

APPLICATION DE LA METHODE PADE-LAPLACE A LA DECONVOLUTION DE SIGNAUX  
TRANSITOIRES EN SPECTROSCOPIE RESOLUE DANS LE TEMPSP. CLAVERIE<sup>(a)</sup>, P. LEVOIR<sup>(b)</sup> et J. AUBARD<sup>(b)</sup>

(a) Dynamique des Interactions Moléculaires (ER 271), Université Paris VI, Tour 22, 4 place Jussieu, 75252 PARIS Cedex 05 (France).

(b) Institut de Topologie et Dynamique des Systèmes (UA 34), Université Paris VII, 1 rue Guy de la Brosse, 75005 PARIS (France).

En spectroscopie résolue dans le temps (Fluorescence, Radiolyse et Photolyse, Relaxation Chimique...) le signal observé peut être décrit d'une manière générale, comme le produit de convolution de la réponse de l'appareil avec la relaxation propre  $f(t)$ , du système étudié : "l'opération" de déconvolution permet donc, en principe, la détermination du  $f(t)$ . Nous avons appliqué à ce problème la méthode de Padé-Laplace que nous avons récemment utilisée pour l'analyse de signaux multiexponentiels. Cette méthode se prête naturellement au traitement de la déconvolution et ne requiert pas d'hypothèse a priori concernant le nombre de composantes dans le signal de relaxation. Plusieurs exemples expérimentaux, empruntés à la spectroscopie de fluorescence et à la relaxation chimique par saut de température, ont été étudiés afin de tester les possibilités de cette méthode.

## I. INTRODUCTION

De nombreux phénomènes de Chimie Physique et Biologie donnent lieu à des décroissances exponentielles  $f(t) = \sum_{k=1}^n A_k \exp(-t/\tau_k)$ , où  $n$  est le nombre de composantes.  $A_k$  et  $\tau_k$  désignant respectivement les amplitudes et les temps de relaxation. Nous avons utilisé récemment pour l'analyse de cette classe de signaux une méthode originale dénommée Padé-Laplace, parce qu'elle introduit la transformée de Laplace et représente cette transformée sous forme de fractions rationnelles au moyen d'approximants de Padé [1-4]. Par rapport aux procédés du type "moindres carrés" la nouvelle méthode présente entre autres avantages, celui de ne pas exiger d'hypothèses a priori concernant le nombre d'exponentielles: au contraire, ce nombre est fourni par la méthode elle-même.

Un autre aspect important dans l'analyse des signaux en Spectroscopie Résolue dans le temps (S.R.T.), concerne la fidélité de la réponse de la chaîne de mesure. Parmi les différentes perturbations qui entachent le signal, le bruit engendré par la détection et le temps de réponse fini ( $t_r$ ) du détecteur, représentent les principales sources de distorsion du signal. Ce dernier point est particulièrement crucial dans le cas où les temps de relaxation,  $\tau_k$ , qui caractérisent le phénomène transitoire  $f(t)$  sont de même ordre de grandeur ou inférieurs à  $t_r$ : le signal  $s(t)$  délivré par le chaîne de mesure n'est plus exponentiel, mais s'exprime alors par le produit de convolution [5]:

In time-resolved spectroscopy (Fluorescence, Radiolysis and Photolysis, Transient Chemical Relaxation...) the observed signal can be described by a convolution product of the instrument response function with the genuine relaxation  $f(t)$  of the system under study: the recovery of  $f(t)$  can be achieved in principle, by deconvolution. We therefore applied to this problem the Padé-Laplace method, which we recently used for analysing multiple exponential decays. This method is particularly suited for the deconvolution operation and it does not require an "a priori" assumption concerning the number of components in the relaxation signal. Numerous examples, coming from time-resolved fluorescence spectroscopy on one hand and from T-jump chemical relaxation spectroscopy on the other hand, have been studied in order to demonstrate the efficiency of the method.

$$(1) S(t) = h(t) * f(t)$$

où  $h(t)$  est la fonction d'appareil qui rend compte de toutes les sources de distorsion de  $f(t)$  par la chaîne de mesure, telle que :

$$(2) h(t) = i(t) * d(t) * e(t)$$

où  $i(t)$  représente l'impulsion d'excitation ou de perturbation (impulsion laser ou flash en fluorescence [6], perturbation de température en relaxation chimique [7]...),  $d(t)$  la réponse du photomultiplicateur et  $e(t)$  celle de l'électronique de détection.

La connaissance de  $s(t)$  (que l'on observe) et de  $h(t)$  (que l'on peut mesurer) permet en principe de déterminer  $f(t)$  à l'aide de méthodes de déconvolution. Plusieurs techniques existent aujourd'hui pour effectuer cette opération et ne seront pas décrites ici: nous renvoyons le lecteur aux revues récentes publiées sur le sujet [6, 7]. La méthode de déconvolution que nous proposons dans ce travail est une extension naturelle de la méthode Padé-Laplace dont nous donnons ci-après un bref résumé. Notre but n'étant pas de présenter une étude analytique détaillée, mais de proposer une méthode pratique de déconvolution, nous avons analysé des exemples expérimentaux réels, empruntés soit à la spectroscopie de fluorescence soit à la relaxation chimique par saut de température.

## II. LA METHODE PADE-LAPLACE

Cette méthode ayant été décrite en détail par ailleurs [1-4], nous en rappelons seulement ici les grandes lignes qui sont nécessaires à la compréhension de la suite (traitement de la déconvolution).



La méthode Padé-Laplace est un cas particulier de la méthode Padé-transformation intégrale [4] destinée à la détection dans un signal  $f(t)$  de composantes d'un type donné. L'idée essentielle est que ces composantes doivent correspondre aux singularités (pôles) de la transformée intégrale.

Nous allons considérer ici des fonctions sommes d'exponentielles quelconques :

$$(3) f(t) = \sum_{k=1}^n C_k \exp(\mu_k t) \quad (t > 0)$$

où les  $\mu_k = \lambda_k + i\omega_k$  sont des nombres complexes. La transformation intégrale appropriée est ici la transformation de Laplace unilatérale :

$$(4) Lf(p) = \int_0^{+\infty} e^{-pt} f(t) dt \quad (p \text{ complexe})$$

En effet, l'application de cette transformation à l'équation (1) donne :

$$(5) Lf(p) = \sum_{k=1}^n C_k / (p - \mu_k)$$

de sorte que, si  $Lf(p)$  peut être exprimée sous une forme convenable, le problème de la détection de composantes exponentielles est théoriquement résolu, puisque les exposants  $\mu_k$  apparaissent comme les pôles de  $Lf(p)$ , et les coefficients  $C_k$  apparaissent comme les résidus correspondants. Mais le calcul numérique direct de  $Lf(p)$  au moyen de l'intégrale (4) est possible seulement dans le demi-plan  $\text{Re } p > \text{Sup Re } \mu_k$ , il est donc nécessaire d'effectuer à partir de cette information le prolongement analytique de  $Lf(p)$  dans l'autre demi-plan (qui contient précisément tous les pôles). Un procédé convenable consiste à recourir aux approximants de Padé [8-10], qui fournissent précisément une représentation analytique (rationnelle) explicite d'une fonction (ici  $Lf(p)$ ) à partir des coefficients  $c_r$  de son développement en série de Taylor  $S$  autour d'un point  $p_0$  (quelconque en principe, mais pas en pratique !):

$$(6) S \equiv \sum_{r=0}^{\infty} c_r p^r = \sum_{r=0}^{\infty} \left( \frac{1}{r!} \frac{d^r Lf}{dp^r} \Big|_{p_0} \right) p^r \quad (\text{où } p' = p - p_0)$$

Les dérivées requises  $d^r Lf / dp^r$  peuvent être exprimées à partir de l'équation (4) sous forme d'intégrales

$$(7) \frac{d^r Lf}{dp^r} = \int_0^{+\infty} e^{-pt} (-t)^r f(t) dt$$

et ces dérivées peuvent donc être obtenues, tout comme  $Lf(p_0)$  elle-même, par intégration numérique, à partir des valeurs échantillonnées du signal  $f(t)$ .

Un approximant de Padé  $[N/M]$  ( $N$  et  $M$  désignant les degrés du numérateur et du dénominateur respectivement) est une fraction rationnelle:

$$(8) [N/M] = A_N(p') / B_M(p') = \left( \sum_{s=0}^N a_s p'^s \right) / \left( \sum_{v=0}^M b_v p'^v \right) \quad (b_0 = 1)$$

dont le développement de Taylor (autour de  $p'=0$ ) est astreint à coïncider avec le développement de Taylor de la fonction à représenter (ici l'équation (6)) jusqu'à l'ordre  $(N+M)$  inclusivement, ce qui se traduit compte tenu de  $b_0=1$  par :

$$(9) \sum_{s=0}^N a_s p'^s = \left( \sum_{v=0}^M b_v p'^v \right) \left( \sum_{r=0}^{\infty} c_r p'^r \right) + O(p'^{N+M+1})$$

Cette relation fournit un système d'équations linéaires permettant en principe de déterminer les coefficients inconnus  $a_s$  et  $b_v$  à partir des valeurs connues des  $c_r$ . A partir des  $a_s$  et  $b_v$ , il est aisé d'effectuer la décomposition en éléments simples de  $[N/M]$ ; ce qui le met sous la forme (5), où les pôles et les résidus sont explicitement en évidence.

Pourvu que  $f(0) = \sum_{k=1}^n C_k$  soit non nul,  $Lf(p) \sim 1/p$  quand  $p \rightarrow \infty$ , et il suffit alors de considérer le sous-ensemble des approximants  $[(N-1)/N]$ . De plus, d'après un théorème fondamental [9,10] concernant la représentation au moyen d'approximants de Padé d'une fraction rationnelle (ici  $Lf(p)$ ) de la forme  $[(n-1)/n]$ , l'approximant  $[(n-1)/n]$  doit redonner exactement la fraction rationnelle considérée, et les approximants de degrés supérieurs  $[(N-1)/N]$  avec  $N > n$  doivent se réduire (par simplification de facteurs communs entre numérateur et dénominateur) à cet approximant exact  $[(n-1)/n]$ . Cette propriété de stabilité des approximants à partir d'un certain ordre  $n$  fournit donc le nombre des composantes sans aucune hypothèse a priori, les valeurs des exposants  $\mu_k$  et des coefficients  $C_k$  étant alors fournis, comme indiqué plus haut, par la décomposition en éléments simples de "l'approximant stable"  $[(n-1)/n]$  ainsi mis en évidence.

### III. APPLICATION AU TRAITEMENT DE LA DECONVOLUTION

D'après le théorème de convolution [11], le produit de convolution (1) est converti en produit ordinaire par la transformation de Laplace :

$$(10) Ls(p) = Lh(p) \cdot Lf(p)$$

et cette propriété est d'ailleurs déjà utilisée dans plusieurs procédés de déconvolution. On tire en effet de (10)

$$(11) Lf(p) = Ls(p) / Lh(p)$$

Il apparaît ici que la méthode de Padé-Laplace se prête très naturellement au traitement de la déconvolution. En effet cette méthode requiert seulement la connaissance des coefficients de Taylor de  $Lf(p)$  en un certain point  $p_0$ .

A cet effet, on évalue les coefficients de Taylor de  $Ls(p)|_{p=p_0}$  et  $Lh(p)|_{p=p_0}$  (par intégration numérique des valeurs échantillonnées de  $s(t)$  et  $h(t)$ ), et l'on obtient la série de Taylor de  $Lf(p)|_{p=p_0}$  par division des deux séries précédentes. Désignons par  $Lf(p) = \sum_n a_n (p-p_0)^n$ ,  $Lh(p) = \sum_m b_m (p-p_0)^m$  et  $Ls(p) = \sum_q c_q (p-p_0)^q$  les séries de Taylor respectives de  $Lf$ ,  $Lh$  et  $Ls$  en  $p = p_0$ ; l'équation (10) donne :

$$(12) \begin{cases} c_0 = b_0 a_0 \\ c_1 = b_0 a_1 \\ c_q = b_0 a_q + b_1 a_{q-1} + \dots + b_{q-1} a_1 + b_q a_0 \end{cases}$$

D'où l'on tire aisément les valeurs désirées des coefficients de Taylor  $a_n$  de  $Lf(p)$  en  $p = p_0$  au moyen des relations de récurrence :

$$(13) \begin{cases} a_0 = c_0/b_0 \\ a_1 = (c_1 - a_0 b_1)/b_0 \\ a_q = (c_q - \sum_{j=0}^{q-1} a_j b_{q-j})/b_0 \end{cases}$$

Il ne reste plus qu'à compléter le traitement Padé-Laplace habituel en construisant les approximants de Padé de  $Lf(p)$  à partir de ses coefficients de Taylor  $\{a_n\}$  en  $p=p_0$ .

IV. EXEMPLES

IV. 1 - Simulations analytique

Afin de tester la validité de notre méthode nous avons repris certains exemples, proposés dans l'article de Mc Kinnon et coll. [12]. Ces exemples concernent essentiellement la déconvolution de fonctions bi-exponentielles. Les simulées sont obtenues en convoluant ces fonctions avec une fonction d'appareil typique [12] en utilisant un algorithme rapide proposé par Grinvald et coll. [13]. Un bruit aléatoire Gaussien peut être ajouté au signal dans des proportions fixées à l'avance. Les intégrations numériques ont été réalisées à l'aide de la méthode de Simpson et tous les programmes ont été implantés en Fortran en double précision. Toutes les simulations ainsi que l'analyse des signaux expérimentaux ont été effectuées sur VAX 780 (D.E.C.).

IV. 2 - Analyse de signaux expérimentaux

Il nous a semblé beaucoup plus significatif d'utiliser notre méthode pour l'analyse de signaux réels. Afin de représenter correctement les conditions expérimentales qui prévalent en spectroscopie de fluorescence résolue dans le temps ou en relaxation chimique par perturbation transitoire, nous avons mis au point un générateur-convoluteur de signaux multi-exponentiels [14]. Les signaux de relaxation délivrés par ce banc de mesure sont enregistrés sous forme numérique par l'intermédiaire d'un analyseur de transitoires Tektronix R 7912 (9 bits, 10 ps) [5] couplé à un PDP 11, puis transférés vers le VAX 780. Le problème de la déconvolution d'une somme de trois exponentielles est intéressant car on connaît aujourd'hui de nombreux mécanismes radiatifs en photophysique et en photochimie qui mettent en jeu trois temps de relaxation. Compte tenu de l'importance de ce problème nous avons donc utilisé la méthode de Padé-Laplace sur un cas réel emprunté à la spectroscopie de fluorescence.

Il s'agit de l'analyse du déclin de fluorescence de la 1,3 - di ( $\beta$ -naphthoxy)- propane dans l'iso-octane à la température ambiante, excitée à  $\lambda = 280\text{nm}$  par un flash de 3,5ns de durée (à mi-hauteur). Sur la figure I nous avons porté le signal expérimental,  $s(t)$ , obtenu à partir de la moyenne de déterminations de la ref. [14] (entaché de 5% de bruit "blanc" délivré par une diode Zener 14) ainsi que la réponse propre du convoluteur  $h(t)$ , (correspondant au flash de 3,5ns) obtenue en envoyant à l'entrée du système un échelon de tension [14].

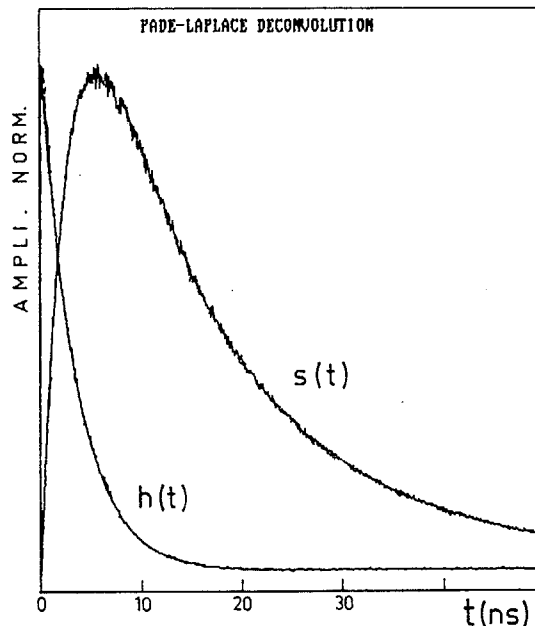


Figure 1. Signal expérimental  $s(t)$  délivré par le générateur-convoluteur, composé de trois exponentielles caractéristiques du déclin de fluorescence de la 1,3-di ( $\beta$ -naphthoxy)-propane dans l'iso-octane à la température ambiante ( $\tau_1 = 1,7\text{ns}$ ,  $\tau_2 = 9,6\text{ns}$ ,  $\tau_3 = 19,9\text{ns}$  et  $A_1 \simeq A_2 \simeq A_3$ ), convolué par la fonction d'appareil  $h(t)$  (flash de 3,5ns de durée). Les signaux ont été échantillonnés sur  $N_0=512$  points avec un pas de 400ps (PAS).

Les résultats de notre analyse sont reportés sur le tableau I. Ces résultats ont été obtenus pour une valeur de  $p_0 = 0,32$  et sont stables dans un intervalle de  $p_0$  (0,27 - 0,40). On peut remarquer sur le tableau I que les racines apparaissent bien comme attendu dès l'approximant  $[2/3]$  (pour n composantes la détection se manifeste dès l'approximant  $[(n-1)/n]$ ) et restent stables pour les approximants suivants (jusqu'à  $[6/7]$  sur le tableau I). Les valeurs obtenues sont très proches des valeurs originales ( $\tau_1 = 1,7\text{ns}$ ;  $\tau_2 = 9,6\text{ns}$ ,  $\tau_3 = 19,9\text{ns}$  et  $A_1 \simeq A_2 \simeq A_3$ ) comme on peut s'en convaincre à la lecture du tableau I (TAU : 19,64ns; 9,65ns; 1,97ns et AMPLI : valeurs normalisées toutes voisines de 1).



REFERENCES

[1] J. Aubard, P. Levoir, A. Denis et P. Claverie 10<sup>ème</sup> colloque G.R.E.T.S.I., pp.1077-1081, Nice, France (1985).

[2] J. Aubard, P. Levoir, A. Denis et P. Claverie Computers and Chemistry (1987) (sous presse).

[3] E. Yeramian et P. Claverie, Nature, **326** 169-174 (1987).

[4] P. Claverie et A. Denis, Computer Physics Reports (1987) (sous presse).

[5] J. Aubard, These de Doctorat d'Etat, Université Paris VII (1981).

[6] "Déconvolution et Reconvolution de Signaux Analytiques : Application à la Spectroscopie de Fluorescence", ed. M. Bouche, ENSIC-INPL, France (1982).

[7] "Time Resolved Fluorescence Spectroscopy", Ed. A.J.W.G. Visser, Anal. Instrum., **14** (3 et 4) (1985).

[8] J.S.R. Chisholm, "Mathematical Theory of Padé approximants", p. 1-18 in "Padé Approximants", ed. by P.R. Graves-Morris, the Institute of Physics, Bristol (1973).

[9] G.A. Baker, Jr. and P.R. Graves-Morris, "Padé Approximants" (Part I : Basic Theory ; Part II : Extensions and Applications), Addison-Wesley, Reading, Massachusetts (1981).

[10] G.A. Baker, Jr., J. Math. Anal. Appl. **43**, 498-528 (1973).

[11] I.N. Sneddon, "The Use of Integral Transforms", McGraw-Hill, New York (1972), section 3.9.

[12] A.E. Mc Kinnon, A.G. Szabo et D.R. Miller, J. Phys. Chem., **81**, 1564 (1977).

[13] A.Grinwald et I.Z. Steinberg, Anal. Biochem., **59**, 583 (1974).

[14] J.J. Meyer et J. Aubard, "mise au point d'un générateur à convoluteur de signaux multiexponentiels : application à la spectroscopie résolue dans le temps" (en préparation).

[15] M. Amelot et H. Hendrix dans ref. [6], p. 277.

Tableau I - Déconvolution par la méthode de Padé-Laplace du signal de la figure 1.

\* P0 = 0.320\*

Les racines qui apparaissent à partir de l'approximant [2/3] et suivants sont repérées par une flèche (→), les temps de relaxation (TAU) sont calculés à partir de racines stables (POLES) en tenant compte d'un facteur d'échelle [2,3]: les résultats de l'analyse sont présentés dans le cadre (TAU = PAS  $\sqrt{N_0}$  / |POLES| ).

POLES ET AMPLITUDES APPROXIMANT < 0 / 1 >				
1	-0.64873510E+00	0.00000000E+00	0.19651830E+01	0.00000000E+00
POLES ET AMPLITUDES APPROXIMANT < 1 / 2 >				
1	-0.49192379E+00	0.00000000E+00	0.12259446E+01	0.00000000E+00
2	-0.17892089E+01	0.00000000E+00	0.11375529E+01	0.00000000E+00
POLES ET AMPLITUDES APPROXIMANT < 2 / 3 >				
→ 1	-0.45538588E+00	0.00000000E+00	0.90889838E+00	0.00000000E+00
→ 2	-0.93689446E+00	0.00000000E+00	0.90577279E+00	0.00000000E+00
→ 3	-0.48441984E-01	0.00000000E+00	0.80778904E+00	0.00000000E+00
POLES ET AMPLITUDES APPROXIMANT < 3 / 4 >				
1	-0.84115901E-01	0.00000000E+00	-0.50054033E-04	0.00000000E+00
→ 2	-0.45150050E+00	0.00000000E+00	0.87483700E+00	0.00000000E+00
→ 3	-0.90082196E+00	0.00000000E+00	0.90951316E+00	0.00000000E+00
→ 4	-0.44659679E+01	0.00000000E+00	0.81527922E+00	0.00000000E+00
POLES ET AMPLITUDES APPROXIMANT < 4 / 5 >				
→ 1	-0.47029352E+00	0.00000000E+00	0.99675486E+00	0.33739652E-07
2	-0.29305753E+00	-0.18550889E+00	-0.43619552E-02	0.42007064E-02
3	-0.29305753E+00	0.18550889E+00	-0.43619549E-02	-0.42007061E-02
→ 4	-0.97258495E+00	0.00000000E+00	0.82608809E+00	0.14931804E-07
→ 5	-0.47199989E+01	0.00000000E+00	0.79705664E+00	0.00000000E+00
POLES ET AMPLITUDES APPROXIMANT < 5 / 6 >				
→ 1	-0.46084338E+00	0.00000000E+00	0.93619601E+00	0.00000000E+00
2	-0.23146138E+00	-0.19835694E+00	-0.90188551E-03	0.96728424E-03
3	-0.23146138E+00	0.19835694E+00	-0.90188568E-03	-0.96726424E-03
→ 4	-0.93799512E+00	0.00000000E+00	0.86549941E+00	0.00000000E+00
5	0.26970435E+01	0.00000000E+00	-0.84492732E-04	0.00000000E+00
→ 6	-0.45763249E+01	0.00000000E+00	0.80320319E+00	0.28442642E-08
POLES ET AMPLITUDES APPROXIMANT < 6 / 7 >				
→ 1	-0.47309383E+00	0.00000000E+00	0.10340832E+01	0.43318559E-07
2	-0.30424357E+00	-0.21119230E+00	-0.70480018E-02	0.17128134E-02
3	-0.30424357E+00	0.21119230E+00	-0.70480018E-02	-0.17128137E-02
→ 4	-0.99883302E+00	0.00000000E+00	0.80401934E+00	0.30914209E-07
5	0.13295030E-01	-0.56476723E+00	0.71884142E-05	-0.36361241E-05
6	0.13295030E-01	0.56476723E+00	0.71884149E-05	0.36361241E-05
→ 7	-0.47994718E+01	0.00000000E+00	0.79015878E+00	-0.68708805E-08
* Le signal traité comporte 3 EXPONENTIELLE(S) *				
*EXPO: 1	TAU =	0.19640007E-07	AMPLI =	0.93619601E+00*
*EXPO: 2	TAU =	0.96492687E-08	AMPLI =	0.86549941E+00*
*EXPO: 3	TAU =	0.19777807E-08	AMPLI =	0.80320319E+00*