant le modèle mathématique du transducteur spectrométrique décrit dans la section 5.1 et le spectre de la solution standard de perchlorate d'holmium HoCl_3 . L'évaluation des performances des méthodes numériques choisies est basée sur les indicateurs suivants, calculés pour les paramètres des pics déterminés à partir de l'estimé $\{\hat{x}_n^{\text{Ab}}\}$ du spectre idéalisé :

- les erreurs quadratiques moyennes normalisées ∂_2' , ∂_2^a (Eq. (6-30)) de l'estimation des positions et des magnitudes des pics qui correspondent aux pics dans le spectre de référence,

- les erreurs maximales normalisées ∂'_{∞} , ∂''_{∞} (Eq. (6-31)) de l'estimation des positions et des magnitudes des pics qui correspondent aux pics dans le spectre de référence,
- le nombre de pics détectés dont l'absorbance est supérieure à 0.01,
- le nombre de pics non détectés en comparaison avec les 17 pics du spectre de référence.

Les paramètres des pics sont estimés en utilisant la méthode de seconde dérivée (estimation des positions des pics) et la méthode récursive d'estimation dans le sens des moindres carrés (estimation des magnitudes des pics). Les 17 pics de référence sont déterminés directement d'après le spectre d'absorption de référence mesuré en utilisant le spectromètre *VARIAN CARY-3* ajusté à la résolution de 0.2 nm.

Le problème du choix d'un seuil d'absorbance « A » est un problème indépendant d'une méthode de traitement numérique appliquée. Dans la plupart de cas, ce problème est solutionné en se basant sur une analyse empirique. Une valeur optimale du seuil A dépend du niveau de perturbations qui sont présentes dans les données traitées. Une optimisation utile en pratique est possible seulement dans le cas d'une classe limitée de tâches numériques, i.e. classe de types de spectres mesurés, classe d'applications spécifiques, etc. Le seuil d'absorbance a été ajusté afin d'éliminer les pics détectés résultant de perturbations dans les données spectrométriques. La valeur $A=0.01$ du seuil correspond à la forme du spectre traité de perchlorate d'holmium et au niveau de perturbation (la variance moyenne $\sigma_x^2 = 7.46 \cdot 10^{-5}$).

Résolution spectrale

La résolution spectrale du transducteur spectrométrique exerce une influence essentielle sur la qualité globale de mesure spectrométrique, soit le nombre de pics détectables. Cette influence est analysée en comparant les résultats de traitement des données spectrométriques correspondant à la résolution spectrale de 4.6 nm, 6.7 nm et 15.6 nm. Les estimés $\{\hat{x}_n^{Ab}\}$ du spectre d'absorption $\{x_n^{Ab}\}$ pour chacun de ces cas sont présentés dans la figure 7-6. Les résultats de calcul obtenus en utilisant les méthodes TIKH, JANSSON, SPL_KAL et ARF sont présentés dans les figures 7-7, 7-8, 7-9 et 7-10 et sont comparés dans le tableau 7-2.

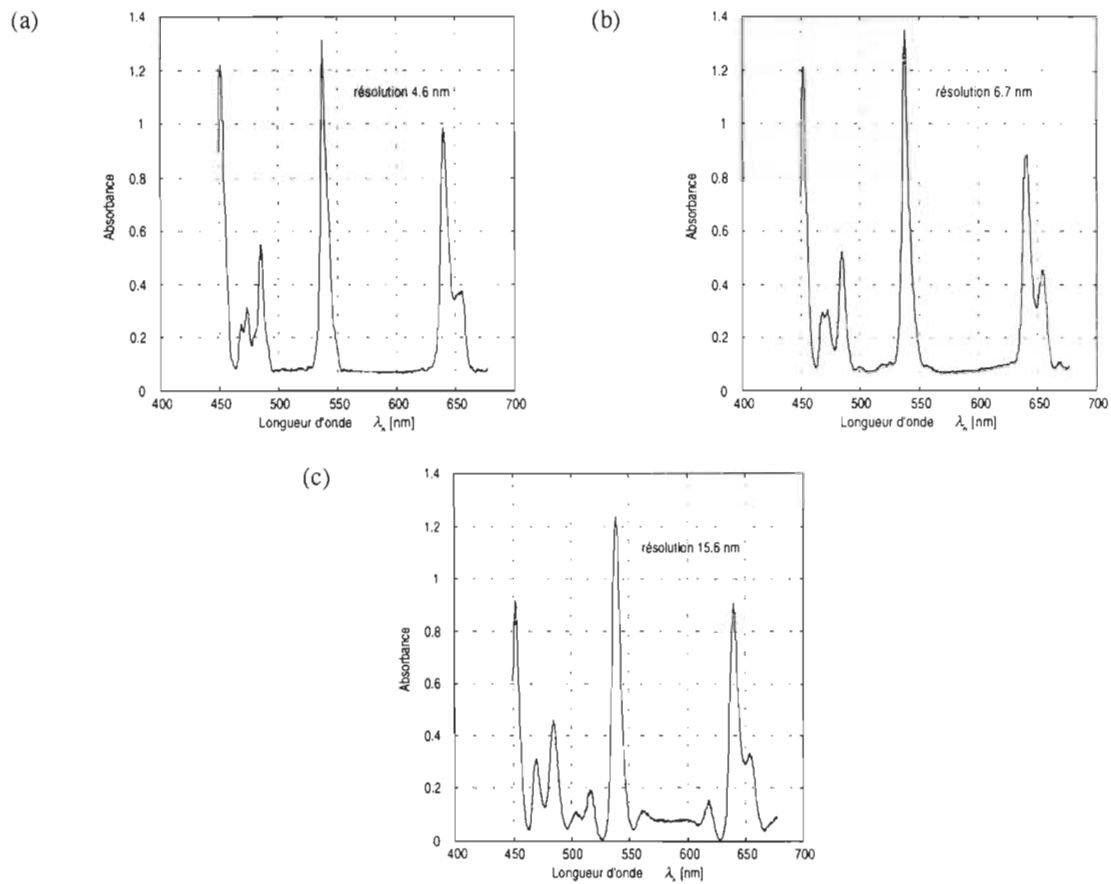


Figure 7-6. Estimés $\{\hat{x}_n^{Ab}\}$ du spectre d'absorption obtenus par le filtre rationnel et la conversion transmittance-absorbance pour différentes résolutions spectrales des données $\{\tilde{y}_n^{Tr}\}$.

Tableau 7-2. Comparaison des résultats obtenus par les méthodes TIKH, JANSSON, SPL_KAL et ARF pour différentes résolutions spectrales des données spectrométriques.

Méthode	TIKH			JANSSON			SPL_KAL			ARF		
	4.6	6.7	15.6	4.6	6.7	15.6	4.6	6.7	15.6	4.6	6.7	15.6
∂_2^l	0.0013	0.0020	0.0020	0.0010	0.0020	0.0015	0.0013	0.0012	0.0023	0.0008	0.0015	0.0025
∂_∞^l	0.0024	0.0030	0.0024	0.0017	0.0030	0.0024	0.0027	0.0024	0.0030	0.0017	0.0024	0.0030
∂_2^a	0.12	0.17	0.20	0.15	0.23	0.28	0.13	0.11	0.25	0.14	0.20	0.31
∂_∞^a	0.14	0.18	0.24	0.16	0.19	0.31	0.15	0.11	0.27	0.20	0.23	0.30
No. de pics détectés ($A > 0.01$)	37	25	17	40	37	25	36	35	40	60	57	48
No. de pics de référence non détectés	3	3	11	2	1	6	3	8	8	3	3	4

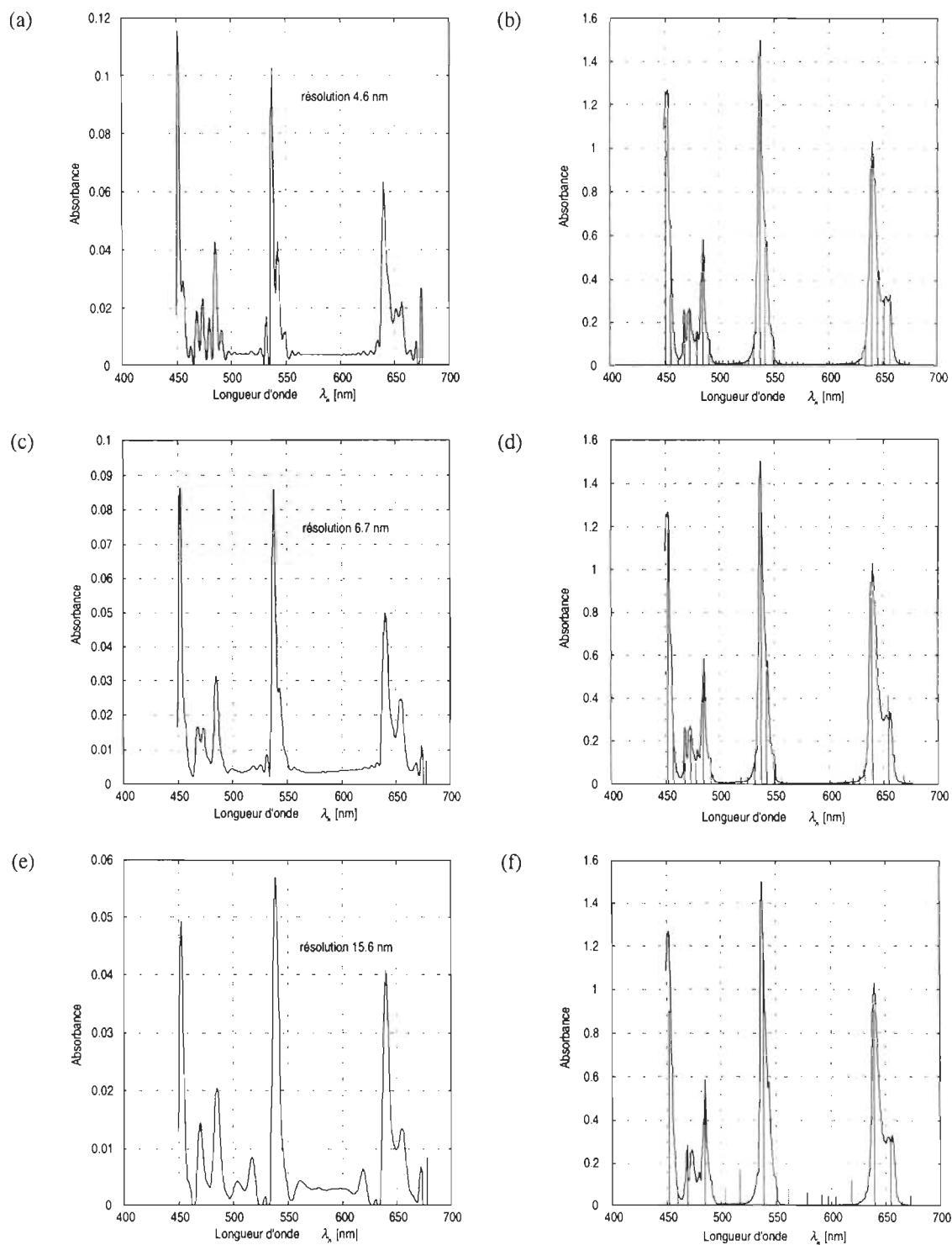


Figure 7-7. Estimés $\{\hat{s}_n^{Ab}\}$ du spectre idéalisé (a), (c), (e), obtenus par la méthode TIKH et les pics détectés, confrontés au spectre de référence (b), (d), (f); pour la résolution spectrale de 4.6 nm (a)-(b), 6.7 nm (c)-(d) et 15.6 nm (e)-(f).

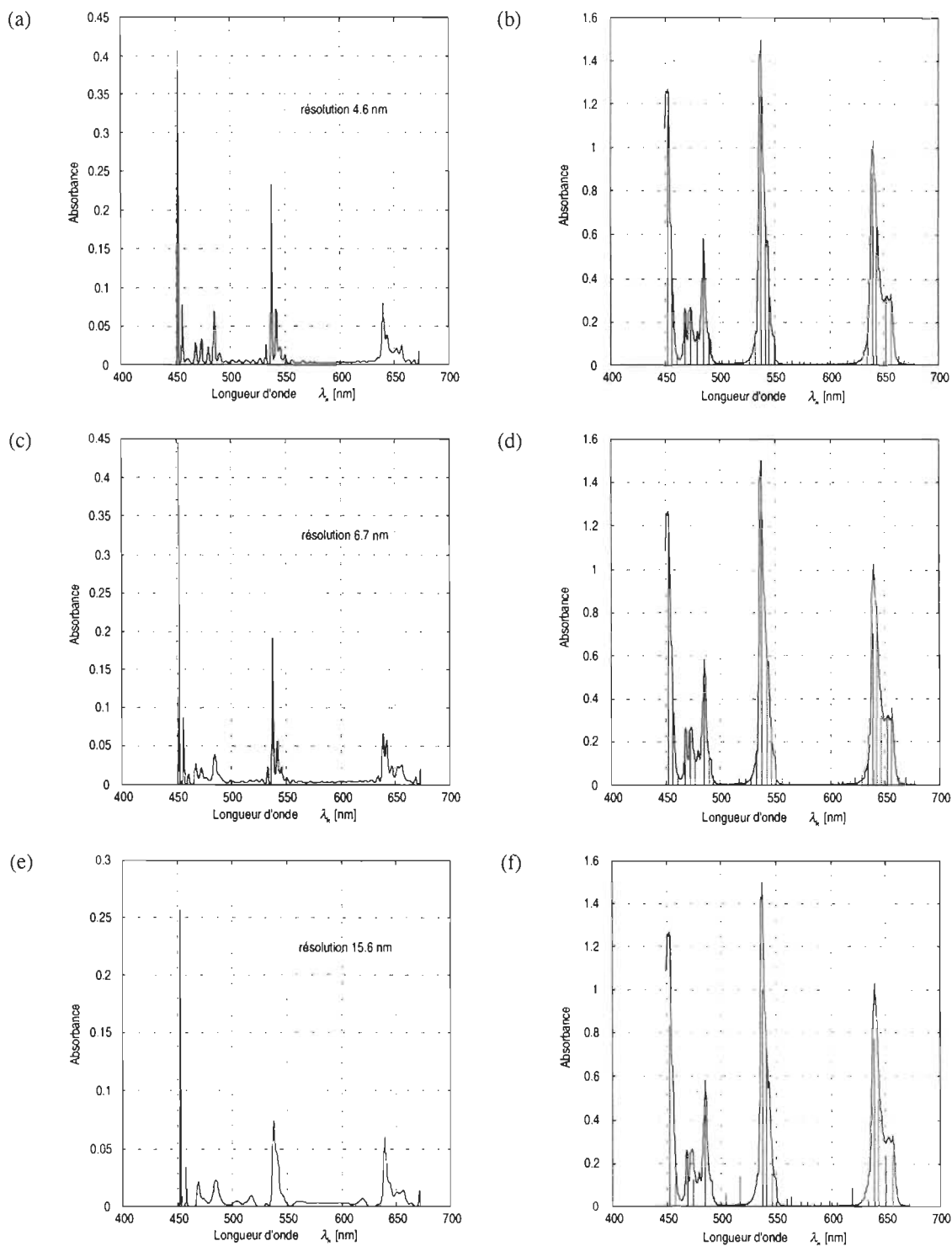


Figure 7-8. Estimés $\{\hat{s}_n^{Ab}\}$ du spectre idéalisé (a), (c), (e), obtenus par la méthode JANSSEN et les pics détectés, confrontés au spectre de référence (b), (d), (f); pour la résolution spectrale de 4.6 nm (a)-(b), 6.7 nm (c)-(d) et 15.6 nm (d)-(f).

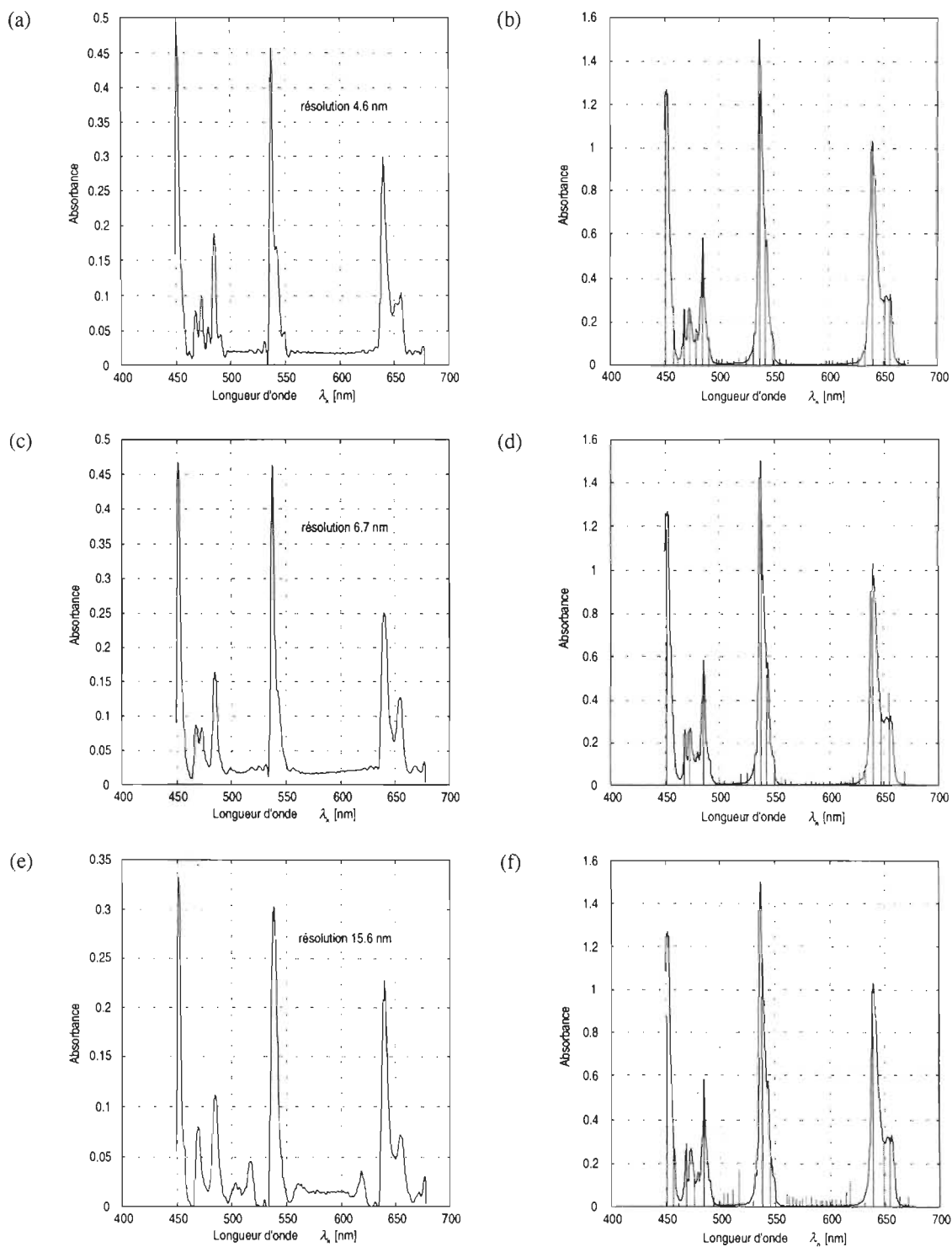


Figure 7-9. Estimés $\{\hat{S}_n^{Ab}\}$ du spectre idéalisé (a), (c), (e), obtenus par la méthode SPL_KAL et les pics détectés, confrontés au spectre de référence (b), (d), (f); pour la résolution spectrale de 4.6 nm (a)-(b), 6.7 nm (c)-(d) et 15.6 nm (e)-(f).

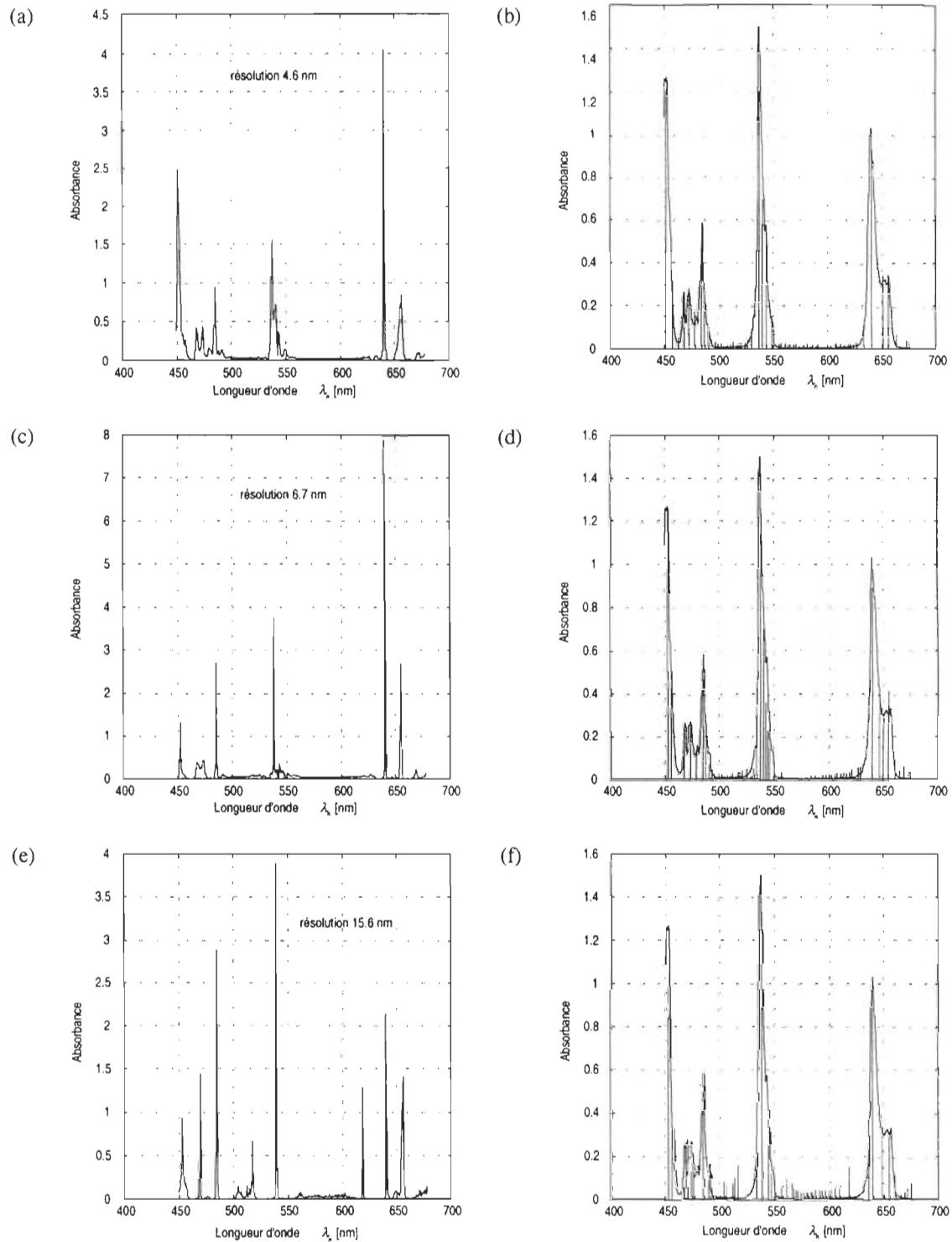


Figure 7-10. Estimés $\{\hat{S}_n^{Ab}\}$ du spectre idéalisé (a), (c), (e), obtenus par la méthode ARF et les pics détectés, confrontés au spectre de référence (b), (d), (f); pour la résolution spectrale de 4.6 nm (a)-(b), 6.7 nm (c)-(d) et 15.6 nm (e)-(f).

La comparaison des résultats de calcul mène à la conclusion que la détérioration de la résolution spectrale du transducteur spectrométrique cause l'augmentation du nombre de pics non détectés et renforce la possibilité de détection de pics non existants (artefacts) pour toutes les 4 méthodes. Pour les résolutions 4.6 nm et 6.7 nm, les résultats obtenus en utilisant les méthodes TIKH et JANSSON sont meilleurs que pour SPL_KAL et ARF. Selon les analyses accomplies pour plusieurs résolutions spectrales de données spectrométriques entre 3 nm et 15 nm, les limites des méthodes numériques étudiées sont estimées à 10 nm. Par conséquent, la résolution spectrale de 15 nm dépasse ces limites. Toutefois, pour cette résolution le ARF se caractérise par un nombre inférieur de pics non détectés par rapport aux trois autres méthodes.

Nombre de diodes

Le nombre de diodes du photodétecteur reflète aussi le nombre de points du spectre $\{\tilde{y}_n^{Tr}\}$. Celui-ci est re-échantillonné jusqu'à 1030 points du spectre avant la correction de l'effet SBW. L'influence du nombre de diodes sur la qualité d'estimation des paramètres des pics d'absorption est analysée en comparant les résultats du traitement des données spectrométriques synthétisées pour le photodétecteur à 50, 200 et 500 diodes. La résolution spectrale est fixée à 1.28 nm. Les résultats de calcul obtenus en utilisant les méthodes TIKH, JANSSON, SPL_KAL et ARF sont présentés dans les figures 7-11, 7-12, 7-13 et 7-14 et sont comparés dans le tableau 7-3.

Tableau 7-3. Comparaison des résultats obtenus par les méthodes TIKH, JANSSON, SPL_KAL et ARF pour différents nombres de diodes du photodétecteur.

Méthode	TIKH			JANSSON			SPL_KAL			ARF		
	50	200	500	50	200	500	50	200	500	50	200	500
∂_2'	0.0016	0.0009	0.0010	0.0019	0.0012	0.0012	0.0022	0.0005	0.0006	0.0022	0.0007	0.0011
∂_∞'	0.0027	0.0020	0.0024	0.0024	0.0024	0.0024	0.0030	0.0010	0.0010	0.0030	0.0014	0.0030
∂_2^a	0.21	0.14	0.15	0.17	0.13	0.13	0.24	0.10	0.11	0.35	0.12	0.12
∂_∞^a	0.25	0.17	0.18	0.21	0.17	0.17	0.25	0.13	0.13	0.4	0.16	0.15
No. de pics détectés (A > 0.01)	41	30	34	27	31	36	25	39	31	35	26	34
No. de pics de référence non détectés	5	1	1	7	1	0	3	4	4	1	1	1

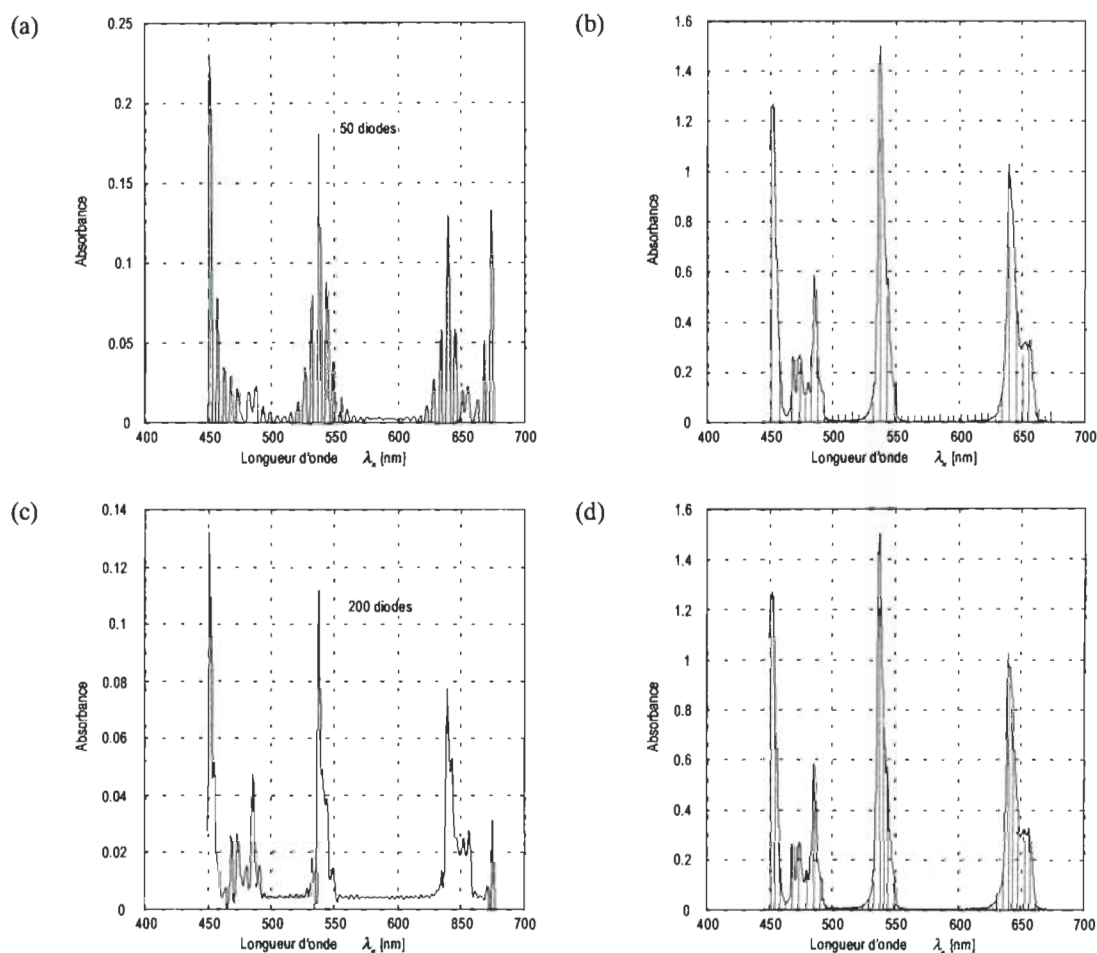


Figure 7-11. Estimés $\{\hat{c}_n^{Ab}\}$ du spectre idéalisé (a), (c), obtenus par la méthode TIKH et les pics détectés, confrontés au spectre de référence (b), (d); pour le nombre de 50 diodes (a)-(b) et 200 diodes (c)-(d).

Les résultats du traitement numérique par les méthodes de TIKH, JANSSEN et ARF sont similaires dans le cas du photodétecteur à 200 et 500 diodes. Pour SPL_KAL, il y a 4 pics non détectés par rapport aux pics de référence. Pour la modélisation de données spectrométriques avec 200 diodes, la meilleure performance est celle du ARF : un pic de référence non détecté, comme dans le cas de TIKH et JANSSEN, mais l'estimation de positions et de magnitudes de pics est plus exacte pour le ARF (cf. figures 7-11d, 7-12d, 7-13d et 7-14d).

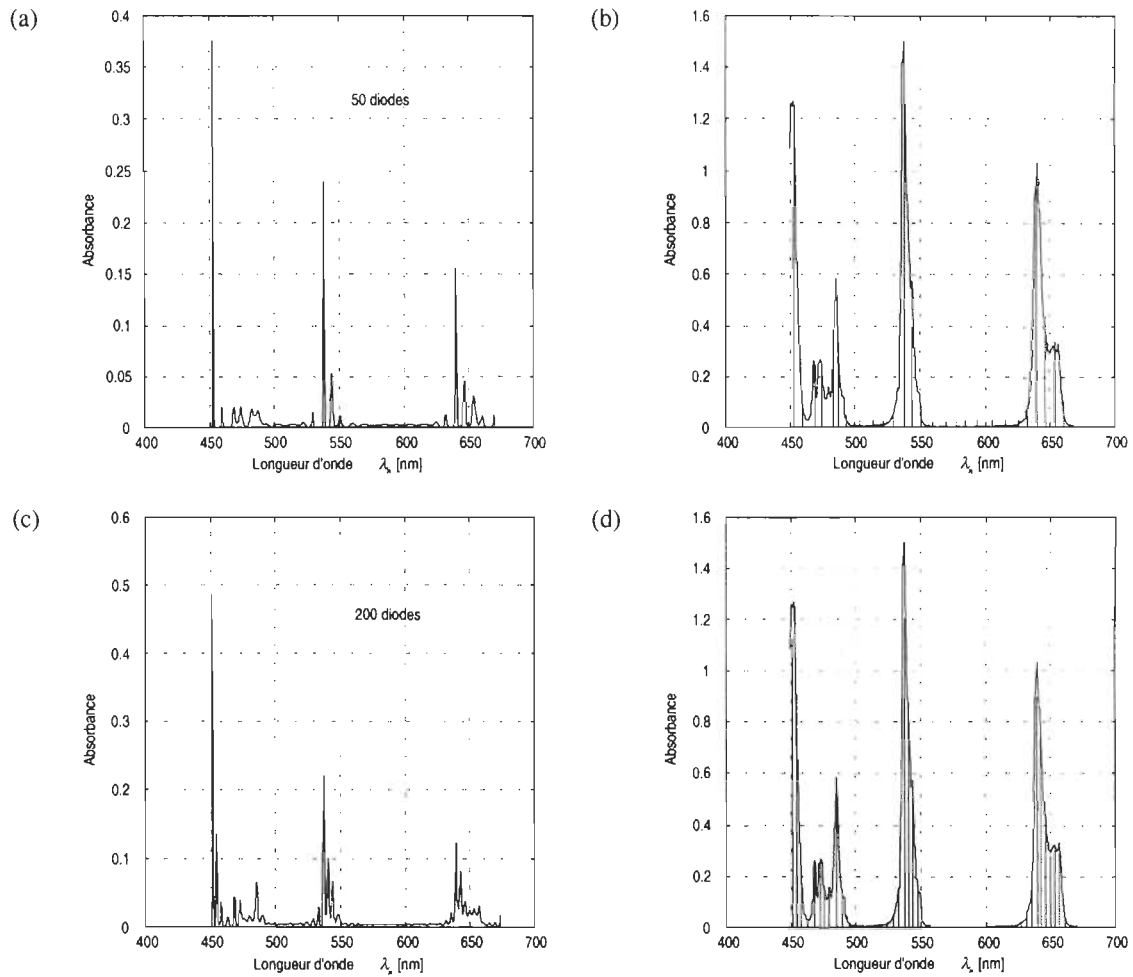


Figure 7-12. Estimés $\{\hat{s}_n^{Ab}\}$ du spectre idéalisé (a), (c), obtenus par la méthode JANSJON et les pics détectés, confrontés au spectre de référence (b), (d); pour le nombre de 50 diodes (a)-(b) et 200 diodes (c)-(d).

Le nombre minimal de diodes pour lequel une perte d'information n'est pas encore observée,

est calculé selon la formule $\left[\frac{\lambda_{\max} - \lambda_{\min}}{\Delta_\lambda} \right] = 177$, où Δ_λ est la résolution spectrale. C'est

pourquoi le photodétecteur à 50 diodes cause une perte grave d'information et la production d'artefacts. Néanmoins, aussi dans ce cas, le ARF fournit des résultats à partir desquels les estimés plus exacts des positions et des magnitudes des pics sont obtenus en comparaison aux autres méthodes.

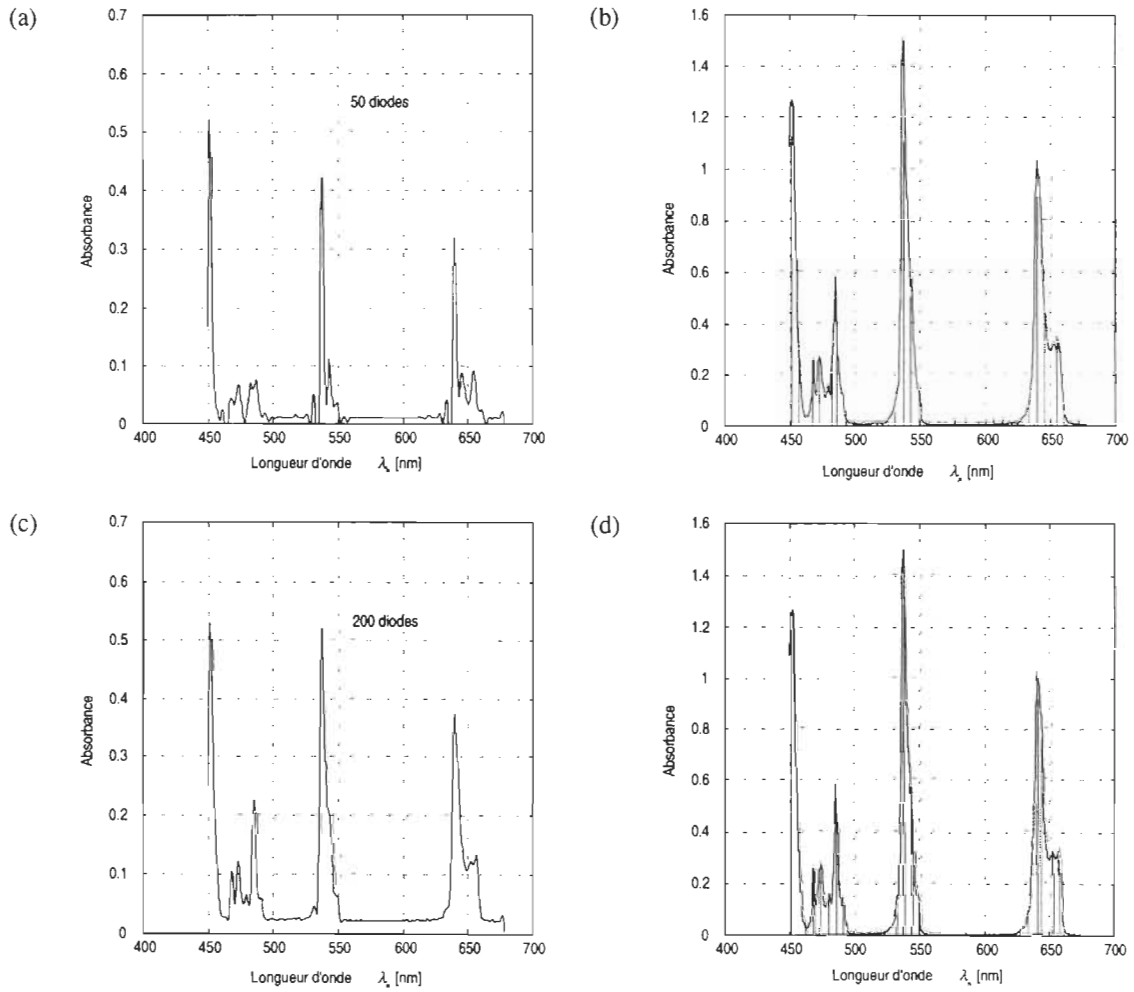


Figure 7-13. Estimés $\{\hat{s}_n^{Ab}\}$ du spectre idéalisé (a), (c), obtenus par la méthode SPL_KAL et les pics détectés, confrontés au spectre de référence (b), (d); pour le nombre de 50 diodes (a)-(b) et 200 diodes (c)-(d).

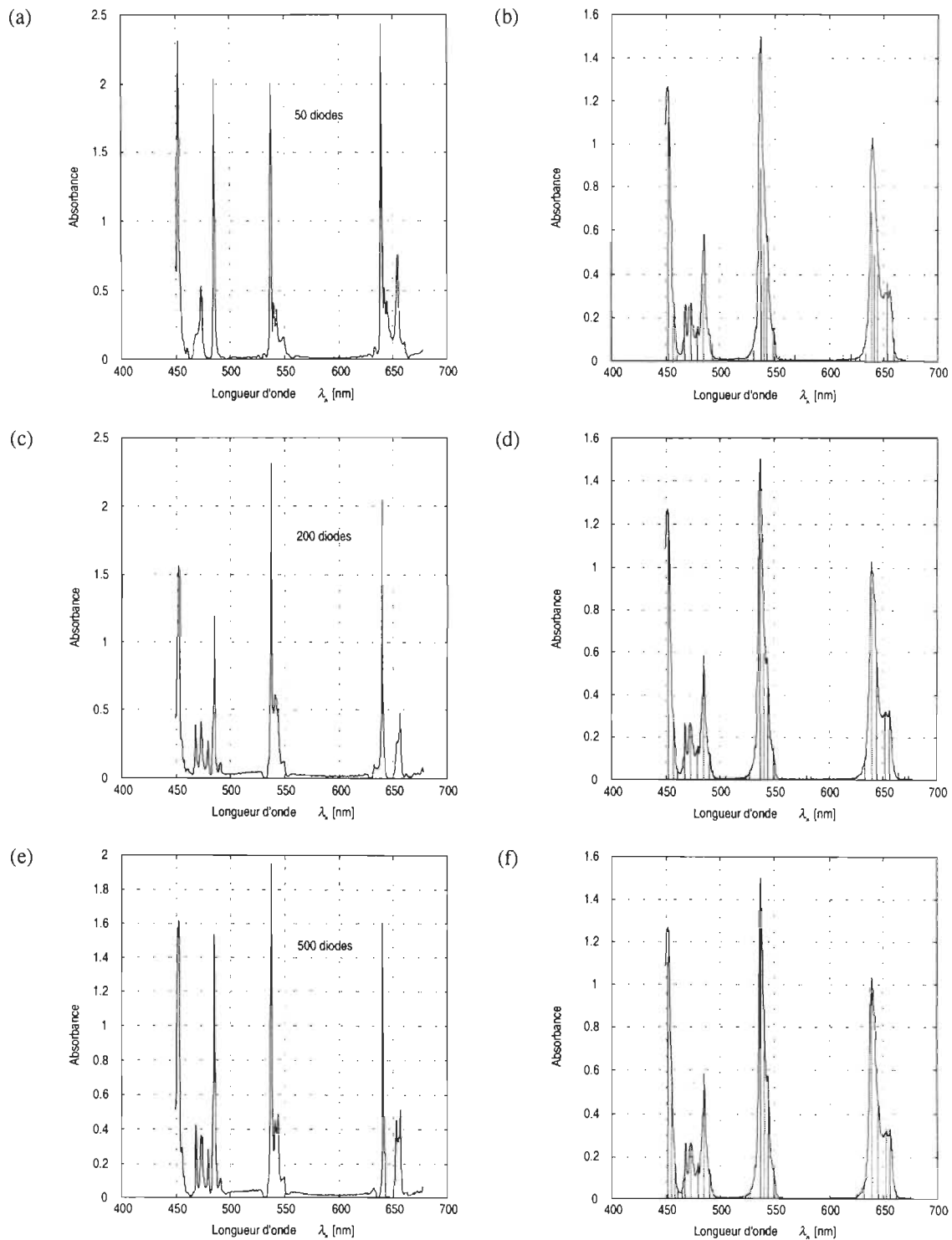


Figure 7-14. Estimés $\{\hat{s}_n^{Ab}\}$ du spectre idéalisé (a), (c), (e), obtenus par la méthode ARF et les pics détectés, confrontés au spectre de référence (b), (d), (f); pour le nombre de 50 diodes (a)-(b), 200 diodes (c)-(d) et 500 diodes (e)-(f).

Bruit

Le niveau de bruit dans les données $\{\tilde{y}_n^{\text{Tr}}\}$ influence significativement le nombre de pics d'absorption détectés. Il constitue la cause principale de présence d'artefacts dans l'estimé $\{\hat{s}_n^{\text{Ab}}\}$ du spectre idéalisé et, par conséquent, de détérioration de la qualité globale de mesure spectrométrique. En général, la correction de l'effet SBW réduit le niveau de bruit (*cf.* figure 7-15), mais elle n'élimine jamais entièrement ce bruit. L'influence du niveau de bruit représenté par l'estimé $\hat{\sigma}_x^2$ de la variance moyenne du spectre sur la qualité de l'estimation des paramètres des pics est analysée en comparant les résultats du traitement des données spectrométriques synthétisées avec $\sigma_x^2 = 7.46 \cdot 10^{-5}$, $1.76 \cdot 10^{-4}$, $5.42 \cdot 10^{-4}$, $6.42 \cdot 10^{-3}$ et $1.29 \cdot 10^{-2}$. La résolution spectrale des données est fixée à 1.28 nm. Les résultats de calcul obtenus en utilisant les méthodes TIKH, JANSSON, SPL_KAL et ARF sont présentés dans les figures 7-16, 7-17, 7-18 et 7-19 et sont comparés dans le tableau 7-4.

Tableau 7-4. Comparaison des résultats obtenus par les méthodes TIKH, JANSSON, SPL_KAL et ARF pour différentes variances moyennes σ_x^2 des données spectrométriques.

Méthode	TIKH		SPL_KAL				
	$7.46 \cdot 10^{-5}$	$1.76 \cdot 10^{-4}$	$7.46 \cdot 10^{-5}$	$1.76 \cdot 10^{-4}$	$5.42 \cdot 10^{-4}$	$6.42 \cdot 10^{-3}$	$1.29 \cdot 10^{-2}$
∂_2'	0.0009	0.0010	0.0006	0.0005	0.0006	0.0017	0.0019
∂_∞'	0.0024	0.0027	0.0010	0.0010	0.0010	0.0030	0.0024
∂_2^a	0.14	0.14	0.11	0.10	0.10	0.34	0.32
∂_∞^a	0.17	0.16	0.13	0.13	0.13	0.37	0.41
No. de pics détectés ($A > 0.01$)	26	57	18	55	55	62	58
No. de pics de référence non détectés	1	1	4	4	4	2	2

Tableau 7-4. (suite)

Méthode	JANSSON		ARF				
	$7.46 \cdot 10^{-5}$	$1.76 \cdot 10^{-4}$	$7.46 \cdot 10^{-5}$	$1.76 \cdot 10^{-4}$	$5.42 \cdot 10^{-4}$	$6.42 \cdot 10^{-3}$	$1.29 \cdot 10^{-2}$
Variance moyenne σ_x^2	$7.46 \cdot 10^{-5}$	$1.76 \cdot 10^{-4}$	$7.46 \cdot 10^{-5}$	$1.76 \cdot 10^{-4}$	$5.42 \cdot 10^{-4}$	$6.42 \cdot 10^{-3}$	$1.29 \cdot 10^{-2}$
∂_2^l	0.0011	0.0011	0.0011	0.0009	0.0012	0.0017	0.0018
∂_∞^l	0.0030	0.0024	0.0030	0.0014	0.0027	0.0030	0.0031
∂_2^a	0.13	0.16	0.11	0.10	0.15	0.24	0.30
∂_∞^a	0.16	0.20	0.14	0.12	0.17	0.26	0.38
No. de pics détectés ($A > 0.01$)	34	59	34	61	56	61	52
No. de pics de référence non détectés	0	0	1	1	1	1	2

Les résultats dans le tableau 7-4 démontrent qu'il existe la possibilité d'optimisation de la valeur du seuil A . Les informations permettant une telle conclusion sont présentes dans les deux premières colonnes de ce tableau. Le seuil est correctement choisi pour la première colonne où la variance moyenne $\sigma_x^2 = 7.46 \cdot 10^{-5}$ et la déviation standard est $8.64 \cdot 10^{-3}$. Les colonnes de tableau 7-4 pour $\sigma_x^2 > 1.76 \cdot 10^{-4}$ sont présentées exclusivement pour les méthodes SPL_KAL et ARF parce que ces méthodes se caractérisent par une meilleure résistance à un choix inadéquate de seuil que les méthodes TIKH et JANSSON. Ces dernières sont les plus sensibles au bruit parmi les quatre méthodes analysées (*cf.* figures 7-16f, 7-17f).

D'après les résultats de calcul, le ARF est le plus résistant au bruit contenu dans les données spectrométriques. En comparaison avec le SPL_KAL, l'exactitude d'estimation des paramètres de pics est meilleure pour le ARF dans les cas des deux spectres les plus perturbés. Cependant, la variance moyenne $\sigma_x^2 = 5.42 \cdot 10^{-4}$ semble constituer la limite de tolérance aux bruits. Les valeurs de variance plus élevées entraînent une augmentation rapide du nombre d'artefacts dans le résultat de traitement (*cf.* figures 7-18i, 7-18j, 7-19i et 7-19j).

Le niveau de bruit des données spectrométriques influence aussi l'estimation des positions des pics. La variation de position de certains pics résultant du traitement par le ARF est présentée à la figure 7-20.

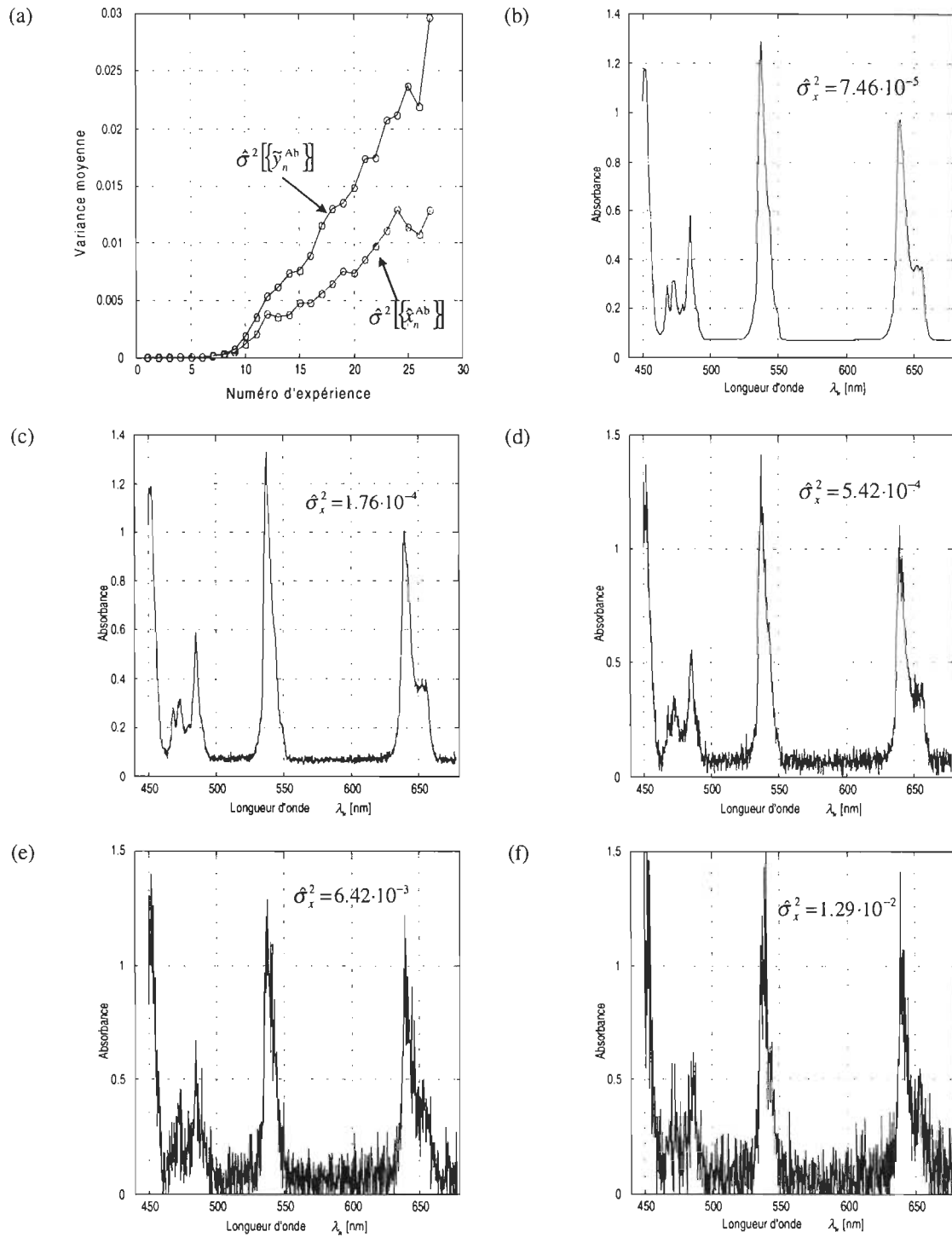


Figure 7-15. Estimé de la variance moyenne du spectre d'absorption avant $\hat{\sigma}^2\{\tilde{y}_n^{Ab}\}$ et après $\hat{\sigma}^2\{\hat{x}_n^{Ab}\}$ la correction de l'effet SBW (a) et les estimés $\{\hat{x}_n^{Ab}\}$ du spectre d'absorption obtenu par le filtre rationnel et la conversion transmittance-absorbance, pour différents nombres de diodes du photodétecteur (b)-(f).

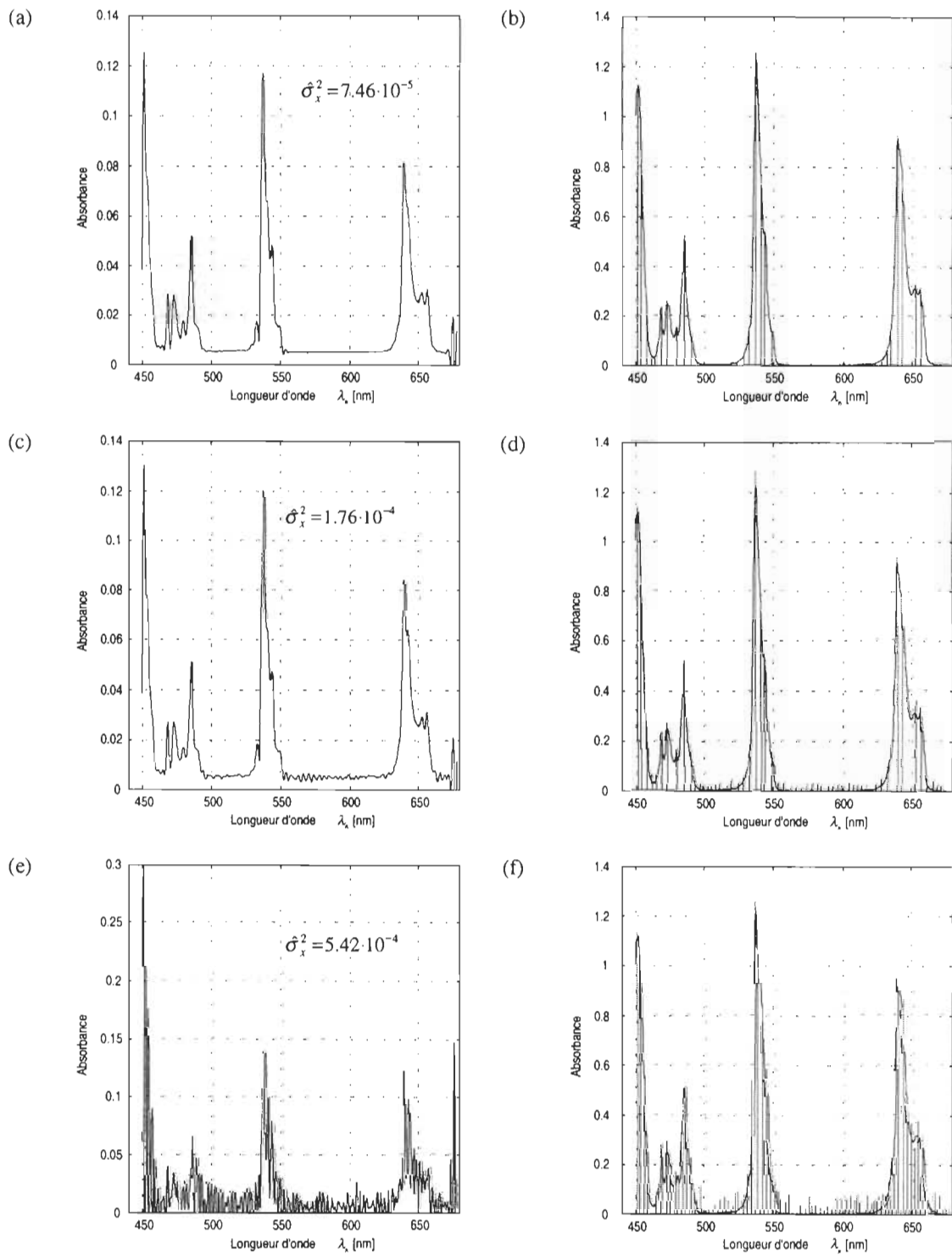


Figure 7-16. Estimés $\{\hat{s}_n^{Ab}\}$ du spectre idéalisé (a), (c), (e), obtenus par la méthode TIKH et les pics détectés, confrontés au spectre de référence (b), (d), (f); pour $\sigma_x^2 = 7.46 \cdot 10^{-5}$ (a)-(b), $\sigma_x^2 = 1.76 \cdot 10^{-4}$ (c)-(d) et $\sigma_x^2 = 5.42 \cdot 10^{-4}$ (e)-(f).

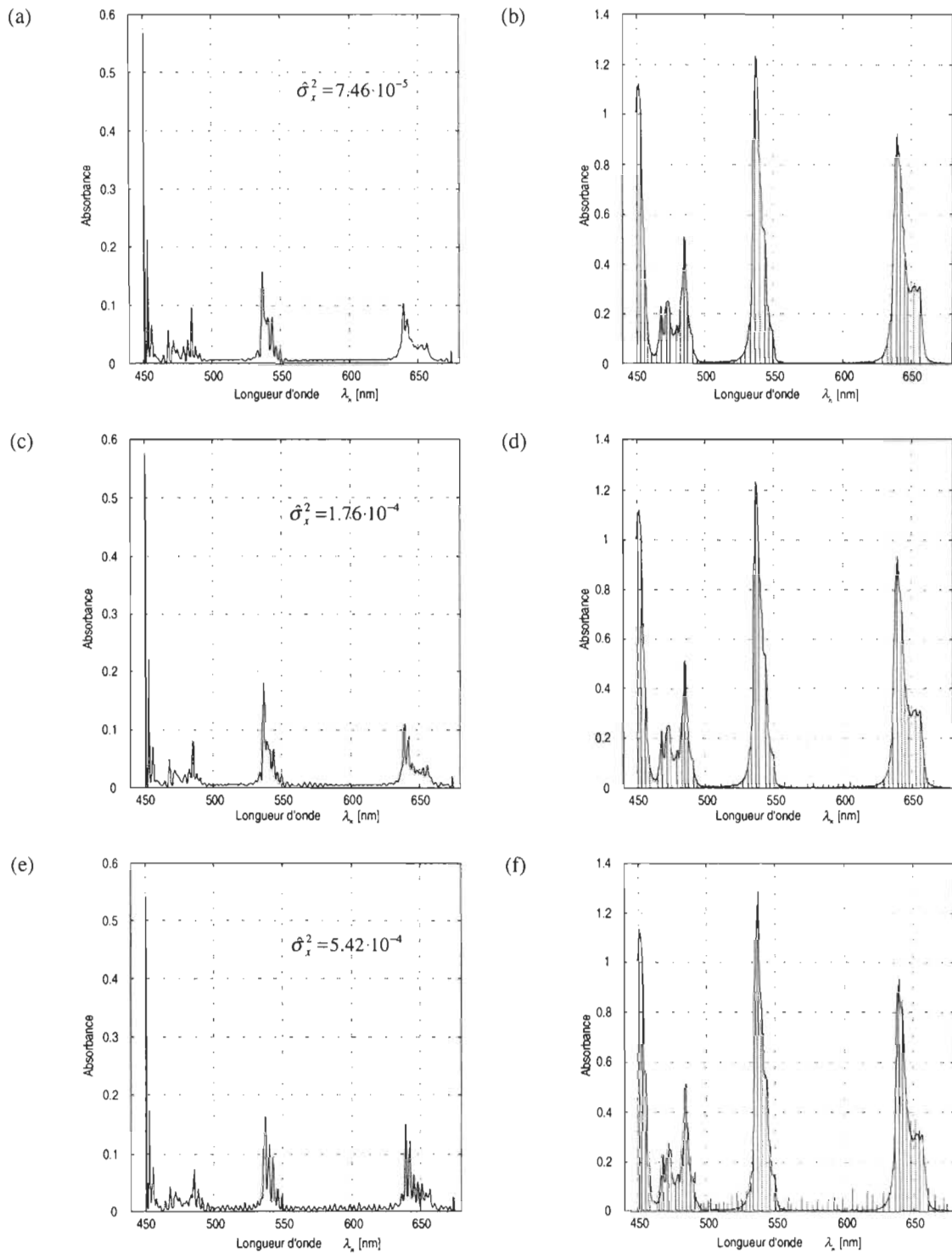


Figure 7-17. Estimés $\{\hat{c}_n^{Ab}\}$ du spectre idéalisé (a), (c), (e), obtenus par la méthode JANSJON et les pics détectés, confrontés au spectre de référence (b), (d), (f); pour $\hat{\sigma}_x^2 = 7.46 \cdot 10^{-5}$ (a)-(b), $\hat{\sigma}_x^2 = 1.76 \cdot 10^{-4}$ (c)-(d) et $\hat{\sigma}_x^2 = 5.42 \cdot 10^{-4}$ (e)-(f).

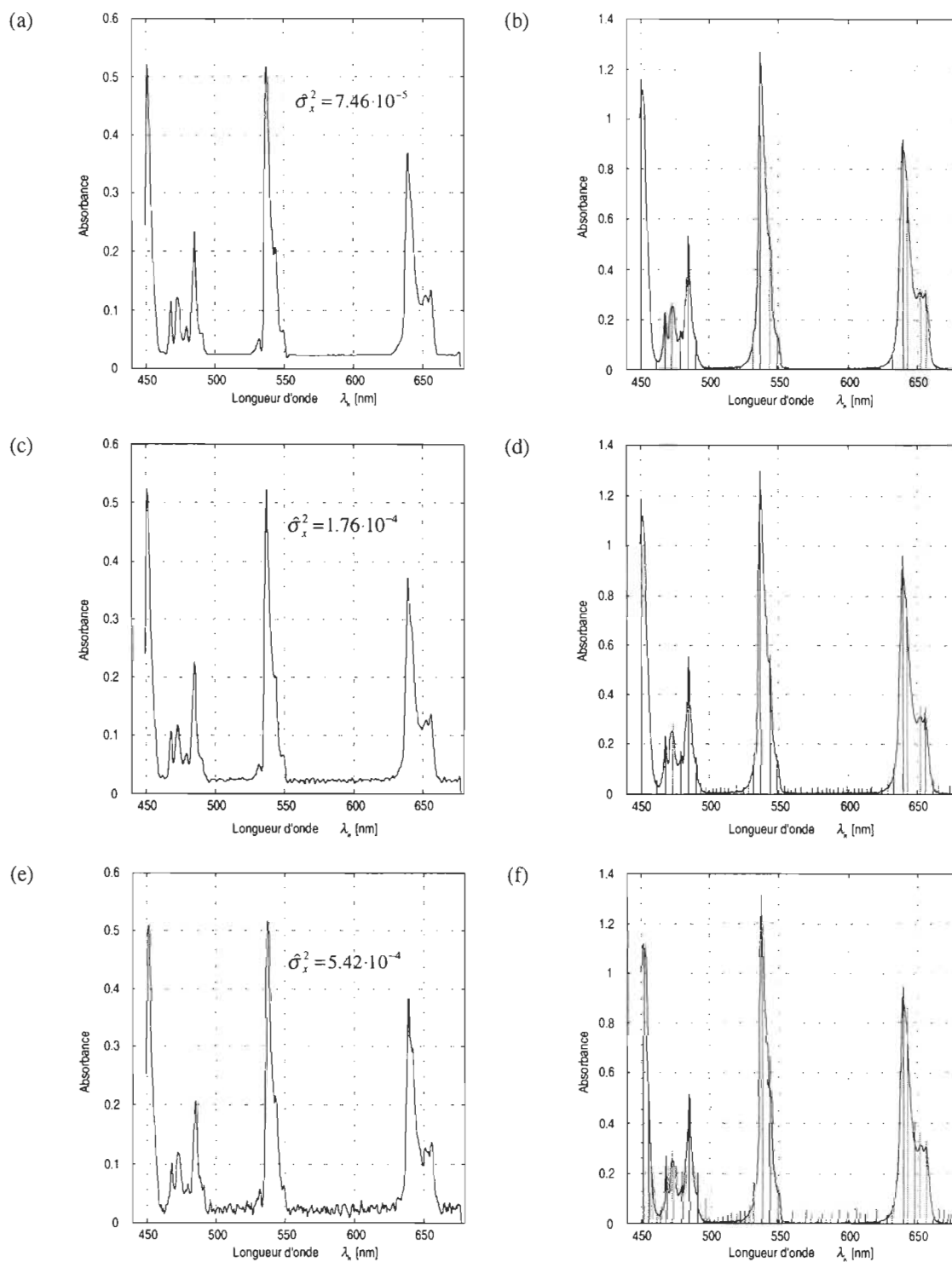


Figure 7-18. Estimés $\{\hat{\sigma}_r^{Ab}\}$ du spectre idéalisé (a), (c), (e), (g), (i), obtenus par la méthode SPL_KAL et les pics détectés, confrontés au spectre de référence (b), (d), (f), (h), (j); pour $\sigma_x^2 = 7.46 \cdot 10^{-5}$ (a)-(b), $\sigma_x^2 = 1.76 \cdot 10^{-4}$ (c)-(d), $\sigma_x^2 = 5.42 \cdot 10^{-4}$ (e)-(f), $\sigma_x^2 = 6.42 \cdot 10^{-3}$ (g)-(h) et $\sigma_x^2 = 1.29 \cdot 10^{-2}$ (i)-(j).

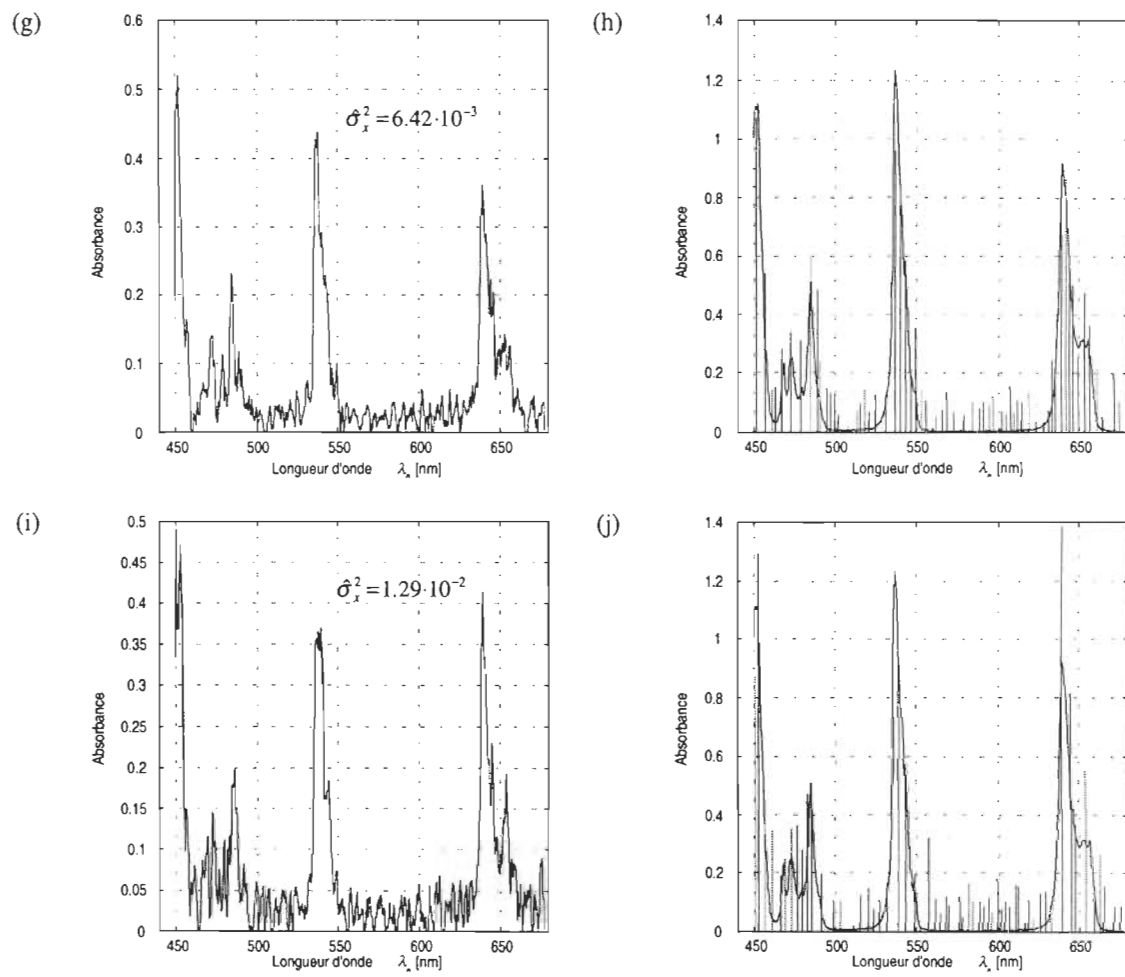


Figure 7-18. (suite)

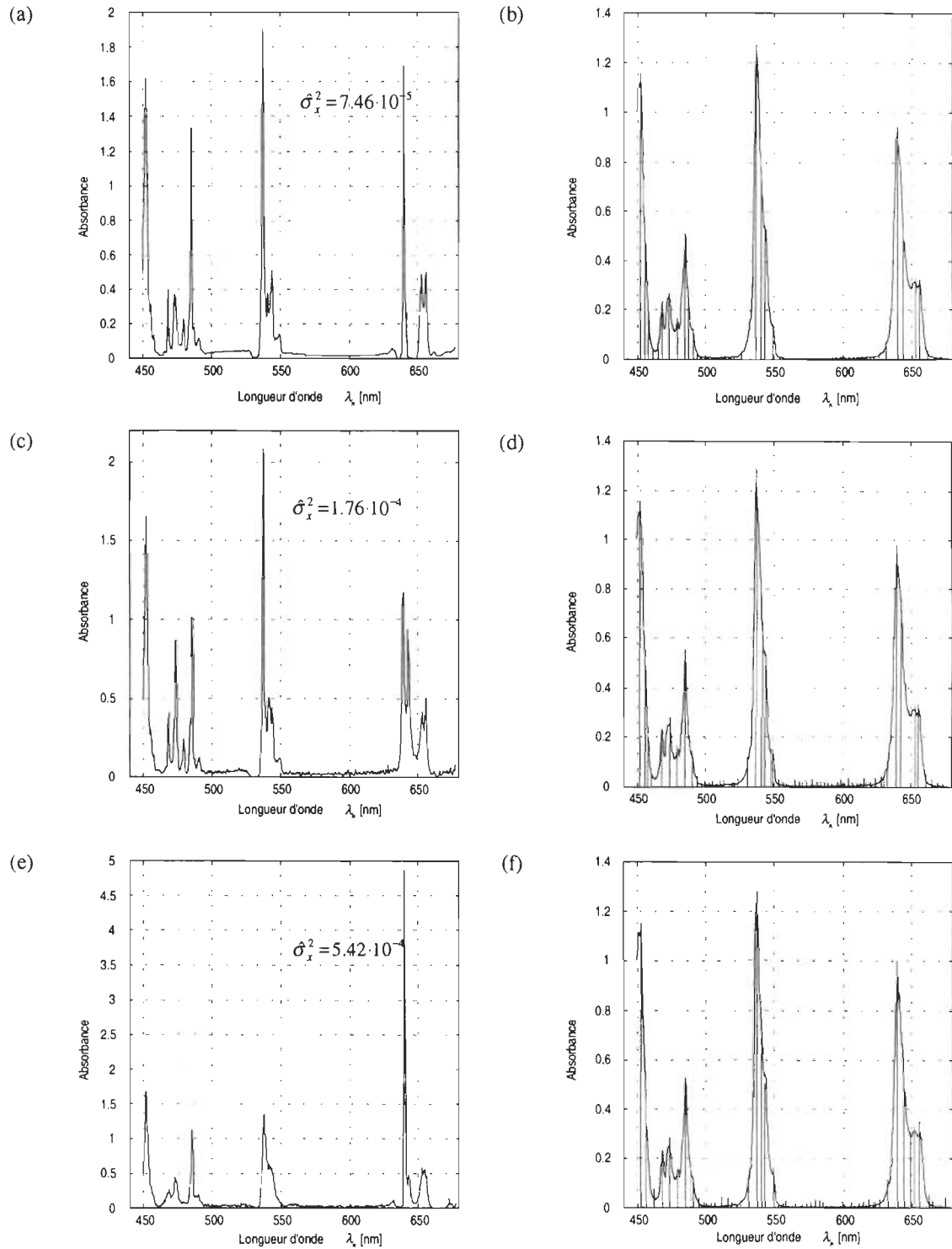


Figure 7-19. Estimés $\{\hat{s}_n^{Ab}\}$ du spectre idéalisé (a), (c), (e), (g), (i), obtenus par la méthode ARF et les pics détectés, confrontés au spectre de référence (b), (d), (f), (h), (j); pour $\hat{\sigma}_x^2 = 7.46 \cdot 10^{-5}$ (a)-(b), $\hat{\sigma}_x^2 = 1.76 \cdot 10^{-4}$ (c)-(d), $\hat{\sigma}_x^2 = 5.42 \cdot 10^{-4}$ (e)-(f), $\hat{\sigma}_x^2 = 6.42 \cdot 10^{-3}$ (g)-(h) et $\hat{\sigma}_x^2 = 1.29 \cdot 10^{-2}$ (i)-(j).

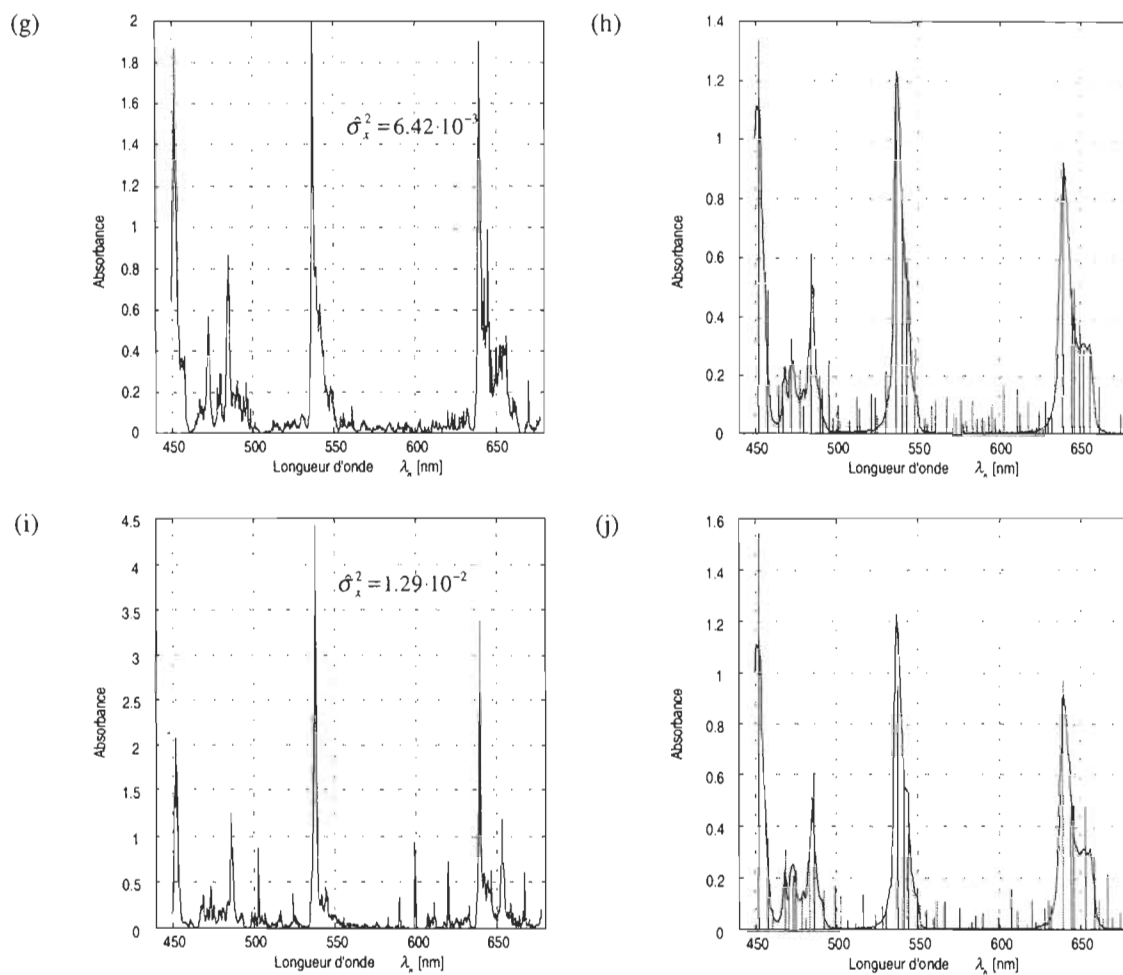


Figure 7-19. (suite)

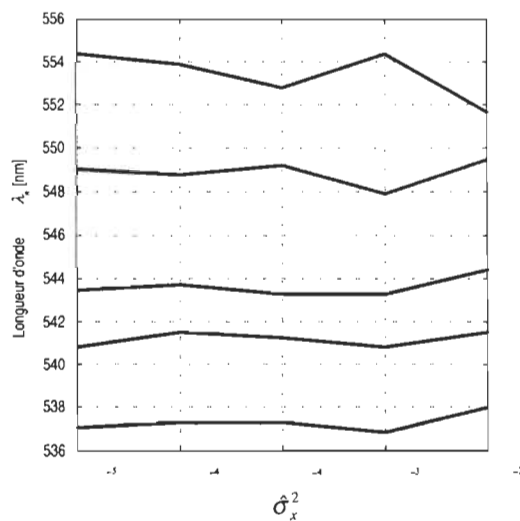


Figure 7-20. Variation des estimés des positions de certains pics du spectre de perchlorate d'holmium en fonction de l'estimé de la variance moyenne σ_x^2 (ARF utilisé pour la correction de l'effet NBW).

Nombre de bits du convertisseur analogique–numérique

Le nombre de bits du convertisseur analogique–numérique influence les données $\{\tilde{y}_n^{\text{Tr}}\}$ et, en conséquence, les estimés des magnitudes des pics. L'influence du nombre de bits sur la qualité d'estimation des paramètres des pics est analysée en comparant les résultats du traitement des données spectrométriques synthétisées pour le convertisseur à 5, 8 et 12 bits. La résolution spectrale des données est fixée à 1.28 nm. Les résultats de calcul obtenus en utilisant les méthodes TIKH, JANSSON, SPL_KAL et ARF sont présentés dans les figures 7-21, 7-22, 7-23 et 7-24 et sont comparés dans le tableau 7-5.

Tableau 7-5. Comparaison des résultats obtenus par les méthodes TIKH, JANSSON, SPL_KAL et ARF pour différents nombres de bits du convertisseur analogique–numérique.

Méthode	TIKH			JANSSON			SPL_KAL			ARF		
	5	8	12	5	8	12	5	8	12	5	8	12
∂_2'	0.0016	0.0010	0.0008	0.0022	0.0012	0.0012	0.0013	0.0006	0.0006	0.0009	0.0007	0.0014
∂_∞'	0.0027	0.0027	0.0014	0.0030	0.0020	0.0024	0.0020	0.0010	0.0010	0.0017	0.0014	0.0030
∂_2''	0.13	0.15	0.13	0.27	0.13	0.13	0.11	0.11	0.12	0.12	0.11	0.17
∂_∞''	0.15	0.17	0.18	0.31	0.17	0.18	0.15	0.13	0.14	0.15	0.15	0.21
No. de pics détectés (A > 0.01)	61	33	36	104	36	33	28	37	32	52	42	36
No. de pics de référence non détectés	1	1	1	0	1	0	6	4	3	3	2	1

Les quatre méthodes produisent de meilleurs résultats pour le convertisseur à 12 bits, en considérant le nombre de pics détectés et le nombre d'artefacts. Dans ce cas les méthodes TIKH et JANSSON fournissent l'estimation des paramètres de pics la plus exacte. Le ARF ainsi que SPL_KAL fournissent aussi les résultats satisfaisants dans le cas de conversion à 8-bit, en regardant les erreurs de l'estimation de positions et de magnitudes de pics (*cf.* tableau 7-5, figures 7-23d et 7-24d). Dans ce cas, le nombre de pics de référence non détectés, inférieur pour TIKH et JANSSON par rapport à celui pour SPL_KAL et ARF, découle du grand nombre total de pics détectés. Cela entraîne le risque d'accepter un artefact comme un pic correspondant à un pic de référence.

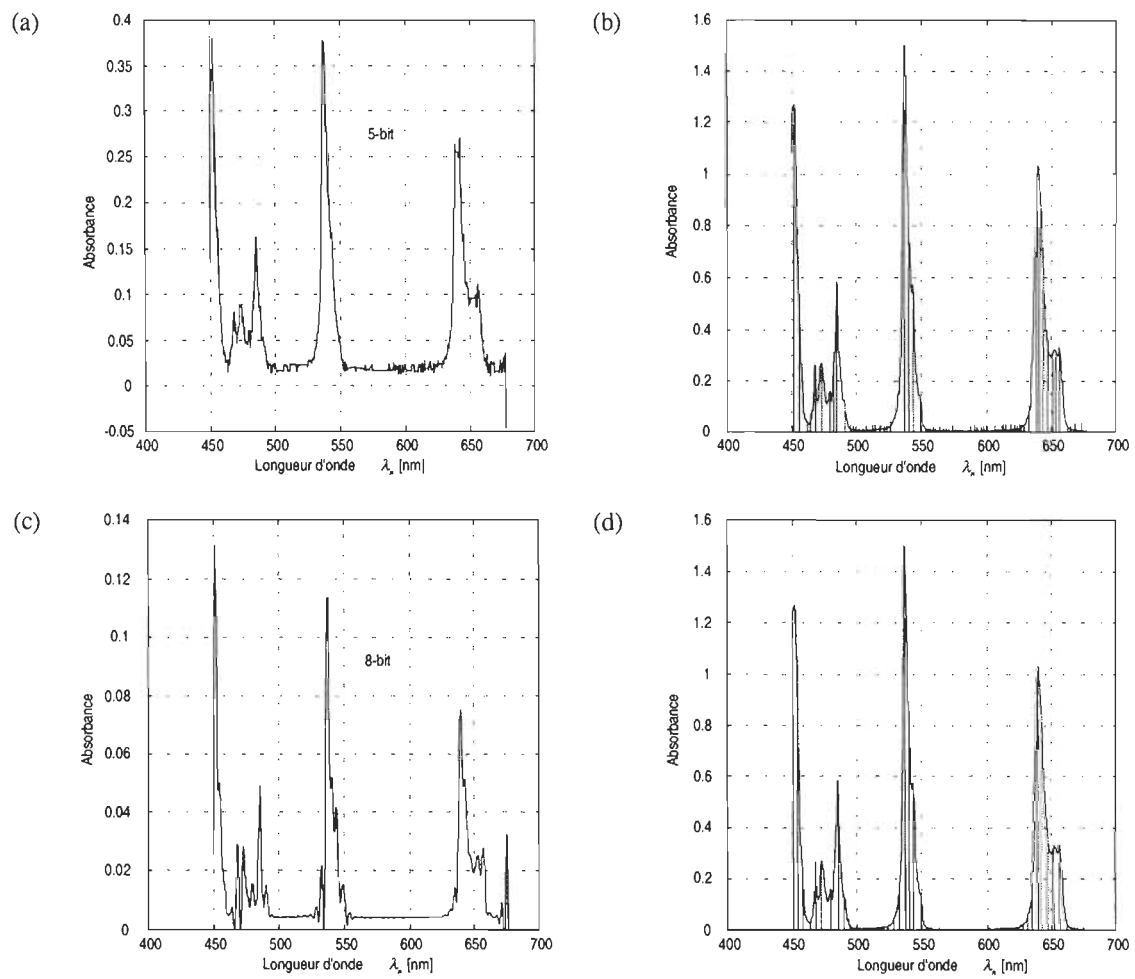


Figure 7-21. Estimés $\{\hat{\mathcal{S}}_n^{Ab}\}$ du spectre idéalisé (a), (c), obtenus par la méthode TIKH et les pics détectés, confrontés au spectre de référence (b), (d); pour la conversion analogique-numérique à 5 bits (a)-(b) et à 8 bits (c)-(d).

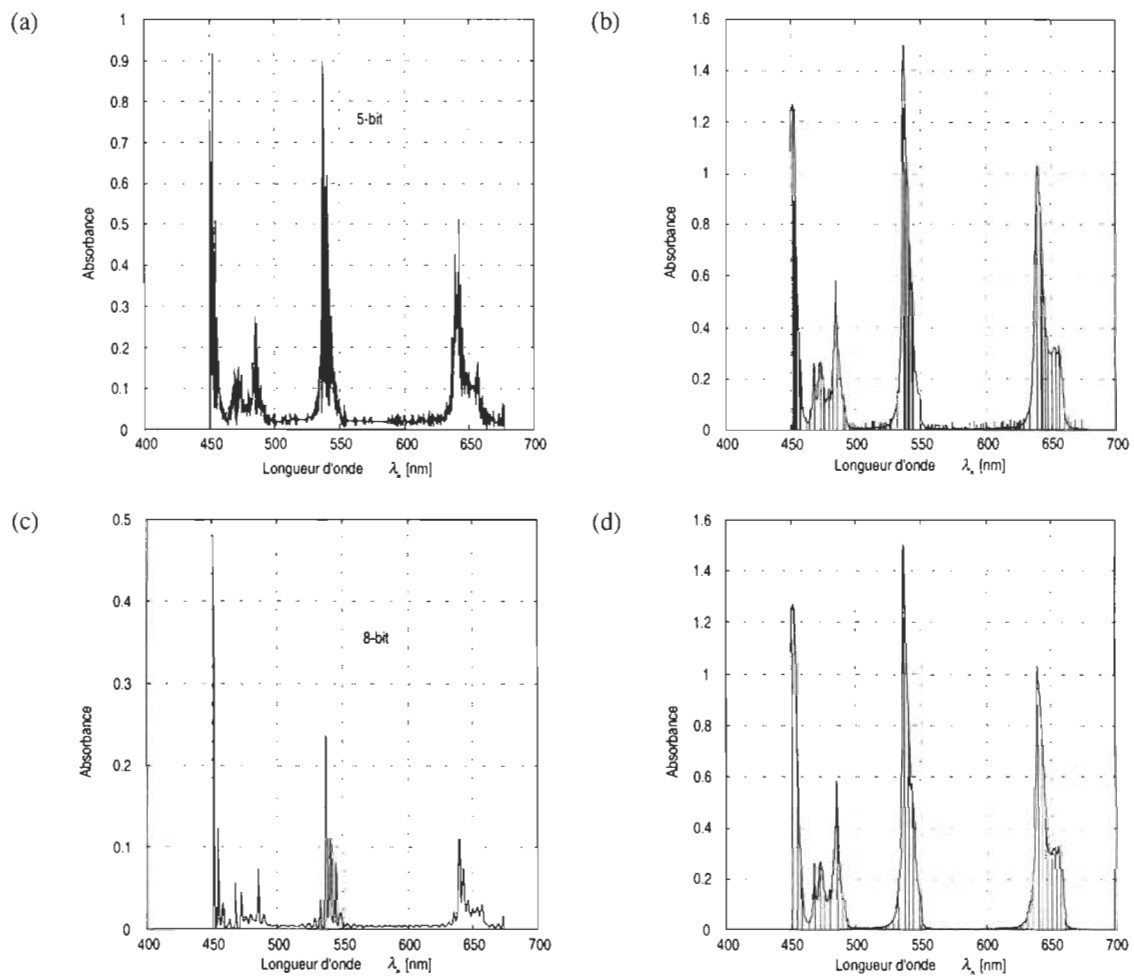


Figure 7-22. Estimés $\{\hat{s}_n^{Ab}\}$ du spectre idéalisé (a), (c), obtenus par la méthode JANSSON et les pics détectés, confrontés au spectre de référence (b), (d); pour la conversion analogique–numérique à 5 bits (a)-(b) et à 8 bits (c)-(d).

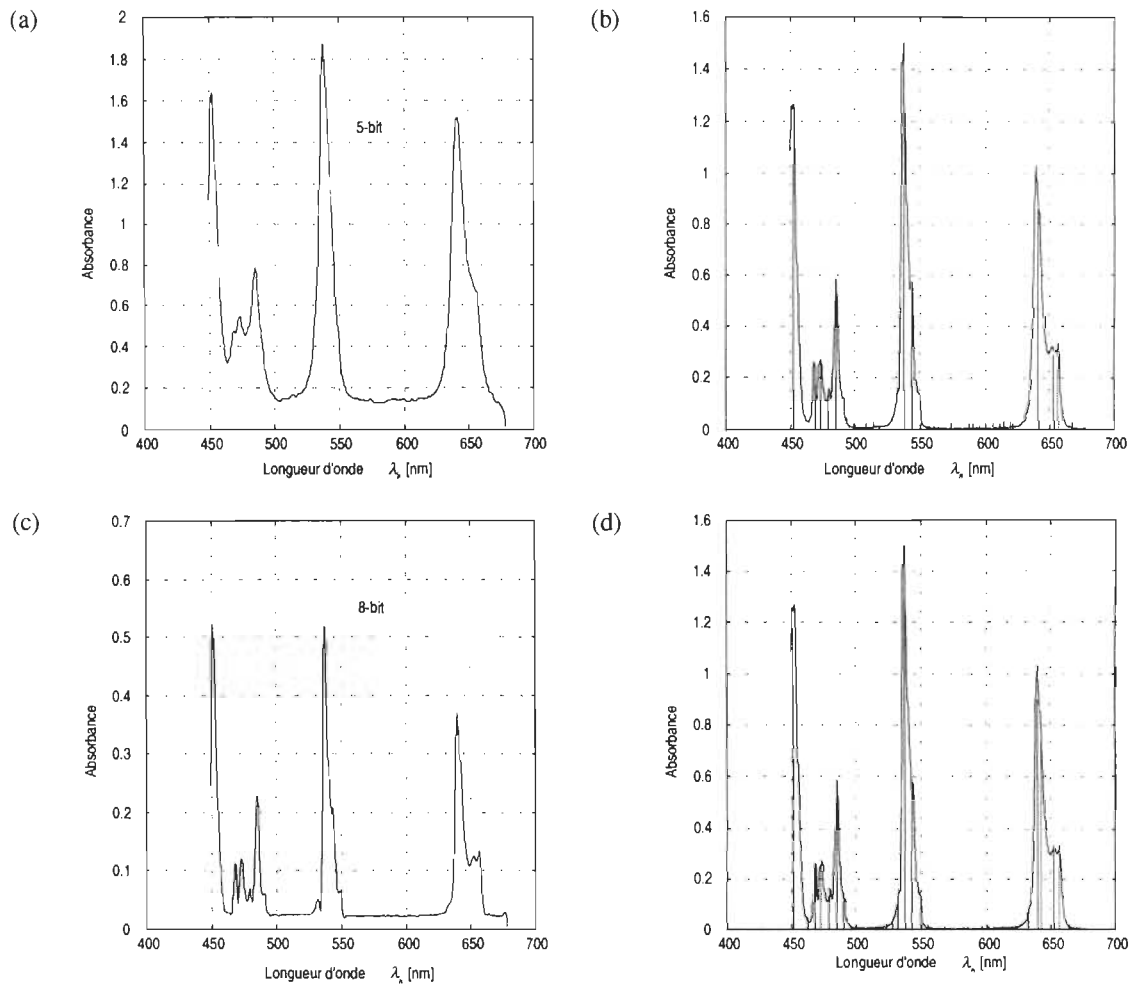


Figure 7-23. Estimés $\{\hat{s}_n^{Ab}\}$ du spectre idéalisé (a), (c), obtenus par la méthode SPL_KAL et les pics détectés, confrontés au spectre de référence (b), (d); pour la conversion analogique–numérique à 5 bits (a)-(b) et à 8 bits (c)-(d).

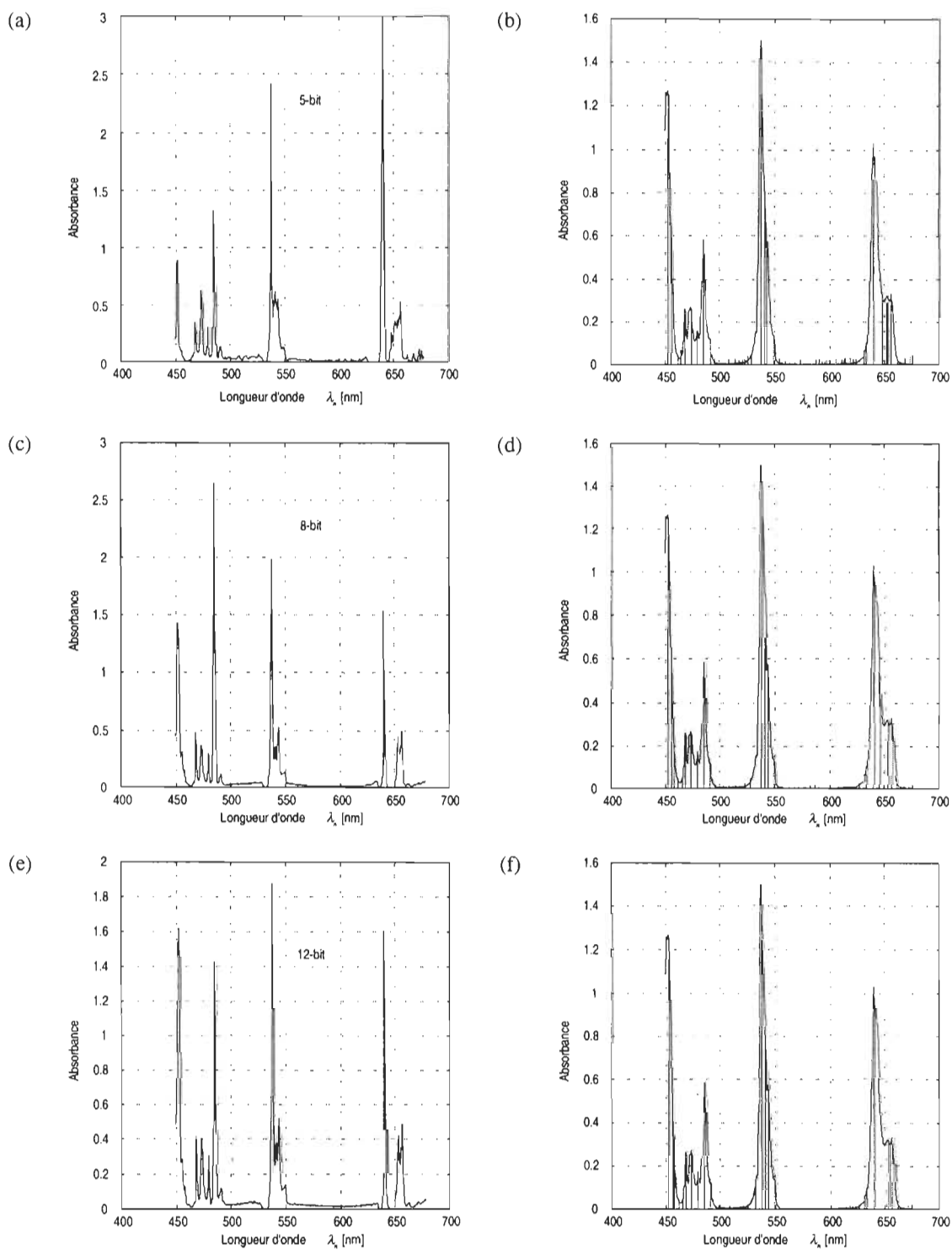


Figure 7-24. Estimés $\{\hat{s}_n^{Ab}\}$ du spectre idéalisé (a), (c), (e), obtenus par la méthode ARF et les pics détectés, confrontés au spectre de référence (b), (d), (f); pour la conversion analogique-numérique à 5 bits (a)-(b), à 8 bits (c)-(d) et à 12 bits (d)-(f).

La complexité de calcul caractérisée par le nombre d'opérations en point flottant (*flops*) pour chaque méthode de traitement numérique utilisée pendant cette étude est présentée dans le tableau 7-6.

Tableau 7-6. Comparaison de la complexité de calcul de TIKH, JANSSON, SPL_KAL et ARF.

Méthode	TIKH	JANSSON	SPL_KAL	ARF
<i>flops</i>	2 809 076	829 284 815 (100 itérations)	734 116	213 222 273 (min) 291 819 854 (max)

Selon l'analyse du traitement numérique des données spectrométriques accomplie, les limites du traitement se résument comme suit :

- la plus faible résolution spectrale : 10 nm,
- le nombre de diodes minimal calculé selon la formule : $\left[\frac{\lambda_{\max} - \lambda_{\min}}{\Delta_{\lambda}} \right]$,
- la plus haute variance moyenne de données spectrométriques $\hat{\sigma}_x^2 = 10^{-3}$,
- la représentation binaire de données à 8 bits.

7.3. Relation entre les paramètres de conception du transducteur spectrométrique et les performances du traitement numérique

La qualité des données $\{\tilde{y}_n^{\text{Tr}}\}$ résultent d'une part des paramètres de conception du transducteur spectrométrique et des conditions de mesure et d'autre part des performances du traitement numérique effectué par le processeur. Étant donné que la structure du transducteur ne peut pas être modifiée après la fabrication et que les conditions de mesure (la température de l'environnement, les fluctuations d'une source de lumière, l'intensité de la lumière mesurée, etc.) varient dans le temps, les exigences résultant des limitations des méthodes de traitement numérique doivent être prises en considération à l'étape de conception du microspectromètre. Cela concerne les paramètres suivants du transducteur :

- la largeur de fente w_{sl} , la distance de diffraction z_{sl} , la largeur de facette de réseau w_{gr} , la distance de dispersion z_{gr} , l'angle d'inclinaison de facette et l'ordre de diffraction m du réseau qui influencent la résolution spectrale de mesure;
- la distance de dispersion z_{gr} , la dispersion angulaire et le type de photodétecteur qui influencent le nombre de diodes;
- l'atténuation du guide d'onde plan et d'autres éléments du transducteur qui influencent le niveau de bruit dans les données de mesure $\{\tilde{y}_n^{Tr}\}$;
- le type de convertisseur analogique–numérique qui décide de la représentation binaire des données $\{\tilde{y}_n\}$.

Par contre, les méthodes de traitement numérique telles que le filtre rationnel adaptatif (ARF), peuvent adapter leurs paramètres, dans certaines limites, à la forme des données traitées. Cette caractéristique permet de réagir surtout à des conditions aléatoires de mesure.

La correction de l'effet SBW exige une étape d'étalonnage. À cette étape, les différences entre le spectre mesuré $\{\tilde{y}_n^{Tr}\}$ et le spectre de référence $\{x_n^{Tr}\}$ servent à estimer les paramètres de la méthode de reconstitution, par exemple du filtre rationnel. Les différences mentionnées dérivent directement de la résolution spectrale, du nombre de diodes, du niveau de bruit et de la longueur du mot binaire.

Les dépendances décrites ci-dessus démontrent le caractère réciproque de la relation entre les paramètres de conception du transducteur spectrométrique et les performances du traitement numérique.

Le traitement de signaux dans le microspectromètre produit les paramètres des pics dans le spectre d'absorption d'une substance mesurée, soit les positions et magnitudes des pics. Une détérioration de la qualité de la mesure effectuée par le transducteur spectrométrique intégré peut causer une production de pics non existants (artefacts). La validation des résultats finaux du traitement doit donc être faite par rapport à l'information de référence. L'utilisation des spectres d'absorption mesurés avec une résolution spectrale de 0.2 nm comme données de

référence est suffisante et satisfaisante aux besoins de cette thèse. Une évaluation plus détaillée de la qualité des résultats finaux du traitement dans le microspectromètre est possible en appliquant la physique électronique pour déterminer les états énergétiques caractéristiques d'une molécule de substance absorbante. L'énergie nécessaire pour le passage d'un électron de la molécule à un des états énergétiques plus élevés correspond à une fréquence de radiation d'excitation (Eq. (3-3)). Cela permet de reconstruire un spectre d'absorption avec les pics d'absorption correspondant à l'énergie de passage aux états énergétiques électroniques. Cette énergie est toujours supérieure à l'énergie de passage aux états énergétiques vibratoires ou rotatoires de la molécule. L'information de référence qui découle d'une telle analyse permet de vérifier avec grande certitude le nombre de pics détectés dans un spectre d'absorption ainsi que leurs positions.

Chapitre 8

Résumé des résultats de recherche

Le travail de recherche présenté a permis d'obtenir plusieurs résultats concernant l'efficacité du traitement des signaux dans un microspectromètre intégré conformément aux objectifs formulés.

Le résultat principal, soit l'efficacité du traitement des signaux dans un microspectromètre intégré, a été atteint. Elle permet la coopération entre le transducteur spectrométrique et le processeur numérique nécessaire pour la formulation des exigences et des recommandations relatives à la conception et à la fabrication du transducteur spectrométrique intégré. En effet, ces recommandations sont utiles pour atteindre un niveau de rendement raisonnable de production de C/TSII en utilisant la technologie standard d'intégration (*i.e.* CMOS).

Ce résultat principal a été atteint par l'obtention des résultats spécifiques suivants :

- L'approfondissement de la compréhension de la relation réciproque entre les paramètres de conception du transducteur spectrométrique et les méthodes de traitement numérique des signaux dans le processeur spécialisé (section 7.3, p.118)

L'étude de l'influence de la conception du transducteur spectrométrique sur la qualité de mesure et des limitations des méthodes avancées de traitement numérique a permis d'acquérir la connaissance nécessaire pour contribuer à l'optimisation du traitement des signaux optiques et électriques dans le microspectromètre intégré. La relation réciproque entre les paramètres de conception du transducteur spectrométrique et les performances du processeur spécialisé est établie par les paramètres de qualité d'une mesure brute (la résolution spectrale, le nombre de points de mesure, le niveau de bruit, la représentation

binaire des données). D'une part, le design du transducteur est à la base de ces paramètres de qualité de mesure brute. D'autre part, l'efficacité du traitement numérique des signaux est limitée et la qualité de mesure brute influence l'exactitude du résultat final de mesure.

- Le développement d'un modèle mathématique du transducteur spectrométrique (section 5.1, p. 41; [WISNIEWSKI *et al.*'99])

Le modèle mathématique développé du transducteur spectrométrique constitue une source de données plus proche de la réalité que les modèles précédents grâce à la modélisation de type « boîte grise ». Le modèle donne la possibilité de simuler les données spectrométriques nécessaires pour l'étude des méthodes existantes de traitement numérique ainsi que pour le développement de nouvelles méthodes. Ce modèle permet d'étudier l'influence de plusieurs paramètres intrinsèques du transducteur sur le résultat brut et le résultat final de mesure.

- Le développement d'un filtre rationnel adaptatif pour la correction de l'effet NBW (chapitre 6, p. 66; [WISNIEWSKI *et al.*'99b])

Le filtre rationnel adaptatif a été développé pour améliorer l'efficacité de traitement à la base des besoins résultants de l'analyse de travail et de performance des méthodes existantes de traitement numérique. Le ARF interprète l'estimé $\{\hat{x}_n^{Ab}\}$ du spectre idéal par correction de l'effet NBW en fournissant l'estimé $\{\hat{s}_n^{Ab}\}$ d'un spectre idéalisé. Une caractéristique pertinente du ARF est l'adaptation de ses paramètres à la forme d'un spectre d'absorption. Celle-ci permet de traiter les spectres composés de pics fortement différenciés en largeur. Par conséquent, le ARF fait une compétition aux autres méthodes numériques développées pour la correction de l'effet NBW, à savoir la méthode spectrale de Tikhonov, la méthode itérative de Jansson, la méthode de Kalman avec l'approximation par les fonctions spline, *etc.*

- L'enrichissement d'une base de connaissances nécessaires pour formuler les recommandations reliées aux besoins de la production de C/TSII en utilisant la technologie standard d'intégration (sections 7.1, p. 83 et 7.2, p. 90)

La connaissance acquise sur la relation réciproque entre la conception du transducteur spectrométrique et les performances du processeur spécialisé du microspectromètre permet de formuler les recommandations concernant le développement du microspectromètre. En effet, pour atteindre la qualité de la mesure finale désirée, les paramètres de conception du transducteur spectrométrique :

- résolution spectrale des données $\{\tilde{y}_n\}$
- nombre minimal de photodiodes (lié à un pas d'échantillonnage)
- niveau de bruit
- nombre de bit d'un convertisseur A/N

exigent un traitement des données spectrométriques caractérisé par :

- stationnarité ou non stationnarité de l'opérateur \mathcal{R} ,
- rapidité et complexité de calcul,
- flexibilité et rapidité d'adaptation aux changements continus des conditions de mesure dans le cas de mesure « in situ ».

Les recommandations peuvent varier selon les besoins d'applications futures différentes, comme les mesures environnementales, industrielles, laboratoires, médicales, *etc.*

En plus, les résultats additionnels de ce travail sont les suivants :

- Le développement d'une base de données bibliographiques représentative pour la recherche accomplie et utile pour les travaux futurs

Les données bibliographiques documentées dans [WISNIEWSKI'96], [WISNIEWSKI'96a], [WISNIEWSKI'96b] contiennent les publications concernant les applications potentielles d'un capteur/transducteur spectrométrique intelligent et intégré (C/TSII) et les tendances en développement de microsystèmes. Les résultats de l'étude bibliographique ont permis une justification pour le besoin de développement d'un microspectromètre intégré portatif et de démontrer une vaste gamme d'applications pour un tel instrument. La base de données bibliographiques est à jour et reste disponible pour faciliter le début de l'étude pour les chercheurs futurs.

- L'enrichissement de l'infrastructure de recherche (section 4.5, p. 37)

L'infrastructure de recherche offerte par le Laboratoire des systèmes de mesure de l'UQTR a été élargie par le développement d'une interface matérielle et logicielle entre « l'Environnement intégré », le spectromètre *SD1000* et le processeur DSP. Également, les simulateurs du transducteur spectrométrique et du processeur numérique réalisés à l'aide de *MATLAB* ont été incorporés dans « l'Environnement intégré », en rendant les analyses d'un microspectromètre en développement plus simple et plus facile.

Chapitre 9

Conclusion

Le travail présenté contribue à l'amélioration de la qualité des mesures spectrométriques effectuées par un microspectromètre (spectromètre miniature réalisé en utilisant les microtechnologies) par l'application « on-chip » des méthodes avancées de traitement des signaux. Les résultats de cette recherche contribuent à l'optimisation du traitement des signaux dans un microspectromètre composé d'un transducteur spectrométrique intégré et d'un processeur spécialisé en vue d'être appliqués au développement d'un tel microspectromètre appelé : capteur/transducteur spectrométrique intelligent et intégré.

Plus particulièrement, la contribution méthodologique et algorithmique de cette thèse, la possibilité d'application des résultats obtenus, ainsi que les perspectives de travaux futurs résultant de la recherche accomplie, sont présentées à la suite de ce chapitre.

9.1. Contribution méthodologique

La contribution méthodologique de cette thèse consiste en une nouvelle méthodologie pour le développement et pour l'analyse systématique des méthodes de reconstitution et d'interprétation de données spectrométriques fournies par les transducteurs spectrométriques. Cette méthodologie est basée sur l'utilisation du modèle mathématique développé du transducteur spectrométrique comme une source de données synthétiques très proches de la réalité et dépendantes des paramètres internes du transducteur. Dans ce modèle, la modélisation de type « boîte grise » appliquée au lieu de la modélisation de type « boîte noire » tient compte des phénomènes intrinsèques qui se manifestent durant la mesure spectrométrique et liés à l'interaction de la lumière avec une substance analysée et les

matériaux d'un transducteur. En conséquence, le temps nécessaire pour obtenir les données spectrométriques qui comprend la préparation d'échantillon à mesurer et l'acquisition de données en profitant d'un spectromètre physique, est réduit.

L'étude de l'ensemble du modèle du transducteur et des méthodes numériques donne la possibilité d'estimer les propriétés du transducteur spectrométrique réuni avec le processeur spécialisé afin d'optimiser la performance globale. Une telle étude permet d'atteindre l'efficacité du traitement de signaux qui est nécessaire dans le développement pratique du microspectromètre.

9.2. Contribution algorithmique

La contribution algorithmique de cette thèse dans le domaine de l'interprétation de données spectrométriques consiste essentiellement dans le développement de l'algorithme de correction adaptative de l'effet d'une bande naturelle de pic d'absorption (l'effet NBW).

Le filtre rationnel adaptatif (ARF) fait partie du groupe d'algorithmes de déconvolution aveugle, c'est-à-dire, les paramètres du filtre sont choisis au moment du traitement des données. La flexibilité et l'exactitude de calcul offertes par le ARF concurrencent avec les performances des méthodes existantes de traitement numérique développées pour la correction de l'effet NBW. Le ARF est apte à traiter les données spectrométriques contenant des pics fortement différenciés en largeur, mesurées avec une résolution spectrale très faible, ainsi que celles qui se caractérisent par un niveau de bruit élevé. De plus, l'adaptation du ARF à la forme du spectre traité permet d'automatiser le filtrage des données spectrométriques. Grâce à cette caractéristique, le ARF peut être exploité par les utilisateurs qui ne sont pas nécessairement des spécialistes dans le domaine du traitement numérique des signaux.

Le traitement numérique effectué en utilisant le ARF produit des résultats plus exacts par rapport aux méthodes de Tikhonov, Jansson et Kalman avec les fonctions spline, ce qui a été démontré dans la section 6.4 et le septième chapitre de ce travail.

9.3. Application des résultats obtenus

Les résultats obtenus pendant la recherche seront utilisés dans le projet de développement d'un microspectromètre intégré qui se poursuit en collaboration entre la compagnie Microsystèmes de Mesure A-Z Inc., le Laboratoire de systèmes de mesure à l'Université du Québec à Trois-Rivières et les autres partenaires.

Les résultats obtenus peuvent être également utilisés :

- dans la spectrométrie en général, pour l'interprétation automatique de données spectrométriques

Le filtre rationnel adaptatif développé est une méthode de déconvolution généralisée automatique qui n'exige pas de l'utilisateur une connaissance des principes de traitement numérique. Il permet la correction de l'effet NBW sans l'étape d'étalonnage dans le sens utilisé dans le cas de méthodes non adaptatives.

- pour le développement algorithmique.

La méthodologie de développement et d'analyse des méthodes de traitement numérique peut être utilisée dans tous les domaines qui profitent du traitement numérique des signaux. Dans la spectrométrie, ce modèle mathématique du transducteur spectrométrique constitue la source valable de données spectrométriques à paramètres variés (*i.e.* résolution spectrale).

- dans la modélisation d'éléments micro-optiques.

Le modèle de type « boîte grise » peut être appliqué avec succès aussi pour la modélisation d'autres éléments micro-optiques tel qu'une fente ou un réseau de diffraction. Grâce à une telle approche de la modélisation, des données synthétiques obtenues sont beaucoup plus exactes que celles obtenues par la modélisation de type « boîte noire ».

- dans différents domaines de la métrologie.

Le filtre rationnel adaptatif peut être appliqué comme méthode de déconvolution aveugle à tous les problèmes qui consistent dans le traitement des données constituant une combinaison de signaux élémentaires chevauchés (*i.e.* pics).

9.4. Perspectives de développement futur

Cette thèse a permis d'ouvrir et/ou de préciser de nouvelles perspectives de travaux qui pourraient être maintenant entrepris en vue de contribuer à l'amélioration future de la qualité des mesures spectrométriques. Les suggestions principales concernant les développements futurs sont les suivantes :

- (i) Le développement d'un filtre rationnel adaptatif pour la correction de l'effet SBW dans le domaine de transmittance dont les paramètres s'adaptent aux distorsions déterminées dans un spectre analysé et introduites pendant la mesure dans le transducteur spectrométrique. Ses paramètres sont identifiés à partir des données spectrométriques de référence et des données mesurées dans des conditions différentes et par des transducteurs spectrométriques différents. Un tel filtre implanté dans le processeur spécialisé réuni avec le transducteur spectrométrique intégré permettrait une adaptation rapide du processeur à l'exactitude de mesure du transducteur durant chaque mesure.
- (ii) L'incorporation de paramètres technologiques dans le modèle mathématique du transducteur spectrométrique pour une simulation plus exacte du transducteur intégré en fonction de la technologie de fabrication désirée. Cela donnerait une possibilité d'estimation plus exacte du comportement du transducteur réel.

Liste des références

- BANHAM M.R., KATSAGGELOS A.K, 1997, "Digital Image Restoration", *IEEE Signal Processing Magazine*, March, pp. 24-41.
- BARWICZ A., 1996, "A system approach to electrical measurements", *Measurement Journal of IMEKO*, Vol. 19, No. 3,4, pp. 131-138.
- BARWICZ A., 1996a, "Toward Intelligent Spectrometer Sensors Using Standard CMOS Technology" Semiconductor Based Sensors and Sensor Systems in Canada, *Conference record*, NRC Ottawa
- BARWICZ A., 1997, "Towards Intelligent Spectrometric Sensor Using Standard Integration Technology", *IEEE IMTC'97 Proceedings*, Vol. 1, pp. 78-83.
- BARWICZ A., BEN SLIMA M., WISNIEWSKI M. P., 1998, "Towards an Integrated Environment for Modeling and Simulating an Electro-optical Measuring Microsystem", *Proceedings of Conference on Modeling and Simulating Microsystems MSM'98*, Santa Clara, California, April 4-6.
- BARWICZ A., MORAWSKI R. Z., BEN SLIMA M., 1998a, "Apparatus and Method for Light Spectrum Measurement", United States Patent Appln. No. 09/081,441 (60-3 US).
- BEDNAR J. B., YARLAGADDA R., WATT T, 1986 "L1 Deconvolution and Its Application to Seismic Signal Processing", *IEEE Trans. Acoustics, Speech & Signal Process*, December, Vol. 34, No. 6, pp. 1655-1658.
- BEN SLIMA M., MORAWSKI R. Z., BARWICZ A., 1992, "Spline based Variational Method with Constraints for Spectrophotometric Data Correction", *IEEE Trans. Instrum. & Meas.*, Vol. 41, No. 6, December, pp. 786-790.
- BEN SLIMA M., MORAWSKI R. Z., BARWICZ A., 1997, "Kalman-Filter-Based Algorithm of Spectrophotometric Data Correction, Part 2 : Use of the Spline for Approximation of Spectra", *IEEE Trans. Instrum. & Meas.*, Vol. 46, No. 3, June, pp. 685-689.
- BEN SLIMA M., MASSICOTTE D., MORAWSKI R. Z., BARWICZ A., 1997a, "Algorithmic specification of the specialized processor for spectrometric applications", *IEEE IMTC'97 Proceedings*, Vol. 1, pp. 90-95.
- DE BOOR C., 1996, "Spline Toolbox", The MathWorks, Inc.
- CHINN G., HUANG S-C., 1997, "A General Class of Preconditioners for Statistical Iterative Reconstruction of Emission Computed Tomography", *IEEE Transactions on Medical Imaging*, Vol. 16, No. 1, pp.1-10.
- CIRPAN H. A., TSATSANIS M. K., 1998, "Stochastic Maximum Likelihood Methods for Semi-Blind Channel Estimation", *IEEE Signal Processing Letters*, Vol. 5, No. 1, pp. 21-24.
- CRILLY P. B., 1991, "A Quantitative Evaluation of Various Iterative Deconvolution Algorithms", *IEEE Trans. Instrum. & Meas.*, Vol. 40, No. 3, June, pp. 558-562.

- DAVIS C. C., 1996, "Lasers and Electro-Optics, Fundamentals and Engineering", Cambridge University Press, Chapitres : 1, 22.
- DEMOMENT G., 1989, "Image Reconstruction and Restoration: Overview of Common Estimation Structures and Problems", *IEEE Trans. Acoust., Speech & Signal Processing*, Vol. 37, No. 12, pp. 2024-2036.
- DEMPSEY R. J., DAVIS D. G., BUICE R. G., LODDER R. A., 1996, "Biological and Medical Applications of Near-Infrared Spectrometry", *Applied Spectroscopy*, Vol. 50, No. 2, pp. 18A-34A.
- GALE M. T., KUNZ R. E., ZAPPE H. P., 1995, "Polymer and III-V transducer platforms for integrated optical sensors", *Optical Engineering*, Vol. 34, No. 8, pp. 2396-2406.
- GÅSVIK KJELL J., 1995, "Optical Metrology" 2nd edition, John Wiley & Sons, Chapitres : 4, 5.
- HANSEN E., 1992, "Global Optimization Using Interval Analysis", Marcel Dekker.
- HEWLETT PACKARD, 1996, "Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy", Hewlett Packard.
- HORST R., PARDALOS P. M., 1995, "Handbook of Global Optimization", Kluwer.
- JAKUBKE H.-D., JESCHKEIT H. (Edition), 1994, "Concise Encyclopedia Chemistry", Walter de Gruyter & CO.
- JANSSON P. A., 1997, "Deconvolution with Applications in Spectroscopy", Academic Press, Inc.
- KORMYLO J. J., MENDEL J. M., 1983, "Maximum Likelihood Seismic Deconvolution", *IEEE Geosc. & Remote Sensing*, Vol. 21, No. 1.
- KUNZ R. E., 1991, "Totally integrated optical measuring sensors", SPIE Vol. 1587, *Chemical, Biochemical and Environmental Fiber Sensors III*, pp. 98-113.
- KUNZ R. E., KEMPEN L. U., 1994, "Miniature integrated optical sensors", SPIE Vol. 2068, *Chemical, Biochemical and Environmental Fiber Sensors V*, pp. 69-86.
- LAUDE JEAN-PIERRE, 1992, "Le multiplexage de longueurs d'onde", Masson, Paris.
- LI H., QIAN W., CLARKE P., KALLERGI M., 1993, "Neural Network for Maximum Entropy Restoration of Nuclear Medicine Images", *Proceedings IEEE ICASSP'93*, Vol. 1, pp. 633-636.
- LIPSON S. G., LIPSON H., TANNHAUSER D. S., 1995, "Optical Physics", Cambridge University Press, Chapitres : 7, 8, 9.2.5.
- MASSICOTTE D., MORAWSKI R. Z., BARWICZ A., 1995, "Incorporation of A Positivity Constraint Into A Kalman-Filter-Based Algorithm for Correction of Spectrometric Data", *IEEE Trans. Instrum. & Meas.*, Vol. 44, No. 1, February, pp. 2-7.
- MASUDA, A., YAMAMOTO, S., SONE, A., 1997, "New Deconvolution Method for a Time Series Using the Discrete Wavelet Transform", *JSME International Journal, Series C*, Vol. 40, No. 4, pp. 630-636.

- MCGREER K. A., 1995, "Diffraction From Concave Grating in Planar Waveguide", *IEEE Photonics Technology Letters*, Vol. 7, No. 3, pp. 324-326.
- MCGREER K. A., 1996, "Theory of Concave Grating Based on a Recursive Definition of Facet Positions", *Applied Optics*, Vol. 35, No. 30, pp. 5904-5910.
- MIEKINA A., MORAWSKI R. Z., BARWICZ A., 1996, "Use of Spectrometry-specific Criteria for Evaluation of Tichonov-regularization-based Algorithms of Deconvolution", *Instrumentation Science and Technology*, Vol. 24, No. 3, pp. 155-167.
- MORAWSKI R. Z. 1988, "Direct Methods of Measurement Signal Reconstruction", *Proc. XIth World IMEKO Congress*, Houston, October 16-21, 1988, pp. 111-120.
- MORAWSKI R. Z. 1991, "Unified Approach to Measurand Reconstruction", *Measurement Journal of IMEKO*, Vol. 9, No. 3.
- MORAWSKI R. Z. 1994, "Unified Approach to Measurand Reconstruction", *IEEE Trans. Instrum. & Meas.*, Vol. 43, No. 2, April, pp. 226-231.
- MORAWSKI R. Z., SZCZECIŃSKI L., BARWICZ A., 1995, "Deconvolution Algorithms for Instrumental Applications: a Comparative Study", *Journal of Chemometrics*, Vol. 9, pp. 3-20.
- MORAWSKI R. Z., BARWICZ A., BEN SLIMA M., MIĘKINA A., 1998, "Method of Interpreting Spectrometric Data", United States Patent Appln. No. 09/081,440 (60-4 US).
- NORME NATIONALE DU CANADA, CAN/CGSB-158.1-1987, "Vocabulaire international des termes fondamentaux et généraux de métrologie", Office des normes générales du Canada, septembre 1987.
- PARKER S. P.(Edition), 1983, "McGraw-Hill Encyclopedia of Chemistry", McGraw-Hill Book Company.
- PARKER S. P.(Edition), 1985, "McGraw-Hill Dictionary of Chemical Terms", McGraw-Hill Book Company.
- PÉREZ J. P., 1996, "Optique. Fondements et applications", Masson, Paris, Chapitre 27.
- PITAS I., VENETSANOPOULOS A.N., 1990, "Nonlinear Digital Filters - Principles and Applications", Kluwer Academic Publishers.
- POLLOCK C. R., 1995, "Fundamentals of Optoelectronics", Irwin, Chapitres : 2, 7 et 12.
- REEVES C. R., 1993, "Modern Heuristic Technique for Combinatorial Problems", Wiley & Sons.
- RICHARDSON GRATING LABORATORY, 1996, "Diffraction Grating Handbook", Richardson Grating Laboratory.
- RICHER JEAN-CLAUDE, 1993, "Compendium de Terminologie Chimique (Recommandations de UIPAC)", Ministre des Approvisionnements et Services, Canada.

- SAVITZKY A., GOLAY M. J. E., 1964, "Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures", *Analytical Chemistry*, Vol. 36, No. 8, 1964, pp. 1627-1639
- SKOOG D. A., WEST D. M., HOLLER F. J., 1997, "Chimie analytique", traduction et révision de la 7e édition américaine "Fundamentals of analytical chemistry", De Boeck Université, Bruxelles.
- SMITH F. G., THOMSON J. H., 1988, "Optics" - Second Edition, John Wiley & Sons, Chapitres : 9, 10, 11 et 14.9.
- SZCZECIŃSKI L., BARWICZ A., 1997, "Quickly converging iterative algorithm for measurand reconstruction", *Measurement Journal of IMEKO*, Vol. 20, No. 3, pp. 211-217.
- SZCZECIŃSKI L., 1997a, "Méthodes non linéaires de reconstitution de signaux pour des applications spectrométriques", Thèse de doctorat, INRS-Télécommunications, Université du Québec.
- SZCZECIŃSKI L., MORAWSKI R. Z., BARWICZ A., 1998, "Numerical Correction of Spectrometric Data Using a Rational Filter", *Journal of Chemometrics*, Vol. 12, issue 6, pp. 379-395.
- TIKHONOV A. N., GONCHARSKY A. V., STEPANOV V. V., YAGOLA A. G., 1995, "Numerical Methods for the Solution of Ill-Posed Problems", Kluwer, p. 1.
- WILLARD H.H., MERRITT JR L.L., DEAN J.A., SETTLE JR F.A., 1988, "Instrumental methods of analysis", Wadsworth Inc.
- WIŚNIEWSKI M. P., 1996, "Système spectrométrique: principe, qualité et application", *Rapport interne 1 - Séminaire de recherche*, Laboratoire de systèmes de mesure, UQTR.
- WIŚNIEWSKI M. P., 1996a, "Méthodes de traitement des signaux dans un spectromètre intégré", *Rapport interne 2 - Séminaire de recherche*, Laboratoire de systèmes de mesure, UQTR.
- WIŚNIEWSKI M. P., 1996b, "Efficacité de traitement des signaux dans un spectromètre intégré", *Rapport interne 3 - Séminaire de recherche*, Laboratoire de systèmes de mesure, UQTR.
- WIŚNIEWSKI M. P., MORAWSKI R.Z., BARWICZ A., 1999, "Modeling the Spectrometric Microtransducer", *IEEE Trans. Instrum. & Meas.*, Vol. 48, No. 3, June, pp.747-752.
- WIŚNIEWSKI M. P., MORAWSKI R. Z., BARWICZ A., 1999a, "Using Rational Filters For Digital Correction of a Spectrometric Micro-transducer", to be published in *IEEE Trans. Instrum. & Meas.*, Vol. 48, No. 6, December 1999.
- WIŚNIEWSKI M. P., MORAWSKI R. Z., BARWICZ A., 1999b, "An Adaptive Rational Filter For Interpretation of Spectrometric Data", submitted for publication in *IEEE Trans. Instrum. & Meas.*

- WU M., CHEN Y. J., 1994, "Design Considerations for Rowland Circle Gratings Used in Photonic Integrated Devices for WDM Applications", *Journal of Lightwave Technology*, Vol. 12, No. 11, pp. 1939-1942.
- YEE G. M., HING P. A., MALUF N. I., KOVACS G. T. A., 1996, "Miniaturized Spectrometers for Biochemical Analysis", *Technical Digest of the 1996 Solid-State Sensor and Actuator Workshop*, Hilton Head Island, South Carolina, June 3-6 1996, Transducers Research Foundation, Cleveland, pp. 64-67.
- YEE G. M., MALUF N. I., KOVACS G. T. A., 1999, "A Low-Cost, Micromachined, Integrated CMOS Spectrometer", *Technical Digest of the 10th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators*, Sendai, Japan, June 7-10 1999, pp. 1882-3.
- ZAPPE H. P., 1995, "Introduction to Semiconductor Integrated Optics", Artech House Inc.
- ZHANG L., ANTHON E. W., HARRISON J., HANNAN P. G., VAN MILLIGEN F. J., MCELDFOWNEY S. C., ZARRABIAN S., 1999, "Miniature Spectrometer Based on Linear Variable Interference Filters", *Proceedings of Photonics East Conference*, Boston, September 19-22 1999.
- ZWINKELS J., GIGNAC D. S., 1992, "Design and testing of a new high-accuracy ultraviolet-visible-near-infrared spectrophotometer", *Applied Optics*, Vol. 31, No. 10, pp. 1557-1567

Annexe A

Revue des techniques spectrométriques

1. Méthodes d'absorption dans l'ultraviolet et le spectre visible

- spectrophotométrie (différentielle, "dérivée")

La spectrophotométrie ou spectroscopie optique est un type d'analyse chimique développée pour la détection des composés inorganiques et organiques qui sont capables d'absorber une radiation ultraviolette, visible ou infrarouge. Les résultats quantitatifs des mesures d'absorption en spectroscopie optique sont exprimés par la loi expérimentale de Beer-Bouguer-Lambert. Pour un rayonnement monochromatique qui est absorbé par la substance mesurée (figure A-1), cette loi est définie par l'équation suivante :

$$I = I_0 e^{-klc}$$

où

- I - intensité de la radiation après absorption,
- I_0 - intensité de la radiation incidente,
- k - coefficient molaire d'absorption caractéristique de la molécule,
- l - longueur du trajet optique à travers du milieu absorbant,
- c - concentration de la solution.

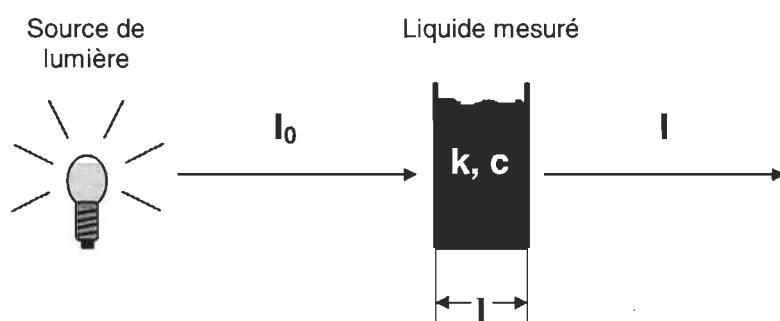


Figure A-1. La mesure spectrophotométrique avec un rayon monochromatique.

À partir de la loi de Beer-Bouguer-Lambert, deux grandeurs caractérisant l'intensité de l'absorption sont définies :

la transmission T : $T = \frac{I}{I_0}$, fréquemment exprimée en pourcentage ;

l'absorbance A :
$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T} = \epsilon l c .$$

où ϵ est le coefficient d'absorbance en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Cette dernière expression est généralement connue comme la loi de Beer.

Le diagramme d'absorbance en fonction de la concentration devrait être une ligne droite passant par l'origine (figure A-2). Les échelles des spectrophotomètres sont très souvent calibrées pour la lecture de l'absorbance ou de la transmittance.

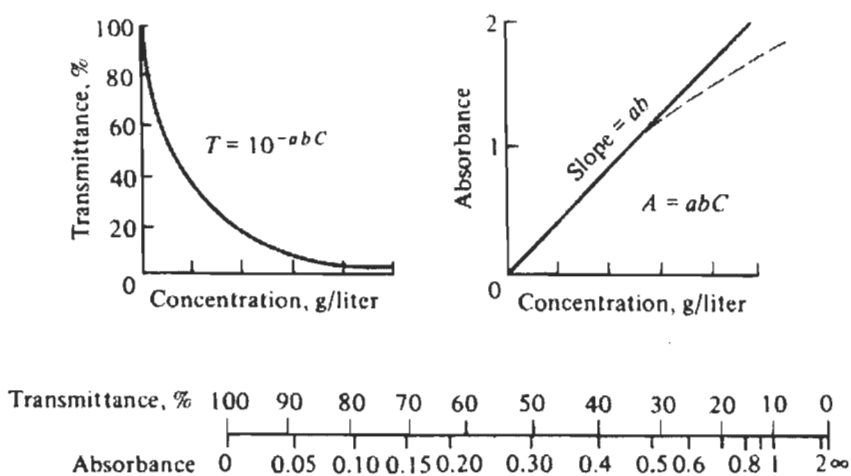


Figure A-2. Représentation de la loi de Beer et comparaison entre les échelles de l'absorbance et la transmittance exprimée en pourcentage [WILLARD ET AL '88].

L'absorption de la radiation par les molécules aux longueurs d'ondes spécifiques est fréquemment utilisée pour les analyses quantitatives par la relation directe entre l'absorbance et la concentration. La sensibilité des analyses spectrométriques est dictée par la magnitude de l'absorptivité et l'absorbance minimale qui peut être mesurée avec la précision exigée.

Dans le développement d'une méthode quantitative pour la détection d'une concentration inconnue d'une substance donnée par l'absorption spectrophotométrique, la première démarche est de choisir la bande d'absorption à laquelle la mesure d'absorbance devrait être faite. La valeur numérique de l'absorptivité détermine la pente de la courbe analytique et

influence le rang de concentration dans lequel les déterminations peuvent être faites. S'il y a plusieurs bandes d'absorption de l'absorptivité du composé, la bande choisie devrait favoriser les régions des longueurs d'ondes qui correspondent à une relativement haute sortie de la source de radiation et une haute sensibilité spectrale du photomètre. La bande d'absorption ne devrait pas recouvrir des bandes d'absorption du solvant, des contaminants possibles et des substances réagissant de façon excessive qui peuvent être dans l'échantillon.

Les solvants utilisés dans la spectrophotométrie doivent satisfaire certaines conditions pour assurer des résultats bons et précis. Le solvant choisi doit dissoudre l'échantillon et doit être compatible avec les matériaux de la cuvette. Le solvant doit être aussi relativement transparent dans la région du spectre d'intérêt. Pour éviter une mauvaise résolution et des difficultés dans l'interprétation du spectre, un solvant ne devrait pas être utilisé pour les mesures près ou au-dessous de sa limite ultraviolette, c'est-à-dire de la longueur d'onde à laquelle l'absorbance pour le solvant seul approche l'unité d'absorbance (figure A-3). La solubilité dans un solvant transparent pour l'ultraviolet et le spectre visible constitue la limitation pour un liquide mesuré.

La spectrophotométrie a de très grands avantages pour les analyses quantitatives. Les résultats obtenus par la mesure spectrophotométrique se caractérisent par une haute exactitude et une haute sensibilité. En plus, la technique de spectroscopie optique est très simple. La basse spécificité et la petite information sur la structure moléculaire constituent les limitations de méthode. Le plus petit échantillon possible pour les analyses qualitatives est 0.01 mg.

- titrations photométriques

Le changement dans l'absorbance d'une solution peut être utilisé pour suivre le changement dans la concentration d'un constituant qui absorbe la radiation durant une titration. L'absorbance est directement proportionnelle à la concentration du constituant.

- spectroscopie photoacoustique

La spectroscopie photoacoustique est une combinaison des méthodes optiques et de la détection acoustique d'un signal. Au moment où la radiation, modulée à une fréquence acoustique, est absorbée par une substance, l'énergie de la radiation est convertie en chaleur. Cette chaleur amène un gaz ou un liquide environnant l'échantillon à s'élargir et se contracter à la fréquence de modulation. Ces ondes acoustiques sont détectées par un microphone (figure A-4).

ULTRAVIOLET CUTOFFS OF SPECTRO-GRADE SOLVENTS (ABSORBANCE OF 1.00 IN A 10.0-mm CELL VS. DISTILLED WATER)

Solvent	Wavelength (nm)	Solvent	Wavelength (nm)
Acetic acid	260	Hexadecane	200
Acetone	330	Hexane	210
Acetonitrile	190	Isobutyl alcohol	230
Benzene	280	Methanol	210
1-Butanol	210	2-Methoxyethanol	210
2-Butanol	260	Methylcyclohexane	210
Butyl acetate	254	Methylene chloride	235
Carbon disulfide	380	Methyl ethyl ketone	330
Carbon tetrachloride	265	Methyl isobutyl ketone	335
1-Chlorobutane	220	2-Methyl-1-propanol	230
Chloroform (stabilized with ethanol)	245	<i>N</i> -Methylpyrrolidone	285
Cyclohexane	210	Nitromethane	380
1,2-Dichloroethane	226	Pentane	210
1,2-Dimethoxyethane	240	Pentyl acetate	212
<i>N,N</i> -Dimethylacetamide	268	1-Propanol	210
<i>N,N</i> -Dimethylformamide	270	2-Propanol	210
Dimethylsulfoxide	265	Pyridine	330
1,4-Dioxane	215	Tetrachloroethylene (stabilized with thymol)	290
Diethyl ether	218	Tetrahydrofuran	220
Ethanol	210	Toluene	286
2-Ethoxyethanol	210	1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethane	231
Ethyl acetate	255	2,2,4-Trimethylpentane	215
Ethylene chloride	228	<i>o</i> -Xylene	290
Glycerol	207	Water	191
Heptane	197		

Figure A-3. Les limites ultraviolettes des solvants communs [WILLARD *ET AL.* '88].

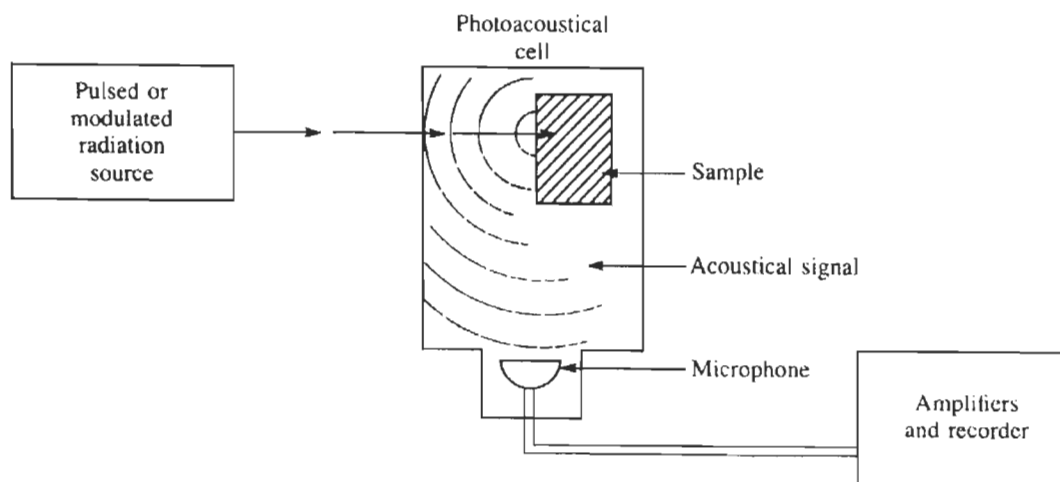


Figure A-4. Diagramme schématique d'un spectromètre photoacoustique [WILLARD *ET AL* '88].

- spectroscopie de lentilles thermales
- analyses d'injection de fluide

Dans la méthode d'analyse d'injection de fluide, un échantillon liquide mesuré est injecté dans un jet d'une substance réagissante. Pendant la réaction une coloration se produit qui peut être détectée par spectrophotométrie.

- spectrophotométrie de la phase solide
- colorimétrie

Les applications analytiques de l'absorption de radiation par la matière peuvent être qualitatives et quantitatives. Les applications qualitatives de la spectrométrie d'absorption arrivent du fait que l'objet mesuré absorbe la radiation seulement dans les régions spécifiques du spectre où la radiation a l'énergie exigée pour élever les molécules aux états excités.

2. Méthodes d'émission ultraviolette et visible

- spectroscopie de fluorescence (spectrofluorométrie)
- spectroscopie de phosphorescence

Le terme « luminescence » est appliqué à l'émission de la radiation précédemment absorbée. Ce groupe de méthodes comprend la photoluminescence moléculaire dans laquelle les photons de la radiation électromagnétique sont absorbés par les molécules qui s'élèvent aux états excités. Puis, durant le retour aux états normaux établis, les molécules émettent la radiation, c'est-à-dire, la luminescence (figure A-5). La photoluminescence inclut la fluorescence et la phosphorescence. Dans le cas de la fluorescence, les transitions énergétiques ne provoquent pas des changements dans le spin électronique. La phosphorescence provoque des changements dans le spin et, par conséquent, est beaucoup plus lente que la fluorescence.

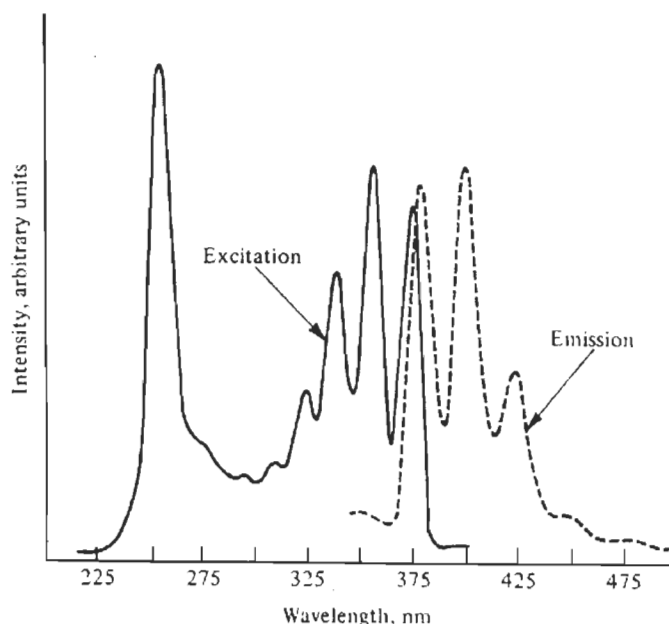


Figure A-5. Spectre d'excitation et d'émission de fluorescence de 0.3 µg/ml de l'anthracène dans le méthanol [WILLARD *ET AL.* '88].

3. Spectroscopie d'émission de flamme et d'absorption atomique :

- spectroscopie d'émission de flamme (SEF)

Dans la spectrométrie d'émission de flamme, la solution d'échantillon mesuré est nébulisée et introduite en flamme où elle est désolvatée, vaporisée et atomisée dans une succession

rapide. Par conséquent, les atomes et les molécules sont élevés aux états excités par la collision thermique avec les constituants du gaz de la flamme partiellement brûlés. Durant leur retour aux états électroniques plus bas ou établis, les atomes et molécules excités émettent une radiation caractéristique pour les composants d'échantillon.

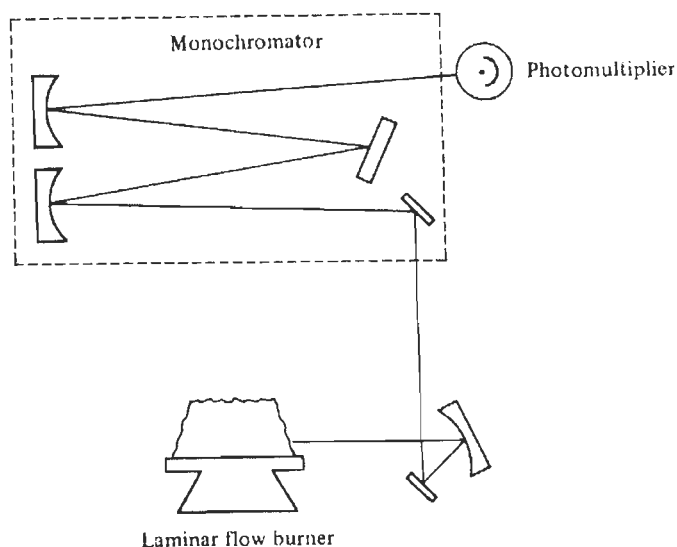


Figure A-6. Schéma d'un spectrophotomètre d'émission de flamme [WILLARD *ET AL.* '88].

- spectroscopie d'absorption atomique (SAA)

Le processus de mesure d'absorption atomique peut être divisé en deux processus principaux : (1) la production des atomes libres de l'échantillon et (2) l'absorption de la radiation de la source externe par ces atomes. L'absorption de la radiation par les atomes libres dans la flamme implique une transition des atomes de l'état établi à l'état excité. Bien que d'autres transitions électroniques soient possibles, le spectre d'absorption atomique d'un élément consiste en la série des lignes de résonance qui prennent toutes leur origine à l'état électronique normal et se terminent à des états excités variables. Habituellement la transition entre l'état électronique établi et le premier état excité, connu comme la première ligne de résonance, est la ligne avec la plus forte absorptivité (figure A-7). L'absorptivité pour l'élément donné se réduit si l'énergie différentielle entre l'état normal et les états excités augmente.

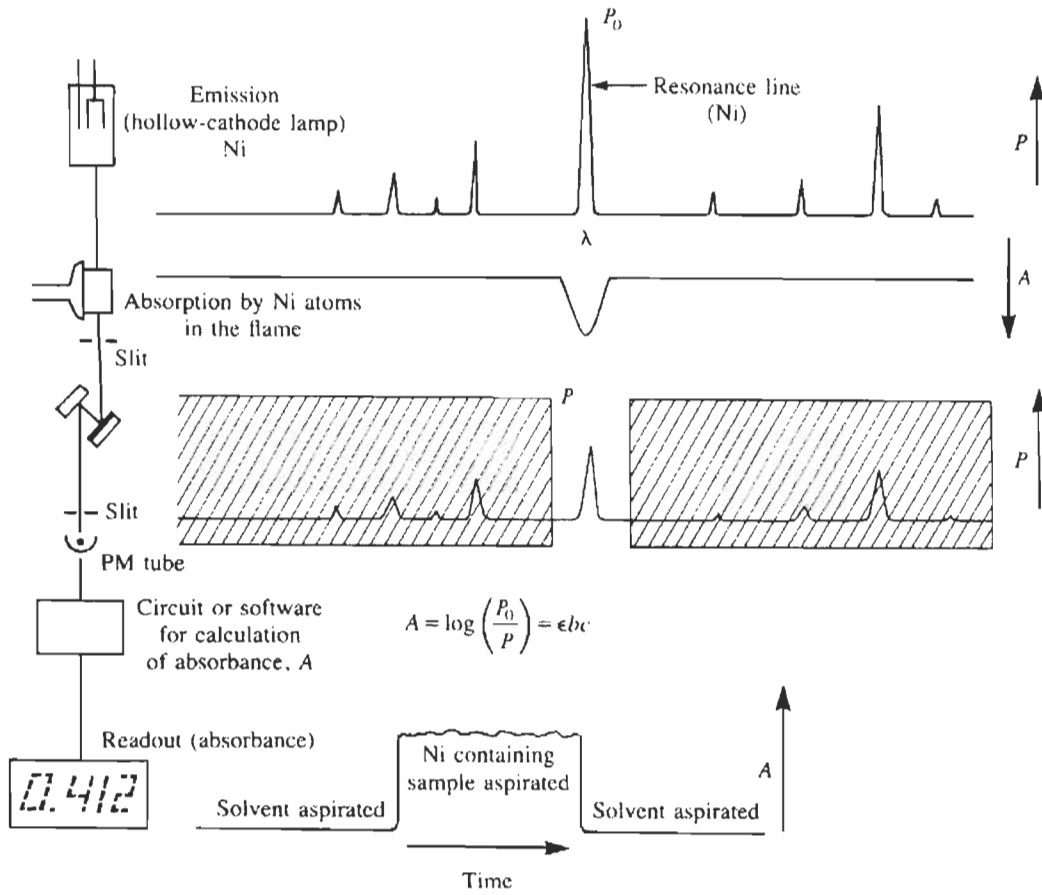


Figure A-7. Les mesures d'absorption atomique et les résultats [WILLARD ET AL.'88].

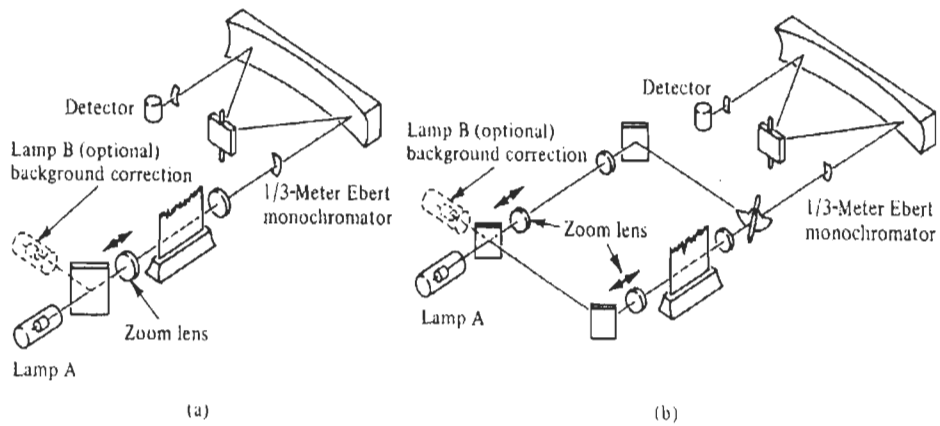


Figure A-8. Diagramme optique d'un spectromètre d'absorption atomique (a) d'un rayon simple et (b) d'un rayon double [WILLARD ET AL.'88].

- spectroscopie de fluorescence atomique (SFA)

Dans cette méthode les électrons des atomes libres formés dans la flamme absorbent la radiation d'une source externe, passent à des états électroniques excités et puis retournent à l'état normal par la fluorescence.

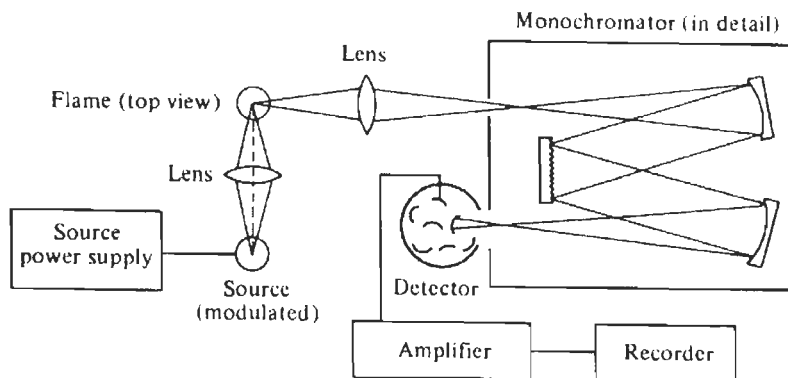


Figure A-9. Diagramme schématique de l'équipement pour la spectroscopie de fluorescence atomique [WILLARD *ET AL.* '88].

4. Méthodes de spectroscopie d'émission atomique avec un plasma et des sources électriques déchargées

Dans la spectroscopie d'émission atomique, une partie infime de l'échantillon est vaporisée et excitée thermiquement au point d'émission atomique. L'énergie exigée pour ces processus est fournie par un arc électrique ou une étincelle, ou récemment par un laser ou un plasma composé d'un gaz inerte. Le spectre atomique émis par un échantillon est utilisé pour déterminer sa composition élémentaire. La longueur d'onde, pour laquelle la mesure d'intensité est faite, identifie l'élément alors que l'intensité de la radiation émise quantifie sa concentration.

5. Spectrométrie d'infrarouge

La région infrarouge du spectre électromagnétique élargit le spectre visible jusqu'à la région des micro-ondes. Cette région inclut la radiation pour les longueurs d'onde entre 0.7 et 500 μm . Le rang spectral le plus utilisé constitue la région d'infrarouge moyen qui couvre les

fréquences de 4000 à 200 cm^{-1} (2.5 à $50\text{ }\mu\text{m}$). La spectrométrie d'infrarouge implique un examen des mouvements : de twist, courbés, de rotation et de vibration d'atomes dans une molécule (figure A-10).

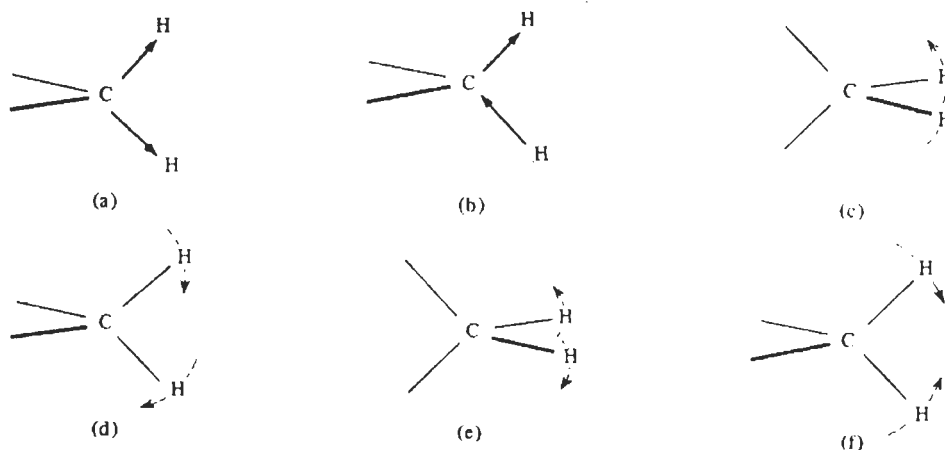


Figure A-10. Les modes vibratoires de la groupe H-C-H : (a) « stretching » symétrique, (b) « stretching », (c) fréttillement ou tournant « out-of-plan », (d) bercement ou tournant « in-plan » asymétrique, (e) torsade ou tournant « out-of-plan » et (f) tournant « in-plan » symétrique [WILLARD ET AL '88].

Par l'interaction avec la radiation infrarouge, les portions de la radiation sont absorbées à une longueur d'onde spécifique. La multitude des vibrations qui apparaissent simultanément produit un spectre d'absorption très complexe. Les atomes ou les groupes d'atomes dans les molécules sont en mouvement continu. Le modèle vibratoire possible dans la molécule poly-atomique peut être représenté par le modèle mécanique du système (figure A-11).

6. Spectroscopie de Raman

Quand la radiation monochromatique est dispersée par les molécules, une petite fraction de la radiation dispersée a une fréquence différente de la radiation adéquate. Ce phénomène est connu comme l'effet de Raman. Il constitue une méthode importante d'élucidation d'une structure moléculaire, pour l'emplacement des groupes fonctionnels variés ou des liaisons chimiques dans les molécules et pour l'analyse quantitative des mixtures complexes. Bien que les spectres vibratoires de Raman soient similaires aux spectres d'absorption infrarouge,

le spectre de Raman apparaît de différentes manières et par conséquent, il garde une information complémentaire. Le principe unique de dispersion de Raman établit que chaque ligne a une polarisation caractéristique et que les données de polarisation fournissent des informations additionnelles sur la structure moléculaire.

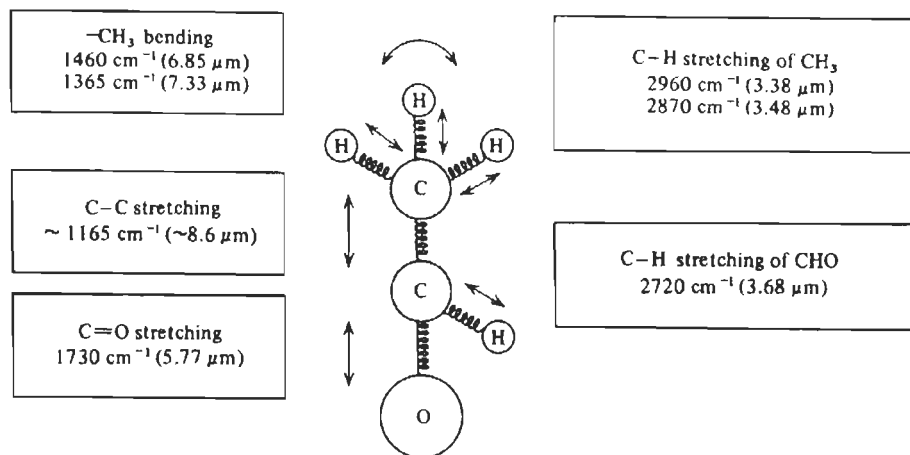


Figure A-11. Les vibrations et les fréquences caractéristiques de l'acétaldéhyde [WILLARD *ET AL.* '88].

7. Méthodes de rayons X

- analyses d'émission directes
- spectroscopie de fluorescence
- spectroscopie d'émission d'Auger
- spectroscopie électronique pour les analyses chimiques
- spectroscopie d'absorption de rayons X
- spectroscopie de diffraction de rayons X

Quand un atome est excité par l'élimination d'un électron de niveau d'énergie interne, il peut retourner à son état normal par le transfert d'un électron d'un niveau externe au niveau intérieur vacant. L'énergie de la transition apparaît sous la forme d'un rayonnement X ou bien elle est employée à éjecter un second électron de la couche externe (figure A-12). Si les rayons X sont émis, leurs longueurs d'onde caractérisent l'élément et leurs intensités sont proportionnelles au nombre d'atomes excités. Par conséquent, les méthodes d'émission de rayons X peuvent être utilisées pour des mesures qualitative et quantitative.

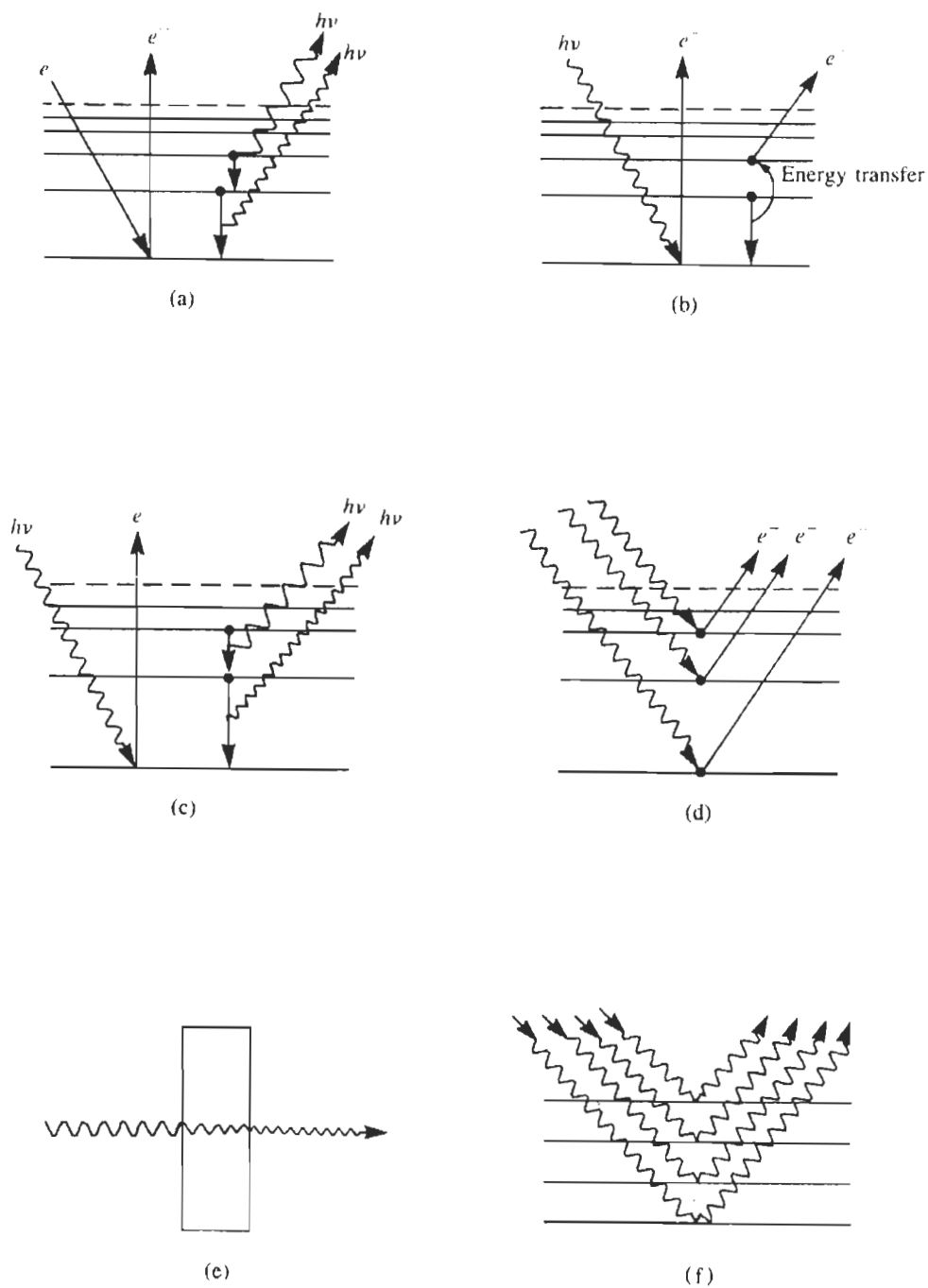


Figure A-12. Méthodes d'analyse de rayons X. (a) spectroscopie d'émission de rayons X, (b) spectroscopie d'émission d'Auger, (c) spectroscopie de fluorescence de rayons X, (d) spectroscopie électronique pour les analyses chimiques, (e) absorption de rayons X, (f) diffraction de rayons X [WILLARD ET AL '88].

8. Méthodes radiochimiques

Le phénomène de la radioactivité présente de nombreuses propriétés qui caractérisent un radionuclide particulier. Ces propriétés incluent (1) la demi-vie d'un nuclide radioactif, (2) le type et l'énergie de la radiation émise pendant la désintégration, et (3) le schéma de la désintégration (figure A-13).

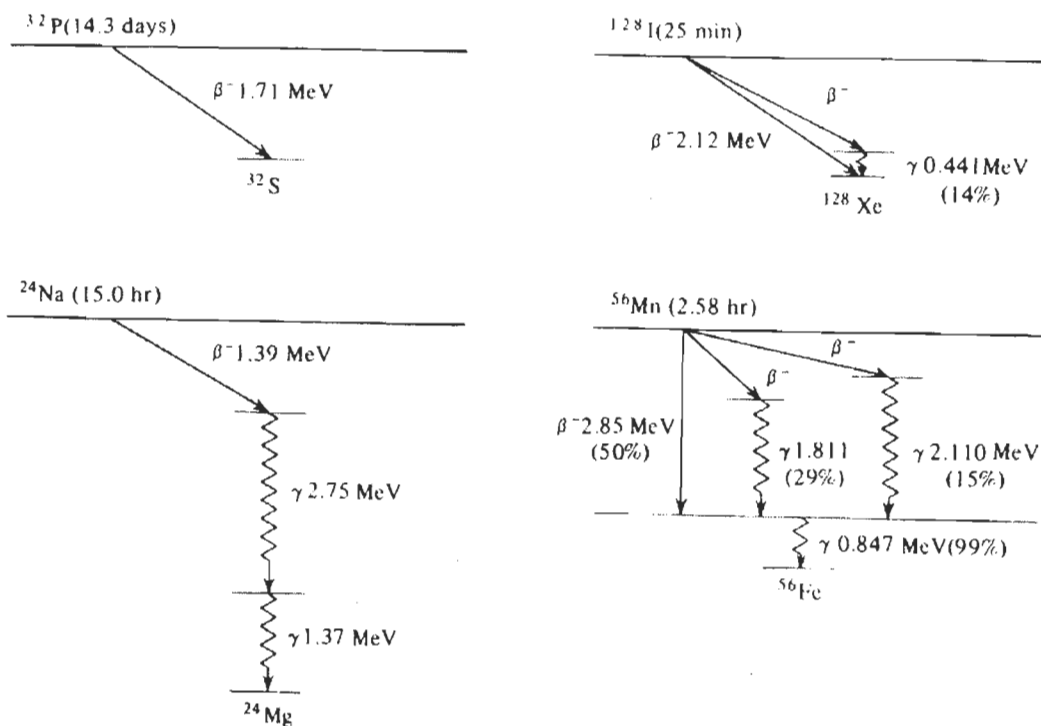


Figure A-13. Sélection des schémas de la désintégration des radio-isotopes [WILLARD *ET AL.* '88].

Dans la désintégration radioactive il est possible d'émettre des particules alpha (des particules d'hélium double ionisées), des particules bêta (des électrons et des positrons très énergétiques) et des rayons gamma (des photons à haute énergie).

La radiation nucléaire influe sur la matière de façons différentes. Les rayons gamma, passant par la matière, perdent leur énergie par trois mécanismes divers: la photo-ionisation, l'effet de Compton et la production de paires. Les particules bêta causent la dissociation, l'excitation et l'ionisation.

Les groupes de techniques utilisées dans la spectroscopie radiochimique sont :

- les analyses d'activation (analyses d'activation de neutrons, analyses quantitatives - figure A-14, analyses d'activation de neutrons rapides, analyses promptes de rayons gamma)
- les analyses de la dilution isotopique
- les systèmes de scintillation du liquide

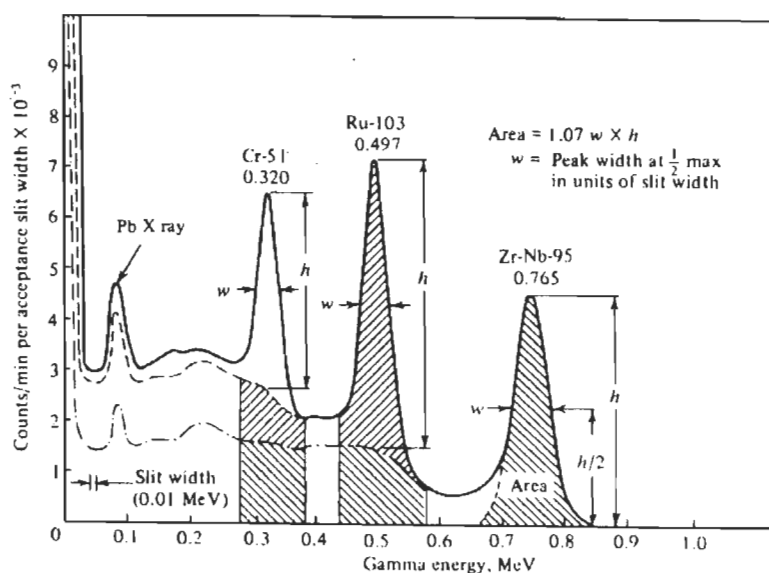


Figure A-14. Le spectre gamma typique de trois composants illustrant deux méthodes d'analyse quantitative : l'approximation linéaire et le spectre rayé [WILLARD *ET AL.* '88].

9. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

Dans la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire, l'absorption caractéristique d'énergie par les noyaux qui virent dans un champ magnétique fort, quand ces noyaux sont irradiés par un autre champ perpendiculaire moins fort, permet d'obtenir l'identification de la configuration atomique dans les molécules. L'absorption survient quand les noyaux subissent des transitions dès l'alignement dans le champ appliqué à un autre. La quantité d'énergie exigée pour causer un réalignement du noyau particulier dépend de la puissance du champ, de la configuration électronique, de l'anisotropie, du type de molécule et d'interactions intermoléculaires. Le spectre obtenu explique comment la molécule est construite (exemple - figure A-15).

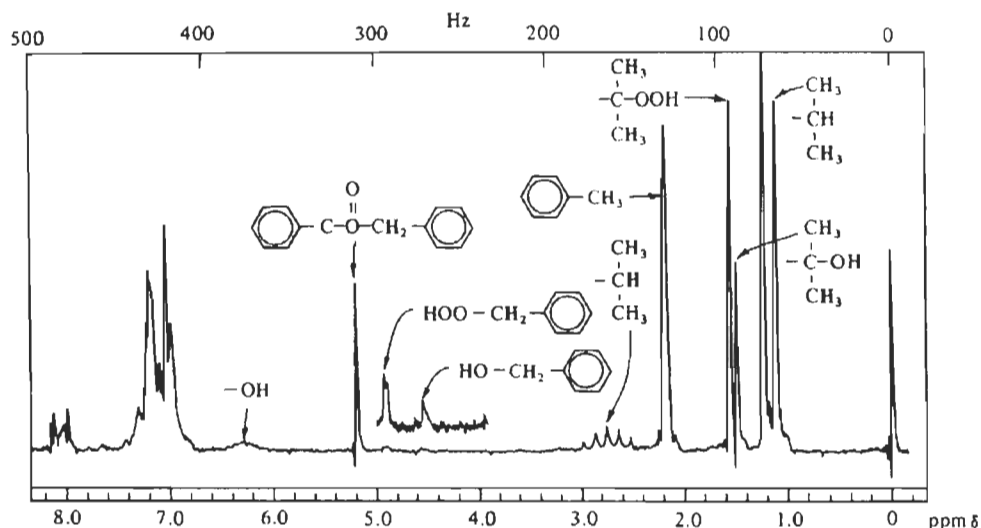


Figure A-15. Le spectre RMN de la mixture de produits obtenus par l'oxydation de *p*-cymene avec benzoate [WILLARD *ET AL.* '88].

10. Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse fournit une information qualitative et quantitative sur la composition atomique et moléculaire des matériaux inorganiques et organiques. Le spectromètre de masse (figure A-16) produit des particules chargées qui se construisent des ions et des fragments ioniques de la molécule originale, et il classe ces ions selon leur rapport masse/charge. Le spectre de masse est un enregistrement de différents types d'ions caractéristiques pour des composés.

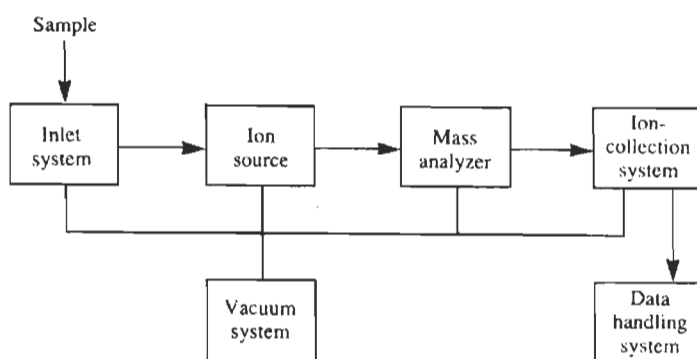
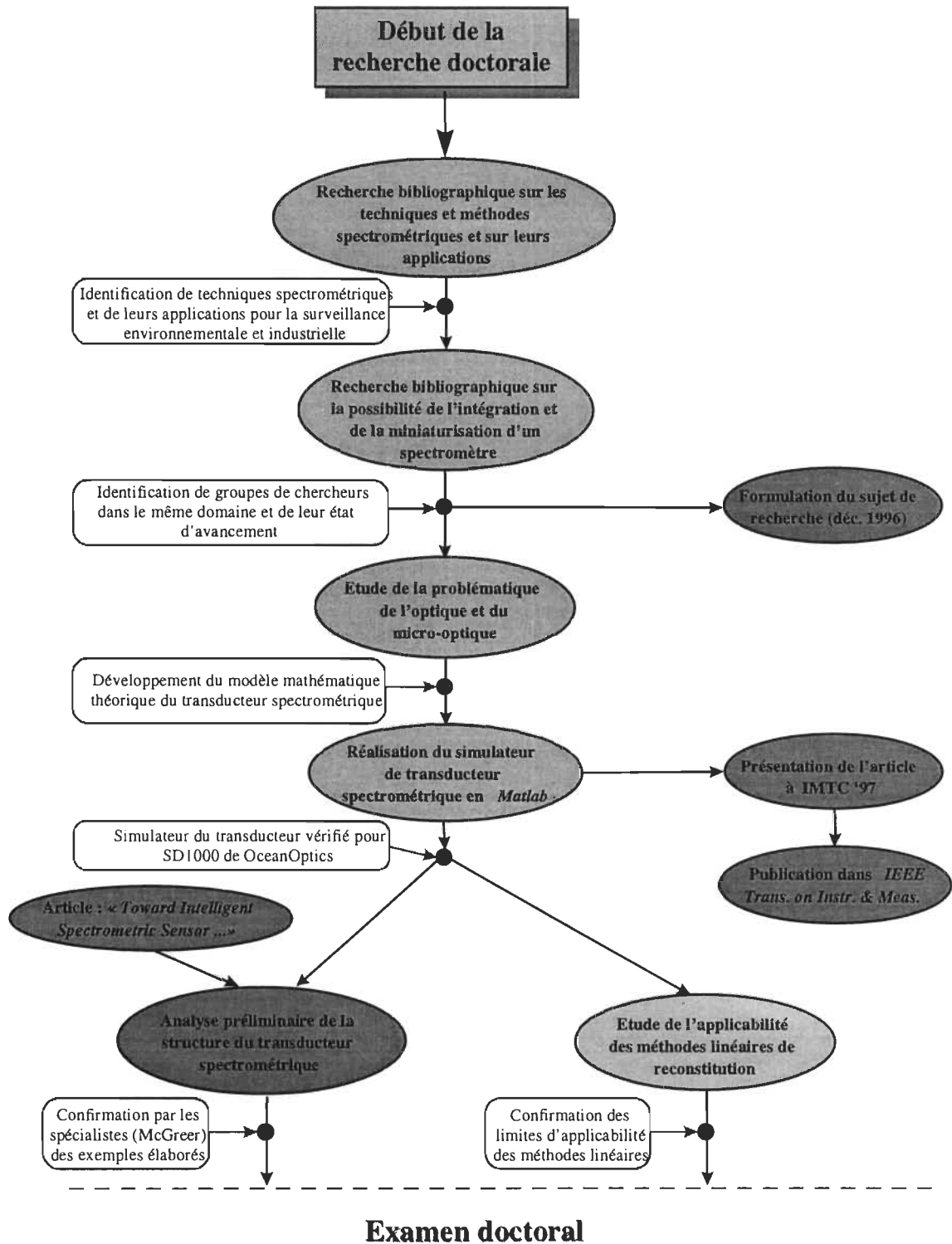


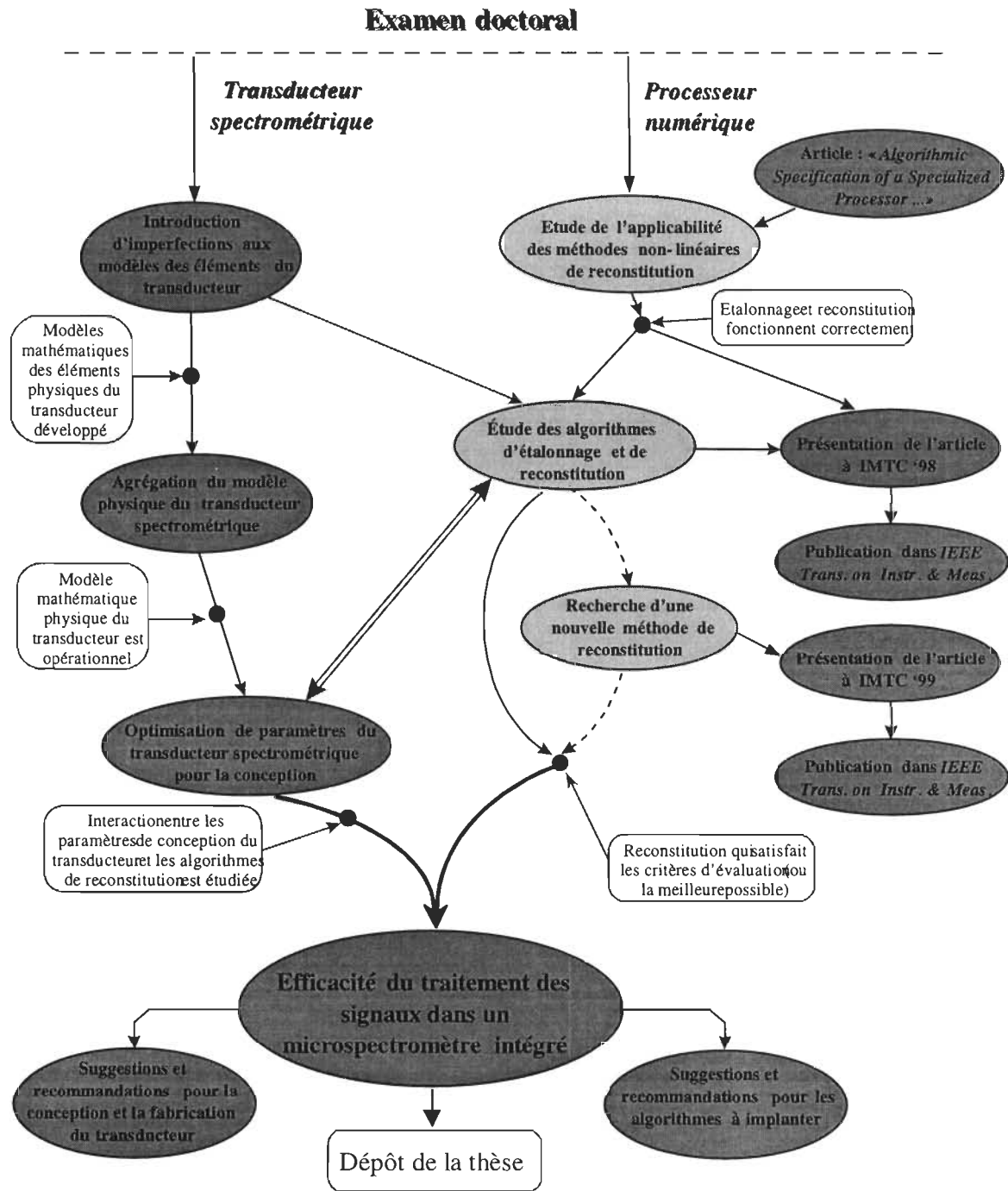
Figure A-16. Composants d'un spectromètre de masse [WILLARD *ET AL.* '88].

Annexe B

Méthodologie de la recherche

Diagramme détaillé des étapes de la recherche





Annexe C

Modèle du microspectromètre

Modèle mathématique d'un réseau concave de diffraction

Modèle mathématique d'un réseau concave de diffraction

Le réseau concave de diffraction constitue un élément optique qui peut être employé comme un polychromateur. Il est capable de disperser et également de concentrer la lumière réfléchie de sa surface. L'efficacité de diffraction dépend de la structure des facettes du réseau et du montage dans lequel le réseau est utilisé [MCGREER'95], [MCGREER'96], [RICHARDSON'96]. Le montage le plus ancien et le plus populaire aujourd'hui est le montage de Rowland illustré à la figure C-1 où la notation suivante est utilisée :

- P - pôle du réseau concave de diffraction,
- O - centre de la courbe du réseau de diffraction; un point sur le cercle de Rowland,
- A - position d'une fente d'entrée,
- A' - point de sortie de la lumière,
- r - rayon de la cercle de Rowland,
- $R=2r$ - rayon de la courbe du réseau de diffraction.

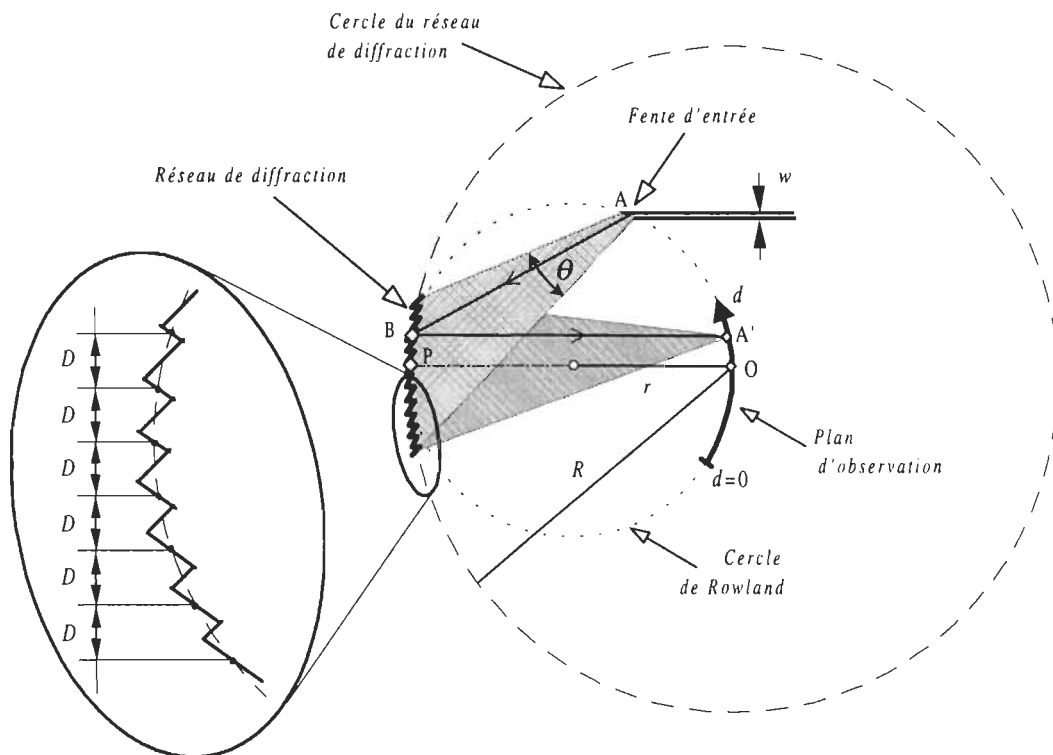


Figure C-1. Réseau échelle concave dans le montage de Rowland.

Les deux cercles: le cercle de Rowland de rayon r et le plus grand de rayon R possèdent un point commun P, lequel constitue le pôle du réseau concave de diffraction. Une entrée de la lumière A et le plan d'observation se trouvent toujours sur le cercle de Rowland.

Un rayon lumineux entre dans le polychromateur par une fente ou une sortie d'une fibre optique placée sur le cercle de Rowland, représentée à la figure C-1 par le point A. Grâce à la diffraction de la lumière, l'illumination d'une plus grande surface du réseau de diffraction est assurée. En plus, la distance entre le point d'entrée A et le réseau se change proportionnellement au nombre des facettes illuminées. La surface inférieure du cercle de Rowland constitue un guide d'onde plan. Le réseau échelle concave est caractérisé par sa largeur, la distance entre les facettes D , l'angle de blaze d'une facette et le rayon r de la courbe (*cf.* figure C-1).

Les hypothèses suivantes sont prises pour l'analyse du réseau concave de diffraction dans le montage de Rowland : la forme d'un trait du réseau est ignorée, la contribution de chaque facette est assumée constante et le problème bidimensionnel de la propagation de la lumière est considéré. Dans ce cas, la distribution de l'intensité de la lumière sur le plan d'observation décrit le résultat du traitement de la lumière par la fente, le guide d'onde et le réseau de diffraction, en tout. Elle peut être modélisée par l'équation suivante :

$$y_{gr}(d, \lambda) = g_{gr}(d, \lambda) \cdot y_{sh}(\lambda) \quad \text{pour } d \in [0, d_{\max}] \quad (\text{C-1})$$

La fonction $g_{gr}(d, \lambda)$ dans cette équation a la forme [WU et CHEN'94] :

$$g_{gr}(d, \lambda) = c \left| \sum_{n_B(\theta)} \exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} (\overline{BA} + \overline{BA'}(d)) \right] \right|^2 \quad (\text{C-2})$$

où c est une constante de normalisation, d est une position sur le cercle de Rowland, θ est l'angle de la diffraction effectuée par la fente d'entrée qui définit le nombre de facettes illuminées $n_B(\theta)$, \overline{BA} et $\overline{BA'}(d)$ sont les distances entre les points B et A ainsi que B et A', A marque la position de la fente sur le cercle, A' correspond à chaque point sur le plan d'observation, et B correspond à chaque facette du réseau concave (*cf.* figure C-1). La valeur de θ dépend de la longueur d'onde λ et de la largeur w de fente :

$$\theta = 2 \cdot \arcsin\left(\frac{\lambda}{w}\right) \quad (\text{C-3})$$

La sommation est faite sur tous les points B sur les facettes illuminées du réseau définis par la distance D (figure C-1). Un exemple de fonction $g_{gr}(d, \lambda)$ est illustré à la figure C-2.

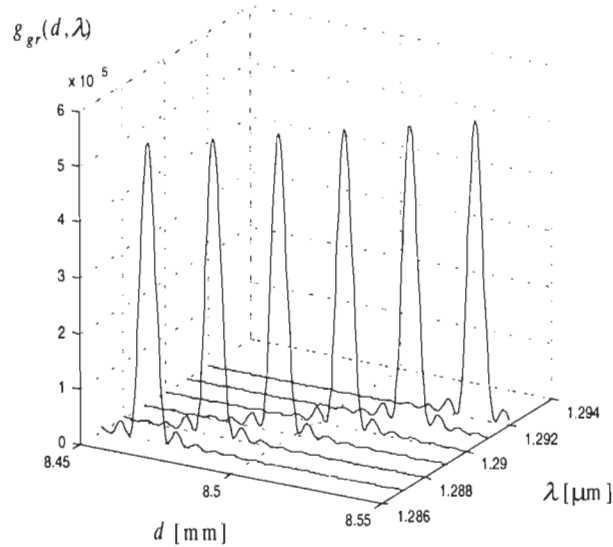


Figure C-2. Intersections de $g_{gr}(d, \lambda)$ du réseau concave de diffraction pour plusieurs valeurs de $\lambda = \text{const.}$

Le modèle du réseau concave est réalisé à l'aide du logiciel *MATLAB*. L'interface graphique du programme de simulation est présenté à la figure C-3.

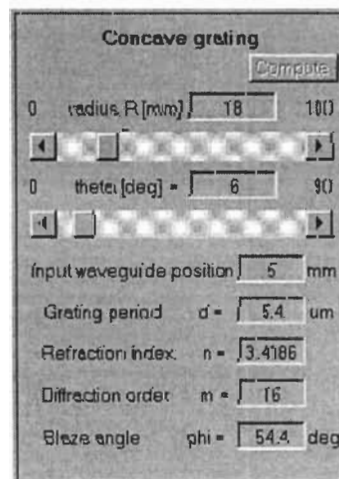


Figure C-3. Interface graphique du programme de simulation du réseau concave.

Annexe D

Article

Using Rational Filters For Digital Correction of a Spectrometric Micro-transducer

Using Rational Filters For Digital Correction of a Spectrometric Micro-transducer

Michał P. Wiśniewski, Roman Z. Morawski and Andrzej Barwicz

Abstract - The raw spectrometric data are subject to systematic errors of an instrumental type that may be reduced provided a mathematical model of the spectrometer, or its pseudoinverse, i.e. an operator of reconstruction is identified. The idea of identifying this operator, directly during calibration of the spectrometer, is developed in this paper. The applicability of an operator of reconstruction, having the form of a rational filter, is studied when it is used for correction of the instrumental errors introduced by a low-resolution spectrometric micro-transducer that is intended for designing a micro-spectrometer. Several algorithms of correction are developed and systematically studied using real-world spectra and a nonlinear mathematical model of the micro-transducer, proposed by the authors in a previous publication.

This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, by the Government of Québec and by the state Committee for Scientific Research (KBN) of Poland; Hewlett-Packard contributed with equipment support.

M. P. Wisniewski and A. Barwicz, are with the Département de génie électrique, Université du Québec à Trois-Rivières, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7.

R. Z. Morawski is with the Institute of Radioelectronics, Faculty of Electronics and Information Technology, Warsaw University of Technology, ul. Nowowiejska 15/19, 00-665, Warsaw, Poland.

I. INTRODUCTION

Spectroscopy is one of the most important tools of analytical chemistry [1]. In particular, the absorption spectrometry is used for analyzing chemical substances on the basis of the absorption of visible or ultra-violet light by their samples. An ideal spectrometer is supposed to measure the discrete values of the optical transmittance:

$$\{x_n\} = \left\{ \frac{I_n^S}{I_n^O} \right\} \quad (1)$$

corresponding to the discrete values $\{\lambda_n\}$ of wavelength λ . In this formula: $\{I_n^O\}$ is the intensity of light emitted by a source, and $\{I_n^S\}$ is the intensity of light passing through a sample. The measurement data $\{\tilde{y}_n\}$, acquired by means of a spectrometer are uncertain; they are subject both to random measurement errors and to systematic errors of an instrumental type. The latter may be reduced provided a mathematical model of instrumental imperfections:

$$\{y_n\} = \mathcal{G}[\{x_n\}; \mathbf{p}_{\mathcal{G}}] \quad (2)$$

or its pseudo-inverse, i.e. an operator of reconstruction:

$$\{\hat{x}_n\} = \mathcal{R}[\{\tilde{y}_n\}; \mathbf{p}_{\mathcal{R}}] \quad (3)$$

is identified. In the above equations: $\{\hat{x}_n\}$ is an estimate of the optical transmittance of the sample $\{x_n\}$, obtained on the basis of raw measurement data $\{\tilde{y}_n\}$; $\mathbf{p}_{\mathcal{G}}$ and $\mathbf{p}_{\mathcal{R}}$ are vectors of the parameters of the operator \mathcal{G} and \mathcal{R} , respectively. The systematic distortions, modeled by the operator \mathcal{G} , reduce the resolving power of the spectrometer (its capability to distinguish two close peaks in the measured spectrum). The removal of the instrumental imperfections is thus a necessary operation to be executed before strict-sense analysis of the acquired spectrometric data. It consists in the regularized inversion of the operator \mathcal{G} or in the appropriate design and direct use of the operator \mathcal{R} . Numerous methods for correction of instrumental imperfections of spectrometers have been recently proposed and studied [2]-[12]. The most efficient of them use considerable amount of *a priori* information on the exact spectra $\{x_n\}$ and on the random errors corrupting the data $\{\tilde{y}_n\}$; in particular, the non-negativity of the spectra is frequently assumed in [5], [7] and [10-11]. The imposition of such

a constraint on the solution requires as a rule the application of a nonlinear operator of reconstruction \mathcal{R} ; the idea of using a rational filter for this purpose has been developed in [12]. The applicability of this tool of digital signal processing is studied systematically in this paper using a new methodology: real-world spectra and the nonlinear mathematical model of a micro-transducer proposed by the authors in [13] for synthesizing raw measurement data.

II. THE SPECTROMETRIC MICRO-TRANSDUCER AND ITS MATHEMATICAL MODEL

An absorption micro-spectrometer to be considered in the paper is schematically presented in Fig. 1. In this figure: λ is wavelength, $\lambda \in [\lambda_{\min}, \lambda_{\max}]$; $u(\lambda)$ is the intensity of light emitted by a light source; $x(\lambda)$ is the spectrum to be measured, i.e. the transmittance of a sample under study; $y_{sh}(\lambda)$ is the intensity of light entering the spectrometric micro-transducer; $y_{sl}(\lambda)$, $y_{wg}(\lambda)$, $y_{gr}(\lambda)$, and $y_{ph}(\lambda)$ are the intensities of light at the output of the slit, of the waveguide, of the diffraction grating, and of the photodetector, respectively; $\{\tilde{y}_n\}$ is a sequence of raw measurement data obtained at the output of the micro-transducer.

The model of the spectrometric micro-transducer (SMT), developed in [13], is intended for generating synthetic spectrometric data necessary for extensive investigation of algorithms for interpretation of real-world spectrometric data. It is composed of several equations, viz.:

- the light diffraction on a slit is modeled by the equation:

$$y_{sl}(s', \lambda) = g_{sl}(s', \lambda) \cdot y_{sh}(\lambda) \quad \text{for } s' \in [-s'_{\max}, s'_{\max}] \quad (4)$$

- the light distortion and attenuation inside a waveguide is modeled by the equation:

$$y_{wg}(s', \lambda) = g_{wg}(\lambda) \cdot y_{sl}(s', \lambda) \quad \text{for } s' \in [-s'_{\max}, s'_{\max}] \quad (5)$$

- the light dispersion on a grating is modeled by the equation:

$$y_{gr}(s, \lambda) = \int g_{gr}(s - z_g [\beta(\lambda) - \beta(\lambda_{\min})] - s', \lambda) \cdot y_{wg}(s', \lambda) ds' \quad \text{for } s \in [0, s_{\max}] \quad (6)$$

- the conversion of light into an electrical signal, accomplished by a photodetector, is modeled by the equation:

$$\tilde{y}_{ph}(\lambda_n) = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \int_{(n-1)\Delta s}^{n\Delta s} [y_{gr}(s, \lambda) \cdot g_{ph}(\lambda)]^{\gamma} ds d\lambda + \Delta y_{ph,n} \quad \text{for } n = 1, \dots, N \quad (7)$$

- the analog-to-digital conversion is modeled by the equation:

$$\tilde{y}_n = \mathcal{Q} \left[\frac{\tilde{y}_{ph}(\lambda_n)}{q} \right] q \quad (8)$$

where q is the quantization step of the A/D converter, \mathcal{Q} is an operator of integer-valued quantization, and the sequence $\{\Delta y_{ph,n}\}$ is to model the random errors corrupting the data $\{\tilde{y}_{ph}(\lambda_n)\}$. The other symbols used in Eqs.(4)-(8) are defined as follows:

$$g_{sl}(s', \lambda) = \frac{a}{2\lambda z} \text{sinc}^2 \left(\frac{a \cdot s'}{\lambda \sqrt{s'^2 + z^2}} \right) \quad \text{for } s' \in [-\infty, +\infty] \quad (9)$$

$$\beta(\lambda) = \arcsin \left[\frac{m\lambda}{d} - \sin(\alpha) \right] \quad (10)$$

$$g_{gr}(s, \lambda) = \text{sinc}^2 \left[\frac{w}{\lambda \sqrt{1 + (z_g/s)^2}} \right] \cdot \text{diric}^2 \left[\frac{2\pi d}{\lambda \sqrt{1 + (z_g/s)^2}}, l \right] \quad (11)$$

where:

$$\text{sinc}(t) \equiv \frac{\sin(\pi t)}{\pi t} \quad \text{and} \quad \text{diric}(v, u) \equiv \frac{\sin\left(v \cdot \frac{u}{2}\right)}{v \cdot \sin\left(\frac{u}{2}\right)} \quad (12)$$

The model defined by Eqs.(4)-(8) was derived, justified and verified in [13]; it is quoted here only to characterize the logical and computational complexity of the procedure for data synthesis used in Section V. Eqs.(4)-(8) contain several construction and material parameters of the components of SMT, in particular: a is the slit width, z is the diffraction length, d is the groove spacing of a grating, w is the width of an individual facet, l is the number of the grating grooves, z_g is the dispersion length, γ is a parameter characterizing the photodetector nonlinearity, α is the incidence angle, m is the grating diffraction order, and β is a reflection angle in the grating light diffraction; s and s' are the spatial coordinates. In the numerical experiments whose results are presented in Section V, those parameters were set to the following values: $a = 30 \mu\text{m}$, $z = 10 \text{ mm}$, $d = 0.8 \mu\text{m}$, $w = 0.9d$, $l = 24\,000$, $z_g = 30 \text{ mm}$, $s_{\max} = 30 \text{ mm}$, $s'_{\max} = 15 \text{ mm}$, $\Delta s = 29.3 \mu\text{m}$, $q = 2^{-12}$, $\alpha = 26.74^\circ$, $m = 1$, and $\gamma = 0.98$. The optical resolution of SMT modeled in this way was 5 nm.

III. METHODS FOR CORRECTION OF INSTRUMENTAL IMPERFECTIONS

The gray-box model of the micro-transducer, summarized in the previous Section, may be given the following black-box form, useful for analytical considerations:

$$\{\tilde{y}_n\} = \mathcal{G}_N \{ \{y_{sh,n}\} \} + \{\eta_n\} \quad (13)$$

where \mathcal{G}_N is a nonlinear integral operator, and $\{\eta_n\}$ is a sequence modeling the total effect of random disturbances that may appear at all stages of signal processing in the micro-transducer. The inversion of \mathcal{G}_N - or rather its regularized pseudo-inversion - is a key operation to be accomplished during reconstruction of the light intensity $y_{sh}(\lambda)$ on the basis of the data $\{\tilde{y}_n\}$. Unfortunately, this problem turns out to be extremely ill-conditioned [14] because of the strong low-pass-filtering properties of the operator \mathcal{G}_N .

In this paper, two strategies of spectrum reconstruction are considered:

- the direct reconstruction of the transmittance $\{x_n\}$ - the so-called *strategy A*;
- the computation of an estimate of this transmittance on the basis of the reconstructed estimates of the light intensity $y_{sh}(\lambda)$, corresponding to the sample and to the empty sample holder - the so-called *strategy B*.

The *strategy A* is defined by the formula:

$$\{\hat{x}_n\} = \mathcal{R} \left[\left\{ \begin{array}{c} \tilde{y}_n^s \\ \tilde{y}_n^o \end{array} \right\}; \hat{\mathbf{p}}_{\mathcal{R}} \right] \quad (14)$$

where $\{\tilde{y}_n^s\}$ are the data corresponding to the sample holder containing a sample, $\{\tilde{y}_n^o\}$ are the data corresponding to the empty sample holder, and $\mathbf{p}_{\mathcal{R}}$ is the vector of parameters to be estimated during calibration of the micro-transducer.

The *strategy B* is defined by the formula:

$$\{\hat{x}_n\} = \left\{ \begin{array}{c} \hat{y}_{sh,n}^s \\ \hat{y}_{sh,n}^o \end{array} \right\} \quad (15)$$

where $\{\hat{y}_{sh,n}^S\}$ and $\{\hat{y}_{sh,n}^O\}$ are the estimates of the intensities, obtained by means of the operator \mathcal{R} , viz.:

$$\{\hat{y}_{sh,n}^S\} = \mathcal{R}[\{\tilde{y}_n^S\}; \hat{\mathbf{p}}_{\mathcal{R}}] \quad \text{and} \quad \{\hat{y}_{sh,n}^O\} = \mathcal{R}[\{\tilde{y}_n^O\}; \hat{\mathbf{p}}_{\mathcal{R}}] \quad (16)$$

The rational filters, introduced in [12], are used for reconstruction of the transmittance or light intensities in both strategies. The K -th order rational filter is defined recursively:

$$RF_K[\{\tilde{y}_n^{Tr}\}] = \begin{cases} \{\tilde{y}_n\} & \text{for } K=0 \\ \frac{\{\tilde{y}_n\} RF_{K-1}[\{\tilde{y}_n\}]}{\{h_{K,n}\} * RF_{K-1}[\{\tilde{y}_n\}]} & \text{for } K>0 \end{cases} \quad (17)$$

where $\{h_{K,l}\}$ are the filter parameters which should satisfy the following constraints:

$$h_{K,l} \geq 0 \quad \text{for } l = -L, \dots, L \quad (18)$$

$$\sum_{l=-L}^L h_{K,l} = 1 \quad (19)$$

$$\sum_{l=-L}^L l h_{K,l} = 0 \quad (20)$$

The method for estimating the vector of parameters: $\mathbf{p}_{\mathcal{R}} = [h_{1,-L}, \dots, h_{1,L}, \dots, h_{K,-L}, \dots, h_{K,L}]^T$, during calibration of SMT, depends on the strategy assumed. If the *strategy A* is used, then:

$$\hat{\mathbf{p}}_{\mathcal{R}} = \arg_{\mathbf{p}_{\mathcal{R}}} \inf \left\{ \left\| \left\{ \log(\hat{x}_n^{cal}(\mathbf{p}_{\mathcal{R}})) \right\} - \left\{ \log(x_n^{cal}) \right\} \right\|_2^2 \mid \mathbf{p}_{\mathcal{R}} \in \mathbf{P} \right\} \quad (21a)$$

otherwise:

$$\hat{\mathbf{p}}_{\mathcal{R}} = \arg_{\mathbf{p}_{\mathcal{R}}} \inf \left\{ \left\| \left\{ \hat{x}_n^{cal}(\mathbf{p}_{\mathcal{R}}) \right\} - \left\{ x_n^{cal} \right\} \right\|_2^2 \mid \mathbf{p}_{\mathcal{R}} \in \mathbf{P} \right\} \quad (21b)$$

In both cases:

$$\{\hat{x}_n^{cal}(\mathbf{p}_{\mathcal{R}})\} = \mathcal{R}[\{\tilde{y}_n^{cal}\}; \mathbf{p}_{\mathcal{R}}] \quad (22)$$

and \mathbf{P} is the set of constraints defined by Eqs.(18)-(20). The spectrum is estimated in two ways:

- using a single rational filter, $\mathcal{R} \equiv RF_K$:

$$\{\hat{x}_n\} = RF_K[\{\tilde{y}_n\}] \quad (23a)$$

- using a cascade of two rational filters, $\mathcal{R} \equiv RF_K^{\text{II}} \circ RF_K^{\text{I}} \equiv CRF_K$:

$$\{z_n\} = RF_K^{\text{I}}[\{\tilde{y}_n\}], \{\hat{x}_n\} = RF_K^{\text{II}}[\{z_n\}] \quad (23b)$$

In the latter case, the vector of the parameters of the operator \mathcal{R} is composed of the parameters $\mathbf{p}_{\mathcal{R}}^{\text{I}}$ of the filter RF_K^{I} and of the parameters $\mathbf{p}_{\mathcal{R}}^{\text{II}}$ of the filter RF_K^{II} :

$$\mathbf{p}_{\mathcal{R}} = \begin{bmatrix} \mathbf{p}_{\mathcal{R}}^{\text{I}} \\ \mathbf{p}_{\mathcal{R}}^{\text{II}} \end{bmatrix} \quad (24)$$

It is estimated during calibration of SMT according to Eq.(21a) or Eq.(21b), depending on the assumed strategy of correction.

IV. METHODOLOGY OF STUDY

The study was based on three sequences $\{x_n\}$ of data representative of the spectra of standard samples of HoCl_3 , Ho_2O_3 and didymium. Those data were acquired by means of the reference spectrometer *Varian Cary-3* whose optical resolution was set to 0.2 nm. The corresponding sequences of data, $\{\tilde{y}_n^o\}$ and $\{\tilde{y}_n^s\}$, that would appear at the output of SMT set to the resolution 5 nm, were simulated using the mathematical model of SMT, described in Section V, and the data from the reference spectrometer. The sequences of error-free data, $\{\tilde{y}_n^o\}$ and $\{\tilde{y}_n^s\}$, were synthesized using $\{\eta_n\} = \{0, 0, \dots\}$, and sequences of error-corrupted data - using realizations $\{\eta_n\}$ of identical, independent random variables $\{\eta_n\}$ following a zero-mean normal distribution with the variance 10^{-2} .

The data representative of the spectrum of a sample of HoCl_3 , the sequences $\{x_n^{\text{cal}}\}$ and $\{\tilde{y}_n^{\text{S,cal}}\}$ in Fig. 2, were used for calibration of SMT, i.e. for estimation of the parameters $\mathbf{p}_{\mathcal{R}}$.

The results of calibration were used for:

- reconstruction of the spectrum $\{x_n^{\text{val},1}\}$ of a sample of Ho_2O_3 on the basis of the synthetic data $\{\tilde{y}_n^{\text{S,val},1}\}$ (Fig. 3a);
- reconstruction of the spectrum $\{x_n^{\text{val},2}\}$ of a sample of didymium on the basis of the synthetic data $\{\tilde{y}_n^{\text{S,val},2}\}$ (Fig. 3b).

The normalized root-mean-square error:

$$\partial_2 \{ \hat{x}_n^{val,q} \} = \frac{\| \hat{x}_n^{val,q} - x_n^{val,q} \|_2}{\| x_n^{val,q} \|_2} \quad \text{for } q = 1, 2 \quad (25)$$

and the normalized maximum error:

$$\partial_\infty \{ \hat{x}_n^{val,q} \} = \frac{\| \hat{x}_n^{val,q} - x_n^{val,q} \|_\infty}{\| x_n^{val,q} \|_\infty} \quad \text{for } q = 1, 2 \quad (26)$$

were used for the assessment of the quality of reconstruction being *de facto* the assessment of the quality of calibration. The sequences $\{ \hat{x}_n^{val,q} \}$ in the Eq.(25) and Eq.(26) denote the estimates of $\{ x_n^{val,q} \}$, obtained on the basis of the data $\{ \tilde{y}_n^{s,val,q} \}$ by means of the operator \mathcal{R} with the parameters resulting from calibration.

V. RESULTS OF COMPUTATION

The results of study are summarized in Table I and Table II. The errors of reconstruction are, on the whole, larger for the data representative of the sample of didymium. This is due to the fact that the didymium spectrum is composed of peaks that differ significantly in their widths, much more than peaks the spectrum of HoCl_3 is composed of. The use of a cascade of two rational filters (CRF_K) does not produce any important improvement in the quality of reconstruction: a single rational filter of order 5 (RF_5) seems to be the most promising algorithm of spectrum reconstruction, among those analyzed in this paper. The proposed strategy of spectrum reconstruction, called strategy B, seems to be superior to the traditionally applied strategy A if low-order rational filters are applied. However, it requires twice more complex computation than the strategy A since two intensities have to be estimated, cf. Eq.(16), instead of one transmittance spectrum, cf. Eq.(14). In general, the accuracy of spectrum estimation, performed by means of rational filters, is significantly better than that attainable by means of two reference methods, viz. the Tikhonov spectral method [6] and the Jansson iterative method [6], as shown in the Table III.

The computational complexity of all studied algorithms of spectrum reconstruction, including the Tikhonov spectral method and the Jansson iterative method, is characterized in

Table IV using the number of floating-point operations (counted by means of the procedure **flops** in MATLAB).

VI. CONCLUSIONS

A new methodology for systematic investigation of the algorithms for estimation of absorption spectra on the basis of the raw data, acquired by means of a low-resolution spectrometric micro-transducer, has been proposed. It is based on the use of synthetic data, generated by a nonlinear gray-box model of the micro-transducer, supplied with real-world spectra. Its main advantages are the following:

- It enables the designer of the algorithm for spectrum estimation to reduce the time-consuming preparation of samples and acquisition of data because the synthetic data are very close to the real-world spectrometric data.
- It enables the designer of a spectrometric micro-transducer to predict the properties of the transducer when combined with a digital processor intended for correction of its hardware imperfections.
- Consequently, it makes possible global optimization of both parts.

The proposed methodology has been studied using the nonlinear model of an exemplary spectrometric micro-transducer, the spectra of three standard samples and several algorithms for spectrum reconstruction, all based on rational filters. The following conclusions have been drawn from this study:

- The best accuracy of estimation is attained for a single fourth- or fifth-order filter - the normalized root-mean-square error of estimation is reduced ca. three times by means of this filter.
- The use of a cascade of two rational filters requires 2 times more operations than the use of a single filter, and it yields results inferior to those produced by a single filter.

REFERENCES

- [1] Willard, L.L. Merritt Jr, J.A. Dean, F.A. Settle Jr: "Instrumental methods of analysis", Wadsworth Inc., 1988

- [2] Crilly P. B.: "A Quantitive Evaluation of Various Iterative Deconvolution Algorithms", *IEEE Trans. Instrum. & Meas.*, Vol. 40, No. 3, June 1991, pp. 558-562.
- [3] Jansson P. A. (Ed.): "Deconvolution with Applications in Spectroscopy". Academic Press, 1997.
- [4] Morawski R. Z., Podgórski A., Sutkowski K.: "Dynamic Calibration of Measurement Channels Using Algorithms of Non-differentiable Optimization". *IEEE Trans. Instrum. & Meas.*, Dec. 1992, Vol. 41, No. 6, pp. 881-884.
- [5] Ben Slima M., Morawski R. Z., Barwicz A.: "Spline-Based Variational Method with Constraints for Spectrophotometric Data Correction", *IEEE Trans. Instrum. & Meas.*, Dec. 1992, Vol. 41, No. 6, pp. 786-790.
- [6] Morawski R. Z., Szczeciński L., Barwicz A.: "Deconvolution Algorithms for Instrumental Applications - A Comparative Study", *J. Chemometrics*, 1995, Vol. 9, pp. 3-20.
- [7] Massicotte D., Morawski R. Z., Barwicz A.: "Incorporation of A Positivity Constraint Into A Kalman-Filter-Based Algorithm for Correction of Spectrometric Data", *IEEE Trans. Instrum. & Meas.*, Vol. 44, No. 1, Feb. 1995, pp. 2-7.
- [8] Morawski R. Z., Miękina A., Barwicz A.: "Combined Use of Tikhonov Deconvolution and Curve Fitting for Spectrogram Interpretation", *Instrum. Science & Technology*, Vol. 24, No. 3, August 1996, pp. 155-167.
- [9] Morawski R. Z., Miękina A., Barwicz A.: "The Use of Deconvolution and Iterative Optimization for Spectrogram Interpretation", *IEEE Trans. Instrum. & Meas.*, Vol. 46, No. 4, 1997, pp. 1049-1054
- [10] Ben Slima M., Morawski R. Z., Barwicz A.: "Kalman-filter-based Algorithms of Spectrophotometric Data Correction - Part II: Use of Splines for Approximation of Spectra", *IEEE Trans. Instrum. & Meas.*, Vol. 46, No. 3, June 1997, pp. 685-689.
- [11] Massicotte D., Morawski R. Z., Barwicz A.: "Kalman-filter-based Algorithms of Spectrometric Data Correction - Part I: An Iterative Algorithm of Deconvolution", *IEEE Trans. Instrum. & Meas.*, Vol. 46, No. 3, June 1997, pp. 678-684.
- [12] Szczeciński L., Morawski R. Z., Barwicz A.: "Numerical Correction of Spectrometric Data Using a Rational Filter", *J. Chemometrics*, Vol. 12, issue 6, 1998, pp. 379 - 395.

- [13] Wiśniewski M., Morawski R. Z., Barwicz A.: "Modeling a Micro-spectrometer for Numerical Correction of its Metrological Parameters". *Proc. IEEE Instrum. & Meas. Technol. Conf. - IMTC'97 (Ottawa, Canada, May 19-21)*, pp. 564-568.
- [14] Tikhonov A. N., Goncharsky A. V., Stepanov V. V., Yagola A. G.: "Numerical Methods for the Solution of Ill-Posed Problems", Kluwer 1995.

CAPTIONS FOR THE FIGURES

Fig. 1. The general structure of the micro-spectrometer (a), and of the spectrometric micro-transducer (b).

Fig. 2. The data representative of the transmittance spectrum of HoCl_3 , used for calibration: $\{x_n^{cal}\}$ - the real-world data acquired by means of the reference spectrometer set to the resolution 0.2 nm, $\{\tilde{y}_n^{S,cal} / \tilde{y}_n^{O,cal}\}$ - the synthetic data generated by means of the model of SMT set to the resolution 5 nm.

Fig. 3. The data representative of the transmittance spectrum of Ho_2O_3 (a) and of didymium (b), used for the assessment: $\{x_n^{val}\}$ - the real-world data acquired by means of the reference spectrometer set to the resolution 0.2 nm, $\{\tilde{y}_n^{S,val} / \tilde{y}_n^{O,val}\}$ - the synthetic data generated by means of the model of SMT set to the resolution 5 nm.

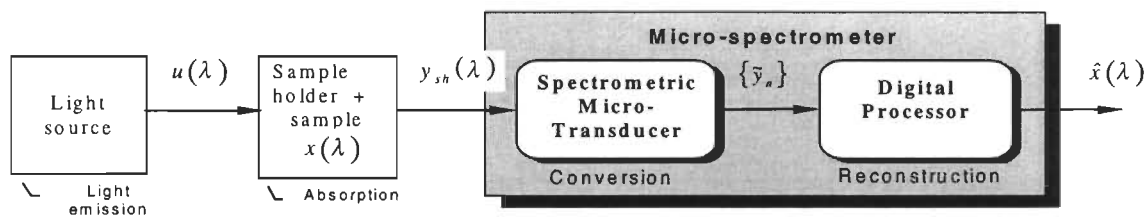
CAPTIONS FOR THE TABLES

TABLE I. The accuracy of spectrum estimation on the basis of the data representative of Ho_2O_3 (RF_K - the rational filter of K -th order; CRF_K - the cascade of two rational filters, of K -th order each).

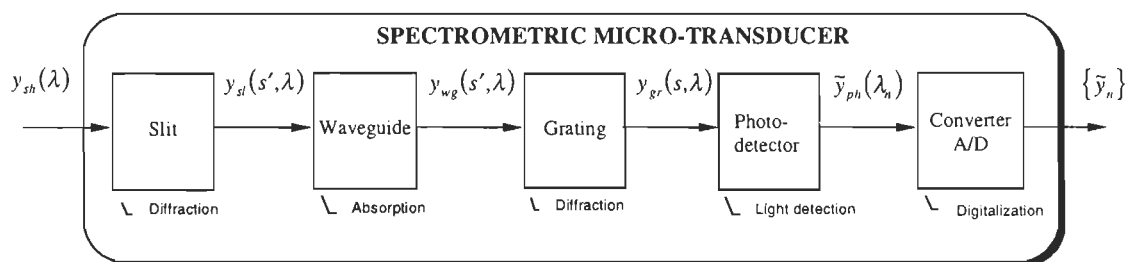
TABLE II. The accuracy of spectrum estimation on the basis of the data representative of didymium (RF_K - the rational filter of K -th order; CRF_K - the cascade of two rational filters, of K -th order each).

TABLE III. The accuracy of spectrum estimation on the basis of the data representative of Ho_2O_3 and of didymium, attained by means of an algorithm based on the Tikhonov spectral method (TIKH) and of an algorithm consisting of 50 iterations of the Jansson method (JANSSON50).

TABLE IV. The computational complexity of the studied algorithms for spectrum estimation (RF_K - the rational filter of K -th order; CRF_K - the cascade of two rational filters, of K -th order each; TIKH - an algorithm based on the Tikhonov spectral method; JANSSON50 - an algorithm consisting of 50 iterations of the Jansson method).



(a)



(b)

Fig. 1

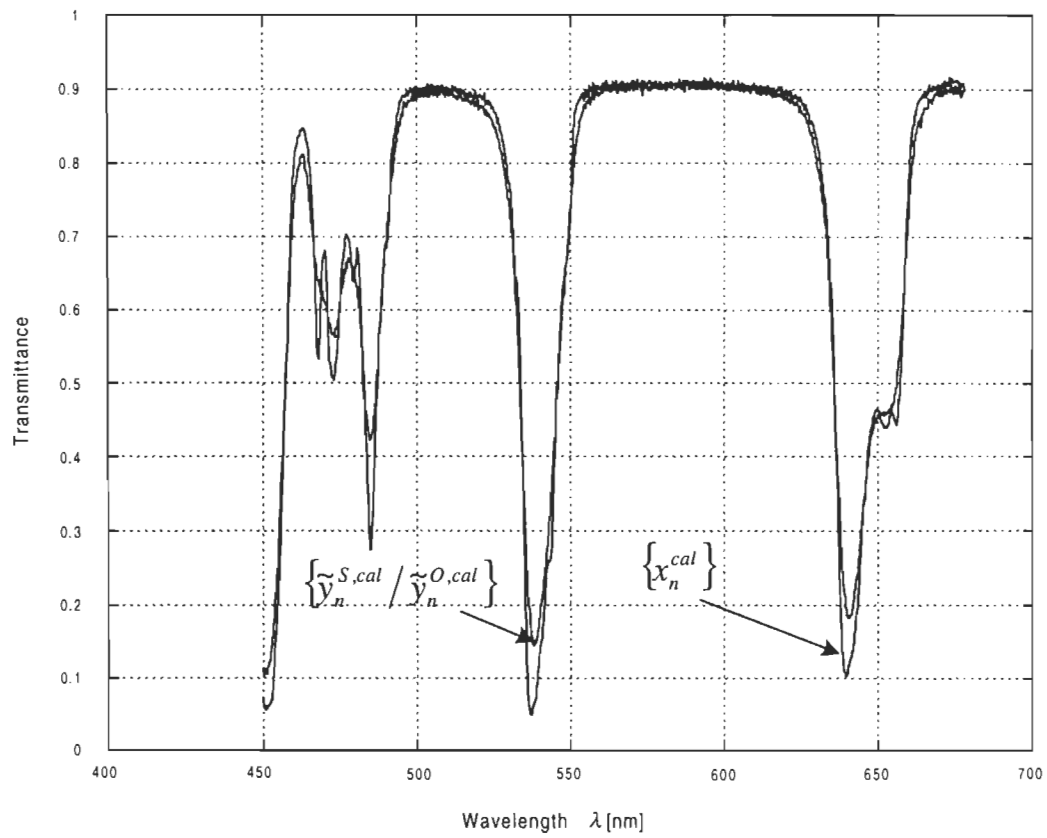


Fig. 2

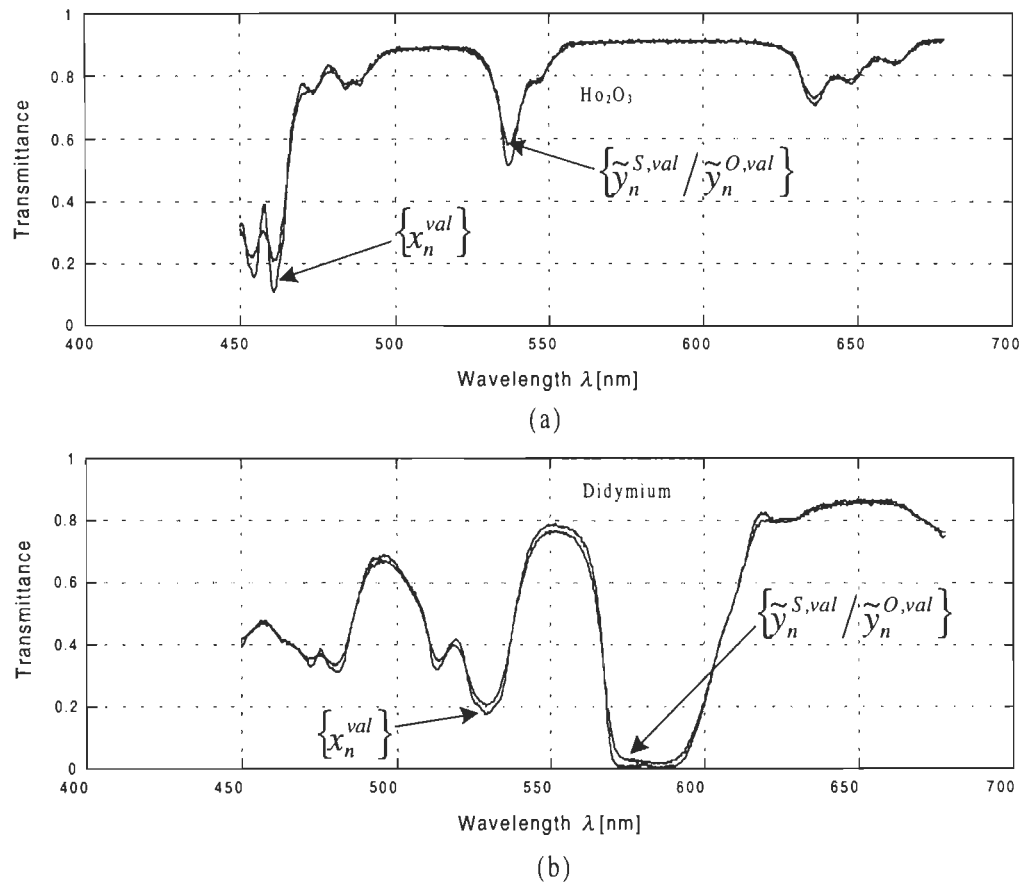


Fig. 3

STRATEGY OF CORRECTION	ALGORITHM OF CORRECTION	ERROR-FREE DATA		ERROR-CORRUPTED DATA	
		∂_2	∂_∞	∂_2	∂_∞
A	RF_3	0.008	0.041	0.012	0.065
	RF_4	0.007	0.039	0.011	0.052
	RF_5	0.007	0.039	0.011	0.058
	RF_8	0.010	0.056	0.012	0.084
	RF_{10}	0.011	0.057	0.013	0.063
	CRF_1	0.008	0.037	0.013	0.064
	CRF_2	0.007	0.036	0.013	0.055
	CRF_3	0.008	0.046	0.013	0.077
	CRF_4	0.009	0.059	0.011	0.063
	CRF_5	0.014	0.074	0.013	0.062
B	RF_1	0.012	0.080	0.012	0.075
	RF_2	0.013	0.077	0.013	0.074
	RF_3	0.010	0.061	0.012	0.095
	RF_4	0.009	0.063	0.011	0.090
	RF_5	0.009	0.064	0.011	0.083
	CRF_1	0.013	0.080	0.012	0.073
	CRF_2	0.010	0.068	0.011	0.093
	CRF_3	0.010	0.074	0.011	0.095
	CRF_4	0.013	0.070	0.011	0.099
	CRF_5	0.015	0.111	0.010	0.082

TABLE I

STRATEGY OF CORRECTION	ALGORITHM OF CORRECTION	ERROR-FREE DATA		ERROR-CORRUPTED DATA	
		∂_2	∂_∞	∂_2	∂_∞
A	RF_3	0.020	0.073	0.024	0.079
	RF_4	0.015	0.036	0.019	0.048
	RF_5	0.012	0.022	0.016	0.033
	RF_8	0.014	0.027	0.017	0.034
	RF_{10}	0.013	0.027	0.018	0.054
	CRF_1	0.020	0.084	0.024	0.083
	CRF_2	0.018	0.057	0.018	0.052
	CRF_3	0.012	0.024	0.016	0.032
	CRF_4	0.014	0.028	0.017	0.040
	CRF_5	0.013	0.031	0.022	0.067
B	RF_1	0.014	0.048	0.016	0.066
	RF_2	0.014	0.027	0.019	0.069
	RF_3	0.019	0.081	0.019	0.070
	RF_4	0.018	0.076	0.019	0.068
	RF_5	0.017	0.069	0.021	0.070
	CRF_1	0.014	0.027	0.019	0.069
	CRF_2	0.018	0.079	0.022	0.072
	CRF_3	0.018	0.079	0.021	0.081
	CRF_4	0.017	0.071	0.020	0.075
	CRF_5	0.018	0.083	0.021	0.073

TABLE II

DATA		TIKH		JANSSON50	
		∂_2	∂_∞	∂_2	∂_∞
Ho ₂ O ₃	ERROR-FREE DATA	0.083	0.237	0.043	0.202
	ERROR-CORRUPTED DATA	0.083	0.237	0.043	0.201
Didymium	ERROR-FREE DATA	0.123	0.350	0.058	0.291
	ERROR-CORRUPTED DATA	0.123	0.353	0.063	0.293

TABLE III

ALGORITHM	FLOPS
RF_1	231 662
RF_2	463 322
RF_3	694 982
RF_4	926 642
RF_5	1 158 302
RF_8	1 853 282
RF_{10}	2 316 602
CRF_1	463 324
CRF_2	926 644
CRF_3	1 389 964
CRF_4	1 853 284
CRF_5	2 316 604
TIKH	3 316 889
JANSSON50	415 991 817

TABLE IV