Présentation simplifiée de la transformée de Fourier et ses applications en analyse chimique

Cette présentation n'est pas terminée !!!

Pour déboucher les sinus de manière intégrale[1]
Elle reprend le contenu d'un exposé que j'ai fait en 1991 sur ce sujet. Je m'étais inspiré alors d'un mémoire[2] sur la TF, non publié par Ch.Duclairoir mon ancien chef de service que j'avais complété par une biblio classique, le web n'existant pas encore en France pour le grand public. Depuis, ce texte est annoté de liens complémentaires.

Introduction

La TF tend à se généraliser grâce à l'informatique. On peut effectivement faire de l'IR ou de la RMN sans connaître son principe, on conduit bien sa voiture sans forcement la théorie du moteur à explosion. Pour un chimiste, il est très difficile de trouver actuellement une explication abordable de son principe, qui est généralement destinée à des mathématiciens, informaticiens ou électroniciens. Par contre, un chimiste fait trop souvent l'amalgame TF et interféromètre, présent il est vrai en IRTF mais absent en RMN, imagerie médicale ou traitement du signal. Professionnellement, j'ai été confronté au problème d'où cet exposé.

Joseph FOURIER (1768 - 1830)

Il est né à Auxerre d'un milieu modeste. Il fait ses études chez les bénédictins. Doué, il enseigne à 16 ans. Plus tard, il est admis à l'école qui deviendra Polytechnique où il ne tardera pas à y enseigner à son tour. Il participe à la campagne d'Egypte en 1798. A son retour, il est nommé Préfet de l'Isère (1802). A Grenoble il peaufine sa théorie de la propagation de la chaleur dans les solides. La fonction mathématique représentant la température le long d'un anneau chauffé en un point précis peut être représenté par la somme de fonctions sinus et cosinus appelée aujourd'hui série de Fourier, base de la TF.
Il est reçu en 1817 à l'Institue puis secrétaire perpétuel en 1822. Il meurt en 1830 avec derrière lui une œuvre scientifique considérable.[3]

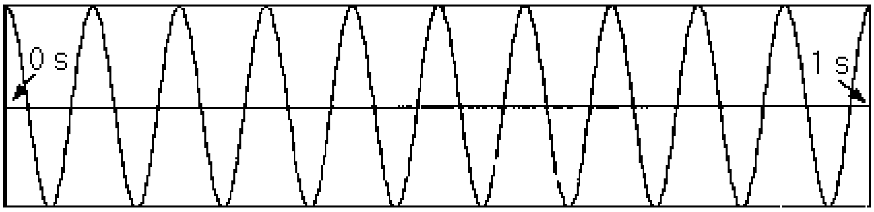
Démystification avec exemple

Définition :
TF est un processus mathématique permettant de décomposer un signal complexe, fonction du temps mais pas forcement périodique en une somme de signaux simples de fréquences connus donc périodiques.

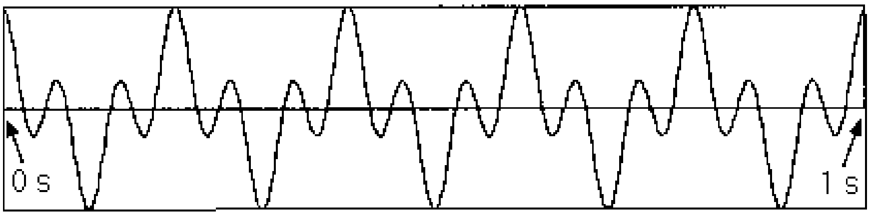
Exemple : Puisse que cela peut traiter des cas complexes, prenons un cas simple. Pour une fonction périodique, cette TF doit être capable d'en déterminer sa fréquence et son amplitude.

$$F(t) = A.\cos(2\pi\nu_0 t) \text{ avec } \nu_0 \text{ inconnue}$$

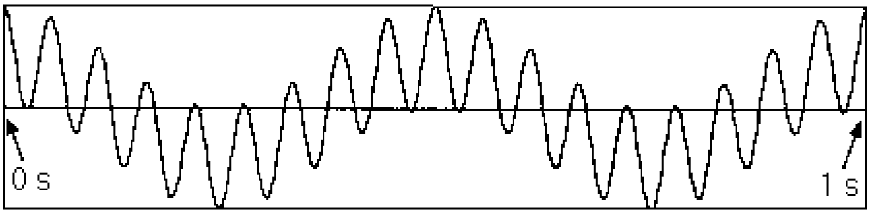
Cas trivial sur un intervalle de 1s, on compte le nombre de maxima ou bien le temps entre 2 maxima.



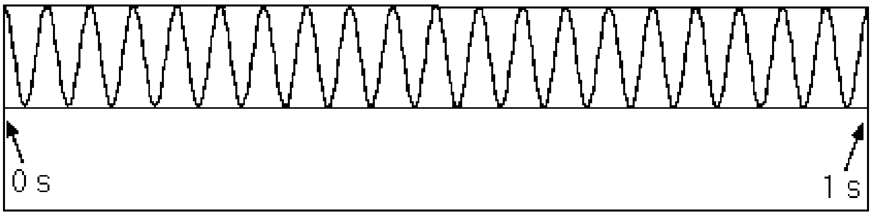
Multiplions alors ce signal par un autre signal périodique $g(t) = A.\cos(2\pi\nu_1 t)$ avec ν_1 connue :



inconnu x 5 Hz



inconnu x 8Hz



inconnu x 10Hz

Maintenant faisons l'intégrale de ces produits de fonctions cosinus ➔ surface sous la courbe
$\int = 0$ sauf pour 10Hz. L'inconnue ν_0 est donc 10 Hz.

$$\cos(2\pi\nu_0 t) \,.\, \cos(2\pi\nu_1 t) = \cos^2(2\pi\nu_0 t) \text{ avec } \nu_0 = \nu_1$$

Un carré de cosinus est toujours positif. L'intégrale ne peut donc pas être nulle.

$$F_c(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \cos 2\pi\nu t.dt$$

Transformée complexe

De la même manière que l'on vient de voir la TF cosinus, on définit la TF sinus.
En réalité on travaille toujours sur des nombres complexes en définissant une TF complexe. Voir Euler et ses formules :

$$e^{-it} = \cos(t) - i.\sin(t) \text{ avec } i^2 = -1$$

$$F(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t).e^{-i2\pi\nu t}.dt$$

La TF est donc un balayage mathématique en fréquence à la manière du prisme tournant des anciens monochromateurs qu'elle a "mis au placard".

Exemple plus complexe : ν = 50Hz puis 50 + 100Hz

$f(t) = \cos(2\pi.50.t) + \cos(2\pi.100.t)$

Discrétion du signal et ses conséquences

Les fonctions réelles à étudier étant généralement très compliquées (pour ne pas dire complexes) sont numérisées au moyen d'un convertisseur analogique / numérique.
Elles sont échantillonnées au cours du temps à une fréquence déterminée comme par un effet stroboscopique.
En f(t) ➔ série de valeurs.
L'intégrale de Fourier (surface sous la courbe) devient une suite de somme de trapèzes. Les résultats de la TF seront 2 séries de nombres :
Une pour la partie réelle,
Une pour la partie imaginaire.

Effet de la fréquence d'échantillonnage.
D'où le théorème de Shannon :
L'échantillonnage doit être effectué avec une fréquence au moins deux fois supérieure à la fréquence la plus élevée du signal analysé.

Or on ne connaît pas cette valeur mais on a une idée du domaine.

La F.F.T

La FT n'est a priori que des multiplications et des additions de trapèzes. Ce qui peut sembler simple. Or en fait, c'est le volume de travail que cela représente qui est dans la plupart des cas dissuasif.

L'échantillonnage de 1000 points représente 1 000 000 de multiplications de nombres complexes et 999 999 additions complexes.
Dans les années 60-70, la littérature ne site que des séries de quelques centaines de points et des temps de calculs considérables avec de "gros" ordinateurs de l'époque. C'est la raison du succès de l'algorithme mis au point en 1967 par Cooley et Tukey : la FFT pour "*Fast Fourier transform*". Cet algorithme est à la base de nombreuses applications dans de nombreux domaines.
La FFT impose un nombre de points d'échantillonnage $N = 2^{\gamma}$ dû à la limite de l'informatique. Le nombre de multiplication sera alors de $\frac{N.\gamma}{2}$.

Exemple : pour 1024 (γ=10) ➔ $\frac{1024.10}{2} = 5120$ multiplications

Le nombre d'additions sera de N.γ.

Exemple : pour 1024 (γ=10) ➔1024.10 = 10240 additions.

Comme son nom l'indique, la FFT est rapide, le gain de temps est de l'ordre d'un facteur $\frac{2N}{\gamma}$.

Pour 1024 le gain est environ de 100.

Pour $N=2^{14}$, valeur fréquente en RMN ou IR, le gain est environ de 16400.

Il existe des processus spécifiques du calcul de FFT ou l'algorithme est directement programmé sur le processeur.

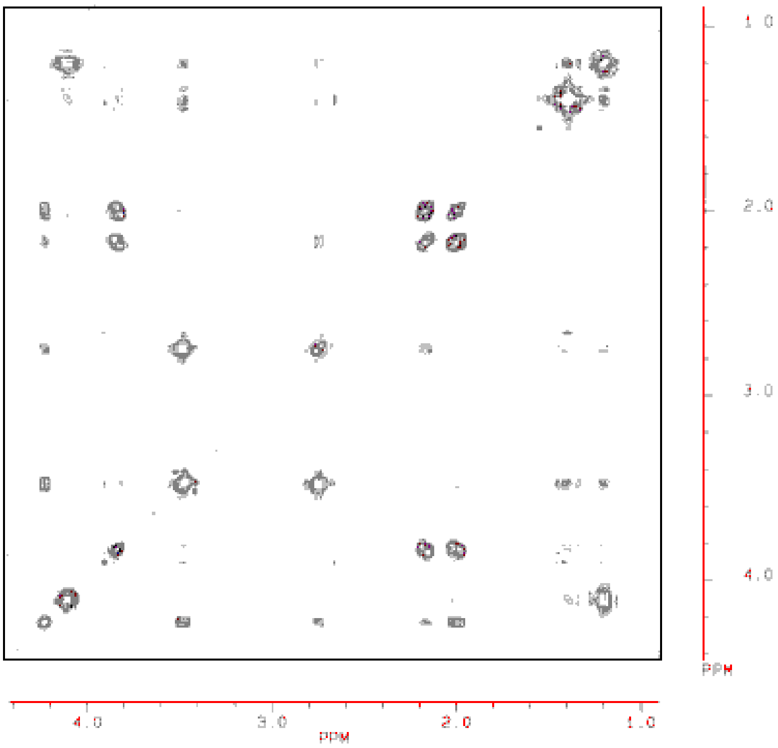
Application à la RMN

Accumulation

La TF a permis d'augmenter considérablement la sensibilité de la méthode, en procédant par accumulations. On a donc accès à des noyaux d'abondance isotopiques faible c omme :
^{15}N, ^{31}P, ^{29}Si et surtout ^{13}C.
Il existe naturellement environ 1 atome de ^{13}C pour 100 atomes de ^{12}C.
Pour le proton analysé avec une fréquence de 200MHz, il faut un champs de 4,7Teslas (cryo -aimant supraconducteur). La plupart des protons résonnent entre 0 et 15 ppm de 200 MHZ, donc sur une plage de 3000Hz autour de 200 MHZ
➔ 200MHz ± 1500Hz ➔ 199,99850 à 200,001500MHZ.
En RMN classique, une onde monochromatique accordable balaye le domaine de 15ppm. Au contraire, en RMN impulsionnelle qui utilise la TF, on irradie l'échantillon avec la gamme complète des fréquences à observer.
Image : Supposons que des bibelots résonnant à des fréquences propres soient posés sur un piano qui résonneraient à chaque fois que l'on appuie sur des touches précises. Pour trouver ces fréquences le pianiste appuie sur chaque touche l'une après l'autre. En impulsionnelle, le pianiste appuieraient sur toutes les touches en même temps (les bibelots résonnent) et laisse le soin à Fourier de repérer les fréquences (touches appuyées) qui ont été efficaces.

Vers la 2D

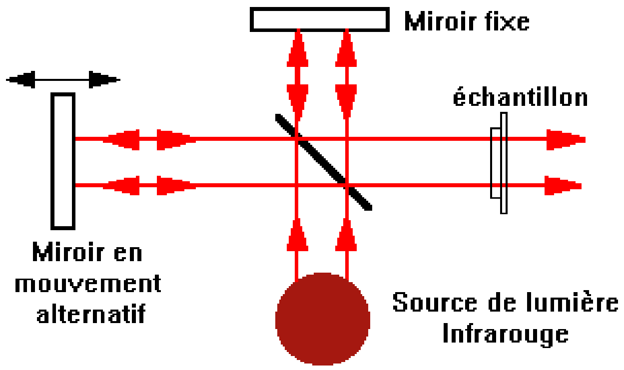
En RMN, on mesure en fait l'énergie absorbée par les noyaux au moment de la résonance caractérisée par l'écart à l'état initial et non une fréquence. La RMN impulsionnelle ouvre la voie vers la technique RMN 2D qui grâce à des séquences d'impulsions appropriées permet souvent de conclure sur la connectivité des atomes dans la molécule.



Voir un cours très complet ou complexe sur:
http://www.infobiosud.univ-montp1.fr/RMN/cours/MAD/signal-3.html

Application à la spectroscopie InfraRouge

L'échantillon à analyser est placé sur la trajectoire d'un rayonnement IR. On examine la lumière transmise (ou dans certains cas réfléchie). Suivant les longueurs d'ondes absorbées, on en déduit des informations sur la structure de la molécule.
A l'origine, on utilisait un rayonnement monochromatique (obtenu par autrefois par un prisme puis plus récemment par un réseau). Il y avait balayage en longueur d'onde. Le temps nécessaire était important (plusieurs minutes). Il n'y avait pas de possibilité d'accumulation du signal permettant d'augmenter le rapport signal sur bruit.
D'où l'intérêt de la TF qui permet des temps d'accumulation très courts (quelques secondes) avant TF. Cette rapidité est due au fait que la lumière n'est plus monochromatique : on irradie l'échantillon avec une lumière polychromatique IR et on laisse le repérage à Michelson et à Fourier.
En effet, le cœur du spectromètre est un interféromètre de Michelson[4]. Si on décale le miroir oscillant, les 2 chemins optiques seront décalés, il se crée des interférences permettant de différencier les longueurs d'ondes.



Soit s la différence de trajet, le phénomène d'interférence lumineuse veut que des mixima soient observées pour $s = k.\lambda 1$ et des minima d'intensité pour $s = (k+1/2).\lambda 1$ avec k entier.

Le miroir oscille de autour de $s = 0$. Au détecteur, on observe une succession de maxi et mini d'intensité même si la lumière est polychromatique. L'intensité I fonction bien évidemment de I_0 est relevée en fonction de la position s . I est relié à une distance en cm. On obtient une relation similaire entre une distance et un nombre d'onde (cm^{-1}) qu'entre une fréquence et un temps.

Partant d'une position centrale, l'interférogramme sera symétrique de part et d'autre. Il contiendra des informations sur chaque élément placé sur le chemin optique dont l'air ambiant dont il faudra soustraire le spectre.

Revenons à la mesure de s qui est une différence de la position du miroir par rapport à une position centrale. On mesure l'intensité lumineuse en fonction de s. Mais comment mesurer s précisément, qui est la position du miroir et l'axe des abscisses de l'interférogramme ? Les constructeurs ont pour cela introduit un rayon laser de longueur d'onde bien connue dans le chemin optique passant dans l'interféromètre. L'interférogramme de cette lumière monochromatique est très net et permet de d'étalonner avec une grande précision la position s du miroir à chaque instant.

Le laser émet dans le visible à 633nm et ne perturbe pas la mesure du spectre IR entre $15800 cm^{-1}$ (63µm) et $400 cm^{-1}$ (2500µm).

Transformée de Fourier inverse

Elle permet, à partir d'un spectre de fréquences de calculer le signal temporel correspondant.

$$f(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\nu).e^{i2\pi\nu t}.dt$$

donc quasiment du même type que la transformée directe, il y a un simple changement de signe dans l'algorithme de calcul.

FFT devient FFT^{-1}.

C'est la base de certains procédés de filtrage du bruit de fond utilisable en chimie analytique comme par exemple en chromatographie pour éliminer le bruit occasionner par des micro bulles.

Convolution et déconvolution

En chromatographie ou spectroscopie.

La FFT est un outil efficace pour ce genre d'intégration, propriété remarquable de la FFT. Les analystes ont une expériences quasi quotidienne de la convolution.

On améliore ainsi la résolution avec la possibilité d'intégrer chaque pic élémentaire d'une manière plus acceptable que la simple séparation verticale.

Autres applications

Cette liste n'est pas limitative mais représente les applications les plus courantes de la TF.

FT-RAMAN

Dans le domaine de l'IR.
L'échantillon est soumis à une lumière laser visible. Il provoque une diffusion en IR. Il y a des inférences avec les phénomènes de fluorescences, il faut pouvoir travailler avec des sources excitatrices moins intenses sans perdre en rapport signal sur bruit, ce que permet la TF grâce à l'accumulation.

UV-TF pour ICP (torche àplasma)

En tant que détecteur pour une torche à plasma optique.
Comme pour l'IR, seul le domaine de longueur d'onde change. Un appareil sorti sur le marché en 1986 ayant une résolution 20 fois supérieure à celle d'un réseau classique.

SM-TF cyclotron

Cette technique est capable de séparer des masses de 10^5 avec une résolution de 10^{-6} uma.

$\frac{10^{-6}}{10^{5}} = 10^{-11}$ 10^{-6}= 1ppm, 10^{-9}=1ppb → 0,01ppb

Elle est basée sur le principe de résonance cyclotronique ionique faisant appel à un champs magnétique intense de 1 à 7 teslas généré par un cryo aimant supraconducteur. Après une impulsion, le courant induit cyclotronique décroît de manière exponentielle, il y a alors détection.
Cette technique a certaines ressemblances (similitudes) avec la RMN mais la différence fondamentale du point de vue des calculs est la large gamme à balayer, ce qui implique un grand nombre de point en TF.

Interprétation spectrale (bibliothèque)

La corrélation entre un spectre inconnu et un spectre en bibliothèque permet de faire une recherche et un rapprochement suivant les ressemblances.

Imagerie

Pour améliorer la qualité des clichés et modifier les contrastes.
Voir : http://www.rez-metz.ese-metz.fr/themes/imagerie/fourier_som.html

Cristallographie

On peut faire de la TF sur les rayons X diffractés pour une reconstruction totale en 3D d'une molécule.

FFT appliquée aux sons
Voir : http://ourworld.compuserve.com/homepages/JDebord/fft.htm

Conclusions

Il existe aussi la transformée de Hartley qui est plus rapide.
Ralph Windon Lyon Hartley (1888-19??) a mis au point son principe en 1942. La méthode est plus performante que la FFT car l'algorithme est plus simple. Il part du fait que sinus et cosinus sont orthogonaux. Il n'y a plus besoin de notation complexe pour les séparer. L'algorithme est 2 fois plus rapide. Dans la pratique le gain de temps de calcul n'est pas considérable par rapport à une FFT optimisée. De plus, elle ne peut s'appliquée à la RMN qui utilise une détection en quadrature.

Jacques Hadamar (mathématicien français 1865-1963) a proposé aussi sa transformée en 1893. Elle est basée sur le système de régression linéaire multiple et pourrait redonner une nouvelle jeunesse au vieux monochromateurs.

Référence supplémentaire :

http://www.aei.ca/~sylvain/TFourier/tmatiere.html

---

[1] Série de Fourier, J.Yvergniaux, Electronique applications, n°58, p. 53 1985
[2] La transformée de Fourier et ses applications en analyse chimique, mémoire non publié par Ch. Duclairoir, Société Française Hoechst, 1990 ?
[3] La vie et l'œuvre de Joseph Fourier, J.B. Robert, Revue du Palais de la Découverte, Vol. 17, n°168
[4] Voir le cours de l'Ecole supérieure de physique de Strasbourg : http://www-ensps.u-strasbg.fr/phys-ex/manips/michelso/principe.htm