

UNIVERSITE DE LILLE 1 – SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Ecole Doctorale de Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

THESE DE DOCTORAT

En vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1

Discipline :

Optique, Lasers, Physico-Chimie et Atmosphère

MARC OFFROY

Développement de la super-résolution appliquée à l'imagerie des spectroscopies vibrationnelles

Le 17 Janvier 2012

Jury

Rapporteurs

Pr. Vincent RODRIGUEZ	Université de Bordeaux
Pr. Ganesh SOCKALINGUM	Université de Reims Champagne Ardennes

Examineurs

Pr. Christophe GAQUIERE	Université de Lille 1
Dr. Yves ROGGO	Hoffman-La Roche. Ltd (Basel)
Dr. Renata LEWANDOWSKA	Horiba Jobin-Yvon
Dr. Marie-Françoise DEVAUX	INRA, Nantes
Pr. Ludovic DUPONCHEL	Université de Lille 1 (Directeur de thèse)

Remerciements

Cette thèse a été financée par une bourse BDI entre le CNRS et la région Nord-Pas-de-Calais dans le cadre de l'IRENI. Le travail de thèse présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR, CNRS, UMR 8516). J'adresse d'ailleurs mes remerciements à son directeur Monsieur Guy BUNTINX pour m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire.

Je remercie sincèrement Monsieur Vincent RODRIGUEZ, Professeur de l'Université de Bordeaux ainsi que Monsieur Ganesh SOCKALINGUM, Professeur de l'Université de Reims Champagne Ardennes, qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail en qualité de rapporteurs. Je remercie également Monsieur Christophe GAQUIERE, Professeur de l'Université de Lille1, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de la commission d'examen. Je suis très reconnaissant envers Monsieur Yves ROGGO de F. Hoffmann-La Roche. Ltd (Basel), pour sa collaboration et d'avoir accepté de faire partie du jury en tant qu'examinateur. De même, je tiens à remercier Madame Renata LEWANDOWSKA de Horiba Jobin-Yvon, ainsi que, Madame Marie-Françoise DEVAUX de l'INRA de Nantes pour avoir également jugé ce travail en tant qu'examinatrices.

La direction de ce travail a été assurée par Monsieur Ludovic DUPONCHEL, Professeur de l'Université de Lille1. Je le remercie tout particulièrement pour son professionnalisme, sa rigueur et son sens de la pédagogie. Il m'a initié à la recherche, il m'a accordé sa confiance et a su partager son expérience.

Je tiens également à saluer Monsieur Cyril RUCKEBUSCH, Maître de conférences, pour ses différents conseils, sa bonne humeur (code quantum).

Je tiens à remercier les personnes avec qui j'ai pu travailler, notamment, Madame Sophie SOBANSKA, Chargé de Recherche, Madame Myriam MOREAU, Ingénieur d'Etude au CNRS, Madame Isabelle DE WAELE, Ingénieur de Recherche à l'Université de Lille1, Monsieur Peyman MILANFAR, Professeur de l'Université de Santa-Cruz en Californie ainsi que toute l'équipe de la ligne SMIS du synchrotron SOLEIL : Monsieur Paul DUMAS, Monsieur Frédéric

JAMME et Monsieur Christophe SANDT.

Je ne peux oublier tout le personnel du LASIR qui m'a aidé à traverser sans encombre ces trois années de thèse, je leur exprime ici toute mon amitié. Cyrille qui m'a secouru à plusieurs reprises avec mon PC. Je salue également Myriam et nos questionnements. Merci Jean-Pierre pour toutes tes anecdotes et ton expérience. Je n'oublie pas également Pascal et « le projet » réalisé ensemble, une belle aventure. Je remercie également Viviane, Emilie et Roger. Je n'oublie pas Olivier et nos discussions musicales. Je *double check* Matthieu et Marie. Je n'oublie pas Florence. Les trois ans dans le même bureau avec Nicolas et nos créations de scénarios improbables ne possédant qu'une unique réponse : 42. Merci Julien pour ta culture du zinc et du rock. Merci Bruno pour toujours rester « debout ». Je note d'ailleurs la patience de Farah. Je pense également à Nacer, Michel, Luc, Brigitte, Cécile, Ophélie, Justin, Sébastien, Kasia, Sophie, Stéphanie, Sergueï, Nadège et Lionel. Je salue également Marcos et Sarah. Merci pour tout Alexandre. Prends bien soin de ta « dot ». Je termine par remercier ma compagne pour sa patience et surtout, ma mère et mon père sans qui je ne serais pas arrivé jusque-là.

Par tous les pépins de la pomme de Newton, il suffit parfois d'un arbre pour changer de branche – E. Brown + E. Judor.

Table des matières

INTRODUCTION

CHAPITRE I : L'IMAGERIE SPECTROSCOPIQUE

1.1	Introduction	7
1.2	L'imagerie spectrale Infrarouge et Raman	7
1.3	Génération d'images chimiques par la méthode dite « classique »	9
1.4	Génération d'images chimiques sans <i>a priori</i> sur un échantillon complexe.....	11
1.4.1	La résolution multivariée des données spectrales pour l'imagerie spectroscopique	12
1.4.2	Mise en œuvre de l'algorithme de MCR-ALS	13
1.4.3	L'ambiguïté rotationnelle	14
1.4.4	Principe de fonctionnement de l'algorithme de MCR-ALS	14
1.4.5	Le prétraitement des données spectrales.....	17
1.4.6	La notion de rang sur les matrices expérimentales et sa détermination	18
1.4.7	Recherche d'estimations initiales pour l'algorithme MCR-ALS	22
1.4.8	Les contraintes	25
1.5	Le challenge de la résolution spatiale en imagerie des spectroscopies vibrationnelles	28
1.6	Comparaison des microscopies champ proche / champ lointain	29
1.7	Conclusion	32

CHAPITRE II : LA SUPER-RESOLUTION : CONCEPT ET ETAT DE L'ART

2.1	Introduction	35
2.2	Processus de formation / dégradation de l'image	36

2.2.1	Définition générale de l'échantillonnage	37
2.2.2	Le « flou » d'une image	42
2.2.3	Le bruit contenu dans les images	45
2.2.4	L'importance du déplacement entre les images.....	47
2.3	La super-résolution	48
2.3.1	Les méthodes fréquentielles	49
2.3.2	Les méthodes d'échantillonnage multicanal	50
2.3.3	Les méthodes de recalage et d'interpolation	51
2.3.4	Problèmes inverses	53
2.4	Conclusion	67

<p>CHAPITRE III : ADAPTATION DU CONCEPT DE SUPER-RÉSOLUTION A L'IMAGERIE SPECTROSCOPIQUE INFRAROUGE ET RAMAN</p>
--

3.1	Introduction	69
3.2	Les limites des instrumentations spectroscopiques de type champ lointain	69
3.2.1	La nature du sous-échantillonnage	70
3.2.2	Le microscope optique et ses limites	71
3.2.3	L'influence des vibrations.....	75
3.2.4	L'origine du bruit en imagerie spectroscopique vibrationnelle.....	76
3.3	La super-résolution en spectroscopie vibrationnelle	78
3.4	Méthodes d'évaluation de la résolution spatiale en imagerie Infrarouge et Raman	79
3.5	Conclusion	81

<p>CHAPITRE IV : ETUDE DU COMPORTEMENT ET OPTIMISATION D'UN ALGORITHME DE SUPER-RESOLUTION PAR SIMULATION NUMERIQUE</p>

4.1	Introduction	83
4.2	Les plans d'expérience.....	84
4.2.1	Les plans de criblage	84
4.2.2	Plans de surface de réponse	86
4.3	Mise en place du plan d'expérience pour l'étude de la super-résolution	87

4.3.1	Méthodologie du plan factoriel complet « MFC »	88
4.3.2	Simulation d'une séquence d'images de basse résolution	89
4.3.3	Evaluation de la résolution spatiale	94
4.3.4	Recherche des facteurs d'influence significatifs	96
4.3.5	Recherche d'un optimum de la résolution spatiale	101
4.4	Conclusion	106

<p>CHAPITRE V : ETUDE ET OPTIMISATION DU CONCEPT DE SUPER-RESOLUTION EN SPECTROMETRIE MOYEN INFRAROUGE</p>

5.1	Introduction	107
5.2	La mire USAF 1951 pour la spectrométrie infrarouge.....	108
5.3	La super-résolution sur un micro-spectromètre moyen infrarouge équipé d'un détecteur bidimensionnelle type FPA	110
5.3.1	Caractérisation de la résolution spatiale intrinsèque du système.....	111
5.3.2	Evaluation de l'amélioration de la résolution spatiale issue du concept de super-résolution	115
5.3.3	La super-résolution pour la caractérisation d'un échantillon d'origine pharmaceutique	120
5.4	La super-résolution pour la micro-spectrométrie infrarouge par rayonnement synchrotron	122
5.4.1	Caractérisation de la résolution spatiale intrinsèque du système.....	123
5.4.2	Evaluation de l'amélioration de la résolution spatiale issue du concept de super-résolution	126
5.4.3	Caractérisation d'aérosols marins.....	131
5.4.4	Caractérisation de cellules uniques.....	134
5.5	Conclusion	141

<p>CHAPITRE VI : LA SUPER-RESOLUTION EN IMAGERIE PROCHE INFRAROUGE</p>

6.1	Introduction	143
6.2	Caractérisation de la résolution spatiale intrinsèque d'un imageur proche infrarouge	144

6.3	Evaluation de l'amélioration de la résolution spatiale issue du concept de super-résolution.....	146
6.4	Caractérisation d'échantillons pharmaceutiques.....	150
6.5	Conclusion	156

CHAPITRE VII : LA SUPER-RESOLUTION POUR LA MICRO-SPECTROMETRIE RAMAN

7.1	Introduction.....	157
7.2	Caractérisation de la résolution spatiale intrinsèque d'un micro-spectromètre Raman.....	157
7.2.1	Description de l'instrumentation	157
7.2.2	Développement d'une nouvelle mire Raman	158
7.2.3	Création du masque nécessaire à la lithographie électronique	159
7.2.4	Création de la mire par lithographie électronique	162
7.2.5	Evaluation de la résolution intrinsèque du spectromètre Raman.....	163
7.3	Caractérisation de l'amélioration de la résolution spatiale issue du concept de super-résolution	165
7.4	Etude d'aérosols	169
7.5	Conclusion	175

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

ANNEXES

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

Nous observons aujourd'hui un intérêt croissant pour les nanosciences dans de nombreux domaines comme la physique, le chimie ou la biologie. Afin de répondre à cette demande, l'instrumentation se doit donc d'être toujours plus performante. Les spectroscopies vibrationnelles infrarouge et Raman sont de formidables techniques d'analyse pour la caractérisation d'échantillons complexes. Elles permettent effectivement d'accéder à une grande richesse d'information moléculaire. Au-delà des caractérisations macroscopiques de ces techniques, le couplage des spectromètres à des microscopes rend possible la génération de cartographies représentant les distributions spatiales des espèces chimiques de l'échantillon analysé. De nombreux progrès instrumentaux assurent aujourd'hui l'acquisition de plus en plus de spectres sur un laps de temps de plus en plus court. Au premier abord, nous pourrions penser que la gestion de cette masse de données croissante est un frein, mais c'est en fait une réelle opportunité de résoudre le problème analytique posé pour peu que des outils chimiométriques adaptés soient mis en place. L'imagerie spectroscopique a d'ailleurs profité dernièrement des méthodes de résolutions multivariées de courbes capables d'extraire simultanément et sans *a priori* les spectres des produits purs et les cartographies associées. Il est ainsi possible de présenter des cartographies chimiques d'espèces inconnues.

Malgré la richesse de l'information moléculaire et le développement d'outils chimiométriques performants, ces spectroscopies sont mal adaptées à l'imagerie d'échantillons de taille micrométrique et submicrométrique. Leurs résolutions spatiales en partie fixées par la limite de diffraction sont effectivement restreintes. L'augmentation de la résolution spatiale est donc toujours un enjeu majeur pour permettre une meilleure caractérisation des échantillons analysés. Deux approches se sont dégagées pour améliorer cette limite. La première solution est centrée sur le développement instrumental comme par exemple la spectroscopie champ proche. La seconde approche algorithmique tente de repousser les limites de résolution du système optique par le traitement mathématique et statistique des images générées sur des spectromètres classiques en champ lointain. C'est

dans ce cadre que s'inscrit notre recherche. Nous présenterons ainsi dans ce travail le développement et l'optimisation d'un nouveau concept dit de « super-résolution » adapté aux imageries des spectroscopies vibrationnelles.

Après un état des lieux sur l'instrumentation et les algorithmiques nécessaires à la génération d'images spectroscopiques, nous présenterons les fondements de ce nouveau concept. Nous nous focaliserons ensuite sur son adaptation et son optimisation à l'imagerie des spectroscopies vibrationnelles. L'évaluation du potentiel de la super-résolution portera donc dans ce travail sur les imageries moyen infrarouge, proche infrarouge et Raman. Différents échantillons d'origines pharmaceutiques, biologiques ou environnementales seront alors exploités.

CHAPITRE I

L'IMAGERIE SPECTROSCOPIQUE

1.1 Introduction

Les techniques de spectroscopie sont des méthodes physiques de caractérisation. La spectroscopie moléculaire est l'étude de l'interaction entre des ondes électromagnétiques et la matière sur le domaine des ultraviolets, du visible et de l'infrarouge [1]. L'intérêt d'étudier ces interactions est d'en déduire des informations quant à la structure moléculaire de la matière irradiée.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'imagerie en spectroscopie vibrationnelle qui connaît un essor considérable avec les nanosciences. Dans un premier temps, nous verrons comment obtenir une image « chimique » en spectroscopie vibrationnelle. Pour cela, nous exposerons la méthode dite « classique » puis une méthode basée sur une résolution multivariée issue de la chimiométrie. Dans un deuxième temps, nous discuterons également des difficultés qui existent aujourd'hui pour obtenir la meilleure résolution spatiale possible. Il est certain qu'une approche instrumentale basée sur la spectroscopie champ proche permet d'améliorer la résolution spatiale. Néanmoins, cette dernière n'étant pas sans contrainte, il nous a semblé opportun de développer un nouveau concept dit de super-résolution. C'est cette voie algorithmique originale qui sera développée dans cette thèse pour améliorer la résolution des systèmes imageurs.

1.2 L'imagerie spectrale Infrarouge et Raman

Aujourd'hui, les systèmes d'acquisition ne sont plus limités à l'obtention de spectres d'absorption ou de diffusion mais permettent aussi de dresser des cartes en deux ou trois dimensions caractéristiques d'espèces moléculaires dans des échantillons complexes [2,3]. Dans cette partie, nous présentons le principe de l'imagerie spectroscopique infrarouge et Raman pour l'obtention d'une image « chimique ». De manière générale, une

instrumentation d'imagerie spectrale utilise une source, un microscope couplé à un spectromètre et un système d'acquisition pour la collecte des données spectrales.

Un microscope permet une focalisation de la lumière sur la zone de l'échantillon que l'on souhaite sonder. Il permet aussi la collecte du rayonnement réémis ou non absorbé par l'échantillon analysé. On associe à ce microscope une platine motorisée permettant un déplacement de l'échantillon dans les directions x , y et parfois z . Certains microscopes sont munis d'objectifs avec un système autofocus pour contrôler au mieux son positionnement à la surface de l'échantillon. Le principe de l'imagerie spectroscopique est d'obtenir des images spectrales donnant la distribution spatiale d'un constituant de l'échantillon par des systèmes d'imagerie sélective. Ils permettent d'isoler dans le spectre les radiations liées à un mode de vibration caractéristique d'une espèce chimique particulière [2,4]. Les techniques spectrales peuvent ainsi être classées en deux catégories (Figure 1) :

- L'imagerie directe (*Global Imaging*)
Elle correspond à un éclairage global de l'échantillon et à l'enregistrement d'une image monochromatique par un détecteur bidimensionnel
- L'imagerie reconstruite
Elle implique une exploration de l'échantillon par une source soit point par point (*mapping*), ligne par ligne. La détection correspond dans ce cas à soit une détection monocanal, multicanal linéaire ou bidimensionnel.

On constate alors que la méthode *a priori* la plus attrayante est l'imagerie reconstruite avec une détection multicanal à deux dimensions. En effet, l'imagerie directe n'est possible qu'à une seule longueur d'onde. Cependant, la reconstruction d'image peut être longue en terme d'acquisition pour du point par point ou pour du ligne par ligne. Leurs avantages reposent néanmoins sur un gain notable en résolution spatiale et en gain d'intensité (meilleur contraste). Quelle que soit la méthode de reconstruction d'image spectrale infrarouge ou Raman employée, les données obtenues sont toutes sous la forme d'un « cube ». Il s'agit d'une matrice tridimensionnelle de taille $x \times y \times \lambda$. Les dimensions $x \times y$ correspondent au nombre de micro-zones d'analyse appelées pixels sur un domaine spectral donné.

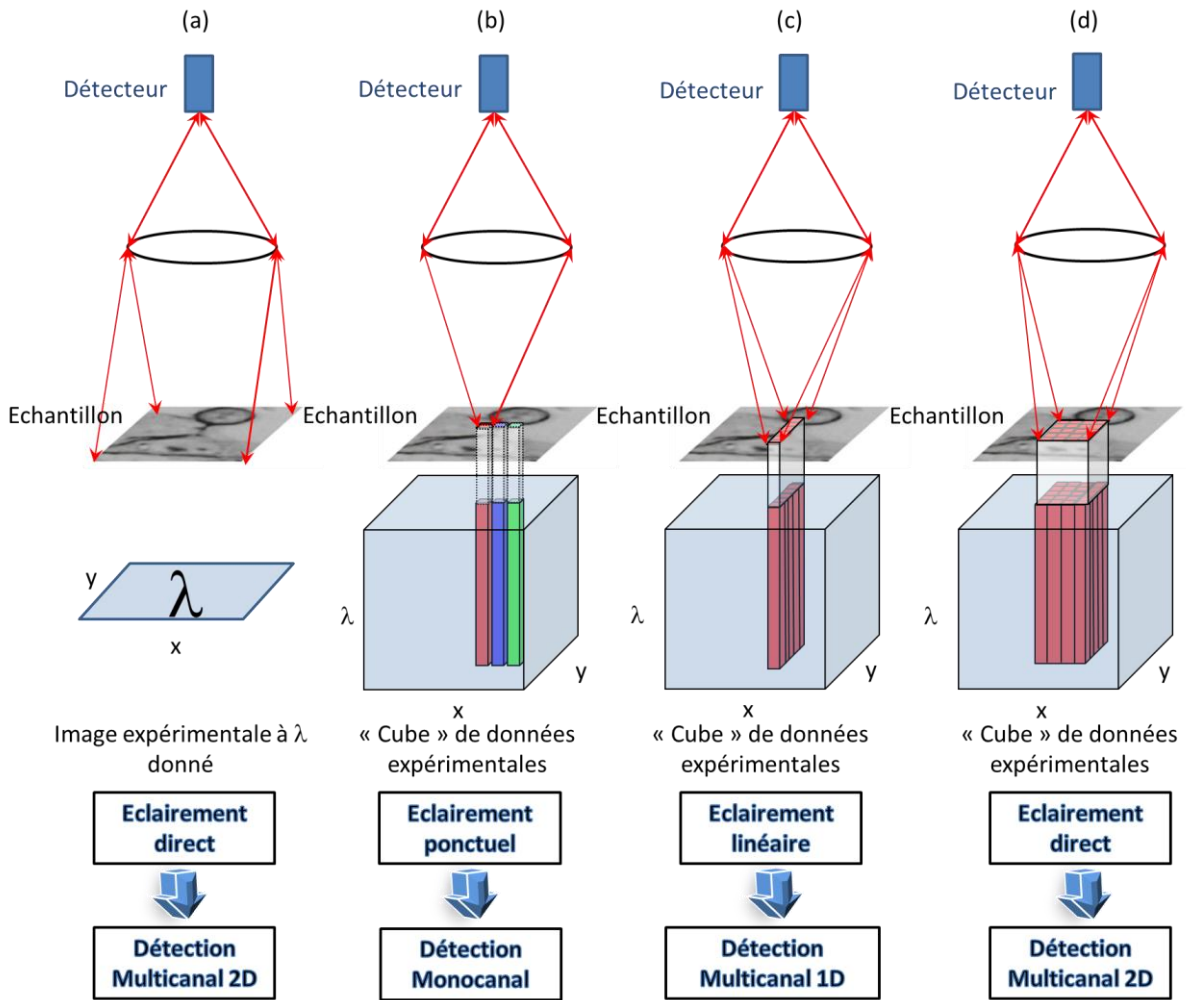


Figure 1 : Représentation des deux catégories d'imagerie spectrale : imagerie directe (a) et techniques dites de reconstruction d'image (b), (c), (d).

Ce nombre de pixel dépend soit de la taille du détecteur, soit du pas défini par l'utilisateur pour balayer la surface de l'échantillon à analyser. A chaque pixel de la zone analysée correspond donc un spectre.

1.3 Génération d'images chimiques par la méthode dite « classique »

De manière classique, la production d'une image spectrale s'effectue en connaissant l'ensemble des constituants de l'échantillon étudié et en utilisant les spectres de référence associés (Figure 2). Grâce à cela, il est possible de sélectionner une bande spectrale caractéristique et spécifique d'un des constituants. Après l'intégration de l'aire sous ce pic, une cartographie de l'analyte est déduite. Il est donc important de sélectionner une bande spectrale propre à un seul constituant et d'éviter les contributions d'autres constituants

présents dans l'échantillon. On utilise le plus souvent les bandes de plus grandes intensités [4,5]. Dans l'exemple trivial présenté sur la Figure 2, l'échantillon analysé contient deux espèces pures notées A et B. Après l'acquisition des données réalisée sur une zone 2×2 pixels et connaissant les spectres de référence des espèces pures, on sélectionne une zone spectrale caractéristique d'un des deux constituants. On intègre ensuite le signal sur cette zone spectrale pour l'ensemble des spectres acquis. Une échelle de couleurs préalablement choisie permet alors de transcrire les valeurs d'intégration en pixels colorés. Dans notre exemple, le pixel blanc correspond ainsi à une micro-zone où le composé A est très abondant alors que le pixel noir indique une absence totale de ce dernier.

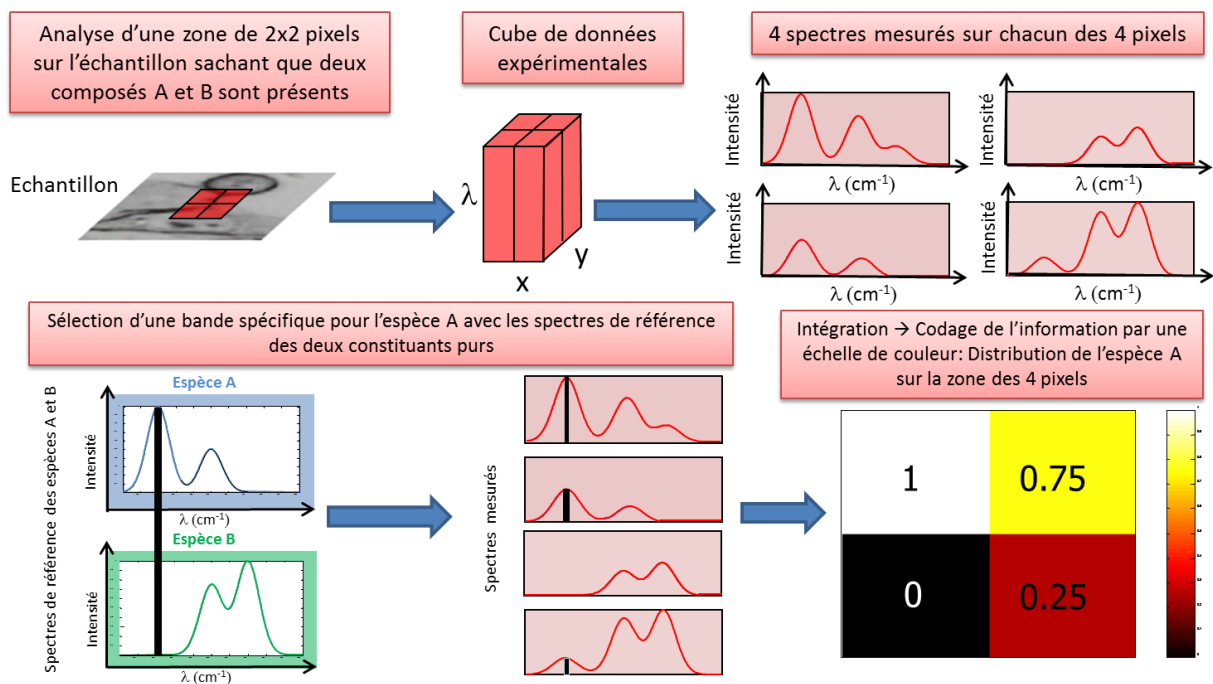


Figure 2 : Représentation de la méthode classique en imagerie spectrale.

La méthode dite classique est l'approche la plus simple en imagerie spectrale. C'est certainement d'ailleurs la plus exploitée. Cette méthodologie comporte cependant plusieurs désavantages [6]. Il y a, tout d'abord, nécessité de connaître *a priori* tous les constituants purs de l'échantillon. Si cette hypothèse n'était pas vérifiée, nous pourrions par exemple sélectionner une zone spectrale non sélective et donc surestimer les concentrations. Nous pourrions ainsi générer des pixels présentant une concentration du composé d'intérêt alors qu'il n'est pas présent dans la zone considérée. Autrement dit, la cartographie serait biaisée et par conséquent non représentative de la réalité analytique. Plus encore, lorsqu'il existe un fort recouvrement spectral comme par exemple en spectroscopie proche infrarouge (large

bande passante et / ou complexité de l'échantillon), il est irréalisable d'identifier une zone spectrale sélective. Le premier paragraphe montre qu'il peut sembler trivial de générer des images. Nous ne devons néanmoins jamais oublier les hypothèses de travail pour y parvenir. De plus, il serait difficile, voire même impossible de détecter, d'identifier et de produire des cartographies pour des composés non attendus. Malgré ces inconvénients, cette méthode d'imagerie dite « classique » reste répandue, puisqu'elle suffit dans la majorité des cas.

Sur des échantillons complexes, il est possible de palier à ces différentes difficultés en utilisant des outils chimiométriques. Ces approches permettent d'extraire sans aucune connaissance au préalable sur l'échantillon, les spectres des espèces pures ainsi que leurs cartographies respectives. Il n'est donc pas nécessaire de sélectionner une zone spectrale caractéristique.

1.4 Génération d'images chimiques sans *a priori* sur un échantillon complexe

Depuis plusieurs dizaines d'années, la chimiométrie a démontré son potentiel d'analyses multivariées exploitant donc l'ensemble des données spectrales. Parmi toutes ces méthodes, la résolution multivariée de courbe est au centre des préoccupations depuis de nombreuses années. L'objectif affiché de ces méthodes est l'extraction simultanée et sans *a priori* des spectres et des concentrations des espèces pures à partir des données spectrales de mélanges.

A l'origine, ces méthodes étaient basées sur l'analyse factorielle [7,8]. Les tous premiers travaux dans ce domaine date de 1971 lorsque Lawton et Sylvestre introduisirent pour la première fois une méthode de résolution de spectres UV-visible basée sur une analyse en composantes principales sous contrainte de non-négativité [9]. Néanmoins cette méthode n'était applicable qu'aux systèmes à deux espèces chimiques. Il a fallu attendre 1985 pour qu'elle soit étendue à des systèmes de trois composantes [10]. En 1987, elle est généralisée à k composantes [11]. Les années 90 voient le développement de méthodes de résolutions spectrales de plus en plus performantes.

L'intérêt que suscitent ces méthodes s'explique en partie par leur adaptabilité leur permettant d'envisager la génération d'images chimiques d'une manière originale et certainement plus pertinente par rapport à la méthode classique d'intégration.

1.4.1 La résolution multivariée des données spectrales pour l'imagerie spectroscopique

En imagerie spectroscopique, les données acquises correspondent à un « cube » de dimensions $x \text{ pixels} \times y \text{ pixels} \times \lambda \text{ longueurs d'onde}$. La méthode de résolution multivariée permet d'extraire simultanément et sans aucune connaissance au préalable sur l'échantillon, les spectres des composés purs et les cartographies (profils de concentration) respectives de la matrice expérimentale (Figure 3).

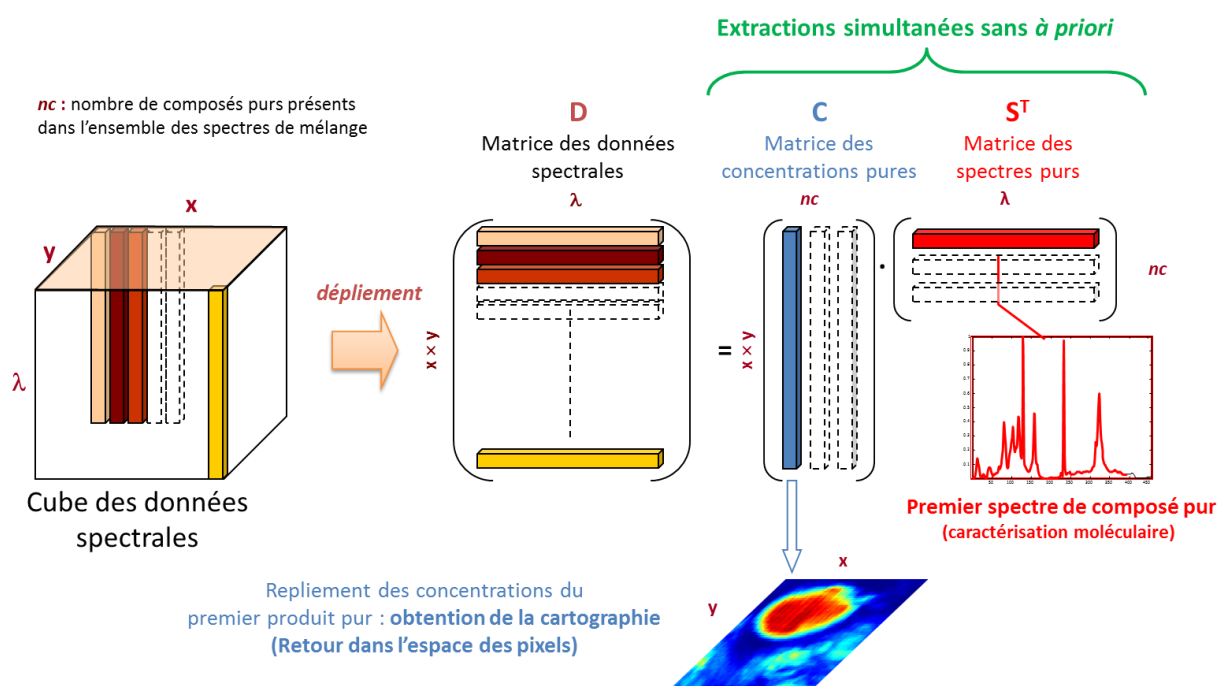


Figure 3 : La résolution multivariée appliquée à l'imagerie spectroscopique.

En imagerie spectroscopique, nous ne travaillons pas directement sur la matrice tridimensionnelle. Après avoir obtenu le « cube » de données, nous le déplaçons dans la direction des pixels pour obtenir une matrice **D** dite « deux voies ». La notion de voisinage entre les pixels est perdue lorsque l'on déplie les données d'imagerie spectroscopique, mais elle sera retrouvée à la fin de la procédure. Dans l'étape suivante, nous estimons le nombre de composés purs nc présents dans la matrice **D**. Un algorithme de résolution multivariée est alors exploité pour proposer une décomposition simultanée de la matrice **D** en deux

sous-matrices **C** et **S** représentant les concentrations et les spectres des espèces pures. La matrice de concentration est ensuite repliée pour générer les cartographies alors que la matrice des spectres peut être utilisée pour l'identification moléculaire. On comprend alors que cette méthodologie n'est pas basée sur des hypothèses fortes comme la méthode classique et qu'elle peut certainement proposer des cartographies moins biaisées pour la caractérisation d'échantillons complexes.

Il existe de nombreuses méthodes de résolution mais la plus adaptable et la plus performante reste MCR-ALS. C'est dans ce sens que nous l'utiliserons dans cette thèse pour la génération d'images chimiques lorsque les données spectrales seront trop complexes.

1.4.2 Mise en œuvre de l'algorithme de MCR-ALS

L'algorithme MCR-ALS (*Multivariate Curve Resolution Alternating Least Squares*) a été appliqué avec succès dans de nombreux domaines aussi variés que la chromatographie [12], l'électrophorèse [13], les spectroscopies infrarouge [14], Raman [15], UV-Visible [16], de fluorescence [17], RMN [18] ou la spectrométrie de masse [19]. Cet algorithme s'appuie sur la relation bilinéaire suivante:

$$\mathbf{D} = \mathbf{CS}^T + \mathbf{E} \quad (1.00)$$

La matrice **D** est une matrice dite « deux voies » contenant l'ensemble des spectres de mélange. La matrice **C** contient les concentrations des espèces chimiques pures et **S** les spectres purs des espèces absorbantes. **E** est la matrice associée au bruit. Le but de l'algorithme de MCR-ALS est d'améliorer les solutions assimilables aux matrices **C** ou **S** en introduisant des contraintes lors de la résolution [20,21]. L'avantage de cet algorithme est que les informations utilisées pour contraindre la résolution ne nécessitent pas forcément une connaissance approfondie du système étudié. Il n'y a donc pas d'utilisation explicite d'un modèle physico-chimique. Le fait d'utiliser une décomposition bilinéaire peut fournir des solutions non satisfaisantes. Le problème est lié à l'ambiguïté rotationnelle. Cette dernière augmente considérablement le nombre de solutions possibles pour les matrices **C** et **S**. Comme expliqué plus loin dans le texte, nous appliquons des contraintes pour réduire l'espace des solutions possibles.

1.4.3 L'ambigüité rotationnelle

La décomposition des données multivariées en un produit de deux matrices \mathbf{C} et \mathbf{S}^T s'effectue sous le critère de minimisation des résidus \mathbf{E} . Selon l'équation (1.00). Quelle que soit la méthode employée, cette décomposition peut être affectée par la matrice \mathbf{R} sans pour autant modifier la matrice \mathbf{E} des résidus :

$$\mathbf{D} = \mathbf{C}(\mathbf{R}\mathbf{R}^{-1})\mathbf{S}^T + \mathbf{E} \quad (1.01)$$

En posant,

$$\begin{cases} \mathbf{C}' = \mathbf{C}\mathbf{R} \\ \mathbf{S}'^T = \mathbf{R}^{-1}\mathbf{S}^T \end{cases} \quad (1.02)$$

On retrouve

$$\mathbf{D} = \mathbf{C}'\mathbf{S}'^T + \mathbf{E} \quad (1.03)$$

démontrant ainsi que les couples de matrices \mathbf{C}' et \mathbf{S}'^T et de \mathbf{C} et \mathbf{S}^T proposent la même qualité de résolution puisque la matrice \mathbf{E} de résidus reste inchangée. Nous avons donc le second jeu de matrice qui est obtenu par rotation du premier jeu. C'est ce qui définit les ambigüités rotationnelles [22,23]. On parle également d'ambigüité d'intensité lorsque la matrice \mathbf{R} est une matrice diagonale. Dans ce cas seule l'intensité des profils de concentration et des spectres est modifiée. Pour lutter contre ces ambigüités, une série de contraintes peuvent être mise en place pour interdire un certain nombre de solutions et par conséquent réduire ou éliminer les rotations possibles. Nous diminuons ainsi un nombre de solutions possibles pour la décomposition.

1.4.4 Principe de fonctionnement de l'algorithme de MCR-ALS

La résolution multivariée de courbes par régression des moindres carrés alternés vise à améliorer la justesse des solutions d'une décomposition bilinéaire en réduisant les différentes ambigüités rotationnelles par l'application de contraintes. Comme nous l'avons vu précédemment, l'algorithme MCR-ALS s'appuie sur une équation fondamentale bilinéaire. En spectroscopie d'absorption, elle pourrait s'apparenter à la loi d'additivité de Beer-Lambert. L'algorithme se décompose alors en plusieurs étapes (Figure 4).

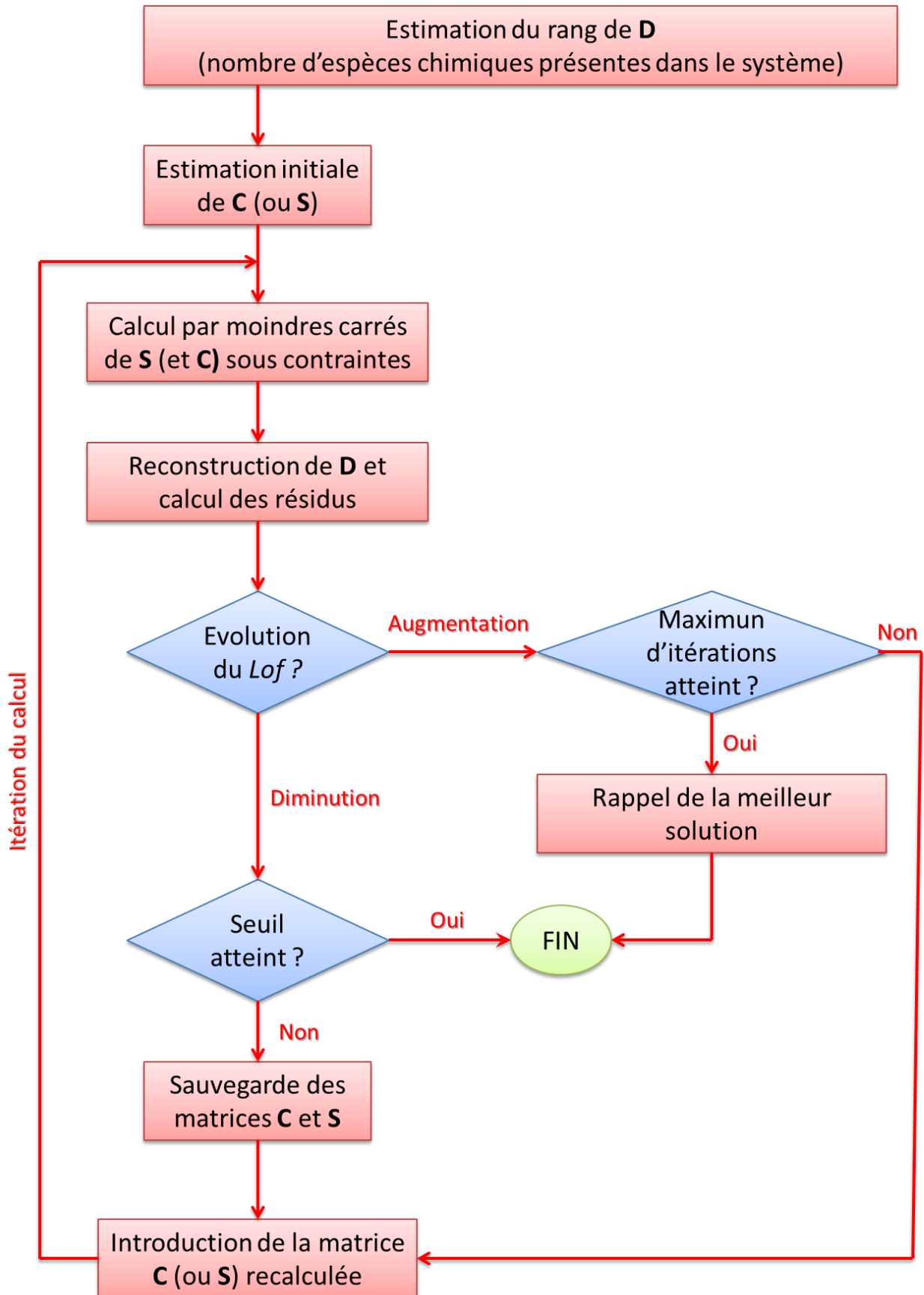


Figure 4 : Schéma de principe de l'algorithme MCR-ALS.

○ ETAPE 1

Détermination du nombre d'espèces chimiques pures présentes dans la matrice **D**. Cela revient à estimer le rang mathématique global de la matrice **D**. On utilise souvent des méthodes factorielles.

Exemples : SVD, PCA, Durbin-Watson [24,25], sous-espaces [26,27], etc...L'estimation du rang est une étape importante qui conditionne la résolution. Nous la détaillerons plus loin.

○ ETAPE 2

Recherche d'une estimation initiale de la matrice **C** (ou **S**) notée alors **C_{ini}** (ou **S_{ini}**). On peut alors exploiter des méthodes comme SIMPLISMA [28,29] ou OPA [30] qui trouvent des estimations uniquement à partir de la matrice **D**.

○ ETAPE 3

Il s'agit d'utiliser pour une régression alternée pour produire à partir de **D** et **C_{ini}** (ou **S_{ini}**) une estimation de la matrice de spectre notée **S_{est}** (ou **C_{est}**). Nous appliquons alors des contraintes basées sur la connaissance chimique du système ou des propriétés mathématiques des données pour améliorer les solutions de cette décomposition.

Exemple : Contraintes de non-négativité sur les profils de concentration et les spectres.

Dans l'algorithme de MCR-ALS, deux critères permettent d'évaluer la qualité de la solution obtenue. Il s'agit du pourcentage de variance expliquée noté R^2 , défini par l'équation (1.05) et le *Lack of fit* noté *Lof* calculé selon l'équation (1.06) :

$$R^2 = 100 \times \frac{\sum_i \sum_j \hat{d}_{i,j}^2}{\sum_i \sum_j d_{i,j}^2} \quad (1.05)$$

$$Lof = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_i \sum_j (d_{i,j} - \hat{d}_{i,j})^2}{\sum_i \sum_j d_{i,j}^2}} \quad (1.06)$$

Les termes $d_{i,j}$ et $\hat{d}_{i,j}$ désignent les éléments de la matrice **D** de départ et de la matrice **\hat{D}** reconstituée à partir des matrices **C** et **S** de la résolution MCR-ALS. Dans nos applications spectroscopiques, l'indice i correspond à un mélange et j à une variable spectrale. Si ces

critères de qualité ne sont pas atteints, nous itérons le calcul pour de nouvelles régressions alternées dans l'idée d'affiner les solutions. La force de l'algorithme MCR-ALS est la possibilité d'appliquer de nombreuses contraintes et ainsi de s'adapter aux problèmes spectroscopiques et aux différentes déclinaisons instrumentales comme ici en imagerie.

1.4.5 Le prétraitement des données spectrales

Lié à l'interaction rayonnement / matière, le spectre contient irrémédiablement des informations d'ordre chimique mais aussi physique. Cette perturbation physique a ainsi tendance à masquer les informations spectrales d'intérêt voire même les déformer. En spectroscopie proche infrarouge par exemple, le phénomène de diffusion induit par la variation de taille des particules est à l'origine du décalage de la ligne de base des spectres. En spectroscopie Raman, les phénomènes de fluorescences peuvent aussi masquer des informations importantes. C'est d'ailleurs pour ces différentes raisons qu'il est parfois important d'utiliser un prétraitement sur les données de départ avant toutes analyses chimiométriques. Il existe de nombreuses méthodes de correction des données permettant de réduire les variances liées aux informations physiques lorsqu'elles ne sont pas désirées et de retrouver ainsi la variance chimique d'intérêt [31,32]. Dans ce paragraphe, nous présenterons les deux méthodes exploitées dans le cadre de la thèse.

a. La méthode *Weighted Least Squares* (WLS) [33,34]

C'est une méthode permettant de supprimer la déviation de la ligne base par une régression des moindres carrés. Ce prétraitement est généralement utilisé sur des données spectroscopiques avec des problèmes de diffusion. L'algorithme détermine automatiquement les points impliqués dans la ligne de base. Il fait cette investigation de façon itérative et détermine une sorte de ligne de base de référence. On appelle aussi cette méthodologie *asymmetric weighted least squares*. L'avantage de cette approche permet d'éviter de créer des pics d'intensité négative.

b. Lissage et dérivée suivant la méthode de Savitzky-Golay [35]

La dérivée a été historiquement le premier prétraitement utilisé. Elle permet de réduire la dérive de la ligne de base [36], de séparer plus clairement des bandes d'absorption [37] et d'exalter l'information spectrale [38]. Les données sont ajustées à un polynôme d'un

certain degré (souvent d'ordre 2) dans une fenêtre spectrale sélectionnée [35,39]. Il est alors aisé de calculer la dérivée en un point connaissant l'équation de ce polynôme. Un lissage est préalablement effectué car le fait de dériver a tendance à réduire le rapport signal sur bruit.

1.4.6 La notion de rang sur les matrices expérimentales et sa détermination

Lorsque l'on effectue une analyse sur des données en imagerie spectroscopique, il est primordial de déterminer le nombre d'espèces chimiques présentes dans l'échantillon. On parle alors de rang chimique par analogie au rang mathématique d'une matrice. C'est en fait le nombre de lignes ou de colonnes indépendantes dans cette matrice. Si nous prenons la définition du rang d'une matrice en algèbre linéaire, il correspond à la dimension du sous-espace vectoriel engendré par cet ensemble. Le rang représente donc le nombre de contributions « pures » pour décrire l'ensemble des mesures. On considère ici que chaque enregistrement est une combinaison linéaire de ces contributions pures. C'est le principe de bilinéarité.

Le lien entre le rang chimique et le rang mathématique est complexe. Lorsque nous avons à faire à des données enregistrées non affectées par du bruit, le rang chimique est équivalent au rang mathématique. On pourrait alors penser qu'il suffit d'utiliser des principes d'algèbre linéaire et de calculer le rang mathématique de la matrice de données pour déterminer le nombre d'espèces chimiques. Ce cas « idéal » est néanmoins loin de la réalité car nos données sont bruitées. Considérons un exemple, une matrice de données \mathbf{D} qui possède deux espèces chimiques. En l'absence de bruit et selon la loi de Beer-Lambert, la matrice \mathbf{D} peut être décrite par deux contributions constituées du produit des concentrations relatives des deux composés par les spectres des produits purs associés. Le rang chimique est alors égal à 2, mais le rang mathématique est souvent bien supérieur car le bruit apporte une variance. Les données enregistrées peuvent être écrites comme suit :

$$\mathbf{D} = \mathbf{CS}^T + \mathbf{E} \quad (1.07)$$

La matrice \mathbf{C} contient les concentrations de l'espèce chimique et \mathbf{S} le spectre pur de l'espèce absorbante. \mathbf{E} est la matrice associée au bruit. On peut réécrire l'équation (1.07) par :

$$\mathbf{D} = \hat{\mathbf{D}} + \mathbf{E} \quad (1.08)$$

La matrice qui est notée $\hat{\mathbf{D}}$, a un rang égal à 1 puisqu'elle ne représente que la variation systématique de \mathbf{D} . Ceci définit donc un pseudo-rang à \mathbf{D} . Le rang chimique est défini par ce pseudo-rang et représente finalement le nombre de sources faisant varier le signal chimique outre la contribution du bruit [40]. Notre objectif est donc toujours de faire la part des choses entre les variances chimiques et la variance du bruit afin d'évaluer le rang chimique du système. Il apparaît évident que l'analyse multivariée de type MCR-ALS est conditionnée par l'estimation « correcte » du nombre d'espèces. Son efficacité à résoudre le système en dépend.

Il existe différentes manières d'aborder ce problème. L'approche la plus simple repose sur une connaissance *a priori* de l'échantillon. Cependant, les informations relatives au nombre d'espèces impliquées sont souvent manquantes ou incomplètes. Dans la plupart des cas l'étude de nouveaux systèmes chimiques donne par définition un nombre inconnu. Il existe énormément de méthodologies permettant d'estimer le rang à partir uniquement des données expérimentales comme le test de Durbin-Watson [24] ou la théorie des sous-espaces [41]. La recherche du rang de matrices expérimentales est d'ailleurs une thématique de recherche en mathématique. Il n'existe pas réellement de méthode optimale à ce jour. Nous avons utilisé dans ce manuscrit la Décomposition en Valeur Singulière (SVD) qui est certainement la plus populaire [42]. Soit \mathbf{D} de taille $(n \times m)$ la matrice des données. La méthode SVD effectue une décomposition de la matrice de données \mathbf{D} selon l'équation :

$$\mathbf{D} = \mathbf{U}\mathbf{\Sigma}\mathbf{V}^T \quad (1.09)$$

Les matrices \mathbf{U} et \mathbf{V} sont deux matrices orthonormées telle que $\mathbf{U}^T\mathbf{U} = \mathbf{I}$ et $\mathbf{V}^T\mathbf{V} = \mathbf{I}$. La matrice $\mathbf{\Sigma}$ est diagonale regroupant les valeurs singulières de la matrice \mathbf{D} (Figure 5).

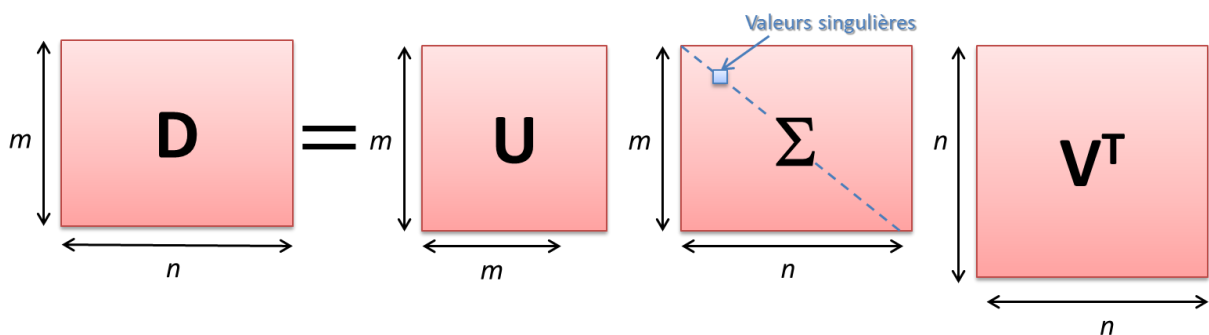


Figure 5 : Principe de la décomposition en valeurs singulières de la matrice \mathbf{D} .

Pour déterminer le rang de la matrice de donnée, la diagonale de la matrice Σ est étudiée (Figure 6).

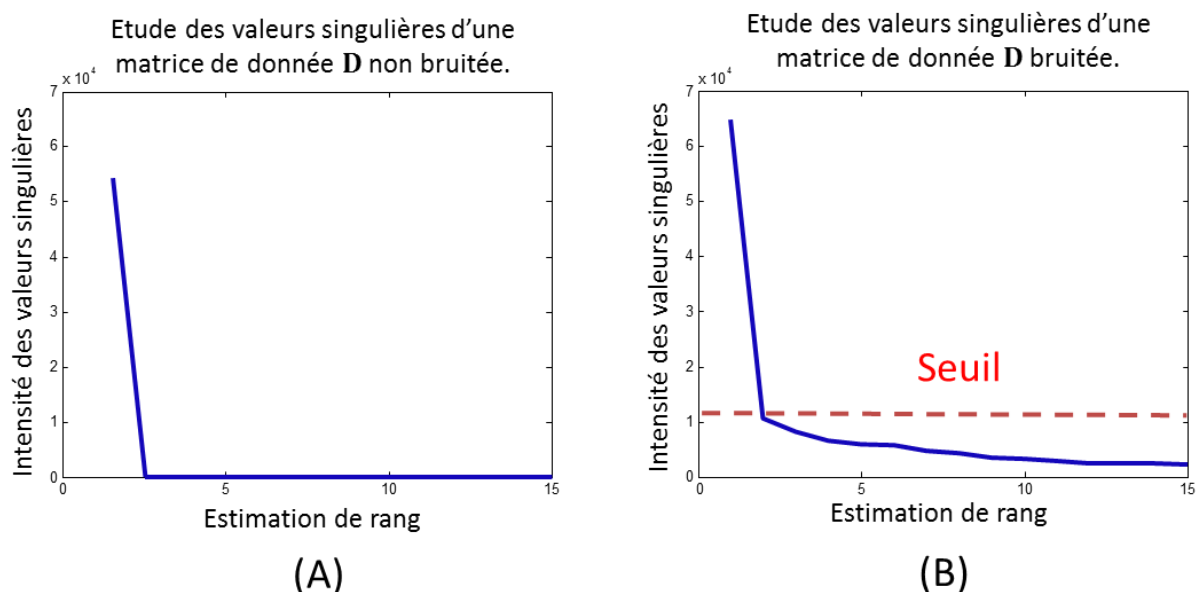


Figure 6 : Explication de l'utilisation de la SVD.

La Figure 6 (A) montre l'exemple de l'étude des valeurs singulières lorsque la matrice de donnée \mathbf{D} n'est pas bruitée. Dans ce cas, il est facile de déterminer le rang global de la matrice. En effet, l'estimation du rang se fait à partir du moment où les valeurs singulières sont nulles. Il est donc ici de 2. Par contre, lorsque la matrice de donnée \mathbf{D} est bruitée, les valeurs singulières diminuent mais ne s'annulent pas. Il n'est pas possible de donner une valeur exacte du rang. C'est ce que l'on observe sur la Figure 6 (B). Néanmoins, il est possible d'utiliser d'autres critères mathématiques pouvant déterminer des valeurs singulières significatives par rapport à la variance du bruit (notion de seuil).

Au-delà de la difficulté d'estimer un rang chimique, nous pouvons parfois observer des déficiences de rang. Ainsi le rang estimé est inférieur au nombre d'espèces chimiques présentes dans le mélange étudié. Il existe de nombreuses raisons qui entraînent cette déficience de rang [43,44]. Les mélanges en réaction peuvent par exemple être dirigés par un nombre clairement plus faible de réactions que d'espèces présentes. La dépendance linéaire entre des profils de concentration de plusieurs espèces peut ainsi induire une déficience de rang.

Pour lever les déficiences de rang, il existe différentes solutions [45,46]. La solution envisagée dans cette thèse est l'augmentation de matrices [47,48,49]. Cette méthode

consiste à regrouper plusieurs matrices provenant d'expériences ou de procédés différents et ayant en commun plusieurs ou l'ensemble de leurs espèces chimiques. La Figure 7 représente la mise en place d'une concaténation de matrices de données spectrales d'imagerie afin de lever cette déficience de rang. Nous obtenons donc une matrice de données spectrales dite augmentée.

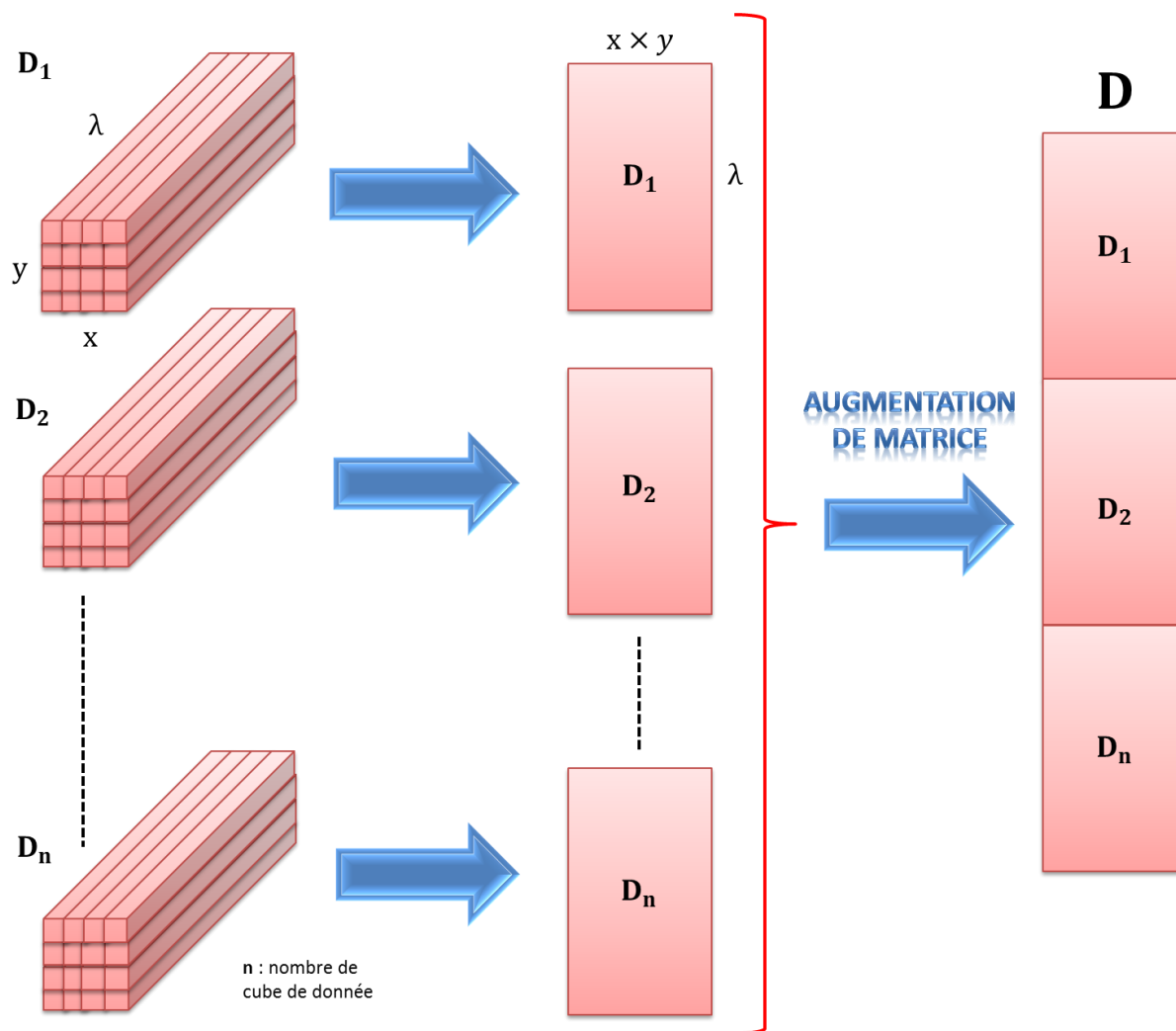


Figure 7 : Principe d'augmentation de matrice.

Cette technique permet une analyse simultanée des mêmes composés dans des conditions physico-chimiques différentes. Le fait d'extraire des informations sur des données à matrice augmentée permet d'éliminer les éventuelles relations linéaires entre profils de concentration ou profils de spectre, présents dans une des matrices initiales. A noter que la déficience de rang touche soit la direction des concentrations soit la direction des spectres. Le but des matrices augmentées est ainsi d'exalter la variance associée aux espèces chimiques par rapport à la variance du bruit contenu dans les mesures.

1.4.7 Recherche d'estimations initiales pour l'algorithme MCR-ALS

Lors de la présentation de la méthodologie MCR-ALS, nous avons vu que l'estimation de matrice initiale (**C** ou **S**) était nécessaire au calcul des régressions alternées. Nous présentons ici les méthodes SIMPLISMA et OPA qui sont les plus utilisées dans la résolution multivariée.

a. La method SIMPLISMA – *SIMPLE-to-use Self-modeling Mixture Analysis*

La méthode SIMPLISMA permet donc d'obtenir à partir uniquement de la matrice de données spectrales **D** des estimations initiales. Cet outil permet la sélection de ce que l'on appelle *des variables pures* [28,29]. Une variable dite pure est alors spécifique d'un composé. Ainsi la sélection de variables pures dans le sens des colonnes de **D** permettra de sélectionner des profils de concentration d'espèces pures (constitution de **C_{ini}**) alors que la sélection suivant les lignes permettra de sélectionner des spectres d'espèces pures (constitution de **S_{ini}**).

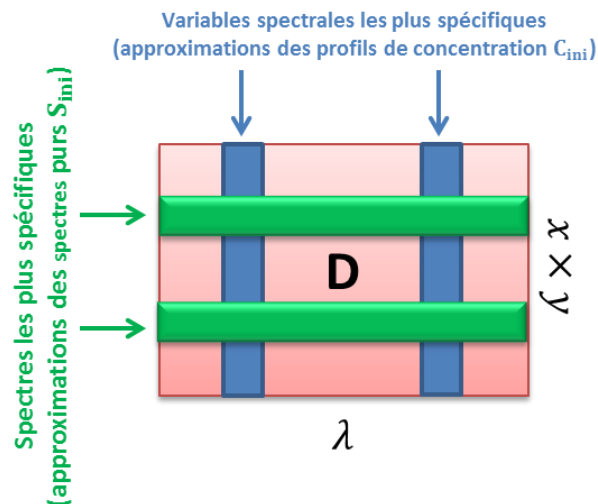


Figure 8 : Représentation graphique de l'obtention de profils de concentration ou de spectres purs par SIMPLISMA en imagerie spectroscopique.

L'approche de la sélection de variables pures de SIMPLISMA s'appuie sur un critère de pureté p_j pour déterminer la sélectivité de la variable j .

$$p_j = \frac{\sigma_j}{(\mu_j + \alpha)} \quad \text{avec } j = 1, 2, \dots, n \quad (1.10)$$

La pureté correspond au rapport entre l'écart type σ_j et la moyenne μ_j pour la ligne j ou la colonne j considérée. Le terme α est introduit afin d'éviter une attribution de grande valeur

de pureté à des contributions dont la moyenne serait faible comme par exemple le bruit. Le terme est défini par la relation suivante :

$$\alpha = \left(\frac{\text{offset}}{100} \right) \times \max(\mu_i) \text{ avec } i = 1, 2, \dots, n \quad (1.11)$$

Le paramètre *offset* est choisi par l'expérimentateur. Le processus de SIMPLISMA peut être résumé en cinq étapes si l'on veut estimer la matrice **C** ou **S** [50] :

1. Soit *D* matrice de données bilinéaires formée de d_i profils de spectres ou profils de concentration. Calcul des puretés pour toutes les variables *j*.
2. Sélection de la première variable la plus pure. On recherche donc celle qui présente une pureté p_j maximale, note $p_j^{(1)}$. Elle indique alors soit le premier spectre pur sélectionné soit le premier profil de concentration sélectionné correspondant à la direction choisie dans la matrice **D** (cf. Figure 8).
3. Normalisation des données.
4. Sélection de la seconde variable la plus pure, pour cela :

- a. Calcul du poids w_i de chaque objet. On utilise le déterminant défini par :

$$w_i^{(1)} = \det(\mathbf{Y}_i^T \mathbf{Y}_i) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1.12)$$

\mathbf{Y}_i est la matrice formée dans la direction des spectres ou des concentrations qui fut sélectionnée à l'étape 1 et de \mathbf{d}_i . Le calcul de ce poids permet de réduire l'influence des variables corrélées à la première sélectionnée.

- b. A nouveau calcul de la pureté.

$$p_j^{(2)} = w_i p_j^{(1)} \quad (1.13)$$

- c. Sélection de la seconde variable la plus pure.

5. Sélection de la troisième variable la plus pure, pour cela :

- a. Calcul du nouveau poids de chaque objet :

$$w_i^{(2)} = \det(\mathbf{Y}_i^T \mathbf{Y}_i) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1.14)$$

\mathbf{Y}_i est la matrice formée dans la direction des spectres ou des concentrations qui fut sélectionnée à l'étape 2 et 4 et de \mathbf{d}_i .

- b. A nouveau calcul de la pureté

$$p_j^{(3)} = w_i p_j^{(2)} \quad (1.15)$$

- c. Sélection de la variable la plus pure.

6. On recommence alors les étapes de calcul du poids et de sélection de variable pures jusqu'à ce que la variable sélectionnée ne soit plus discernable des sélections précédentes (valeurs bruitées) ou lorsque le rang connu soit atteint.

b. La méthode OPA – *Orthogonal Projection Approach*

La méthode OPA permet comme SIMPLISMA d'estimer la matrice \mathbf{C} ou \mathbf{S} . Contrairement à SIMPLISMA qui utilise un critère de similarité, l'OPA s'appuie sur un critère de dissimilarité [30]. Elle est basée sur l'orthogonalisation de Gram-Schmidt [51]. On peut l'appliquer dans les directions spectrales ou de concentrations de la matrice \mathbf{D} pour obtenir respectivement les estimations de \mathbf{S}_{ini} ou de \mathbf{C}_{ini} . On va rechercher les données les plus dissimilaires soit dans les colonnes soit dans les lignes de la matrice de départ \mathbf{D} . Le nombre de colonnes ou de lignes sélectionnées correspondra au nombre de constituants chimiques de l'échantillon obtenu lors de l'évaluation du rang. Si l'on se place par exemple dans la direction des spectres, l'OPA recherche les spectres les moins corrélés et possédant une intensité moyenne la plus importante sur l'ensemble du domaine spectral. L'idée de base de la méthode est ainsi de dire que les spectres les plus dissimilaires peuvent constituer une première estimation de la matrice \mathbf{S}_{ini} . On peut résumer l'OPA en différentes étapes [52]. Considérons le cas d'une recherche de \mathbf{S}_{ini} .

1. Etape d'initialisation.

Pour des commodités de notation la matrice de départ \mathbf{D} est appelée ici \mathbf{X} .

Posons \mathbf{Y}_i une matrice contenant le spectre moyen. Elle contient donc un premier spectre de référence qui est le spectre moyen. \mathbf{Y}_i est ce qu'on appelle la matrice de dispersion.

2. Normalisation des données de la matrice de départ.

3. Calcul des dissimilarités :

$$d_i = \det(\mathbf{Y}_i^T \mathbf{Y}_i) \text{ pour } i = 1, 2, \dots, n \quad (1.16)$$

On calcule la corrélation entre le spectre moyen et chacun des autres spectres x_i de la matrice de données de départ \mathbf{X} . Lorsque le déterminant est le plus grand, l'information la plus dissimilaire au spectre moyen a été trouvée.

$$\mathbf{Y}_i = [x_{mean} \ x_i] \text{ pour } i = 1, 2, \dots, n \quad (1.17)$$

4. On remplace le spectre moyen x_{mean} par cette première information x_1 trouvée.

5. On recalcule alors les dissimilarités

$$\mathbf{Y}_i = [x_1 \ x_i] \text{ pour } i = 1, 2, \dots, n \quad (1.18)$$

6. Sélection d'une autre information dissimilaire x_2 trouvée et ajout dans la matrice de dispersion (augmentation de sa dimension). On recherche alors à nouveau les dissimilarités :

$$\mathbf{Y}_i = [x_1 \ x_2 \ x_i] \text{ pour } i = 1, 2, \dots, n \quad (1.19)$$

7. On recommence alors la même procédure jusqu'à ce que le rang connu soit atteint ou qu'il n'y ait plus d'information discernable.

Il est toujours difficile de savoir *a priori* si SIMPLISMA ou OPA donneront les meilleures estimations initiales. De la même manière, il est délicat de dire si il est plus pertinent d'extraire de la matrice \mathbf{D} une estimation de \mathbf{S}_{ini} ou de \mathbf{C}_{ini} . C'est la structure des données qui dicte la direction sur laquelle nous devons travailler. On choisira en fait la direction qui dénote le plus de sélectivité. Ainsi par exemple en moyen infrarouge et en Raman, on pourra utiliser SIMPLISMA alors que pour le proche infrarouge OPA sera certainement la plus adaptée [53].

Ces méthodes calculent des estimations de \mathbf{S} ou \mathbf{C} permettant par une régression simple de retrouver \mathbf{S} ou \mathbf{C} respectivement à partir de \mathbf{D} . C'est d'ailleurs ce qui était fait, il y a quelques années. Les différents profils obtenus ne sont ainsi que des solutions approchées qu'il convient d'affiner par une méthode comme MCR-ALS.

1.4.8 Les contraintes

Dans la présentation générale de la méthode MCR-ALS, nous avons vu que des contraintes étaient appliquées aux matrices \mathbf{S} ou \mathbf{C} afin de réduire le nombre de solutions possibles tout en affinant les solutions au cours des itérations. En fait, les contraintes désignent des propriétés mathématiques ou chimiques que doivent respecter les solutions d'une résolution multivariée. On peut minimiser les ambiguïtés rotationnelles aussi bien sur les profils de concentration que sur les profils de spectre. Il est possible d'appliquer une ou plusieurs contraintes à la fois. Ce qui fait aussi le potentiel de MCR-ALS, c'est son adaptabilité et la possibilité d'appliquer des contraintes spécifiques aux données spectrales exploitées. Voici une liste non exhaustive des différentes contraintes possibles qui peuvent être appliquées avec MCR-ALS :

○ *Contrainte de non-négativité :*

Elle correspond à la contrainte la plus généralement applicable aux données chimiques [49,54]. Elle restreint les valeurs des profils de concentration ou les données spectrales à être supérieures ou égales à zéro (Figure 9).

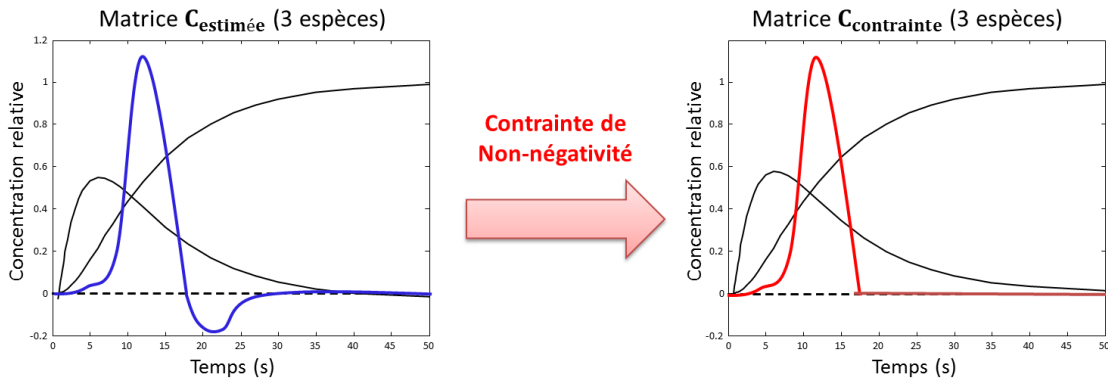


Figure 9 : Exemple d'application de la contrainte de non négativité.

On peut l'appliquer de plusieurs manières. La plus simple, mais la moins satisfaisante, est de remplacer directement les valeurs négatives par zéro comme indiqué dans la figure ci-dessus. Des méthodes basées sur les moindres carrés non négatifs permettent de proposer une contrainte de non-négativité fournissant des profils plus réalistes (*Non Negative Least Squares*) [55,56,57].

○ *Contrainte d'unimodalité :*

Elle concerne les maxima locaux. Cette contrainte n'autorise en fait qu'un seul maximum. Les maxima locaux sont alors remplacés par la valeur moyenne de mesures voisines (Figure 10). Il existe un grand nombre d'algorithmes pour appliquer cette contrainte [58].

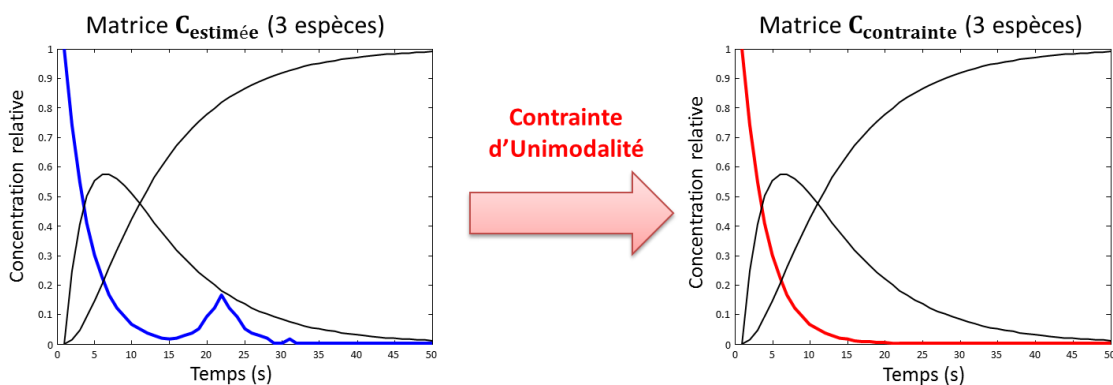


Figure 10 : Exemple d'application de la contrainte d'unimodalité.

- *Contrainte dite du « système fermé » (ou « clos ») :*

En chimie, cette contrainte dite de *closure* est utilisée dans l'esprit de la loi d'action de masse (Conservation de la matière). Elle supprime les ambiguïtés d'intensité et normalise les profils de concentration (Figure 11).

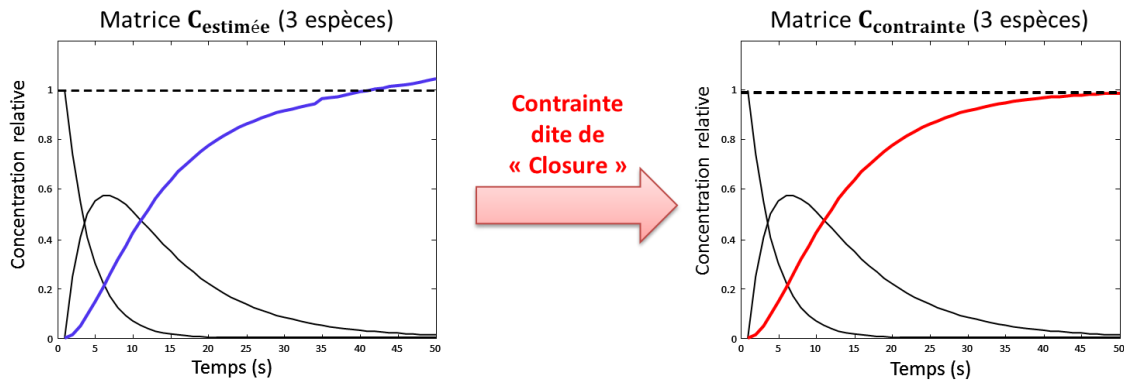


Figure 11 : Exemple d'application de la contrainte de système fermé

- *Contrainte de sélectivité :*

La contrainte de sélectivité permet de définir des valeurs de **C** ou **S** connues pour être nulles. Elle peut s'appliquer sur plusieurs espèces à la fois ou même à une seule (Figure 12).

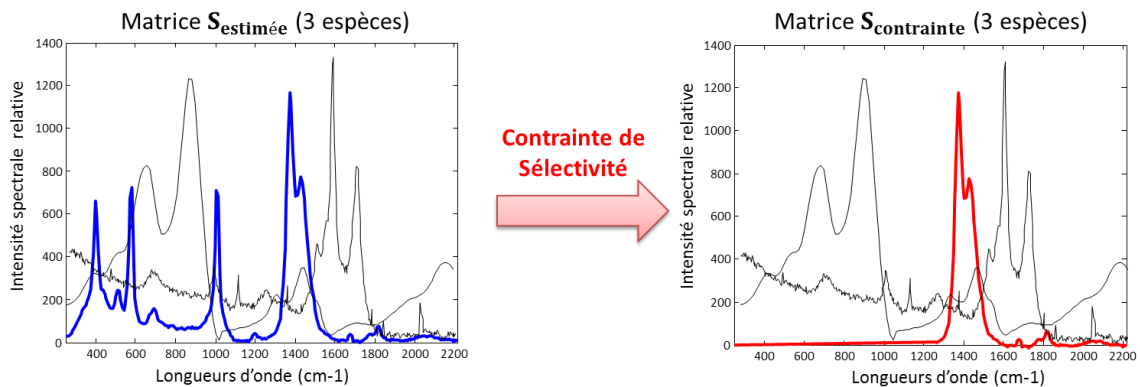


Figure 12 : Exemple d'application de la contrainte de sélectivité.

- *Contrainte d'égalité:*

C'est une contrainte permettant d'introduire une connaissance éventuelle de certains spectres purs ou de profils de concentration. Elle agit comme une fonction de coût (fonction de pénalisation) à chaque itération. Elle force ainsi les solutions calculées à se rapprocher de

l'information introduite [55,59,60]. Puisqu'elle n'induit pas de modèle physico-chimique complet, on l'a considérée comme une contrainte sans *a priori*.

Le fait d'avoir de nombreuses contraintes à disposition confère un avantage de flexibilité à l'algorithme MCR-ALS. Il est d'ailleurs toujours possible de proposer de nouvelles contraintes adaptées à la spectroscopie étudiée [61,62]. C'est pourquoi l'algorithme MCR-ALS possède un fort potentiel de résolution dans de nombreuses autres applications spectroscopiques. La méthode « classique » et la résolution multivariée ne sont pas à opposer. Elles seront toutes les deux exploitées dans cette thèse pour générer les images spectroscopiques de départ sur lesquelles la super-résolution sera finalement appliquée. La méthode MCR-ALS sera en fait exploitée sur les cas les plus difficiles où la spécificité de l'information est quasi inexistante.

1.5 Le challenge de la résolution spatiale en imagerie des spectroscopies vibrationnelles

Comme nous l'avons vu précédemment, l'imagerie spectroscopique vibrationnelle peut être une technique efficace si des outils chimiométriques sont mis en place pour obtenir une résolution en espèces chimiques. Cependant, l'essor que connaissent les nanosciences a mis en évidence la lacune principale de ces techniques de spectroscopie moléculaire : une résolution spatiale limitée. Rappelons que la résolution spatiale est la plus petite distance observable entre deux objets distincts encore appelée le pouvoir de résolution [63,64]. Elle est située grossièrement autour de $10\ \mu\text{m}$ en spectroscopie Infrarouge et $1\ \mu\text{m}$ en spectroscopie Raman. Par conséquent, malgré la richesse de l'information moléculaire, ces techniques sont mal adaptées à l'imagerie d'échantillons microniques et submicroniques. L'une des causes principales de cette perte de résolution spatiale est due à la limite de diffraction dépendante de la longueur d'onde des photons utilisés. Devant le potentiel de ces spectroscopies pour la caractérisation moléculaire, les chercheurs se sont employés à repousser cette limite. Deux approches se sont donc dégagées. La première est d'augmenter la résolution spatiale de manière instrumentale, notamment avec les techniques de champ proche. La seconde quant à elle utilise une approche algorithmique de traitement des images spectroscopiques. C'est dans ce cadre que

s'inscrit ce travail de thèse avec le concept de super-résolution qui sera développé dans le prochain chapitre.

1.6 Comparaison des microscopies champ proche / champ lointain

Dans cette sous-partie, il ne s'agit pas de reprendre la théorie du champ proche, mais plutôt d'en introduire le principe afin de montrer diverses contraintes dues à l'instrumentation. On pourra ainsi les comparer aux techniques de champ lointain exploitées dans notre travail.

Le microscope à champ proche dit encore microscope tunnel optique est issu de la longue histoire de l'onde évanescente de Fresnel. Certains précurseurs, comme A. E. Synge dès 1928, J. A. O'Keefe en 1956, puis E. A. Ash et G. Nicholls en 1972 avaient imaginé la possibilité de franchir la limite de diffraction. Ils avaient déjà proposé l'idée d'obtenir des informations spectrales concernant des objets sub-longueur d'onde. Il est très intéressant de rappeler les spéculations de Synge qui entretenait une correspondance avec A. Einstein sur la possibilité d'utiliser des dispositifs avec des colloïdes d'or, des cônes de quartz métallisés utilisés comme sondes locales [65]. Ces techniques se sont réellement développées à partir des années 80 avec les travaux de D. W. Pohl *et al.* et de U. Fischer en Europe, de G. A. Massey et E. Betzig aux Etats-Unis, de D. Courjon *et al.* en France (Besançon) [65]. Le principe de fonctionnement d'un microscope optique en champ proche est de placer le détecteur de lumière très proche de la surface de l'échantillon. Ainsi, il est possible d'observer l'onde évanescente et non plus l'onde dispersée. On peut alors visualiser des objets plus petits que la longueur d'onde excitatrice.

L'onde évanescente est une onde plane dont l'amplitude diminue exponentiellement avec la distance à la source. Newton l'a mise en évidence avec l'expérience de la réflexion totale frustrée, effet tunnel optique (Figure 13).

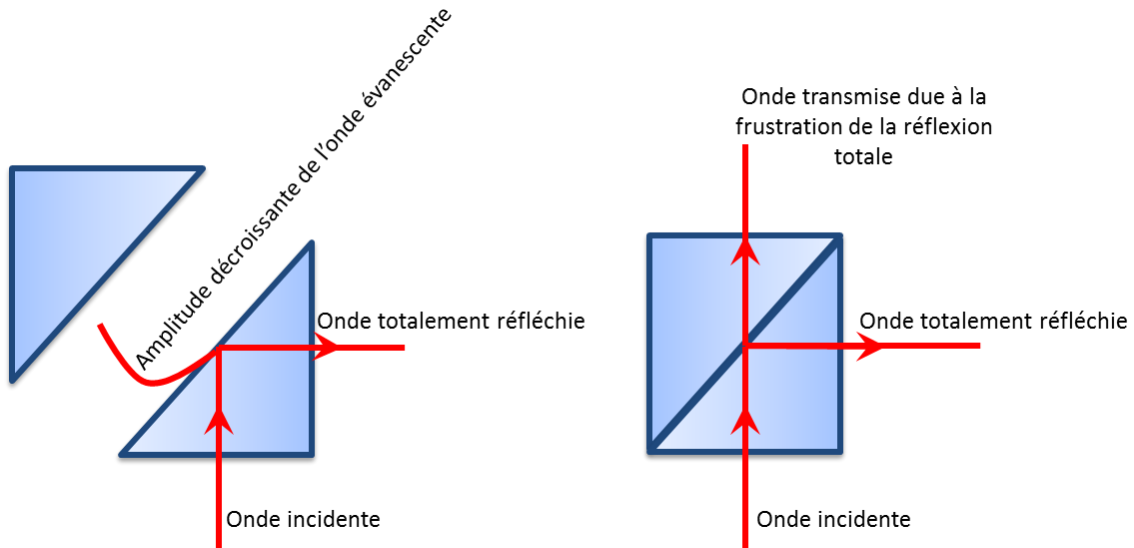


Figure 13 : Mise en évidence des ondes évanescentes : expérience de Newton avec deux prismes.

Il existe différents microscopes optiques à champ proche (Figure 14) [66].

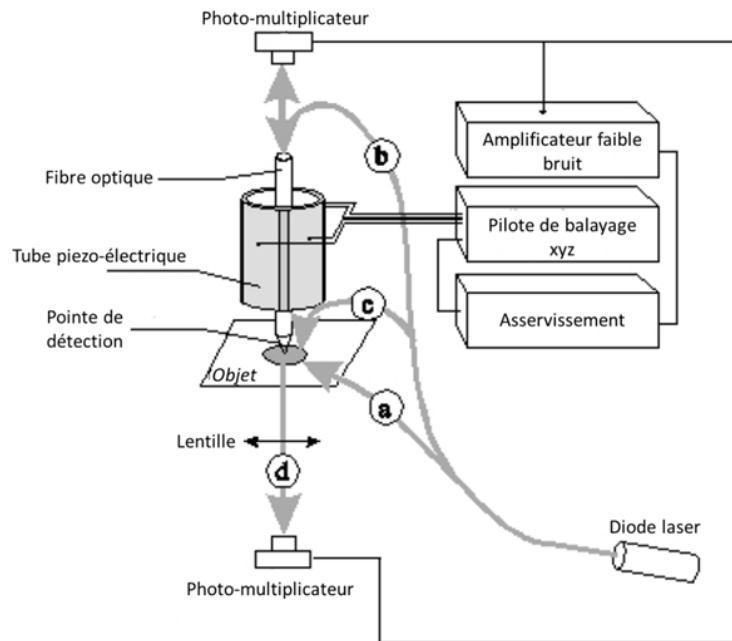


Figure 14 : Les différentes configurations de microscopes optiques à sonde locale (a, b, c, d définissent les différentes façons d'éclairer l'échantillon).

Les structures de base d'un microscope optique champ proche sont d'une part les composants optiques : source photonique (généralement un laser), un ensemble de composants optiques tels que des miroirs, lentilles, objectifs, pointes, polariseurs et un photodétecteur. D'autre part, il possède des éléments mécaniques tels que des supports pour l'objet, la fibre, les modules de déplacement (tables motorisées) et surtout l'ajout de tables antivibratoires et des dispositifs d'amortissements. Enfin, il est constitué d'une électronique importante pour la détection du signal optique, le contrôle de la distance de

l'échantillon à la pointe, et la commande de la table motorisée pour le balayage d'une zone définie de l'objet étudié [67].

La capture de l'onde évanescente est assurée par l'utilisation d'une sonde équipée d'une pointe. Cette pointe agit alors comme un élément diffuseur du champ évanescent. Elle conduit à la formation d'ondes homogènes pouvant alors être détectées [68,69]. Il existe de nombreuses pointes avec autant de procédés de fabrications différents (Figure 15).

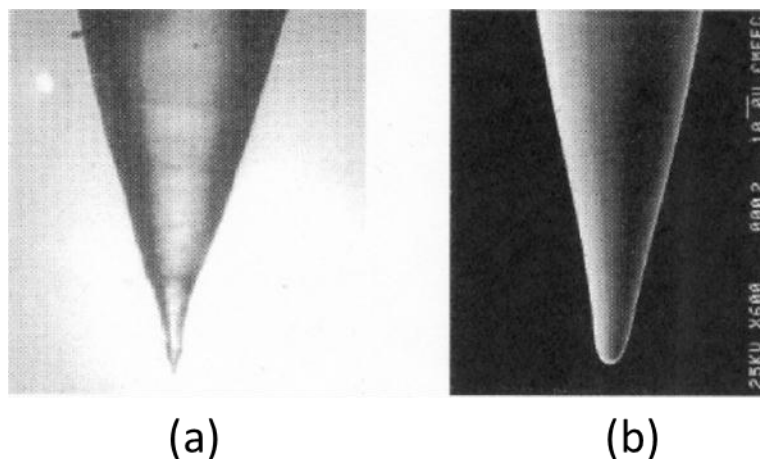


Figure 15 : Exemples de pointes de verre avant métallisation (fabriquée par traitement chimique (a) ou fabriquées par procédé de chauffage (b)).

Malgré l'attractivité de ce type de technique, la microscopie de type champ proche souffre de nombreux désavantages comparativement à la microscopie de type champ lointain. Les premières et non des moindres, sont instrumentales. La construction d'une pointe est très délicate et propre à chacun des échantillons [66,67,68,69]. Elles sont aussi spécifiques des spectroscopies envisagées. De plus, si l'on utilise deux pointes distinctes (mais sensées avoir les mêmes caractéristiques physiques et chimiques) pour effectuer la même mesure, on ne retrouve pas exactement les mêmes résultats. La répétabilité des mesures est ainsi difficile. De plus, il faut un système instrumental stable car la moindre vibration peut rendre la mesure impossible. Ainsi par exemple, si l'on veut résoudre un détail de 100 nm , il faut approcher la sonde à une distance de 15 nm . Si l'on veut des images de haute résolution, il est donc nécessaire d'approcher la sonde de quelques nanomètres à la surface de l'échantillon. On utilise des céramiques piézoélectriques pour contrôler la position des sondes avec précision. Il existe aussi des problèmes liés à l'échauffement des pointes qui peuvent détruire l'échantillon [67,68,70]. Les pointes elles-mêmes peuvent aussi être détériorées. La qualité et la résolution des images dépendent

aussi de la stabilité en intensité des sources exploitées. Un autre désavantage réside dans le coût d'une telle instrumentation. La fabrication d'une pointe de qualité est très onéreuse. D'un point de vue photométrique l'obtention d'un spectre de qualité à partir d'un microscope optique champ proche suppose que tout le dispositif fournisse un signal suffisamment important. Cela implique donc l'optimisation de nombreux paramètres : une grande efficacité de la fibre optique, un bon couplage avec le spectromètre, une bonne luminosité et un détecteur très sensible. De manière générale, la spectroscopie infrarouge pose encore des problèmes de source et de sensibilité de détecteur [66]. De même, en spectroscopie Raman, le principal problème provient de la puissance laser souvent trop élevée qui détruit soit l'échantillon ou la pointe [67]. La collection des photons reste un problème important en champ proche.

Si sur le papier, la spectroscopie champ proche doit permettre le dépassement de la limite de diffraction d'ondes, son application reste très délicate. On peut alors considérer qu'elle n'est applicable que dans un nombre restreint de cas. C'est dans ce sens que nous positionnons notre recherche sur la valorisation de nos instruments à champ lointain classique sur lesquels nous améliorons la résolution spatiale par voie algorithmique.

1.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu que les outils chimiométriques comme MCR-ALS permettent de générer des cartographies chimiques de composés d'intérêt dans des mélanges complexes. Avec la volonté d'aller toujours plus loin dans la caractérisation spectrale, notre imageur doit dépasser la limite de diffraction. Devant la difficulté de mise en œuvre de la spectroscopie champ proche, il nous apparaît opportun de valoriser nos instrumentations champ lointain.

Nous n'avons pas la prétention dans ce travail d'aller aussi loin que les techniques champ proche. Cependant, l'imagerie de type champ lointain est un formidable outil simple à mettre en œuvre. Nous souhaitons donc conserver la spectroscopie de type champ lointain tout en améliorant sa résolution spatiale pour caractériser des échantillons microniques voire submicroniques. C'est dans ce sens que nous proposons ici une approche originale

basée sur les algorithmes de super-résolution pour repousser les limites de la résolution spatiale.

Nous tentons donc de repousser les limites physiques des appareils d'imagerie spectroscopique dans le domaine infrarouge et Raman. Dans le chapitre suivant, nous présenterons les techniques de super-résolution qui ont pour objectif de lutter contre les différentes dégradations que subit une image lors de son acquisition. Nous discuterons aussi des origines de ces dégradations et les différentes approches algorithmiques pour les corriger.

CHAPITRE II

LA SUPER-RESOLUTION : CONCEPT ET ETAT DE L'ART

2.1 Introduction

L'obtention d'image de haute résolution est essentielle pour de nombreuses applications d'imagerie. Le fait d'obtenir le plus de détails possibles de l'objet observé permet une meilleure vision de la réalité. Dans les années 1970, de nombreux systèmes d'imagerie non spectroscopiques ont été développés avec différentes configurations de détecteurs, comme par exemple avec le CCD (*charge-coupled device*). Ces détecteurs ont rapidement atteint leurs limites de résolution spatiale. La première manière instrumentale d'augmenter la résolution spatiale a été de diminuer la surface du pixel. Néanmoins la diminution excessive de la taille du pixel a vite montré la réduction du rapport signal sur bruit. On a montré ainsi que la taille optimale du pixel est aux alentours de $40 \mu m^2$. La seconde alternative instrumentale pour l'augmentation de la résolution spatiale était d'augmenter la taille du détecteur CCD et donc du nombre de pixel. Cette solution restait néanmoins très coûteuse. Dans les années 1980, la super-résolution ou superresolution apparaît. Cette technique du traitement du signal devient une alternative algorithmique pour l'amélioration de la résolution spatiale des systèmes imageurs.

La super-résolution est une véritable thématique de recherche dans le domaine du traitement du signal. Elle fut réellement émergente au début des années 2000. Son principe repose sur l'exploitation simultanée d'images dites de basse résolution (BR) d'un même objet (observé sous différents points de vue) dans le but d'obtenir une image dite de haute résolution (HR). De nombreux domaines sont concernés comme par exemple, le traitement du signal vidéo [71,72], l'imagerie médicale avec IRM fonctionnelle [73,74], la tomographie par émission de positrons [75,76], l'imagerie par rayons X [77,78], la criminalistique [79,80],

la télédétection [81,82], l'astronomie [83,84] ou encore les applications militaires [85,86]. Au premier abord, les algorithmes de super-résolution permettent une amélioration de la qualité visuelle d'une image en augmentant la densité de pixels (nombre de pixels par unité de longueur) de celle-ci. Bien plus encore, ils mettent à jour des informations dissimulées lors de l'acquisition et augmentent ainsi la résolution spatiale. La Figure 16 présente l'application du concept de super-résolution.

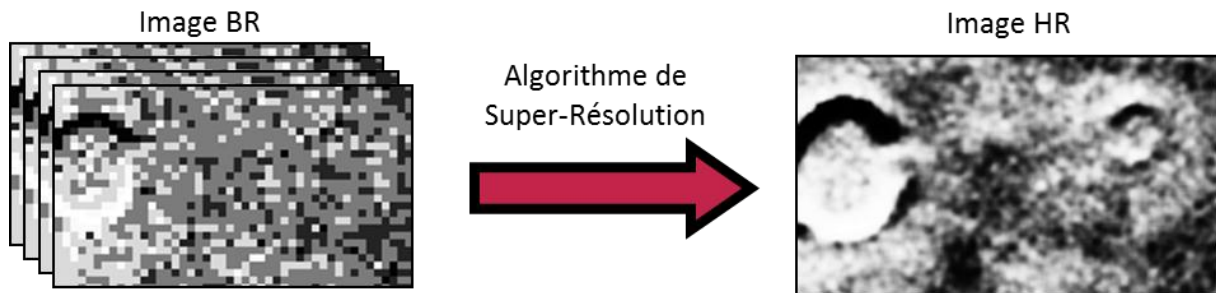


Figure 16 : Exemple d'application de la super-résolution à 24 images décalées de la surface de la planète Mars acquises par la sonde Viking (source : NASA).

Si on regarde attentivement l'image HR de la figure précédente, la surface de Mars étudiée présente deux cratères alors que les images BR n'en répertorient qu'un seul. On constate bien le gain en résolution spatiale. Il ne s'agit pas de trouver une information perdue, mais plutôt de compenser les dégradations que subit cette information au cours de son acquisition, pour des raisons expérimentales ou instrumentales.

Dans ce chapitre, nous développerons les différentes dégradations que subit une image au cours de sa formation. Nous montrerons aussi l'importance du déplacement relatif des différentes images BR pour l'obtention de l'image HR. Divers algorithmes de super-résolution seront ensuite exposés. Nous sommes conscients que le formalisme et les théorèmes qui seront développés par la suite sont délicats à manipuler pour des non-spécialistes du traitement du signal. Cela est néanmoins nécessaire afin de comprendre tous les tenants et les aboutissants pour le développement de la super-résolution en imagerie spectroscopique. Introduisons maintenant ce qu'on appelle le modèle de dégradation de l'image.

2.2 Processus de formation / dégradation de l'image

Comprendre le principe de la super-résolution, c'est formuler le lien qui existe entre les images BR et l'image HR. Une image BR est une vision bruitée, sous-échantillonnée et

floutée de l'objet réel continu lors de son acquisition (Figure 17). Ce sont ces trois principales dégradations que l'on retrouve dans les images numériques. L'image HR est l'image traduisant la transformation d'un signal analogique en signal numérique sans perte d'information.

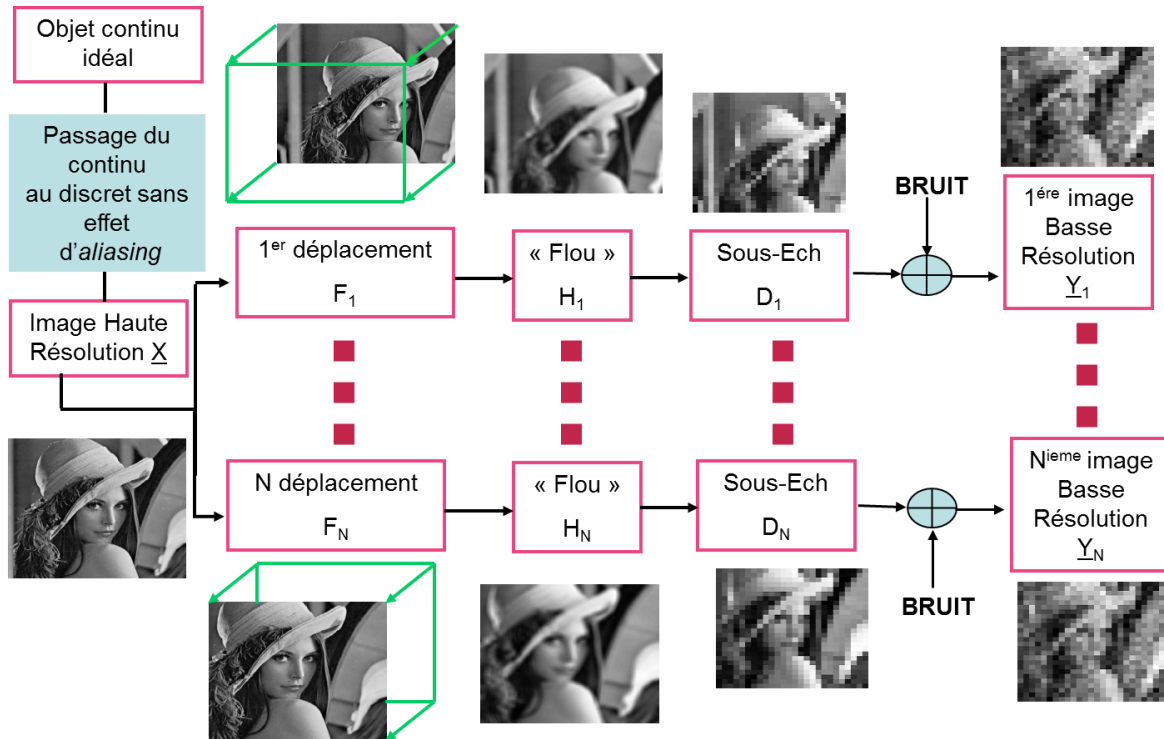


Figure 17 : Formation / dégradation d'une image dans un système optique. Chaque image BR correspond à une image déplacée, floutée, sous-échantillonnée et bruitée d'une image HR.

De manière générale, une image est constituée de hautes fréquences qui traduisent les détails de celle-ci et de basses fréquences qui correspondent à des zones homogènes de l'image (formes globales). La perte de résolution provient du fait que les fréquences de l'image ne sont pas toutes correctement retrouvées dans le processus d'acquisition et de génération de l'image. Il y a en fait un recouvrement des fréquences dues au sous-échantillonnage et donc au non-respect du théorème de Shannon [87]. Pour expliquer cette dégradation de l'image, nous allons nous pencher sur quelques notions générales de l'échantillonnage.

2.2.1 Définition générale de l'échantillonnage

Pour expliquer simplement la notion d'échantillonnage, nous allons partir d'un signal à une dimension. Nous étendrons alors par la suite les mêmes observations à des signaux de deux dimensions. Notons $x_a(t)$ le signal analogique de départ. La constitution du signal

échantillonné $x_e(t)$ est obtenue par multiplication de ce signal analogique par un train d'impulsions de Dirac d'amplitude unitaire et équi-espacées de T (Figure 18) Ce train est noté $p(t)$ et défini par :

$$p(t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(t - nT) \quad (2.01)$$

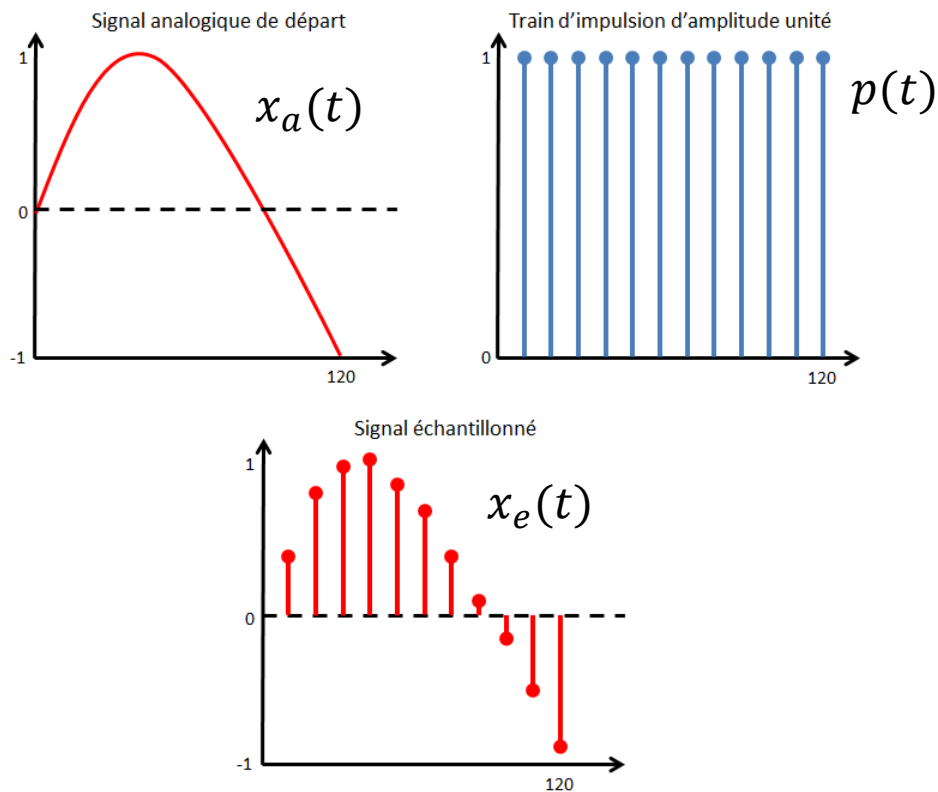


Figure 18 : Le signal échantillonné est obtenu par multiplication d'un train d'impulsions

Le signal échantillonné correspond donc à :

$$x_e(t) = x_a(t) p(t) = x_a(t) \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(t - nT) \quad (2.02)$$

En considérant les propriétés de l'impulsion de Dirac $f(t)\delta(t) = f(0)\delta(t)$ l'équation (2.02) devient :

$$x_e(t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} x_a(nT) \delta(t - nT) \quad (2.03)$$

L'échantillonnage a aussi des conséquences sur le spectre du signal de départ $x_a(t)$. Le signal $p(t)$ est en effet périodique et peut donc être développé en série de Fourier :

$$p(t) = \frac{1}{T} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} e^{2\pi jkt/T} \quad (2.04)$$

En utilisant le théorème de modulation, on obtient le spectre du signal $p(t)$:

$$p(t) = \frac{2\pi}{T} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \delta(\omega - 2\pi k/T) \quad (2.05)$$

On remarque qu'un train d'impulsions de période T dans le domaine temporel, correspond à un train d'impulsion $1/T$ dans le domaine fréquentiel. Maintenant si on additionne deux signaux dans le domaine fréquentiel, ceci correspond à une convolution. Par conséquent, le spectre du signal échantillonné s'écrit :

$$X_e(\omega) = \frac{1}{2\pi} X_a(\omega) \otimes P(\omega) \quad (2.06)$$

avec $X_e(\omega)$ le spectre de fréquence du signal échantillonné, $X_a(\omega)$ le spectre de fréquence du signal analogique et $P(\omega)$ le train d'impulsion de Dirac dans le domaine fréquentiel. Le fait de convoluer un signal analogique avec un train d'impulsion de Dirac est de reproduire le signal de départ à chacune des impulsions. Le spectre du signal échantillonné s'écrit alors de la manière suivante :

$$X_e(\omega) = \frac{1}{T} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} X_a(\omega - 2\pi k/T) \quad (2.07)$$

On constate alors que l'échantillonnage d'un signal analogique de départ correspond à périodiser son spectre. Cette périodisation concerne aussi bien le spectre que sa phase. De plus, si un spectre analogique s'étend jusqu'à une fréquence f_m (spectre non nul pour des fréquences $f < f_m$), il n'y aura pas de perte d'information par recouvrement de fréquences si la fréquence d'échantillonnage $f_e \geq 2f_m$. Ceci correspond au théorème de Shannon [87,88].

Les problèmes posés par l'échantillonnage des signaux bidimensionnels sont similaires à ceux des signaux unidimensionnels. La théorie de Shannon s'y applique donc

également. Il faut alors noter les compromis indispensables entre la rigueur théorique et les spécifications de certaines applications en traitement numérique des images. En effet, en traitement numérique, une image échantillonnée est habituellement représentée par des surfaces carrées appelées « pixels » sur lesquelles l'intensité est constante. Néanmoins, pour une interprétation correcte des effets d'échantillonnage, il faut considérer les pixels comme une impulsion de Dirac. Ainsi chacune des valeurs de pixels est localisée en son centre avec une amplitude égale à l'intensité. On considère alors que tout le reste du pixel a une intensité nulle. Les points de couleurs des Figure 19 (a) et (b) représentent les centres des dits pixels. Chacune des valeurs des pixels correspondent à une valeur précise en intensité de l'objet observé. Cette valeur dépend du taux d'échantillonnage. Il correspond à la distance entre deux pixels voisins. Le taux d'échantillonnage est défini par D pour la Figure 19 (a) et par $2D$ pour la Figure 19 (b). Pour comprendre les effets de recouvrement de fréquence, imaginons que la fonction fréquentielle d'un pixel soit triangulaire et regardons maintenant ce qui se passe pour deux pixels voisins, Figure 19 (c) et (d).

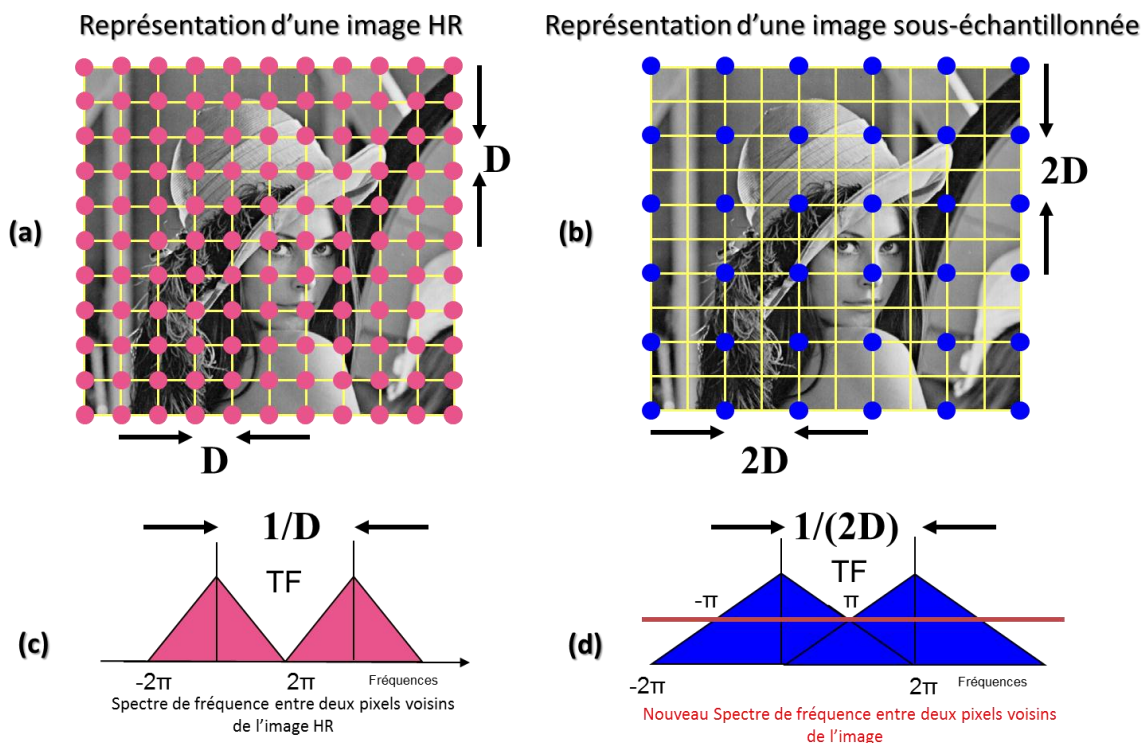


Figure 19 : Explication du théorème de Shannon. (a) Image possédant une résolution spatiale correcte avec un taux d'échantillonnage D (b) Image sous-échantillonnée avec un taux d'échantillonnage $2D$.

Imaginons que l'ensemble des pixels de l'image HR a un spectre fréquentiel qui s'étend de $[-2\pi, 2\pi]$. Sa fréquence d'échantillonnage f_{ech} est égale à 4π . L'image dite HR est correctement échantillonnée car le critère de Shannon est vérifié. En effet, la fréquence

d'échantillonnage est égale à deux fois la fréquence maximale de l'image HR. Pour l'image de la Figure 19 (b), nous observons la même zone mais sa période d'échantillonnage a augmenté ($2D$), par conséquent la fréquence d'échantillonnage a diminué. Le spectre fréquentiel s'étend maintenant de $[-\pi, \pi]$ pour l'ensemble des pixels de l'image. La fréquence d'échantillonnage f_{ech} est égale à 2π . Certaines fréquences ne sont donc plus présentes. C'est ce qu'on appelle un recouvrement des fréquences de l'image. Les effets dits d'*aliasing* sont les conséquences directes du non-respect de ce théorème sur les images numériques (Figure 20). Les hautes fréquences de l'image de départ sont alors converties en basses fréquences. Ces fréquences repliées ne peuvent plus être distinguées des basses fréquences originales de l'image ou encore avoir un effet de crénelage sur les bords des objets composant l'image de départ [89].



Figure 20 : Exemples des effets d' « Aliasing ». Hautes fréquences converties en basses fréquences a pour effet de remplacer les lignes d'origines des briques (a). Effets de crénelage sur les cordes de la guitare (b).

On comprend alors que l'interpolation d'un signal sous-échantillonné, c'est-à-dire uniquement l'augmentation de la densité de pixel ne permet en aucun cas de retrouver le signal original (Figure 21 (a) et (b)). Le spectre du signal sous-échantillonné sur l'intervalle de recouvrement étant erroné, il en va de même pour l'interpolation sur laquelle nous ne pouvons pas retrouver les hautes fréquences. Sur la Figure 21 (b), nous constatons donc les mêmes déformations que l'image (a). Le texte est ainsi aussi peu visible sur l'image interpolée même si la densité de pixels a augmenté. Cependant, le repliement spectral contient énormément d'informations reliées sur les hautes fréquences. Les techniques de super-résolution permettent d'exploiter ce phénomène. Il est alors possible d'extraire cette

information utile, en utilisant une série d'images de la même scène, mais décalées entre elles, pour finalement obtenir une image de résolution spatiale plus élevée.

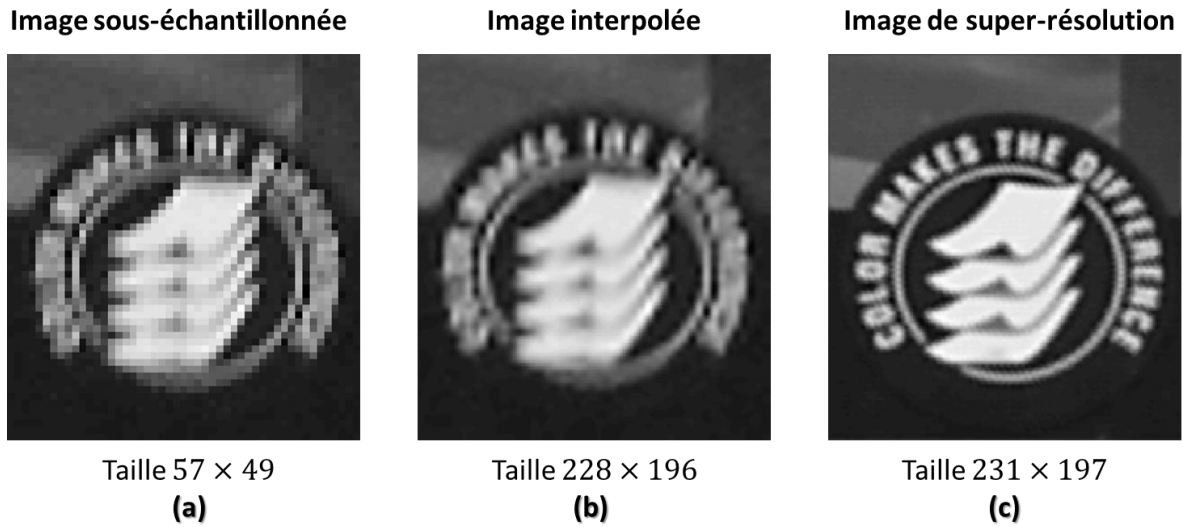


Figure 21 : Image sous-échantillonnée (a) Interpolation de l'image sous-échantillonnée (b) Application des concepts de super-résolution appliquée à 20 images sous-échantillonnées (c).

Sur l'image de super-résolution de la Figure 21 (c), il est possible par exemple de retrouver le texte. Néanmoins, d'autres dégradations peuvent s'ajouter et gêner cette reconstruction.

2.2.2 Le « flou » d'une image

Le « flou » correspond à une réduction de la bande passante des fréquences de l'image dont les causes principales sont les défauts du système optique, la diffraction, le mouvement relatif entre la scène et le détecteur ou encore les turbulences atmosphériques. Cette dégradation peut être estimée avec la fonction dite d'étalement du point (PSF : *Point Spread Function*) [90]. Cette fonction mathématique décrit, en effet, la réponse d'un système imageur à une source ponctuelle. On parle également de réponse impulsionnelle propre au système optique. Lorsque le système est considéré linéaire et invariant, la fonction PSF a pour effet de convoluer l'objet réel observé, Figure 22. On remarque alors un étalement de l'objet de départ, c'est-à-dire une perte en hautes et basses fréquences de l'image. La fonction PSF traduit l'influence de chacun des éléments de la chaîne instrumentale de l'imageur. Sa largeur est dépendante du système et est liée à la résolution spatiale.

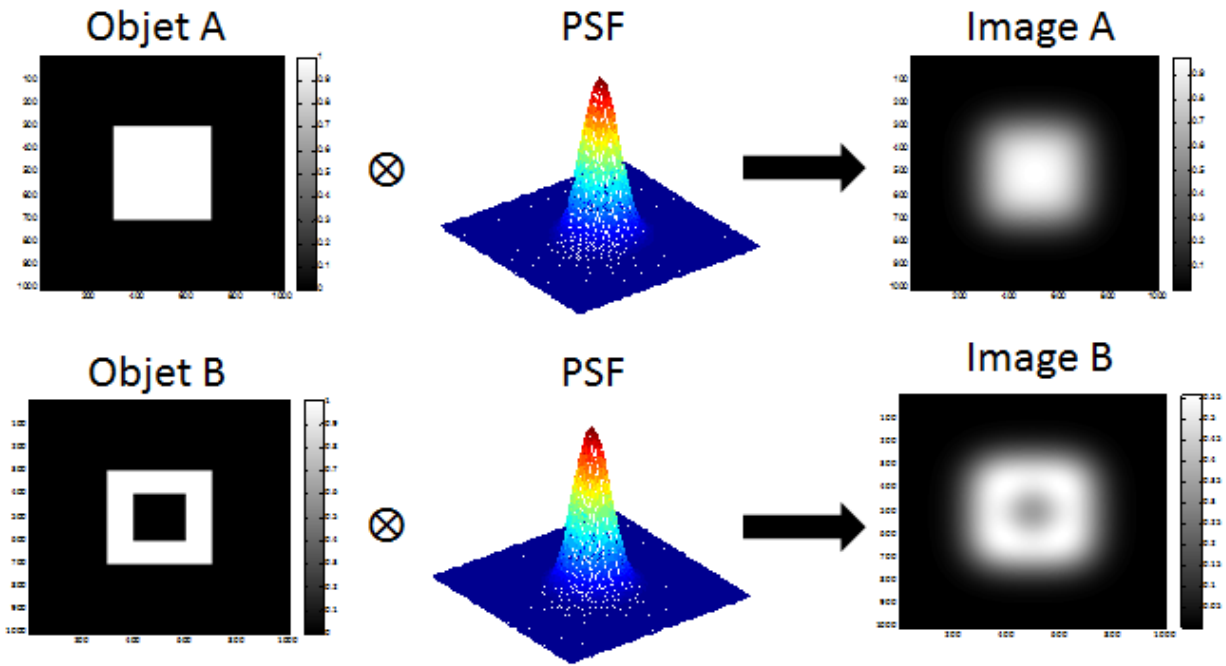


Figure 22 : Exemples de l'effet de convolution d'un objet idéal par la fonction PSF sur l'image acquise.

Si on raisonne en fréquence, la fonction PSF est alors l'équivalent spatial de la fonction de transfert de modulation (MTF : *Modulation Transfer function*) [63]. Posons $h(x, y)$ la fonction PSF qui correspond à la distribution d'irradiance dans l'espace selon les directions x et y . L'image $g(x, y)$ est obtenue par convolution de l'objet idéal $f(x, y)$ avec la réponse impulsionnelle $h(x, y)$:

$$g(x, y) = f(x, y) \otimes h(x, y) \quad (2.08)$$

Le théorème de convolution [91] nous dit que la convolution dans le domaine spatial n'est qu'une multiplication dans le domaine fréquentiel :

$$TF[g(x, y)] = TF[f(x, y) \otimes h(x, y)] \quad (2.09)$$

$$G(\xi, \eta) = F(\xi, \eta) \times H(\xi, \eta) \quad (2.10)$$

Avec (ξ, η) les fréquences spatiales dans les directions x et y . La fonction F dénote le spectre de l'objet de départ, la fonction G le spectre de l'image et la fonction H le spectre de la PSF, soit la MTF. Si chacun des éléments de la chaîne instrumentale possède une réponse impulsionnelle, il est plus simple de décrire leurs influences dans le domaine fréquentiel plutôt que dans le domaine spatial (Figure 23). Le résultat image de l'objet idéal n'est qu'une multiplication des différentes MTF des n sous-systèmes :

$$f(x, y) \otimes h_1(x, y) \otimes h_2(x, y) \otimes \dots \otimes h_n(x, y) = g(x, y) \quad (2.11)$$

$$F(\xi, \eta) \times H_1(\xi, \eta) \times H_2(\xi, \eta) \times \dots \times H_n(\xi, \eta) = G(\xi, \eta) \quad (2.12)$$

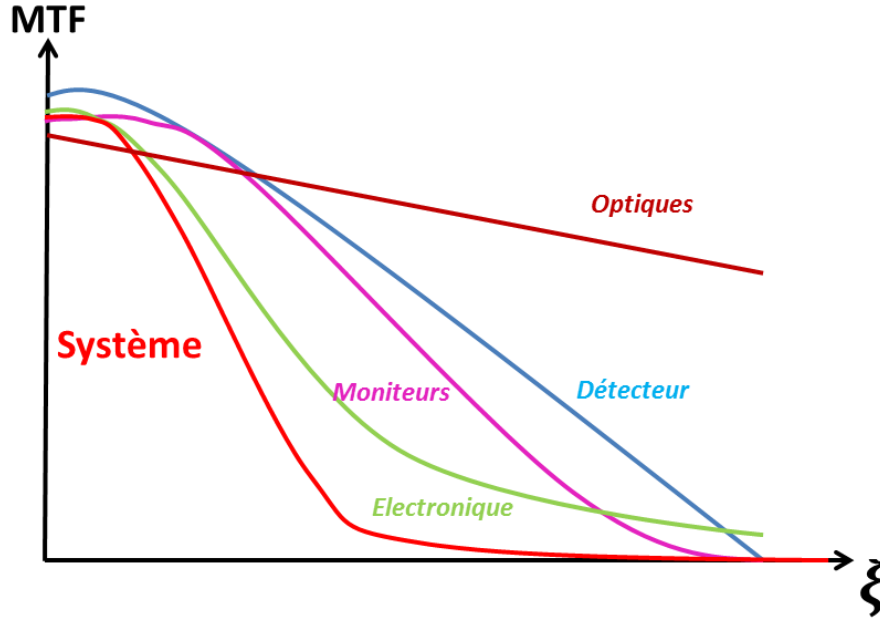


Figure 23 : La MTF principale du système est la multiplication de l'ensemble des MTF des différents éléments de la chaîne instrumentale qui le compose.

Dans le cas d'un système uniquement optique, on parle de fonction de transfert optique (OTF : *Optical Transfert Function*) [92]. Dans ce cas, on ignore les effets du bruit et nous supposons généralement que la fonction $H(\xi, \eta)$ est normalisée dans le but d'avoir une valeur unitaire pour des fréquences spatiales à zéro, autrement dit avoir une distribution uniforme de l'irradiance dans l'image :

$$OTF \equiv H(\xi, \eta) = |H(\xi, \eta)| \times e^{-j\theta(\xi, \eta)} \quad (2.13)$$

La fonction OTF est de forme complexe avec une partie réelle la MTF et une partie imaginaire appelée la fonction de transfert de phase (PTF : *Phase Transfert Function*) :

$$MTF = |H(\xi, \eta)| \quad PTF = \theta(\xi, \eta) \quad (2.14)$$

avec θ définissant la période angulaire, Figure 24. Les fonctions PSF sont donc uniques et propres à chacun des systèmes.

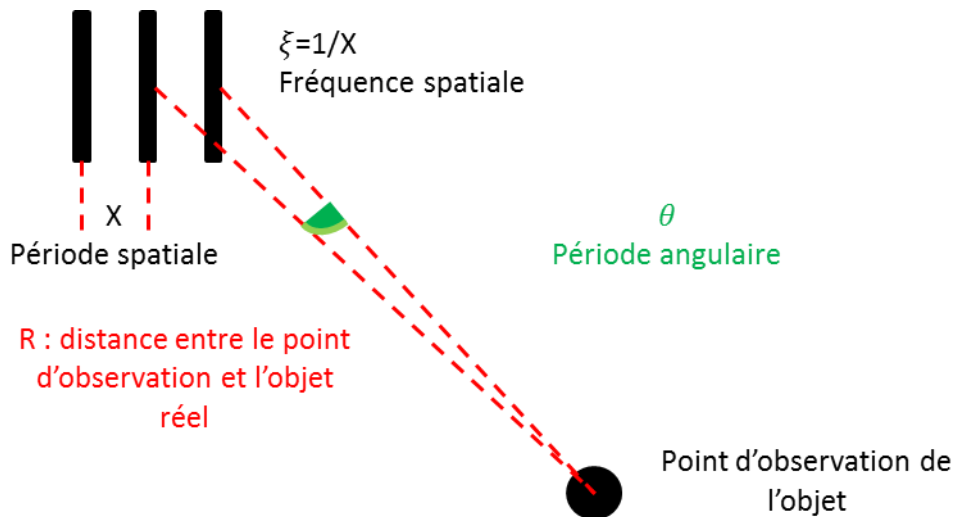


Figure 24 : Définitions des fréquences spatiales et fréquences spatiales angulaires.

2.2.3 Le bruit contenu dans les images

Une autre dégradation gênante à la reconstruction concerne le bruit contenu dans les images. Si l'on souhaitait donner une définition générale, le bruit a une structure aléatoire qui interfère avec la récupération d'un message. Il peut provenir de différents systèmes de la chaîne instrumentale. Il peut en effet, s'agir d'erreurs de transmission entre les éléments de l'appareil. Le bruit peut résulter des moyens d'enregistrements utilisés (Exemple : taille des capteurs CCD). Il peut être d'origine électronique ou photonique. Il peut aussi survenir lors de la conversion d'un signal analogique en signal numérique, on l'appelle alors le bruit de quantification ou distorsion. Peu importe son origine, le bruit est toujours par définition « imprévisible » mais aléatoire. Ainsi comme toute fonction aléatoire, il est caractérisé par une densité de probabilité.

Au premier ordre :

$$\mu_X(t) = E\{X(t)\}$$

$$\mu_X(t) = \int x(t)p(x)dx \quad (2.15)$$

Au second ordre :

$$\gamma_X(t_1, t_2) = E\{X_1(t_1), X_2(t_2)\}$$

$$\gamma_X(t_1, t_2) = \int x_1(t_1)x_2(t_2)p(x_1, x_2)dx_1dx_2 \quad (2.16)$$

où $p(x_1, x_2)$ est la densité de probabilité conjointe entre les variables aléatoires $X_1 = x(t_1)$ et $X_2 = x(t_2)$.

On suppose généralement le bruit blanc gaussien comme un modèle adéquat pour caractériser les différentes contributions de bruit dans les séquences d'images. Ce type de bruit gaussien est indépendant du signal. Pour définir un processus aléatoire centré et parfaitement décorrélé avec lui-même, on définit alors sa moyenne μ et sa covariance γ_b :

$$\begin{cases} \mu_b = 0 \\ \gamma_b(\tau) = \sigma_b^2 \delta(\tau) \end{cases} \quad \text{Avec } \tau = t_1 - t_2 \quad (2.17)$$

Dans le domaine fréquentiel, on définit une densité de puissance ou encore la puissance du bruit par :

$$\Gamma_b(f) = \sigma_b^2 \quad (2.18)$$

En super-résolution, l'étape de filtrage de bruit s'effectue généralement après avoir lutté contre les dégradations du flou et du sous-échantillonnage. Ceci implique que le bruit est considéré comme une perturbation additive à la séquence d'image :

$$y(i, j, n) = f(i, j, n) + b(i, j, n) \quad (2.19)$$

Le terme $y(i, j, n)$ décrit l'intensité du pixel de coordonnées spatiales (i, j) de la $n^{\text{ième}}$ image de la séquence observée. Le terme $f(i, j, n)$ décrit l'intensité du pixel de coordonnées spatiales (i, j) de la $n^{\text{ième}}$ image de la séquence originale et $b(i, j, n)$ le bruit additionnel. La véritable difficulté du filtrage du bruit est de trouver une estimation correcte de $f(i, j, n)$ de la séquence « originale » par son observation bruitée $y(i, j, n)$. Il existe de nombreuses méthodes de débruitage. En effet, on peut répertorier le filtrage temporel linéaire [93,94], sous une forme récursive adaptative [95] ou d'ordre [93,95]. Il y a aussi le filtrage temporel compensé en mouvements linéaires [93], récursif adaptif [96,97], par segmentation [98,99], ou encore par décomposition de signal [100,101,102]. On peut également citer les filtres spatio-temporels compensés en mouvement [103] ou par segmentation des objets dans l'image [104,105], les filtres de Wiener 3D [106,107,108,109], les filtres de Kalman [110,111,112,113,114], les filtres qui utilisent la transformée d'ondelettes [115,116,117], les filtres avec restauration Bayésienne [118,119], les filtres médians multi-niveaux [95,108], les filtres à restauration et estimation du mouvement conjointes par le critère de maximum de vraisemblance [120], les approches markoviennes [121] ou encore les approches variationnelles [122].

Les études sur la restauration d'images fixes ont démontré qu'il existait un compromis entre la réduction du bruit et la résolution. Les filtres passe-bas tendent effectivement à supprimer les hautes fréquences du signal. Dans le cas des différentes images nécessaires à la super-résolution, ce compromis est encore présent. Toutefois, leurs exploitations simultanées permettent d'augmenter les performances du filtrage de par les redondances d'informations spatio-temporelles du signal.

2.2.4 L'importance du déplacement entre les images

Le décalage observé entre les images de basse résolution est la clé du concept de super-résolution. Le fait de se déplacer de manière subpixelique entre les images BR, c'est-à-dire de se déplacer sur une distance plus faible que la taille du pixel image, permet de retrouver l'information perdue. La séquence des images BR nous donne ainsi de nombreuses informations spatiales lors de différentes acquisitions dans le temps [123,124]. Néanmoins, une mauvaise estimation du mouvement entre les images peut même générer dans les cas extrêmes une image HR de plus mauvaise résolution spatiale qu'une image BR de la séquence de départ.

Une bonne connaissance du système utilisé (PSF, sous-échantillonnage et bruit) ainsi que la maîtrise du déplacement subpixelique permet de faire le lien entre les images BR et HR [123]. Partons d'un exemple pour illustrer de manière simplifiée le principe des algorithmes de super-résolution, basé sur le mouvement de la scène (Figure 25). Imaginons une zone correctement décrite avec uniquement 4 pixels constituant l'image HR (Figure 25 (a)). Considérons maintenant un moyen d'enregistrement possédant un élément unique dont on maîtrise le déplacement subpixelique au-dessus de la zone. Il est alors possible d'acquérir quatre images BR (Figure 25 (b)-(e)).

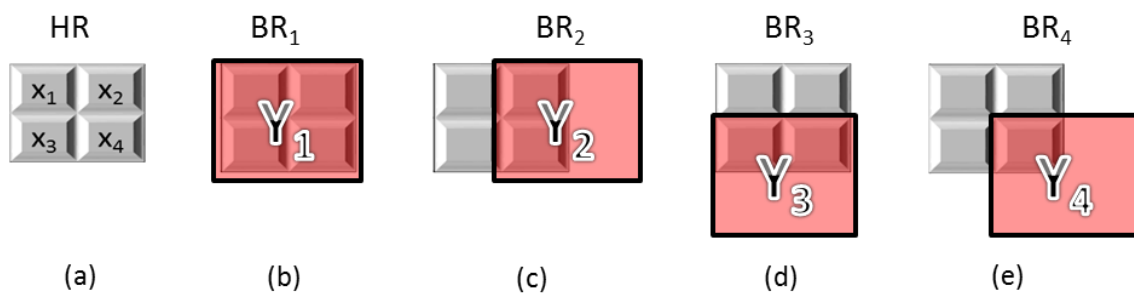


Figure 25 : Représentation simplifiée du principe des algorithmes de super-résolution utilisant un déplacement subpixelique entre les images BR. Image HR de 4 pixels (a) Images BR décalées entre elles de manière subpixelique (en rouge) (b) (c) (d) (e).

Il est évident que chacune des images BR ne peut avoir autant de détails de la scène que l'image HR. On peut alors mettre en équation le problème avec pour hypothèse la connaissance de la PSF fonction linéaire au cours du temps :

$$\begin{cases} Y_1 = h_1 \cdot x_1 + h_2 \cdot x_2 + h_3 \cdot x_3 + h_4 \cdot x_4 + v_1 \\ Y_2 = 0 \cdot x_1 + h_2 \cdot x_2 + 0 \cdot x_3 + h_4 \cdot x_4 + v_2 \\ Y_3 = 0 \cdot x_1 + 0 \cdot x_2 + h_3 \cdot x_3 + h_4 \cdot x_4 + v_3 \\ Y_4 = 0 \cdot x_1 + 0 \cdot x_2 + 0 \cdot x_3 + h_4 \cdot x_4 + v_4 \end{cases}$$

Les Y_i représentent alors les images BR, les x_i les valeurs des pixels de l'image HR, les h_i les éléments de la PSF supposée connue et les v_i les bruits blancs gaussien du système. Au premier abord, ce système d'équation semble simple à résoudre. Il n'en est rien car la PSF spécifique d'une instrumentation est toujours délicate à déterminer. Comme nous l'avons vu précédemment, la maîtrise parfaite du déplacement reste ainsi complexe à réaliser. Le nombre d'équations croît ainsi énormément pour les cas réels. La résolution de tels problèmes est difficile car on se retrouve très vite avec beaucoup plus d'inconnues (pixel dans l'image HR) que d'équations (nombre d'images BR) dans le système à résoudre. C'est toute la difficulté du concept de super-résolution qui est un problème dit « mal-posé » et « mal-conditionné » [125].

2.3 La super-résolution

Le terme super-résolution (ou superresolution) est employé pour qualifier différentes méthodologies. Il est malheureusement parfois utilisé à mauvais escient. Certaines de ces méthodes n'augmentent par exemple pas la résolution spatiale. Elles n'utilisent en effet qu'une seule image et se contente d'injecter une information *a priori* sur cette dernière. Dans ce cas, il s'agit plus de méthodes d'interpolations améliorées qui tendent à augmenter la densité de pixels [126]. C'est dans ce sens qu'il est important de définir correctement le terme de résolution spatiale. Dans ce manuscrit, il s'agit de la plus petite distance observable entre deux objets distincts. De la même manière, nous considérons que la super-résolution définit les techniques utilisant une séquence de plusieurs images afin de générer une image de plus haute résolution spatiale. Nous les classons en quatre grandes catégories :

- Les méthodes fréquentielles qui travaillent dans le domaine de Fourier pour poser et chercher à résoudre le problème.

- Les méthodes basées sur l'utilisation du théorème d'échantillonnage généralisé.
- Les méthodes d'interpolation qui vont ramener chacun des pixels dans un même repère et interpoler ensuite ces échantillons sur une grille uniforme.
- Les méthodes de problèmes inverses qui modélisent les dégradations subies par les images pour ensuite inverser ce modèle. Le problème étant mal posé, ces méthodes diffèrent essentiellement entre elles par leurs manières de le régulariser.

Dans cette partie, nous développerons un historique des méthodes de super-résolution. Nous verrons que les premiers travaux ne prenaient pas en compte de modèle physique. Les trois premières méthodes seront donc exposées rapidement avant de se pencher sur les méthodes de résolution de problèmes inverses prenant en compte un modèle de dégradation de l'image. C'est dans cette dernière approche qui sera d'ailleurs mise en œuvre dans cette thèse.

2.3.1 Les méthodes fréquentielles

Ces techniques formulent le problème de la super-résolution dans le domaine de Fourier, c'est-à-dire le domaine fréquentiel. Pour reconstruire une image HR, elles utilisent les propriétés de translation de la transformée de Fourier et la théorie de l'échantillonnage. Elles partent ainsi du principe que le mouvement apparent global entre les images BR est une translation. Historiquement, ce sont ces méthodes qui ont donné les premiers résultats au problème de super-résolution avec notamment les travaux de R. Y. Tsai, T. S. Huang [127]. L'idée est de trouver un système d'équation liant les coefficients de la Transformée de Fourier Discrète (TFD) des images observées aux échantillons de la Transformée de Fourier Continue (TFC) de l'image HR inconnue. Le système possède une solution déduite de la TFD inverse dans l'espace des fréquences. Il est donc impératif de connaître le mouvement de translation entre les différentes images BR avec une précision subpixelique.

Soit $f(x, y)$ une image continue et $f_k(x, y)$ avec $k = 1, 2, 3, \dots, p$ une séquence de k images continues translattées entre elles :

$$f_k(x, y) = f(x + \delta_{xk}, y + \delta_{yk}) \quad (2.20)$$

avec δ_{xk} et δ_{yk} traduisant les composantes dans la direction x et y du mouvement de translation. Si on échantillonne idéalement et uniformément l'ensemble $\{f_k(x, y)\}$, on obtient un nouvel ensemble $\{f_k(i, j)\}$ avec $i \in \{0, 1, \dots, M - 1\}$, $j \in \{0, 1, \dots, N - 1\}$ et $k \in \{0, 1, \dots, p\}$ tel que :

$$f_k(i, j) = f(iT_x + \delta_{xk}, jT_y + \delta_{yk}) \quad (2.21)$$

Or la TFC notée F_k^c et la TFD notée F_k sont liées entre elles par une relation d'*Aliasing* tirée de la théorie de l'échantillonnage :

$$F_k(m, n) = \frac{1}{T_x T_y} \sum_{i=-\infty}^{\infty} \sum_{j=-\infty}^{\infty} F_k^c \left(\frac{2\pi m}{MT_x} + \frac{2\pi i}{T_x}, \frac{2\pi n}{NT_y} + \frac{2\pi j}{T_y} \right) \quad (2.22)$$

Puis en utilisant la propriété de translation de la transformée de Fourier sur F_k^c on obtient :

$$F_k^c = e^{j2\pi(\delta_{xk}u + \delta_{yk}v)} F^c(u, v) \quad (2.23)$$

Rappelons que δ_{xk} et δ_{yk} sont les composantes dans les directions x et y du mouvement de translation de la $k^{\text{ième}}$ image par rapport à une image f de référence. De plus, F_k correspond au spectre de la $k^{\text{ième}}$ image. Si $f(x, y)$ est une fonction à bande limitée alors il existe des entiers L_x et L_y tels que $|F^c(u, v)| = 0$ pour $|u| > 2\pi L_x / T_x$ et $|v| > 2\pi L_y / T_y$. La somme infinie de l'équation (2.22) devient alors une somme finie. Le signal de départ peut donc être reconstruit entièrement s'il respecte le théorème de Shannon.

En exploitant les relations (2.22) et (2.23), on obtient un système d'équation reliant les coefficients de la TFD des images BR à des échantillons de l'image continue HR. Pour reconstruire l'image HR on utilise une TFD inverse. Cette méthode ingénieuse possède malheureusement plusieurs inconvénients. Elle nécessite tout d'abord un échantillonnage idéal. Plus encore, on ne prend pas en compte l'effet du bruit dans la séquence d'images BR et son influence sur la construction de l'image HR. Enfin, l'effet du flou dû à la réponse impulsionnelle du système optique n'est pas géré.

2.3.2 Les méthodes d'échantillonnage multicanal

Ces méthodes reconstruisent l'image HR à partir du théorème d'échantillonnage généralisé [128]. Soit un signal défini sur un intervalle de fréquences $]-\sigma, \sigma[$. Le signal est

filtré par N filtres linéaires mutuellement indépendants. La sortie de chacun des filtres est alors échantillonnée à la fréquence $2\sigma/N$. On obtient donc N signaux notés $g_k(mT)$ avec $k = 1, 2, \dots, N$ de période $T = N/2\sigma$. Chacun des signaux est alors échantillonné à $1/N$ fois la fréquence de Nyquist. Le fait d'avoir N signaux permet d'obtenir un nombre total d'échantillons correspondant à la fréquence de Nyquist. Le signal f peut donc être entièrement reconstruit à partir de ces signaux [129]. On additionne les sorties aux N signaux passés dans N filtres notés h_k appropriés :

$$f(x) = \sum_{k=1}^N \sum_{m=-\infty}^{\infty} g_k(mT) h_k(x - mT) \quad (2.24)$$

On remarque que $f(x)$ est une version échantillonnée du signal d'origine satisfaisant le critère de Shannon-Nyquist. Une interpolation est alors nécessaire pour le reconstruire entièrement. Ces filtres appropriés h_k correspondent en fait à la réponse impulsionnelle du système [130].

Pour appliquer le principe d'échantillonnage multicanal à la super-résolution, il faut considérer les N filtres comme étant la PSF du système ainsi qu'à une translation globale de l'image f . Le problème de super-résolution peut être décomposé en deux étapes. La première étape est la fusion des signaux sous-échantillonnés en un seul signal. La seconde étape correspond à la déconvolution de ce dernier [131]. La déconvolution peut se réaliser avec n'importe quelles méthodes (ex : déconvolution avec filtre de Wiener [132]). La résolution du problème de super-résolution s'appuie donc sur une information spatiale. Sa formulation ressemble aux méthodes fréquentielles.

Les inconvénients de ces méthodes sont similaires à ceux des méthodes fréquentielles puisqu'elles nécessitent un échantillonnage idéal (respect du théorème de Shannon). Le bruit dans la séquence d'image n'est pas non plus pris en compte.

2.3.3 Les méthodes de recalage et d'interpolation

Ce type de méthodes utilise des approches simples basées sur une interpolation spatiale d'échantillons non uniformément répartis. L'idée est de reporter tous les pixels des images BR dans le même référentiel en utilisant le mouvement subpixelique de la séquence. On obtient alors une image sur-échantillonnée de manière non-uniforme. Tous les pixels ne

sont en effet pas uniformément répartis. On utilise alors une interpolation et un nouvel échantillonnage pour obtenir une grille image HR uniforme. On peut ensuite appliquer une des méthodes de déconvolution pour enlever le flou dû à la PSF (Figure 26) [133].

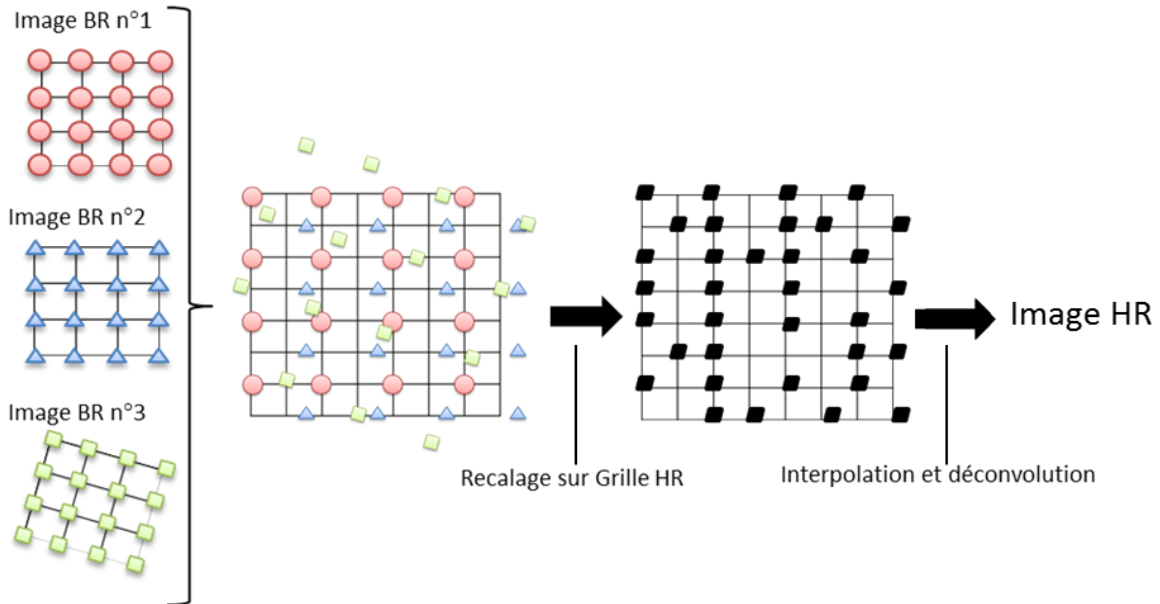


Figure 26 : Principe de la méthode de recalage et interpolation.

Bien que ces approches soient intéressantes, leur inconvénient majeur réside dans la non prise en compte des phénomènes d'*Aliasing* présents dans les images BR. Les valeurs des pixels de ces images sont en effet entachées par des phénomènes de recouvrement de fréquences. Le fait d'interpoler ces valeurs de pixels ne permet pas de retrouver les fréquences spatiales originelles de l'image HR. S'agit-il alors de super-résolution ? En ce qui nous concerne, ce type de méthodes correspond beaucoup plus à des méthodes d'amélioration en « qualité » des images avec augmentation de la densité de pixels. Il est en effet impossible de retrouver les fréquences vraies de l'image HR à partir de la séquence des images BR avec ces méthodes. De plus, la valeur des pixels des images BR est affectée par du bruit. Un excellent rapport signal sur bruit est donc nécessaire pour accéder à une image HR de qualité. Il existe de nombreuses méthodes d'interpolation d'échantillons sur grille uniforme. Certaines utilisent une approche basée sur la projection d'ensemble convexe (POCS : *Projection onto-convex sets*) [134] qui améliore l'approche itérative [135]. D'autres moyens d'interpolation utilisent des courbes de spline [136], incorporent la fonction d'appareil (PSF) [137], ou exploitent des ondelettes [138].

2.3.4 Problèmes inverses

La dernière classe de méthodes de super-résolution qui répond beaucoup plus aux problèmes de gain en résolution spatiale utilise un modèle physique. Nous allons ainsi chercher à modéliser les différentes dégradations que subissent les images de la séquence afin de tenter d'inverser ce processus et remonter à l'image de haute résolution. Il s'agit donc ici de méthodes établies à partir d'un modèle physique. Selon J. B Keller la résolution d'un problème inverse consiste à déterminer les *causes* connaissant des *effets* [139]. L'image HR est estimée à partir des images observées de l'instrument (dites BR) et des dégradations subies au cours de leurs formations. Rappelons qu'une image dite BR est une image HR sous-échantillonnée, contenant un « flou » et bruitée. Sachant que les concepts de super-résolution s'appuient sur plusieurs images BR, il est possible d'écrire un système d'équation tel que :

$$\begin{bmatrix} Y_i \\ \vdots \\ Y_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_1 H_1 F_1 \\ \vdots \\ D_n H_n F_n \end{bmatrix} \underline{X} + \begin{bmatrix} V_1 \\ \vdots \\ V_n \end{bmatrix} \quad (2.25)$$

Cela correspond en fait à la mise en équation du modèle de dégradation d'image de la Figure 17 (page 37). On peut alors généraliser un modèle mathématique linéaire :

$$\underline{Y} = A \underline{X} + \underline{V} \quad (2.26)$$

avec \underline{Y} correspondant aux données mesurées (images BR), \underline{X} une image HR inconnue, \underline{V} le bruit inhérent aléatoire à tout système imageur. La matrice A représente les n dégradations qui affectent les données mesurées, $A = D_k H_k F_k$ avec $k = 1, 2, \dots, n$ (matrice H_k de flou, matrice D_k de sous-échantillonnage et matrice F_k de déplacement de la zone observée). La résolution de ce type de problème est alors complexe. Il s'agit en effet de problèmes mathématiques dits « mal-posés » et « mal-conditionnés » au sens de Hadamard [140].

- *Problème « mal-posé »*

Le nombre d'image BR est beaucoup plus faible que les dimensions de \underline{X} .

- *Problème « mal-conditionné »*

La matrice A est difficile à inverser car son déterminant est proche de zéro.

Concrètement, ces types de problèmes peuvent avoir plusieurs ou aucune solution. De plus, la solution ne dépend pas continûment des données. Il y a en effet beaucoup plus de variables que d'équations. De petites erreurs sur les données \underline{Y} entraînent aussi d'importantes erreurs sur la solution \underline{X} . De nombreuses méthodes ont été développées afin de déterminer des solutions approchées et stables. Il s'agit des méthodes de régularisation de problèmes « mal-posés ».

Pour résoudre un problème inverse, il faut procéder à différentes étapes bien distinctes. L'idée est de partir d'estimations puis de les corriger avec un certain nombre de contraintes. Il s'agit, en effet, de simuler le processus de formation / dégradations de l'image (supposé connu, cf. Figure 17). On détient alors une séquence d'images BR simulée à partir de l'estimation initiale d'une image HR. On compare ensuite ces images simulées à la séquence d'images BR réelles et l'erreur observée permet de corriger l'estimation de l'image HR. Ce procédé est itéré jusqu'à convergence ou qu'un critère d'arrêt soit satisfait.

Cette approche fut introduite par S. Peleg, D. Keren, L. Schweitzer [141]. Elle fut ensuite reprise en utilisant un estimateur de mouvement qui tient compte des translations et rotations des images [142]. Notons (i, j) les coordonnées du pixel de la $k^{\text{ième}}$ image observée. Le pixel estimé de l'image de super-résolution de la $n^{\text{ième}}$ itération est noté $\hat{x}^{(n)}(l, m)$ avec (l, m) ses coordonnées. En supposant le processus de formation / dégradation de l'image BR connu, il est possible de simuler la séquence observée en utilisant $\hat{x}^{(n)}(l, m)$ comme estimation de la scène originale. Ceci donne alors un ensemble M d'images BR simulées notées $\hat{y}_k^{(n)}(l, m)$. L'objectif est de rendre les images BR simulées identiques aux images BR observées. On va donc chercher à minimiser l'erreur entre l'image simulée et les images BR observées :

$$e^{(n)} = \sum_{k=1}^M \sum_{i,j} \left| \hat{y}_k^{(n)}(l, m) - y_k(l, m) \right| \quad (2.27)$$

Pour cela, nous étudions chacun des pixels $\hat{x}^{(n)}(l, m)$ d'une estimation $\hat{y}_k^{(n)}(l, m)$ [141]. Nous conservons alors les images BR dont l'erreur $e^{(n)}$ est minimale. Le procédé est itéré jusqu'à la convergence de l'erreur ou jusqu'au nombre d'itérations maximales préalablement fixées.

M. Irani, S. Peleg ont proposé une méthode de rétroprojection itérative [124,143]. Cette méthode s'apparente à celle utilisée en tomographie [144]. On estime le mouvement en prenant comme hypothèse qu'il s'agit de combinaison de translation et de rotation. A partir des valeurs des pixels des images BR, on détermine ceux qui influent sur la valeur d'un pixel HR sélectionné. Seuls les pixels BR sélectionnés seront donc utilisés pour actualiser le pixel HR considéré :

$$\hat{x}^{(n+1)}(l, m) = \hat{x}^{(n)}(l, m) + \sum_{k=1 \cup E_{k,(l,m)}}^M \sum (y_k(i, j) - \hat{y}_k^{(n)}(i, j)) \frac{h^{RP}(i, j, l, m)}{C} \quad (2.28)$$

avec E_k l'ensemble des pixels de l'image y_k qui influence le pixel de l'image HR de coordonnées (l, m) . On note C le facteur de normalisation et h^{RP} le noyau de rétroprojection. Il peut être choisi arbitrairement. L'algorithme converge vers plusieurs choix possibles de ce noyau et influence donc les caractéristiques de la solution. On peut alors intégrer des contraintes supplémentaires sur la solution (régularisation), comme par exemple un terme de lissage. A noter que ces contraintes seront elles aussi linéaires. Les mêmes auteurs ont intégré la notion de mouvement et de suivi d'objets. Pour le déterminer, ils ont utilisé un mouvement paramétrique à deux dimensions. Ils cherchent notamment comment résoudre les problèmes dus aux ombres ou aux objets cachés par d'autres à un certain moment dans la séquence d'image BR [145]. Il est possible d'écrire (2.28) sous forme matricielle suivant le modèle (2.26) :

$$\hat{X}^{(n+1)} = \hat{X}^{(n)} + H^{RP}(Y - A\hat{X}^{(n)}) \quad (2.29)$$

On remarque la similitude avec l'itération de Landweber, méthode de descente de gradient :

$$\hat{X}^{(n+1)} = \hat{X}^{(n)} + \lambda A^T(Y - A\hat{X}^{(n)}) \quad (2.30)$$

Cette méthode fut aussi utilisée dans la reconstruction d'image de super-résolution à partir de plusieurs séquences d'image BR prises à partir de plusieurs caméras [146]. Elles furent aussi appliquées à la reconstruction d'une image HR à partir d'images BR couleurs [147]. L'originalité de leurs travaux fut d'analyser les différents canaux de l'image pour avoir une meilleure précision de l'estimation du mouvement. Le problème de l'itération de

Lanbweber est que la convergence est lente. Aujourd'hui, les travaux cherchent à trouver des algorithmes qui permettent d'améliorer la convergence avec l'ajout ou non d'un terme de régularisation.

Dans les problèmes inverses, la solution ne dépend pas uniquement des images BR enregistrées. Les hypothèses établies pour construire le modèle de dégradation jouent un rôle important pour trouver une solution. Le bruit est-il Gaussien ? Quels sont les mouvements de la séquence d'image BR ? Le but n'est pas de trouver un modèle parfait, mais plutôt de connaître au mieux la chaîne instrumentale pour utiliser un estimateur approprié. Ainsi, selon les situations, les algorithmes de super-résolution ne donneront pas forcément les mêmes solutions.

- a. La méthode de *Projection sur des ensembles convexes (POCS : Projection Onto Convex Set)* [148,149]

Le principal avantage de cette technique est la simplicité d'introduire des informations *a priori* sur la solution souhaitée. En définissant correctement des ensembles convexes incorporant ces informations, il sera alors possible de trouver la solution souhaitée (Figure 27).

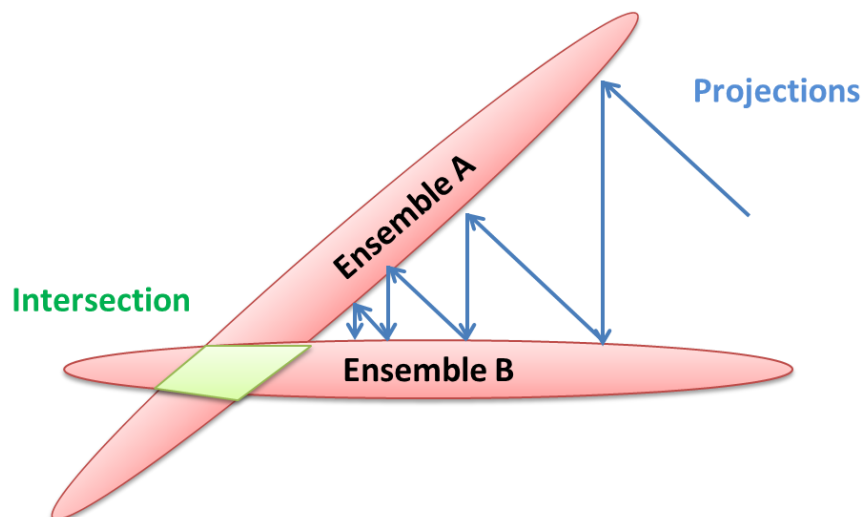


Figure 27 : Principe de la méthode POCS.

Soit deux ensembles A et B convexes définis respectivement par deux informations *a priori* sur la solution recherchée. La méthode POCS réalise alors plusieurs projections pour tendre vers un espace de solutions qui se trouve être l'intersection entre les deux ensemble A et B.

Si on se place dans un espace vectoriel $\mathbb{R}^{N_1 \times N_2}$ qui contient toutes les solutions possibles, toutes les informations connues de l'image inconnue notées $f \in \mathbb{R}^{N_1 \times N_2}$ restreignent celle-ci à des sous-ensemble C_i avec $i = 1, 2, \dots, m$ de cet espace. L'ensemble des solutions possibles est donc l'intersection des ensembles C_i . L'idée de la projection sur les ensembles convexes est de projeter un point de l'espace $\mathbb{R}^{N_1 \times N_2}$ sur chacun des ensembles C_i et de répéter l'opération jusqu'à déterminer un point appartenant à l'intersection de tous les sous-ensembles. La convergence est assurée si les sous-ensembles sont fermés et convexes et si l'intersection est non vide [148,149]. Le théorème central de la méthodologie est :

$$\mathbf{X}^{(k+1)} = P_m P_{m-1} \dots P_2 P_1 \mathbf{X}^{(k)} \text{ avec } \mathbf{X}^{(0)} \triangleq \mathbf{X}_0 \quad (2.31)$$

Soit un ensemble C de l'espace vectoriel. Pour tout X , la projection PX de X sur C est l'élément de C le plus proche de X . L'opérateur de projection P ainsi défini est en général non linéaire. H. Stark et P. Oskoui ont appliqué cette méthodologie pour la reconstruction d'image HR à partir d'images BR acquises avec des mouvements de translation et de rotation d'un capteur [150]. A partir d'un détecteur rectangulaire de dimension $a \times b$ pixels, on va balayer la zone qui nous intéresse par des mouvements de translation et de rotations. Par conséquent, le système optique projette une image $X(u, v)$ sur un ensemble de dimension $L_1 \times L_2$ capteurs ayant pour réponse impulsionnelle $\sigma(u, v)$. La sortie du $i^{\text{ème}}$ capteur est donnée par :

$$y_i = \iint_{-\infty}^{+\infty} X(u, v) \sigma(u, v) du dv \quad (2.32)$$

avec $i \in \{1, 2, \dots, L_1 \times L_2\}$. L'ensemble de tous les y_i correspond à une image BR de dimension $L_1 \times L_2$ pixels. Pour obtenir une image HR, on discrétise dans un premier temps l'intégration précédente sur une grille de reconstruction de taille $N \times M$. On obtient alors l'expression suivante :

$$y_i = \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^N X(m, n) \sigma_i(m, n) \quad (2.33)$$

Nous cherchons alors à déterminer $X(m, n)$ l'intensité du pixel de la grille HR. On suppose ici que le capteur possède une réponse unitaire et uniforme sur toute sa surface. Ainsi aucun pixel n'est mort ou dégradé et le détecteur joue donc le rôle de pixel unique. Dans le cas de cette seule image BR, nous avons un système $L_1 \times L_2$ d'équations sous-déterminées. On obtiendra de nouvelles équations en réalisant d'autres acquisitions pour d'autres mouvements de translation et de rotation des capteurs. La réponse impulsionnelle d'un capteur de taille $a \times b$ pixels translaté par les vecteurs (u_j, v_j) et soumis à une rotation d'angle θ_j s'écrit :

$$\begin{aligned} \sigma_i(m, n) = & \text{rect} \left[\frac{(u - u_j) \cos \theta_j + (v - v_j) \sin \theta_j}{a} \right] \\ & \times \text{rect} \left[\frac{(v - v_j) \cos \theta_j + (u - u_j) \sin \theta_j}{b} \right] \end{aligned} \quad (2.34)$$

En ordonnant l'ensemble des pixels d'une image BR, l'équation (2.33) s'écrit sous forme de vecteurs colonnes :

$$y_i = \sigma_i^T \mathbf{X} \quad (2.35)$$

Pour chacune des images BR on obtient donc :

$$\mathbf{y}_k = \mathbf{H}_k \mathbf{X} ; \mathbf{H}_k = \left[\sigma_{1k}^T \quad \sigma_{2k}^T \quad \dots \quad \sigma_{L_1 k L_2 k}^T \right]^T \quad (2.36)$$

Si on considère les ensembles C_i tels que : $C_i = \{\mathbf{X}; \sigma_i^T \mathbf{X} = y_i\}$; $1 \leq i \leq L_1 L_2$ (2.37), les ensembles C_i définissent l'ensemble des images SR pour lesquelles la réponse du $i^{\text{ème}}$ capteur est la valeur y_i observée. Il y a autant d'ensemble C_i que de pixels dans la séquence d'images observées. Tous ces ensembles étant convexes et fermés, nous pouvons alors définir la projection \mathbf{g} d'un vecteur \mathbf{h} sur C_i par :

$$\mathbf{g} = P_j \mathbf{h} = \begin{cases} \mathbf{h} & \text{si } \sigma_i^T \mathbf{X} = y_i, \\ \mathbf{h} + \frac{y_i - \sigma_i^T \mathbf{X}}{\sigma_i^T \sigma_i} \sigma_i & \text{sinon.} \end{cases} \quad (2.38)$$

Le principe de la méthode POCS est donc de projeter itérativement sur chacun des ensembles C_i une image estimée initiale pour obtenir une image SR jusqu'à convergence. Les inconvénients majeurs de cette méthode sont que la solution SR obtenue n'est pas unique et

qu'elle dépend fortement de l'estimation initiale. Il est toutefois possible d'utiliser une connaissance *a priori* sur les données en appliquant des contraintes présentées ci-dessous.

- La contrainte d'amplitude

La contrainte d'amplitude est certainement la plus connue et la plus simple à mettre œuvre. Elle donne un ensemble C_A défini par :

$$C_A = \{X(u, v); \alpha \leq X(u, v) \leq \beta\} \quad (2.39)$$

Le projeté \mathbf{g} d'un vecteur \mathbf{h} sur C_A s'écrit alors :

$$\mathbf{g} = \begin{cases} \alpha & \text{si } h(u, v) < \alpha \\ h(u, v) & \text{si } \alpha \leq h(u, v) \leq \beta \\ \beta & \text{si } h(u, v) > \beta \end{cases} \quad (2.40)$$

Ainsi, pour coder par exemple une image sur 8 bits, nous imposons les valeurs $\alpha = 0$ et $\beta = 255$ (échelle de niveau de gris).

- La contrainte d'énergie

Elle définit l'intensité maximale E permise pour l'image reconstruite :

$$C_E = \{\mathbf{X} ; \|\mathbf{X}\|^2 \leq E\} \quad (2.41)$$

Le projeté \mathbf{g} d'un vecteur \mathbf{h} sur C_E s'écrit alors :

$$\mathbf{g} = \begin{cases} h(u, v) & \text{si } \|\mathbf{h}\|^2 \leq E \\ ((E/E_h)^{\frac{1}{2}}) h(u, v) & \text{si } \|\mathbf{h}\|^2 > E \end{cases} \quad (2.42)$$

Il existe encore d'autres contraintes plus complexes exploitant une image de référence ou définissant des délimitations de l'image [150].

A. M. Telkap *et al.* ont légèrement modifié la méthode POCS afin de prendre en compte le bruit contenu dans les images BR acquises lors d'un mouvement de translation uniforme [136]. Ils exploitent pour cela l'information des résidus. Les ensembles C_i deviennent alors :

$$C_i = \{\underline{X} ; |\mathbf{r}_i| < \delta_i\} \quad (2.43)$$

En reprenant l'équation du modèle (2.26), on définit :

$$\underline{r} = \underline{Y} - A\underline{X} \quad (2.44)$$

Le terme \underline{r} correspond ici aux bruits d'observation des mesures. Le paramètre δ_i exprime la confiance portée aux données. Sa valeur dépend des statistiques du bruit. Le projeté \mathbf{g} d'un vecteur \mathbf{h} sur C_i s'écrit alors :

$$\mathbf{g} = \begin{cases} \mathbf{h} + \frac{\mathbf{r}_i + \delta_i}{A_i^T A_i} A_i & \text{si } \mathbf{r}_i \notin [-\delta_i; \delta_i] \\ \mathbf{h} & \text{si } \mathbf{r}_i \in [-\delta_i; \delta_i] \end{cases} \quad (2.45)$$

A.J. Patti *et al.* ont étendu le modèle précédent en ajoutant le « flou de bougé » ainsi qu'une grille d'échantillonnage arbitraire d'images BR de la séquence [151, 152]. L'inconvénient majeur de cette méthodologie est la génération d'artéfacts sur les bords des objets observés dans l'image SR reconstruite. A. J. Patti et Y. Altunbasak ont alors introduit une interpolation d'ordre élevé dans le modèle tout en y ajoutant une méthode de régularisation permettant de préserver les bords des objets [153]. Ils déterminent la direction que prennent les contours des objets et pondèrent la fonction de flou par une fonction proportionnelle au gradient d'intensité le long de ces derniers.

b. La méthode de ellipsoïde englobant

La méthode de l'ellipsoïde englobant est une variante à la méthode précédente POCS introduite par B. C. Tom et A. K. Katsagellos [154,155]. On considère ainsi toujours le fait d'avoir plusieurs ensembles convexes pour contraindre la solution. Ils sont néanmoins définis comme étant des ellipsoïdes tels que :

$$\{\mathbf{x} : (\mathbf{x} - \mathbf{c}_x)^T \boldsymbol{\Sigma}^{-1} (\mathbf{x} - \mathbf{c}_x)\} \quad (2.46)$$

Le centre de l'ellipsoïde est défini par le terme \mathbf{c}_x et $\boldsymbol{\Sigma}$ qui est une matrice positive dont les valeurs propres et vecteurs propres sont respectivement l'orientation et la longueur de ces axes. L'intersection de ces ensembles correspond à un ellipsoïde englobant dont le centre coïncide avec la solution SR du problème. Les contraintes liées aux fidélités des données sont les mêmes que celles utilisées avec la méthode POCS hormis une contrainte de lissage qui est ajoutée :

$$\|\mathbf{Q}\mathbf{X}\| \leq E^2 \quad (2.47)$$

avec \mathbf{Q} un filtre passe haut et E une borne de l'énergie haute fréquence de \mathbf{X} . Comme dans la méthode POCS, la solution recherchée est le centre de l'ellipsoïde englobant. Elle est déterminée de manière itérative :

$$\mathbf{X}^{k+1} = (\mathbf{I} - \beta E^{-2} \mathbf{Q}^T \mathbf{Q}) \mathbf{X}^k + \beta \sum_i \delta_i^{-2} \mathbf{H}_i^T (y_i - \mathbf{H}_i \mathbf{X}^k) \quad (2.48)$$

Les avantages de ces algorithmes de type POCS sont qu'ils sont simples à mettre en œuvre et qu'ils peuvent utiliser une information *a priori* sur les données. Ils convergent néanmoins de manière extrêmement lente, notamment lorsque le nombre de contraintes devient important. Le coût de calcul reste aussi élevé. L'inconvénient majeur de la technique est qu'elle ne tend pas vers une solution unique. C'est pour cela que les techniques les plus populaires pour la résolution de problèmes inverses sont les méthodes probabilistes avec l'ajout ou non d'*a priori* sur la solution. C'est d'ailleurs cette approche que nous avons développée dans ce travail de thèse.

c. La méthode du Maximum de Vraisemblance (*Maximum Likelihood*)

Dans cette sous-partie, nous étudierons la famille des estimateurs L_p -norme avec $1 \leq p \leq 2$. Ce sont les estimateurs les plus robustes de leur famille. Ils donnent effectivement le moins d'effets artefacts dans les images HR. Leur implémentation est rapide et demande un minimum de ressources informatiques. De plus, ils n'utilisent aucun *a priori* sur la solution. En reprenant l'expression (2.26) :

$$\underline{Y} = A\underline{X} + \underline{V}$$

avec $A = D_k H_k F_k$ pour $k = 1, \dots, n$ images BR. Pour rappel, la matrice D_k désigne la matrice de sous-échantillonnage des différentes images BR, la matrice H_k est la matrice de « flou » de la séquence d'images BR, la matrice F_k correspond au vecteur de déplacement des images BR, et enfin, la matrice \underline{V} est le bruit contenu dans les images BR.

L'idée est ici de maximiser la densité de probabilité entre les images BR et l'image HR [156] :

$$\hat{\underline{X}}_{ML} = \underset{\underline{X}}{\text{ArgMax}} P(\underline{Y}/\underline{X}) \quad (2.49)$$

Ceci revient donc à un critère de minimisation L_p qui s'écrit de la manière suivante :

$$\hat{\underline{X}} = \underset{\underline{X}}{\text{ArgMin}} \left[\sum_{k=1}^N \|D_k H_k F_k \underline{X} - \underline{Y}_k\|_p^p \right] \quad (2.50)$$

A noter que si $p = 2$ alors

$$\hat{\underline{X}} = \underset{\underline{X}}{\text{ArgMin}} \left[\sum_{k=1}^N \|D_k H_k F_k \underline{X} - \underline{Y}_k\|_2^2 \right] \quad (2.51)$$

Cette expression revient à une régression par les moindres carrés qui sous certaines conditions est un estimateur non-robuste de la moyenne. Une séquence d'images BR contaminées par des valeurs aberrantes non-gaussiennes donnera donc lieu à une image HR possédant des erreurs apparentes avec l'estimation des moindres carrés.

A partir de l'expression (2.51), il est possible de simplifier le problème en posant quelques hypothèses. Pour des mouvements de translation, on peut ainsi considérer que PSF est invariante au cours du temps. De plus, le sous-échantillonnage est identique entre les images BR i.e. $\forall k, H_k = H$ et $D_k = D$. L'équation (2.50) peut être réécrit :

$$\hat{\underline{X}} = \underset{\underline{X}}{\text{ArgMin}} \left[\sum_{k=1}^N \|D F_k H \underline{X} - \underline{Y}_k\|_p^p \right] \quad (2.52)$$

Puisque les matrices H et F_k commutent ($F_k H = H F_k$ et $F_k^T H^T = H^T F_k^T$). Nous allons pouvoir séparer cette minimisation en deux étapes. Si on pose $\underline{Z} = H \underline{X}$ qui correspond à l'image HR idéale floutée, la première étape consiste donc à estimer l'image HR floutée appelée $\hat{\underline{Z}}$ à partir de la séquence d'image BR. La seconde étape permet alors d'estimer l'image HR notée $\hat{\underline{X}}$ à partir de $\hat{\underline{Z}}$.

Pour résoudre ce problème, nous utilisons un algorithme à direction de descente appelé algorithme du gradient ou encore algorithme de plus forte pente (*SD algorithm : steepest descent algorithm*). Il s'agit d'un algorithme itératif d'optimisation différentiable pour trouver un minimum local d'une fonction [157]. Si nous revenons à notre problème, la difficulté d'un tel algorithme réside dans son initialisation due à la matrice H . Ainsi, pour que le système converge, il faut commencer avec une initialisation qui ne possède pas forcément

de gradient d'énergie [158]. Par conséquent, pour trouver $\hat{\underline{Z}}$, nous substituons $H\underline{X}$ par \underline{Z} dans (2.52) :

$$\hat{\underline{Z}} = \underset{\underline{Z}}{\text{ArgMin}} \left[\sum_{k=1}^N \|DF_k \underline{Z} - \underline{Y}_k\|_p^p \right] \quad (2.53)$$

On en déduit la fonction de coût du gradient :

$$\begin{aligned} \underline{G}_p &= \frac{\partial}{\partial \underline{Z}} \left[\sum_{k=1}^N \|DF_k \underline{Z} - \underline{Y}_k\|_p^p \right] \\ &= \sum_{k=1}^N F_k^T D^T \text{sign}(DF_k \underline{Z} - \underline{Y}_k) \odot |DF_k \underline{Z} - \underline{Y}_k|^{p-1} \end{aligned} \quad (2.54)$$

La solution pour laquelle $\underline{G}_p = 0$ est le vecteur $\hat{\underline{Z}}$ qui minimise le critère (1.49). L'interprétation simple de $\hat{\underline{Z}}$ est qu'il correspond à la moyenne pondérée de toutes les mesures des images BR sur un pixel donné après l'effet du sur-échantillonnage et de la compensation du mouvement.

Pour illustrer cette remarque, regardons comment s'écrit la fonction de coût \underline{G}_p pour les valeurs de p différentes.

Pour $p = 2$,

$$\underline{G}_2 = \sum_{k=1}^N F_k^T D^T (DF_k \hat{\underline{Z}} - \underline{Y}_k) = \underline{0} \quad (2.55)$$

\underline{G}_2 correspond alors à la moyenne pixel par pixel des images BR après leurs recalages.

Pour $p = 1$, on a :

$$\underline{G}_1 = \sum_{k=1}^N F_k^T D^T \text{sign}(DF_k \hat{\underline{Z}} - \underline{Y}_k) = \underline{0} \quad (2.56)$$

A noter que les termes $F_k^T D^T$ permettent de sélectionner les valeurs de pixel de la grille BR vers la grille HR (termes de transposée), tandis que les termes DF_k permettent de sélectionner les valeurs de la grille HR vers la grille BR. Ces termes traduisent uniquement le

fait de sous-échantillonner et de sur-échantillonner sur une grille. Aucune de ces deux opérations ne change la valeur du pixel. La sélection des pixels se fait par le biais du recalage des images BR avec leurs mouvements et après avoir remplie la future grille de l'image SR de valeurs nulles (Figure 28).

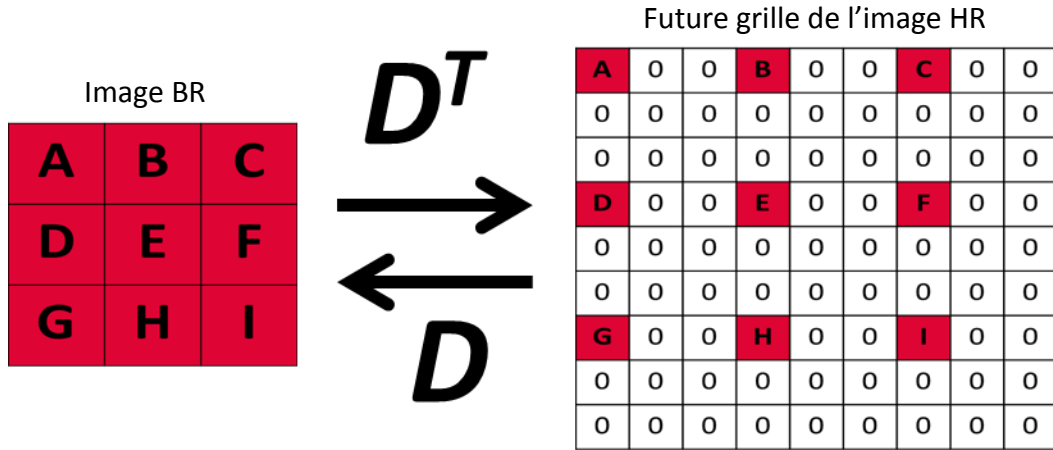


Figure 28 : Effet du sur-échantillonnage et du sous-échantillonnage sur le calcul de la grille.

Par conséquent, chacun des éléments de \underline{G}_1 qui correspond à un élément de $\underline{\hat{Z}}$, prend en compte les effets de toutes les images BR. Le critère de convergence est acquis ($\underline{G}_1 = 0$) lorsque les éléments de $\underline{\hat{Z}}$ correspondent aux valeurs médianes des éléments des images BR. L'image HR notée $\underline{\hat{X}}$ est alors estimée après une déconvolution de $\underline{\hat{Z}}$.

En résumé, après un recalage des images BR, l'estimateur de type $p = 1$ s'intéresse aux valeurs médianes pour un pixel donné alors que pour $p = 2$ l'estimateur s'intéresse aux valeurs moyennes. Si on regarde l'équation (2.54) pour $1 < p < 2$, chacun des termes $F_k^T D^T \text{sign}(DF_k \underline{Z} - \underline{Y}_k)$ et $|DF_k \underline{Z} - \underline{Y}_k|^{p-1}$ sont présents dans l'expression. Cela implique que pour des valeurs de p proche de 1, $\underline{\hat{Z}}$ correspond aux poids moyens des mesures qui sont des poids beaucoup plus larges que les valeurs médianes. La répartition est alors beaucoup plus uniforme pour p proche de 2 que p proche de 1. Une étude de ces deux estimateurs a d'ailleurs montré que l'estimateur de norme L_1 était beaucoup plus robuste que l'estimateur de norme L_2 [159,160]. A noter que la famille des estimateurs $0 \leq p < 1$ n'est pas présentée ici puisqu'il s'agit de fonctions non convexes.

Malgré ces études théoriques, les estimateurs L_1 et L_2 donnent des résultats pratiquement similaires pour des cas simples. Un autre paramètre important pour la super-résolution est le coefficient de grandissement définissant le rapport entre la taille de l'image HR attendue et la taille des images BR exploitées. Une règle empirique indique que le nombre d'images BR doit être supérieur ou égal au carré du grandissement pour assurer l'existence de valeurs pour l'ensemble des pixels de l'image HR. Cette estimation du nombre d'images nécessaires peut cependant s'avérer délicate à cause des dégradations subies lors de la formation de l'image BR sur la chaîne instrumentale. De plus, lorsque le nombre d'images BR est insuffisant, certains pixels de l'image HR ne possèdent pas de valeurs. On rajoute alors un terme de régularisation à ces estimateurs.

d. Les approches Bayésiennes / Estimateurs MAP (Maximum A posteriori Probability)

Nous avons vu dans la partie précédente qu'un nombre limité d'images BR induisant l'existence d'une infinité de solution au problème inverse. La solution du problème n'est alors pas stable. De petites erreurs dans les mesures des images BR peuvent entraîner une grande erreur d'estimation de l'image HR. Pour éviter au maximum ce genre de désagréments lors de la résolution de problèmes inverses, un terme de régularisation est ajouté. Ceci permet à l'algorithme de super-résolution de supprimer des artéfacts dans l'image HR et de converger beaucoup plus rapidement vers une solution unique. Il existe un grand nombre de termes de régularisation jouant le rôle de contrainte. Le choix de la contrainte dépendra du type de reconstruction des bords de l'objet observé que l'on souhaite assurer. Une convergence rapide vers une solution sera également appréciée [159].

Le terme de régularisation va donc compenser l'information manquante avec une information *a priori* sur l'image HR. Il est souvent implémenté comme un facteur de pénalité sur une fonction de coût :

$$\hat{\underline{X}} = \underset{\underline{X}}{\text{ArgMin}} \left[\sum_{k=1}^N \rho(\underline{Y}_k, D_k H_k F_k \underline{X}) + \lambda Y(\underline{X}) \right] \quad (2.57)$$

On appelle λ le terme de régularisation et Υ la fonction de coût de la régularisation. L'une des fonctions de régularisation les plus employées est la fonction de coût de Tikhonov [161,162] :

$$\Upsilon_T(\underline{X}) = \|\Lambda \underline{X}\|_2^2 \quad (2.58)$$

On note Λ un opérateur de type filtre passe-haut comme par exemple, un terme de type dérivée ou Laplacien. L'idée principale de ce type de régularisation est de limiter l'énergie totale de l'image ou de forcer le lissage des fréquences spatiales. Les pixels bruités ainsi que les pixels des bords des motifs de l'image possèdent en effet de hautes fréquences. Le fait d'utiliser ce type de fonction permettra de les supprimer. L'image résultante est reconstruite sans crénelage des bords.

Une autre méthode est appelée régularisation du maximum d'entropie (*maximum entropy regularization*). Cette approche consiste à sélectionner l'image contenant le moins d'information. La traduction mathématique de cette condition fut exprimée par Shannon en 1948 [88]. Il démontra que choisir parmi une famille de signaux celui contenant le moins d'information (ou de structures) revenait à choisir celui ayant la plus grande entropie. Cependant, ce type de fonction de coût n'est pas adapté pour tous types d'images [163].

L'une des méthodes de régularisation connaissant le plus large succès pour le débruitage et la déconvolution est appelée Variation Totale (TV : *Total Variation*) [164]. Ce critère va pénaliser la totalité des changements de l'image calculée à partir du critère du gradient de norme L_1 défini par :

$$\Upsilon_{TV}(\underline{X}) = \|\nabla \underline{X}\|_1 \quad (2.59)$$

avec ∇ l'opérateur gradient. La propriété essentielle de ce type de régularisation est qu'elle tend à préserver les contours des objets de l'image lors de la reconstruction [163,164,165].

Une autre technique apparentée à la précédente est appelée le filtre bilatéral de variation total (BTV). Cette méthode fut tout d'abord proposée par C. Tomasi et R. Manduchi qui l'ont utilisé comme filtre pour des problèmes de débruitage [166]. Contrairement aux filtres classiques, ils utilisent la proximité entre deux pixels aussi bien au niveau géométrique

que photométrique. Cette régularisation est facile à mettre en œuvre et préserve correctement les bords. La fonction de régularisation est définie par la formule suivante :

$$\gamma_{BTV}(\underline{X}) = \sum_{l,m=-P}^P \alpha^{|m|+|l|} \|\underline{X} - S_x^l S_y^m \underline{X}\|_1 \quad (2.60)$$

Les termes S_x^l et S_y^m correspondent aux déplacements de l pixels dans la direction horizontale et de m pixels dans la direction verticale que subit l'image \underline{X} . Le terme α est un poids scalaire tel que $0 < \alpha < 1$. Il permet d'appliquer un effet de décomposition spatiale dans la sommation de la régularisation dont la taille est définie par P . Ce paramètre définit en effet la taille du filtre bilatéral [167]. S. Farsiu *et al.* sont à l'origine de son utilisation en super-résolution et l'ont comparé aux autres méthodologies pour montrer ses avantages. Le lissage est ainsi moins important sur l'image résultante. De plus, il converge beaucoup plus facilement sur la solution [159,168,169]. N. Nguyen, P. Milanfar et G. H. Golub, ont utilisé une méthode de validation croisée généralisée (*Generalized cross-validation*) dans le but de déterminer les coefficients de régularisation. Cette méthode permet aussi d'estimer la fonction PSF à partir des données de départ [170]. Ces approches de types MAP sont des méthodes de type bayésien permettant d'introduire des contraintes *a priori* sur la solution.

2.4 Conclusion

Un état de l'art de la super-résolution était nécessaire pour correctement définir cette technique et ainsi pouvoir espérer l'adapter à l'imagerie de spectroscopie vibrationnelle. Nous avons alors vu dans cet historique qu'il existait plusieurs approches et qu'il était possible de les regrouper en quatre catégories bien distinctes : les méthodes fréquentielles, les méthodes basées sur l'échantillonnage multicanal, les méthodes d'interpolation non uniformément réparties et enfin les méthodes d'inversion de problèmes « mal-posés » et « mal-conditionnés ».

Néanmoins, les méthodes basées sur l'inversion de problème sont des méthodes qui connaissent les développements les plus importants en super-résolution. L'avantage premier de ces méthodes est la prise en compte d'un modèle de dégradation d'image propre à l'instrumentation étudiée. Leurs flexibilités permettent de prendre en compte la fonction de transfert, le flou et même des situations délicates comme par exemple lorsque

l'échantillonnage des images BR n'est pas idéal. Ces approches permettent ainsi de retrouver les fréquences perdues aliasées. Il est à noter que ces algorithmes nécessitent une bonne connaissance du système d'acquisition et une grande précision sur le mouvement de l'objet observé. Ceci est effectivement déterminant pour la résolution du problème inverse en super-résolution et ainsi obtenir une image HR de qualité.

Dans le chapitre suivant, nous allons montrer comment adapter le modèle général de super-résolution au cas particulier de l'imagerie spectroscopique. Cette partie du manuscrit sera aussi l'occasion de discuter des limites de résolution spatiale en spectroscopie vibrationnelle.

CHAPITRE III

ADAPTATION DU CONCEPT DE SUPER- RÉSOLUTION A L'IMAGERIE SPECTROSCOPIQUE INFRAROUGE ET RAMAN

3.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de mettre en place la technique de super-résolution appliquée à un modèle de dégradation en imagerie spectroscopique de type champ lointain. Il s'agira ainsi de résoudre un problème inverse dans le cadre de ces applications spécifiques. Dans un premier temps, nous développerons l'ensemble des limites instrumentales des systèmes envisagés pour cette thèse. Nous étudierons chacune d'elles pour tenter de comprendre leurs influences sur la résolution spatiale en spectroscopie. Dans un deuxième temps, nous adapterons le modèle de super-résolution à ces instruments de type champ lointain. Nous nous intéressons finalement aux critères permettant de mesurer la résolution spatiale en imagerie spectroscopique.

3.2 Les limites des instrumentations spectroscopiques de type champ lointain

Comme nous l'avons vu précédemment, une image au sens général subit trois dégradations lors de sa formation. La nature de ces différentes dégradations reste identique pour des images issues d'expériences spectroscopiques à savoir :

- Le sous-échantillonnage
- Le « flou »
- Le bruit

La perte de résolution spatiale peut provenir de l'environnement où se situe l'appareil mais aussi et surtout du type d'instrument considéré (Figure 29).

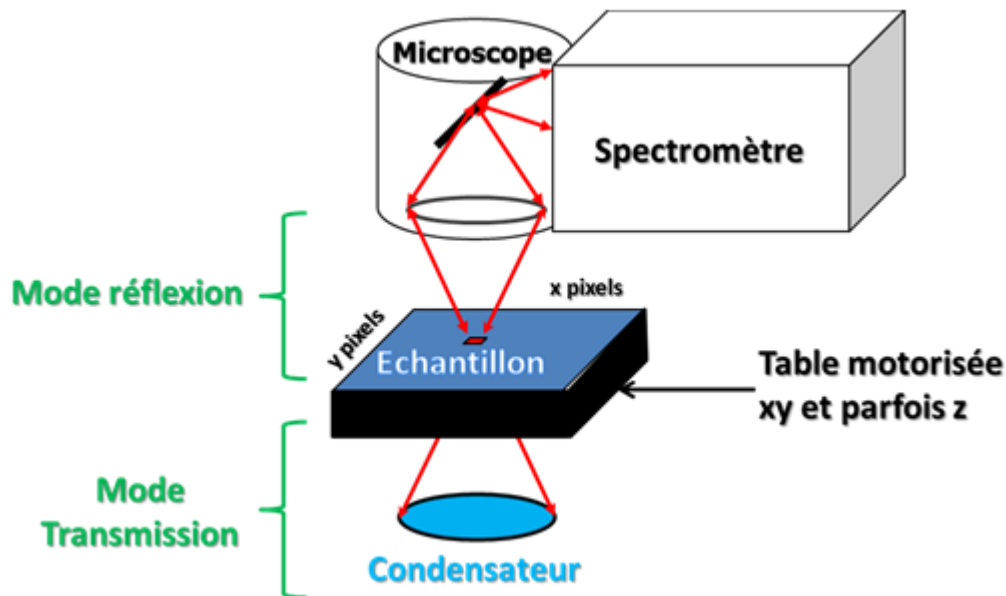


Figure 29 : Schématisation des différents éléments de la chaîne instrumentale pour l'imagerie spectroscopique

Les différents éléments d'une chaîne instrumentale en imagerie spectroscopique sont un microscope, un spectromètre avec son détecteur et une table motorisée. La résolution spatiale est influencée par tous ces éléments qui constituent un imageur spectroscopique. Les paragraphes suivants exposent donc leurs importances dans la restitution d'une image de qualité.

3.2.1 La nature du sous-échantillonnage

Le sous-échantillonnage s'exprime dans une image sous l'effet d'*Aliasing* comme nous avons pu le voir précédemment. Il s'agit d'un recouvrement de fréquences avec pour conséquence une perte d'information. Cette dégradation dépend essentiellement de la nature de l'instrument. Dans le cas d'un système exploitant un détecteur multicanal à deux dimensions, elle dépendra de la densité de pixel de ce dernier. Par contre, pour un système

monocanal nécessitant une analyse séquentielle (*mapping*), elle sera déterminée par l'utilisateur qui choisit le pas de déplacement entre les acquisitions (Figure 30).

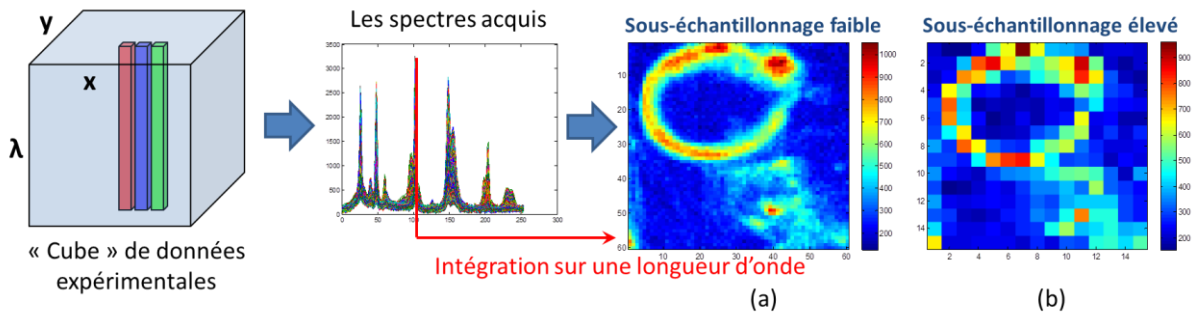


Figure 30 : Effet du sous-échantillonnage sur la qualité d'une image spectroscopique pas de $1 \mu\text{m}$ (a) pas de $4 \mu\text{m}$ (b).

On constate bien l'influence que peut avoir le sous-échantillonnage sur la possibilité d'observer des détails d'un échantillon. La densité de pixel importante permet donc d'observer plus de détails. Néanmoins, il ne faut pas confondre résolution spatiale et densité de pixels. En effet, une résolution spatiale importante nécessitera une grande densité de pixels. Mais une grande densité de pixels n'assurera pas une grande résolution spatiale (cas des méthodes d'interpolation). En fait nous avons vu que si nous essayons uniquement d'augmenter la densité de pixels, les fréquences aliasées ne seront en aucun cas retrouvées (cf. Chapitre II).

3.2.2 Le microscope optique et ses limites

Nous avons vu dans les parties précédentes que la microscopie est au centre des instrumentations d'imagerie infrarouge et Raman [171]. La principale limite d'un système optique et notamment d'un microscope est ce qu'on appelle la limite de diffraction. Elle est responsable du « flou » contenu dans les images spectrales. Elle correspond à une réduction de la bande passante des fréquences de l'image. La limite de diffraction résulte ainsi des interférences des ondes lumineuses diffractées ayant parcouru des trajets distincts jusqu'au plan image (Figure 31) [172]. L'image d'un point est alors une tache de diffraction (disque de d'Airy) ou fonction d'étalement.

La théorie de la diffraction repose sur le principe de Huygens-Fresnel. Dans le cas d'un microscope optique, la diffraction correspond à sa limite de résolution spatiale. C'est

uniquement elle qui définit la plus petite distance observable entre deux points distincts (pouvoir de séparation).

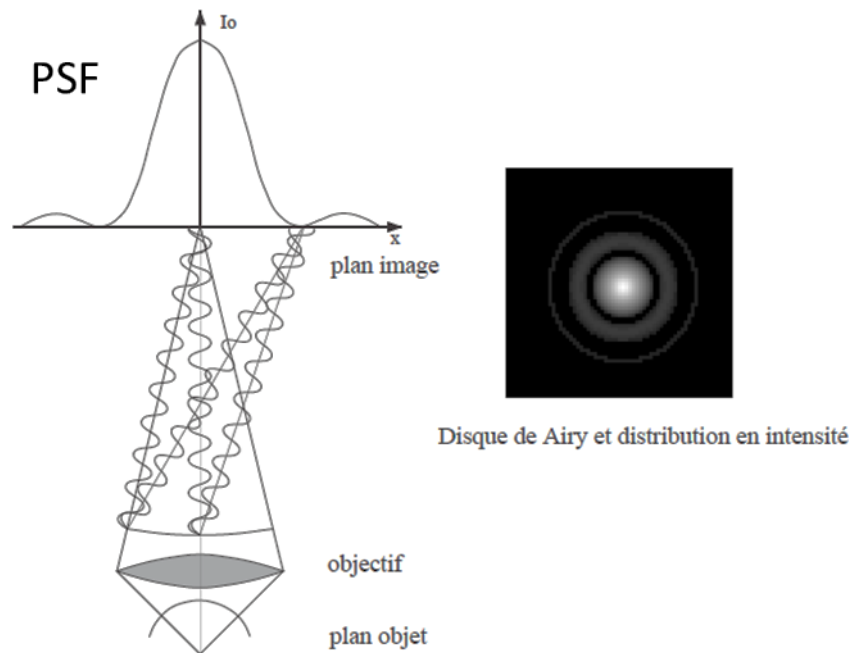


Figure 31 : Formation de l'image dans un microscope (Y. Usson)

Rayleigh a défini théoriquement cette limite par la relation suivante [173] :

$$d_{min} = 1.22 \frac{\lambda}{(NA_{Objectif} + NA_{Condensateur})} \quad (3.00)$$

λ étant la longueur d'onde des photons utilisés, NA les ouvertures numériques (*Numerical Aperture*). Si l'objectif collecte la lumière provenant d'un condensateur avec la même ouverture numérique ou si on utilise un objectif unique, la relation (3.00) s'écrit :

$$d_{min} = 0.61 \frac{\lambda}{NA} \quad (3.01)$$

Concrètement, d_{min} la distance minimale entre deux points distincts pourra être déterminée si le maximum d'intensité du disque d'Airy du premier point correspond au premier minimum d'intensité du disque d'Airy du second point. On peut alors noter que les conditions idéales pour une bonne approximation de la résolution spatiale, correspond à un creux entre les deux maxima de chacun des points situés à une intensité de moins de $8/\pi^2$ soit à environ 81% de l'intensité totale (Figure 32) [174].

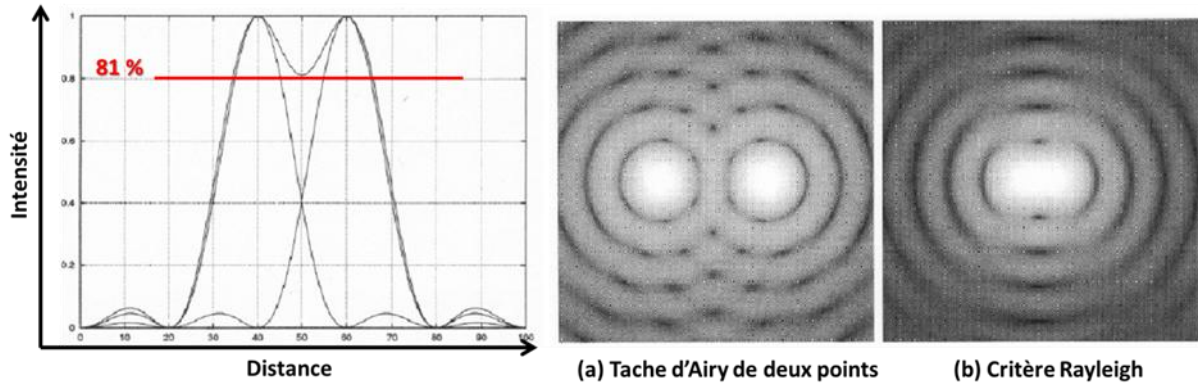


Figure 32 : Définition du pouvoir séparateur d'un microscope selon Rayleigh.

Le pouvoir séparateur définit donc la résolution spatiale dans la direction x et y . Cette dernière est ainsi influencée par la fonction de défocalisation qui conditionne la résolution axiale dans la direction z le long de l'axe optique (Figure 33).

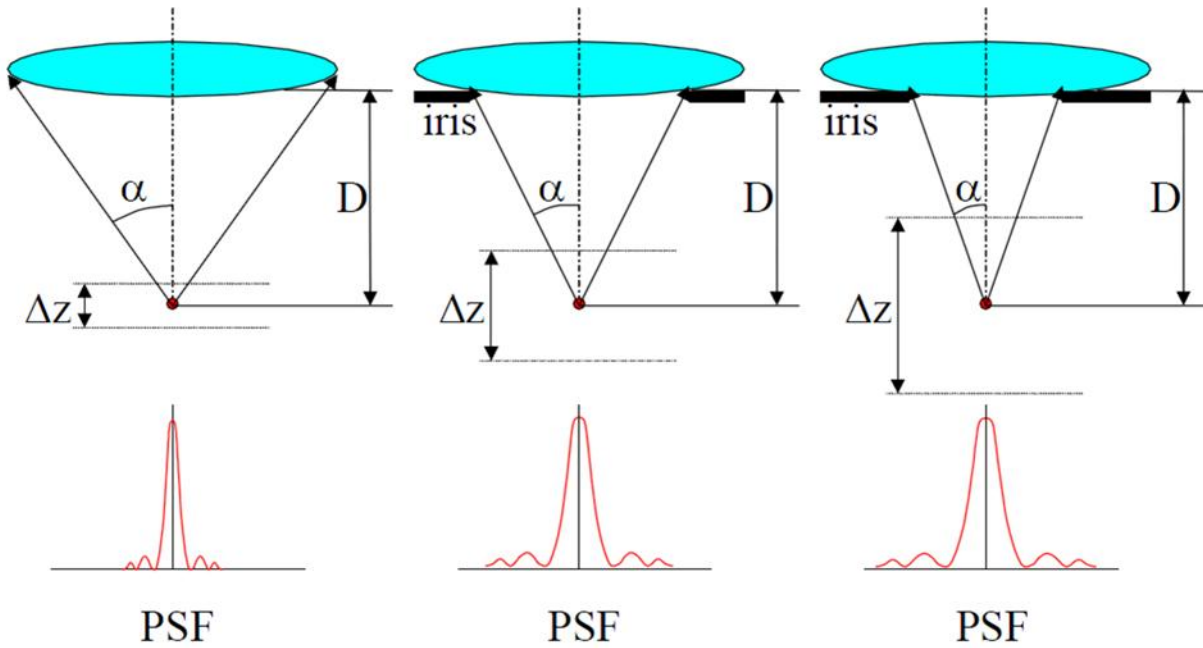


Figure 33 : Ouverture numérique : Elle est caractérisée par l'angle α et détermine la distance de travail D et la profondeur de champ Δz (Y. Usson, J. P. Galaup).

Un iris placé devant la lentille permet de faire varier l'ouverture numérique sans changer le grandissement et permet d'augmenter la profondeur de champ. On remarque alors que la largeur de la PSF varie selon la focalisation. Il existe une relation entre l'ouverture numérique et la profondeur de champ :

$$\Delta z = \frac{\lambda}{\left[4n \left(1 - \sqrt{1 - \frac{NA^2}{n^2}} \right) \right]} \quad (3.02)$$

n est l'indice du milieu entre l'objectif et l'objet observé. La résolution axiale d_z (direction z) s'écrit :

$$d_z = \frac{2\lambda}{NA^2} \quad (3.03)$$

Les caractéristiques de résolution spatiale décrites jusqu'ici sont celles des microscopies dites conventionnelles. Cependant, depuis les années 1980, la microscopie dite confocale est énormément développée. Elle permet effectivement une amélioration significative des résolutions axiale et latérales. C'est Marvin Minsky qui est à l'origine de son principe avec le premier prototype de l'époque appelé double focalisation (Figure 34) [175,176].

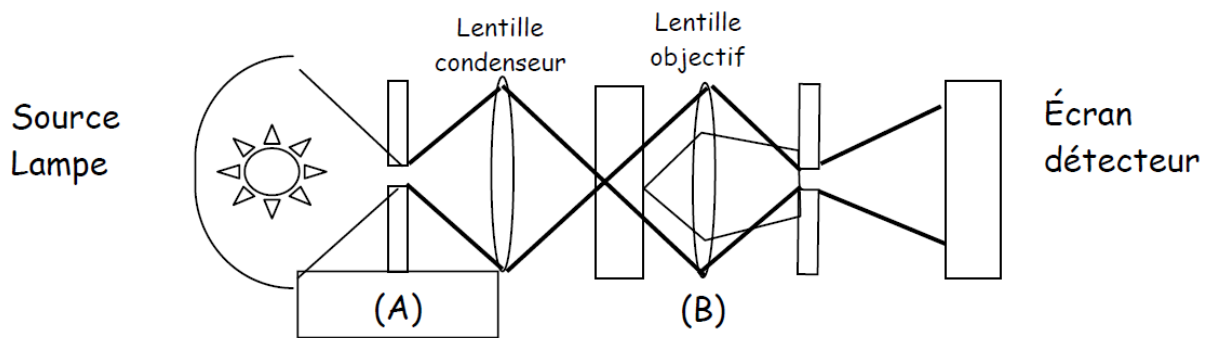


Figure 34 : Principe de la microscopie confocale de Minsky (double focalisation A et B).

Le principe de la microscopie confocale consiste à éliminer la lumière parasite hors focale. On obtient cela en illuminant l'échantillon au moyen d'un « point » lumineux dont le diamètre est limité par les lois de la diffraction. Aujourd'hui, pour obtenir cette illumination, on utilise un diaphragme (ou *pinhole*) dans le plan image. La microscopie confocale améliore ainsi les résolutions latérale et axiale comme nous pouvons le voir dans les relations suivantes :

Résolution latérale :

$$d_{min} = 0.46 \frac{\lambda}{NA} \quad (3.04)$$

Résolution axiale :

$$d_z = 1.77 \frac{\lambda}{NA^2} \quad (3.05)$$

Cette microscopie confocale est utilisée pour l'imagerie spectroscopique exploitant une détection monocanal. Pour se rendre compte de l'avantage des microscopies confocales par rapport aux systèmes conventionnels, nous pouvons comparer les PSF (Figure 35).

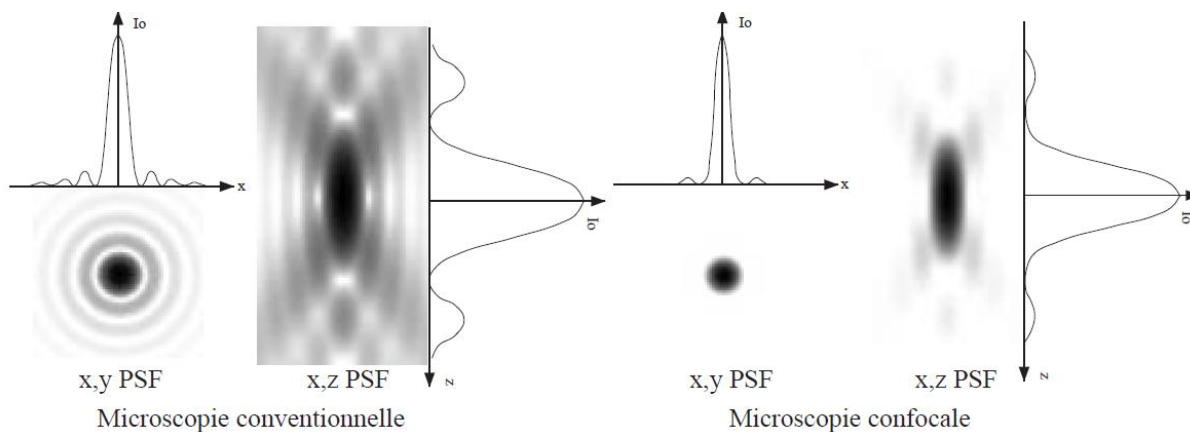


Figure 35 : Comparaison des PSF associées aux microscopies conventionnelle et confocale.

En imagerie spectroscopique de type *mapping*, la fonction de « flou » ou fonction d'étalement sera uniquement influencée par celle du microscope (on ne tient pas compte ici du flou atmosphérique ou de bougé).

3.2.3 L'influence des vibrations

Le flou dit de « bougé » est une autre dégradation que nous devons prendre en compte. C'est l'effet de « flou » observé lorsque l'échantillon est en mouvement. En imagerie spectroscopique, ce sont les vibrations qui peuvent causer cette dégradation. Leur origine provient de l'environnement où se trouve l'instrument (Figure 36).

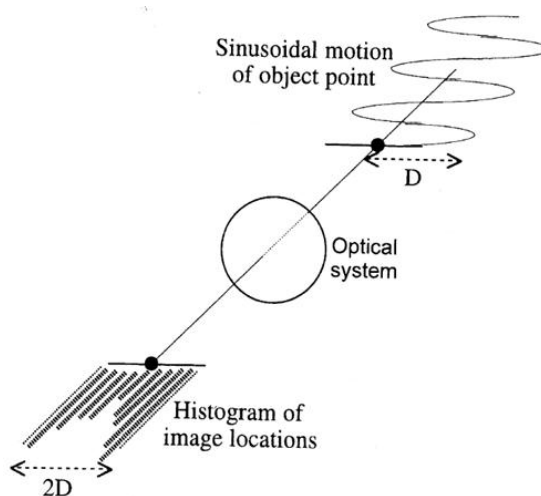


Figure 36 : Représentation de l'effet de vibration lorsque l'échantillon n'est sensé pas bouger [63].

D'une manière générale, on peut considérer que tout peut générer des vibrations pouvant se propager jusqu'à notre échantillon. Un bâtiment possède ses fréquences de vibration qui lui sont propres. Le milieu extérieur au bâtiment génère aussi des vibrations qui se propagent au bâtiment puis à votre spectromètre. Votre système optique lui-même génère des vibrations tout comme les systèmes de climatisation ou même des déplacements de personnes par exemple. Nous devons lutter contre les vibrations car elles ont tendance à élargir les fonctions PSF mais aussi d'apporter des erreurs sur l'évaluation du positionnement de l'échantillon par rapport au microscope. Il est donc clair que moins il y aura de vibration et plus la résolution du problème de super-résolution sera fiable et aisée. En imagerie spectroscopique, la volonté d'augmenter les résolutions spatiales nécessitera la mise en place de systèmes réduisant ces perturbations comme des tables motorisées piézoélectriques ainsi que des tables antivibratoires performantes.

3.2.4 L'origine du bruit en imagerie spectroscopique vibrationnelle

Tous les procédés instrumentaux sont affectés à différents niveaux par le bruit. La notion de bruit est une contribution affectant le signal que l'on ne peut pas relier à la nature chimique de l'échantillon ou au procédé suivi. Une vision expérimentale du bruit permet de définir différentes sources de variation. Le bruit est aléatoire et influence les mesures spectroscopiques. On le retrouve sous différentes formes :

- Le bruit photonique :

Il est dû au fait que la lumière est de nature quantique. Nous n'observons pas les photons individuellement, mais sous la forme d'une densité de probabilité. La lumière interagit avec le détecteur de manière discrète. Lorsque qu'une illumination est parfaitement constante, le nombre de photons qui frappe deux photosites est différent. La « capture » d'un photon est, en effet, aléatoire (dans l'état actuel des connaissances). Ce bruit augmente d'ailleurs avec le nombre de photons.

- Le bruit thermique :

Les photons qui frappent le détecteur délogent des électrons du semi-conducteur. Ils s'accumulent alors dans le puits de potentiel du photosite qui

nous permet de mesurer un signal. Néanmoins, certains déplacements d'électrons sont produits par l'agitation thermique dans le substrat du détecteur entraînant également une accumulation d'électrons dans ces photosites. Il y a donc production d'un courant (appelé courant d'obscurité) qui peut potentiellement s'ajouter aux électrons précédents. Ce phénomène dépend de la température du détecteur, des propriétés du substrat dans la région du photosite mais aussi du temps d'intégration. C'est d'ailleurs pour cette raison que certains détecteurs sont refroidis afin de limiter cette contribution.

- Le bruit de transfert de lecture

Ce bruit est présent uniquement pour les détecteurs multidimensionnels (type CCD). Les électrons sont déplacés de photosite en photosite afin d'assurer la lecture finale du niveau de signal. Malheureusement, certains électrons vont se perdre durant le transfert de données. La lecture qui va s'en suivre sera alors erronée. Cela correspond ainsi au bruit électronique.

- Le bruit de quantification

Toute chaîne de mesure physique nécessite l'utilisation d'un convertisseur analogique / numérique. Le nombre d'électrons captés est ainsi converti en valeur numérique. Néanmoins, la précision du convertisseur fait que deux nombres différents d'électrons comptés peuvent être convertis en deux valeurs numériques égales ce qui introduit au final une perturbation assimilable à un bruit dit de quantification. Les images spectroscopiques étant générées par des données spectrales, il est évident qu'un mauvais rapport signal sur bruit des spectres induit un mauvais rapport signal sur bruit sur les images.

Le bruit se traduit alors sur l'image par une valeur aléatoire prise par le pixel (Figure 37). Au-delà d'un phénomène de transmission du bruit des spectres aux images, il reste délicat de quantifier l'effet du rapport signal sur bruit initial généré sur l'image finale. Il n'existe donc pas de seuil de rapport signal sur bruit des données spectrales au-dessus duquel nous pouvons considérer la génération d'une image de qualité. En observant la Figure 37, nous

pouvons ainsi intuitivement nous rendre compte que le rapport signal sur bruit a une influence sur la résolution spatiale.

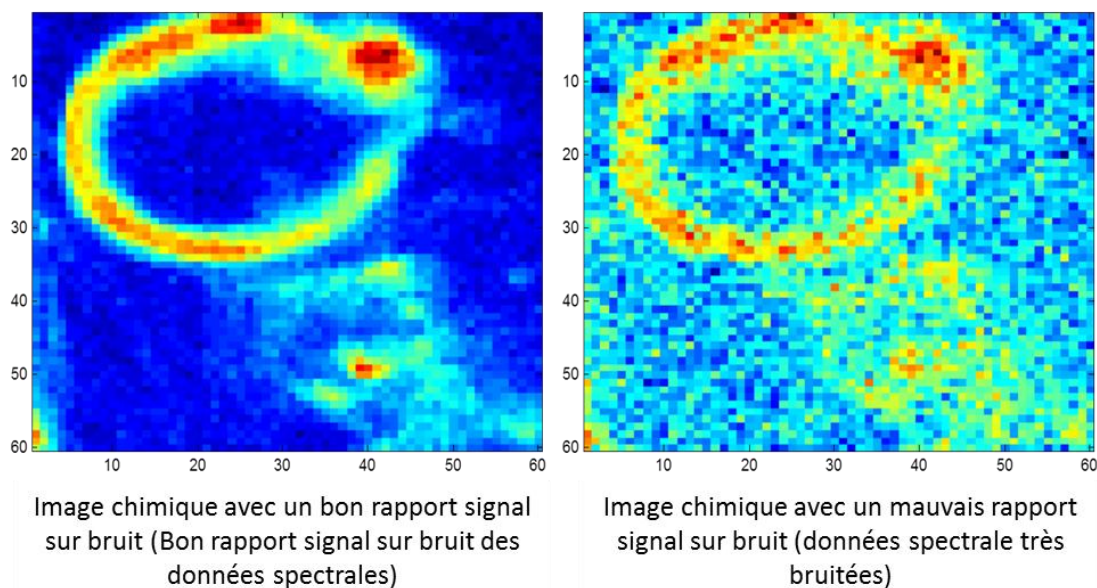


Figure 37 : Influence du bruit sur la résolution spatiale d'une image en spectroscopie vibrationnelle.

Le bruit de mesure joue un rôle important dans la reconstruction de l'image de super-résolution. Nous cherchons ainsi à toujours favoriser le meilleur rapport signal sur bruit au niveau spectral pour assurer la meilleure qualité d'image.

3.3 La super-résolution en spectroscopie vibrationnelle

Après avoir vu de manière générale les différents facteurs à l'origine de la perte de résolution spatiale en imagerie spectroscopique, il faut pouvoir adapter le concept de la super-résolution à ce système d'acquisition. La super-résolution cherche à augmenter la résolution spatiale d'instruments en luttant contre les dégradations du sous-échantillonnage, du « flou » et du bruit à partir d'une séquence d'images de basse résolution. Sur la base d'hypothèses raisonnables, nous allons voir que le système d'équations lié au concept de super-résolution va pouvoir se simplifier.

Pour un système d'imagerie spectroscopique, nous pouvons tout d'abord considérer le sous-échantillonnage constant pour toutes les images de basse résolution. Le taux d'échantillonnage dépend effectivement soit de la taille du détecteur (détection multicanal) soit du pas de déplacement choisi par l'utilisateur (détection monocanal). Le « flou » traduit par la PSF du système peut également être considéré constant sur toute l'image mais aussi

entre les différentes images de basse résolution. On considérera la défocalisation négligeable du microscope dans la direction z . Un avantage certain que possède l'imagerie spectroscopique est la connaissance avec une grande précision du déplacement de l'échantillon (pour peu qu'on y mette les moyens : table piézoélectrique par exemple). Il s'agit en plus de simples mouvements de translation dans les directions x et y . Le système d'équation du problème de super-résolution présenté en page 53 se simplifie donc considérablement puisqu'il devient :

$$\begin{bmatrix} Y_1 \\ \vdots \\ Y_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} DHF_1 \\ \vdots \\ DHF_n \end{bmatrix} \underline{X} + \begin{bmatrix} V_1 \\ \vdots \\ V_n \end{bmatrix} \quad (3.07)$$

correspondant à un modèle de dégradation simplifié (Figure 38).

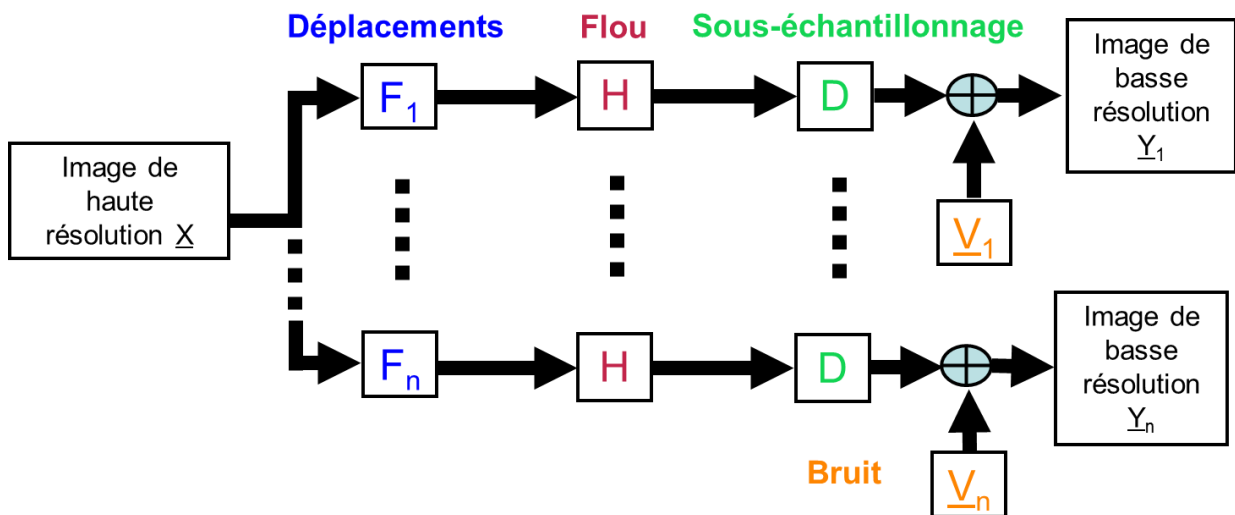


Figure 38 : Modèle de super-résolution en imagerie spectroscopique vibrationnelle.

Il s'agit alors de résoudre le problème suivant :

$$\underline{Y} = A\underline{X} + \underline{V} \quad (3.09)$$

avec $A = DHF_k$ pour $k = 1, \dots, n$ images BR. La résolution de ce problème se fera dans cette thèse par une méthode de résolution de problème inverse avec une approche bayésienne.

3.4 Méthodes d'évaluation de la résolution spatiale en imagerie Infrarouge et Raman

La thèse étant accès sur l'amélioration de la résolution spatiale, il convient de mettre en place une méthode permettant de l'évaluer quantitativement et précisément. Ainsi avant

de pouvoir observer un gain de résolution des algorithmes de super-résolution, il convient de déterminer avant tout la résolution spatiale intrinsèque du système. La mise en place d'une méthodologie de mesure directe de la résolution spatiale est nécessaire pour deux raisons. Il serait d'abord mal venu d'utiliser une forme analytique issue des lois de diffraction (cf. pages 72-74) pour évaluer la résolution, car elle ne permet que d'obtenir une valeur approximative. Elle ne peut effectivement pas prendre en compte toutes les spécificités des différents systèmes optiques. *A fortiori*, il n'existe pas de modèle de prédiction de la résolution pour les images issues d'un algorithme de super-résolution. Ainsi la mesure directe sur les images est ici encore nécessaire.

Dans cette thèse, nous avons mis en place le critère de marche optique [177,178] et le critère de Rayleigh [173] pour évaluer la résolution spatiale. Ces deux méthodes nécessitent de faire des mesures spectroscopiques sur un objet idéal qu'on appelle mire. Elle présente sur un substrat des motifs régulièrement répartis de taille différente et bien définie (Figure 39).

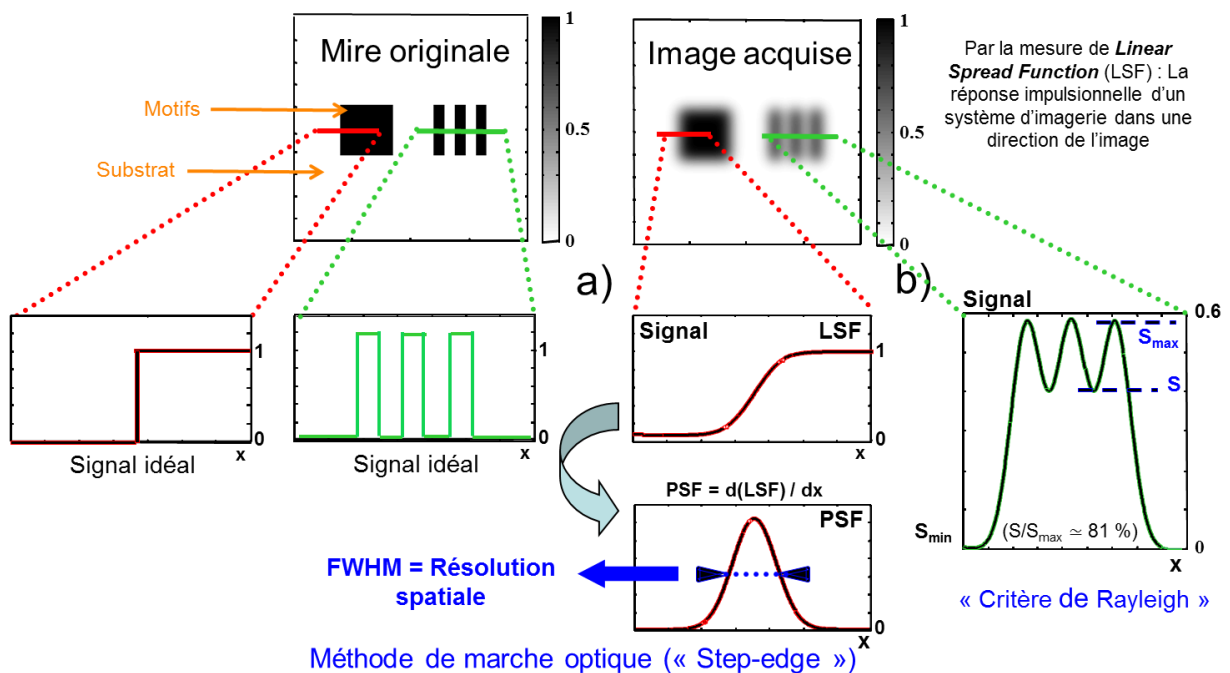


Figure 39 : Les critères de détermination de la résolution spatiale.

Il existe énormément de mires qui dépendent des applications et obéissent à certaines normes de fabrication comme par exemple les modèles USAF 1951, NBS 1010A, etc... [179]. Nous reviendrons plus précisément sur les mires dans les parties expérimentales. Les matériaux sélectionnés pour fabriquer ces mires doivent être compatibles avec la

spectroscopie étudiée avec pour idée principale de proposer le plus grand contraste lorsque nous passons du substrat au motif.

Pour la méthode du critère de Rayleigh, nous effectuons des acquisitions spectrales dans une direction déterminée à travers des barres parallèles et régulièrement espacées (3 ou plus). Le profil du signal alors observé correspond ainsi à autant de maxima qu'il y a de barres observées entre lesquelles nous observons des minima. On considère ainsi que le motif est résolu si les minima sont observés à moins de 81% du signal maximum sur le motif considéré. On peut alors dire que la résolution spatiale est au moins égale à la distance entre les maxima de deux barres consécutives. Cette méthode est assez contraignante car elle nécessite l'observation de barres de plus en plus petites. La valeur de la résolution spatiale est finalement obtenue par le biais du plus petit motif considéré comme résolu au sens de Rayleigh. La méthode dite de la marche optique permet d'obtenir directement à partir d'une image une évaluation quantitative de la résolution spatiale. Nous nous intéressons ici à l'évaluation du signal lorsque nous passons du substrat, où le signal est très faible voire nul, au matériau de la marche qui donne un signal maximum. Nous obtenons ici la fonction LSF (*Line Spread Function*) qui correspond à la réponse impulsionnelle du système optique dans la direction considérée. La pente de cette fonction indique la résolution spatiale. Un système infiniment résolutif permettrait d'ailleurs de retrouver le signal idéal de marche. La dérivée de la fonction LSF suivant la direction x ou y permet alors de retrouver la fonction PSF du système dans cette même direction. Une mesure de la largeur à mi-hauteur (FWHM : *Full Width at a Half Maximum*) du profil, nous donne alors la résolution spatiale. Cette approche est très attractive car elle permet en une seule expérience de déterminer une mesure quantitative directe de la résolution spatiale. Plus encore, elle pourra être mise en œuvre aussi bien sur les images de basse résolution que les images issues de la super-résolution Il est à noter que cette méthode permet d'évaluer la résolution spatiale dans les deux directions x et y dans le plan de l'échantillon.

3.5 Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'effectuer un bilan des limites des spectromètres à champ lointain. Nous avons ainsi pu décrire leurs influences sur la dégradation des images spectroscopiques générées. Le concept de super-résolution a ensuite été adapté aux

caractéristiques de l'imagerie spectroscopique. Il a enfin été nécessaire de mettre en place une procédure d'évaluation quantitative de la résolution spatiale. Les prochains chapitres correspondent à la partie expérimentale de cette thèse. Nous commencerons ainsi par une simulation numérique afin de mieux comprendre le comportement du concept de super-résolution face aux spécificités des données spectroscopiques. Les trois derniers chapitres exploreront le potentiel de la méthodologie en imagerie moyen infrarouge, proche infrarouge et Raman.

CHAPITRE IV

ETUDE DU COMPORTEMENT ET OPTIMISATION D'UN ALGORITHME DE SUPER-RESOLUTION PAR SIMULATION NUMERIQUE

4.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous nous sommes consacrés à l'étude du comportement et à l'optimisation de la procédure de super-résolution appliquée à l'imagerie spectroscopique. Il ne s'agit pas ici d'effectuer une étude comparative entre les différents algorithmes, que nous pouvons d'ailleurs retrouver dans la littérature [168,180,181,182]. La super-résolution n'ayant jamais été évaluée sur des données spectroscopiques, il convient d'évaluer le comportement des méthodes face à cette nouvelle structure de données. L'objectif de ce chapitre va donc être d'évaluer la sensibilité de la super-résolution face à différents facteurs. La simulation numérique est ainsi un formidable outil nous permettant d'observer simultanément l'influence de plusieurs paramètres bien maîtrisés sur les résultats de super-résolution. Afin de rationaliser cette étude, des plans d'expérience ont été élaborés pour étudier les influences et les interactions entre différents facteurs que subissent les algorithmes de super-résolution pour résoudre le modèle en imagerie spectroscopique.

Les plans d'expérience permettent de répondre rapidement avec un nombre d'expériences limité à des questions sur la dépendance d'une ou plusieurs variables d'entrée du système sur une variable de sortie. La méthode des plans d'expérience cherche à déterminer une relation entre deux types de grandeurs de la manière suivante :

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad (4.00)$$

avec Y la réponse correspondant à une grandeur physique étudiée et X_1, X_2, \dots, X_n les facteurs correspondant à des grandeurs modifiables par l'expérimentateur et sensés influencer sur les variations de la réponse étudiée. La construction d'un plan d'expérience consiste à extraire du domaine expérimental, un nombre suffisant d'expériences qui traduit des combinaisons particulières entre facteurs afin d'estimer avec une incertitude minimale des variations inconnues du modèle, tout en respectant les contraintes techniques voire économiques. L'objectif de cette partie est ainsi d'évaluer l'influence du nombre d'image BR, du sous-échantillonnage, du bruit contenu dans les images et des erreurs de déplacement entre images BR sur la résolution spatiale issue du concept de super-résolution.

4.2 Les plans d'expérience

La méthode des plans d'expérience peut être utilisée pour deux types d'investigations. Le premier cas correspond aux études dites de « *criblage ou screening* ». Ces techniques permettent statistiquement de déterminer parmi les facteurs recensés par l'expérimentateur, ceux qui influent de manière significative sur la réponse. Elles permettent aussi d'identifier des interactions entre facteurs comme les effets de synergie par exemple. Il s'agit en quelque sorte d'une première étape de simplification du problème. Nous répondons ici à la question : quels facteurs, ou association de facteurs, font varier la réponse étudiée ? Le second type d'investigation concerne l'étude dite de « *surface de réponse* ». Cette approche reprend les variations de la réponse calculées en fonction des facteurs et interactions jugés influents. Nous allons alors répondre aux questions : comment varie la réponse ? Puis-je trouver un optimum ? Avant de développer la méthodologie des plans d'expérience mise en œuvre dans cette thèse, il est intéressant d'en présenter un bref historique.

4.2.1 Les plans de criblage

Le père fondateur des plans d'expérience pour l'étude des effets de facteurs, est le britannique Sir Ronald Aymler Fisher dans les années 1920. Les premiers plans d'expérience ne prenaient malheureusement que peu de facteurs et qui plus est, avec le même nombre de modalité (nombre de niveaux explorés par facteur) [183,184,185]. Il fut alors rejoint par

F. Yates qui proposa une approche moins mathématique en introduisant les interactions entre facteurs [186,187,188]. Fisher propose peu de plans d'expérience mais son travail est axé sur la minimisation des incertitudes par des notions fondamentales d'organisation d'une expérience reposant sur trois principes (Figure 40) [184].

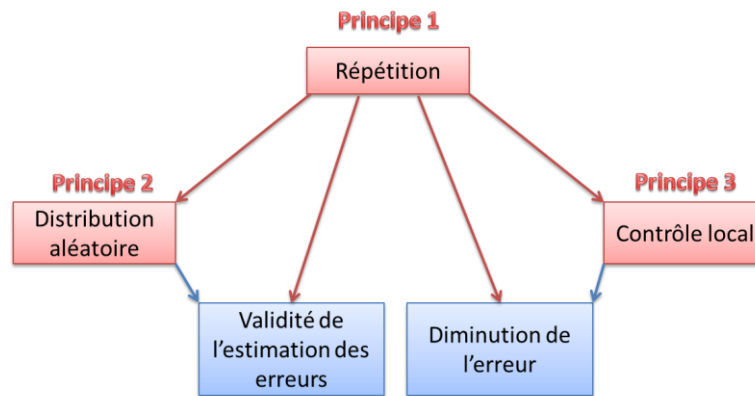


Figure 40 : Principe du champ exploratoire.

La répétition de chacun des traitements considérés dans une même expérience, permet une estimation de la variabilité résiduelle (estimation de l'erreur). On détermine ainsi la variabilité qui n'est pas liée aux traitements étudiés augmentant simultanément la précision de l'expérience (diminution de l'erreur). Une distribution aléatoire permet d'avoir une estimation non biaisée de la variabilité résiduelle et de l'influence des traitements. Le contrôle local représente le contrôle de tous les facteurs autres que ceux sur lesquels portent les recherches. Il augmente ainsi la précision de l'expérience.

En 1946, une nouvelle famille de plans d'expérience apparaît avec R. L. Plackett et J. P. Burman [189]. Leurs avantages résident dans le fait qu'ils exploitent deux modalités et respectent les règles d'orthogonalité, ce qui facilite l'analyse des résultats d'essais. Ce type de plans est aussi appelé « *matrices d'Hadamard* » [190,191].

En 1961, G. E. P. Box et J. S. Hunter montrent qu'il était possible de préciser l'effet d'un facteur. Ils sont à l'origine des méthodes de construction et d'analyse des *plans factoriels fractionnaires* [192]. P. J. M. John propose un plan avec moins d'expérience à réaliser basé sur des plans factoriels fractionnaires. Malheureusement, son approche n'est pas suffisamment généralisable [193]. S. Addelman propose ensuite des plans asymétriques [194]. En 1967, R. L. Rechtschaffner présente la construction d'une matrice

d'expériences par permutation circulaire [195]. Cette méthode permet une estimation des interactions à partir d'un nombre d'expériences distinctes et rigoureusement identiques. Enfin, T. Taguchi reprend ces derniers travaux pour les adapter à des applications industrielles notamment pour la minimisation du coût de la non-qualité [196]. Les dernières évolutions des plans de criblage concernent les plans optimaux. Ils ont vu le jour dans les années 70 grâce aux progrès en informatique permettant un interfaçage convivial des algorithmes d'échange. Ces algorithmes optimisent des critères algébriques définis bien avant par J. Kiefer [197]. Nous pouvons maintenant construire une matrice d'expérience « à la carte » avec un nombre variable de facteurs, différentes modalités et la prise en compte éventuelles d'interactions.

4.2.2 Plans de surface de réponse

Ces plans d'expériences sont apparus dans la deuxième moitié de 20^{ème} siècle. Leur objectif est de trouver un optimum. Ils ont été développés dans la continuité des travaux effectués sur les plans de criblage. L'analyse des résultats d'essais nécessite la méthode des moindres carrés pour le calcul des coefficients du modèle. Le modèle sous-jacent à la construction de la matrice des essais correspond à une forme polynômiale du second degré. G. E. P. Box et K. B. Wilson sont ainsi à l'origine des plans composites [198]. D'autres plans non généralisables ont également vu le jour avec G. E. P Box et D. W. Behnken [199]. Les réseaux uniformes proposés par D. H. Doehlert sont apparus en 1970 [200]. Après cette période, on a pu voir de nouveaux algorithmes qui incorporent des contraintes rationnelles aux systèmes étudiés [201,202].

Les deux types de plans d'expérience sont liés. En effet, le premier donne accès aux facteurs les plus importants et révèle les interactions qu'il peut exister entre eux. On cherche ensuite un optimum avec le second type de plan en modélisant des surfaces de réponse. Les principaux avantages de l'utilisation conjointe de ces deux types de plan d'expérience sont :

- ✓ la diminution du nombre d'expériences à réaliser pour l'étude du système,
- ✓ la possibilité d'étudier l'influence d'un grand nombre de facteurs,
- ✓ la possibilité de trouver des interactions entre facteurs,
- ✓ la modélisation des réponses étudiées,
- ✓ la recherche d'optimum.

Dans notre étude sur la super-résolution, nous avons utilisé ces deux types de plans. Il s'agit d'un plan factoriel complet et d'un plan composite.

4.3 Mise en place du plan d'expérience pour l'étude de la super-résolution

L'objectif du plan d'expérience est ici d'étudier dans quel sens peut évoluer la résolution spatiale d'une image issue de la super-résolution face à différents paramètres. Il nous a ainsi semblé intéressant d'étudier l'impact du nombre d'images de basse résolution à disposition, du sous-échantillonnage choisi, du bruit observé sur ces mêmes images et finalement des erreurs sur le déplacement relatif entre les images. Nous venons ici de définir nos quatre facteurs d'influence de notre plan d'expérience. La Figure 41 décrit la mise en place du plan d'expérience.

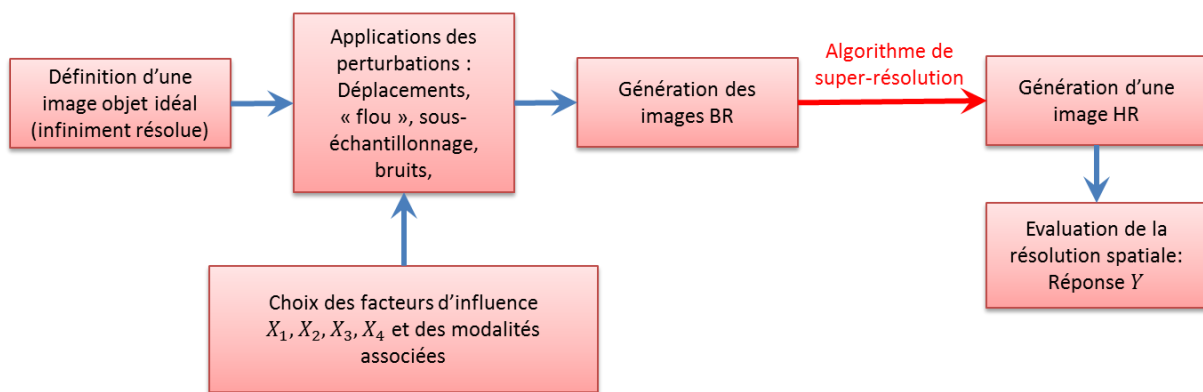


Figure 41 : Description de la mise en place du plan d'expérience.

La Figure 41 représente le principe général de l'étude numérique que nous proposons dans cette partie. A partir de facteurs d'influence fixés par le plan, il va être possible de définir les perturbations à appliquer sur une image d'objet idéal définie préalablement. Nous générons alors un ensemble d'images de basse résolution pour les valeurs d'influences étudiées. Un algorithme de super-résolution sera ensuite exploité pour tenter de retrouver une image de haute résolution. Nous mesurerons finalement la résolution spatiale sur cette dernière image qui constituera la réponse Y pour les facteurs d'influences X_1, X_2, X_3, X_4 du plan d'expérience.

Nous avons choisi deux types de plans d'expérience. Le plan factoriel complet appelé « MFC », permettra de déterminer les facteurs influents et les interactions possibles entre

eux. Le plan composite, permettra quant à lui de trouver les conditions idéales en traçant des surfaces de réponses.

4.3.1 Méthodologie du plan factoriel complet « MFC »

Les facteurs d'influences ont été choisis à partir du modèle de super-résolution appliqué à la spectroscopie vibrationnelle (cf. chapitre III). On pose donc X_1 le nombre d'image BR, X_2 le sous-échantillonnage, X_3 le rapport signal sur bruit des images BR et X_4 les erreurs de déplacement entre les images BR. Nous avons décidé de laisser constante la fonction PSF pour simplifier l'étude des plans d'expérience. Pour analyser ces quatre facteurs, on s'est immédiatement porté vers un algorithme de super-résolution simple de type maximum de vraisemblance (ML) n'utilisant pas de coefficients de régularisation.

Le choix du plan MFC provient du fait qu'il n'y a que quatre facteurs à étudier et que le nombre d'expérience à réaliser est raisonnable. Pour un plan MFC, le nombre d'expérience à réaliser est défini par la formule suivante :

$$\text{Le nombre d'expérience} = 2^k \quad (4.00)$$

avec k le nombre de facteurs. Dans notre cas, le nombre d'expérience est donc de 16. Le nombre 2 de la formule (4.00) correspond aux nombres de niveaux pour chacun des facteurs définissant ainsi les modalités de chacun d'eux. Le domaine de variation du facteur est représenté par une borne supérieure notée (+1) et une borne inférieure notée (-1) (Tableau 1). On définit ainsi l'espace expérimental, c'est-à-dire l'ensemble des valeurs que peut prendre un facteur entre ces deux bornes.

Niveaux	X1=Nombre d'images BR	X2=Le sous-échantillonnage	X3=Le rapport snr (dB)	X4=Erreurs de positions (nm)
-1	36	16	2	0
+1	121	128	20	[-16; 16]

Tableau 1 : Valeurs des niveaux de chacun des facteurs pour le plan factoriel complet.

Le choix des modalités des facteurs provient de conditions expérimentales que l'on pourrait retrouver en imagerie spectroscopique. Nous avons par exemple, fixé un interval conséquent pour le nombre d'images tout en sachant que ce nombre sera avant tout dicté par le temps d'acquisition. De même, le sous-échantillonnage dépendra de l'appareil utilisé et de la taille de l'échantillon regardé. Le rapport signal sur bruit dépendra aussi des

conditions d'acquisition. Enfin, l'erreur de déplacement résulte d'une part de la table motorisée utilisée mais aussi de l'environnement où se situe l'appareil.

On construit ainsi la matrice d'expérience (Tableau 2). Elle se construit par alternance de 2^{k-1} signes (-) suivis de 2^{k-1} signent (+). Par exemple, pour le facteur X1, k=1 il y a alternance de signe (-) puis de signe (+). De même, pour X2, k=2, il y a donc alternance de 2 signes (-) puis 2 signes (+). On suit le même raisonnement pour les autres facteurs. Les colonnes d'interactions sont obtenues en multipliant les colonnes des effets principaux concernés. Par exemple, pour l'interaction X12 pour l'expérience 1, son signe est obtenu en effectuant la multiplication des signes (-) du facteur X1 par (-) du facteur X2 ce qui donne (+). Il en va de même pour les autres expériences et interactions.

EXPERIENCES	X1	X2	X3	X4	X12	X13	X14	X23	X24	X34	REPONSES
1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	Y1
2	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	Y2
3	-1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	Y3
4	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	Y4
5	-1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	Y5
6	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	Y6
7	-1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	Y7
8	+1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	Y8
9	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	Y9
10	+1	-1	-1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	Y10
11	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	Y11
12	+1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	Y12
13	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	Y13
14	+1	-1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	Y14
15	-1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	Y15
16	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	Y16

Tableau 2 : La matrice d'expérience du plan factoriel.

Le plan étant défini, il ne reste plus qu'à effectuer les différentes expériences et à déterminer les réponses Y de résolution spatiale des images HR obtenues par super-résolution. Le paragraphe qui suit présente la génération des images BR à partir des facteurs fixés par le plan. Pour cela, nous allons appliquer différentes dégradations sur une image d'un objet idéal (infiniment résolue).

4.3.2 Simulation d'une séquence d'images de basse résolution

Nous avons vu précédemment que pour déterminer la résolution spatiale, il était nécessaire d'utiliser une mire sur laquelle il est possible d'appliquer des critères tels que la

marche optique (*step-edge*) ou le critère de Rayleigh. On définit donc ici une image HR idéale simulée comme étant une matrice de grande dimension avec un motif de mire réel et dont l'intensité des pixels est soit zéro, soit un (Figure 42).

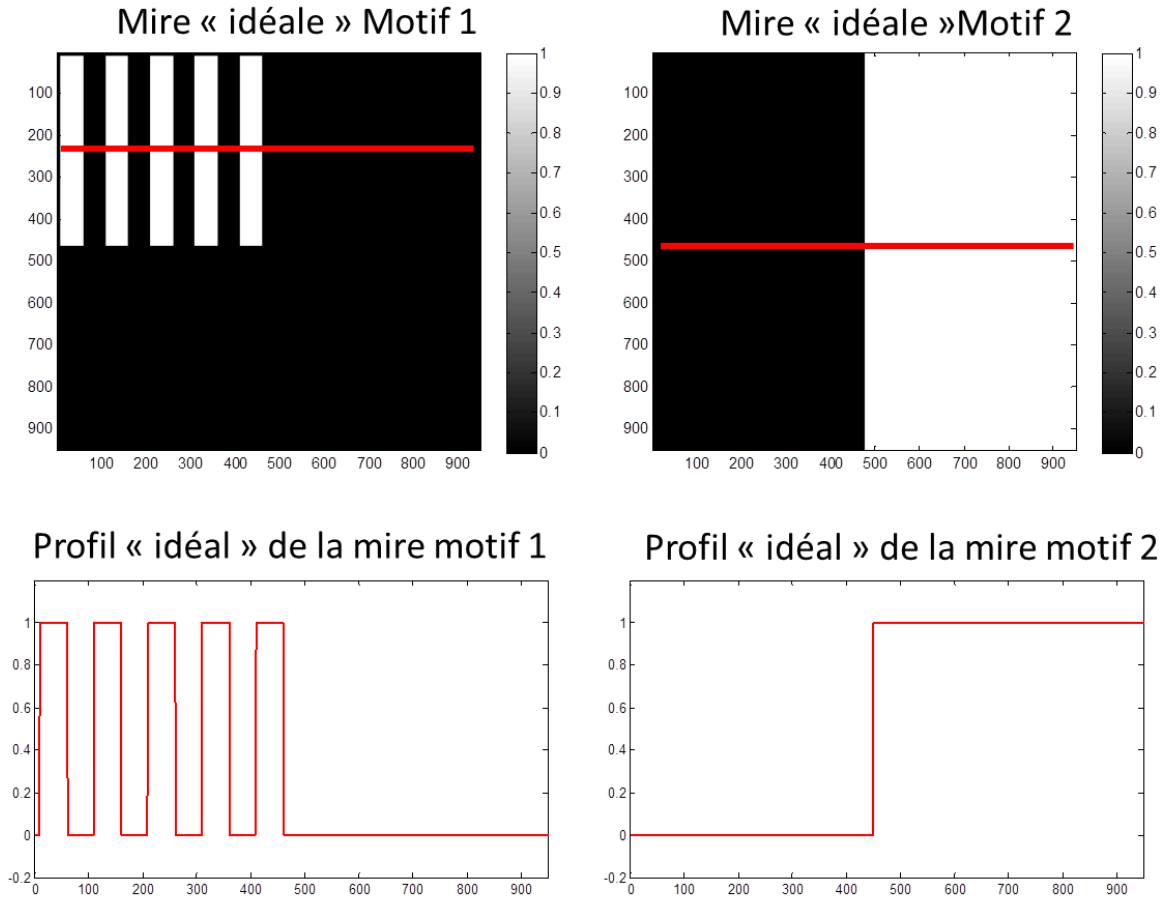


Figure 42 : Images HR simulées de taille 950 × 950 pixels.

Nous avons ensuite développé un programme permettant de simuler un déplacement de translation dans les directions x et y afin de traduire la première perturbation (Figure 43).

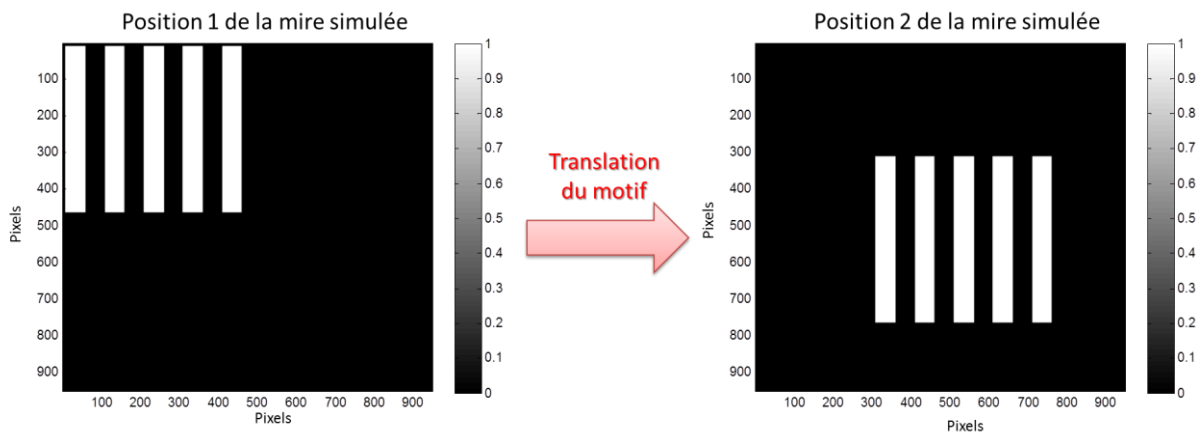


Figure 43 : Déplacement du motif par une translation de 300 pixels dans la direction x et y .

Pour expliquer le principe du déplacement en translation, nous nous plaçons dans le cas de deux images successives. Chaque pixel de la première image de taille $x \times y$ pixels est référencé par des coordonnées (a, b) . On définit alors un pas de n en pixels (représentant une distance) dans la direction x et de m dans la direction y , pour décaler les coordonnées de la première image. Une nouvelle matrice de taille identique est alors créée avec ces nouvelles coordonnées pour chacun des pixels (a, b) de l'image initiale. Néanmoins, on ne prendra pas en compte les pixels dont les coordonnées deviennent plus grandes que la taille de la matrice initiale. Cette deuxième image ainsi obtenue correspond à la première image décalée en translation de n et m pixels dans les directions x et y . Ainsi, si nous considérons qu'il n'existe pas d'erreur de déplacement, la translation exacte de n et m pixels est fournie à l'algorithme de super-résolution. Dans le cas contraire, les erreurs de déplacements sont générées par une fonction aléatoire de distribution gaussienne puis ajoutées aux valeurs n et m considérées. L'erreur de déplacement se fait donc sur les images non dégradées. Il s'agit ici de simuler l'erreur de positionnement de la table motorisée sous le microscope. Elle dépend de sa reproductibilité mais aussi des vibrations extérieures.

Nous avons ensuite appliqué un « flou » sur les images. Cette dégradation correspond à l'effet de la fonction d'appareil global du système (PSF). Elle se traduit par une réduction de la bande passante des fréquences d'une image. Pour cela, nous avons utilisé un filtre gaussien 2D qui est un filtre de convolution (Figure 44). On définit cette fonction par son amplitude et sa largeur à mi-hauteur.

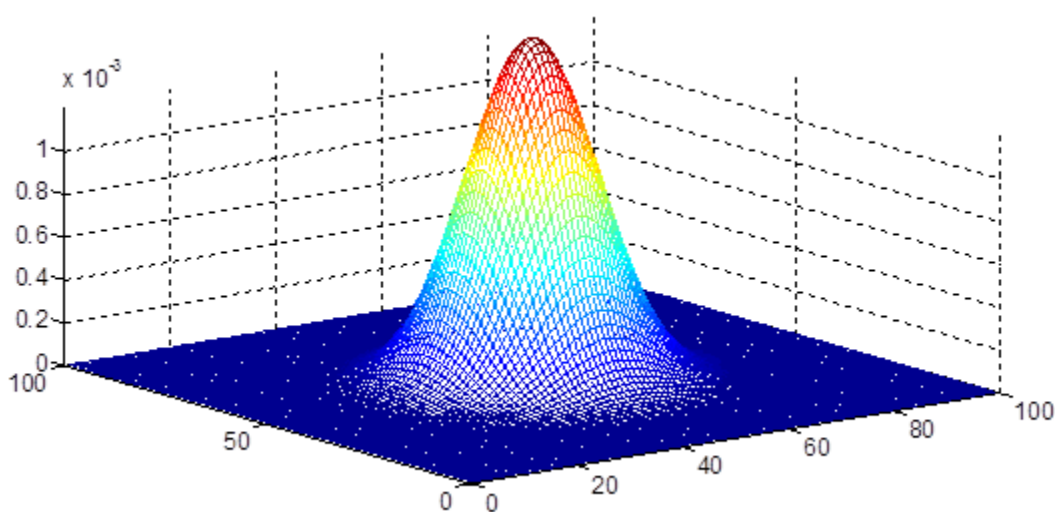


Figure 44 : Exemple de simulation d'une PSF.

Chacune des images simulées de la séquence est donc « floutée » par une fonction d'appareil simulée constante (Figure 45).

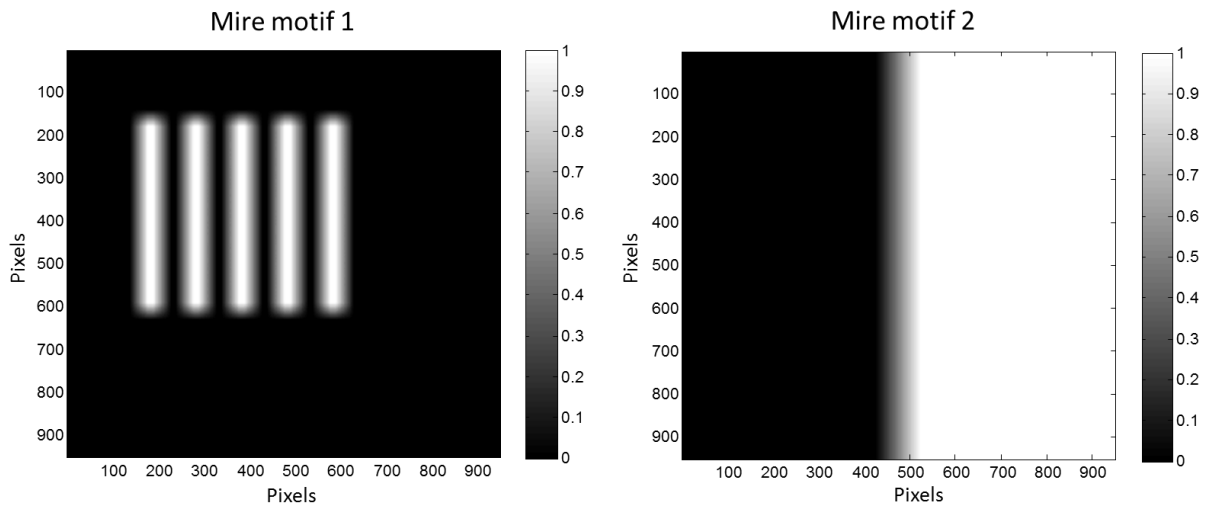


Figure 45 : Effet de la PSF sur les images HR simulées.

Chacune des images de la séquence simulées subit ensuite un sous-échantillonnage constant. Nous allons donc périodiser l'information de l'image. On supprime alors des pixels à pas constant dans les directions respectives x et y de l'image (Figure 46). L'effet obtenu est un effet d'*Aliasing*.

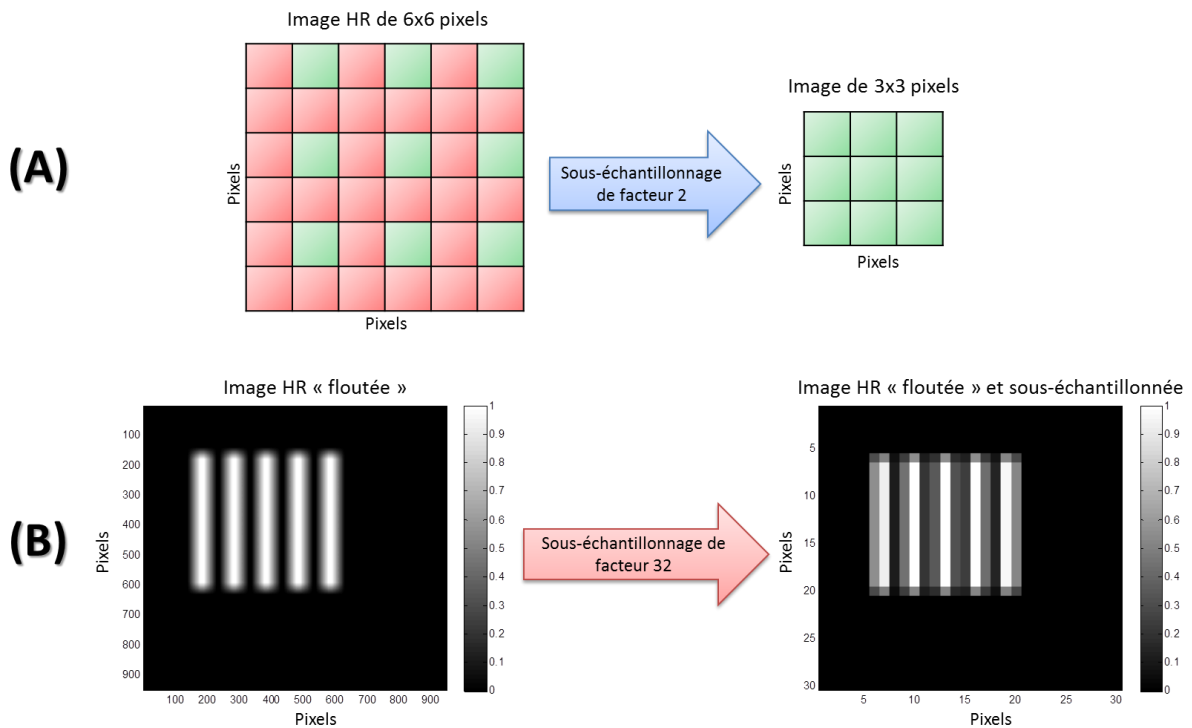


Figure 46 : Principe d'un sous-échantillonnage par 2 (A) Exemple d'un sous-échantillonnage de 32 sur des données simulées (B).

Enfin, la dernière dégradation correspond à un bruit de mesure à ajouter aux images simulées de basse résolution. Nous avons utilisé ici un bruit blanc gaussien. Nous pouvons donc définir le rapport signal sur bruit (*signal to noise ratio* SNR). Il permet de quantifier de combien le signal est corrompu par le bruit. On détermine ainsi le rapport de puissance entre le signal et le bruit.

$$SNR = \frac{P_{signal}}{P_{bruit}} = \left(\frac{A_{signal}}{A_{bruit}} \right)^2 \quad (4.03)$$

avec A_{signal} définissant l'amplitude du signal et A_{bruit} l'amplitude du bruit. On exprime généralement le rapport signal sur bruit en décibel :

$$SNR_{dB} = 10 \log_{10} \left(\frac{A_{signal}}{A_{bruit}} \right)^2 \quad (4.04)$$

La meilleure qualité d'image correspond donc au plus haut rapport signal sur bruit (Figure 47).

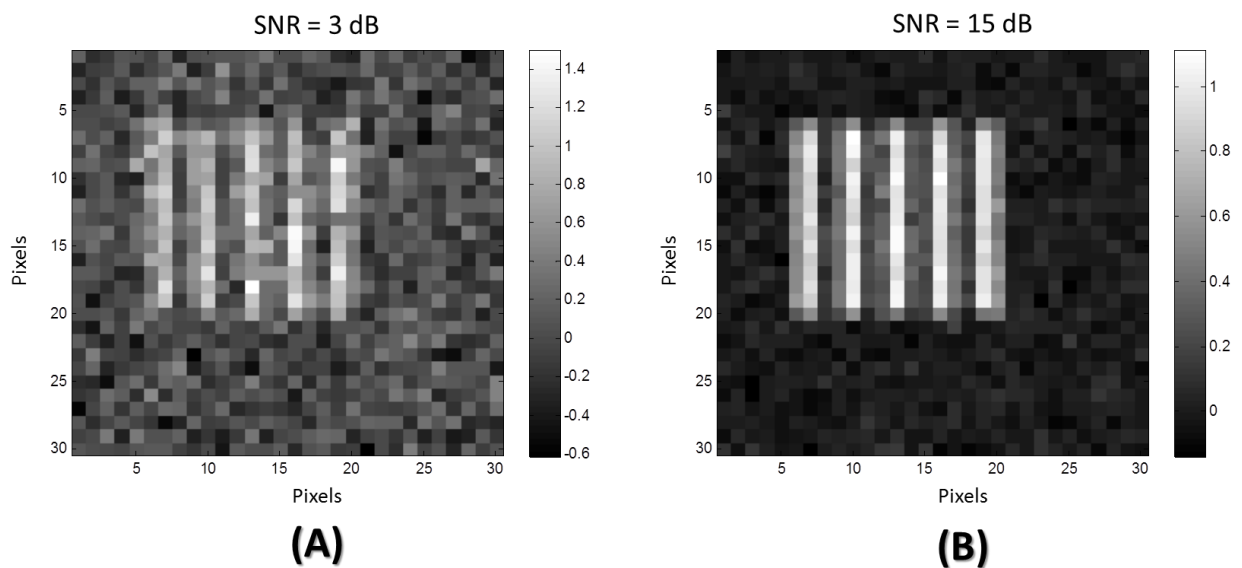


Figure 47 : Exemples d'images BR « floutées », sous-échantillonnées et bruitée de 3dB (A) ou bruitée de 15 dB (B).

Cet ensemble de modifications successives permet donc de simuler une séquence d'images de basse résolution à partir d'une image HR d'un objet idéal et de facteurs d'influences X_1, X_2, X_3, X_4 fixés.

4.3.3 Evaluation de la résolution spatiale

Avant d'effectuer les différentes expériences du plan MFC, il était important de sélectionner une méthode d'évaluation de la résolution spatiale. Nous avons donc testé le critère de Rayleigh et la méthode de marche optique. Afin d'appliquer le critère de Rayleigh, nous avons simulé une image de mire avec cinq barres verticales comme objet idéal. Comme indiquée dans la partie précédente, la mire est de taille 950×950 pixels. Afin de coller à la réalité des expériences, nous définissons ainsi une échelle à ces motifs et posons, par exemple, qu'une barre de 50 pixels de large équivaut à $1 \mu m$. Ceci implique donc qu'un pixel équivaut à $20 nm$ sur l'image HR et que la taille de la mire est de $19 \times 19 \mu m$. Nous avons choisi d'utiliser 49 images décalées entre elles d'un multiple de $360 nm$ dans les directions x et y . L'erreur de position entre chacune d'elles est dans l'intervalle $[-160; 160]$ nanomètres. On définit ensuite une PSF constante entre les images BR avec une largeur à mi-hauteur de $0.6 \mu m$. Le sous-échantillonnage est fixé à 128. Nous générons au final des images BR de 8×8 pixels. Le coefficient d'agrandissement utilisé dans l'algorithme de super-résolution est de $\sqrt{49} = 7$. L'image de super-résolution a donc une taille de 56×56 pixels. La Figure 48 présente les résultats obtenus pour deux expériences A et B.

Dans les deux cas, nous retrouvons les 5 barres simulées de $1 \mu m$ de large. Néanmoins, nous observons rapidement que le critère de Rayleigh est mal adapté à cette expérience. En effet, alors qu'il existe une différence de résolution évidente, le critère de Rayleigh indique que les deux motifs des deux expériences sont résolus. Nous pourrions tout à fait utiliser une réponse binaire de résolution pour le plan d'expérience, mais nous perdriions alors toute finesse dans l'analyse des facteurs d'influence.

EXPERIENCE A				
Nombre d'images BR	Largeur PSF	Sous-échantillonnage	Rapport signal sur bruit	Erreurs de position
49	0,6 μm	128	5 dB	[-160; 160] nm

EXPERIENCE B				
Nombre d'images BR	Largeur PSF	Sous-échantillonnage	Rapport signal sur bruit	Erreurs de position
49	0,6 μm	128	15 dB	[-160; 160] nm

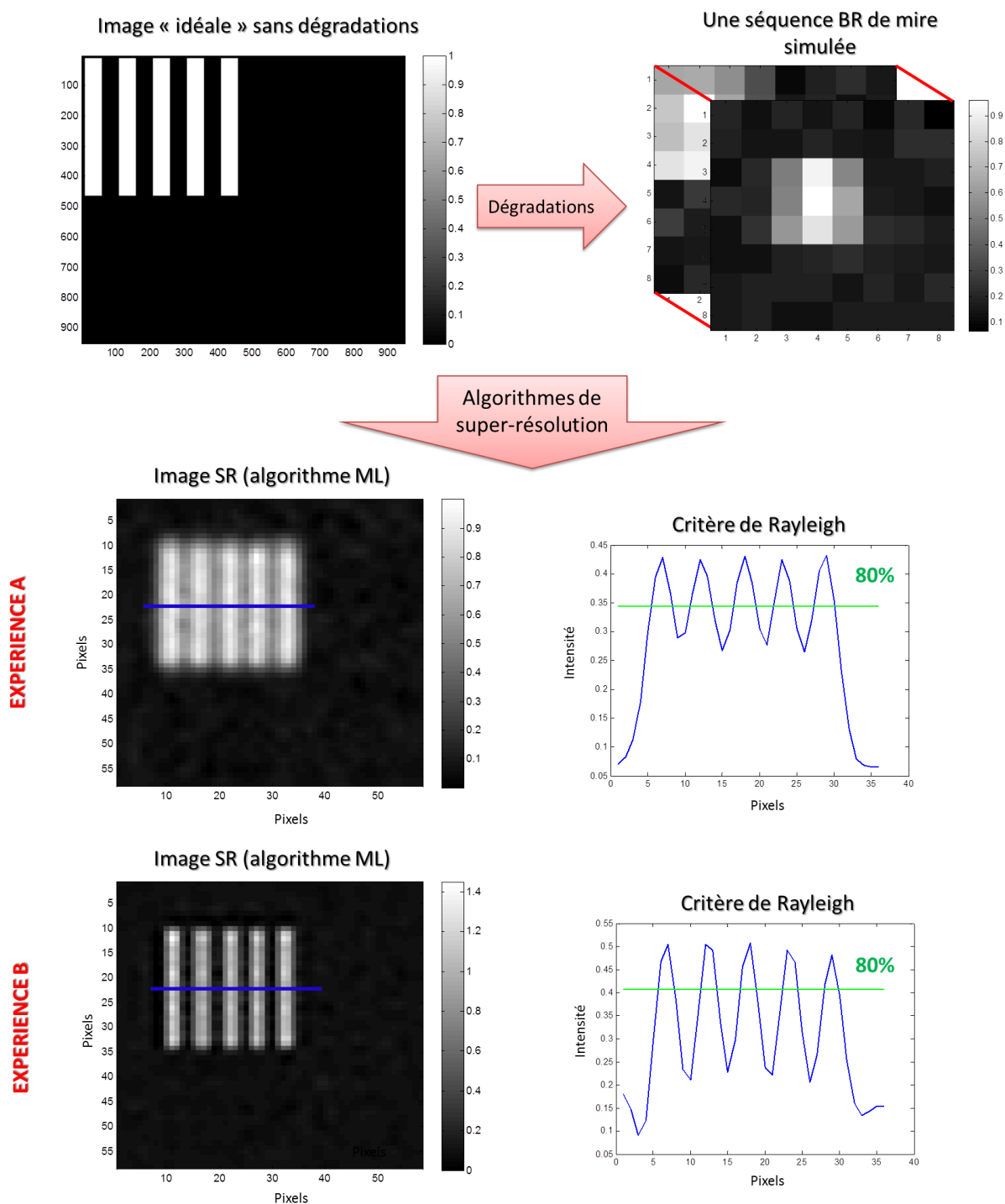


Figure 48 : Exemples de premiers tests d'algorithmes de super-résolution.

La Figure 49 montre l'application de la méthode de la marche optique pour l'expérience n°15 (cf. Tableau 2 page 89) de plan d'expérience. La mesure directe de la PSF sur l'image de super-résolution permet ici d'obtenir une mesure quantitative et objective de la résolution spatiale de $0.36 \mu m$ pour les dégradations établies pour l'expérience n°15. La méthode de la marche optique a donc été sélectionnée pour la caractérisation de la résolution spatiale des différentes expériences du plan MFC.

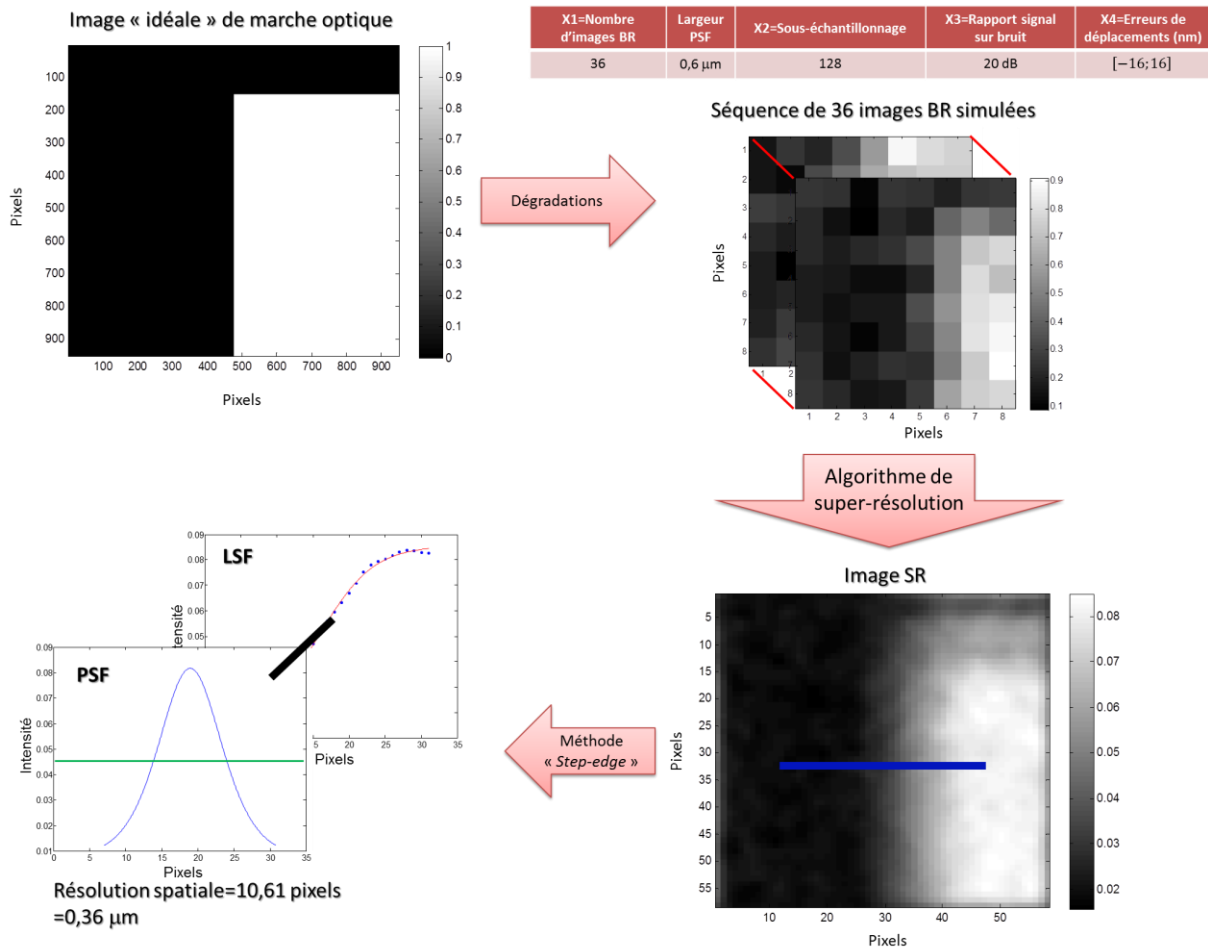


Figure 49 : Exemple tiré de l'expérience n°15 du plan MFC de simulation numérique avec une mire type marche optique.

4.3.4 Recherche des facteurs d'influence significatifs

Après avoir présenté la génération d'images de basse résolution et la méthode de mesure de la résolution spatiale, nous présentons dans cette partie, les résultats du plan MFC et leur analyse. Le Tableau 3 regroupe l'ensemble des réponses (résolutions spatiales) obtenues pour les 16 expériences du plan.

EXPERIENCES	X1	X2	X3	X4	X12	X13	X14	X23	X24	X34	REPONSES (résolution en μm)
1	36	16	2	0	+1	+1	+1	+1	+1	+1	Y1=0,49
2	121	16	2	0	-1	-1	-1	+1	+1	+1	Y2=0,37
3	36	128	2	0	-1	+1	+1	-1	-1	+1	Y3=0,48
4	121	128	2	0	+1	-1	-1	-1	-1	+1	Y4=0,30
5	36	16	20	0	+1	-1	+1	-1	+1	-1	Y5=0,46
6	121	16	20	0	-1	+1	-1	-1	+1	-1	Y6=0,37
7	36	128	20	0	-1	-1	+1	+1	-1	-1	Y7=0,48
8	121	128	20	0	+1	+1	-1	+1	-1	-1	Y8=0,40
9	36	16	2	[-16;16]	+1	+1	-1	+1	-1	-1	Y9=0,45
10	121	16	2	[-16;16]	-1	-1	+1	+1	-1	-1	Y10=0,35
11	36	128	2	[-16;16]	-1	+1	-1	-1	+1	-1	Y11=0,48
12	121	128	2	[-16;16]	+1	-1	+1	-1	+1	-1	Y12=0,40
13	36	16	20	[-16;16]	+1	-1	-1	-1	-1	+1	Y13=0,48
14	121	16	20	[-16;16]	-1	+1	+1	-1	-1	+1	Y14=0,37
15	36	128	20	[-16;16]	-1	-1	-1	+1	+1	+1	Y15=0,36
16	121	128	20	[-16;16]	+1	+1	+1	+1	+1	+1	Y16=0,40

Tableau 3 : Matrice d'expériences et réponses associées.

Il est alors possible de calculer les effets attribués à chacun des facteurs. On effectue le produit de la transposée de la matrice des essais par le vecteur des réponses divisé par le nombre d'essais pour obtenir l'influence de tous les facteurs et interactions. Ainsi par exemple, si l'on prend le facteurs X1 son effet noté b_1 équivaut à :

$$b_1 = \frac{1}{16} [-Y1 + Y2 - Y3 + Y4 - Y5 + Y6 - Y7 + Y8 - Y9 + Y10 - Y11 + Y12 - Y13 + Y14 - Y15 + Y16] \quad (4.06)$$

On peut considérer alors que la résolution Y suit le modèle :

$$Y = b_0 + b_1X1 + b_2X2 + b_3X3 + b_4X4 + b_{12}X12 + b_{13}X13 + b_{14}X14 + b_{23}X23 + b_{24}X24 + b_{34}X34 \quad (4.07)$$

où les b_i représentent les influences précédemment calculées. On note b_0 la valeur au centre du domaine. Les calculs que nous allons vous présenter dans cette partie ont été réalisés avec le logiciel MODDE 9.0. Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à la validité du modèle (4.07) caractérisé par des tests statistiques basés sur l'analyse des résidus. On définit alors le coefficient de détermination R^2 comme étant la fraction des variations de la réponse expliquée par le modèle seul généralement défini comme suit :

$$R^2 = \frac{y'_{modélisé} \cdot y_{modélisé} - \bar{y}' \cdot \bar{y}}{y' \cdot y - \bar{y}' \cdot \bar{y}} = \frac{SCM_{REG}}{SCM} \quad (4.08)$$

On définit SCM_{REG} comme la somme des carrés des réponses calculées (issue de la régression) corrigée de la moyenne et SCM la somme des carrés des réponses mesurées corrigée de la moyenne. On peut également écrire R^2 tel que :

$$R^2 = \frac{SCM - SCE}{SCM} \quad (4.09)$$

Le terme SCM est défini comme étant la somme des carrés des résidus ε , c'est-à-dire $SCM = \varepsilon' \cdot \varepsilon$ avec $\varepsilon = y - y_{modélisé}$. On peut interpréter le coefficient R^2 comme le quotient de la variance expliquée par la régression sur la variance totale des réponses mesurées. Ce coefficient R^2 doit donc être le plus proche de 1 afin de considérer le modèle réellement prédictif. L'autre coefficient d'ajustement de modèle sur lequel nous nous sommes appuyés est le coefficient Q^2 . Il est similaire au coefficient R^2 . On l'appelle parfois R^2 prédictif :

$$Q^2 = \frac{SCM - PRESS}{SCM} \quad (4.10)$$

avec $PRESS$ correspond au « Predictive Residual Sum of Squares ».

$$PRESS = \sum_{i=1}^N \frac{(y(i\mathbf{x}) - y_{mod}(i\mathbf{x}))^2}{(1 - h_i)^2} \quad (4.11)$$

On définit h_i le $i^{ème}$ élément diagonal de la matrice de Hat $\mathbf{X} \cdot (\mathbf{X}' \cdot \mathbf{X})^{-1} \cdot \mathbf{X}'$ avec \mathbf{X} la matrice des expériences et $i\mathbf{x}$ le vecteur des coordonnées du $i^{ème}$ point d'expérience du plan. De la même manière que précédemment, on cherchera à avoir un Q^2 le plus proche de 1. Les coefficients R^2 et Q^2 sont ainsi deux mesures de la qualité d'ajustement du modèle. Le premier donne en général une sur-estimation et le second donne une sous-estimation. On considère le R^2 plutôt descriptif mesurant la relation entre le modèle et les réponses aux points initiaux. Le coefficient Q^2 est d'avantage prédictif car il mesure la capacité du modèle à prévoir une réponse aux points inconnus du domaine d'étude. La Figure 50 présente les valeurs de R^2 et Q^2 obtenues dans le cadre de ce plan d'expérience. Ces valeurs relativement bonnes pour un plan d'expérience permettent de valider le modèle. Nous pouvons donc passer à l'analyse des effets des différents facteurs et interactions.

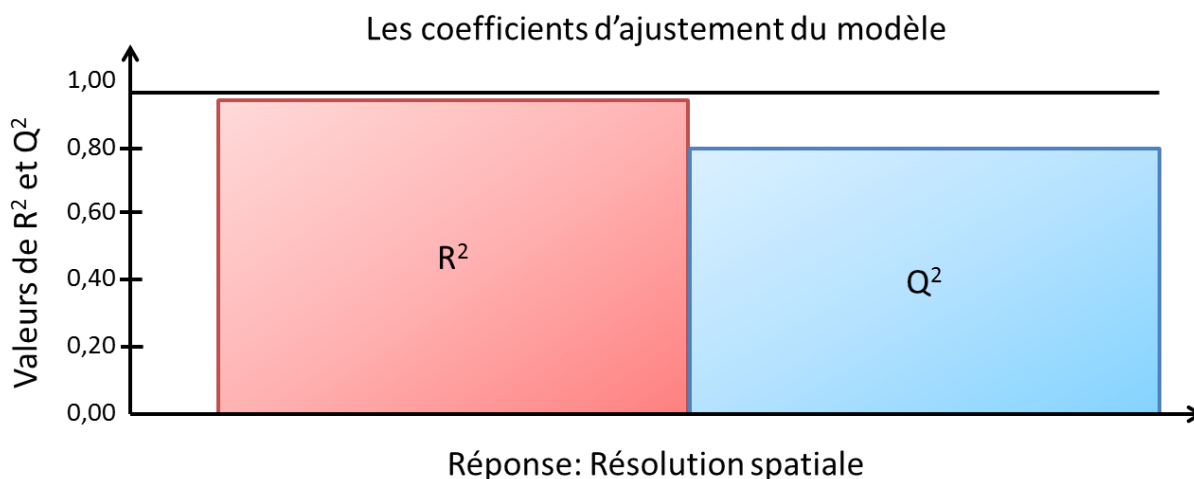


Figure 50 : Représentation des coefficients d'ajustements $R^2 = 0.991$ et $Q^2 = 0.795$.

L'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau 4. On y retrouve les effets (coefficients) des différents facteurs et interactions, ainsi que l'écart-type sur les valeurs. Une probabilité p inférieure ou égale à 0.05 indique ici un effet significativement différent de zéro et donc influent. Un intervalle de confiance à 95% est aussi proposé pour les coefficients.

Coefficients	Coeff. SC	Ecart-type du coeff.	Probabilité p	Int. conf(\pm)
b_0	0,4	0,00333334	1,28E-06	0,0106082
b_1	-0,0425	0,00353554	0,00123867	0,0112517
b_2	0,0125	0,00333333	0,0331162	0,0106082
b_3	-0,00249997	0,00353553	0,530482	0,0112517
b_4	-0,00624995	0,00353554	0,175262	0,0112517
b_{12}	0,00499999	0,00353554	0,252217	0,0112517
b_{13}	0,03	0,00333334	0,00289582	0,0106082
b_{14}	0,02875	0,00333333	0,00327767	0,0106082
b_{23}	-3,50E-08	0,00353554	1	0,0112517
b_{24}	0,00374999	0,00353554	0,366674	0,0112517
b_{34}	-0,02375	0,00333334	0,00569041	0,0106082

Tableau 4 : Résultats du plan MFC.

On peut maintenant comparer les différents effets des facteurs et interactions pour en déduire lesquels sont les plus influents sur la réponse. Pour les comparer plus facilement entre eux, il est d'usage d'utiliser un diagramme présenté en Figure 51.

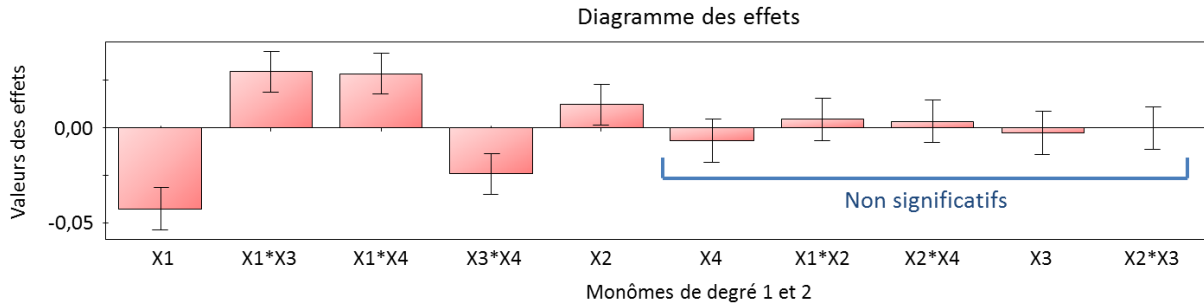


Figure 51 : Diagramme des effets du plan MFC.

L'axe horizontal du diagramme des effets précise les différents termes du modèle polynomial en distinguant les monômes de degré 1 (les effets) et ceux de degrés 2 (les interactions). Sur la base de la valeur de p , nous pouvons dire que les effets non-influents sont $X2X3$, $X3$, $X2X4$, $X1X2$ et $X4$. Le coefficient du facteur $X2$ est positif, c'est-à-dire que lorsque le facteur $X2$ passe du niveau -1 au niveau +1 la réponse Y augmente. Ainsi plus le sous-échantillonnage est important, plus la résolution spatiale augmente (se dégrade). On peut également remarquer que le facteur $X2$ ne possède pas d'interaction avec les autres facteurs du modèle. Il sera donc possible de le laisser constant lorsque nous affinerons les résultats avec un plan de surface de réponse. Parmi les facteurs influents restants, il est de coutume de ne pas prendre en compte l'interaction $X3X4$ car les facteurs $X3$ et $X4$ pris séparément ne sont pas influents. On considère ainsi qu'une interaction importante de ces facteurs n'est pas possible. Le facteur le plus important est $X1$. En effet, il possède une influence directe sur le modèle et intervient également dans deux interactions $X1X3$ et $X1X4$. La valeur de l'effet $X1$ étant négative, le passage du niveau -1 au niveau +1 pour ce dernier fait diminuer la réponse. Autrement dit, plus le nombre d'images augmente et plus la résolution spatiale Y diminue (s'améliore). L'interprétation des interactions $X1X3$ et $X1X4$ ne peut pas se faire directement avec le diagramme des effets. Pour cela, il faut étudier leurs surfaces de réponse (Figure 52). Le graphe d'interaction $X1X3$ montre différents comportements. Ainsi pour un bon rapport signal sur bruit, il faut favoriser un nombre d'images compris entre 40 et 60. Par contre, un mauvais rapport signal sur bruit nécessitera un grand nombre d'images afin de limiter la détermination de la résolution spatiale.

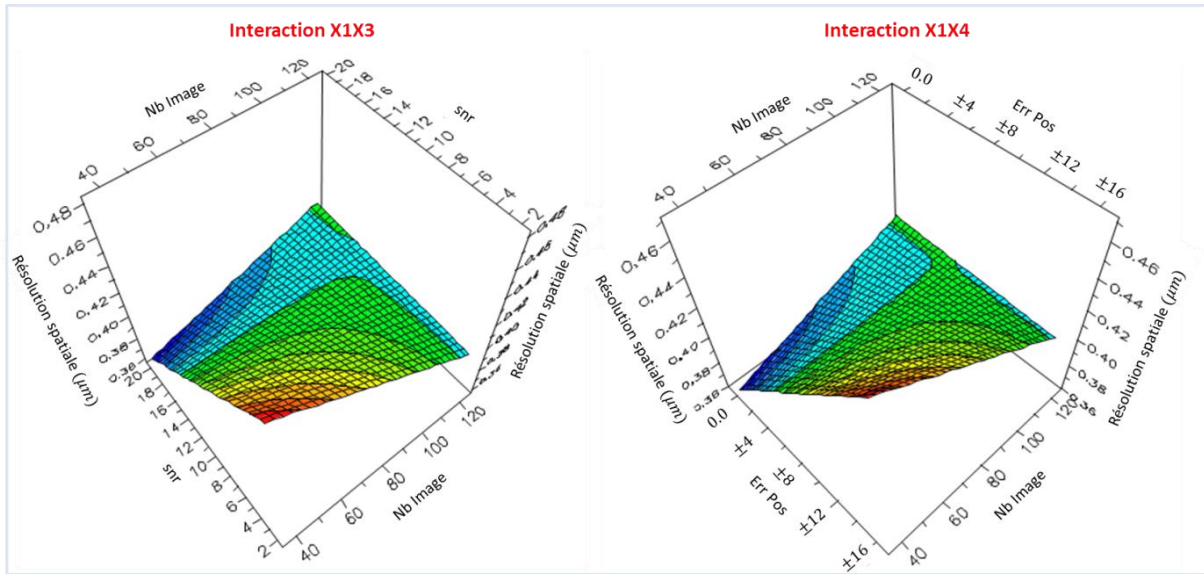


Figure 52 : Surfaces de réponses des interactions X1X3 et X1X4 du plan MFC.

Au vue de ces résultats, nous devons toujours proposer le meilleur rapport signal sur bruit. Nous avons des résultats assez semblables pour l'interaction X1X4 puisque les erreurs de déplacements devront être compensées par un grand nombre d'images BR. Néanmoins, il faudra de la même façon favoriser les erreurs de déplacements les plus faibles.

4.3.5. Recherche d'un optimum de la résolution spatiale

Cette recherche se fait ici par le biais d'un plan composite constitué de trois parties :

- Un plan factoriel à deux niveaux définit par 2^k expériences avec k le nombre de facteurs étudiés,
- Des points axiaux définis par un nombre noté $\alpha = \sqrt[4]{2^k}$ (matrice en étoile),
- Des expériences au centre du domaine.

Grâce à l'étude précédente du plan MFC, nous pouvons réduire le nombre de facteurs et nous focaliser uniquement sur le nombre d'images BR (X1), le bruit contenu dans les images BR (X3) et l'erreur de positionnement (X4). Le sous-échantillonnage X2 est quant à lui fixé à 128. Un nouveau domaine d'expérimentation est alors défini (Tableau 5). La réponse est toujours représentée par la résolution spatiale exprimée en micromètres.

On constate que pour ce nouveau plan composite, nous nous sommes focalisés sur une augmentation des erreurs de déplacement.

Facteurs	Niveaux				
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
X1	9	20	36	52	63
X3 (dB)	2	4	7	10	12
X4 (nm)	$[-8; 8]$	$[-16; 16]$	$[-24; 24]$	$[-32; 32]$	$[-40; 40]$

Tableau 5 : Valeur des niveaux de chacun des facteurs pour le plan composite.

Le nombre d'images a été diminué car nous avons vu dans le plan MFC qu'il était possible d'obtenir de bons résultats dans ces conditions. Nous avons considéré ici qu'il sera aussi difficile de proposer un maximum d'images lors des futures acquisitions. La construction de la matrice des signes du plan composite se fait suivant le Tableau 6.

EXPERIENCES	X1	X3	X4	X1 ²	X3 ²	X4 ²	X1X3	X1X4	X3X4	
1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	} Plan Factoriel 2 ³
2	+1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	+1	
3	-1	+1	-1	+1	+1	+1	-1	+1	-1	
4	+1	+1	-1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	
5	-1	-1	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	
6	+1	-1	+1	+1	+1	+1	-1	+1	-1	
7	-1	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	+1	
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	
9	$-\alpha$	0	0	$-\alpha^2$	0	0	0	0	0	} Points axiaux
10	$+\alpha$	0	0	$+\alpha^2$	0	0	0	0	0	
11	0	$-\alpha$	0	0	$-\alpha^2$	0	0	0	0	
12	0	$+\alpha$	0	0	$+\alpha^2$	0	0	0	0	
13	0	0	$-\alpha$	0	0	$-\alpha^2$	0	0	0	} Expériences au centre du domaine
14	0	0	$+\alpha$	0	0	$+\alpha^2$	0	0	0	
15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	

Tableau 6 : Matrices des signes pour chacune des expériences.

Le Tableau 7 présente les résolutions spatiales mesurées pour l'ensemble des 17 expériences. La Figure 53 présente les coefficients d'ajustement du modèle calculé pour ces 17 expériences. Les valeurs de R^2 et Q^2 permettent de valider ce modèle et de caractériser ses coefficients (Tableau 8).

EXPERIENCES	X1	X3 (dB)	X4 (nm)	REPONSES (résolution en μm)
1	20	4	[-16;16]	Y1=0,57
2	52	4	[-16;16]	Y2=0,53
3	20	10	[-16;16]	Y3=0,57
4	52	10	[-16;16]	Y4=0,57
5	20	4	[-32;32]	Y5=0,51
6	52	4	[-32;32]	Y6=0,59
7	20	10	[-32;32]	Y7=0,59
8	52	10	[-32;32]	Y8=0,59
9	9	7	[-24;24]	Y9=0,47
10	63	7	[-24;24]	Y10=0,53
11	36	2	[-24;24]	Y11=0,48
12	36	12	[-24;24]	Y12=0,55
13	36	7	[-8;8]	Y13=0,48
14	36	7	[-40;40]	Y14=0,41
15	36	7	[-24;24]	Y15=0,55
16	36	7	[-24;24]	Y16=0,48
17	36	7	[-24;24]	Y17=0,55

Tableau 7 : Matrice d'expériences et réponses associées.

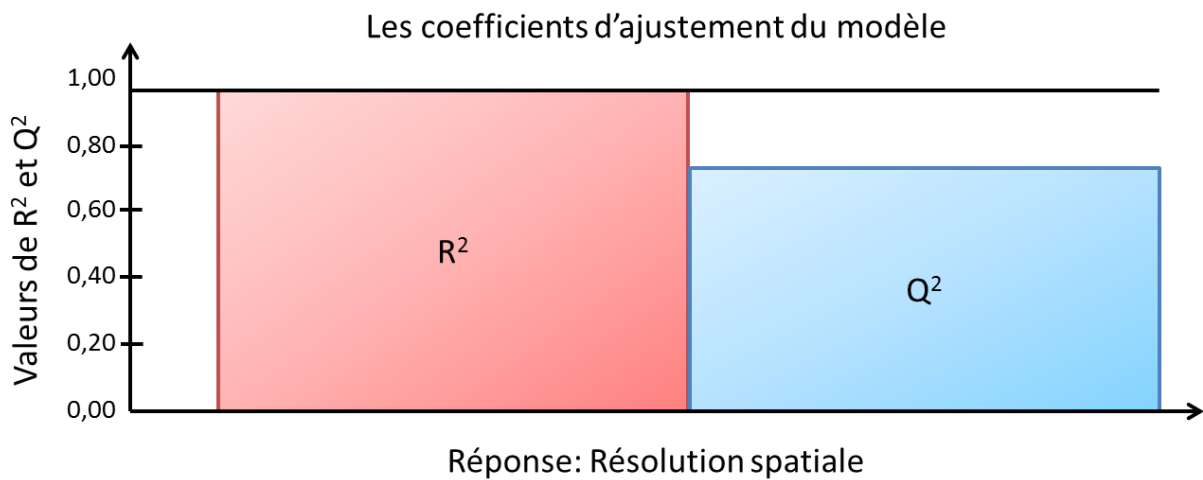


Figure 53 : Représentation des coefficients d'ajustements $R^2 = 0.99$ et $Q^2 = 0.726$.

Coefficients	Coeff. SC	Ecart-type du coeff.	Probabilité p	Int. conf(\pm)
b_0	0,55	0,0076004	5,82E-06	0,024188
b_1	0,0202506	0,00334191	0,00901819	0,0106355
b_3	-0,0019584	0,00472645	0,706463	0,0150418
b_4	-0,0156248	0,00334191	0,0184817	0,0106355
b_{11}	-0,0176733	0,00379927	0,018737	0,012091
b_{33}	0,0011643	0,00543579	0,84413	0,0172992
b_{44}	-0,037114	0,00379927	0,00227935	0,012091
b_{13}	0,0636229	0,00811535	0,00432196	0,0258268
b_{14}	0,0836229	0,00811535	0,00194933	0,0258268
b_{34}	-0,063623	0,00811535	0,00432195	0,0258268

Tableau 8 : Résultats du logiciel MODDE pour le plan composite.

Le diagramme des effets cible de nouveau les termes significatifs dans ce modèle (Figure 54).

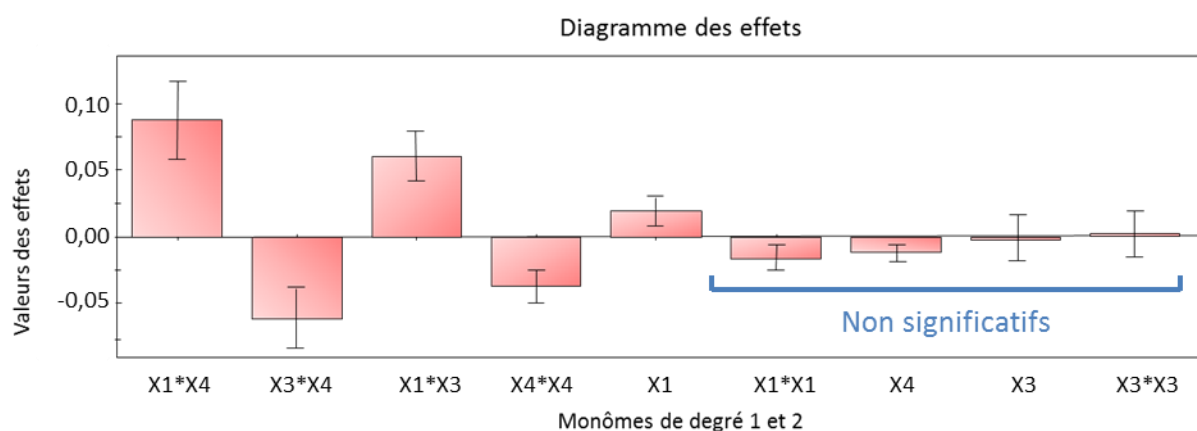
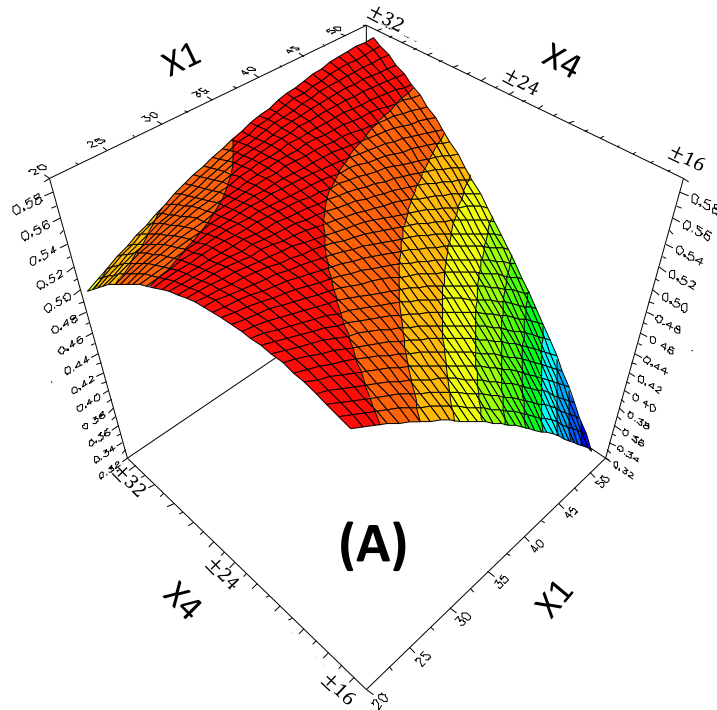


Figure 54 : Diagramme des effets du plan composite.

Sur la base de la valeur p , les termes X1X1, X4, X3 et X3X3 ne sont pas significatifs. De même, le terme X3X4 n'est pas à considérer car X3 et X4 seuls ne sont pas significatifs. A noter que X4X4 comme tous termes quadratiques du plan ne possède pas d'interprétation « physique » et n'est donc pas à considérer comme influent. Nous devons ainsi nous focaliser sur les termes X1X4, X1X3 et X1 qui sont les seuls réellement significatifs. Nous notons l'importance de X1 qui apparaît dans ces trois termes. Ce nouveau diagramme des effets pourrait paraître contradictoire par rapport au précédent ce qui n'est pas le cas car le domaine d'étude a changé. Si nous nous intéressons maintenant aux plus influents, nous

obtenons les surfaces de réponses de la Figure 55. Le fait de tracer ces surfaces de réponses permet de dégager une tendance sur la résolution spatiale du domaine d'expérimentation.

Interaction X1X4 avec X3 fixé



Interaction X1X3 avec X4 fixé

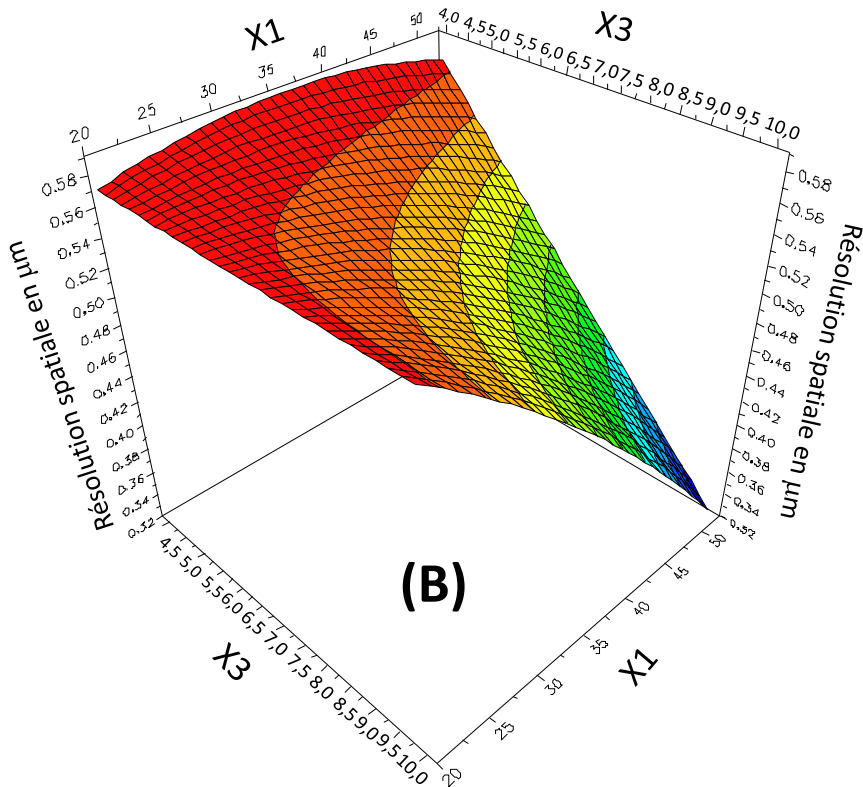


Figure 55 : (A) Représentation de X1 et X4 en ayant fixé au niveau (-1) le facteur X3 (B) Représentation de X1 et X3 en ayant fixé au niveau (-1) le facteur X4.

Si on regarde l'interaction X1X4, on constate que la résolution spatiale est meilleure pour un nombre d'image BR de 63 avec de faibles erreurs de déplacement à $[-16; 16]$ nanomètres lorsque le rapport signal sur bruit est fixé à 4 dB. Si on étudie l'interaction X1X3, le meilleur résultat est obtenu lorsque le rapport signal sur bruit est grand. On note ainsi qu'un mauvais rapport signal sur bruit ne pourra jamais être compensé par un nombre d'images inférieur à 60 pour cet exemple.

4.4 Conclusion

Cette première approche de l'étude et de l'optimisation du problème de super-résolution par simulation numérique était un premier pas avant l'expérimentation sur des échantillons réels. Elle a permis d'étudier des méthodes d'évaluation de la résolution spatiale utilisant différents critères (critère de Rayleigh ou de marche optique). Par le biais de plans d'expérience, il a été possible de déterminer les facteurs les plus importants pour résoudre le problème inverse de super-résolution. Les études des plan MFC et composite ont permis de montrer l'importance du nombre d'images mais aussi du rapport signal sur bruit et des erreurs de déplacement. Dans le sens où c'est avant tout l'expérience qui dictera le nombre raisonnable d'images à acquérir, nous devons surtout porter notre intérêt sur la minimisation des erreurs de déplacements ainsi que la maximisation du rapport signal sur bruit.

CHAPITRE V

ETUDE ET OPTIMISATION DU

CONCEPT DE SUPER-RESOLUTION EN

SPECTROMETRIE MOYEN

INFRAROUGE

5.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les différents résultats expérimentaux et la démarche expérimentale mise en œuvre pour augmenter la résolution spatiale en spectrométrie infrarouge. Au cours de la thèse, il m'a été possible de manipuler sur différentes instrumentations spectroscopiques ayant chacune des limitations spatiales. Nous exploitons ainsi en premier lieu des données issues d'un micro-spectromètre infrarouge à transformée de Fourier possédant un détecteur multicanal de type FPA. Dans un second temps, nous étudierons le cas du spectromètre infrarouge à détection monocanal exploitant une source synchrotron.

Les expériences ont été réalisées d'une part chez Hoffman La Roche à Bâle en Suisse et d'autre part au synchrotron SOLEIL à Saint-Aubin (PARIS). Voici la démarche scientifique qui a été adoptée. Comme nous le verrons plus loin, cette étude a tout d'abord nécessité l'utilisation d'une mire, sorte d'échantillon idéal avant de considérer des échantillons plus complexes d'origine industrielle ou naturelle. Cette mire doit effectivement nous permettre de caractériser la résolution spatiale intrinsèque du système étudié puis d'évaluer quantitativement l'apport du concept de super-résolution. Le chapitre sera aussi l'occasion de montrer l'intérêt voire la nécessité, de coupler les méthodes de résolution multivariée de courbe à la super-résolution pour la caractérisation d'échantillons complexes.

Nous avons vu dans les parties introductives que les algorithmes de super-résolution de type *maximum à posteriori* (MAP) exploités dans cette thèse, nécessitent le choix des coefficients de régularisation. Ces coefficients étant dépendants de l'instrumentation utilisée, ils ne peuvent pas être fixés et généralisés à tous les cas de figure. L'analyse de la mire participe donc aussi à l'optimisation de ces coefficients. Il sera ensuite possible d'appliquer les algorithmes SR de types MAP à n'importe quels échantillons réels à conditions expérimentales équivalentes.

5.2 La mire USAF 1951 pour la spectrométrie infrarouge

Pour évaluer la résolution spatiale intrinsèque de chacun des instruments des mesures spectroscopiques ont été réalisées sur la mire de résolution USAF 1951. Elle fut créée par l'US Air Force suivant la norme ML-STD-150A pour la caractérisation des résolutions spatiales de leurs systèmes imageurs générant à l'époque des clichés photographiques. Cet échantillon idéal est un support de verre sodocalcique (silice, calcium) recouvert de motifs métalliques de chrome bien définis (la mire USAF 1951 est représentée par la Figure 56). Cela en fait un échantillon idéal pour des expériences dans le domaine Infrarouge en raison de la grande réflectivité du métal et de la forte absorbance du verre. Il est à noter que cette grande réflectivité est relativement constante sur tout le domaine spectral, ce qui permettra d'évaluer les résolutions sur tout le domaine spectral. Cette mire est composée de 10 groupes numérotés de 0 à 9 répartis sur 5 masques de motifs. Les groupes composés des motifs les plus grands forment le premier masque situé sur les côtés extérieurs de la mire. Des masques progressivement plus petits vont être répétés vers le centre suivant le même schéma. Chaque groupe se compose de 6 éléments (sauf le groupe 9). Ces éléments sont représentés par trois barres horizontales et trois barres verticales régulièrement espacées. L'espacement et la taille des barres est dépendant de la fréquence spatiale. Elle est déterminée par une formule s'exprimant en ligne par millimètre, noté LP et dont l'expression s'écrit :

$$LP = 2^{(g + \frac{e-1}{6})} \quad (5.0)$$

On note g le numéro du groupe et e le numéro de l'élément. Pour un élément considéré ($LP_{fixé}$), une barre a donc une hauteur de $2.5/LP$. L'espacement entre deux barres consécutives est ainsi de $0.5/LP$.

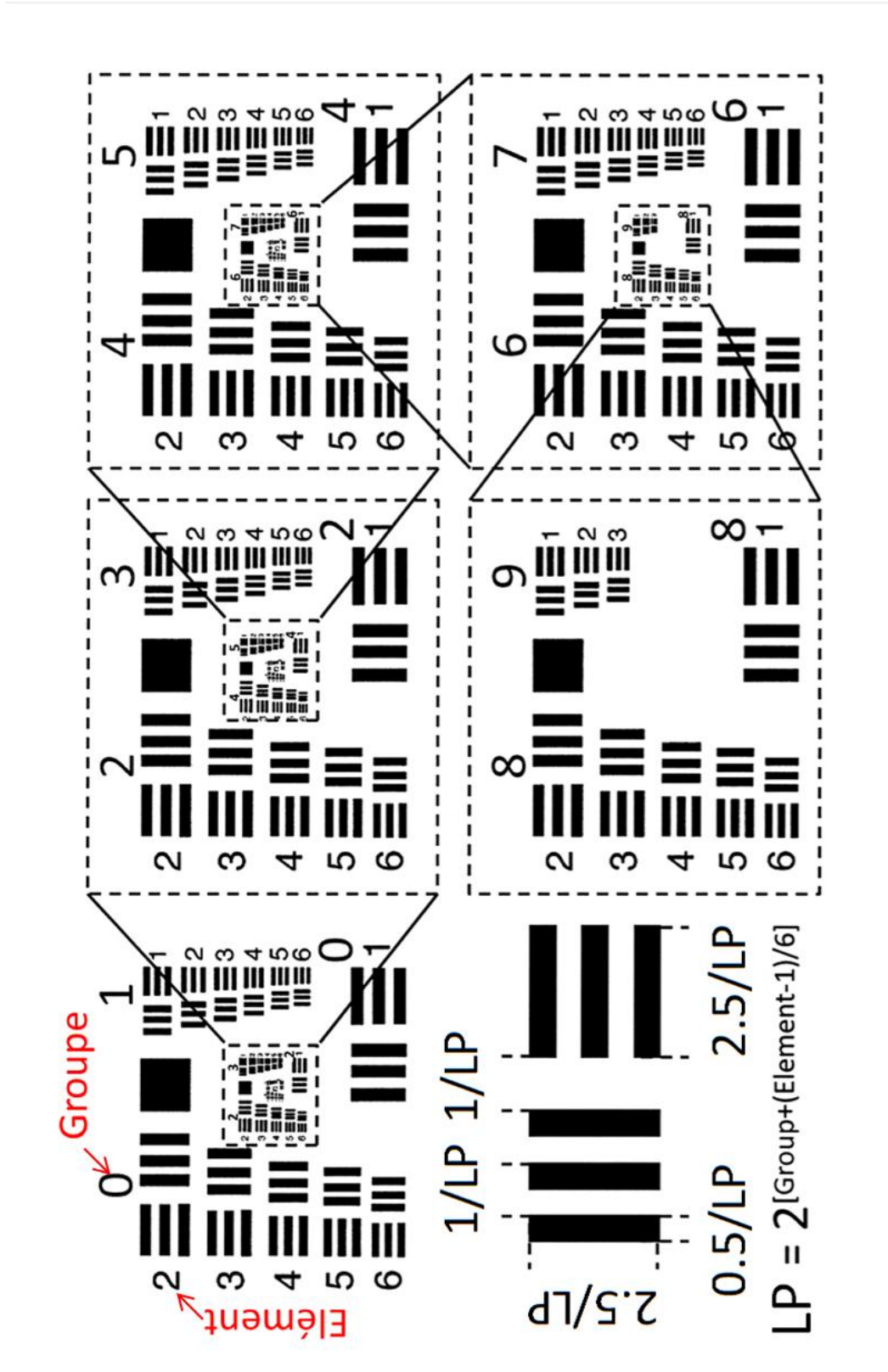


Figure 56 : Représentation de la mire USAF 1951

De cette manière, il est possible d’observer des barres dont les largeurs varient de 500 μm à 0.78 μm . Pour faciliter la lecture de la mire et l’interprétation des résultats, nous avons converti les fréquences spatiales en largeur de barre exprimée en μm (Tableau 9).

Elément	Numéro de groupe									
	0		1		2		3		4	
	LP/mm	LW(μm)	LP/mm	LW(μm)	LP/mm	LW(μm)	LP/mm	LW(μm)	LP/mm	LW(μm)
1	1,00	500,00	2,00	250,00	4,00	125,00	8,00	62,50	16,00	31,25
2	1,12	445,45	2,24	222,72	4,49	111,36	8,98	55,68	17,96	27,84
3	1,26	396,85	2,52	198,43	5,04	99,21	10,08	49,61	20,16	24,80
4	1,41	353,55	2,83	176,78	5,66	88,39	11,31	44,19	22,63	22,10
5	1,59	314,98	3,17	157,49	6,35	78,75	12,70	39,37	25,40	19,69
6	1,76	280,62	3,56	140,31	7,13	70,15	14,25	35,08	28,51	17,54

Elément	Numéro de groupe									
	5		6		7		8		9	
	LP/mm	LW(μm)	LP/mm	LW(μm)	LP/mm	LW(μm)	LP/mm	LW(μm)	LP/mm	LW(μm)
1	32,00	15,63	64,00	7,81	128,00	3,91	256,00	1,95	512,00	0,98
2	35,92	13,92	71,84	6,96	143,68	3,48	287,35	1,74	574,70	0,87
3	40,32	12,40	80,63	6,20	161,27	3,10	322,54	1,55	645,08	0,78
4	45,25	11,05	90,51	5,52	181,02	2,76	362,04	1,38	-	-
5	50,80	9,84	101,59	4,92	203,19	2,46	406,37	1,23	-	-
6	57,02	8,77	114,04	4,38	228,07	2,19	456,14	1,10	-	-

Tableau 9 : Evolution de la fréquence spatiale et de la largeur d’une barre (LW) pour un élément donné.

De par la structure de cette mire qui présente des barres régulièrement espacées et de tailles différentes, il sera possible de déterminer la résolution spatiale par le critère de Rayleigh ou par la méthode de marche optique.

5.3 La super-résolution sur un micro-spectromètre moyen infrarouge équipé d’un détecteur bidimensionnelle type FPA

Le système exploité dans cette partie est un spectromètre FT-IR Bruker Equinox 55 couplé à un microscope Hyperion 3000. Cet instrument est équipé d’un détecteur multicanal Mercure-cadmium-tellurure plan focal (MCT- FPA). Le détecteur est composé d’une matrice de taille 64 \times 64 pixels. Il a été utilisé pour acquérir des spectres en mode réflexion sur le domaine 3900 – 900 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} . Les images issues de l’intégration des spectres de réflectance à un nombre d’onde ont donc une taille de 64 \times 64 pixels. Toutes les mesures ont été réalisées avec un objectif Cassegrain x15 (NA=0.45). La surface d’échantillon observée par le détecteur correspond à une surface de 270 \times 270 μm .

Un pixel de l'image générée correspond donc approximativement à une taille de $4.22 \mu\text{m} \times 4.22 \mu\text{m}$ au niveau de l'échantillon. L'échantillon peut aussi être déplacé avec une platine XY motorisée ayant une répétabilité en position de $0.1 \mu\text{m}$ (Figure 57).



Figure 57 : un spectromètre FT-IR Bruker Equinox 55 couplé à un microscope Hyperion 3000.

5.3.1 Caractérisation de la résolution spatiale intrinsèque du système

Les premières mesures ont été effectuées à l'aide de la mire USAF 1951. Le caractère « idéal » de cet échantillon par le biais de ces matériaux a permis de réduire l'acquisition à 5 scans pour obtenir des spectres de réflexion de qualité. Autrement dit, un temps d'acquisition de quelques secondes a permis d'obtenir des conditions optimales de rapport signal sur bruit. Pour cette première caractérisation de résolution, il nous est apparu intéressant de comparer les deux outils d'évaluation de la résolution spatiale que sont le critère de Rayleigh et la méthode de marche optique. La Figure 58 illustre l'application de ces deux méthodes pour l'évaluation de la résolution suivant la direction x de l'image infrarouge de la mire à 3600 cm^{-1} . Sur cette image, les zones rouges indiquent de hautes réflectances correspondant aux motifs de chrome et les zones bleues au verre, où la réflectivité est quasi-nulle. Nous noterons que plusieurs mesures FPA ont été nécessaires pour analyser cette région de la mire définie ici pour les groupes 4 et 5. En effet, le détecteur ne voit qu'une surface de $270 \times 270 \mu\text{m}$ et représentée par exemple sur la figure par le rectangle en pointillé blanc. Les flèches blanches sur l'image spectroscopique indiquent les zones où le critère de marche optique a été utilisé. Les flèches noires sur les motifs du groupe 5 et du groupe 6 dans la direction x , indiquent les zones où a été appliqué le critère de Rayleigh. Sur cette même Figure 58, nous observons les profils du signal de réflectance obtenus pour la méthode de Rayleigh. La ligne pointillée verte sur les profils représente la

limite $8/\pi^2$ du rapport S_{max}/S soit 81% de l'intensité totale (cf. Figure 39 Page 80 Chapitre III). On peut observer sans ambiguïté que les motifs de l'élément 1 du groupe 5 à l'élément 3 du groupe 6 sont résolus, car leurs minima S sont toujours en dessous de cette limite.

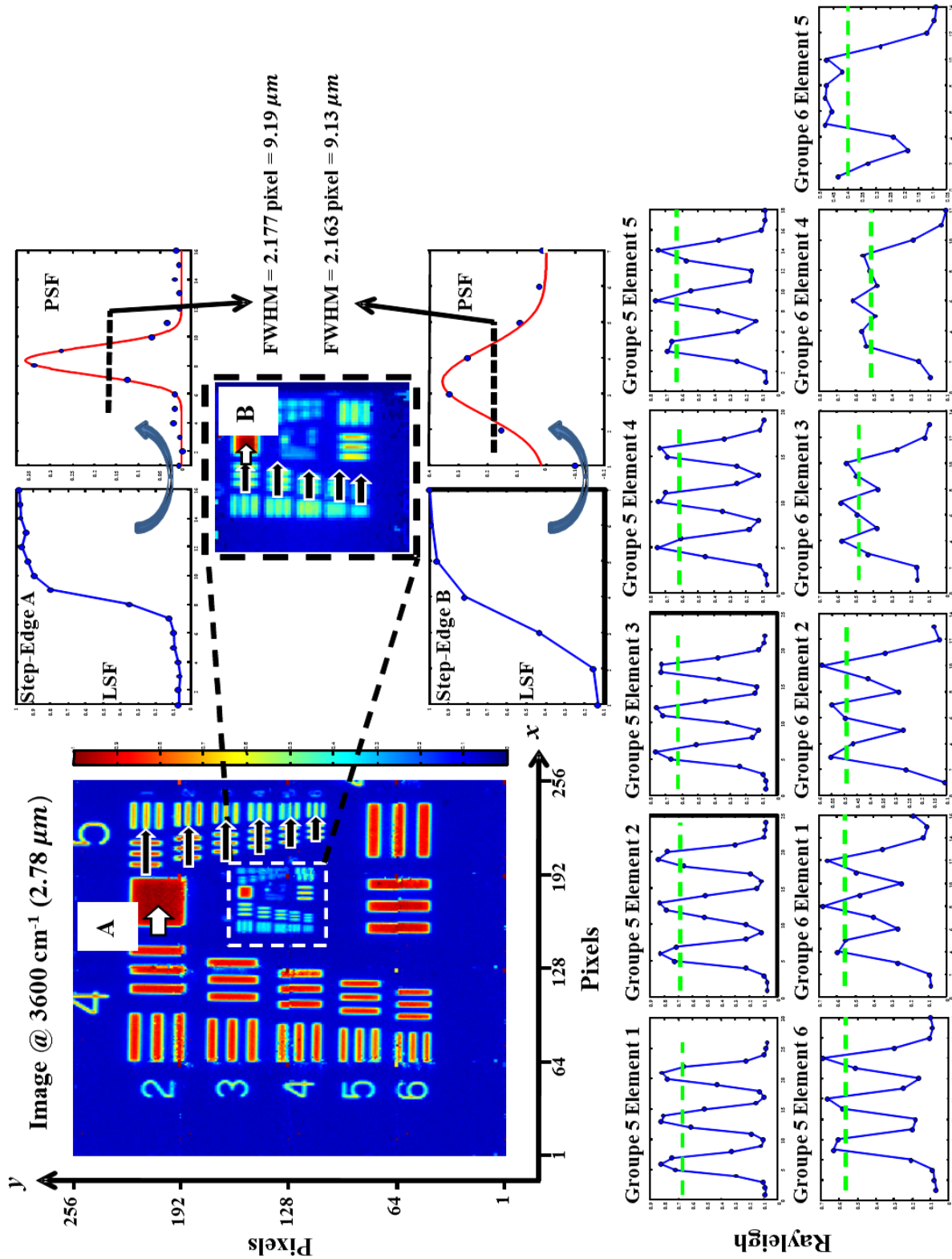


Figure 58 : Comparaison des critères de résolution spatiale dans la direction x de l'image infrarouge de la mire à 3600 cm^{-1} .

L'élément 5 du groupe 6 est clairement non résolu alors que l'élément 4 groupe 6 est dans une situation un peu limite. Par conséquent, nous pouvons déduire que la résolution spatiale effective se trouve entre les éléments 5 et 3 du groupe 6. En se référant au Tableau 9, le pouvoir de résolution est donc compris entre $12.40 \mu\text{m}$ ($2 \times LW_{\text{groupe6 élément3}}$) et $9.84 \mu\text{m}$ ($2 \times LW_{\text{groupe6 élément5}}$). Nous remarquons ici que le critère de Rayleigh est une méthode difficile à utiliser et peu précise. Elle nécessite tout d'abord l'observation de nombreux motifs entraînant de multiples acquisitions spectrales (le détecteur ayant un champ limité). La précision de la méthode dépend aussi du nombre de motifs à disposition qui ne peut être infini. Nous ne pouvons ainsi proposer qu'un intervalle pour la résolution. Plus encore, l'observation de motifs de plus en plus petits réduit le nombre de points de mesure sur les profils de Rayleigh. Il devient donc difficile d'observer les minima et maxima, et a fortiori la véritable limite du rapport S_{max}/S . Ce rapport est en plus influencé par le contraste qui diminue lorsqu'on observe des motifs de plus en plus petits. Ce contraste est défini par C tel que :

$$C = \frac{S_{\text{max}} - S_{\text{min}}}{S_{\text{max}} + S_{\text{min}}} \quad (5.00)$$

avec S_{max} et S_{min} les signaux minimum et maximum d'un profil. Intéressons-nous maintenant à la méthode de la marche optique. Dans l'exemple présenté en Figure 58, la dérivée du profil de la LSF de la zone A obtenue par le biais d'une seule mesure FPA permet d'obtenir une résolution spatiale de $9.19 \mu\text{m}$. Lorsque la même procédure est appliquée à la zone B pour laquelle les motifs sont plus petits une résolution spatiale équivalente de $9.13 \mu\text{m}$ est obtenue. Nous avons donc des résultats cohérents entre les deux zones malgré le fait qu'il y ait moins de points de mesure dans la zone B. Néanmoins, nous essayons toujours dans la mesure du possible d'observer le maximum de pixels sur la PSF pour atteindre les meilleures précisions sur les résolutions spatiales. La méthode de la marche optique balaye tous les désavantages de la méthode de Rayleigh et propose surtout une évaluation qualitative et précise de la résolution spatiale. Au vu de ces résultats, il a été décidé d'exploiter la méthode de la marche optique pour l'ensemble de cette thèse.

Au-delà de la sélection d'une méthode de mesure de résolution spatiale adaptée, cet exemple permet aussi de montrer l'intérêt d'une caractérisation expérimentale sur le

système optique étudié. En effet, si nous prenons la formule de base de la limite de diffraction telle que :

$$d_{min} = 1.22 \frac{\lambda}{2NA} = 0.61 \frac{\lambda}{NA} \quad (5.01)$$

et l'appliquons à notre cas précis de cette image à 3600 cm^{-1} ($2.78 \mu\text{m}$), nous obtenons :

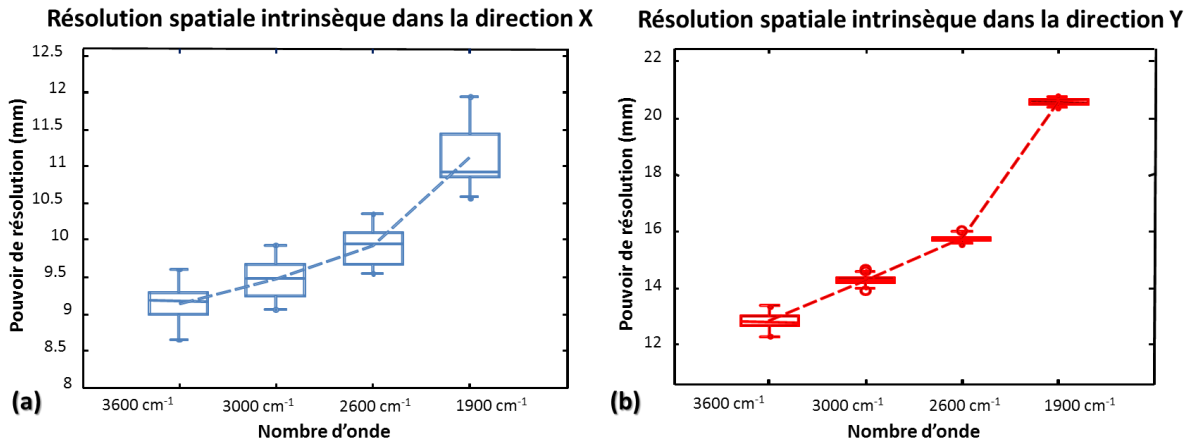
$$d_{min} = 0.61 \times \frac{2.78}{0.45} \sim 3.78 \mu\text{m}$$

Cette limite de résolution spatiale théorique est bien différente de notre valeur expérimentale. C'est un phénomène bien connu pour les systèmes à détecteurs multicanaux type FPA pour lesquels la résolution spatiale n'est plus exclusivement limitée par la limite de diffraction (*diffraction limited systems*) mais surtout par la taille des pixels du détecteur qui joue le rôle d'ouverture (*pixel size limited systems*). Il est donc important de pouvoir mesurer expérimentalement la résolution spatiale tant les facteurs instrumentaux influençant la résolution spatiale sont nombreux.

Sur la base de la même acquisition et grâce à la réflectivité importante et quasi constante du chrome, il a été possible d'évaluer la résolution spatiale intrinsèque du système dans les directions x et y pour différentes longueurs d'onde avec ce critère de marche optique. Les Figure 59 (a) et (b) montrent son évolution. De par la largeur des motifs, il a été possible de réaliser des calculs avec 17 profils différents de LSF afin d'évaluer la dispersion des mesures de la résolution spatiale. Nous utilisons ici une représentation classique sous la forme de « boîtes à moustache » pour la représenter. Le fond et le haut de la boîte correspondent respectivement au 25^{ème} et 75^{ème} centile. La barre dans la boîte correspond à la valeur médiane. Les valeurs aux extrémités correspondent à 1.5 fois l'écart interquartile. Les valeurs aberrantes sont quant à elles représentées par des cercles.

On constate tout d'abord que les résolutions spatiales en x et en y sont différentes lorsque l'on compare les Figure 59 (a) et (b). Ceci s'explique par la configuration instrumentale. En effet, ce spectromètre utilise dans son chemin optique un demi-miroir et non une séparatrice pour diriger la lumière infrarouge vers l'objectif puis la récupération après réflexion. Avec ce demi-miroir, il est donc possible d'utiliser entièrement toute l'ouverture numérique de l'objectif dans la direction parallèle au demi-miroir (direction x)

alors que dans la direction perpendiculaire (direction y), seule la moitié de l'ouverture numérique est disponible.



Nombre d'onde		3600 cm ⁻¹	3000 cm ⁻¹	2600 cm ⁻¹	1900 cm ⁻¹
Résolution spatiale intrinsèque (μm)	Suivant X	9,13	9,49	9,92	11,11
	Suivant Y	12,83	14,27	15,74	20,56

Figure 59 : Résolution spatiale intrinsèque du système dans les directions x (a) et y (b) avec le critère de marche optique.

Nous observons ainsi une différence significative de la résolution spatiale dans les deux directions. Pour obtenir la même résolution spatiale dans les deux directions, il faudrait utiliser une séparatrice. Cependant, seul 25% de la lumière reviendrait au détecteur au lieu de 50% avec le demi-miroir. On favorise ainsi le plus souvent le flux en analyse spectroscopique au détriment d'une égalité de résolution. Si nous nous intéressons plus précisément à la Figure 59 (a) (b), nous observons bien le fait que la résolution spatiale augmente lorsque la longueur d'onde diminue. On note toujours que la résolution spatiale mesurée est bien plus importante que les valeurs théoriques, et cela quelle que soit la longueur d'onde. C'est bien la configuration du détecteur et plus précisément la taille du pixel, qui limite la résolution spatiale bien plus que la diffraction.

5.3.2 Evaluation de l'amélioration de la résolution spatiale issue du concept de super-résolution

Après avoir caractérisé les qualités de résolution intrinsèque au système, l'objectif de cette partie est de caractériser le potentiel de la super-résolution pour l'augmentation de la résolution de ce système. Des images de basse résolution ont ainsi été obtenues en déplaçant l'échantillon de manière dite subpixelique entre chaque acquisition. Un

déplacement subpixellique correspond en fait à une distance inférieure à la taille d'un pixel dans le plan de l'échantillon. En considérant notre système optique avec des pixels de $4.22 \mu\text{m}$ et notre table motorisée proposant au mieux des pas de $1 \mu\text{m}$, il a été possible d'effectuer 16 acquisitions différentes (4×4 positions possibles dans les directions x et y) afin d'assurer un échantillonnage régulier. Le concept de super-résolution appliqué à ce système est présenté sur la Figure 60. Le temps global d'acquisition pour un cube de données spectrales est de moins d'une minute. Ainsi l'intégration de la réflectance à 3600 cm^{-1} pour les 16 acquisitions FPA permet de générer 16 images basse résolution décalées de la zone observée sur la mire. L'application de l'algorithme de super-résolution de type MAP permet ensuite d'obtenir une image de plus haute résolution à 3600 cm^{-1} .

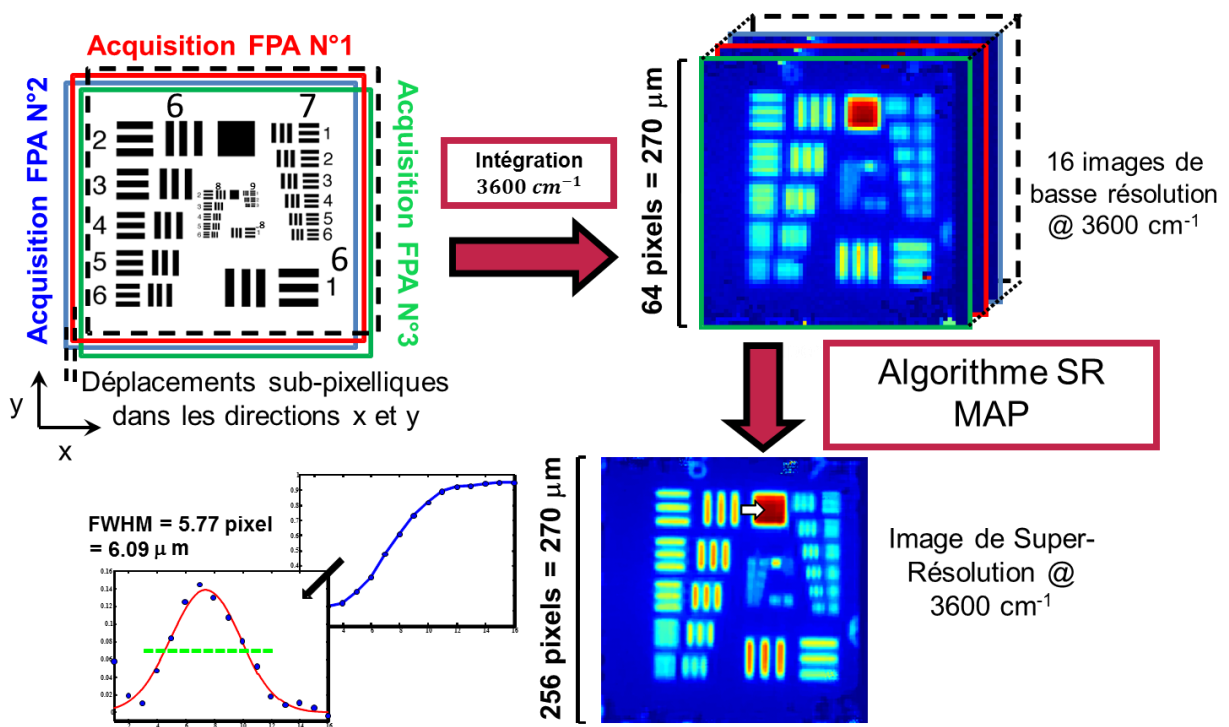


Figure 60 : Principe de la super-résolution appliquée sur 16 images à 3600 cm^{-1} .

Au premier abord, une inspection visuelle permet d'observer une amélioration incontestable de la résolution spatiale entre les images originales du FPA (images dite BR) et l'image de super-résolution. L'application de la méthode de marche optique donne une résolution spatiale de $6.09 \mu\text{m}$ à 3600 cm^{-1} . Ce premier résultat montre déjà le potentiel de la méthode car la résolution intrinsèque du système était de $9.13 \mu\text{m}$ au même nombre d'onde. On peut également remarquer que la densité de pixels a augmenté d'un facteur 4.

Nous démontrons ici que la super-résolution n'est pas une méthode d'interpolation car le nombre de points de la fonction LSF augmente tout en diminuant la largeur à mi-hauteur sur la fonction PSF. Le choix de l'algorithme MAP de type norme L_1 avec un terme de régularisation BTV (*Bilateral Total Variation*) n'est pas anodin. La littérature le déclare effectivement comme l'un des meilleurs algorithmes de super-résolution (cf. chapitre II). Il nous est apparu intéressant de vérifier ce rang dans le cadre de notre application spectroscopique. La Figure 61 présente les résultats des images générées à partir de l'algorithme MAP ou ML, sur la base des mêmes images de basse résolution à 3600 cm^{-1} utilisées précédemment. Nous avons bien entendu appliqué la méthode de la marche optique pour obtenir les mesures de résolution spatiales sur ces nouvelles images.

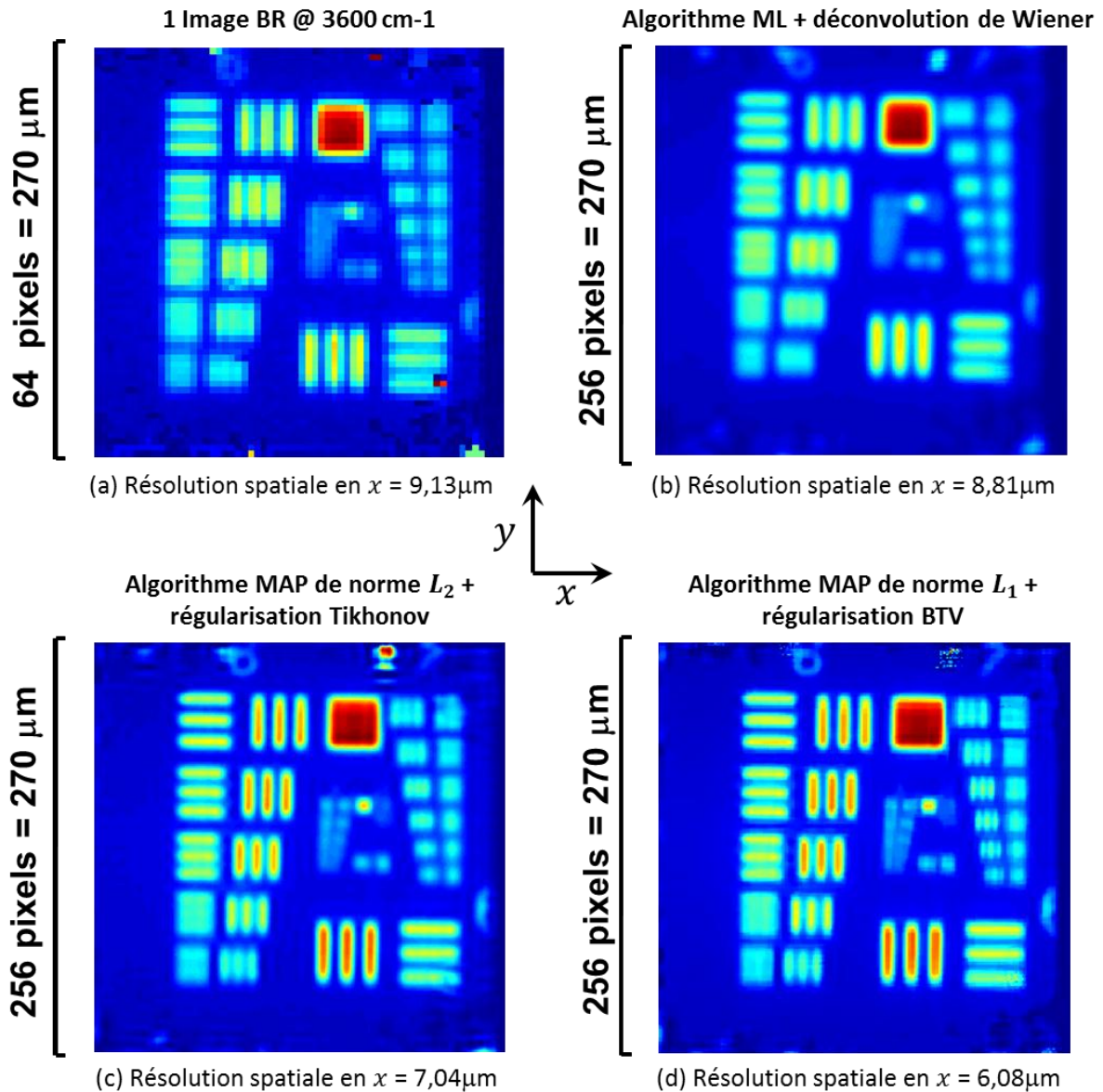
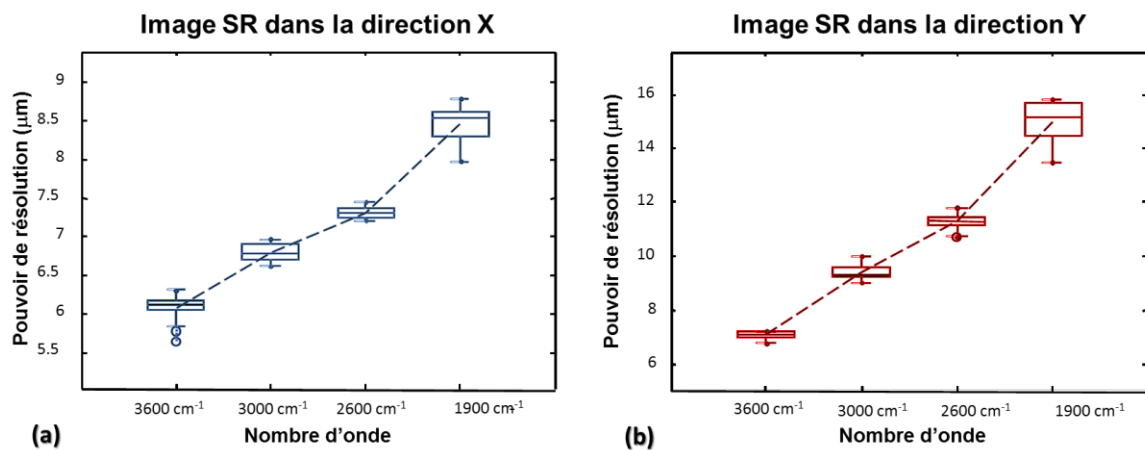


Figure 61 : Comparaison de la résolution spatiale en X à 3600 cm^{-1} entre une image BR et des images de super-résolution obtenues avec différents algorithmes.

On constate visuellement que les trois images SR, Figure 61 (b) (c) et (d), possèdent une meilleure résolution spatiale en x que l'image BR, Figure 61 (a). Il est aussi assez aisé de voir la supériorité de l'algorithme MAP par rapport à ML. L'utilisation de la méthode de la marche permet de valider quantitativement cette observation. Nous pourrions d'ailleurs observer que l'algorithme ML augmente bien la densité de pixels d'un facteur 4, mais que la résolution spatiale n'est que très peu améliorée ($8.81 \mu m$ pour une résolution initiale de $9.13 \mu m$). Si on compare les algorithmes MAP entre eux, on constate que l'algorithme de « norme $L_1 + BTV$ » obtient effectivement les meilleurs résultats. Il est aussi le seul à pouvoir présenter des détails concernant les éléments du groupe 7 dans la direction x . Pour information, les plus petites barres de ce groupe ont une largeur de $2,19 \mu m$. Nous avons donc appliqué l'algorithme MAP de norme $L_1 + BTV$ sur d'autres longueurs d'onde dans le but d'évaluer la résolution spatiale des images SR et de les comparer aux résolutions intrinsèques du système. Comme précédemment, la Figure 62 présente l'évaluation de la résolution spatiale en fonction de la longueur d'onde lorsque l'algorithme MAP est utilisé.



Nombre d'onde		3600 cm ⁻¹	3000 cm ⁻¹	2600 cm ⁻¹	1900 cm ⁻¹
Résolution spatiale avec Super-Résolution (MAP Norme L_1+BTV) [μm]	Suivant X	6,08	6,80	7,31	8,46
	Suivant Y	7,08	9,42	11,31	15,00

Figure 62 : Mesure de la résolution spatiale dans la direction X (a) et Y (b) après l'application de l'algorithme de super-résolution avec le critère de marche optique

En comparant ces résultats avec ceux de la Figure 59, on constate une amélioration significative de la résolution spatiale en X et en Y d'environ 30% sur tous les nombres d'onde. On peut également constater que les dispersions des mesures sur l'évaluation de la résolution spatiale sont diminuées. L'algorithme de super-résolution a effectivement une

capacité de débruitage et augmente de ce fait le rapport signal sur bruit. La Figure 63 propose une représentation visuelle de ces différents résultats. De manière qualitative cette fois-ci, nous observons bien l'effet du nombre d'onde sur la résolution spatiale mais aussi la nette amélioration apportée par la super-résolution.

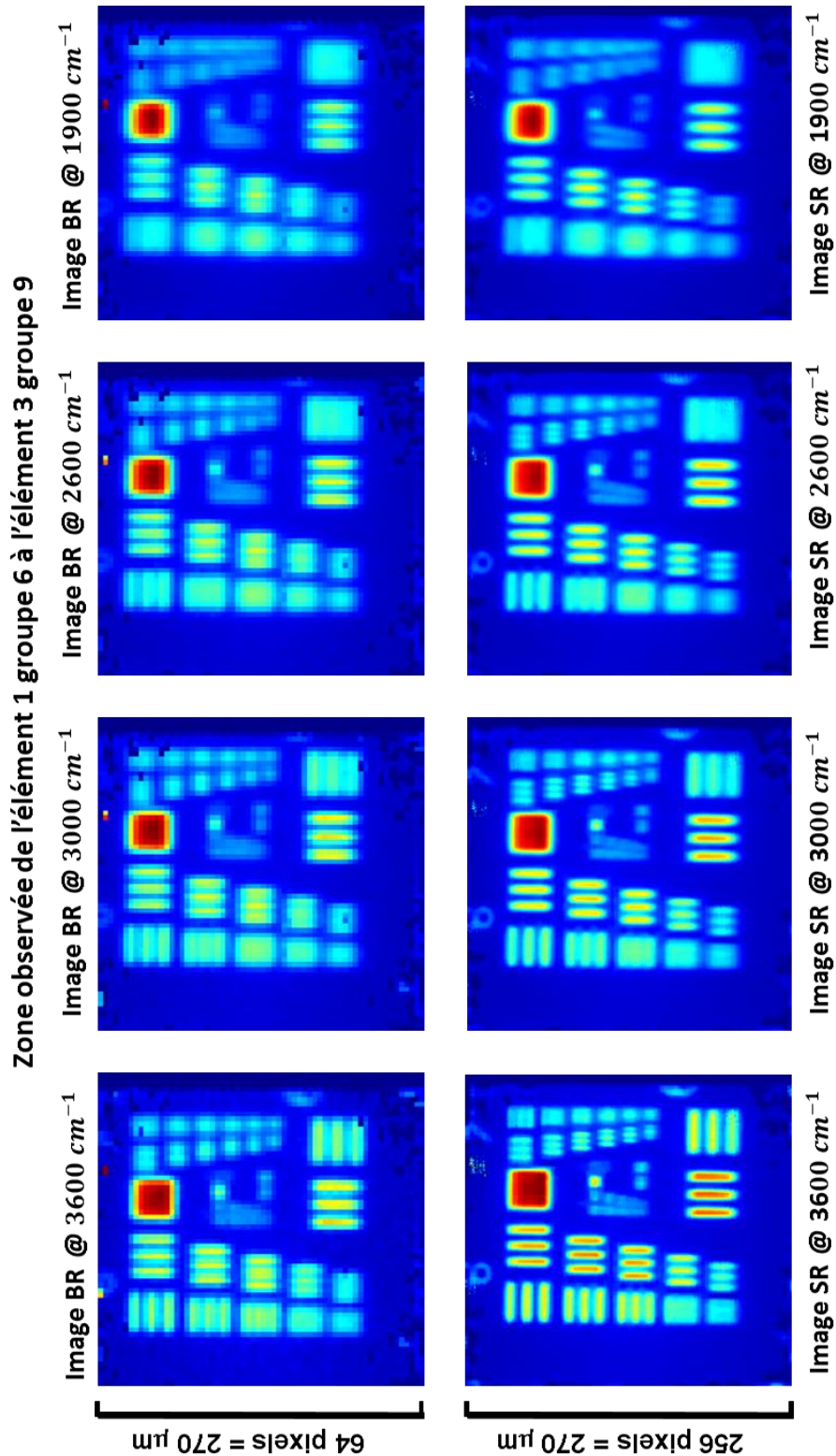


Figure 63 : Visualisation de l'amélioration de la résolution spatiale à différent nombre d'onde.

Cette première partie du travail a permis de démontrer le potentiel de la super-résolution pour l'amélioration des résolutions spatiales en imagerie moyen infrarouge avec un détecteur de type FPA. La suite logique est donc d'appliquer cette méthodologie à la caractérisation d'un échantillon réel.

5.3.3 La super-résolution pour la caractérisation d'un échantillon d'origine pharmaceutique

L'industrie pharmaceutique est très utilisatrice de l'imagerie infrarouge pour la caractérisation micronique de ses échantillons très souvent sous une forme solide issue de mélanges de poudres. L'échantillon que nous proposons d'étudier dans cette partie est un emballage plastique ayant contenu des comprimés. L'objectif est de caractériser la distribution des particules solides de cellulose excipient restant sur le polymère. La Figure 64 présente l'ensemble des spectres acquis par le FPA. On remarque des spectres aux profils négatifs qui correspondent à des pixels morts sur le détecteur. Ces éléments n'ont en fait plus de détectivité. Cette détérioration est effectivement observée sur les détecteurs FPA de première génération. Malgré la très large contribution du polymère, il a été possible de trouver une contribution spécifique de la cellulose à 2560 cm^{-1} . Les 16 images de basse résolution ont donc été générées par intégration du signal à cette valeur de nombre d'onde. Cette sélectivité spectrale n'a donc pas nécessité la mise en place d'une méthode de résolution d'espèces comme MCR-ALS.

Les conditions expérimentales sont similaires à celles utilisées avec la mire de résolution :

- 5 scans (quelques secondes d'acquisition).
- Résolution spectrale de 8 cm^{-1} sur un domaine de 3900 à 900 cm^{-1} .
- 16 mesures FPA avec un déplacement subpixellique de $0.1\text{ }\mu\text{m}$ entre chaque acquisition.

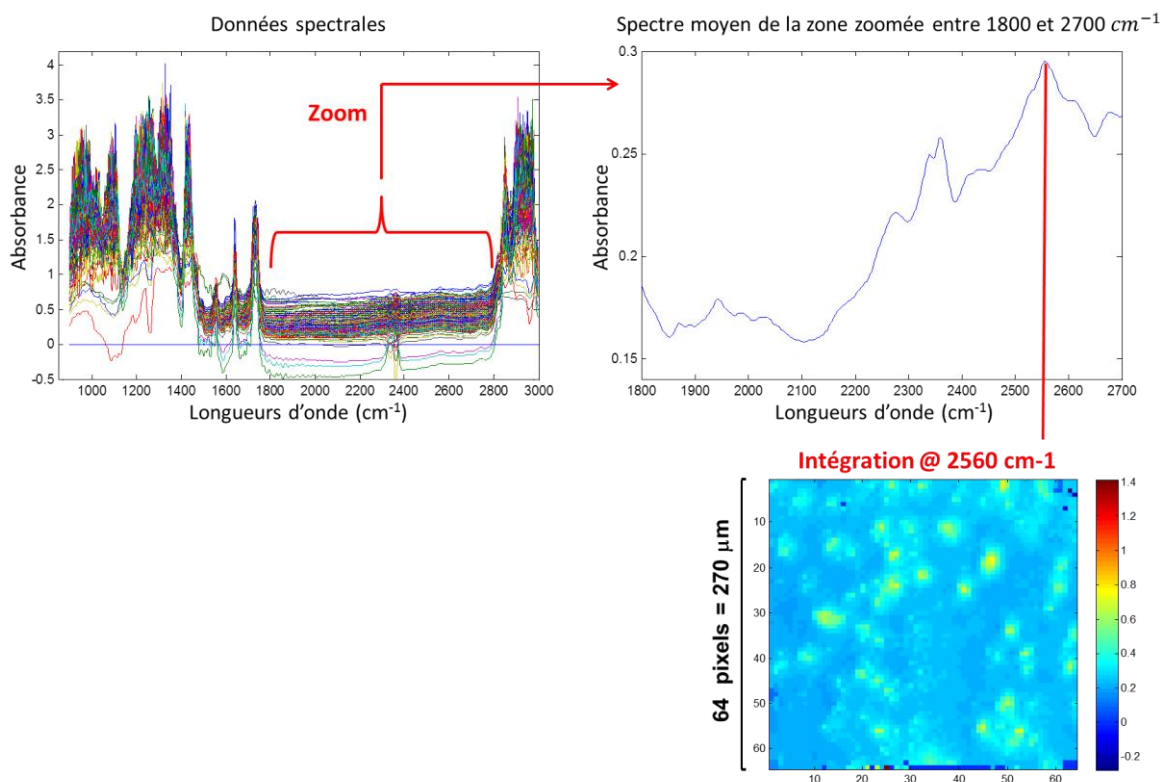


Figure 64 : Données spectrales de l'échantillon réel avec une image FPA intégrée à 2560 cm⁻¹.

La Figure 65 présente une image chimique de basse résolution et une image issue de la super-résolution pour la distribution des particules de cellulose.

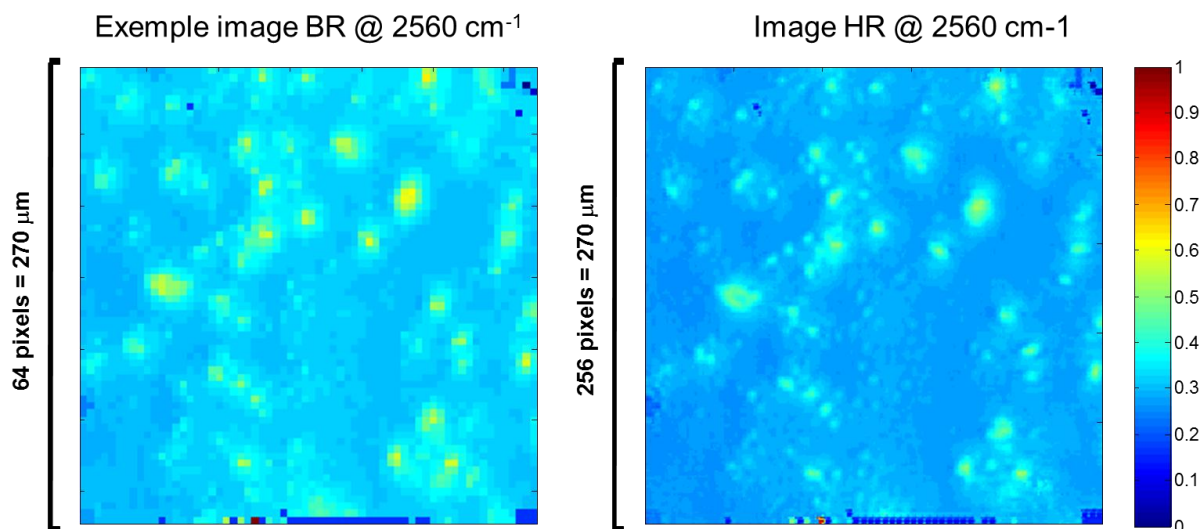


Figure 65 : Application de la super-résolution à un échantillon réel dans le domaine Infrarouge.

Les deux images ayant des contrastes initialement différents, ces dernières ont été corrigées afin de pouvoir exploiter une échelle de couleurs communes. On remarque évidemment une augmentation de la densité de pixels, mais aussi et surtout, une augmentation de la

résolution spatiale dans les directions x et y . En effet si nous regardons attentivement certains amas de cellulose observables sur l'image de basse résolution, ils se séparent en plusieurs sous-particules sur l'image de haute résolution. On observe aussi l'apparition de nombreuses particules qui n'étaient pas observables dans les conditions initiales. De ce fait, il est évident qu'une évaluation d'une granulométrie serait moins biaisée par l'exploitation de la super-résolution. Cet exemple industriel, montre tout l'intérêt que peut apporter notre méthodologie pour une meilleure caractérisation des mélanges complexes.

5.4 La super-résolution pour la micro-spectrométrie infrarouge par rayonnement synchrotron

L'objectif de cette partie est de démontrer que notre concept de super-résolution est aussi capable de repousser les limites de la résolution spatiale d'une instrumentation hors norme comme celle d'un micro-spectromètre infrarouge sur une ligne de lumière synchrotron. Le synchrotron est un anneau accélérateur d'électrons relativistes qui génèrent un flux de photons conséquent. Dans le domaine de l'infrarouge moyen, on considère ainsi que la brillance de cette source est environ 1000 fois plus intense que celle d'une source de type global utilisée dans nos spectromètres de laboratoire. Le rapport signal sur bruit est ainsi bien plus favorable. Cette caractéristique permet aussi de proposer les meilleures résolutions spatiales dans ce domaine spectral (utilisation possible de systèmes à plusieurs ouvertures).

Les expériences présentées dans cette partie, sont issues de deux passages d'une semaine au synchrotron SOLEIL (Saint-Aubin, France) sur la ligne SMIS. Il n'est pas habituel d'obtenir deux périodes d'une semaine sur une année. Cela démontre tout l'intérêt porté sur cette problématique d'amélioration de la résolution spatiale. Au synchrotron SOLEIL, le rayonnement synchrotron arrive sur un spectromètre Thermo Fischer NEXUS FT-IR Nicolet 5700 équipé d'un microscope CONTINUUM XL (Thermo Scientist, CA). Cet instrument utilise un détecteur monocanal de type MCT-A de $50 \mu\text{m}$ refroidi à l'azote liquide. L'objectif utilisé est de type Schwarzschild x32 (NA=0.65). Nous avons utilisé les modes de réflexion ou transmission pour l'acquisition sur un domaine de 900 et 4000 cm^{-1} . L'échantillon est quant à lui posé sur une table motorisée XY contrôlée par ordinateur avec le logiciel OMNIC, Figure 66.



Figure 66 : Vue générale du spectromètre moyen infrarouge sur la ligne SMIS du synchrotron SOLEIL.

L'étude de cette nouvelle instrumentation va suivre le même cheminement puisque nous caractériserons la résolution intrinsèque du système par le biais de la mire précédente. Nous caractériserons ensuite sur cet échantillon idéal, l'amélioration de la résolution spatiale lorsque l'algorithme de super-résolution est appliqué. Nous nous focaliserons ensuite sur l'analyse d'échantillons complexes.

5.4.1 Caractérisation de la résolution spatiale intrinsèque du système

Le microscope utilisé sur la ligne de lumière SMIS est de type confocal à double ouverture. D'une manière générale, un microscope confocal permet de limiter spatialement la lumière grâce à un *pinhole* ou trou confocal. Ce type de microscopie permet donc d'éliminer la lumière parasite hors du plan focal. Elle cherche à obtenir un point lumineux dont le diamètre est limité par la loi de diffraction. Cette configuration à deux trous confocaux, si elle propose les meilleures résolutions spatiales, réduit considérablement le flux de photons d'où la nécessité de la source synchrotron. La taille du trou confocal ayant une influence sur la résolution spatiale et le rapport signal sur bruit, il nous a semblé intéressant de tester les ouvertures couramment utilisées au synchrotron, de 10 μm (notée APR10 dans le texte), 8 μm (notée APR8) et 6 μm (notée APR6). Le déplacement de l'échantillon s'effectue avec une table PRIOR motorisée avec une répétabilité de 0.5 μm en positionnement. La mire de résolution est toujours la même (USAF 1951).

Toutes les mesures présentées sur la mire ont été réalisées en mode réflexion sur les motifs des groupes 6 et 7, avec des longueurs comprises entre $2.19 \mu\text{m}$ et $7.81 \mu\text{m}$. Le domaine spectral d'acquisition est compris entre 1000 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} avec un pas de 8 cm^{-1} . Seuls cinq scans sont nécessaires à l'obtention d'un bon rapport signal sur bruit pour notre échantillon idéal. La Figure 67 présente la mesure de résolution spatiale dans les directions x et y pour une ouverture de $8 \mu\text{m}$ à 2000 cm^{-1} .

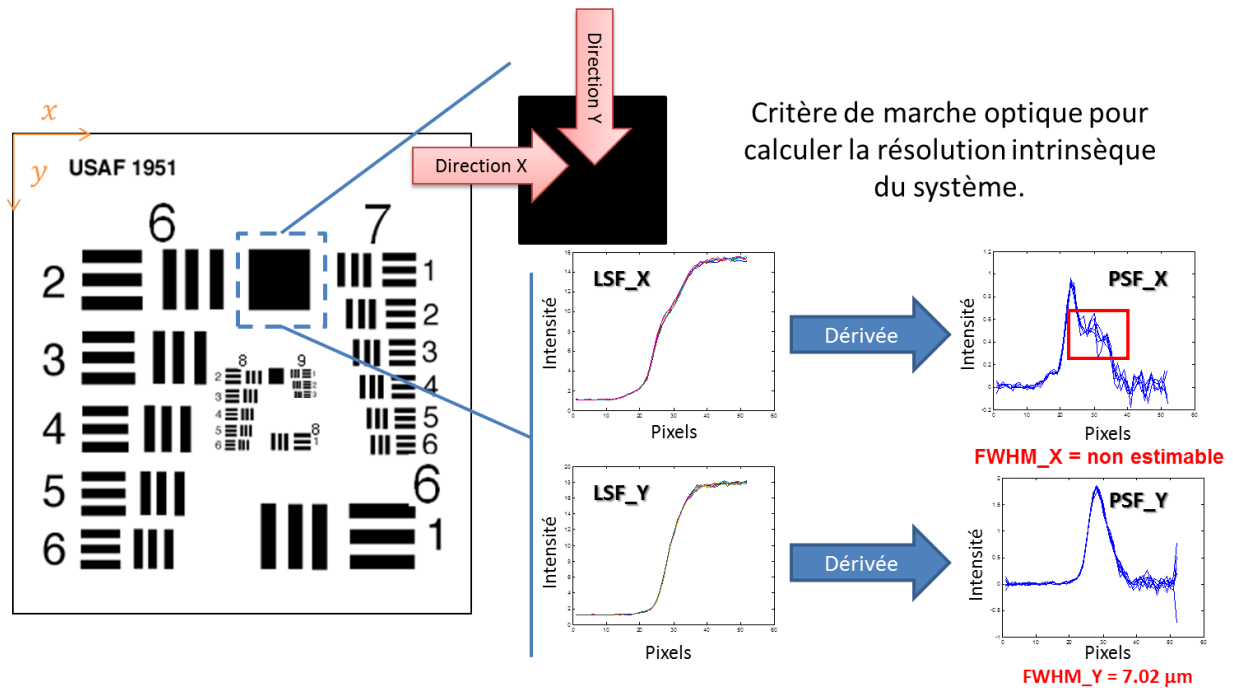


Figure 67 : Exemples des mesures réalisées sur la mire USAF pour une ouverture de $8 \mu\text{m}$ à 2000 cm^{-1} .

Nous remarquons en premier lieu que la mesure de résolution suivant la direction y ne pose pas de problème particulier et donne une valeur de $7.02 \mu\text{m}$. Par contre les profils LSF suivant la direction x présentent un épaulement (encadré vert) qui se reporte inexorablement sur sa dérivée (encadré rouge) s'écartant du profil théorique gaussien. Il n'est donc pas possible d'évaluer une résolution dans cette direction. On peut néanmoins observer sur les profils LSF et PSF qu'il existe une différence significative de résolution spatiale entre les deux directions x et y . De par les temps de faisceau limités lors de cette expérience au synchrotron, il n'a pas été possible de trouver l'origine de ce phénomène qui peut provenir d'un mauvais réglage optique ou tout simplement d'un mauvais profil de marche sur la mire elle-même. La suite de la caractérisation de la mire n'a donc porté que sur la résolution dans la direction y .

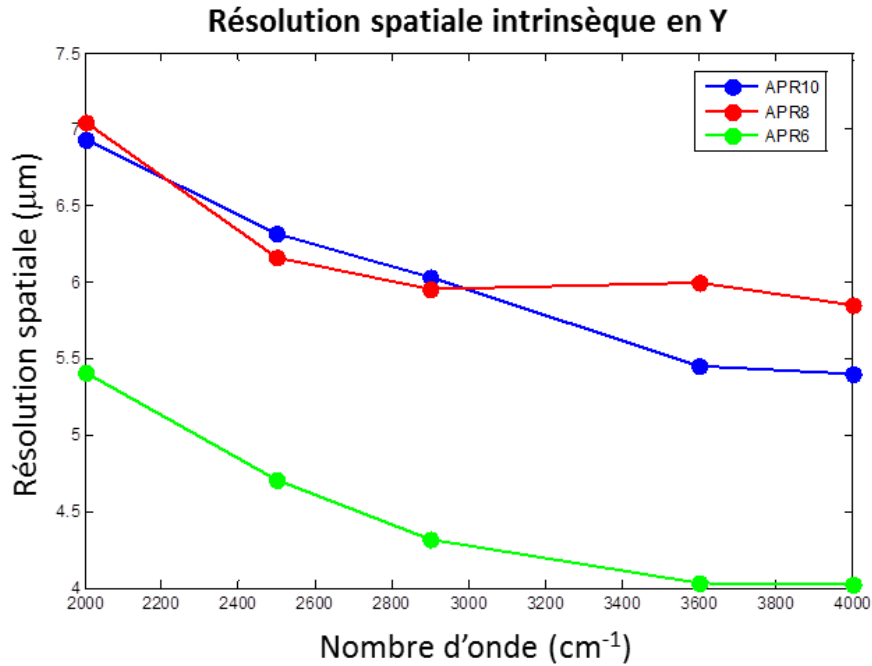
Lors d'une expérience synchrotron, il est courant pour une ouverture de $10\ \mu\text{m}$ par exemple, d'assurer un déplacement de l'échantillon de $10\ \mu\text{m}$ entre chaque position d'analyse lors du *mapping*. Un pixel de l'image spectroscopique générée correspond alors à une largeur de $10\ \mu\text{m}$ dans le plan de l'échantillon. Le concept de super-résolution demandant un déplacement subpixelique entre les images BR, nous devons le choisir inférieur à $10\ \mu\text{m}$. Si nous faisons un pas de $1\ \mu\text{m}$ dans les directions x et y , nous devrions ainsi effectuer des cartographies pour 100 positions (10×10). Néanmoins, l'analyse de la mire nécessite environ 30 minutes. Cette configuration n'est bien entendu pas réalisable et nous devons augmenter le déplacement subpixelique à $2\ \mu\text{m}$ qui occasionne cette fois-ci l'acquisition de 25 images (5×5) dans un temps global d'analyse « un peu » plus raisonnable.

Le Tableau 10 présente les paramètres expérimentaux fixés pour les différentes ouvertures étudiées. Notre objectif est bien entendu de toujours faire l'acquisition du nombre maximum d'images BR mais dans un temps le plus limite possible.

Paramètres pour l'obtention des images BR				
Ouvertures	Nombre d'image BR	Taille du pixel dans une image BR	Déplacements subpixelique	Temps d'acquisition d'une Image BR
APR10	25	$10\ \mu\text{m}$	$2\ \mu\text{m}$	~ 30 min
APR8	16	$8\ \mu\text{m}$	$2\ \mu\text{m}$	~ 30 min
APR6	36	$6\ \mu\text{m}$	$1\ \mu\text{m}$	~ 30 min

Tableau 10 : Conditions expérimentales.

La Figure 68 présente les évaluations des résolutions spatiales intrinsèques du système suivant la direction y pour différentes ouvertures. Les calculs ont été réalisés sur 5 profils LSF pour les images BR. Nous avons également déterminé un écart-type σ pour chacune des mesures de résolution spatiale. Nous observons tout d'abord que toutes les résolutions pour ce système monocanal sont meilleures que sur le système multicanal de type FPA. C'est maintenant la diffraction qui est avant tout le facteur limitant pour la résolution spatiale. La résolution est toujours plus grande pour les nombres d'onde importants. De manière logique, l'ouverture de $6\ \mu\text{m}$ propose la meilleure résolution. Il est par contre très étonnant d'observer des résolutions similaires pour des ouvertures de $8\ \mu\text{m}$ et $10\ \mu\text{m}$.



RÉSOLUTION SPATIALE INTRINSÈQUE DU SYSTÈME SUIVANT Y						
Ouvertures		2000 cm ⁻¹	2500 cm ⁻¹	2900 cm ⁻¹	3600 cm ⁻¹	4000 cm ⁻¹
APR10	Résolution spatiale	6,94 μm	6,32 μm	6,03 μm	5,45 μm	5,40 μm
	σ	0,10 μm	0,07 μm	0,08 μm	0,09 μm	0,08 μm
APR8	Résolution spatiale	7,05 μm	6,16 μm	5,96 μm	5,99 μm	5,85 μm
	σ	0,12 μm	0,05 μm	0,05 μm	0,04 μm	0,05 μm
APR6	Résolution spatiale	5,41 μm	4,70 μm	4,32 μm	4,03 μm	4,02 μm
	σ	0,34 μm	0,12 μm	0,05 μm	0,07 μm	0,04 μm

Figure 68 : Evolution à différents nombres d'onde de la résolution spatiale intrinsèque du système pour les trois ouvertures.

5.4.2 Evaluation de l'amélioration de la résolution spatiale issue du concept de super-résolution

Comme sur le système exploitant le détecteur FPA, nous avons testé différents algorithmes de super-résolution sur les données synchrotron. Nous avons utilisé pour cela le jeu de données des 25 images BR intégrées à 2000 cm⁻¹ pour une ouverture de 10 μm. Nous avons choisi ces paramètres car ils induisent les résolutions intrinsèques les plus médiocres. Comme précédemment, nous avons utilisé un algorithme ML et deux algorithmes MAP (Norme L₂+ régularisation de Tikhonov et norme L₁+ régularisation BTV). La Figure 69 présente l'ensemble des images générées à 2000 cm⁻¹ pour les différentes

approches avec les différentes résolutions spatiales mesurées. La zone analysée correspond aux éléments 3 à 6 pour le groupe 6.

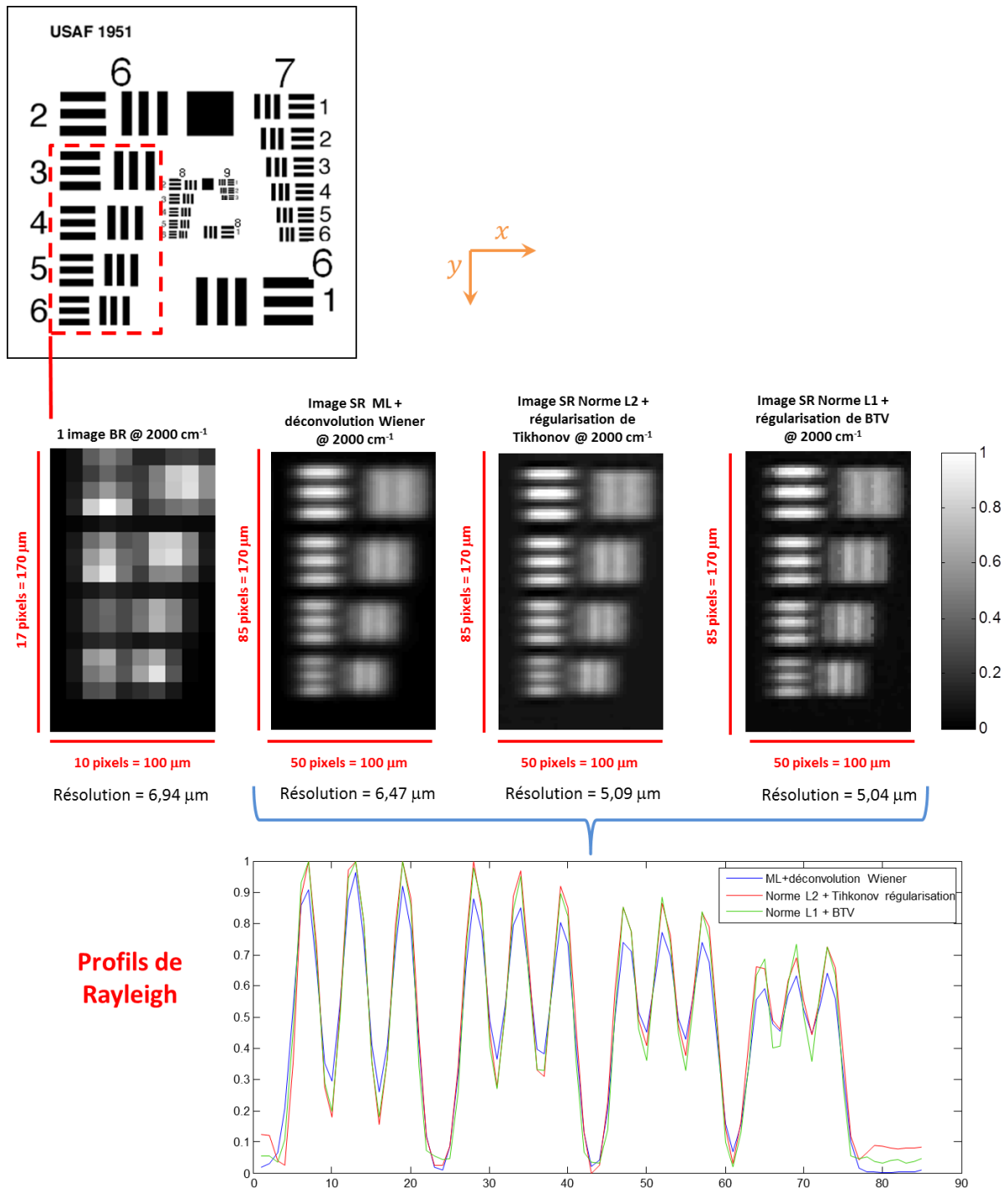
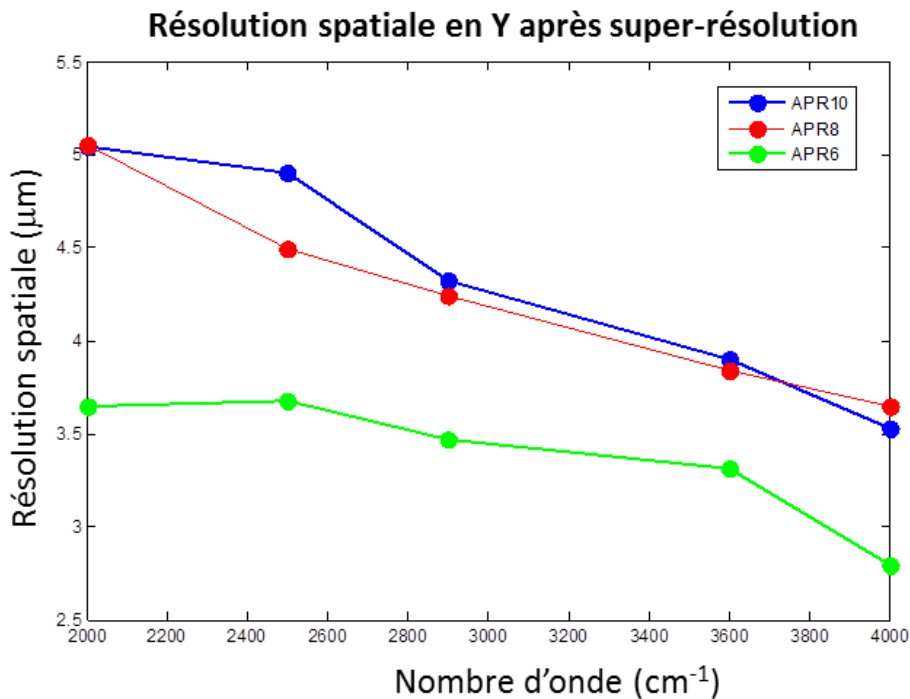


Figure 69 : Comparaison entre différents algorithmes de super-résolution sur 25 images BR à 2000 cm^{-1} pour une ouverture de $10\text{ }\mu\text{m}$ (APR10) sur les éléments 3 à 6 du groupe 6.

Afin de faciliter l'observation, toutes les images sont présentées dans une même échelle de gris. On constate que les trois algorithmes de super-résolution retrouvent correctement les éléments 3, 4, 5 et 6 du groupe 6 de la mire dans la direction y . Néanmoins, la méthode de

la marche optique montre de nouveau la faiblesse de l’algorithme ML qui n’obtient que $6.47 \mu\text{m}$ de résolution spatiale pour une résolution intrinsèque de $6.94 \mu\text{m}$. Le profil de Rayleigh même si il ne permet pas d’évaluer précisément une résolution, montre ici un meilleur contraste pour l’algorithme MAP. Les résultats entre algorithmes de type MAP étant similaires, nous avons décidé comme le cas précédent de choisir la version norme L_1 + régularisation BTV. La Figure 70 donne les résolutions spatiales mesurées sur les images de haute résolution générées par cet algorithme et cela, pour les trois ouvertures.



RÉSOLUTION SPATIALE APRÈS SUPER-RÉSOLUTION SUIVANT Y						
Ouvertures		2000 cm ⁻¹	2500 cm ⁻¹	2900 cm ⁻¹	3600 cm ⁻¹	4000 cm ⁻¹
APR10	Résolution spatiale	5,04 μm	4,90 μm	4,32 μm	3,90 μm	3,53 μm
	σ	0,80 μm	0,90 μm	0,50 μm	0,50 μm	0,50 μm
APR8	Résolution spatiale	5,05 μm	4,49 μm	4,24 μm	3,84 μm	3,65 μm
	σ	0,87 μm	0,47 μm	0,48 μm	0,14 μm	0,18 μm
APR6	Résolution spatiale	3,65 μm	3,68 μm	3,47 μm	3,31 μm	2,79 μm
	σ	0,9 μm	0,85 μm	0,76 μm	0,78 μm	0,39 μm

Figure 70 : Evolution à différents nombres d’onde de la résolution spatiale du système pour les trois ouvertures après super-résolution.

On constate que la tendance des courbes est similaire à celle de la Figure 68. En effet, les courbes des APR8 et APR10 possèdent des résultats pratiquement identiques alors que la

courbe de l'APR6 est plus basse. Cependant, la résolution spatiale s'est nettement améliorée pour toutes les ouvertures et tous les nombres d'onde. Le gain en résolution spatiale se situe autour de 30%. D'un autre point de vue, nous pouvons observer qu'il est possible d'atteindre des résolutions spatiales équivalentes avec une ouverture de $10\ \mu\text{m}$ et la super-résolution ou une ouverture de $6\ \mu\text{m}$ en acquisition classique. C'est aussi un point important dans notre recherche constante du meilleur rapport signal sur bruit. L'ensemble de ces améliorations n'est pas du tout négligeable sur ce type de système. Les Figure 71 Partie A et B donnent une représentation visuelle de l'évolution de la résolution spatiale pour les trois ouvertures en fonction du nombre d'onde. Même si on retrouve effectivement les grandes tendances d'évolution de la résolution, on comprend encore plus l'intérêt d'une méthode comme la marche optique proposant une valeur numérique.

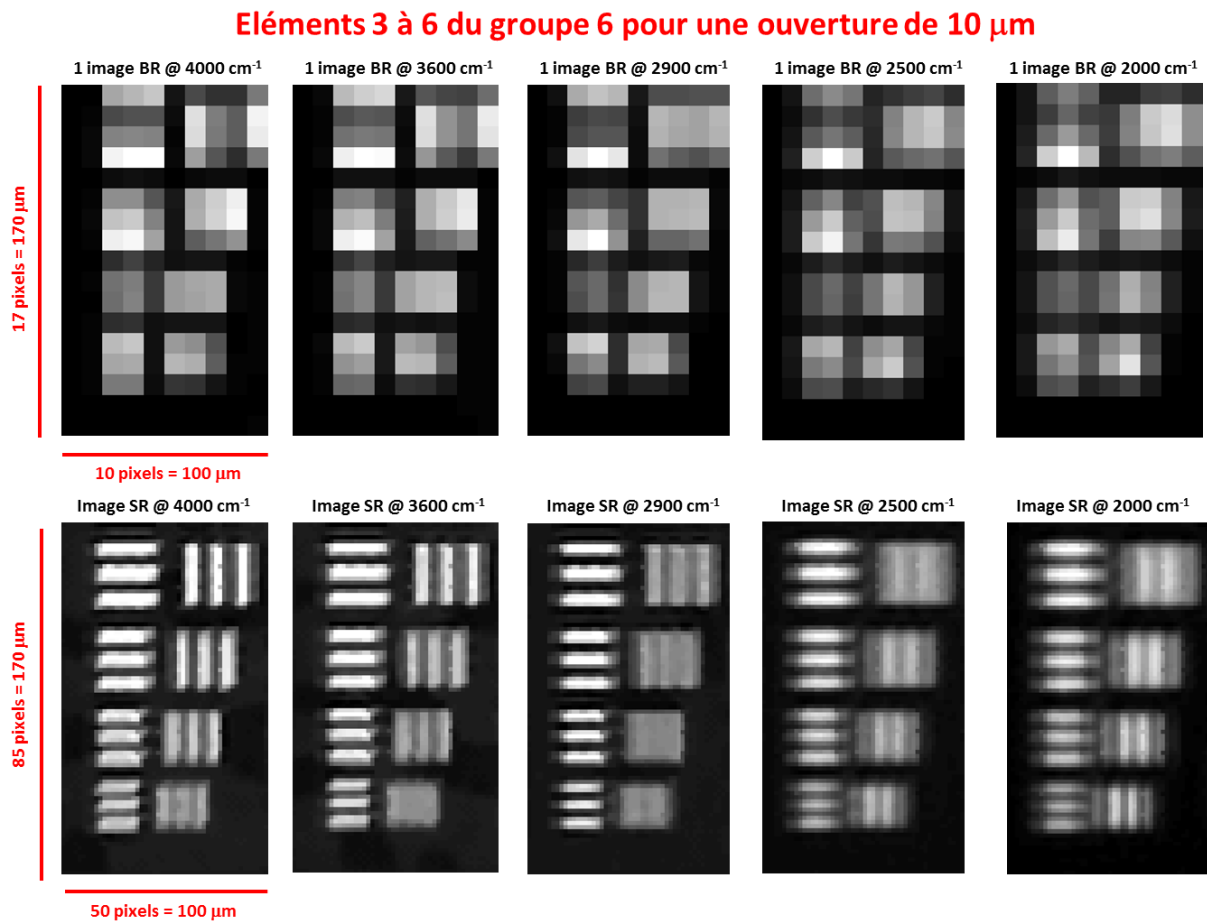
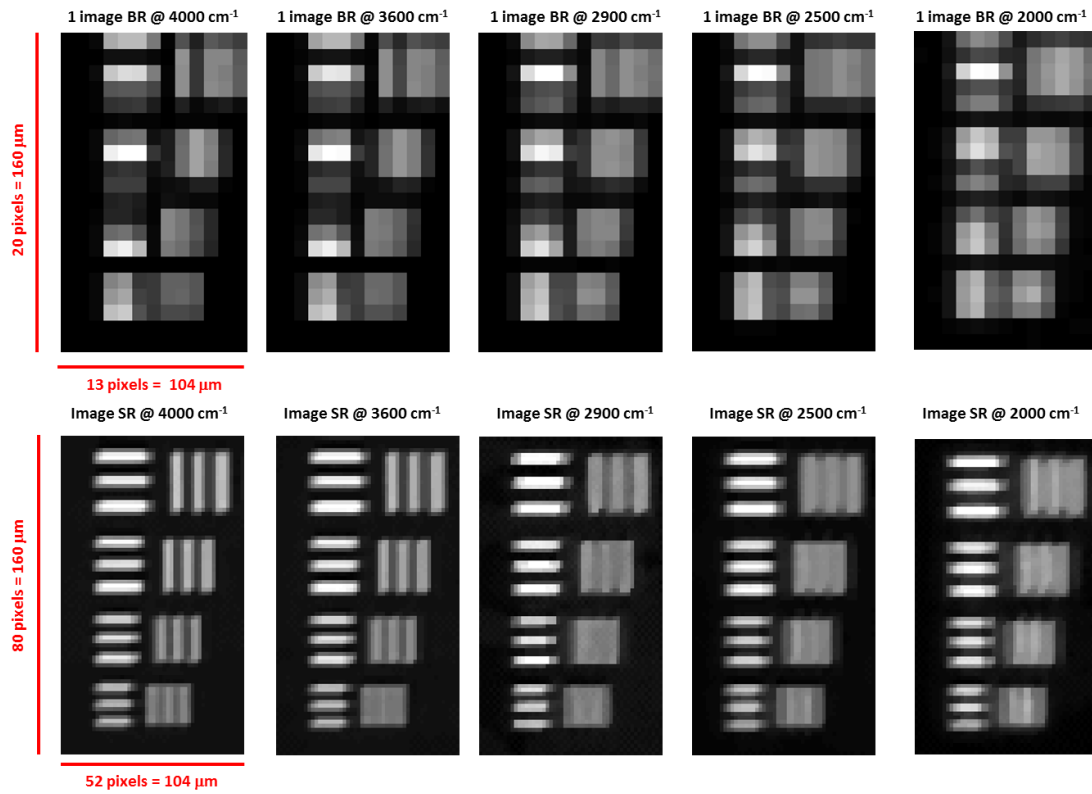


Figure 71 : Partie A : Résultats de super-résolution avec 25 images BR pour les ouvertures de $10\ \mu\text{m}$ pour des nombres d'onde compris entre $2000\ \text{cm}^{-1}$ et $4000\ \text{cm}^{-1}$.

Éléments 3 à 6 du groupe 6 pour une ouverture de 8 μm



Éléments 3 à 6 du groupe 6 pour une ouverture de 6 μm

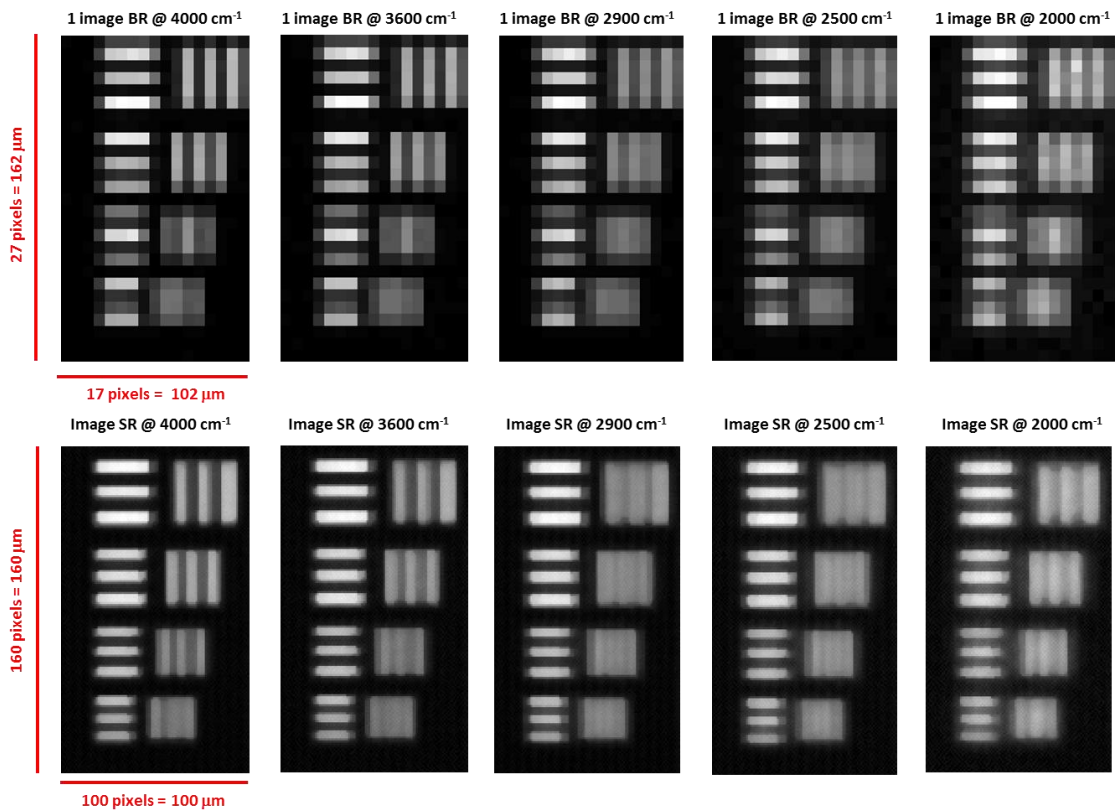


Figure 71 : Partie B : Résultats de super-résolution avec 25 images BR de et 8 μm et 6 μm pour des nombres d'onde compris entre 2000 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} .

Lorsque l'on aborde la problématique de la résolution spatiale, on considère souvent que la résolution limitée des images BR provient d'une densité de pixel faible. On envisage alors un sur-échantillonnage pour améliorer ce nombre de pixels. La Figure 72 présente des résultats expérimentaux qui démontrent le contraire. Nous considérons ici toujours la mesure du même groupe d'éléments avec une ouverture de $8 \mu m$. Selon notre principe nos images BR ont ainsi été acquises avec un pas de $8 \mu m$ entre chaque pixel. Parallèlement à ces acquisitions, nous avons acquis une image dite sur-échantillonnée en conservant cette ouverture mais en nous déplaçant de $2 \mu m$ entre les positions. De ce fait, l'image sur-échantillonnée a la même densité de pixels que l'image de super-résolution.

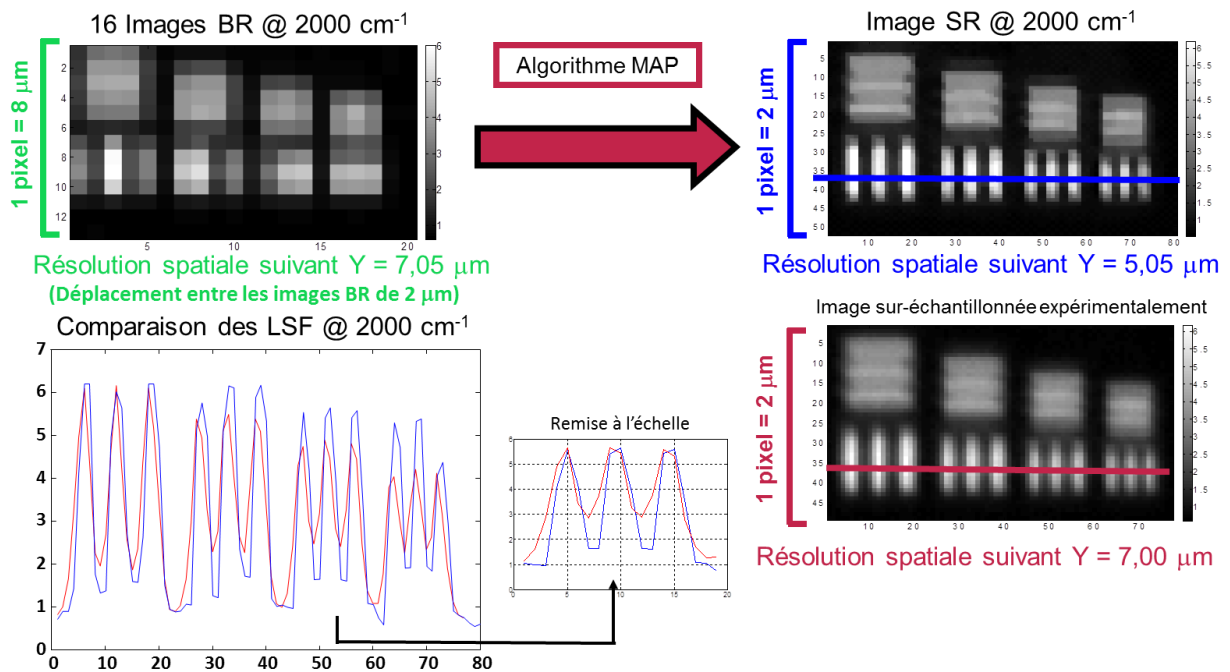


Figure 72 : Exemple de comparaison de profils de barres entre une image sur-échantillonnée et une image de super-résolution pour un nombre d'onde de 2000 cm^{-1} et une ouverture de $8 \mu m$.

Les mesures de résolution spatiale entre ces images montrent tout d'abord que le sur-échantillonnage n'améliore pas la résolution intrinsèque du système et *a fortiori* ne se rapproche pas du potentiel de la super-résolution. De plus, les profils de Rayleigh montrent une amélioration du contraste pour la super-résolution face au sur-échantillonnage. Ces résultats ont été observés pour toutes les ouvertures sur tout le domaine spectral.

5.4.3 Caractérisation d'aérosols marins

Le domaine de la chimie atmosphérique utilise énormément le potentiel des imageries vibrationnelles pour la caractérisation des aérosols. L'objectif est alors de produire

des cartographies des espèces présentes sur des particules dont la taille avoisine souvent la longueur d'onde des photons exploités. Nous proposons ici d'étudier un modèle d'aérosol marin présentant une phase organique à sa surface. L'échantillon correspond donc à des cristaux de *NaCl* sur lesquels est déposé un acide gras, l'acide stéarique ($C_{18}H_{36}O_2$). L'ensemble des spectres est acquis en mode transmission partant du fait que le chlorure de sodium est quasiment transparent dans le moyen infrarouge et que la couche d'acide gras devrait être faible. Les cristaux sont fixés sur un porte d'échantillon. La Figure 73 présente une image optique des cristaux de *NaCl*. Nous observons que leur taille est approximativement comprise entre 10 et 20 μm . Cette caractérisation peut donc potentiellement se trouver aux limites de diffraction.

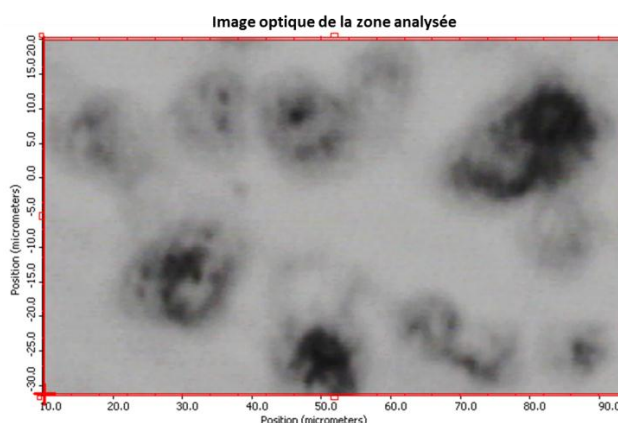


Figure 73 : Image optique des cristaux *NaCl* imprégnés d'acide stéarique.

Le Tableau 11 présente les paramètres d'acquisition qui ont été sélectionnés pour générer une première cartographie de l'acide stéarique.

Paramètres d'acquisition						
Ouverture	Pas du <i>mapping</i>	Domaine spectral	Résolution spectrale	Nombre de scans	Taille de la surface analysée	Temps d'acquisition
8 μm	4 μm	1200 - 4000 cm^{-1}	8 cm^{-1}	128	88 x 56 μm	~3h

Tableau 11 : Les paramètres d'acquisition de la première cartographie de l'acide stéarique.

Notre objectif était d'exploiter pour cette expérience des conditions assez standards à savoir une ouverture de 8 μm qui correspond à un compromis entre résolution spatiale et le flux photonique à disposition. Un léger sur-échantillonnage a aussi été choisi car le pas du *mapping* n'est pas 8 μm mais 4 μm . Devant la large zone d'échantillon à analyser (88 x 56 μm) et le nombre important de spectres à acquérir (352), il a fallu réduire au maximum le temps d'analyse spectrale. L'acquisition spectrale a donc portée sur 128 scans

(~90 secondes) pour une résolution spectrale de 8 cm^{-1} . Cette résolution n'est pas critique dans ce cas car l'acide gras est l'unique espèce absorbante dans notre système. Malgré cette optimisation, l'acquisition de l'ensemble des spectres a nécessité environ trois heures. Si nous prenons la Figure 74, nous observons l'ensemble des spectres acquis entre 1200 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} . Ces spectres présentent une ligne de base incurvée qui correspond à un phénomène de diffusion. Il est donc important de corriger cet effet pour éliminer cette variance physique et laisser apparaître la variance chimique. Seule cette variance doit effectivement être prise en compte pour la génération de la cartographie de l'acide.

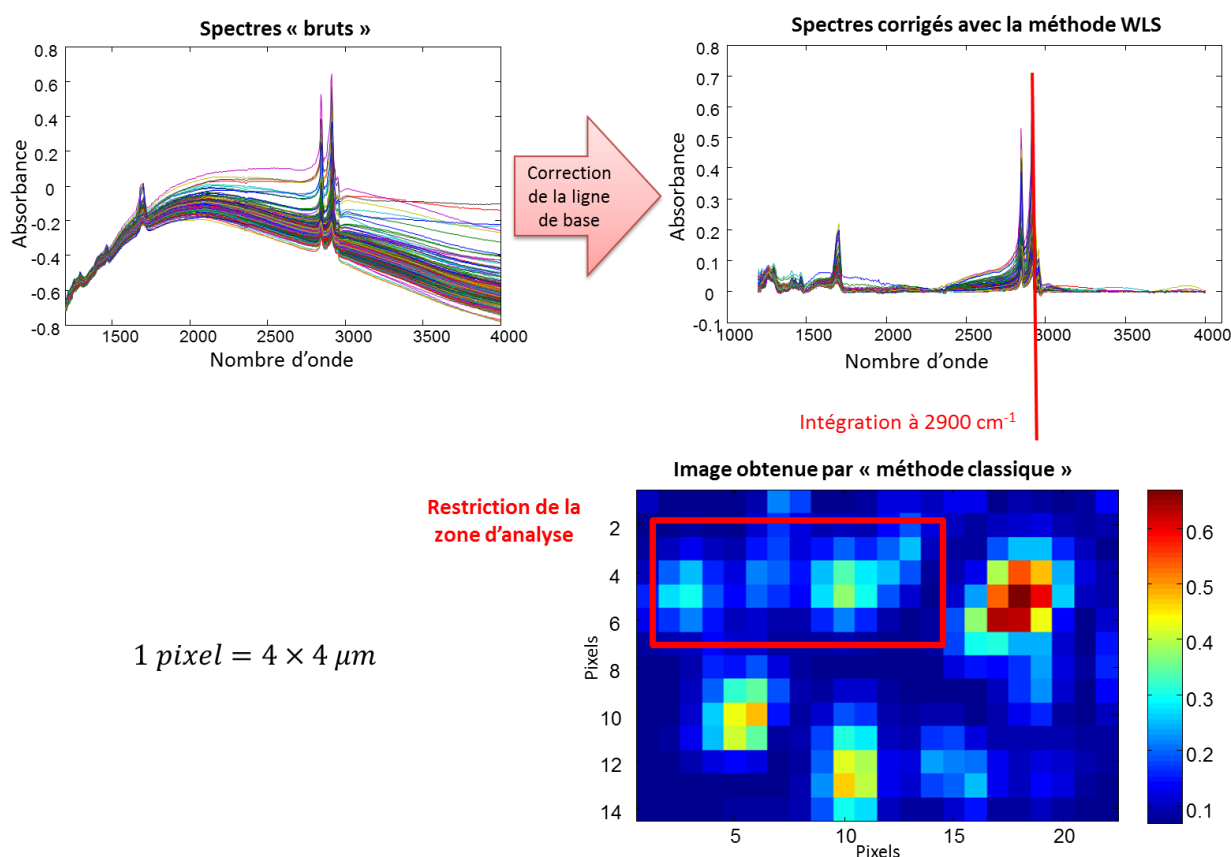


Figure 74 : Caractérisation de cristaux de NaCl imprégnés d'acide stéarique.

La correction de la ligne de base s'est donc faite à partir de la méthode WLS (*Weighted Least Square*). Une intégration du signal à 2900 cm^{-1} a finalement permis de générer la carte de distribution de l'acide gras sur les cristaux de NaCl . Nous observons que l'acide se situe bien sur les cristaux. Néanmoins, l'échantillonnage de $4 \mu\text{m}$ ne nous permet pas face à la taille des cristaux d'observer la distribution fine de l'acide. Notre objectif a donc été de mettre en place la super-résolution afin d'obtenir une meilleure représentation de la distribution de l'acide gras. Sur la base des caractéristiques d'acquisition précédentes, nous pouvions ainsi

prendre un déplacement subpixelique de $1 \mu\text{m}$ dans les directions x et y et donc générer 16 images de basse résolution décalées (la taille du pixel d'une image BR étant de $4 \mu\text{m}$). De par la grande surface d'échantillon analysée, cette expérience aurait été irréalisable puisqu'elle aurait nécessité un temps d'acquisition global de 48 heures. Nous avons donc décidé de réduire la zone d'analyse indiquée par un rectangle rouge dans la Figure 74. Cette zone réduite de taille $48 \times 28 \mu\text{m}$ (12×7 pixels dans une image BR) sont ainsi analysée en 30 minutes. La Figure 75 présente deux des 16 images de basse résolution ainsi que l'image de super-résolution obtenue par l'algorithme MAP. Cette dernière image montre des résultats intéressants puisque nous observons plus de détails concernant les cristaux les plus concentrés en acide gras (A et C) mais surtout la présence de la phase organique sur les autres cristaux (B et C), quasiment invisibles sur les images de basse résolution.

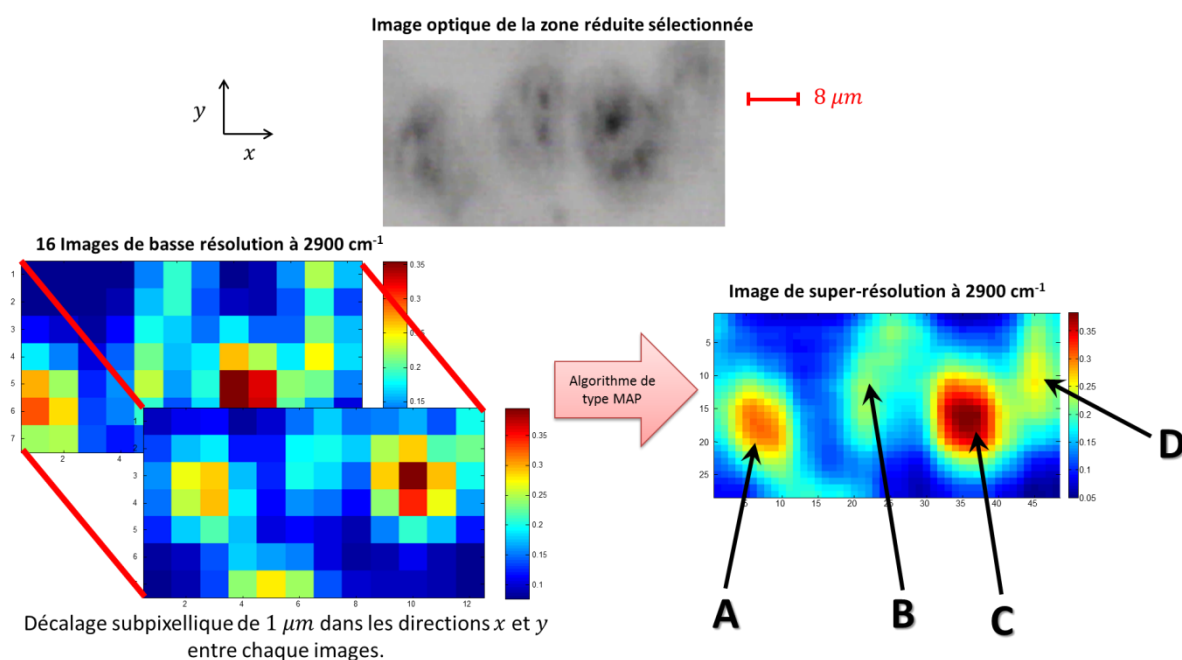


Figure 75 : Application de la super-résolution sur 16 images BR d'acide gras.

5.4.4 Caractérisation de cellules uniques

L'imagerie infrarouge est un outil de choix pour la caractérisation moléculaire des matériels biologiques. L'analyse cellulaire exploite donc la richesse des spectres en informations moléculaire, mais la taille des cellules étudiées face aux longueurs d'onde des photons, nous amène rapidement aux limites de diffraction. Plus encore, l'analyse des cellules uniques reste délicate principalement à cause d'un phénomène de diffusion de Mie qui déforme particulièrement les spectres acquis [203,204]. Cette diffusion élastique des

photons est surtout observée lorsque leur longueur d'onde est voisine de la taille de l'objet analysé. C'est pour ces deux raisons que nous avons choisi de tester la super-résolution sur la caractérisation de cellules cancéreuses humaines de type HeLa. Les cellules HeLa appartiennent à une lignée cellulaire cancéreuse utilisée en biologie cellulaire et en recherche médicale. Ces cellules proviennent d'un prélèvement de métastases sur une patiente nommée Hennesetta Lacks décédée en 1951. Les cellules HeLa forment la première lignée cellulaire « immortelle » d'origine humaine jamais établie. Elles sont ainsi exploitées dans de nombreuses études depuis plusieurs années.

La préparation, décrite ci-dessous, a été assurée par une équipe de biologie cellulaire du synchrotron SOLEIL. Les cellules HeLa ont été placées dans un milieu de culture afin d'assurer leur multiplication. Au cours de cette dernière, les cellules ont eu la possibilité de se fixer à une lame de microscope (compatible avec le domaine infrarouge low-e MIR) qui résidait dans ce même milieu. Un fixateur a ensuite été utilisé afin de « figer » l'état des cellules cancéreuses avant leur analyse infrarouge. Il s'agit de 4% de formol dans du PBS pendant 20 min à température ambiante. Puis, les cellules ont été lavées à l'eau distillée durant 5 secondes pour retirer les résidus de PBS à la surface de celle-ci. La Figure 76 présente une image optique de cellules fixées sur le support. Les cellules les plus allongées sont celles qui se sont le plus adaptées à la lame et présentent ainsi une réelle adhérence. Le rectangle rouge sur l'image correspond à la zone sélectionnée pour cette expérience d'imagerie ($52.7 \times 24.5 \mu\text{m}$).

Afin d'assurer une bonne résolution initiale, nous avons décidé d'utiliser une ouverture de $6 \mu\text{m}$, un pas de $3.5 \mu\text{m}$ pour le *mapping*, un domaine spectrale de 1000 à 4000 cm^{-1} et une résolution de 16 cm^{-1} . Un nombre de 50 accumulations a ainsi permis de faire cette acquisition sur un temps d'environ 40 minutes. La sélection d'un décalage subpixelique de $0.6 \mu\text{m}$ entre l'acquisition de ces différents cubes de données permet d'en obtenir au final trente-six de taille identique. S'il avait été possible de sélectionner des nombres d'onde spécifiques pour chacun des composés d'intérêt, la méthode classique d'intégration nous aurait fourni directement 36 images de basse résolution correspondantes. De par la complexité moléculaire de la cellule et les largeurs de bande, il a été nécessaire de coupler l'approche de résolution multivariée MCR-ALS et la super-résolution.

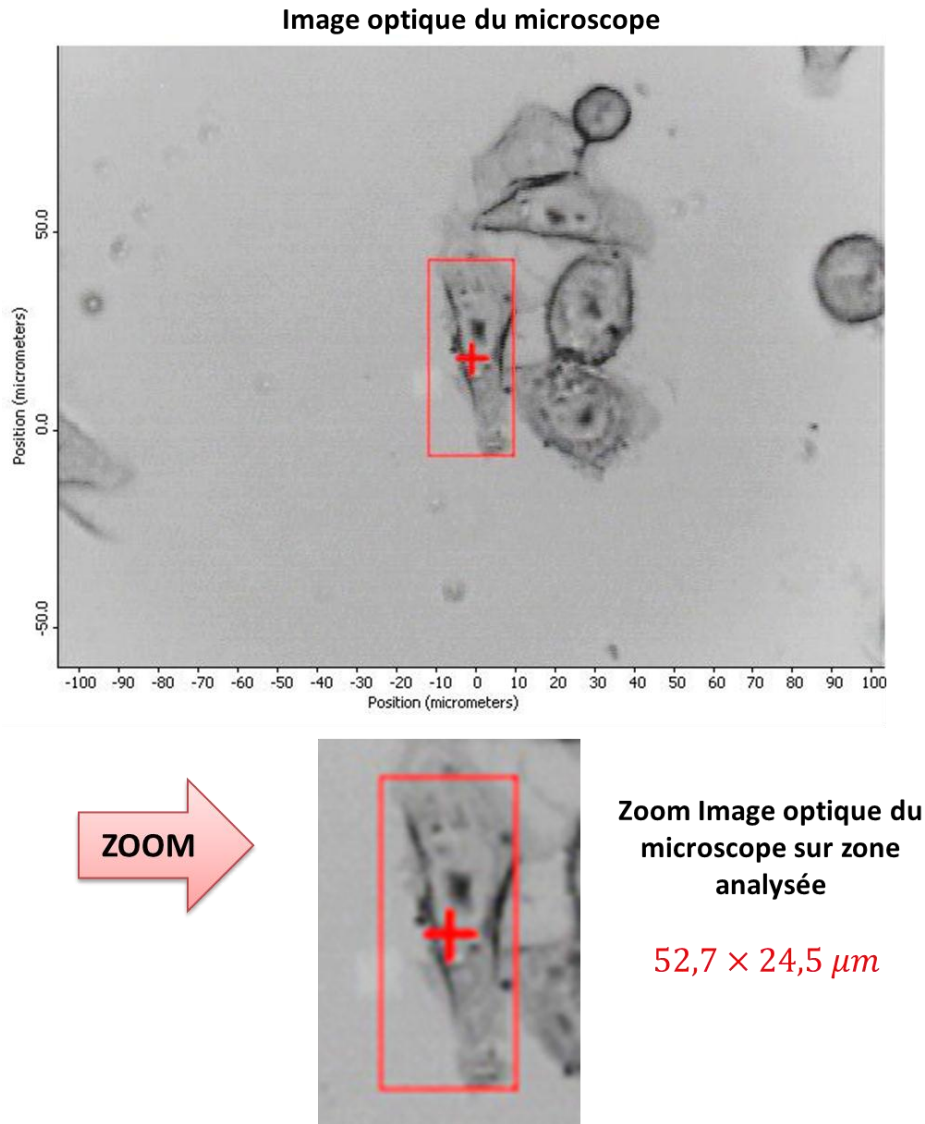


Figure 76 ; Image optique de la zone analysée.

La Figure 77 présente l'ensemble de la méthodologie d'acquisition et de génération des images de basse résolution pour les différentes contributions pures de la cellule. De manière classique, les trente-six blocs de données spectrales sont tout d'abord dépliés pour former des matrices « deux voies ». Elles sont ensuite concaténées pour former une matrice des données spectrale **D** de 3780 spectres ($36 \times 15 \times 7$). Après une évaluation du rang, la résolution multivariée est appliquée sur cette matrice pour obtenir une extraction simultanée des matrices des concentrations et des spectres des contributions pures. La matrice des concentrations **C** est ensuite repliée pour générer les 36 images de basse résolution pour toutes les espèces pures trouvées. L'algorithme de super-résolution travaille ensuite séparément par contribution sur chaque lots des 36 images BR pour proposer finalement une image HR pour chaque espèces.

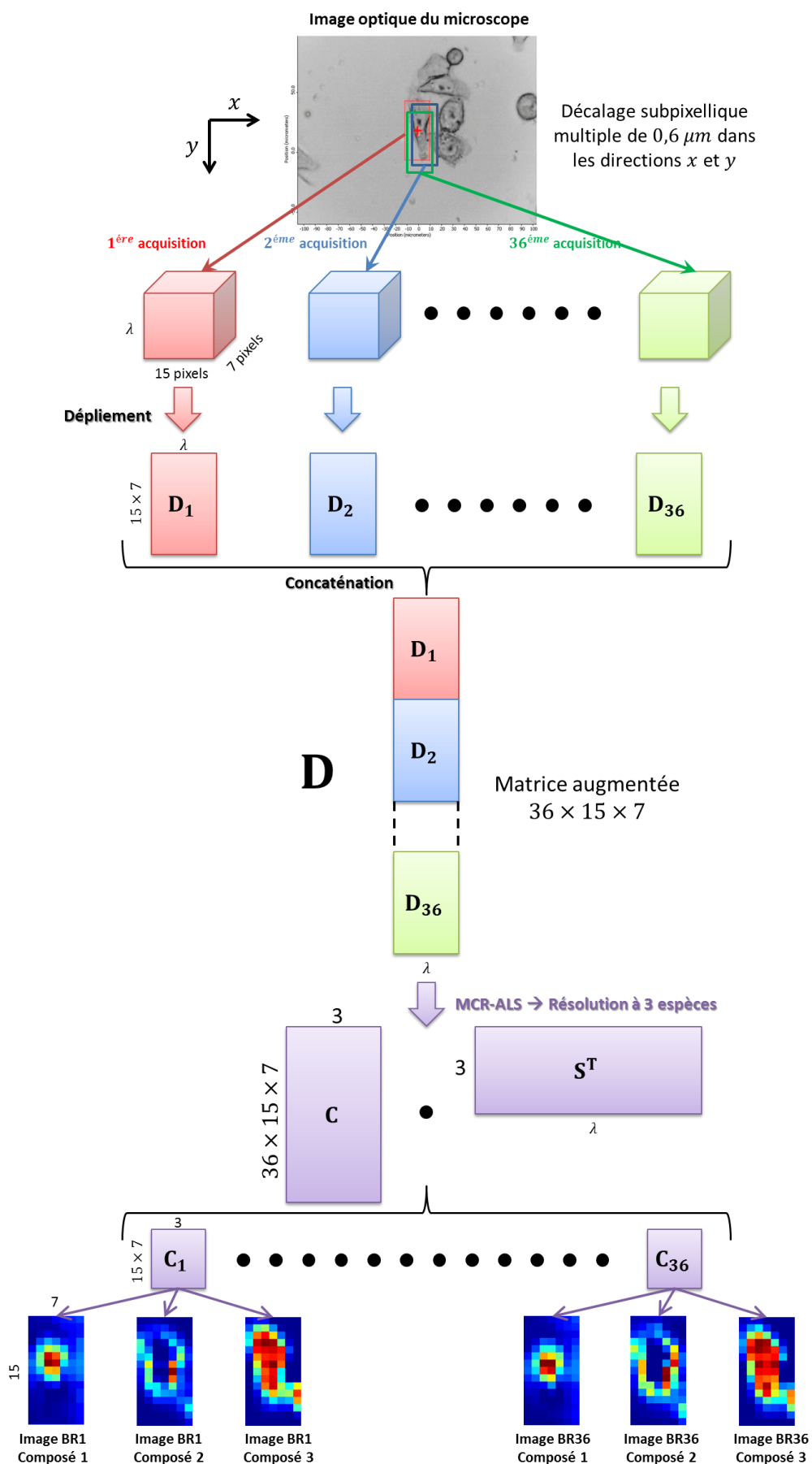


Figure 77 : Principe de l'analyse multivariée par matrice augmentée des données de cellule HeLa.

La Figure 78 présente l'ensemble des spectres d'absorption acquis dans cette expérience.

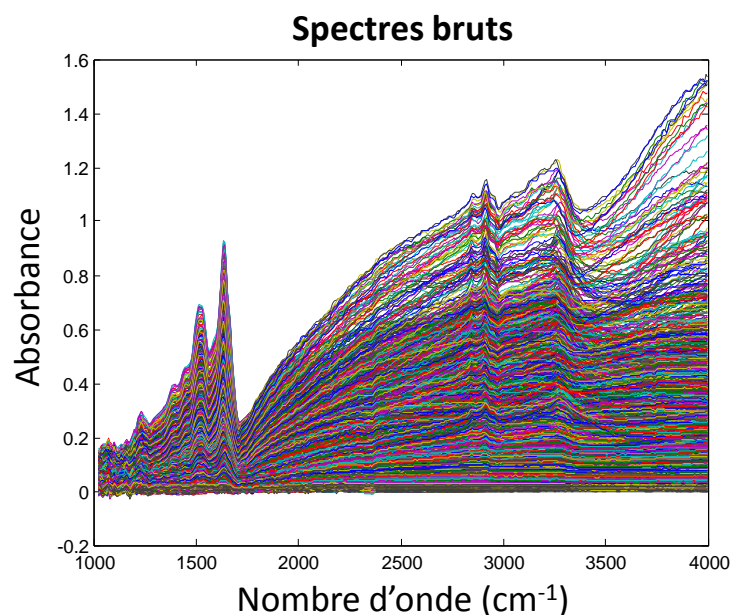


Figure 78 : Les spectres bruts de la cellule unique HeLa.

On remarque un fond de diffusion important qui déforme considérablement les spectres. Avant tout traitement chimiométrie, il convient d'éliminer cette variance d'origine physique, au risque d'obtenir une vision biaisée de notre système biologique. La correction de la diffusion de Mie est toujours aujourd'hui un challenge pour les spécialistes du traitement de données spectrales. Notre objectif n'est pas ici de proposer la meilleure correction, mais de proposer une méthode efficace pour corriger correctement cet effet de diffusion. Pour corriger ce type de fond de diffusion, nous avons sélectionnée une méthode particulièrement bien adaptée dénommée *Asymmetric Least Square* (ALS) [205]. Cette approche permet de s'adapter à de nombreuses formes de ligne de base par le biais de deux paramètres p et λ . Le premier paramètre p concerne la finesse de l'ajustement alors que λ est un terme de pénalité sur les résidus positifs. Le profil de la ligne de base étant différent avant et après 1650 cm^{-1} , il nous a semblé intéressant d'appliquer séparément la correction ALS sur ces deux domaines spectraux. La première partie du domaine entre 1000 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} a été corrigée avec les coefficients $p = 0.001$ et $\lambda = 10^4$. La seconde partie du domaine entre 1650 cm^{-1} et 4003.6 cm^{-1} a été corrigée avec les coefficients $p = 0.001$ et $\lambda = 10^2$. La Figure 79 présente l'ensemble des spectres corrigés avec la méthode ALS. On peut noter ici l'efficacité de la correction.

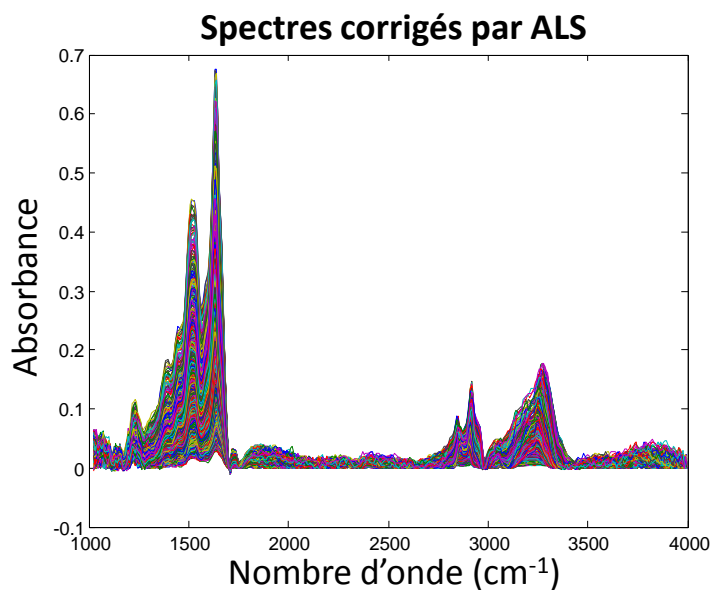


Figure 79 : Spectres HeLa corrigés de l'effet de diffusion Mie.

Nous intéressent uniquement aux variations spectrales significatives, nous n'avons conservé que les domaines entre $1332 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ et $2630 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ pour l'analyse chimiométrique (Figure 80).

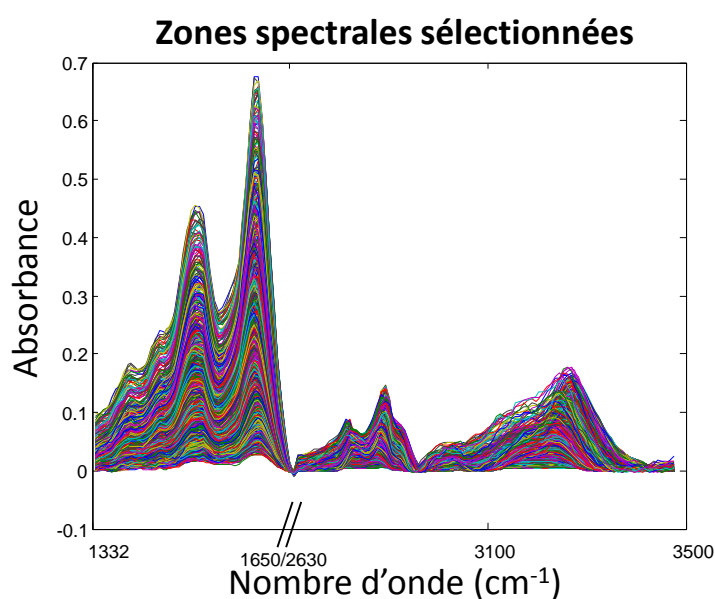


Figure 80 : Les zones spectrales sélectionnées après correction ALS.

Une analyse du rang de la matrice des données spectrales \mathbf{D} par le biais d'une SVD, nous a permis de détecter trois contributions significatives.

La Figure 81 présente un exemple d'images de basse résolution représentant les trois contributions pures et les spectres associés.

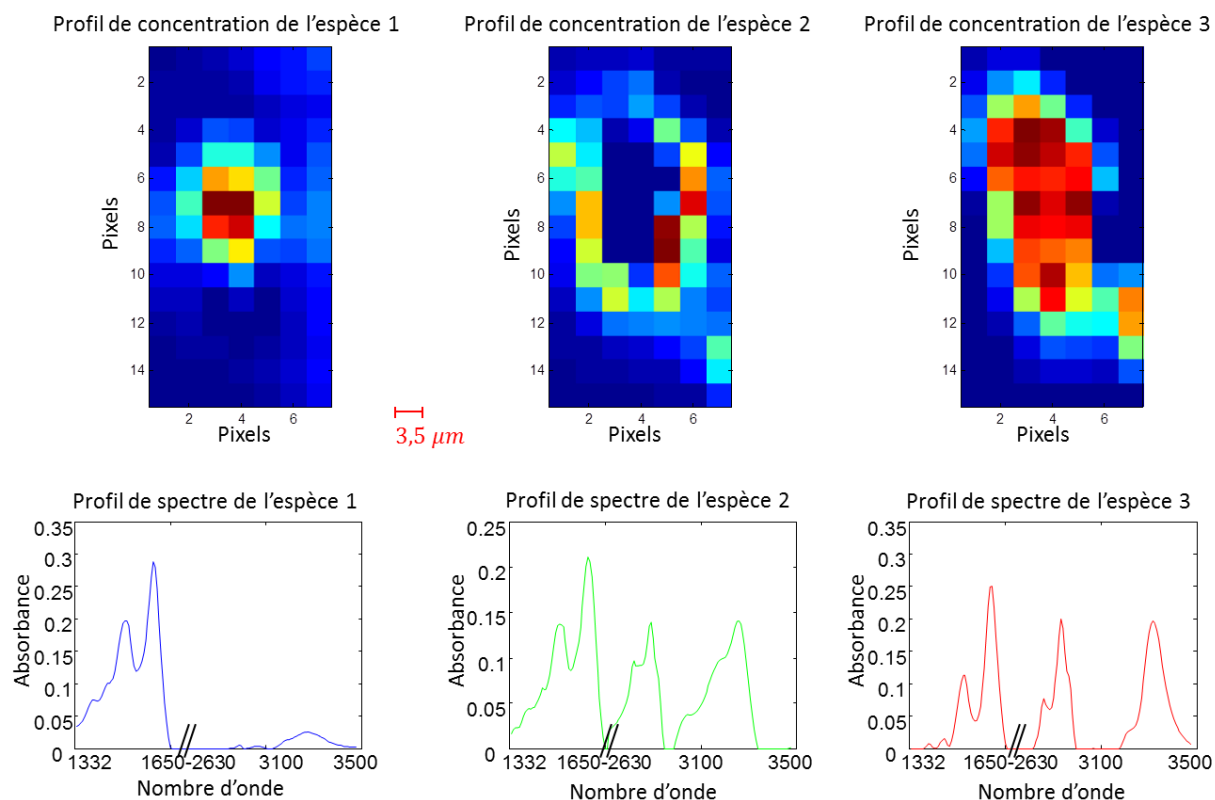


Figure 81 : Profils de concentration et les profils de spectres associés de l'espèce 1, 2 et 3 lors de la résolution MCR-ALS du premier cube de données expérimental.

Nous retrouvons grossièrement des distributions mais il est évident que l'ouverture sélectionnée ne permet pas vraiment d'observer des distributions moléculaires au sein de la cellule. Au niveau spectral, les extractions montrent tout l'intérêt d'une méthode multivariée car il est ici impossible de trouver des nombres d'onde sélectifs des contributions pures. Une interprétation spectrale plus détaillée (non développée ici) montre par exemple des bandes amide I et amide II centrées sur des nombres d'onde différents pour les trois contributions ainsi que des intensités relative différentes. Les biologistes exploitent particulièrement ces informations. La Figure 82 présente des résultats de la super-résolution obtenue à partir des images basse résolution. Parallèlement à ces résultats, nous présentons les images des trois contributions obtenues à partir d'un bloc de données de sur-échantillonnage avec un pas de $0.6 \mu m$. De cette manière, des images sur-échantillonnées et super-résolues ont la même densité de pixels. On note rapidement une amélioration de la résolution spatiale et du contraste sur les résultats de super-résolution.

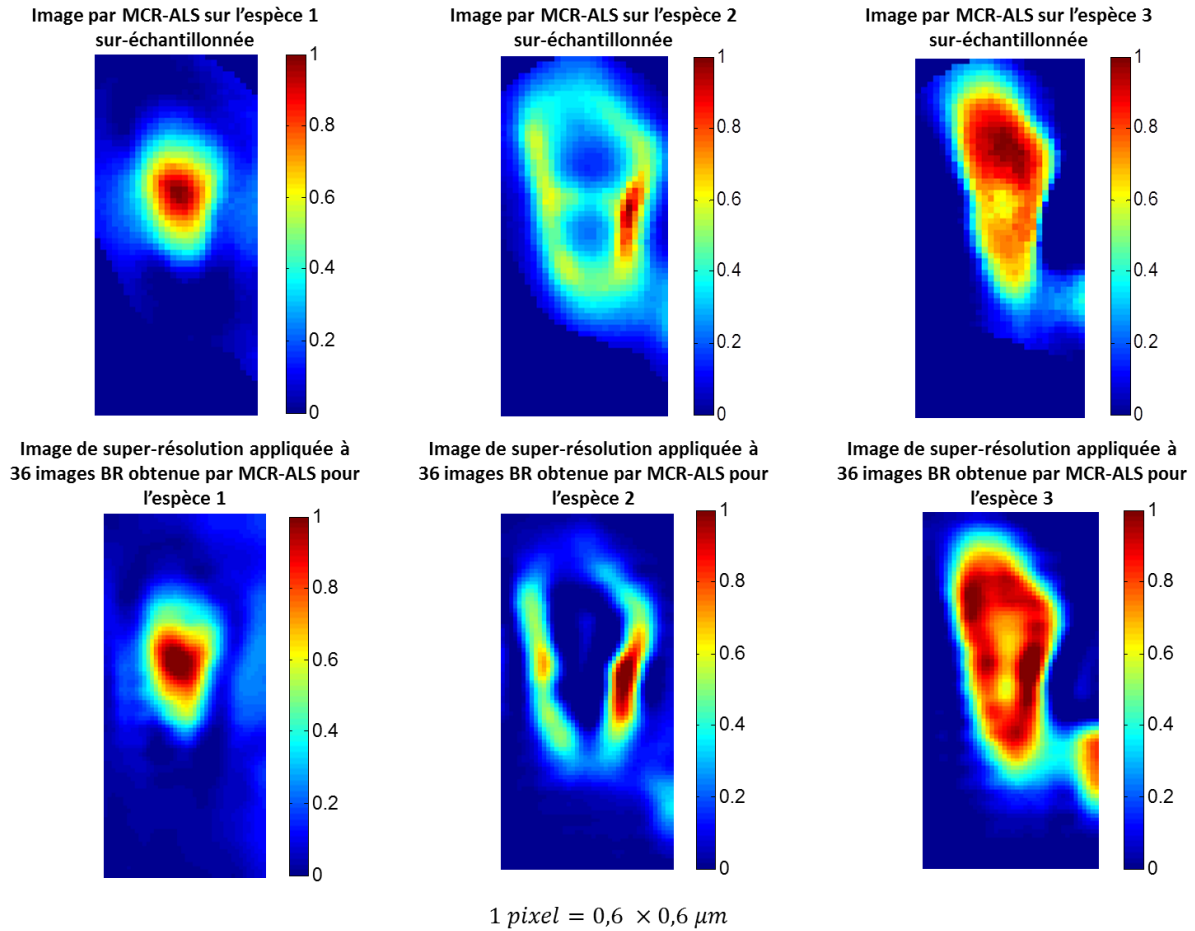


Figure 82 : Comparaison entre les images sur-échantillonnées et de super-résolution des 3 espèces après l'étude de MCR-ALS.

5.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons travaillé sur deux instrumentations différentes dans le domaine du moyen infrarouge. Les résolutions spatiales ont été améliorées pour toutes les expériences, atteignant même 30% dans certains cas. Nous avons vu dans ce chapitre que la configuration optique du système étudié, entraînait un comportement particulier face à la résolution spatiale. Les systèmes à détecteurs multicanaux type FPA avaient ainsi une résolution majoritairement limitée par la taille des pixels (système dit *pixel size limited*) alors que les phénomènes de diffraction limitaient les autres. Cela a particulièrement justifié la nécessité d'évaluer au préalable les résolutions intrinsèques des systèmes. De plus, la méthode de la marche optique s'est avérée être une méthode quantitative fiable pour l'évaluation de la résolution spatiale aussi bien sur les images initiales que sur les images de super-résolution. La dernière étude de la cellule HeLa a montré une combinaison intéressante d'outils chimiométriques. La résolution multivariée de type MCR-ALS a en effet

permis dans un premier temps de résoudre les données spectrales en contributions pures. La super-résolution a ensuite amélioré la résolution spatiale des images de toutes ces contributions.

CHAPITRE VI

LA SUPER-RESOLUTION EN IMAGERIE PROCHE INFRAROUGE

6.1 Introduction

Le domaine spectral du proche Infrarouge (PIR) se situe en longueur d'onde entre $0.8 \mu m$ et $2.5 \mu m$. Il est utilisé pour ses propriétés d'absorption et de réflexion diffuse. Ces bandes d'absorption observées dans le PIR, sont des harmoniques ou des combinaisons des bandes fondamentales du domaine moyen infrarouge. Cette spectroscopie vibrationnelle permet de sonder les liaisons C-H, N-H, O-H, S-H. A cause de la bande passante présente sur son spectre et les coefficients d'extinction très faibles, l'interprétation est souvent trop complexe.

Avant l'arrivée de la chimiométrie, on ne voyait d'ailleurs pas trop à quoi pouvait servir une telle spectroscopie. C'est dans le domaine industriel que la spectroscopie PIR suscite le plus d'intérêt. En effet, les faibles coefficients d'excitation autorisent des chemins optiques allant jusqu'à plusieurs centimètres. La puissance des sources ainsi que les bonnes détectivités des détecteurs assurent quant à elles un rapport signal sur bruit de plusieurs milliers nécessaire à l'exploitation des bandes les moins intenses. Enfin, cette instrumentation est particulièrement adaptée au milieu industriel de par sa robustesse, sa rapidité et la possibilité de déporter les mesures par le biais de fibres optiques. Même si l'imagerie proche infrarouge est relativement peu utilisée par rapport à sa spectroscopie, elle demeure un outil performant de caractérisation des matières premières et de produits finis dans les domaines agroalimentaire et pharmaceutique. De par les dimensions du capteur multicanal qu'exploite l'imagerie PIR, il nous a semblé intéressant de confronter l'imagerie proche infrarouge à la problématique de la super-résolution.

Dans la première partie de ce chapitre, nous exploitons de nouveau la mire USAF 1951 pour déterminer la résolution spatiale intrinsèque du système mais également les coefficients de régularisation nécessaires à l'algorithme MAP pour la super-résolution. Nous analyserons ensuite deux formes d'échantillons pharmaceutiques. Le premier échantillon correspond à un mélange de poudres représentatif d'une matière première et le second à un comprimé.

6.2 Caractérisation de la résolution spatiale intrinsèque d'un imageur proche infrarouge

L'ensemble des acquisitions spectrales PIR ont été effectuées chez Hoffman La Roche à Bâle sur un imageur Sapphire de la société Malvern®. Ce spectromètre est équipé d'un détecteur plan InSb (FPA) de 256×320 pixels et permet donc d'acquérir 81920 spectres simultanément. L'échantillon est éclairé par des lampes Tungstène Halogène et un filtre à cristaux liquides (LCFT) sélectionne alors les longueurs d'onde des photons rétrodiffusés avant leur arrivée sur le détecteur. L'objectif que nous avons sélectionné pour nos expériences permet d'observer une surface d'échantillon de 10 mm par 12.5 mm . Chaque pixel du détecteur observe donc une surface d'échantillon de $39.2 \mu\text{m} \times 39.2 \mu\text{m}$. L'échantillon est posé sur une table motorisée de marque PRIOR assurant des déplacements dans les directions x et y (déplacement minimum de $10 \mu\text{m}$).

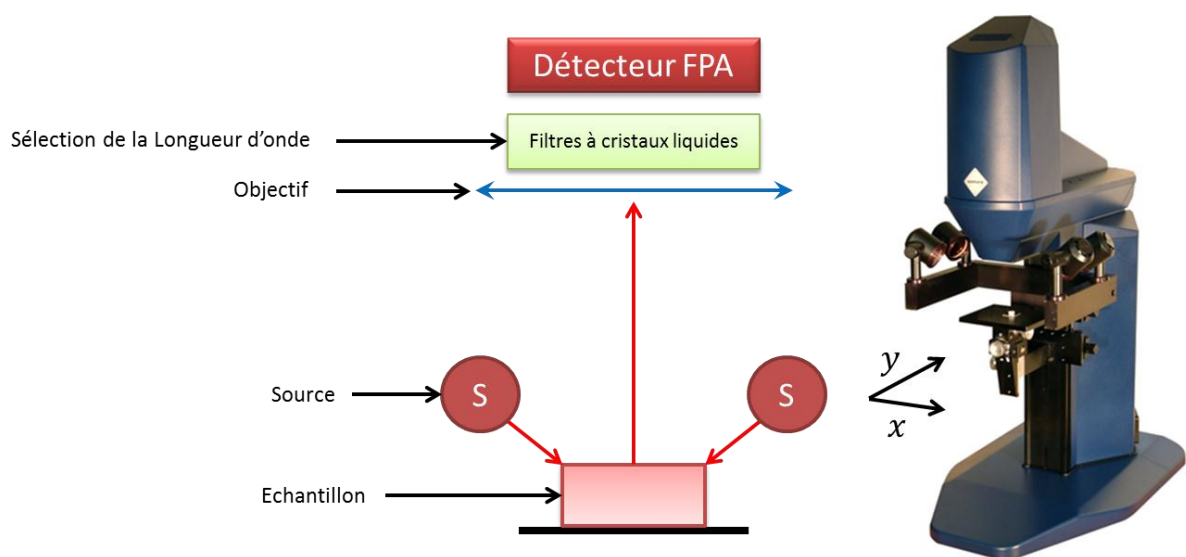


Figure 83 : Vue schématique de l'imageur PIR [206].

La haute réflectivité du chrome et la quasi transparence du verre dans le domaine proche infrarouge, nous a permis d'utiliser de nouveau la mire USAF 1951 pour caractériser la résolution spatiale du système. Les données ont été acquises dans une gamme spectrale comprise entre 1300 nm et 2300 nm avec une résolution spectrale de 10 nm . Le nombre de scans est de 16 correspondant à un temps d'acquisition d'environ 5 min pour un cube de données spectrales. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 84, le large champ (fov) observé par le détecteur a permis d'observer des éléments du groupe 1 au groupe 9 en une seule acquisition. Les calculs de résolution spatiale intrinsèque ont été réalisés avec la méthode de la marche optique pour de nombreuses longueurs d'onde du domaine spectral.

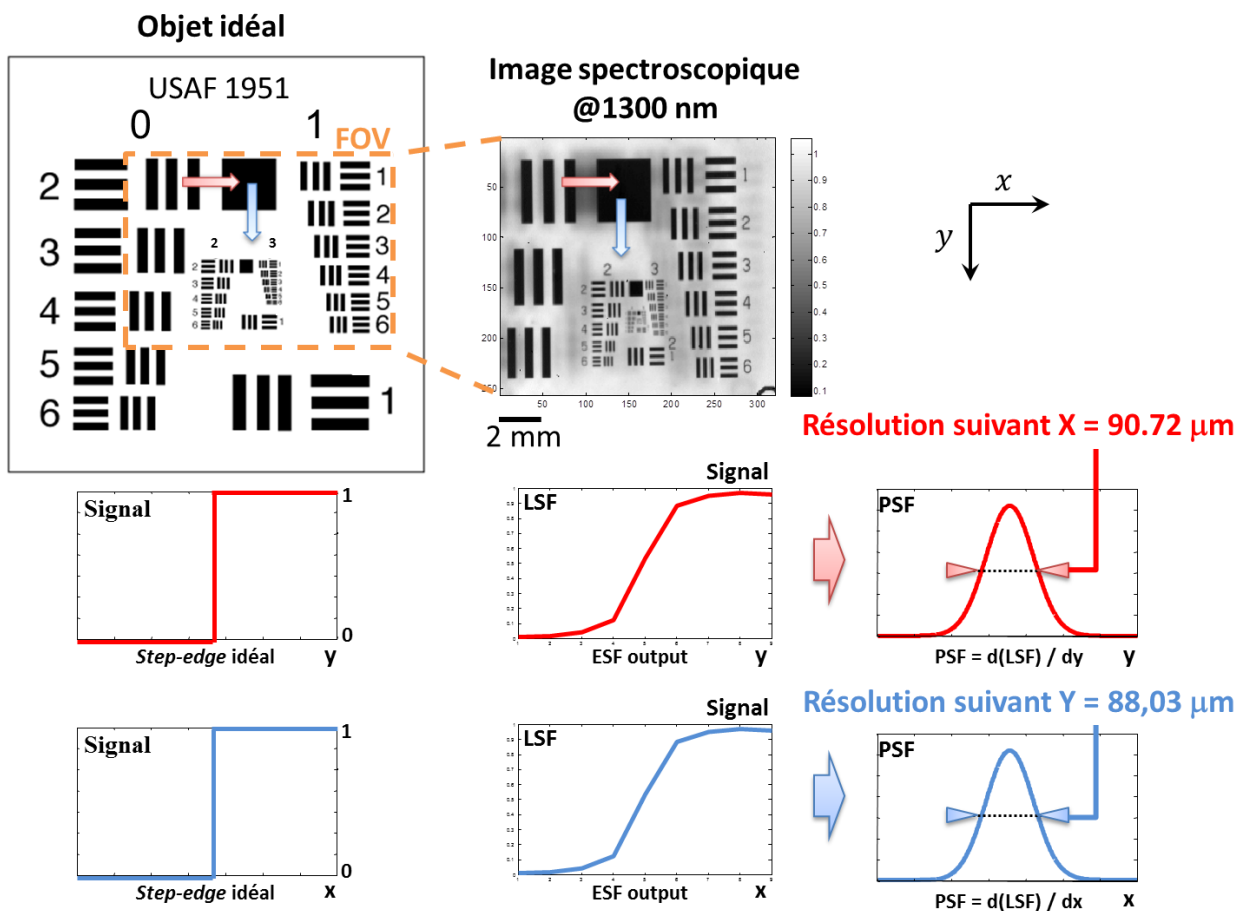


Figure 84 : Calculs de résolution spatiale sur la mire USAF 1951 dans le domaine proche infrarouge.

Les calculs de résolution sur les marches optiques ont été réalisés sur 10 courbes LSF permettant d'évaluer un écart-type. L'exemple sur la Figure 84 montre que la résolution intrinsèque en x ou y à 1300 nm sont équivalentes. Nous avons réitéré ces calculs pour différentes longueurs d'onde. Les résultats sont présentés sur la Figure 85.

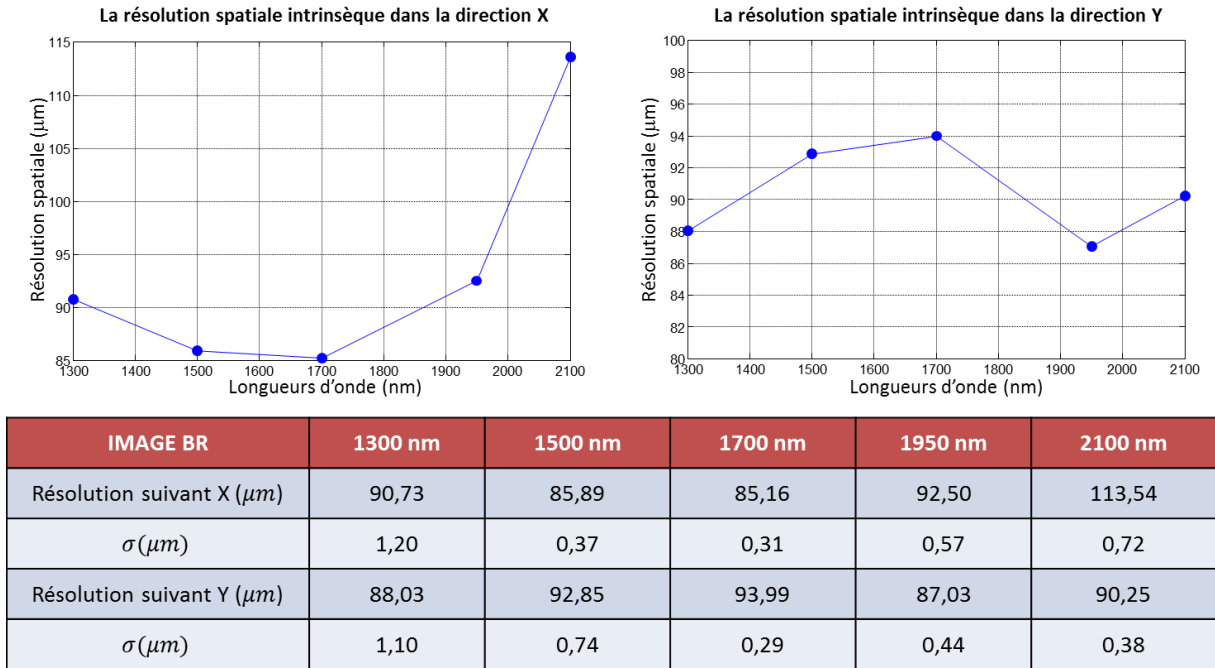


Figure 85 : Mesure de la résolution intrinsèque du système dans les directions x et y avec le critère de marche optique.

Nous remarquons que les caractéristiques de résolution spatiale sont assez similaires sur l'ensemble du domaine spectral. Par contre, on note de nouveau que la résolution spatiale est bien plus importante que celle qui pouvait être calculée par le biais de la limite de diffraction avec des photons ayant des longueurs d'onde proches du micromètre. De nouveau, notre système est dit « *pixel size limited* ». Sa résolution est effectivement limitée avant tout par la taille des éléments du détecteur. Nous pouvons bien entendu utiliser un autre objectif pour diminuer cette résolution mais le champ aurait été nettement réduit. C'est dans ce sens que la super-résolution peut ici jouer un rôle d'augmentation de résolution tout en conservant le champ d'observation.

6.3 Evaluation de l'amélioration de la résolution spatiale issue du concept de super-résolution

Le cube de données acquis précédemment, nous a permis de générer une image BR pour chacune des longueurs d'onde considérées. Le déplacement de $10 \mu m$ au niveau de la table motorisée a constitué ici le déplacement subpixellique. En considérant la surface de $39.2 \mu m \times 39.2 \mu m$ observée par un élément du détecteur, il a ainsi été possible d'acquérir 16 blocs de données spectrales pour la génération au final de 16 images BR. Nous utilisons toujours l'algorithme MAP pour générer les images de super-résolution. La Figure 86 présente les résultats de super-résolution obtenus à $1300 nm$ et $2100 nm$.

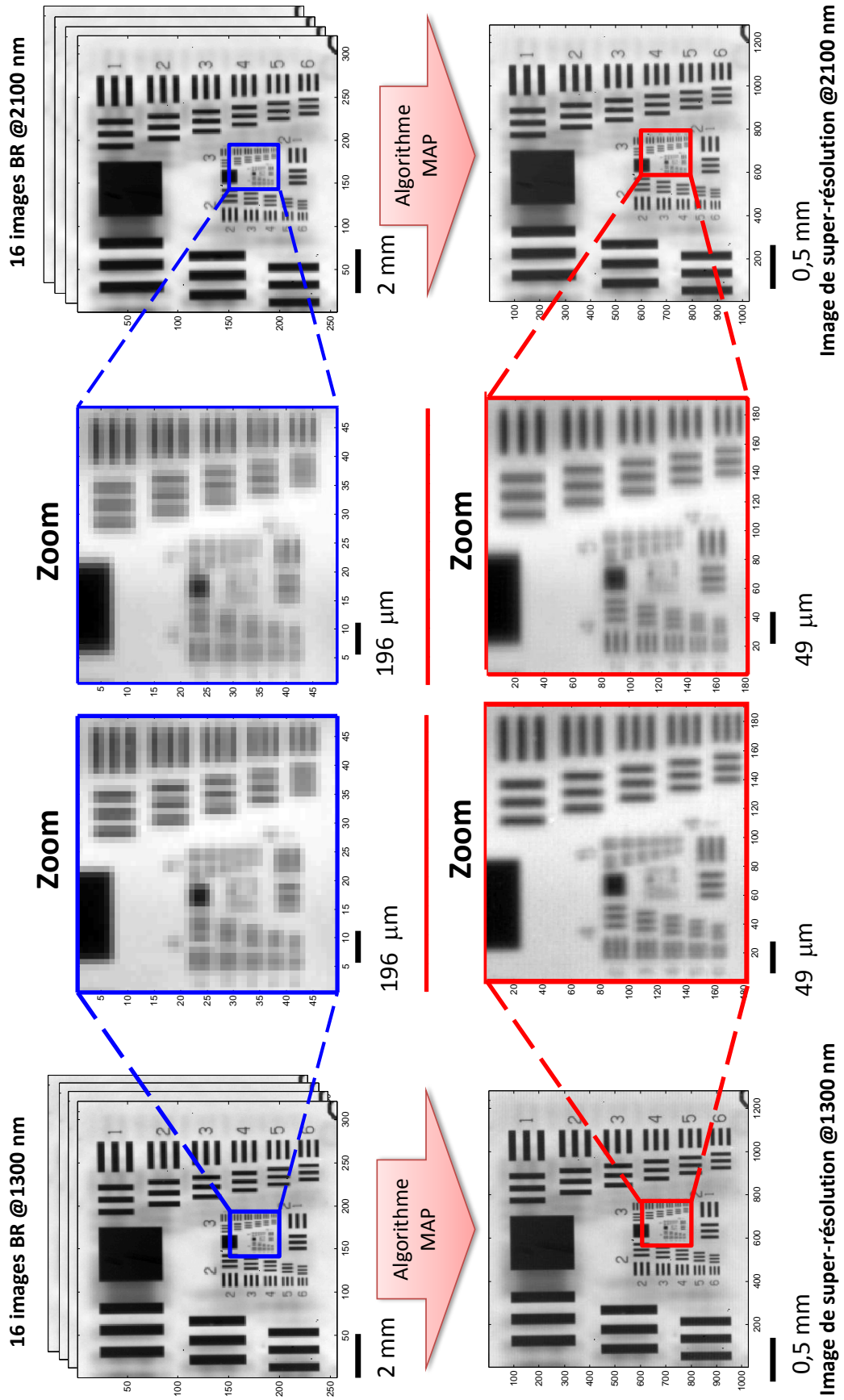


Figure 86 : La super résolution appliquée à 16 images BR pour des longueurs d'onde de 1300 nm et 2100 nm.

L'observation des plus petits détails de la mire montre bien l'amélioration de la résolution spatiale. La Figure 87 présente des mesures quantitatives de l'amélioration de la résolution spatiale faite sur 10 profils LSF.

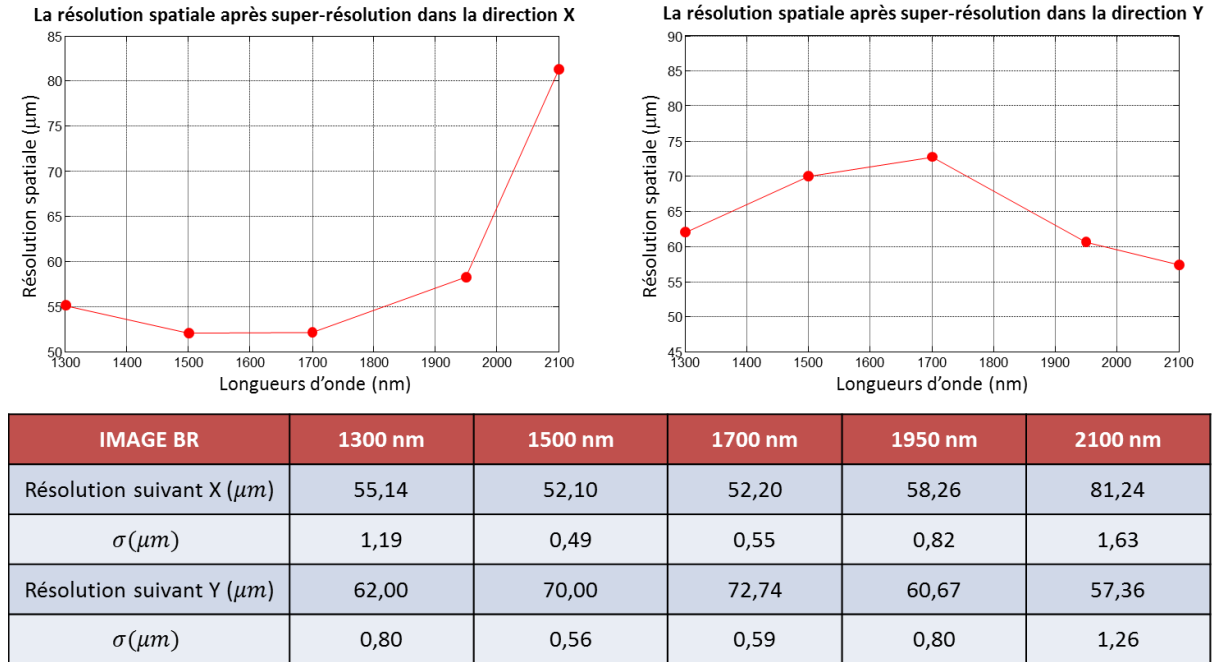


Figure 87 : Mesure de la résolution spatiale du système en x et y après super-résolution suivant le critère de marche optique.

Les calculs s'arrêtent à une longueur d'onde de 2100 nm, car les profils LSF sont relativement bruités au-delà de cette longueur d'onde. Il devient alors difficile de déterminer la résolution spatiale. Le gain de résolution spatiale dans les directions x et y est approximativement de 30%, ce qui constitue un excellent résultat. Nous sommes toujours loin de la limite de diffraction mais nous avons pu diminuer significativement la résolution spatiale tout en conservant notre large champ d'observation de l'échantillon. Au-delà de la caractérisation quantitative, il est toujours intéressant d'avoir une représentation visuelle de l'amélioration de la résolution spatiale, ce que propose la Figure 88. Pour faciliter l'observation, une échelle commune d'intensité a été utilisée. Nous avons de ce fait normalisé le contraste de toutes les images BR et SR.

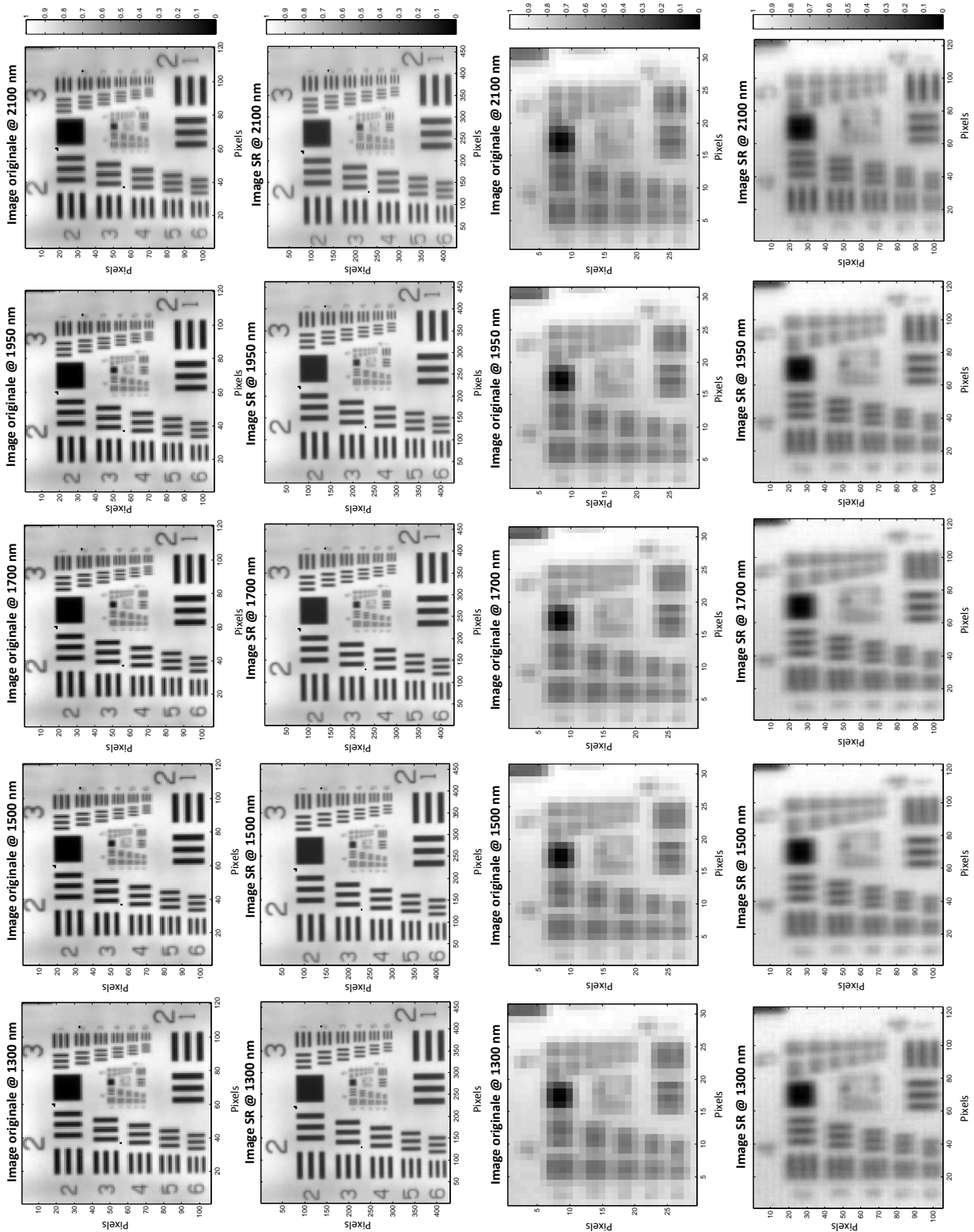


Figure 88 : Visualisation de l’amélioration de la résolution spatiale à différentes longueurs d’onde des groupes 2 et 3 ainsi que des groupes 4 et 5.

Alors que l’observation des groupes 2 et 3 constitue déjà un zoom sur ce qu’observe effectivement le détecteur, nous ne constatons pas facilement de différences entre les images de basse résolution et de super-résolution. Les motifs regardés sont tout simplement

trop grands pour observer cette différence puisque leur largeur est comprise entre $125 \mu m$ et $35.08 \mu m$. La différence est par contre bien visible à partir du groupe 4 présentant des motifs plus petits de taille inférieure à $31.25 \mu m$ pour tout le domaine. Nous nous rapprochons ici des limites de résolution spatiale du système.

6.4 Caractérisation d'échantillons pharmaceutiques

L'objectif de cette partie est de montrer que la super-résolution peut apporter une vision moins biaisée, pour la caractérisation d'échantillons pharmaceutiques. Le premier cas traitera le mélange de poudres utilisées comme matières premières. Le second cas se focalisera sur l'analyse chimique d'un comprimé.

L'échantillon de poudre est constitué de talc et de cellulose. Il est déposé sur une plaque de spectralon (polymère 100% diffusant) lors de l'acquisition spectrale. Le spectralon est utilisé comme référence. Les paramètres d'acquisition restent identiques à ceux utilisés pour la caractérisation de la mire USAF 1951. Il est ainsi possible en deux minutes (5 scans) d'acquérir un cube de données spectrales constitué de 81920 spectres (320×256) sur le domaine $1150 - 2450 \text{ nm}$, chaque élément du détecteur observant une zone de $39.2 \mu m \times 39.2 \mu m$ au niveau de l'échantillon. La Figure 89 présente une image optique et l'ensemble des spectres correspondant au premier cube de données.

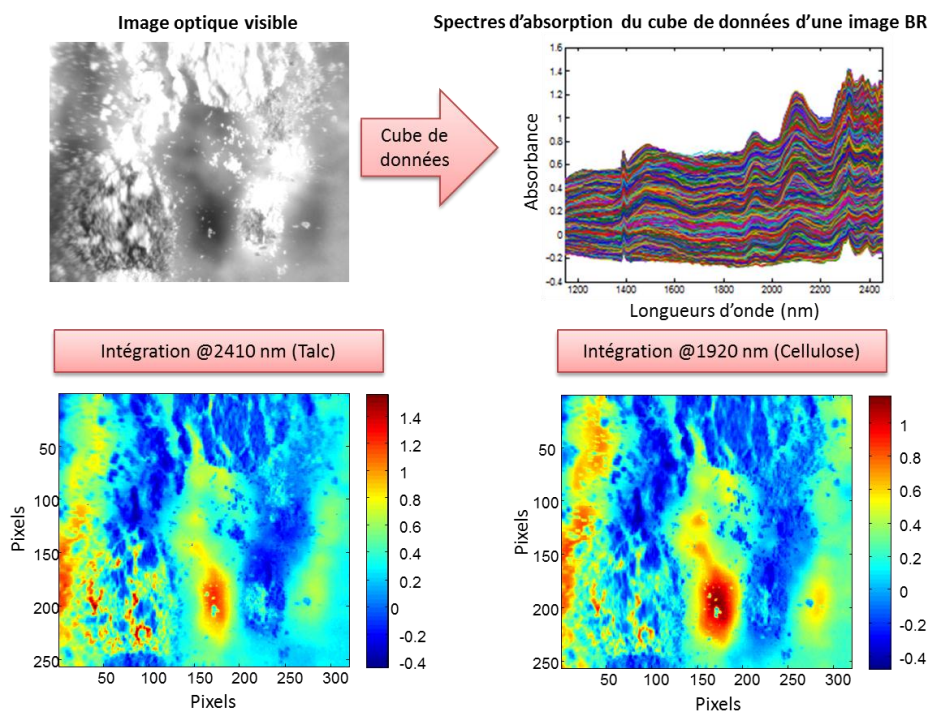


Figure 89 : Exploration du cube de données et intégration sous la méthode classique.

On note avant tout le phénomène de diffusion qui se traduit par une dérive importante de la ligne de base. Ainsi, si on exploite deux longueurs d'onde sensées être caractéristiques de la cellulose (1920 nm) et du talc (2410 nm), on observe des images d'intégration quasiment identiques. En fait, la variance physique amenée par la diffusion masque complètement l'information chimique sous-jacente. La Figure 90 montre l'application de la dérivée de type Savitsky-Golay sur les données spectrales.

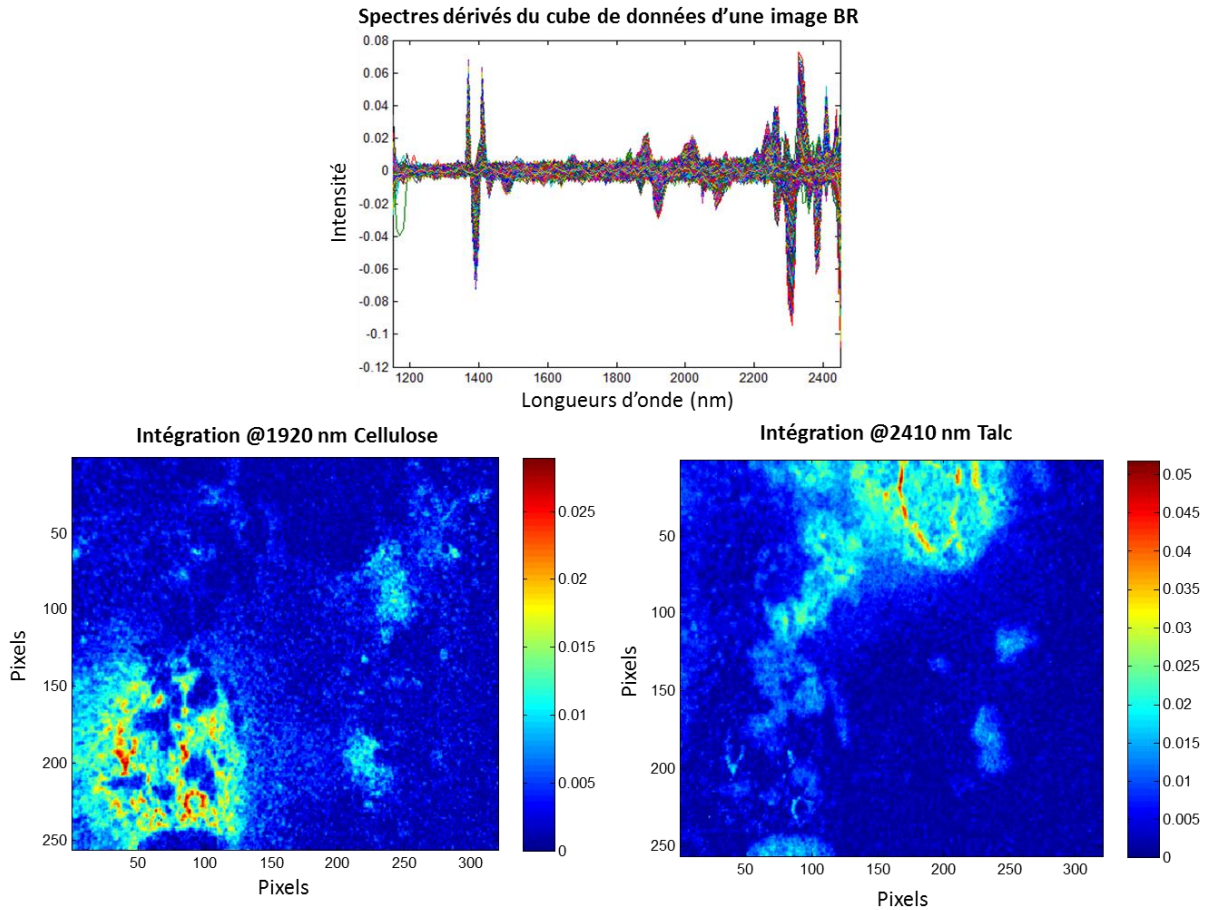


Figure 90 : Explication du prétraitement des spectres et intégration à une bande spécifique pour chacun des constituants.

Nous observons la disparition du fond de diffusion et la production d'images spécifiques pour la cellulose et le talc. La Figure 91 reprend le principe d'obtention d'une image de super-résolution pour le talc. Comme pour la mire USAF, 16 images de basse résolution ont été générées à partir de 16 cubes de données spectrales présentant entre eux des décalages multiples de $10 \mu m$ dans les directions x et y . L'algorithme de super-résolution est toujours de type MAP avec une régularisation : Norme L_1 + BTV.

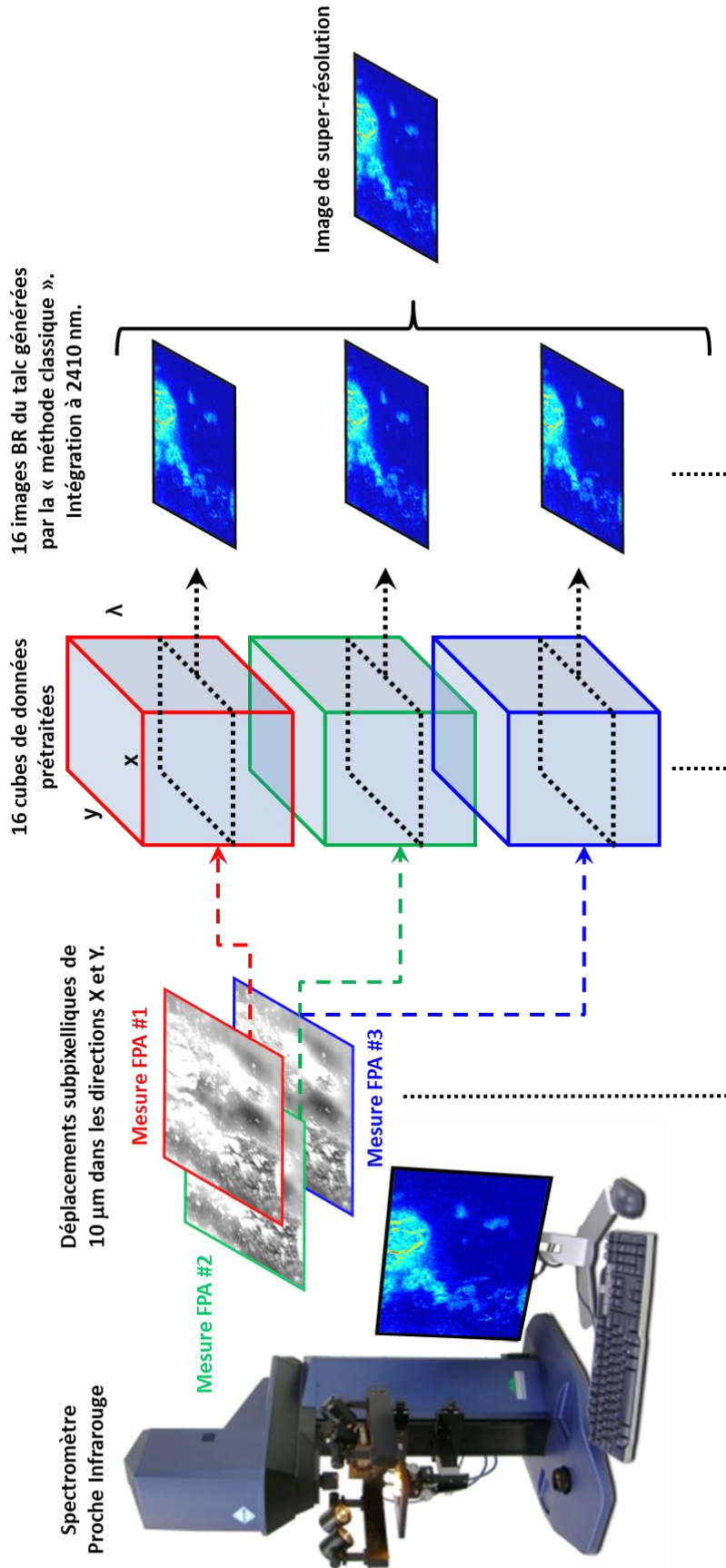


Figure 91 : Principe de super-résolution appliquée à 16 images BR du talc.

La Figure 92 présente une comparaison des images BR et de super-résolution pour les deux composés.

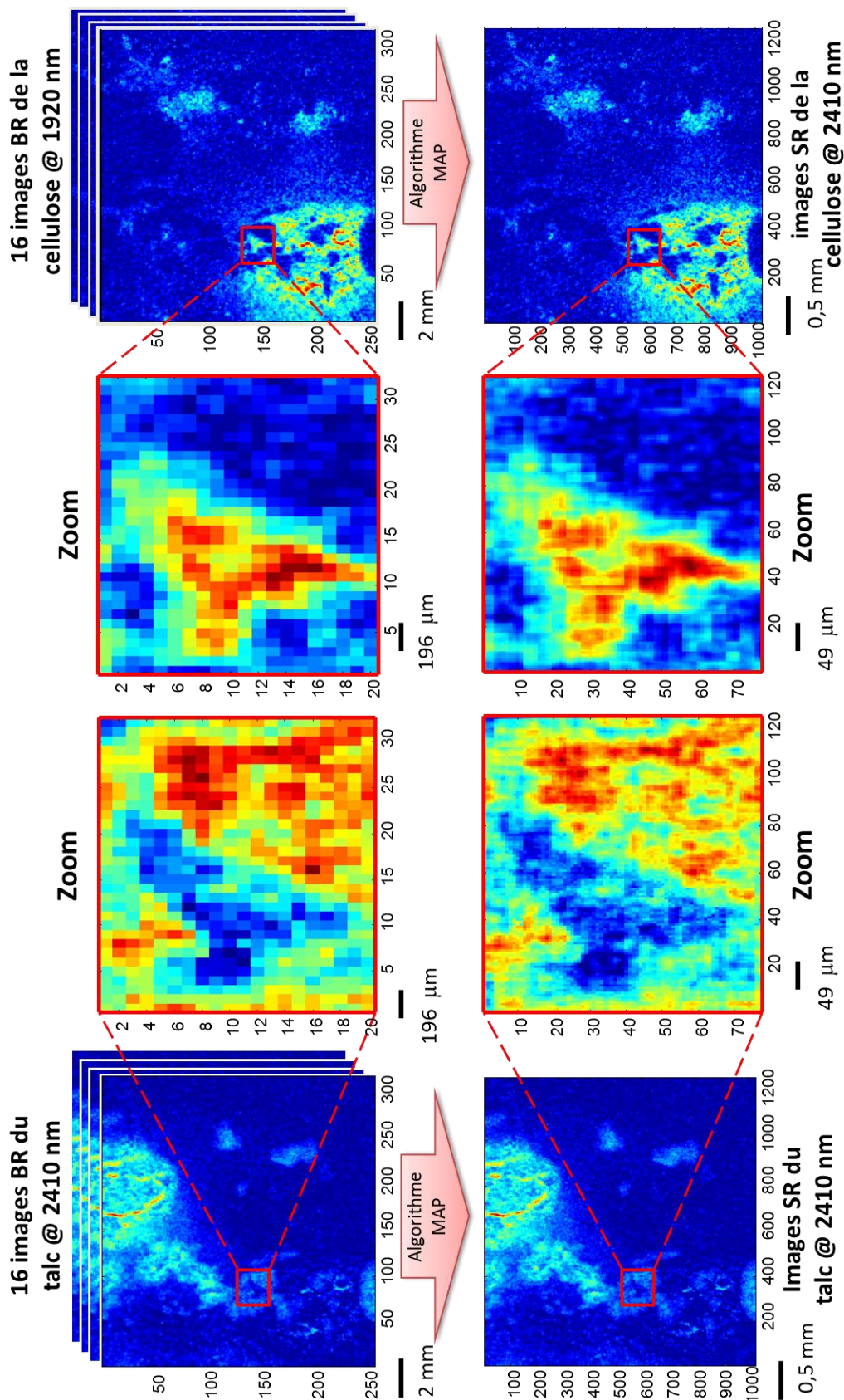


Figure 92 : Comparaison entre l'image BR et SR pour les deux constituants de la poudre.

Si au premier abord, il ne semble pas y avoir énormément de différence sur les images large champ, cela est bien différent sur une zone d'observation plus restreinte. Il est ainsi possible d'observer beaucoup plus de détails sur les images de super-résolution. Ces dernières images donnent indéniablement une vision moins biaisée que les images initiales. Cette augmentation de la résolution spatiale a donc un intérêt particulier lorsque les images générées sont exploitées par d'autres outils chimiométriques pour estimer par exemple une granulométrie ou caractériser une homogénéité.

Le deuxième échantillon analysé est un comprimé pharmaceutique. Il contient six espèces chimiques différentes mais nous nous intéressons uniquement au lactose et à la caféine. Les conditions expérimentales sont strictement identiques aux précédentes. La Figure 93 présente l'acquisition et le prétraitement des données spectrales.

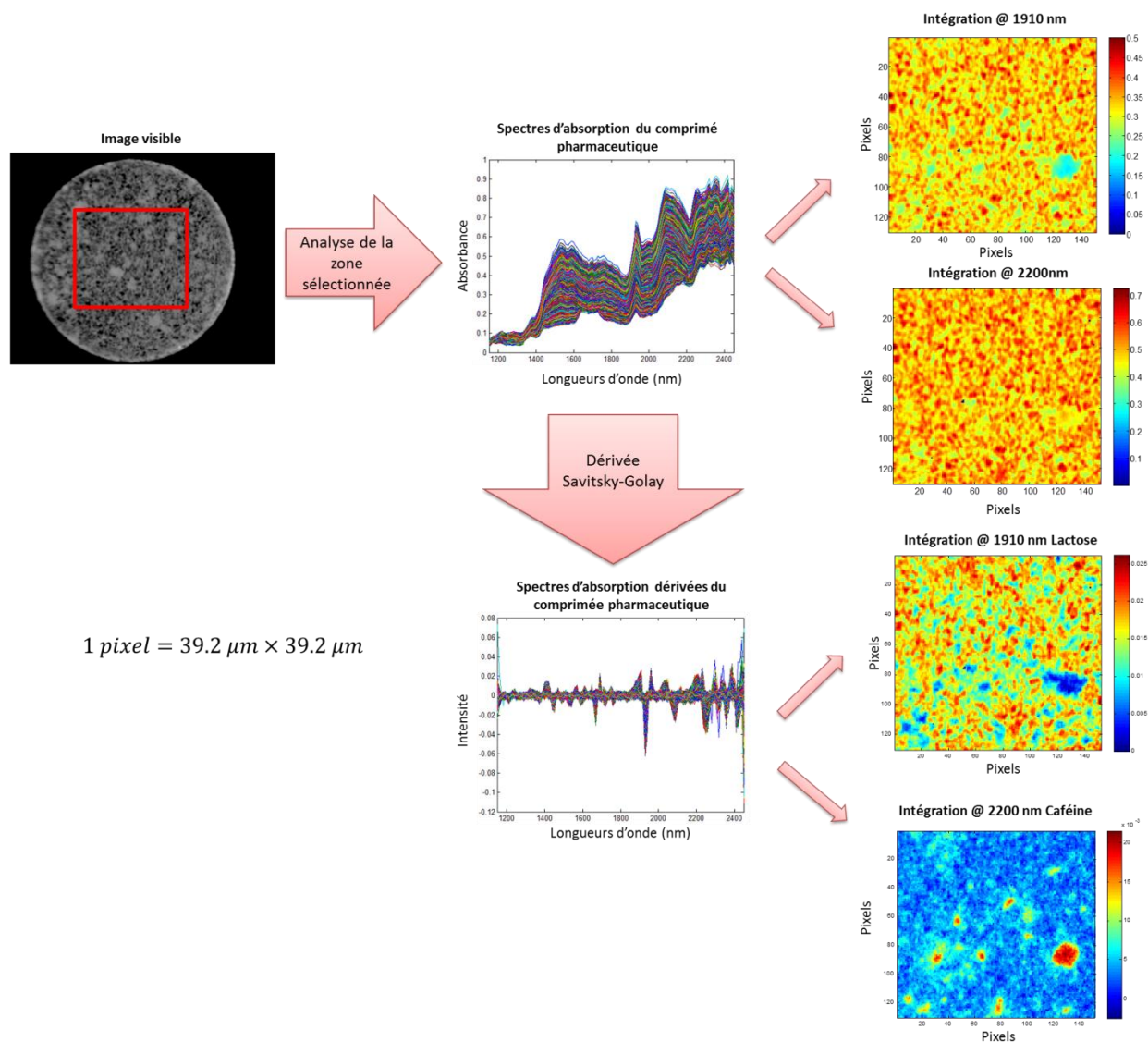


Figure 93 : Zone étudiée et exploration du cube de « données » avec intégration par la méthode classique.

De par la taille importante du comprimé par rapport au champ d'observation du détecteur, nous nous sommes uniquement focalisé sur la partie centrale de l'échantillon (encadré rouge). De nouveau, il a été nécessaire de mettre en place une dérivée afin de supprimer le phénomène de diffusion. Une intégration à 1910 nm et à 2200 nm a généré des images de basse résolution pour le lactose et la caféine. Comme précédemment, un décalage subpixelique multiple de $10\text{ }\mu\text{m}$ dans les directions x et y a permis d'obtenir 16 images de basse résolution pour les deux composés. La Figure 94 présente l'ensemble des résultats. Comme pour les poudres, nous observons une nette amélioration de la résolution.

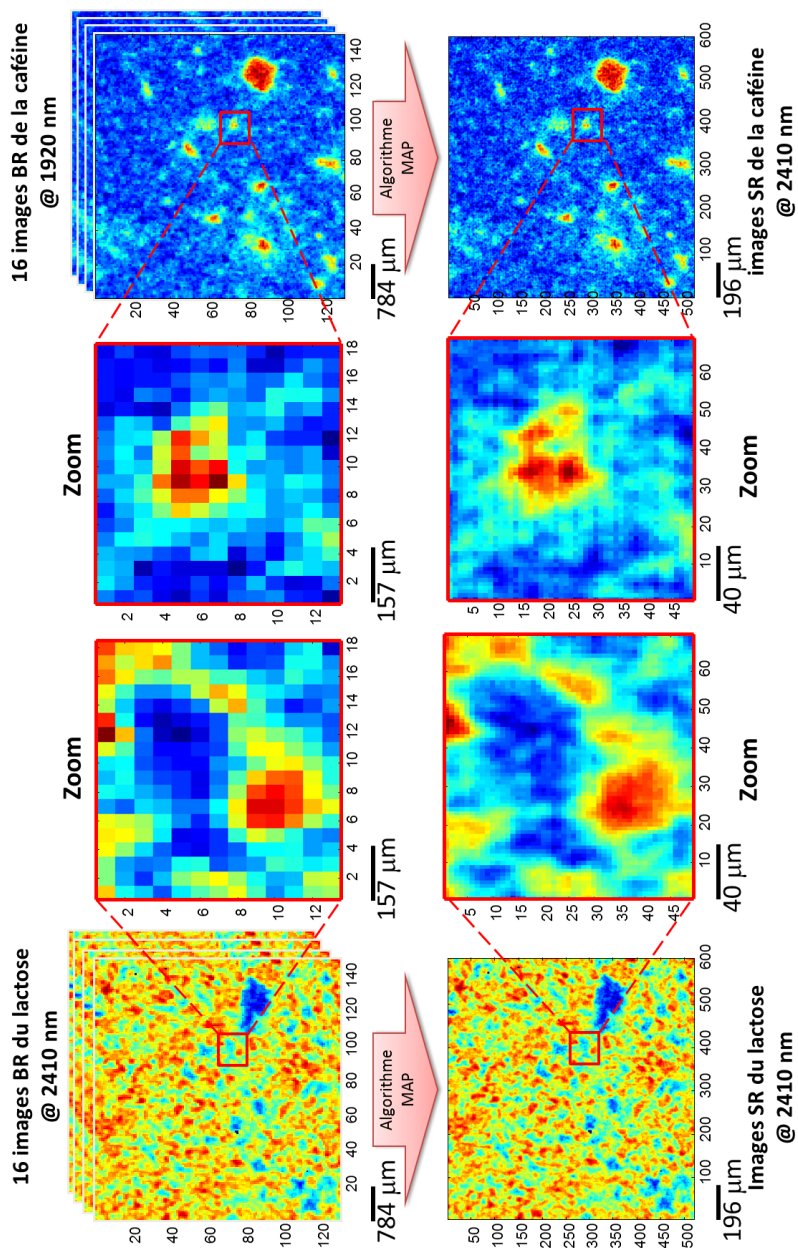


Figure 94 : Comparaison entre l'image BR et SR pour deux constituants du comprimé pharmaceutique.

6.5 Conclusion

Ce chapitre était centré sur l'exploitation de la super-résolution en imagerie proche infrarouge. Nous avons pu démontrer qu'il était possible de diminuer significativement la résolution spatiale de ces systèmes imageurs (environ 30%) tout en conservant un large champ d'observation. Dans le cadre d'applications pharmaceutiques, nous avons aussi montré l'intérêt de notre approche afin de générer des images chimiques plus proches de la réalité chimique de l'échantillon et ainsi d'en avoir une vision moins biaisée. Il est à noter que le décalage subpixellique de $10\ \mu m$ a été imposé par la table motorisée qui ne propose pas de déplacements plus faibles. Dans de futurs travaux, il conviendrait de regarder si nous ne pouvons pas repousser encore les limites de la résolution spatiale avec une table beaucoup plus performante.

CHAPITRE VII

LA SUPER-RESOLUTION POUR LA MICRO-SPECTROMETRIE RAMAN

7.1 Introduction

La micro-spectrométrie Raman a une place de choix au sein des imageries spectroscopiques vibrationnelles. Elle est effectivement la seule à proposer une résolution spatiale submicronique pour des instrumentations classiques. C'est aussi une spectroscopie de diffusion contrairement aux spectroscopies développées précédemment. L'objectif de ce chapitre est de démontrer qu'il est possible de repousser les limites de résolution spatiale par le concept de super-résolution pour cette spectroscopie intrinsèquement résolutive. L'histoire de l'instrumentation Raman est intimement liée à celle du LASIR. Nous souhaiterions montrer dans ce chapitre que la chimiométrie permet de repousser les limites des spectromètres et fait donc maintenant, partie intégrante du développement instrumental. Ce chapitre présentera tout d'abord l'amélioration de la résolution spatiale sur une mire pour se focaliser ensuite sur la caractérisation de particules d'aérosols en zone urbano-industrielle.

7.2 Caractérisation de la résolution spatiale intrinsèque d'un micro-spectromètre Raman

7.2.1 Description de l'instrumentation

L'ensemble des mesures Raman de cette thèse a été effectué sur un spectromètre LABRAM HR Visible confocal à balayage de la société HORIBA Jobin Yvon. Ce spectromètre est couplé avec un microscope à haute stabilité BX 40 équipé d'un objectif x100 (NA=0.9). Il est équipé d'un réseau de diffraction de 1200 traits/mm permettant une résolution spectrale de l'ordre de 0.5 cm^{-1} . Le détecteur CCD utilisé est refroidi à l'azote liquide. Une caméra

placée sur le microscope assure l'acquisition d'une image visible avant l'acquisition spectrale. L'excitation est réalisée, dans notre étude, par un laser vert de longueur d'onde 532 nm . L'échantillon est posé sur une table piézoélectrique PI (*Physik Instrumente*) motorisée XYZ permettant de réaliser des cartographies Raman avec des déplacements nanométriques. Cette table assurera la répétabilité et la précision en position nécessaire à l'algorithme de super-résolution. Ces platines offrent des déplacements typiques de $100 \times 100 \times 100$ microns avec un pas pouvant atteindre le nanomètre si nécessaire selon les trois directions. L'ensemble du dispositif expérimental est posé sur une table antivibratoire de marque Newport modèle ST-UT2 qui au-delà d'un système pneumatique classique propose un système de contre-réaction qui réduit significativement les vibrations des basses fréquences (Figure 95). Ce dispositif peut être activé en fonction des besoins expérimentaux.

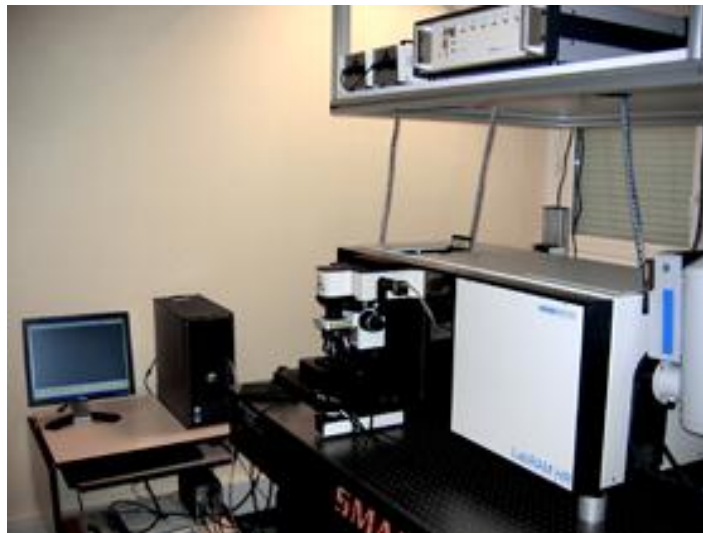


Figure 95 : LABRAM HR visible.

L'instrumentation est placée dans une salle climatisée. Une paroi est placée autour du microscope afin de l'isoler au maximum du milieu extérieur.

7.2.2 Développement d'une nouvelle mire Raman

Comme pour les études précédentes, la mire Raman va nous permettre, d'une part de déterminer la résolution intrinsèque du système, et d'autre part, d'évaluer le gain en résolution spatiale après l'application de l'algorithme de super-résolution.

Malheureusement, Il n'est pas possible d'utiliser la mire USAF en spectrométrie Raman car son verre ne présente pas de contribution Raman importante. De plus, la taille

des motifs de la mire USAF n'est pas vraiment adaptée à la spectrométrie Raman qui possède une résolution submicronique. Nous avons donc dû en développer une nouvelle en collaboration avec l'Institut d'Electronique, de Microélectronique, et de Nanotechnologie (IEMN). Nous avons exploité le potentiel de la lithographie électronique afin de déposer des motifs d'or sur un substrat de Silicium.

7.2.3 Création du masque nécessaire à la lithographie électronique

Un masque définit les zones sur lesquelles on souhaite au final observer un dépôt. Ce masque fut créé par nos soins avec le logiciel CLEWIN3. Le motif submicronique a été créé en nous inspirant des normes NBS 101A [*Microscopy Resolution Test Chart*] (Figure 96). Il est constitué de cinq barres régulièrement espacées horizontales et verticales.

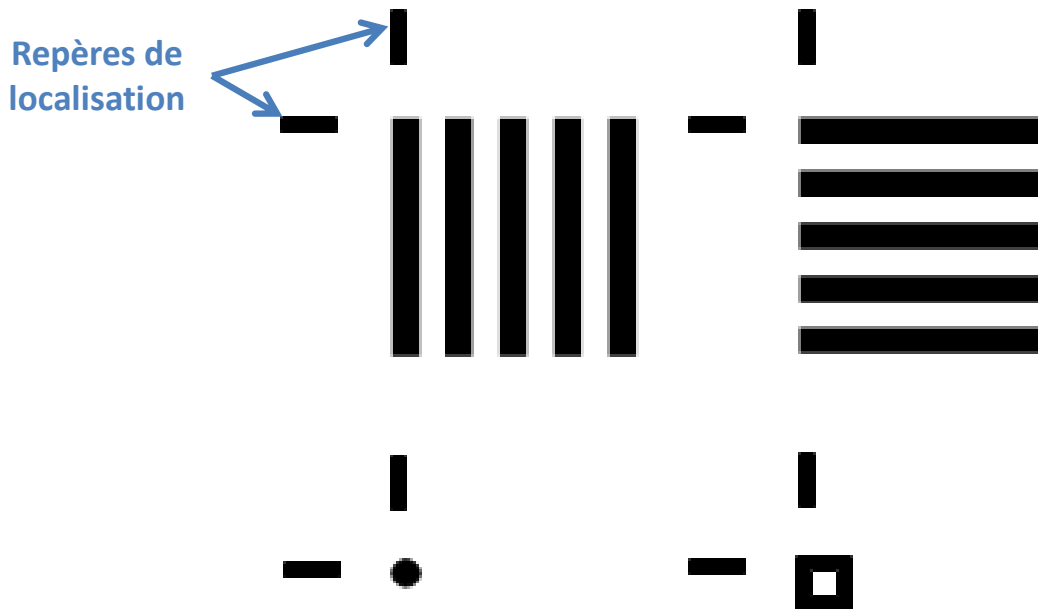


Figure 96 : Types de motifs

Deux formes géométriques sont aussi présentes (cercle et carré évidé). L'espace entre deux barres correspond à la largeur d'une barre. La largeur d'une barre correspond au diamètre du cercle ou à la taille de la partie évidée du carré. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 97 (Partie A et B), ce motif est reproduit homothétiquement afin d'observer des largeurs de barres variant de $1 \mu\text{m}$ à $62,5 \text{ nm}$. Des repères de localisation sont ajoutés sur les différents motifs afin de les localiser lorsqu'ils deviennent trop petits et quasiment invisible sur une image optique.

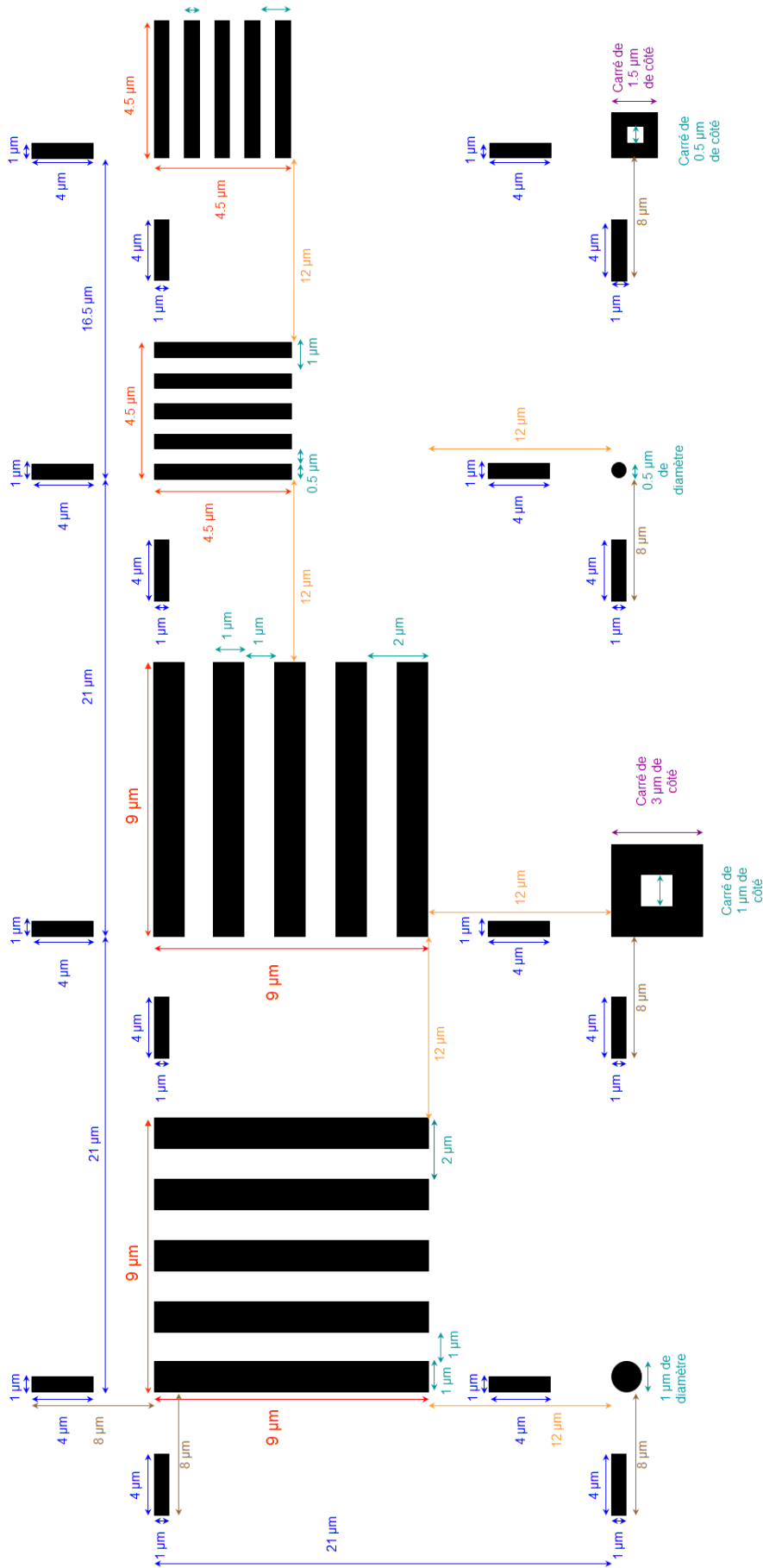


Figure 97 : Partie A : Masque de lithographie de l'ensemble des motifs de largeur de 1 μm à 0.5 μm.

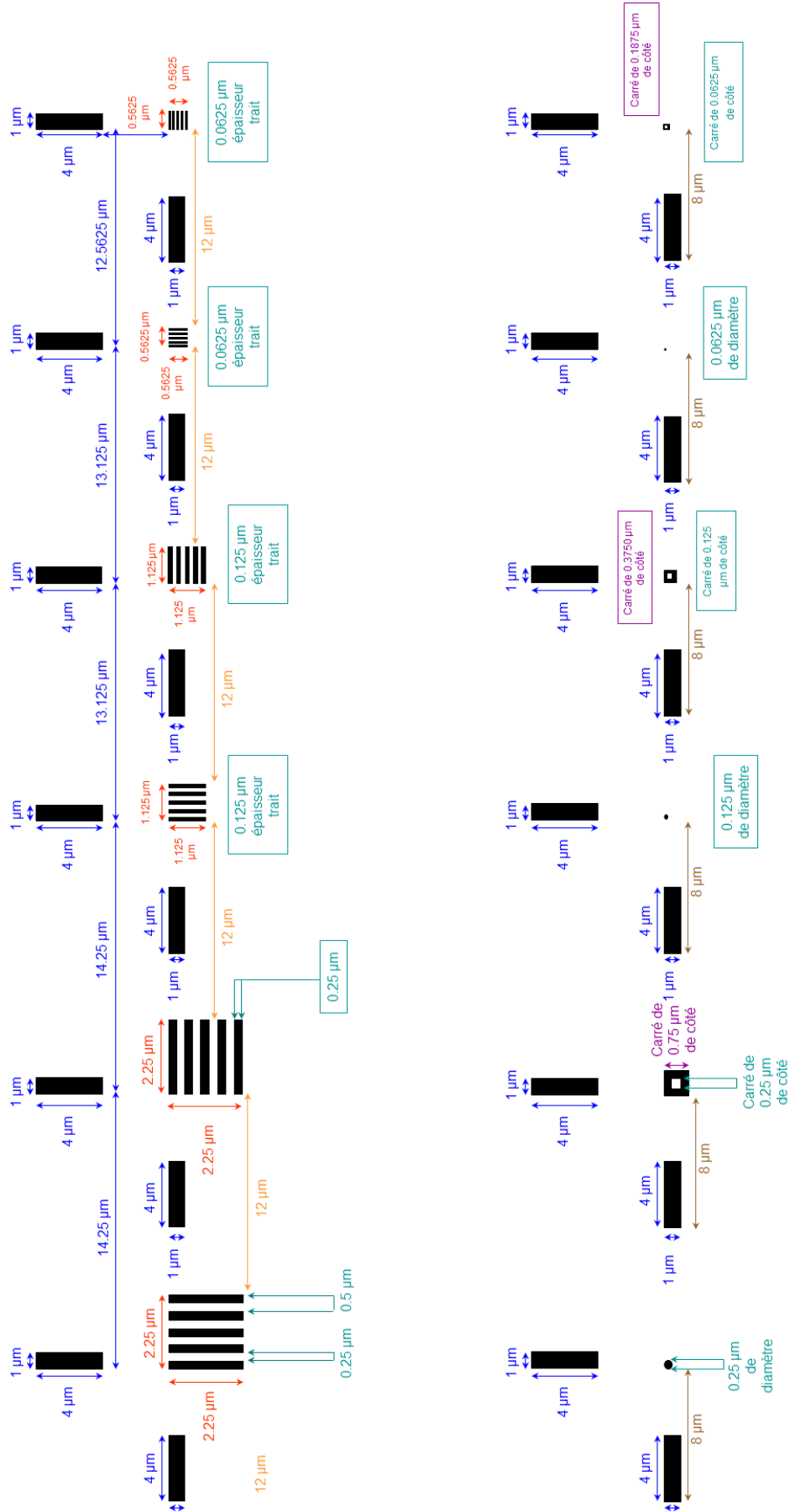


Figure 97 : Partie B : Suite du masque de lithographie avec les motifs de largeur de $0.25\ \mu\text{m}$ à $62.5\ \text{nm}$.

7.2.4 Création de la mire par lithographie électronique

Le but est ici de créer des motifs submicroniques sur une surface possédant d'excellentes propriétés de diffusion Raman. Le silicium a donc été sélectionné. Ainsi la lithographie par faisceau d'électrons va nous permettre de modifier la surface du Si en y déposant des motifs d'or (Figure 98).

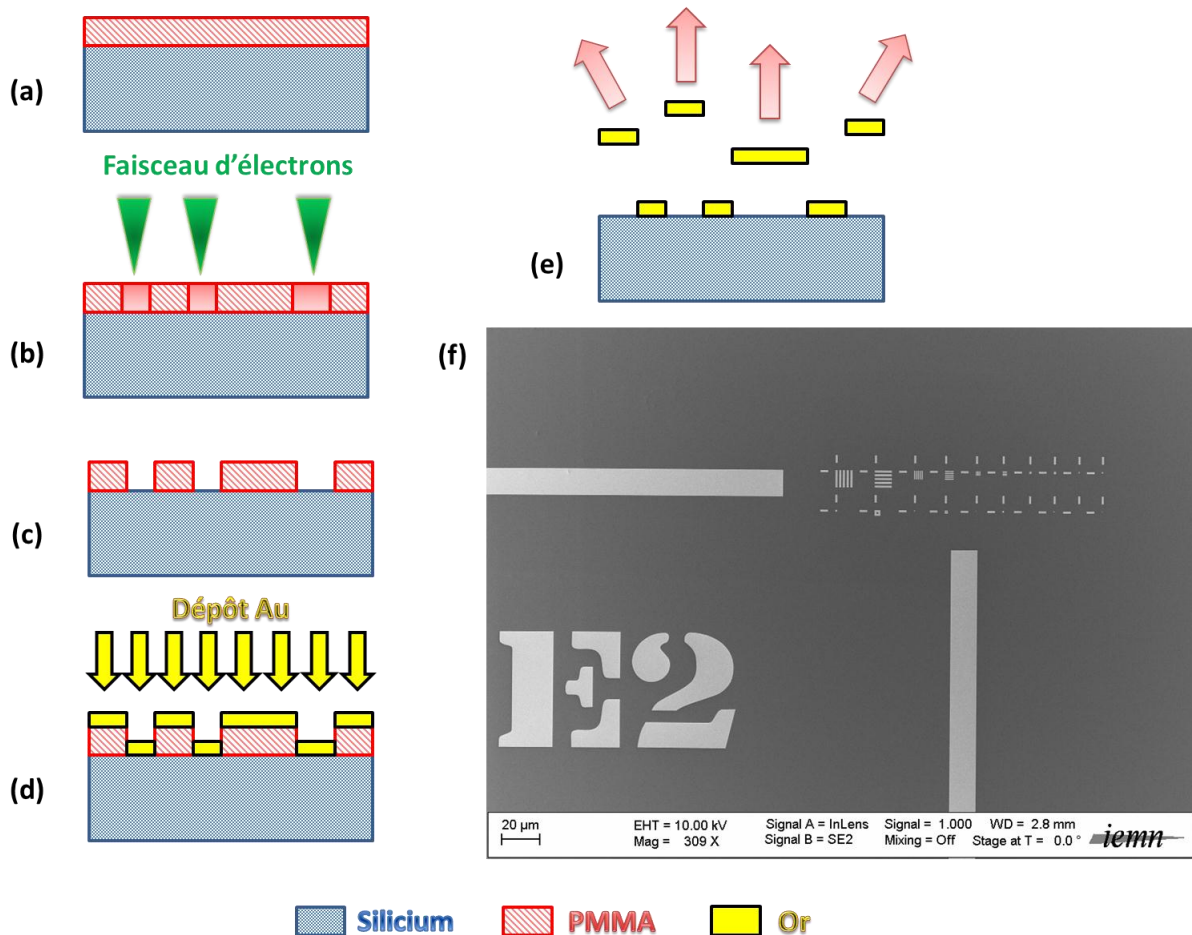


Figure 98 : Principe de la lithographie PMMA spin-coated sur Si (a) Exposition à un faisceau d'électrons suivant un masque (b) Phase de développement (c) Au déposé par évaporation (d) Lift-off (e) Image par MEB d'un ensemble de motifs submicroniques (f).

Le silicium est tout d'abord recouvert par *spin-coating* d'une couche d'environ 500 nm de polyméthacrylate de méthyle (PMMA : *Poly Methyl MethAcrylate*), polymère sensible aux électrons (Figure 98 (a)). Le masque précédent créé permet de piloter un canon à électron qui bombarde la surface du PMMA là où nous souhaitons à terme observer des motifs d'or (Figure 98 (b)). L'exposition de ces zones par le faisceau d'électron entraîne une fragmentation de la chaîne du PMMA. On applique alors une solution « révélatrice » qui dissout les zones irradiées de PMMA (Figure 98 (c)) [207]. Une épaisseur d'or de 50 nm est

ensuite déposée par évaporation sur toute la surface de l'échantillon (Figure 98 (d)). La dernière étape, appelée *lift-off*, consiste à plonger l'échantillon dans l'acétone pour enlever les traces restantes de PMMA pour finalement laisser apparaître les motifs d'or (Figure 98 (e)). L'image par microscopie électronique à balayage (MEB) montre l'ensemble des motifs (Figure 98 (f)). Cette mire est idéale dans le sens où le silicium donne une contribution localisée et intense alors que l'or n'est pas diffusant. Elle présente aussi différentes tailles de motifs allant jusqu'à 62.5 nm de large. La diversité des motifs donne aussi la possibilité d'appliquer la méthode de marche optique ou le critère de Rayleigh.

7.2.5 Evaluation de la résolution intrinsèque du spectromètre Raman

Comme nous l'avons vu précédemment, le principe de la microscopie confocale consiste à éliminer la lumière parasite hors focale. Ce filtrage est assuré par le trou confocal (*pinhole*) variable en diamètre. D'une manière générale, on considère que les meilleures résolutions spatiales sont obtenues pour les trous les plus petits. Cela n'est pas sans conséquence puisque le flux de photons est alors nettement diminué tout comme le rapport signal sur bruit. Dans le chapitre de simulation numérique, nous avons vu que les vibrations autour et dans le système optique avaient une influence sur la résolution spatiale. Les expériences que nous proposons ici permettent ainsi d'évaluer l'influence de la taille du trou confocal et du système antivibratoire sur la résolution intrinsèque du micro-spectromètre Raman. Le Tableau 12 définit l'ensemble des paramètres pour cinq expériences différentes.

Expériences	Paramètres instrumentaux						
	Longueur d'onde d'excitation (nm)	Résolution spectrale (cm ⁻¹)	Pinhole (μm)	Objectif (NA = 0,9)	Table antivibratoire activée	Temps d'acquisition d'un cube de données	Pas du mapping (μm)
1	532	0,5	1000	× 100	Oui	~15	1
2	532	0,5	500	× 100	Oui	~15	1
3	532	0,5	300	× 100	Oui	~15	1
4	532	0,5	200	× 100	Oui	~15	1
5	532	0,5	200	× 100	Non	~15	1

Tableau 12 : Description des expériences pour obtenir la résolution intrinsèque du système.

Les quatre premières expériences utilisent un trou confocal de plus en plus petit allant jusqu'à 200 μm avec le système antivibratoire actif. La cinquième expérience exploite un trou confocal de 200 μm mais sans système antivibratoire. A titre d'exemple, la Figure 99 présente la mesure de la résolution spatiale dans les directions *x* et *y* pour l'expérience n°1 exploitant un trou confocal de 1000 μm.

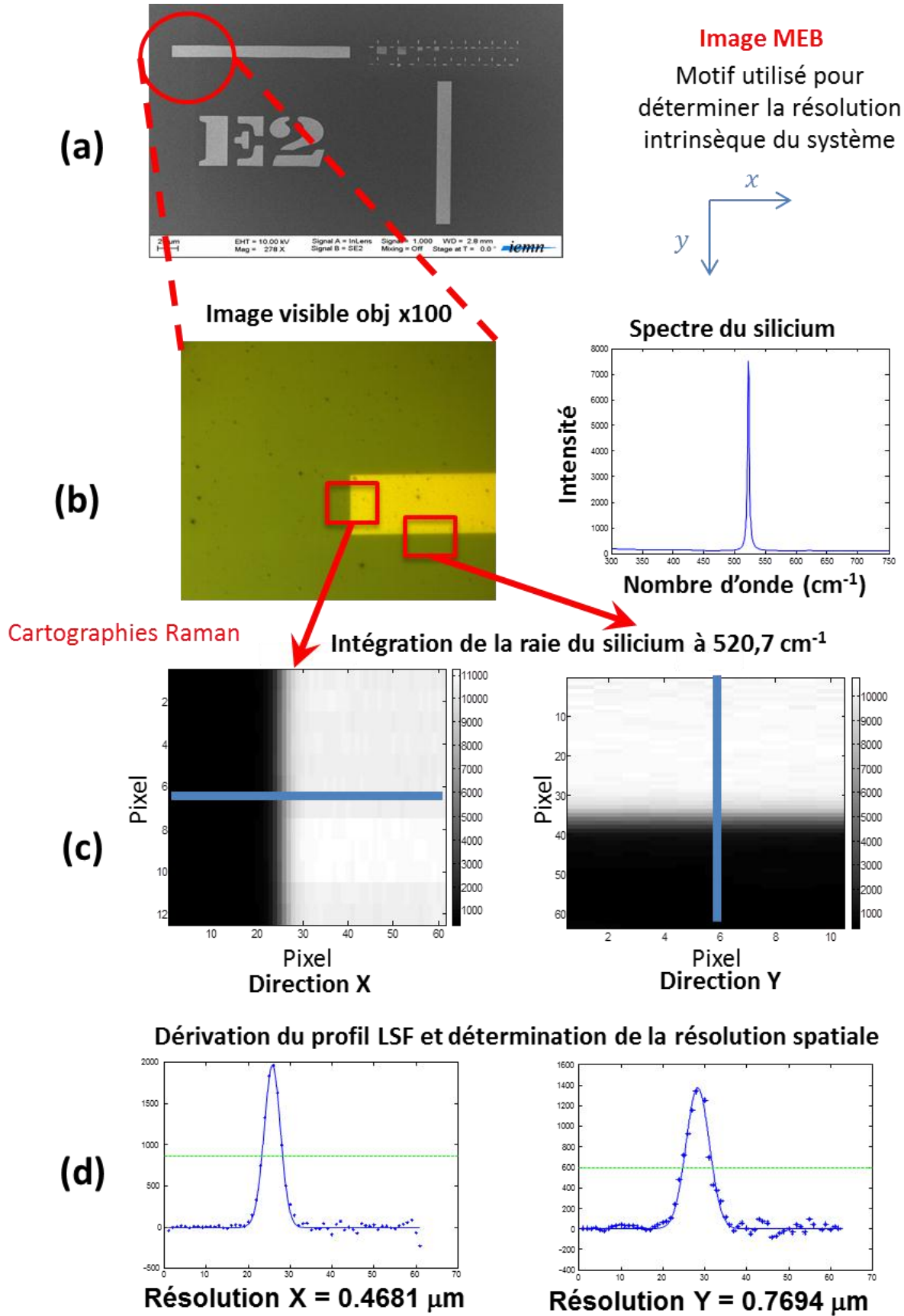


Figure 99 : Exemple de détermination de la résolution spatiale du système pour un trou confocal de 1000 μm
Image MEB du motif utilisé (a) image visible du motif et le spectre associé du silicium (b) Profils LSF (c)
Dérivation d'un profil LSF (d).

Comme indiqué en (a) une barre de localisation de la mire est exploitée pour la méthode de la marche optique. Sa largeur relativement importante permet de définir deux zones de cartographies distinctes pour l'évaluation des résolutions spatiales dans les directions x et y (Figure 99 (b)). Le signal du silicium est alors intégré pour générer des cartographies (Figure 99 (c)). Huit profils LSF sont extraits de ces dernières qui après dérivation, fournissent les résolutions spatiales dans les directions x et y , ainsi qu'un écart-type associé (Figure 99 (d)). Le Tableau 13 présente les évaluations de résolutions spatiales pour les cinq expériences.

Expériences	Résolution intrinsèque du système					
	Pinhole (μm)	Système antivibratoire	Résolution spatiale en X (μm)	σ_x (μm)	Résolution spatiale en Y (μm)	σ_y (μm)
1	1000	Oui	0.468	0.006	0.769	0.012
2	500	Oui	0.463	0.016	0.782	0.005
3	300	Oui	0.516	0.009	0.656	0.007
4	200	Oui	0.586	0.018	0.561	0.009
5	200	Non	0.565	0.010	0.619	0.005

Tableau 13 : La résolution spatiale intrinsèque du système dans les directions x et y pour différents pinhole.

On remarque rapidement que les résolutions sont différentes dans les directions x et y lorsque le trou confocal est compris entre 300 μm et 1000 μm (expériences 1 à 3). Ceci est expliqué par le fait que nous ne sommes plus vraiment en condition de confocalité. Seul un trou confocal de 200 μm assure un équilibre des résolutions dans les deux directions. Les expériences 4 et 5 présentent des résolutions assez comparables indiquant qu'un système antivibratoire actif ne change pas la résolution spatiale intrinsèque du spectromètre Raman. Pour un trou confocal de 200 μm , la résolution spatiale est donc voisine de 0.58 μm dans les deux directions. Nous pouvons remarquer l'excellente répétabilité de la marche optique puisque l'écart-type des mesures ne dépasse pas 18 nm dans les conditions de confocalité. Il faut remarquer ici que cette résolution est supérieure à celle qui aurait été prédite par la limite théorique de diffraction pour un système confocal.

7.3 Caractérisation de l'amélioration de la résolution spatiale issue du concept de super-résolution

Dans le sens où la résolution spatiale intrinsèque du système se situe aux alentours de 0.6 μm , il nous a semblé intéressant de nous focaliser sur l'analyse du motif présentant

les largeurs de taille correspondante. Les paramètres instrumentaux utilisés dans le paragraphe précédent ont permis de générer une image de basse résolution pour chacune des cinq expériences. Le pas d'échantillonnage du *mapping* était alors d'un micromètre. Nous avons donc choisi un décalage subpixellique multiple de 100 nm dans les directions x et y pour générer 100 images décalées de basse résolution pour chacune des cinq conditions.

Avant d'entrer dans une étude quantitative de l'amélioration de la résolution spatiale, nous avons de nouveau comparé le potentiel des algorithmes ML et MAP. La Figure 100 présente les résultats de super-résolution obtenus par ces deux algorithmes pour les conditions de l'expérience n°1 utilisant un trou confocal de $1000\ \mu\text{m}$. Les images du silicium y sont présentées ainsi que les profils de Rayleigh pour les deux algorithmes.

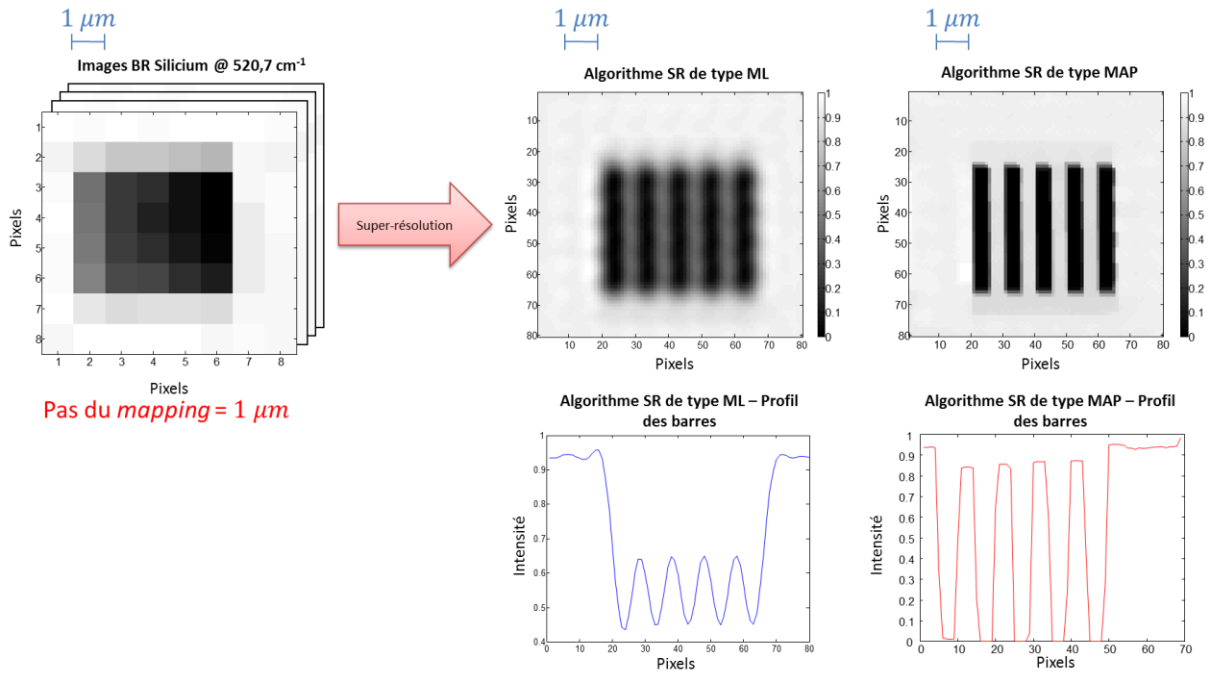


Figure 100 : Comparaison entre deux types d'algorithme de super-résolution.

On retrouve le profil des cinq barres pour les deux algorithmes, mais il est indéniable que l'algorithme MAP donne encore les meilleures résolutions spatiales. Nous remarquons ainsi que l'algorithme ML présente une certaine déformation des barres. Enfin, les profils de Rayleigh témoignent d'un contraste nettement plus important pour l'algorithme MAP. L'algorithme MAP norme L_1 + régularisation BTV a donc été sélectionné pour les cinq expériences. Le Tableau 14 donne les résultats de super-résolution pour les cinq expériences.

Expériences	Résolution après super-résolution du système					
	Pinhole (μm)	Système antivibratoire	Résolution spatiale en X (μm)	σ_x (μm)	Résolution spatiale en Y (μm)	σ_y (μm)
1	1000	Oui	0,177	0,001	0,258	0,020
2	500	Oui	0,193	0,001	0,326	0,010
3	300	Oui	0,197	0,018	0,246	0,001
4	200	Oui	0,190	0,001	0,215	0,001
5	200	Non	-	-	-	-

Tableau 14 : La résolution spatiale après super-résolution du système dans les directions x et y pour différents pinhole.

D’une manière générale, nous observons que toutes les résolutions spatiales sont diminuées. On note néanmoins, toujours une différence significative de la résolution spatiale suivant les directions x et y pour des ouvertures comprises entre $300 \mu\text{m}$ et $1000 \mu\text{m}$. Seul un trou confocal de $200 \mu\text{m}$ assure une résolution spatiale équivalente. Dans ces conditions, une résolution moyenne de 200 nm est atteinte dans les deux directions correspondant à une amélioration d’au moins 60% par rapport à la résolution intrinsèque du système dans les mêmes conditions. Ce résultat de résolution est selon mon point de vue le plus significatif car nous dépassons la limite de diffraction théorique qui est de 361 nm . Vous remarquerez que les valeurs de résolution de l’expérience 5 ne sont pas renseignées. Il n’a pas été possible, dans ces conditions, de mesurer une résolution car l’algorithme de super-résolution n’a pas réussi à retrouver la structure du motif constitué de 5 barres (Figure 101).

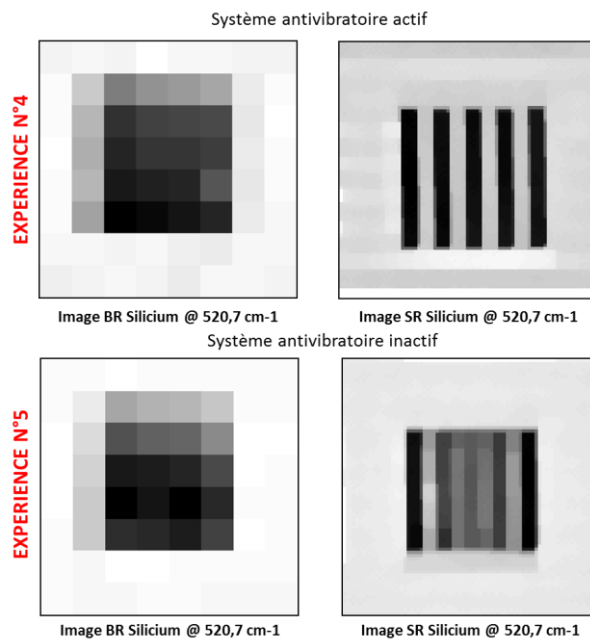


Figure 101 : Résultats de la super-résolution sur le motif des barres à $0.5 \mu\text{m}$ de larges.

En fait, la désactivation du système antivibratoire induit de grosses erreurs sur l'évaluation du positionnement de l'échantillon. La résolution du problème inverse est donc erronée. Lors du chapitre 4 nous avons d'ailleurs prédit l'importance de la précision du positionnement surtout lorsque la résolution est poussée comme ici. Nous avons également testé la super-résolution sur un nombre d'images BR inférieur à 100 mais il n'a pas été possible de retrouver le motif des 5 barres.

La Figure 102 montre qu'il n'est pas possible d'atteindre la résolution de la super-résolution par le biais d'une expérience de sur-échantillonnage. Nous reprenons ici les paramètres de l'expérience n°1 avec un trou confocal de $1000\ \mu\text{m}$. L'image sur-échantillonnée a été acquise avec un pas de *mapping* de $100\ \text{nm}$ afin d'obtenir la même densité de pixels que l'image de super-résolution. Les résolutions et les contrastes sont très nettement différents.

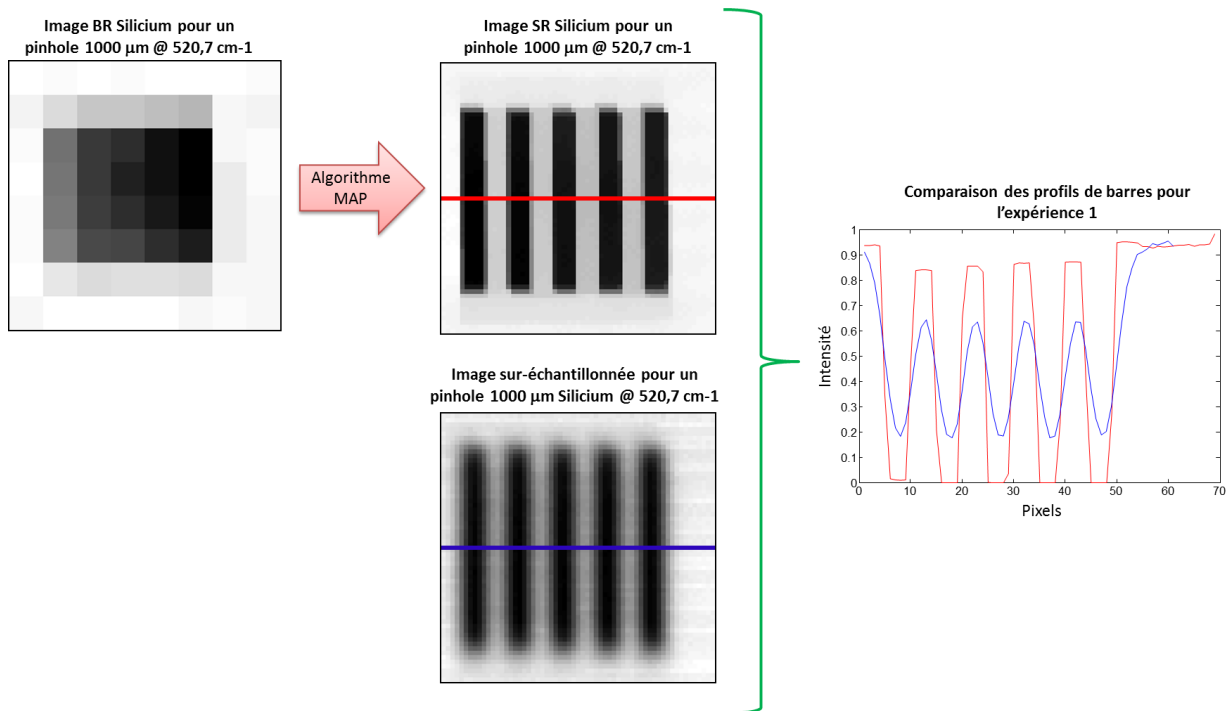


Figure 102 : Exemple de comparaison entre l'image SR et l'image sur-échantillonnée pour trou confocal de $1000\ \mu\text{m}$.

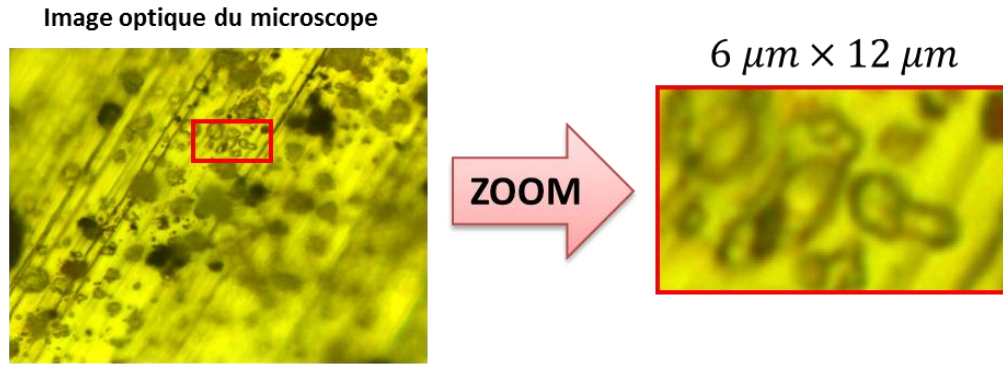
En conclusion, nous avons montré qu'il était possible d'atteindre une résolution spatiale de $200\ \text{nm}$ avec un trou confocal de $200\ \mu\text{m}$ et un système antivibratoire actif. Ces conditions seront donc utilisées dans l'application environnementale suivante.

7.4 Etude d'aérosols

Les industries métallurgiques concourent à l'altération de la qualité de l'air avec notamment l'émission de panaches de poussières (aérosols). Ces particules industrielles sont souvent émises en troposphère et leurs caractéristiques physico-chimiques sont susceptibles d'évoluer avec d'autres polluants. De nouvelles particules peuvent être générées au sein des panaches industriels par des mécanismes physiques ou chimiques comme par exemple avec les embruns marins [208].

Les échantillons ont été collectés dans la cour d'une usine de recyclage de batterie au plomb au nord de Toulouse. Le système de prélèvement a été placé à 2 m sous les émissions de la cheminée principale de l'usine. Les particules ont été prélevées par impaction en cascade à quatre étages permettant ainsi une ségrégation en taille des particules. Dans les conditions de fonctionnement de l'impacteur, soit 10 l/min, trois fractions granulométriques sont collectées : (1) fraction comprise entre 2.5 μm et 1 μm , (2) fraction comprise entre 1 μm et 0.1 μm et (3) une fraction inférieure à 0.1 μm . Chaque étage comporte un support de collection, ici, une feuille d'argent. Deux prélèvements par jour ont été réalisés, en début de journée lors du début d'activité de l'usine et en milieu d'après-midi en fonctionnement normal. La durée de prélèvement est de 1h.

Le but de l'étude va être d'analyser une zone de l'échantillon d'aérosols pour identifier les espèces pures présentes par MCR-ALS et obtenir une cartographie détaillée de chacune d'elles avec les concepts de super-résolution. Le prélèvement d'aérosols sélectionné est celui de milieu d'après-midi sur une fraction granulométrique comprise entre 1 μm et 0.1 μm . L'avantage du support en argent est qu'il est transparent en spectroscopie Raman. Précédemment avec la mire, nous avons travaillé avec une excitation laser à 532 nm et une puissance de 25 mW. Cette puissance pouvant dégrader instantanément l'échantillon, nous avons décidé de travailler avec l'ajout d'un filtre de densité 0.6. Nous évitons ainsi tout problème d'oxydation du plomb. Dans un premier temps, nous avons exploré l'échantillon pour sélectionner la meilleure zone d'acquisition possible. Nous avons ensuite optimisée la zone de l'échantillon choisie pour obtenir le meilleur rapport signal sur bruit lors de l'acquisition des spectres. La Figure 103 présente la zone d'analyse choisie et les conditions expérimentales.



Longueur d'onde d'excitation	Résolution spectrale	Pinhole	Objectif (NA=0,9)	Le pas du <i>mapping</i>	Table antivibratoire	Temps d'acquisition
532 nm	0,5 cm^{-1}	200 μm	x100	1 μm	Oui	~40 min

Figure 103 : Conditions expérimentales de la zone analysée.

Le temps d'acquisition est d'environ 40 *min*. Comparativement à l'étude de la mire, nous avons donc diminué le nombre de cubes de données pour éviter toute dégradation de l'échantillon dans le temps. Nous avons ainsi réalisé 25 cubes de données déplacés entre eux de manière subpixelique de 0.2 μm . L'approche de la résolution multivariée MCR-ALS avec la super-résolution est identique à celle exposée avec la cellule unique HeLa. En effet, les 25 blocs de données spectrales sont tout d'abord dépliés pour former des matrices « deux voies ». Elles sont ensuite concaténées pour former une matrice des données spectrale **D** de 1800 spectres ($25 \times 6 \times 12$). Après une évaluation du rang, la MCR-ALS est appliquée sur cette matrice pour obtenir une extraction simultanée des matrices des concentrations et des spectres des contributions pures. La matrice des concentrations **C** est ensuite repliée pour générer les 25 images de basse résolution pour toutes les espèces pures trouvées. L'algorithme de super-résolution travaille ensuite séparément par contribution sur chaque lot des 25 images BR pour proposer finalement une image HR. Avant toute analyse chimométrique, il est important d'explorer la matrice des données spectrales afin de corriger ou non les spectres. La Figure 104 présente les spectres obtenus qui s'étendent de 900 cm^{-1} à 1200 cm^{-1} .

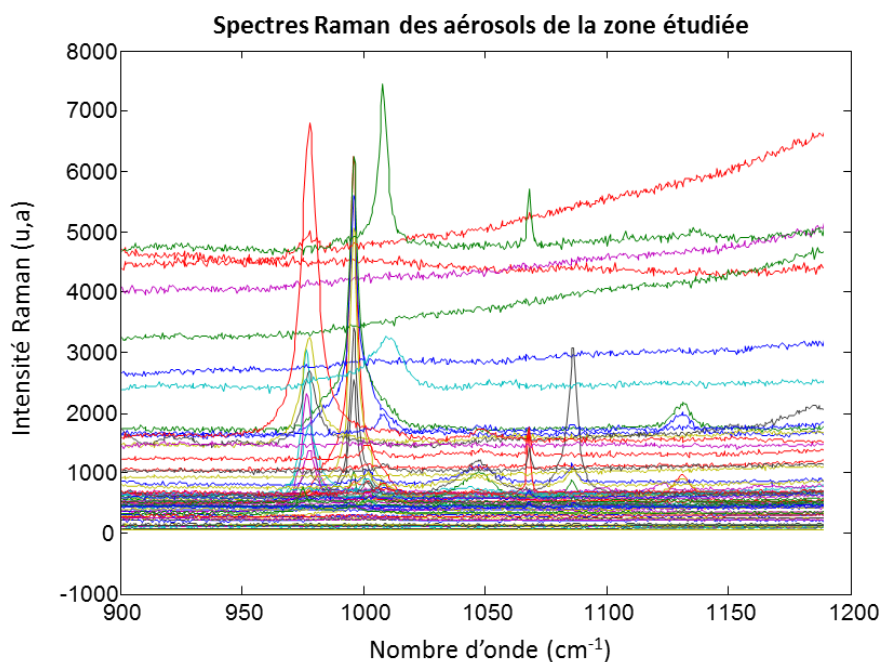


Figure 104 : Les spectres Raman d'un premier cube de données de la zone analysée.

On constate une déviation de la ligne de base pouvant provenir du phénomène de fluorescence. Pour éviter une représentation biaisée de la réalité, les spectres ont donc été prétraités avec la méthode WLS (*Weighted Least Square*).

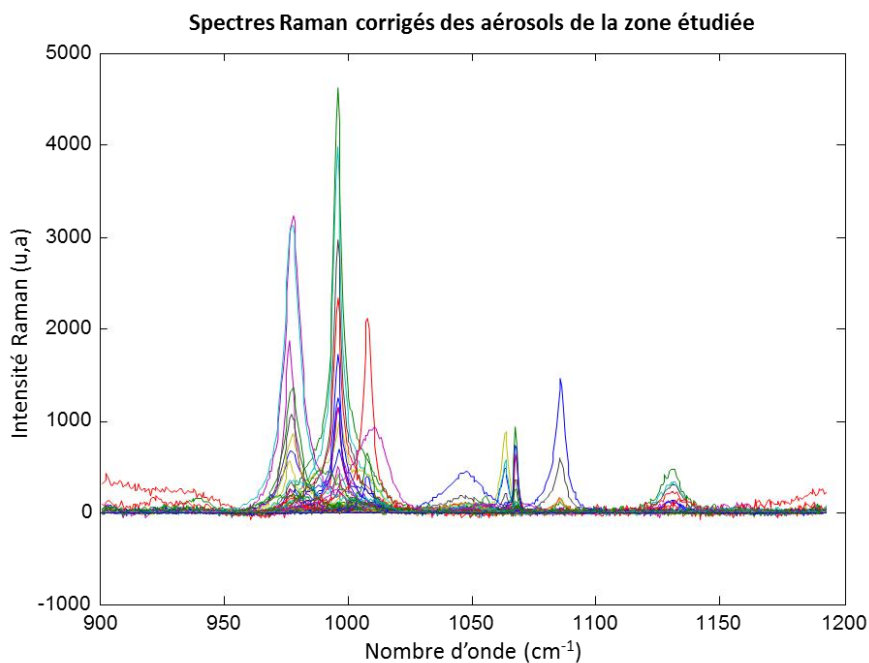


Figure 105 : spectres Raman corrigés par la méthode WLS.

Une analyse du rang de la matrice des données spectrales \mathbf{D} par le biais d'une SVD, nous a permis de détecter six contributions significatives. Nous avons alors estimé les spectres purs

de la matrice \mathbf{D} par la méthode de SIMPLISMA avant de passer à la résolution de MCR-ALS en y ajoutant une contrainte de non-négativité sur les profils de concentration et de spectres, ainsi qu'une normalisation sur la matrice \mathbf{S}^T ($lof = 9.9859\%$ et une variance expliquée $r^2 = 99.0028\%$). La Figure 106 présente un exemple d'images basse résolution.

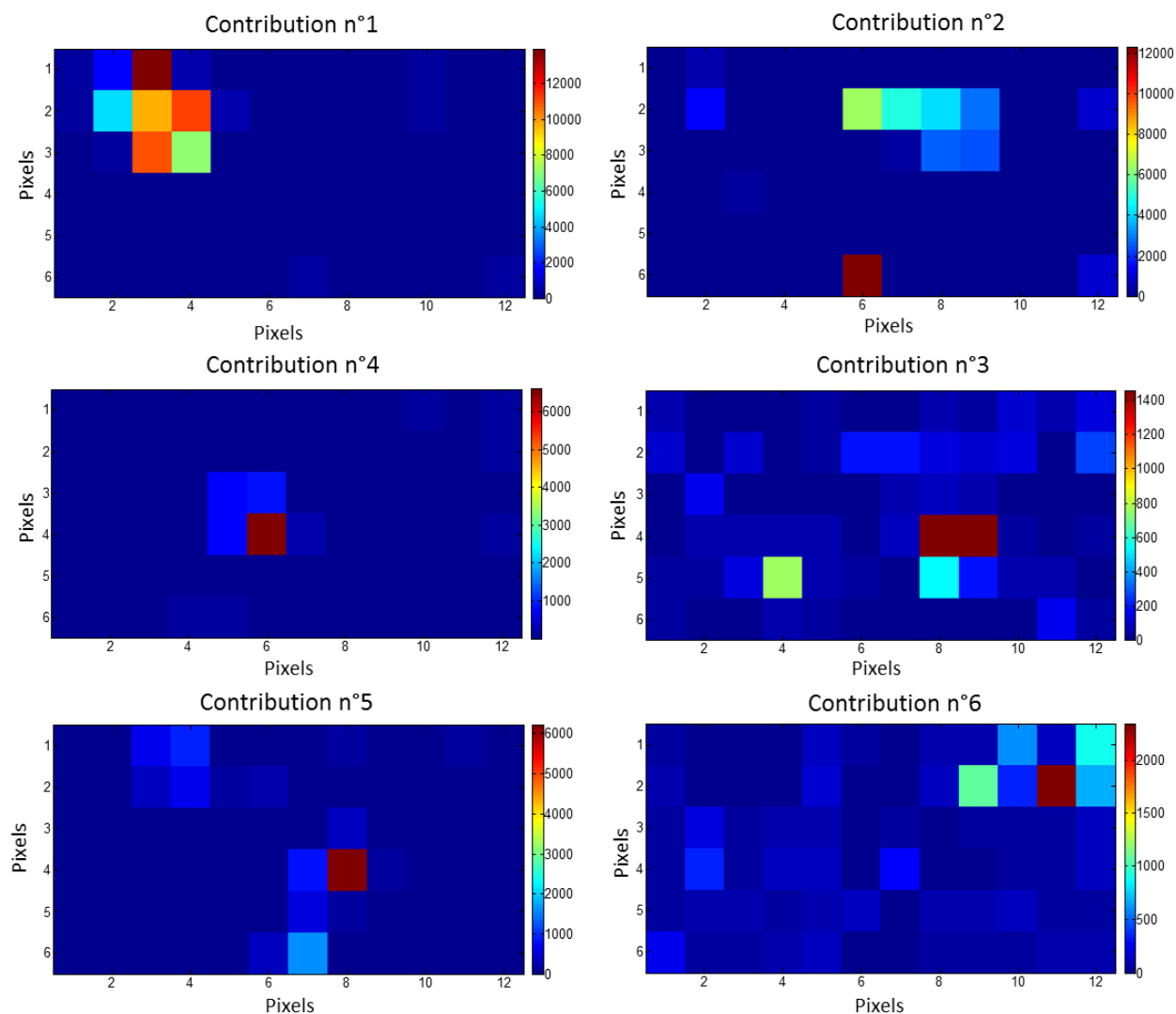


Figure 106 : Profils des concentrations pour un rang estimé de 6.

Les profils des concentrations montrent une représentation grossière de la localisation des espèces pures sur la zone analysée. Par contre, les profils de spectres sont plus intéressants. En effet, on constate que la contribution n°6 est due à des problèmes de fluorescence non corrigés. Les contributions n°1 à n°5 représentent des spectres d'espèces chimiques ou des mélanges. L'identification de ces cinq contributions a d'ailleurs été effectuée par le biais de la littérature [209,210,211] (Figure 107).

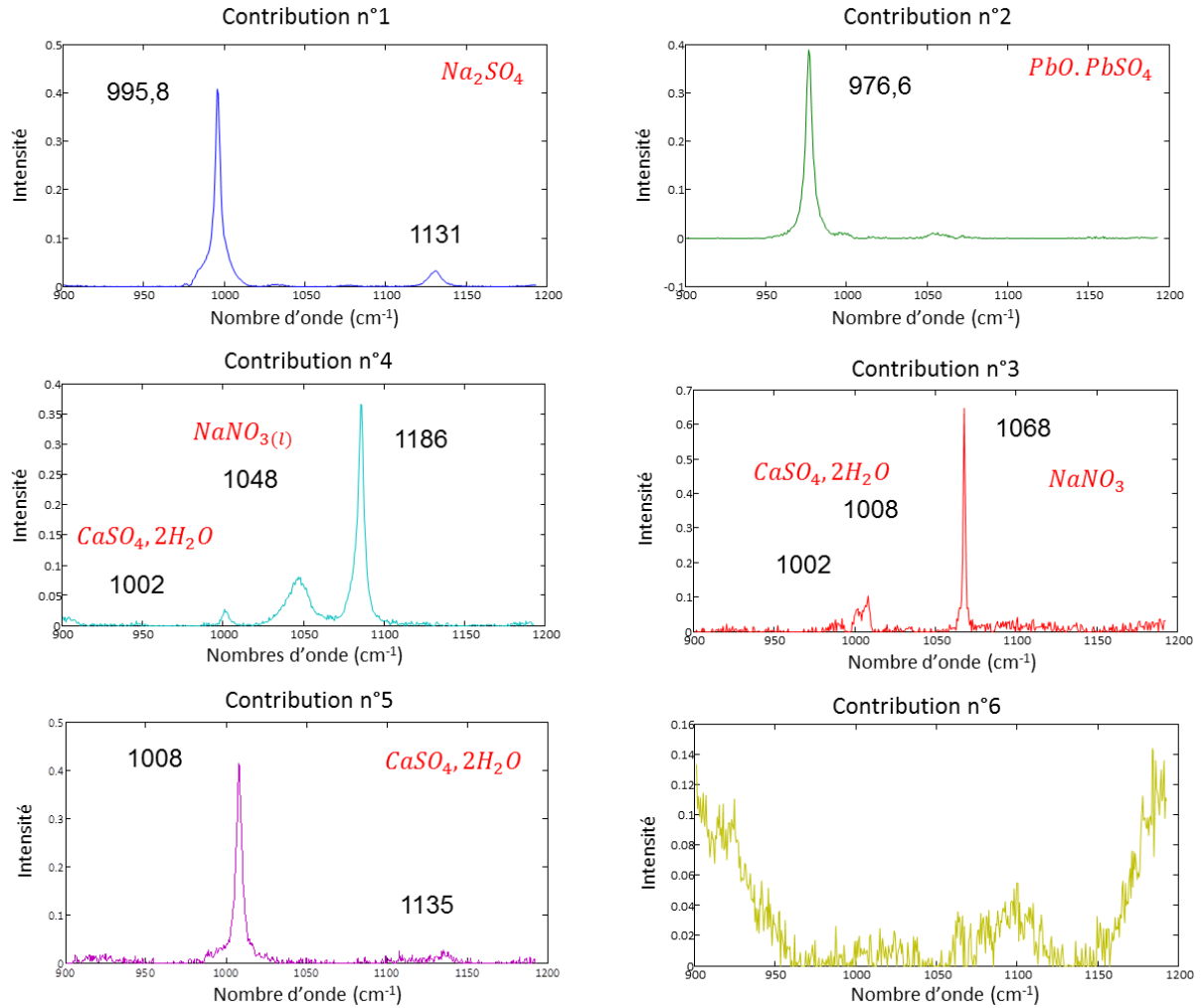


Figure 107 : Profils des spectres purs pour un rang estimé de 6.

Au niveau spectral, les extractions montrent tout l'intérêt d'une méthode multivariée car il est ici impossible de trouver des nombres d'onde sélectifs des contributions pures. La Figure 108 montre les résultats de super-résolutions appliqués aux 25 images de basse résolution pour les cinq contributions. Parallèlement à ces résultats, nous présentons les images des cinq contributions obtenues à partir d'un bloc de données de sur-échantillonnage avec un pas de $0.2 \mu m$. De cette manière, les images sur-échantillonnées et de super-résolution possèdent la même densité de pixels. On note rapidement une amélioration de la résolution spatiale et du contraste sur les résultats de super-résolution. La contribution n°1 est beaucoup mieux décrite sur l'image de super-résolution que sur l'image sur-échantillonnée. En effet, les bords et la forme générale de l'agrégat sont mieux détaillés. On l'observe également pour les zones (A) et (B) de la contribution n°2. C'est encore beaucoup plus flagrant pour la contribution n°4. En effet, sur l'image sur-échantillonnée un unique agrégat est observé, alors que sur l'image de super-résolution, on en observe deux collés ensemble.

Pour la zone (C) de la contribution n°3 ou encore les zones (D) et (E) de la contribution n°5, on aperçoit de nouveaux agrégats sur les images de super-résolution impossibles à voir sur les images sur-échantillonnées.

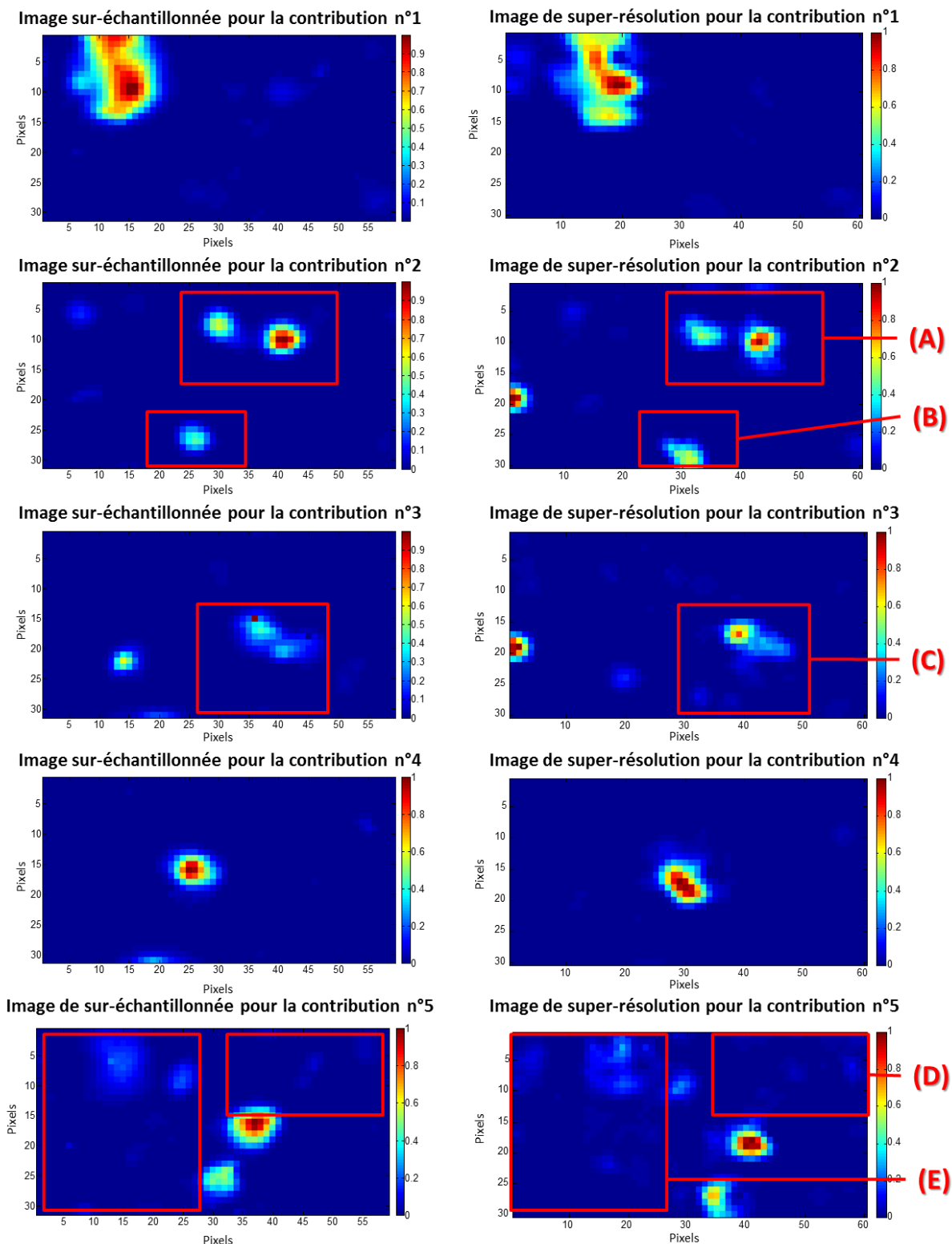


Figure 108 : Comparaison entre les images sur-échantillonnées et les images SR de chacune des 5 espèces chimiques pures.

7.5 Conclusion

Dans cette partie, nous avons montré l'importance de la super-résolution en spectroscopie Raman. En effet, les mesures de mire ont permis de démontrer le gain gagné en résolution spatiale par les algorithmes de super-résolution. La résolution spatiale de l'appareil était au départ d'environ 600 *nm* avant d'atteindre environ 200 *nm*. Bien sûr, il a fallu se donner les moyens pour obtenir de tels résultats. Nous avons démontré lors de ces expériences Raman que la stabilité du système était une condition nécessaire à l'application de la super-résolution. Un système antivibratoire performant et une table à déplacement nanométrique est donc essentiel. Concernant l'étude des aérosols, ce cas a encore montré tout l'intérêt du couplage des méthodes chimiométriques comme MCR-ALS pour retrouver les contributions chimiques ainsi que la super-résolution comme méthode post traitement pour améliorer la résolution spatiale des images chimiques.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'objectif de cette thèse était de développer puis d'optimiser le concept de super-résolution pour les imageries des spectroscopies vibrationnelles. Au vu des résultats, nous pouvons considérer que notre mission est réussie puisque les résolutions spatiales ont été améliorées d'au moins trente pourcents sur tous les domaines spectraux et pour toutes les techniques exploitant des systèmes de détection monocanale et multicanale.

Afin de caractériser l'amélioration en résolution spatiale, il a tout d'abord été nécessaire de mettre en place une méthode de mesure de la résolution intrinsèque des systèmes étudiés. Des mires spécifiques ont ainsi été développées à cet effet pour caractériser le potentiel du critère de Rayleigh et de la méthode de la marche optique. Les résultats ont rapidement démontré que cette dernière était la plus adaptée pour une caractérisation objective et quantitative de la résolution spatiale. Cette étape a aussi permis de montrer que les résolutions mesurées étaient souvent différentes de celles estimées théoriquement, ce qui justifie d'autant plus la démarche. Plus encore, la méthode de la marche optique a assuré la mesure des résolutions spatiales sur les images issues de la super-résolution.

Ce travail a démontré l'importance des conditions expérimentales pour la mise en place de la super-résolution. Il faut effectivement optimiser le rapport signal sur bruit ainsi que le nombre d'images à disposition. Il est évident que ces contraintes démultiplient le temps global d'acquisition mais c'est un investissement nécessaire pour l'amélioration de la résolution spatiale par notre méthodologie. La diversité des spectroscopies et des instrumentations nous a aussi montré qu'il était difficile de trouver des conditions optimales *a priori*. Cette étude a ensuite souligné l'importance de limiter les erreurs de positionnement par la mise en place de platines de déplacement performantes. Nous avons aussi souligné la nécessité de réduire au maximum l'ensemble des perturbations issues du milieu extérieur ou du système lui-même par le biais de tables antivibratoires évoluées.

Concernant plus précisément la méthodologie de super-résolution, l'algorithme MAP avec termes de régularisation a démontré sa supériorité pour les spectroscopies vibrationnelles. L'analyse préalable des mires a assuré l'optimisation de ces termes. La caractérisation d'échantillons complexes a été l'occasion d'évaluer une approche originale couplant l'algorithme MCR-ALS pour une résolution en espèces chimiques et la super-résolution pour l'augmentation de la résolution spatiale des cartographies associées.

Pour les travaux à venir, nous sommes convaincus que les imageries infrarouges peuvent encore profiter d'une amélioration de résolution par le concept de super-résolution. En effet, dans le cas de l'imagerie proche infrarouge le pas minimum de la table n'était que de dix microns nous contraignant à l'acquisition de seulement seize images. Pour l'imagerie moyen infrarouge, ce pas était aussi limité à un micron avec une reproductibilité en position assez médiocre, liée à l'utilisation de moteurs pas à pas sur la table. Plus encore, ces instrumentations n'étaient pas situées sur des systèmes antivibratoires. Il conviendrait donc de s'inspirer du dispositif Raman pour les prochaines études de la super-résolution en imagerie infrarouge. La super-résolution nécessitant un nombre non négligeable d'images et le meilleur rapport signal sur bruit, nous pensons que des expériences sur ligne de lumière synchrotron avec des spectromètres infrarouge à détection FPA présenteraient de nouvelles perspectives analytiques pour la caractérisation d'échantillons complexes. C'est une piste que nous devons exploiter car les synchrotrons s'intéressent de plus en plus à cette configuration. Cette thèse constitue les premières recherches sur le concept de super-résolution en spectroscopie moléculaire. Il est évident que nous explorerons prochainement d'autres imageries spectroscopiques comme par exemple la fluorescence ou la Résonance Paramagnétique Electronique.

ANNEXES

Communication orale

1. L. Duponchel, M. Offroy, *Increasing the spatial resolution in vibrationnal microscopic imaging using post-processing algorithm*, Chimiométrie 2010 du 2 au 3 Décembre – Paris France.

Posters

1. M. Offroy, L. Duponchel, *Increasing the spatial resolution in vibrationnal microspectroscopic imaging using post-processing algorithm*, CAC-2010, 12th International Conference on Chemometrics in Analytical Chemistry, 18 – 21 October 2010, Antwerp, Belgium (Poster).
2. M. Offroy, L. Duponchel, *Développement de la Super-Résolution appliquée à la spectroscopie vibrationnelle. Caractérisation submicronique d'échantillons complexes*. JFJPC10 – 10ième Journée Francophones des Jeunes Physico-Chimistes, 18 – 22 Octobre 2009 (Poster).

Publications

1. M. Offroy, Y. Roggo, P. Milanfar, L. Duponchel, *Infrared chemical imaging; Spatial resolution evaluation and super-resolution concept*, Analytica Chemical Acta, 674, (2010), p220-226.
2. M. Offroy, Y. Roggo, L. Duponchel, *Increasing the spatial resolution of near infrared chemical images (NIR-CI): the super-resolution paradigm applied to pharmaceutical products*, Chemolab "acceptée" pour la publication sur invitation dans un numéro special imagerie chemolab.

BIBLIOGRAPHIE

1. C. Banwell, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, McGraw Hill, Londres (1983).
2. J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhayé, P. Dhamelinourt, F. Fillaux, *Spectroscopie Raman*, Techniques de l'Ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation, P2865.
3. K. Krishnan, J. R. Powell, S. L. Hill, *Infrared Microimaging*, In Practical guide to infrared microspectroscopy, Practical spectroscopy series, 19 (Howard J. Humeci. Eds), Marcel Dekker, New-York (1995) 85-110.
4. R. Salzer, H. W. Siesler, *Infrared and Raman Spectroscopic Imaging*, WILEY-VCH (2009) Weinheim.
5. P. Geladi, H. Grahn, *Multivariate Image Analysis*, Hardback (1995) WILEY.
6. A. de Juan, R. Tauler, *Chemometrics Applied to Unravel Multicomponent Process and Mixtures. Revisiting Latest Trends in Multivariate Resolution*, Analytica Chimica Acta, 500 (2003) 195-210.
7. P. C. Jurs, B. R. Kowalski, T. L. Isenhour, *Computerized Learning Machines Applied To Chemical Problems – Molecular Formula Determination from Low Resolution Mass Spectrometry*, Analytical Chemistry, 41 (1969) 21-26.
8. P. C. Jurs, B. R. Kowalski, T. L. Isenhour, C. N. Reiley, *Computerized Learning Machine Applied to Chemical Problems – Investigation of Convergence Rate and Predictive Ability of Adaptive Binary Pattern Classifiers*, Analytical Chemistry, 41 (1969) 690-695.
9. W. H. Lawton, E. A. Sylvestre, *Self Modeling Curve Resolution*, Technometrics, 13 (1971) 617-633.
10. O. S. Borgen, B. R. Kowalski, *An extension of the multivariate component resolution method to three components*, Analytica Chimica Acta , 174 (1985) 1-26.

11. O. S. Borgen, N. Davidsen, M. Y. Zhu, O. Oyen, *The multivariate N-component resolution problem with minimum assumptions*, *Mikrochimica Acta*, 2 (1986) 63-73.
12. E. Peré-Trepat, A. Hildebrandt, D. Barceló, S. Lacorte, R. Tauler, *Fast chromatography of complex biocide mixtures using diode array detection and multivariate curve resolution*, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 74 (2004) 293-303.
13. A. Alberich, C. Ariño, J.M. Diaz-Cruz, M. Esteban, *Multivariate curve resolution applied to the simultaneous analysis of electrochemical and spectroscopic data: Study of the Cd (II) / glutathione fragment system by voltammetry and circular dichroism spectroscopy*, *Analytica Chimica Acta*, 584 (2007) 403-409.
14. Y. Le Dréau, N. Dupuy, J. Artaud, D. Olivier, J. Kister, *Infrared study of aging of edible oils by oxidative spectroscopic index and MCR-ALS chemometric method*, *Talanta*, 77 (2009) 1748-1756.
15. B.K. Dable, B.J. Marquardt, K.S. Booksh, *Rapid multivariate curve resolution applied to near real-time process monitoring with HPLC/Raman Data*, *Analytica Chimica Acta*, 544 (2005) 71-81.
16. A. Argemi, J. Saurina, *Characterization of acid-base properties of unstable drugs using a continuous-flow system with UV-vis spectrophotometric detection*, *Journal of Pharmaceutical and biomedical analysis*, 44 (2007) 859-866.
17. M. V. Bosco, M. S. Larrechi, *PARAFAC and MCR-ALS applied to the quantitative monitoring of the photodegradation process of polycyclic aromatic hydrocarbons using three-dimensional excitation emission fluorescent spectra comparative results with HPLC*, *Talanta*, 71 (2007) 1703-1709.
18. J. Jaumot, V. Marchán, R. Gargallo, A. Grandas, R. Tauler, *Multivariate curve resolution applied to the analysis and resolution of two-dimensional [1H,15N]-NMR reaction spectra*, *Analytical Chemistry*, 76 (2004) 7094-7101.

19. E. Peré-Trepat, S. Lacorte, R. Tauler, *Solving liquid chromatography mass spectrometry coelution problems in the analysis of environmental samples by means of multivariate curve resolution*, *Journal of Chromatography A*, 1096 (2005) 111-122.
20. R. Tauler, B. Kowalski, *Multivariate Curve Resolution Applied to spectral Data from Multiple Runs of an Industrial Process*, *Analytical Chemistry*, 65 (1993) 2040-2047.
21. R. Tauler, *Multivariate curve resolution applied to second order data*, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 30 (1995) 133-146.
22. W.H. Lawton, E.A. Sylvestre, *Self Modeling Curve Resolution*, *Technometrics*, 13 (1971) 617.
23. R. Tauler, A. Smilde, B. Kowalski, *Selectivity, Local Rank, Three-Way Data Analysis and Ambiguity in Multivariate Curve Resolution*, *Journal of Chemometrics*, 9 (1995) 31-58.
24. S. Gourvénec, D.L. Massart, D.N. Rutledge, *Determination of the number of components during mixture analysis using the Durbin-Watson criterion in the orthogonal Projection Approach and in the SIMPLEx-to-use Interactive Self-modelling Mixture Analysis approach*, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 61 (2002) 51-61.
25. W. Windig, *The use of the Durbin-Watson criterion for noise and background reduction of complex liquid chromatography mass spectrometry data and a new algorithm to determine sample differences*, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 77 (2005) 206-214.
26. H. Shen, Y. Liang, O. M. Kvalheim, R. Manne, *Determination of chemical rank of two-way data from mixtures using subspace comparisons*, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 51 (2000) 49-59.
27. M. Wasim, R. G. Brereton, *Determination of the number of significant components in liquid chromatography nuclear magnetic resonance spectroscopy*, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 72 (2004) 133-151.
28. W. Windig, J. Guilment, *Iterative Self-Modeling Mixture Analysis*, *Analytical Chemistry*, 63 (1991) 1425-1432.

29. F. Cuesta-Sanchez, B. Van den Bogaert, S.C. Rutan, D.L. Massart, *Multivariate peak purity approaches*, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 34 (1996) 139-171.
30. C. J. Xu, S. Gourvénec, Y. Z. Liang, D. L. Massart, *Using orthogonal projection approach (OPA) for rank-deficient reaction processes*, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 81 (2006) 3-12.
31. A. Candolfi, R. De Maesschalk, D. Jouan-Rimbaud, P. A. Hailey, D. L. Massart, *The influence of data pre-processing in the pattern recognition of excipients*, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 21 (1999) 115-132.
32. N. M. Faber, *Multivariate sensitivity for the interpretation of the effect of spectral pretreatment methods on near-infrared calibration model predictions*, *Analytical Chemistry*, 71 (1999) 557-565.
33. Q. C. Zeng, E. Zhang, H. Dong, J. Tellinghuisen, *Weighted least squares in calibration: Estimating data variance functions in high-performance liquid chromatography*, *Journal of Chromatography A*, 1206 (2008) 147-152.
34. D. M. Haaland, H. D. T. Jones, *Weighted Partial Least Squares Method to Improve Calibration Precision for Spectroscopic Noise-Limited Data*, *The eleventh international conference on fourier transform spectroscopy*, *AIP Conference Proceedings*, 430 (1998) 253-256.
35. A. Savitzky, M. J. E. Golay, *Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedure*, *Analytical Chemistry*, 36 (1964) 1627-1639.
36. Lorilee S. L. Arakaki, D. Burns, *Multispectral Analysis for Quantitative Measurements of Myoglobin Oxygen Fractional Saturation in the Presence of Hemoglobin Interference*, *Applied Spectroscopy*, 46 (1992) 1919-1928.
37. Y. Ozaki, T. Miura, K. Sakurai, T. Matsunaga, *Nondestructive Analysis of Water Structure and Content in Animal Tissues by FT-NIR Spectroscopy with Light-Fiber Optics. Part I: Human Hair*, *Applied Spectroscopy*, 46 (1992) 875-878.

38. P. Levillain, D. Pompeydie, *Derivative spectrophotometry principles, advantages and limitations, applications*, *Analysis*, 14 (1986) 1-20.
39. P. A. Gorry, *General Least Squares Smoothing and Differentiation by the Convolution (Savitzky-Golay) Method*, *Analytical Chemistry*, 62 (1990) 570-573.
40. E. R. Malinowski, *Factor Analysis in Chemistry*, John Wiley & Sons Inc, New-Yprk, 2002.
41. Mohammad Wasim, Richard G. Brereton, *Determination of the number of significant components in liquid chromatography nuclear magnetic resonance spectroscopy*, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 72 (2004) 133-151.
42. G. H. Golub, C. F. Van Loan, *Matrix Computations*, Johns Hopkins University Press, Baltimore, 1996.
43. M. Amrhein, B. Srinivasan, D. Bonvin, M. M. Schumacher, *On the rank deficiency and rank augmentation of the spectral measurement matrix*, *Chemometrics and Intelligent Laboratory systems*, 33 (1996) 17-33.
44. A. Izquierdo-Ridorsa , J. Saurina, S. Hernandez-Cassou, R. Tauler, *Second-order multivariate curve resolution applied to rank-deficient data obtained from acid-base spectrophotometric titrations of mixtures of nucleic bases*, *Chemometrics and Intelligent Laboratory systems*, 38 (1997) 183-196.
45. A. de Juan, M. Maeder, T. Hancewicz, R. Tauler, *Local rank analysis for exploratory spectroscopic image analysis. Fixed Size Image Window-Evolving Factor Analysis*, *Chemometrics and Intelligent Laboratory systems*, 77 (2005) 64-74.
46. C. Ruckebusch, L. Duponchel, J. P. Huvenne, J. Saurina, *Matrix merging arrangements for the study protein dynamics by time-resolved step-scan Fourier transform infrared spectroscopy and multivariate curve resolution*, *Analytica Chimica Acta*, 515 (2004) 183-190.
47. C. Ruckebusch, A. de Juan, L. Duponchel, J. P. Huvenne, *Matrix augmentation for breaking rank-deficiency : A case study*, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 80 (2006) 209-214.

48. A. de Juan, R. Tauler, R. Dyson, C. Marcolli, M. Rault, M. Maeder, *Spectroscopic imaging and chemometrics : a powerful combination for global and local sample analysis*, Trends in Analytical Chemistry, 23 (2004) 70-79.
49. A. de Juan, R. Tauler, *Multivariate Curve Resolution (MCR) from 2000 : Progress in Concepts and Applications*, Critical Reviews in Analytical Chemistry, 36 (2006) 163-176.
50. W. Windig, *Self-Modelling Mixture Analysis of Spectral Data with continuous Concentration Profiles*, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 16 (1992) 1-16.
51. G. Arfken, *Gram-Schmidt Orthogonalization*. Mathematical Methods for Physicists, 3rd ed, ed. A. Press, 1985, Orlando, 516-520.
52. S. Gourvénec, C. Lamotte, P. Pextiaux, D. L. Massart, *Use of the Orthogonal "projection Approach –OPA) to Monitor Batch Processes*, Applied Spectroscopy, 57 (2003) 80-87.
53. S. Gourvénec, D. L. Massart, D. N. Rutledge, *Determination of the number of components during mixture analysis using the Durbin-Watson criterion in the Orthogonal Projection Approach and in the SIMPLE-to-use Interactive Self-modelling Mixture Analysis approach*, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 61 (2002) 51-61.
54. M. Maeder, A.D. Zuberbühler, *Nonlinear Least-Square Fitting of Multivariate Absorption Data*, Analytical Chemistry, 62 (1990) 2220-2224.
55. C.L. Lawson, R.J. Hanson, *Solving least squares problems*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1974.
56. R. Bro, S. De Jong, *A fast non-negativity-constrained least squares algorithm*, Journal of Chemometrics, 11 (1997) 393-401.
57. S. Bijlsma, D.J. Louwerse, A.K. Smilde, *Estimating rate constants and pure UV-vis spectra of two-step reaction using trilinear models*, Journal of Chemometrics, 13 (1999) 311-329.
58. R. Bro, N.D. Sidiropoulos, *Least Squares Algorithms Under Unimodality And Non-Negativity Constraints*, Journal of. Chemometrics, 12 (1998) 223-247.

59. P. Gemperline, E. Cash, *Advantages of Soft versus Hard Constraints in Self-Modeling Curve Resolution Problem. Alternating Least Squares with Penalty Functions*, Analytical Chemistry, 75 (2003) 4236-4243.
60. M.H. Van Benthem, M.R. Keenan, D.M. Haaland, *Application of equality constraints on variables during alternating least squares procedures*, Journal Chemometrics, 16 (2002) 613-622.
61. A. de Juan, M. Maeder, T. Hanczewicz, R. Tauler, *Local rank analysis for exploratory spectroscopic image analysis. Fixed Size Image Window-Evolving Factor Analysis*, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 77 (2005) 64-74.
62. A. de Juan, M. Maeder, T. Hanczewicz, R. Tauler, *Use of local rank-based spatial information for resolution of spectroscopic images*, Journal of Chemometrics, published online in Wiley Interscience 2008.
63. G. D. Boreman, *Modulation Transfer Function in Optical and Electro-Optical Systems*, SPIE – The International Society for Optical Engineering (2001).
64. A. Dani, B. Huang, *New resolving power for light microscopy: applications to Neurobiology*, Current opinion in Neurobiology, 20 (2010) 648-652.
65. L. Novotny, *The History of Near-field Optics*, Progress in Optics 50, E. Wolf (ed.), chapter 5, p.137-184 (Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2007).
66. M. Paesler, P. J. Moyer, *Near-field Optics*. John Wiley, New York (1996).
67. D. Van Labke, *Microscopie optique en champ proche*, Techniques de l'ingénieur, Techniques d'analyse par imagerie (1998) P862.
68. D.W. Pohl, D. Courjon, *Near-Field Optics I*, NATO Advanced Workshop (Besançon, octobre 1992). Near field Optics NATO Series E 242, Kluwer Academic (1993).
69. E. Betzig, J. K. Trautman, T. D. Harris, J. S. Weiner, R. L. Kostelak, *Breaking the diffraction barrier : optical microscopy on a nanometric scale*. Science 251 (1991) 1468-1470 .

70. E. Betzig, M. Isaacson, A. Lewis, *Collection mode near-field optical microscopy*. Applied Physics Letters, 51 (1987) 2088-2090.
71. K.V. Suresh, G. Mahesh Kumar, A.N. Rajagopalan, *Superresolution of Licence Plates in Real Traffic Videos*, IEEE Transactions on Intelligent Transportation Systems, 8 (2007) 321.
72. P. Krämer, O. Hadar, J. Benois-Pineau, J.-P. Domenger, *Super-resolution mosaicking from MPEG compressed video*, Signal Processing, Image Communication, 22 (2007) 845.
73. R.R. Peeters, P. Kornprobst, M. Nikolova, S. Sunaert, T. Vieville, G. Malandain, R. Deriche, O. Faugeras, P. Van Hecke, *The Use of Super-Resolution Techniques to Reduce Slice Thickness in Functional MRI*, International Journal of Imaging Systems and Technology.14 (2004) 131.
74. S. Peled, Y. Yeshurun, *Superresolution in MRI: Application to Human White Matter Fiber Tract Visualization by Diffusion Tensor Imaging Magnetic Resonance in Medicine*, 45 (2001) 29.
75. J. A. Kennedy, O. Israel, A. Frenkel, R. Bar-Shalom, H. Azhari, *Super-Resolution in PET Imaging*, IEEE Transactions on Medical imaging, 25 (2006) 137.
76. J. A. Kennedy, O. Israel, A. Frenke, R. Bar-Shalom, H. Azhari, *Improved Image Fusion in PET/CT Using Hybrid Image Reconstruction and Super-Resolution*, International Journal of Biomedical Imaging, (2007) 46846.
77. P. Bernhardt, M. Lendl, F. Deinzer, *New Technologies to Reduce Pediatric Radiation Doses*, Pediatric Radiology, 36 (2006) 212.
78. J. Jia, C. Xie, M. Liu, L. Wan, *A Super-resolution Fresnel Zone Plate and Photon Sieve*, Optics and Lasers in Engineering, 48 (2010) 760.
79. Z. Geradts, J. Bijhold, *New Developments in Forensic Image Processing and Pattern Recognition*, Journal of Forensic Science Society 41 (2001) 159.
80. J. Fryer, K. McIntosh, *Enhancement of Image Resolution in Digital Photogrammetry*, Photogrammetric Engineering and Remote Sensing 67 (2001) 741.

81. M.T. Merino, J. Nùñez, *Super-Resolution of Remotely Sensed Images With Variable-Pixel Linear Reconstruction*, IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing, 45 (2007) 1446.
82. S.M. Shrestha, I. Arai, *Signal Processing Algorithm of Ground Penetrating Radar Using Spectral Estimation Techniques to Estimate the Position of Buried Targets*, EURASIP Journal on Applied Signal Processing, 12 (2003) 1198.
83. K.G. Puschmann, F. Kneer, *On Super-resolution in Astronomical imaging*, Astronomy Astrophysics, 436 (2005) 373.
84. B. Anconelli, M. Bertero, P. Boccacci, M. Carbiller, *Restoration of Interferometric Images*, Astronomy Astrophysics, 431 (2005) 747.
85. J.H. Cha, E. Jacobs, *Superresolution, Reconstruction and its Impact on Sensor Performance*, Proc. SPIE - The International Society for Optical Engineering, 5784 (2005) 107.
86. S.S. Young, R.G. Driggers, *Superresolution Image Reconstruction from a Sequence of Aliased Imagery*, Applied Optics, 45 (2006) 5073.
87. C.E. Shannon, *Communication in the Presence of Noise*, Proceedings of the Institute of Radio Engineers, 37 (1949).
88. C.E. Shannon, *A Mathematical Theory of Communication*, The Bell System Technical Journal, 27 (1948), 379, 623.
89. P. Vandewalle, L. Sbaiz, J. Vandewalle, M. Vetterli, *Super-Resolution From Unregistred and Totally Aliased Signals Using Subspace Methods*, IEEE Transactions on Signal Processing, 55 (2007).
90. T. Williams, *The Optical Transfer Function of Imaging Systems*, Taylor & Francis edition, (1998).
91. J. Gaskill, *Linear Systems, Fourier Transform, and Optics*, Wiley, New-York (1978).

92. C. Williams, O. Becklund, *Introduction to the Optical Transfer Function*, Wiley, New-York (1989).
93. T. S. Huang, Y. P. Hsu, *Image sequence enhancement*, Image Sequence Analysis, éd T. S. Huang, chap. 4, 289-309, Springer-Verlag (1981).
94. J. S. Lim, *Two-Dimensional Signal and Image Processing*, Prentice-Hall (1990).
95. J. C. Braileau, R. P. Kleihorst, S. N. Efstratiadis, A. K. Katsaggelos, *Noise reduction filters for dynamic image sequences: A review*, Proceedings of the IEEE, 83 (1995) 1236-1251.
96. D. Martinez, J. S. Lim, *Implicit motion compensated noise reduction of motion video scenes*, Proceedings of IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing, (1984) 375-378.
97. M. I. Sezan, M. K. Özkan, S. V. Fogel, *Temporally Adaptive Filtering of Noisy Image Sequences Using a Robust Motion Estimation Algorithm*, Proceedings of the IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing, 4 (1991) 2429-2432.
98. P R Giaccone_ G A Jones_ S Minelly_ A Curley, *Motion Compensated Multi-channel Noise Reduction of Colour Film Sequences*, SPIE Journal of Electronic Imaging, 8 (1999) 246-254.
99. G. O. Glentis_ K. Berberidis_ S. Theodoridis, *Efficient Least Squares Adaptive Algorithms for FIR Transversal Filtering*, IEEE Signal Processing Magazine, (1999) 11-13.
100. A. K. Katsaggelos, R. P. Kleihorst, S. N. Efstratiadis, J. C. Brailean, *Adaptative Image Sequence Noise Filtering Methods*, SPIE Visual Communications and Image Processing, (1991) 716-727.
101. R.P. Kleihorst, G. de Haan, R. L. Lagendijk, J. Biemond, *Motion Compensated Noise Filtering of Image Sequences*, Signal Processing VI, Theories and Applications, éd par J. Vandewalle, R. Boite, M. Moonen, A. Oosterlinck, Elsevier Science, (1992) 1385-1388.
102. R. P. Kleihorst, R. L. Lagendijk, J. Biemond, *Noise Reduction of Image Sequences Using Motion Compensation and Signal Decomposition*, IEEE Transactions on Image Processing, 4 (1995) 274-284.

103. M. K. Özkan, M. I. Sezan, A. M. Tekalp, *Adaptive motion compensated filtering of noisy image sequences*, IEEE Transactions on Circuits and Systems for Video Technology, 3 (1993) 277-288.
104. C. B. Dekker, A. J. E. M. Janssen, P. J. Van Otterloo, *The contour plot method for noise reduction in digital video*, Acta Electronica, 27 (1985) 119-131.
105. D. S. Kalivas, A. A. Sawchuk, *Motion compensated enhancement of noisy image sequences*, Proceedings of the IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing, (1990) 2121-2124.
106. R. Samy, *An adaptative image sequence filtering scheme based on motion detection*, SPIE Proceedings Architectures and Algorithms for Digital Image Processing, 596 (1985) 135-144.
107. M. K. Özkan, A. T. Erdem, M. I. Sezan, A. M. Tekalp, *Efficient multiframe Wiener restoration of blurred and noisy image sequences*, IEEE Transactions on Image Processing, 1 (1992) 453-475.
108. A. C. Kokaram, *Motion Picture Restoration*, Springer (1998).
109. K. J. Boo, N. K. Bose, *A motion compensated spatio-temporal filter for image sequences with signal dependent noise*, IEEE Transactions on Circuits and Systems for Video Technology, 8 (1998) 287-298.
110. J. W. Woods, C. H. Radewan, *Kalman filtering in two dimensions*, IEEE Transactions on Information Theory, 23 (1977) 473-483.
111. J. W. Woods, V. K. Ingle, *Kalman filtering in two dimensions: Further results*, IEEE Transactions on Acoustics, Speech and Signal Processing, 29 (1981) 188-197.
112. A. K. Katsaggelos, R. P. Kleihorst, S. N. Efstratiadis, J. C. Brailean, *Adaptative image sequence noise filtering methods*, SPIE Visual Communications and Image Processing, (1991) 716-727.

113. J. W. Woods, J. Kim, *Motion compensated spatiotemporal Kalman filter Motion Analysis and Image Sequence Processing*, éd par M. I. Sezan, R. L. Lagendijk, chap 12, Kluwer Academic Publishers, (1993).
114. A. J. Patti, A. M. Tekalp, M. I. Sezan, *A new motion compensated reduced order model Kalman filter for space varying restoration of progressive and interlaced video*, IEEE Transactions on Image Processing, 7 (1998) 543-554.
115. S. Mallat, *A Wavelet Tour of Signal Processing*, Academic Press, (1998).
116. P. M. B. Van Roosmalen, S. J. P. Westen, R. L. Lagendijk, J. Biemond, *Noise reduction for image sequences using an oriented pyramid thresholding technique*, Proceedings of the IEEE International Conference on Image Processing, (1996) 375-378.
117. M. Holschneider, R. Kronland-Martinet, J. Morlet, P. Tchamitchian, *Wavelets Time-Frequency Methods and Phase Space*, chap A Real_Time Algorithm for Signal Analysis with the Help of the Wavelet Transform, Springer Verlag, (1989) 289-297.
118. S. Geman, D. E. McClure, D. Geman, *A nonlinear filter for film restoration and other problems in image processing CVGIP*, Graphical Models and Image Processing, 54 (1992) 281-289.
119. L. Hong, D. Brzakovic, *Bayesian restoration of image sequences using 3D Markov random fields*, Proceedings of the IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing, (1989) 1413-1416.
120. C. Fan, N. M. Namazi, *Simultaneous motion estimation and filtering of image sequences*, IEEE Transactions on Image Processing, 8 (1999) 1788-1795.
121. J. C. Brailean, A. K. Katsaggelos, *Simultaneous recursive displacement estimation and restoration of noisy, blurred image sequences*, IEEE Transactions on Image Processing, 4 (1995) 1236-1251.
122. P. Kornprobs, R. Deriche, G. Aubert, *Image sequence analysis via partial differential equations*, Journal of Mathematical Imaging and Vision, 11 (1999) 5-26.

123. T. S. Huang, R. Y. Tsai, *Multi-frame image restoration and registration*, Advances in computer vision and image Processings, 1 (1984) 317-339.
124. M. Irani, S. Peleg, *Improving Resolution by Image Registration*, GVIP: Graphical Models and Image Processing, 53 (1991) 231-239.
125. C. R. Vogel, *Computational methods for inverse problems*, *Frontiers in Applied Mathematics*, Philadelphia, PA SIAM, 2002.
126. F. M. Candocia, J. C. Principe, *Super-Resolution of Images Based on Local Correlations*, IEEE Transactions on Neural Network, 10 (1999) 372-380.
127. R. Y. Tsai, T. S. Huang, *Multiframe Image Restoration and registration* , Advances in Computer Vision and Image Processing, 1 (1984) 317-339.
128. R. Horisaki, Kerkil Choi, J. Hahu, J. D. J. Brady, *Generalized sampling using a compound-eye imaging system for multi-dimensional object acquisition*, Optics Express, 18 (2010) 19367-19378.
129. A. Papoulis, *Generalized Sampling Expansion*, IEEE Transaction on Circuits and Systems, 24 (1977) 652-654.
130. J. L. Brown, *Multi-channel Sampling of Low-Pass Signals*, IEEE Transactions on Circuits and Systems, 28 (1983) 101-106.
131. H. Ur, D. Gross, *Improved Resolution from Subpixel Shifted Picture*, GVGIP: Graphical models and image processing, 54 (1992) 181-186.
132. W. G. Hawkins, P. K. Leichner, *An intrinsic 3D wiener filter for the deconvolution of spatially varying collimator blur*, Image Processing, 19994, Proceedings, ICIP-94, IEEE International Conference, 2 (1994) 163-167.
133. S. L. Keeling, W. Ring, *Medical Image Registration and Interpolation by Optical Flow with Maximal Rigidity*, Journal of Mathematical Imaging and Vision, 23 (2005) 47-65.

134. S. Yeh, H. Stark, *Iterative and one-step reconstruction from non uniform samples by convex projections*, Journal of Optical Society of America A, 7 (1990) 491-499.
135. K. D. Sauer, J. P. Allebach, *Iterative reconstruction of band-limited images from nonuniformly spaced samples*, IEEE Transactions on Circuits and Systems, 34 (1987) 1497-1506.
136. A. M. Tekalp, M. K. Özkan, M. I. Sezan, *High-resolution image reconstruction from lower-resolution image sequences and spacevarying image restoration*, IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing, San-Francisco (1992) 169-172.
137. M. C. Chiang, T. E. Boult, *Efficient super-resolution via image warping*, Image and Vision Computing, 18 (2000) 761-771.
138. N. Nguyen, P. Milanfar, *An efficient wavelet-based algorithm for image superresolution*, Invited Paper, Circuits, Systems and Signal Processing, Special Issue on Advanced signal and image reconstruction, 19 (2000) 321-336.
139. M. Kern, *Problèmes inverses*, Les techniques de l'ingénieur, Mathématiques pour l'ingénieur, Référence AF1380 (2010).
140. M. Bertero, T. A. Poggio, *Ill-posed problems in early vision*, Proceedings of the IEEE, 76 (1988) 869-888.
141. S. Peleg, D. Keren, L. Schweitzer, *Improving Image resolution using subpixel motion*, Pattern Recognition Letters, 5 (1987) 223-226.
142. D. Keren, S. Peleg, R. Brada, *Image sequence enhancement using sub-pixel displacements*, Proceedings of the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition, (1988) 742-746.
143. M. Irani, S. Peleg, *Super-resolution from image sequences*, Proceedings of the International Conference on Pattern, Recognition, (1990) 115-120.
144. G. T. Herman, *Image Reconstruction from Projections: The Fundamentals of Computerized Tomography*, Academic Press, (1980).

145. M. Irani, S. Peleg, *Motion Analysis for Image Enhancement Resolution, Occlusion, and Transparency*, Journal of Visual Communications and Image Representation, 4 (1993) 324-335.
146. K. Aizama, T. Komatsu, T. Saito, *A Scheme for Acquiring very High Resolution Images Using Multiple Cameras*, Proceedings of the IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing, ICASSP, 3 (1992) 289-292.
147. N. R. Shah, A. Zakhor, *Resolution Enhancement of Color Video Sequences*, IEEE Transactions on Image Processing, 8 (1999) 879-885.
148. H. Stark, Y. Yang, *Vector space projections*, Wiley, New-York (1998).
149. Marcia L. S. Agüena, Nelson D. A. Mascarenhas, *Multispectral image data fusion using POCS and super-resolution*, Computer Vision and Image Understanding, 102 (2006) 178-187.
150. H. Stark, P. Oskoui, *High-resolution image recovery from image-plane arrays, using convex projections*, Journal of Optical Society of America, 6 (1989) 1715-1726.
151. A.J. Patti, M. I. Sezan, A. M. Telkap, *High-resolution image reconstruction from low-resolution image sequence in the presence of time-varying motion blur*, Proceedings of the IEEE International Conference on Image Processing, Austin (1994) 343-347.
152. A.J. Patti, M. I. Sezan, A. M. Telkap, *Superresolution video reconstruction with arbitrary sampling lattices and nonzero aperture time*, IEEE Transactions on Image Processing, 6 (1997) 1064-1076.
153. A. J. Patti et Y. Altunbasak, *Artifact reduction for set the oretic super-resolution image reconstruction with edge adaptive constraints and higher-order interpolants*, IEEE Transactions on Image Processing, 10 (2001) 179-186.
154. B. C. Tom, A. K. Katsagellos, *An iterative algorithm for improving the resolution of video sequences*. SPIE Visual Communications and Image Processing, (1996) 1430-1438.

155. B. C. Tom, A. K. Katsagellos, *Resolution Enhancement of Video Sequences Using Motion Compensation*, IEEE International Conference on Image Processing, Lausanne (1996) 713-715.
156. M. Elad, A. Feuer, *Restoration of a Single Superresolution Image from Several Blurred, Noisy and Undersampled Measured Images*, IEEE Transaction on Image Processing, 6 (1997) 1646-1658.
157. X. Wang, *Method of Steepest Descent and Its Applications*, (2008).
158. M. Elad, Y. Hel-Or, *A fast Super-Resolution Reconstruction Algorithm for Pure Translation Motion and Common Space-Invariant Blur*, IEEE Transaction Image Processing, 10 (2001) 1187-1193.
159. S. Farsiu, M. Robinson, M. Elad et P. Milanfar, *Fast and robust multiframe super-resolution*, IEEE Transaction Image Processing, 13 (2004) 1327-1344.
160. A. Zomet, A. Rav-Achu, S. Peleg, *Robust Super-Resolution*, Proceedings of the International Conference on Computer Vision, and Pattern Recognition (CVPR), 1 (2001) 645-650.
161. M. Elad and A. Feuer, *Restoration of single super-resolution image from several blurred, noisy and down-sampled measured images*, IEEE Transaction Image Processing, 6 (1997) 1646–1658.
162. N. Nguyen, P. Milanfar, and G. H. Golub, *A computationally efficient image superresolution algorithm*, IEEE Transaction Image Processing, 10 (2001), 573-583.
163. A. Bovik, *Handbook of Image and Video Processing*. New Jersey: Academic Press Limited, (2000).
164. L. Rudin, S. Osher, and E. Fatemi, *Nonlinear total variation based noise removal algorithms*, Physica D, 60 (1992) 259-268.
165. T. F. Chan, S. Osher, and J. Shen, *The digital TV filter and nonlinear denoising*, IEEE Transaction Image Processing, 10 (2001) 231-241.

166. C. Tomasi and R. Manduchi, *Bilateral filtering for gray and color images*, in Proc. of IEEE International Conference on Computer Vision, (1998) 836-846.
167. M. Elad, *On the origin of the bilateral filter and ways to improve it*, IEEE Transaction Image Processing, 10 (2002) 231-241.
168. S. Farsiu, M. Robinson, M. Elad et P. Milanfar, *Advanced and challenges in super-resolution*, International Journal of Imaging Systems and Technology, 14 (2004) 47-57.
169. S. Farsiu, M. Elad and P. Milanfar, *Multi-frame denoising and super-resolution from under-sampled color images*, IEEE Transactions on Image Processing, 15 (2006) 141-159.
170. N. Nguyen, P. Milanfar, G. Golub, *Efficient Generalized Cross-Validation with Applications to Parametric Image Restoration and Resolution Enhancement*, IEEE Transactions on Image Processing, 10 (2001) 1299-1308.
171. G. Wastiaux, *La Microscopie Optique Moderne*, Technique & Documentation, Lavoisier (1994).
172. X. Ronot, Y. Usson, *Imaging of Nucleic Acids and Quantitation in Photonic Microscopy*, Methods in Visualization series, CRC Press Inc (2001).
173. Lord Rayleigh, *Philosophical Magazine*, 8 (5) (1879) 261.
174. E. Levenson, P. Lerch, M. C. Martin, *Spatial Resolution Limits for Synchrotron-based Spectromicroscopy in the Mid- and Near-Infrared*, Journal of Synchrotron Radiation, 15 (2008) 323-328.
175. M. Minsky, *Microscopy Apparatus*, US Patent 3, 013, 467 (1961).
176. M. Minsky, *Memoir on Inventing the Confocal Scanning Microscopy*, Scanning, 10 (1988) 128-138.
177. S. K. Patra, N. Mishra, R. Chandrakanth, R. Ramachandran, *Image Quality Improvement Through MTF Compensation – A Treatment to High Resolution Data*, Indian Cartographer, (2002).

178. S. W. Smith, *The Scientist & Engineer's Guide to Digital Signal Processing*, California Technical Pub, 1997.
179. J. Lehr, J. -B. Sibarita, J. -M. Chassery, *Image Restoration in X-Ray Microscopy: PSF Determination and Biological Applications*, IEEE Transactions on Image Processing, 7 (1998).
180. D. Robinson, P. Milanfar, *Statistical Performance Analysis of Superresolution Image Reconstruction*, IEEE Transactions on Image Processing, 15 (2006) 1413-1428.
181. Z. Lin, H. Y. Shum, *Fundamental Limits of Reconstruction-Based Superresolution Algorithms* under Local Translation, IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 26 (2004) 83-97.
182. I. Begin, F. P. Ferrie, *Comparison of Super-Resolution Algorithms Using Image Quality Measures*, Proceedings of the 3rd Canadian Conference on Computer and Robot Vision (CRV'06) (2006).
183. R.A. Fisher, *Statistical methods for research workers*, Oliver and Boyd, Ed. Edinburgh, 1925.
184. R.A. Fisher, *The design of experiments*, Oliver and Boyd, Ed. Edinburgh, 1935.
185. R. A. Fischer, *The arrangement of field experiments*, Journal of the Ministry Agriculture of Great Britain, 33 (1926) 503-513.
186. F. Yales, *Complex experiments (with discussion)*, Journal of Royal Statistical Society Series B, 2 (1935) 181-247.
187. F. Yales, *Incomplete randomized blocks*, Annals of Eugenics, 7 (1936) 121-140.
188. F. Yales, *The design and analysis of factorial experiments*, Harpenden, Imperial Bureau of Soil Science, 1937.
189. R.L. Plackett J.P. Burman, *The design of optimum multifactorial experiments*, Biometrika, 33 (1946) 305-325.

190. Y. Vander Heyden, C. Hartmann, D. L. Massart, L. Michel, P. Kiechle, F. Emi, *Ruggedness tests for high-performance liquid Chromatographic assay: Comparison of an evaluation at two and three levels by using two-level Plackett-Burman designs*, *Analytica Chimica Acta*, 316 (1995) 15-26.
191. S. Boonkerd, M. R. Detaevernier, Y. Vander Heyden, J. Vindevogel, Y. Michotte, *Determination of the enantiomeric purity of dexfenfluramine by capillary electrophoresis: use of a Plackett-Burman design for the optimization of the separation*, 736 (1996) 281-289.
192. G.E.P. Box, J.S. Hunter, *The $2k-p$ fractional factorial plans*, *Technometrics*, 3 (1961) 311-351.
193. P.W.M. John, *Three quarter replicates of $2n$* , *Biometrics*, 18 (1962) 172-184.
194. S. Addelman, *Orthogonal main effect plans for asymmetrical factorial experiment*, *Technometrics*, 4 (1962) 21-46.
195. R.L. Rechtschaffner, *Saturated fractions of $2n$ and $3n$ factorial designs*, *Technometrics*, 9 (1967) 569-575.
196. G. Taguchi, S. Konishi, *Taguchi methods, Orthogonal arrays and linear graphs, tools for quality*, ASI Press, Ed. Allen Park, 1987.
197. J. Kiefer, *Optimum experimental designs*, *Journal of Royal Statistical Society Series B*, 21 (1959) 212-319.
198. G.E.P. Box, K.B. Behnken, *On the experimental attainment of optimum conditions*, *Journal of the Royal Statistical Society, serie B*, 13 (1951) 1-45.
199. G.E.P. Box, D.W. Behnken, *Some new three level designs for study of quantitative variables*, *Technometrics*, 2 (1960) 455-475.
200. D.H. Doehlert, *Uniform shell designs*, *Journal of the Royal Statistical Society, serie C*, 19 (1970) 231-239.
201. V.V. Fedorov, *Theory of optimal experiments*, Academic Press, Ed. New-York, 1972.

202. T.J. Mitchell, *An algorithm for the construction of D-Optimal experimental designs*, *Technometrics*, 16 (1974) 203-210.
203. K. Thumanu, W. Tanthanuch, D. Ye, A. Sangmalee, C. Iorthongpanich, R. Parnpai, P. Heraud, *Spectroscopic signature of mouse embryonic stem cell-derived hepatocytes using synchrotron Fourier transform infrared microspectroscopy*, *Journal of Biomedical Optics*, 16 (2011).
204. B. Mohlenhoff, M. Romeo, M. Diem, B. R. Wood, *Mie-Type scattering and Non-Beer-Lambert Absorption Behavior of Human Cells in Infrared Microspectroscopy*, *Biophysical Journal*, 88 (2005) 3635-3640.
205. P. H. Eilers, *Parametric time warping*, *Analytical Chemistry*, 76 (2004) 404-411.
206. E. N. Lewis, *Near-infrared Chemical Imaging as Process Analytical Tool*, *Process Analytical Technology*, K. A. Bakeev, Blackwell Publishing, 1st, Oxford, (2005) 187-225.
207. M. Gentili, C. Giovannella, S. Selci, *Nanolithography: A Borderland Between STM, EB, IB and X-Ray Lithographies (NATO Science Series E)*, Springer ed., 1994.
208. K. Deboudt, P. Flamant, M. Choël, A. Gloter, S. Sobanska, C. Colliex, *Mixing state of aerosols and direct observation of carbonaceous and marine coatings on African dust by individual particle analysis*, *Journal of Geophysical Research*, 115 (2010) D24207-1-14.
209. Y. Batonneau, C. Brémard, J. Laureyns, J. C. Merlin, *Microscopic and imaging Raman scattering study of PbS and its photo-oxidation products*, *Journal of Raman Spectroscopy*, 31 (2000) 1113-1119.
210. Y. Batonneau, C. Brémard, J. Laureyns, J. C. Merlin, W. Winding, *Polarization Effects of Confocal Raman Microspectrometry of Crystal Powders Using Interactive Self-Modelling Analysis*, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 1502-1513.
211. G. Uzu, S. Sobanska, G. Sarret, J. J. Sauvain, P. Pradère, C. Dumat, *Characterization of lead-recycling facility emissions at various workplaces : Major insights for sanitary risks assessment*, *Journal of Hazardous Materials*, 186 (2011) 1018-1027.

DEVELOPPEMENT DE LA SUPER-RESOLUTION APPLIQUEE A L'IMAGERIE DES SPECTROSCOPIES VIBRATIONNELLES

Résumé : Les spectroscopies vibrationnelles infrarouge et Raman sont de formidables techniques d'analyse pour la caractérisation d'échantillons complexes. Elles permettent effectivement d'accéder à une grande richesse d'information moléculaire. Au-delà des caractérisations macroscopiques de ces techniques, le couplage des spectromètres à des microscopes rend possible la génération de cartographies représentant les distributions spatiales des espèces chimiques de l'échantillon analysé. Malgré ce fort potentiel, ces spectroscopies sont mal adaptées à l'imagerie d'échantillons de taille micrométrique et submicrométrique. Leurs résolutions spatiales en partie fixées par la limite de diffraction sont effectivement restreintes. L'augmentation de la résolution spatiale est donc toujours un enjeu majeur pour permettre une meilleure caractérisation des échantillons analysés. Deux approches se sont dégagées pour améliorer cette limite. La première solution est centrée sur le développement instrumental comme par exemple la spectroscopie champ proche. La seconde approche algorithmique tente de repousser les limites de résolution de système optique par le traitement mathématique et statistique des images générées sur des spectromètres classiques en champ lointain. C'est dans ce cadre que s'inscrit notre recherche. Nous présenterons ainsi dans ce travail le développement et l'optimisation d'un nouveau concept dit de « super-résolution » adapté aux imageries des spectroscopies moyen infrarouge, proche infrarouge et Raman. Différents échantillons d'origines pharmaceutiques, biologiques ou environnementales seront alors exploités.

Mots-clés : chimométrie, imagerie, super-résolution, résolution spatiale, spectroscopie Raman, infrarouge, proche infrarouge.

DEVELOPMENT OF THE SUPER-RESOLUTION APPLIED TO IMAGING IN VIBRATIONAL SPECTROSCOPY

Abstract: Vibrational spectroscopic imaging (infrared and Raman) is a powerful technique for visualizing the distribution of chemical compounds of complex samples. Due to the very high content of information contained in their spectrum, vibrational spectroscopies have taken more and more importance in molecular imaging. With such far-field imaging spectroscopy, the resolution limit is first and foremost dictated by the photon wavelength due to diffraction limit. This becomes a real constraint when micron-sized or submicron-sized samples are analyzed because no more details are present in generated images. Thus increasing the spatial resolution is still a major challenge for a better characterization of the analyzed samples. Two approaches have emerged to go beyond this limit. The first approach focuses on the instrumental development such as the near-field spectroscopy. The second approach is an algorithmic one. It attempts to push the limits of resolution of optical system by the mathematical analysis of images generated on conventional far-field spectrometers. The aim of the presented work is to develop and optimize of a new concept called "super-resolution" in imaging for mid-infrared, near infrared and Raman spectroscopy in order to increase the spatial resolution. Different samples forms of pharmaceutical, biological or environmental origins will be exploited.

Keywords: chemometrics, imaging, super-resolution, spatial resolution, Raman spectroscopy, infrared, near-infrared.