LSM 3.053
Informatique : TP n°5

Exercice 1 : Déconvolution par essai-erreur d'un spectre expérimental basé sur des gaussiennes.

De nombreuses techniques d'analyse conduisent à l'interprétation de courbes y=f(x) où la courbe des N valeurs observées y_i^{obs} s'interprète comme une superposition de courbes gaussiennes, fonctions de x :

$$y_{obs} \approx \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{\sqrt{2\pi} * \sigma_i} e^{\frac{-(x-X_i)^2}{2\sigma_i^2}}$$

L'analyse de ces spectres y_{obs} = f(x) nécessite de "déconvoluer" les différents pics gaussiens en en déterminant les centroïdes X_i, les largeurs à mi-hauteur σ_i et les intensités I_i.

Exemple: Déconvolution d'un spectre (IR, Raman, UV-Visible, RMN, RPE, …).

Information mesurée y_{obs}:	Absorbance A (λ_{min} + i* $\Delta\lambda$) d'une onde électromagnétique de longueur d'onde $\lambda = \lambda_{min}$ + i* $\Delta\lambda$.
Nombre d'informations N	Nombre N de points de mesure i . i = (λ_{max}-λ_{min})/ $\Delta\lambda$ avec $\Delta\lambda$ = pas de mesure choisi par l'utilisateur. UV-Visible : λ_{min} = 400 nm, λ_{max} = 800 nm, Δ = 2 nm ⇨ N = 200.
Paramètres à déterminer α_i	Caractéristiques des pics gaussiens (lorentzien, de Voigt, …) caractérisant les raies d'absorption du spectre. Positions (λj) du j^{ème} pic d'absorption, Absorbance A (λj) du j^{ème} pic, Largeur $\Delta\lambda$j du j^{ème} pic.
Nombre de paramètres n: $\frac{nombre\ de\ paramètres}{nombre\ d'observations}$	~3 à 30 paramètres **n/N** ~ 6 – 70 (typiquement)

Une fois connu le nombre de pics et une position approximative de leurs centroïdes, la déconvolution peut se faire par moindres carrés (cf. TP 4, cas où la fonction à ajuster est linéaire et non pas gaussienne). On minimise alors le résidu Δ entre la courbe expérimentale et une courbe modèle de la forme :

$$y_{calc} = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{\sqrt{2\pi} * \sigma_i} e^{\frac{-\left(x_{obs} - X^{calc}{}_i\right)^2}{2\sigma_i^2}} \quad . \qquad \textbf{avec} \;\; \Delta = \sum_{i=1}^{N} r_i^2 = \sum_{i=1}^{N} \left[f(x_i; \alpha_1, ...\alpha_n)^2 \right]$$

REMARQUE : Dans le cas où la courbe d'ajustement n'est pas une simple fonction linéaire et que les méthodes d'essai-erreur sont ineffectives (pas de première estimation ("guess") des paramètres α_i, nombre de paramètres d'ajustement trop important) l'obtention des paramètres α_i se fait en inversant une matrice carrée A dont les éléments a_{ij} sont les dérivées partielles de la fonction linéaire $f(x_1, x_2, \ldots, x_m)$ reliant la grandeur observée aux paramètres à évaluer :

$$a_{ij} = \frac{\partial f_i \left(x_1, x_2, \ldots, x_j, \ldots, x_m\right)}{\partial x_j}$$

(Méthode de moindres carrés généralisés)

REALISATION DU TP :

<u>Importation des données</u>

1) Copiez dans votre répertoire le fichier "TP_5.txt".
2) Ouvrez le fichier avec un éditeur de texte et analysez sa structure afin de pouvoir l'importer convenablement à partir d'une macro.
3) Tracez la courbe $y_{obs} = f(x_{obs})$ et estimez le nombre de pics gaussiens et leurs centroïdes.

<u>Ajustement des paramètres α_i par essai-erreur</u>

Réalisez un programme qui réalise les opérations suivantes :

1) Lit les données directement à partir du fichier TP_5.txt et les inscrit dans les colonnes A et B.
2) Demande auprès d'un utilisateur le nombre n de gaussiennes dans la déconvolution et pour chaque gaussienne son centroïde et l'estimation $(X_i^{min} - X_i^{max})/2$ de l'erreur sur sa position en x.
3) Explore point à point un intervalle $[X_i^{min}, X_i^{max}]$ autour de chaque centroïde en calculant dans chaque cas le résidu Δ pour différents jeu de valeurs de $\{I_i\}$ et différents jeu de $\{\sigma_i\}$.
4) Retient la valeur minimale de Δ et le jeu de paramètres α_i associés et les affiche dans une boite de message.
5) Inscrit en colonne C la courbe théorique obtenue de la superposition de n gaussiennes de paramètres α_i.

EXEMPLE : Courbe ajustée ("fittée") à l'aide de n = 4 gaussiennes :

Les paramètres α_i à déterminer sont : le centroïde X_i (i = 1,4) de chacune des n = 4 gaussiennes
la hauteur I_i (i = 1, 4)
la largeur $2\sigma_i$ (i = 1, 4)

soit α_i = 3n paramètres