

UNIVERSITE DU QUEBEC

MEMOIRE PRESENTE A
L'UNIVERSITE DU QUEBEC A TROIS-RIVIERES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAITRISE EN BIOPHYSIQUE

PAR
JEAN BELIVEAU

SEPARATION PAR TRAITEMENT INFORMATIQUE DES BANDES INFRAROUGES
DE LA CHLOROPHYLLE A EN MONOCOUCHE ET EN MULTICOUCHE

AOÛT 1987

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

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

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

RESUME

Les spectres infrarouges de chlorophylle varient en fonction de l'état d'agrégation des molécules. Afin de mieux analyser ces états, nous avons séparé par traitement informatique les bandes carbonyles infrarouges de ces spectres. Nous avons comparé quatre techniques informatiques pour rehausser les spectres: la simulation par itération de Pitha et Jones, la technique de dérivée seconde de Savitsky et Golay, la technique de soustraction d'un spectre superlissé de Hannah et la technique d'autodéconvolution par transformée de Fourier de Kauppinen *et al.* Pour extraire le maximum d'informations d'un spectre, nous suggérons l'autodéconvolution par transformée de Fourier pour déterminer le nombre de bandes et leurs positions, puis la simulation par itération pour déterminer l'intensité et vérifier la justesse des bandes proposées. Ainsi, nous avons observé vingt composantes dans la région des carbonyles des spectres ir de la chlorophylle *a* qui, au départ, ne montraient que cinq bandes. Ces techniques de séparation des bandes peuvent s'appliquer à d'autres molécules et à d'autres spectroscopies. Le travail présenté dans ce mémoire a fait l'objet de deux publications: Chapados, Béliveau & Trudel, "On the spectral band fit optimization program of Pitha and Jones", *Can. J. Spectrosc.*, 1985, 30, 73-78; et Chapados, Béliveau, Trudel & Levesque, "Comparaison of resolution enhancement by different computer techniques of the chlorophyll carbonyls", *Appl. Spectrosc.*, 1986, 40, 773-782.

REMERCIEMENTS

Je remercie mon directeur de mémoire, Camille Chapados, pour la proposition du projet, pour son suivi et son soutien. Je remercie les membres du laboratoire de spectroscopie moléculaire, et plus particulièrement Michel Trudel, pour leur aide dans l'enregistrement et la digitalisation des spectres et pour l'amélioration du logiciel de traçage, ainsi que Danielle Nadeau pour la segmentation et l'amélioration des différents logiciels.

Je remercie également le service de l'informatique de l'Université du Québec à Trois-Rivières, particulièrement Jocelyn Pelletier, pour la première version du programme de traçage de courbe et pour ses conseils techniques, et Jerzy Sochansky pour son aide à la modification des logiciels de traçage et de simulation. Je remercie aussi Sylvain Lafontaine pour la première version du logiciel de lissage et de dérivée à partir des tables publiées par Savitsky et Golay.

Je remercie enfin le Fond pour la formation de chercheurs et l'aide à la recherche (F.C.A.R., autrefois F.C.A.C.) pour l'octroi d'une bourse.

TABLE DES MATIERES

RÉSUMÉ.	i
REMERCIEMENTS	ii
TABLE DES MATIERES.	iii
LISTE DES TABLEAUX.	vi
LISTE DES FIGURES	vii
LISTE DES SYMBOLES SPECIAUX	x
LISTE DES LOGICIELS	xii
CHAPITRES	
1. INTRODUCTION	1
1.1 Mise en situation	1
1.1.1 L'utilité des spectres infrarouges.	1
1.1.2 Les difficultés de la spectroscopie infrarouge de la chlorophylle a	2
1.1.3 Propriétés infrarouges de la chlorophylle a	4
1.2 But du travail	8
2. THEORIE.	9
2.1 Origine des spectres infrarouges	9
2.1.1 Forme des bandes infrarouges.	9
2.1.2 Mesures spectroscopiques.	16
2.2 Séparation des bandes	17
2.2.1 La simulation par itération de Pitha et Jones	17

2.2.2	Les techniques d'affinement	21
2.2.2.1	La technique de dérivée seconde de Savitsky et Golay. .	24
2.2.2.2	La technique de soustraction d'un spectre superlissé de Hannah.	30
2.2.2.3	La technique d'autodéconvolution par transformée de Fourier de Kauppinen <i>et al.</i>	31
2.2.2.3.1	Cas général	31
2.2.2.3.2	Cas des spectres tronqués	36
3.	PARTIE EXPERIMENTALE	41
3.1	Equipements.	41
3.1.1	Spectres expérimentaux.	41
3.1.2	Digitalisation des spectres	41
3.1.3	Logiciels	42
3.1.3.1	Logiciels pour le DATA STATION 3600	42
3.1.3.2	Logiciels pour le CYBER 173	45
3.1.4	Traçage des graphiques.	48
3.2	Séparation des bandes.	50
3.2.1	La simulation par itération de Pitha et Jones	50
3.2.2	Les techniques d'affinement	51
3.2.2.1	La technique de dérivée seconde de Savitsky et Golay. .	51
3.2.2.2	La technique de soustraction d'un spectre superlissé de Hannah.	52
3.2.3.3	La technique d'autodéconvolution par transformée de Fourier de Kauppinen <i>et al.</i>	53

4. RÉSULTATS ET DISCUSSION.	54
4.1 Préparation des spectres	54
4.2 Séparation des bandes des spectres infrarouges	54
4.2.1 La simulation par itération de Pitha et Jones	54
4.2.1.1 La simulation des spectres de chlorophylle <i>a</i> avec 5 et 9 composantes.	54
4.2.1.2 La simulation par itération avec blocage de certains indices de bande.	59
4.2.2 Les techniques d'affinement	70
4.2.2.1 La technique de dérivée seconde de Savitsky et Golay.	70
4.2.2.2 La technique de soustraction d'un spectre superlissé de Hannah.	74
4.2.2.3 La technique d'autodéconvolution par transformée de Fourier de Kauppinen <i>et al.</i>	78
4.2.2.4 Comparaison entre les méthodes d'affinement	82
4.2.3 Combinaison des méthodes d'affinement avec la méthode de simulation.	85
4.3 Attribution des bandes de la chlorophylle <i>a</i> en monocouche et en multicouche	89
5 CONCLUSION	97
BIBLIOGRAPHIE	101
ANNEXE 1 Modification du programme de Pitha et Jones afin de bloquer certains indices de bandes à des valeurs choisies.	107

LISTE DES TABLEAUX

Tableaux

1. Indices de la simulation à 5 bandes du spectre d'une solution 0,0203 M de la cyclopentanone ^{18}O dans le chloroforme. 22
2. Indices de la simulation à 7 bandes du spectre d'un mélange des cyclopentanones ^{18}O (0,0197 M) et ^{18}O (0,0236 M) dans le chloroforme. 62
3. Indices de la simulation à 7 bandes du spectre d'un mélange des cyclopentanones ^{18}O (0,0197 M) et ^{18}O (0,0236 M) dans le chloroforme avec blocage des indices de forme de la cyclopentanone ^{18}O 65
4. Indices de la simulation à 8 bandes du spectre d'un mélange des cyclopentanones ^{18}O (0,0197 M) et ^{18}O (0,0236 M) dans le chloroforme avec blocage des indices de forme et des bandes peu intenses de la cyclopentanone ^{18}O 68
5. Comparaison des méthodes d'affinement 83
6. Indices de la simulation à 20 bandes du spectre d'une monocouche de chl a 87
7. Indices de la simulation à 20 bandes du spectre d'une multicouche de chl a 90
8. Attribution et intensité des bandes carbonyles de la chlorophylle a en monocouche et en multicouche. 93

LISTE DES FIGURES

Figures

1. Structure de la chlorophylle donnée par Chapados.	3
2. Spectres infrarouges dans la région des carbonyles de la chlorophylle <i>a</i> déposée sur des plaques d'ATR en germanium .	5
3. Modèle de l'état d'aggrégation d'une monocouche fraîche de chlorophylle <i>a</i>	10
4. Exemples de courbes théoriques.	15
5. Simulation à 5 bandes du spectre d'une solution 0,0203 M de cyclopentanone ^{18}O dans le chloroforme.	23
6. Exemples de dérivées: première, seconde et quatrième. . . .	26
7. Dérivée seconde avec différents lissages d'une courbe théorique.	29
8. Soustraction d'une courbe théorique par cette même courbe lissée par une zone lissante de 49 points	32
9. Exemples de transformée de Fourier inverse.	35
10. Exemples d'autodéconvolution par transformée de Fourier . .	38
11. Schéma du traitement des spectres par le spectrophotomètre PERKIN-ELMER 180 et le DATA STATION 3600 ou une table digitalisante	44
12. Schéma du traitement des spectres par le CYBER 173.	49

13. Simulation à 5 bandes du spectre d'une monocouche de chlorophylle <i>a</i>	55
14. Simulation à 9 bandes du spectre d'une monocouche de chlorophylle <i>a</i>	58
15. Simulation à 7 bandes du spectre d'un mélange des cyclopentanones ^{18}O (0,0197 M) et ^{18}O (0,0236 M) dans le chloroforme	63
16. Simulation à 7 bandes du spectre d'un mélange des cyclopentanones ^{18}O et ^{18}O avec blocage des indices de forme de la cyclopentanone ^{18}O	66
17. Simulation à 8 bandes du spectre d'un mélange des cyclopentanones ^{18}O et ^{18}O avec blocage des indices de forme et des bandes peu intenses de la cyclopentanone ^{18}O	69
18. Dérivées secondes du spectre d'une monocouche de chlorophylle <i>a</i>	71
19. Dérivées secondes du spectre d'une multicouche de chlorophylle <i>a</i>	72
20. Soustraction d'un spectre superlissé du spectre d'une monocouche de chlorophylle <i>a</i>	75
21. Soustraction d'un spectre superlissé du spectre d'une multicouche de chlorophylle <i>a</i>	76
22. Autodéconvolution par transformée de Fourier du spectre d'une monocouche de chlorophylle <i>a</i>	79
23. Autodéconvolution par transformée de Fourier du spectre d'une multicouche de chlorophylle <i>a</i>	80

24. Simulation à 20 bandes du spectre d'une monocouche de chlorophylle <i>a</i>	88
25. Simulation à 20 bandes du spectre d'une multicouche de chlorophylle <i>a</i>	91

LISTE DES SYMBOLES SPECIAUX

Symbole, nom	Page
\mathbf{A} , matrice \mathbf{A}	19
A_{ij} , élément de \mathbf{A}	19
\mathbf{A}^t , matrice transposée de \mathbf{A}	20
Alpha, amplitude de la ligne de base.	18
$A(\bar{\nu})$, amplitude en fonction du nombre d'ondes	13
b, demi-largeur à mi-hauteur.	13
\mathbf{B} , matrice \mathbf{B}	20
\mathbf{C} , matrice \mathbf{C}	20
chl <i>a</i> , chlorophylle <i>a</i>	2
$Dg(x)$, fonction d'apodisation générale.	39
DS, déviation standard.	56
$E(\bar{\nu})$, spectre en fonction du nombre d'ondes	31
f_m , facteur de multiplication	30
FWHH, <i>full width at half height</i> , pleine largeur à mi-hauteur, Zb.	12
$F\{ \}$, transformée de Fourier.	31
$F^{-1}\{ \}$, transformée de Fourier inverse.	33
\mathbf{G} , matrice \mathbf{G}	20
$G(\bar{\nu})$, fonction de forme	33
I_{cal} , intensité calculée.	18
I_{obs} , intensité observée.	19

	xi
$I(x)$, interféérograme	31
K , facteur d'affinement	28
$K(\bar{\nu}-\bar{\nu}_K)$, fonction de dispersion	18
L , limite d'apodisation	37
R , rapport de forme	14
$\text{sinc}(x)$, $\sin(x)/x$	37
Surf, surface de bande.	14
x_1 , indice d'intensité, hauteur du sommet	11
x_2 , indice de position, nombre d'ondes du sommet.	11
x_3 , indice de Cauchy.	12
x_4 , indice de Gauss	12
\mathbf{X} , vecteur des indices de bande et de la ligne de base	18
$2b$, pleine largeur à mi-hauteur, largeur de bande	13
2σ , pleine largeur à mi-hauteur avant déconvolution	28
δ , fonction delta de Dirac.	34
$\Delta\bar{\nu}$, résolution.	36
$\Delta\bar{\nu}_{1/2}$, largeur de bande à mi-hauteur dans le spectre affiné	28
$\bar{\nu}$, nombre d'ondes	11
σ , discrépance, écart quadratique	19

LISTE DES LOGICIELS¹

Pour le CYBER 173²:

BALL, calculs (arithmétique, lissage, dérivée, transformée de Fourier, etc.) et formattage des données;

BFDE, calibration des courbes transférées par le modem;

BFGK, calibration des coordonnées lues par la table digitalisante;

BFVT, contrôle du traçage des graphiques par le CALCOMP 1051³;

BFXI, simulation par itération avec indices blocables;

CA13M, analyse des résultats de la simulation par itération.

¹ Le listage des programmes est au laboratoire de spectroscopie moléculaire (Professeur Camille Chapados) de l'Université du Québec à Trois-Rivières.

² Le CYBER 173, fabriqué par Control Data Co. est l'ordinateur central de l'Université du Québec à Trois-Rivières.

³ Le CALCOMP 1051, est un traceur de courbe qui est relié au CYBER 173.

Pour le DATA STATION 3600⁴:

COEFF.BA, calcul les coefficients de calibration des spectres;

CONCV.BA, formattage et calibration des spectres;

CONVE.BA, formattage des spectres

CRT1.TK, contrôle du modem

PECDS.TK, calculs divers et formattage des courbes

TERMY.TK, acquisition des données du spectrophotomètre PERKIN-ELMER 180⁵

⁴ Le DATA STATION 3600 est un microordinateur vendu par Perkin-Elmer, Instrument Division, Norwalk, Conn. pour contrôler son spectrophotomètre et pour enregistrer les spectres mesurés.

⁵ Le spectrophotomètre PERKIN-ELMER 180 est un spectrophotomètre infrarouge à réseau avec interface digitale vendu par Perkin-Elmer, Instrument Division, Norwalk, Conn.

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1 Mise en situation

1.1.1 L'utilité des spectres infrarouges

Dans le laboratoire de spectroscopie moléculaire de l'Université du Québec à Trois-Rivières, nous étudions par spectroscopie infrarouge la chlorophylle *a* dans différents états d'agrégation comme modèles de la chlorophylle *a* dans le chloroplaste (1-7).

Dans les spectres de la chlorophylle, les bandes infrarouges des groupes carbonyles varient beaucoup en fonction de l'environnement moléculaire et donc de l'état d'agrégation de la chlorophylle. Les autres techniques de spectroscopie moléculaire peuvent difficilement être utilisées pour étudier ces modifications. Ainsi la chlorophylle en monocouche ou en multicouche se décompose trop facilement pour être étudiée par spectroscopie Raman conventionnelle; les groupes esters de la chlorophylle *a* ne peuvent être observés par spectroscopie Raman de résonance car ils sont hors du système de résonance; les échantillons disponibles ne sont pas assez ordonnés pour l'étude par la diffraction des rayons X. La spectroscopie infrarouge s'avère donc un outil approprié pour révéler les interactions subies par le groupe cétone et les groupes esters de la molécule et par le fait même de l'organisation

des systèmes modèles.

Les études faites dans notre laboratoire de la région infrarouge des carbonyles ont permis: a) de déterminer l'influence du dioxane sur les multicouches de chlorophylle *a* et celles de la chlorophylle *b* (1); b) de caractériser l'organisation d'une monocouche par rapport à une multicouche (2, 4); c) de déterminer l'influence de l'eau sur une monocouche et sur une multicouche (3, 4); d) de déterminer l'influence des gaz polluants sur la chlorophylle *a* en multicouche (5); e) de déterminer l'influence des alcools sur la chlorophylle *a* amorphe (6,7).

1.1.2 Les difficultés de la spectroscopie infrarouge de la chlorophylle *a*

Malgré la grande valeur des informations obtenues par l'étude de la région carbonyle, les bandes infrarouges de la chlorophylle *a* sont très larges et sans structures nettes dans le cas des échantillons de multicouches et montrent des satellites irrésolus dans le cas de ceux de monocouches. Ceci restreint l'étude de ces différents systèmes.

La chlorophylle *a* est un dérivé tétrapyrrolique du magnésium formant un complexe de porphyrine estérifié avec le phytol qui est un alcool à longue chaîne. Un autre cycle attaché à un des pyrroles contient un carbonyle cétonique et un ester de méthyle (fig. 1) (8). Dans cette figure, la disposition des atomes a été établie par Kratky et Dunitz en se basant sur des mesures de la diffraction des rayons X (9).

La chlorophylle *b* diffère de la chlorophylle *a* par un groupe

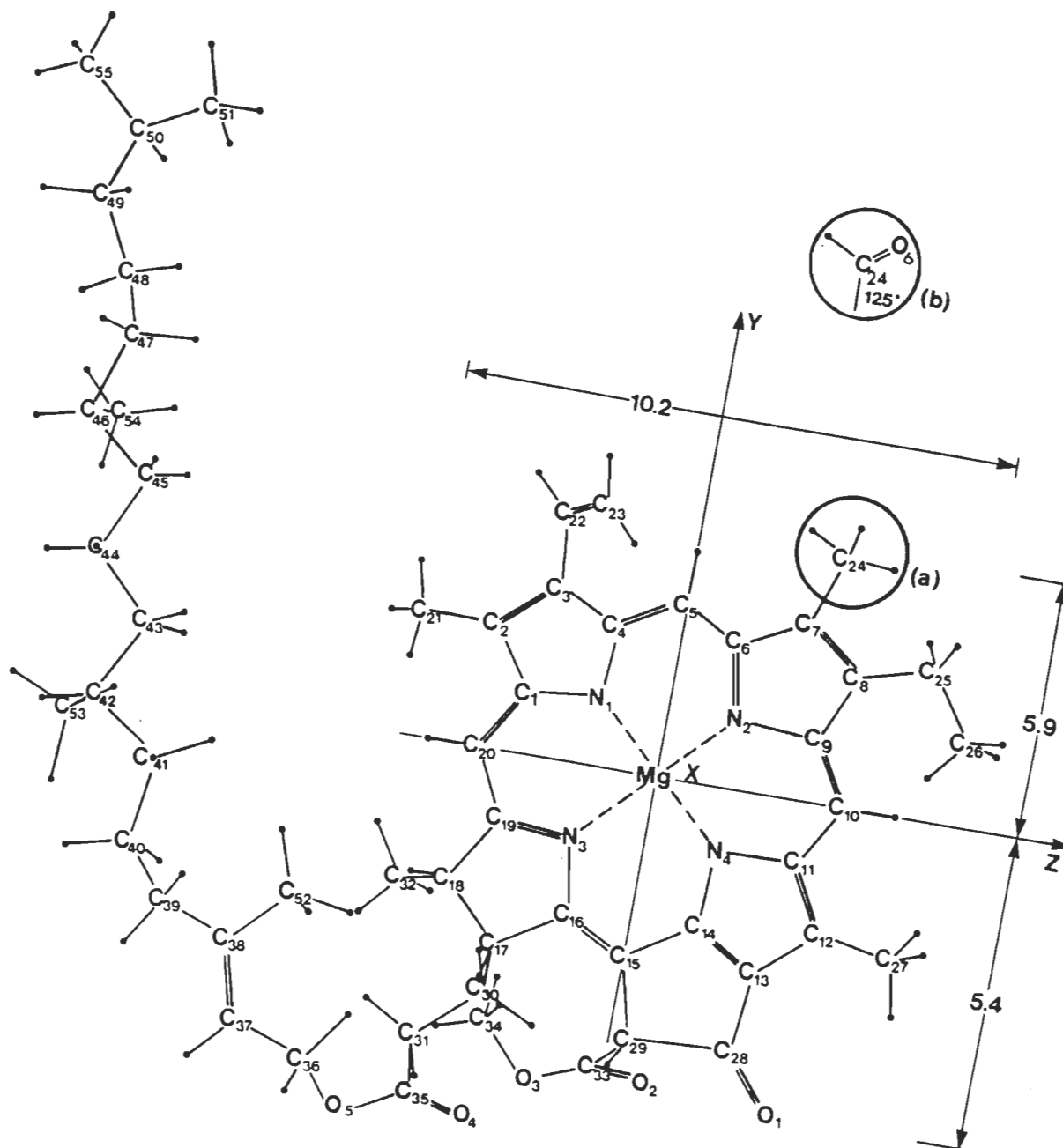


Figure 1. Structure de la chlorophylle donnée par Chapados (8).

(a) Chl a, (b) Chl b. Distances en Å.

aldéhyde qui remplace un groupe méthyle attaché au macrocycle. Le reste du mémoire ne porte que sur la chlorophylle *a*, mais les techniques discutées peuvent s'appliquer à d'autres molécules et même à d'autres spectroscopies.

Même si les couches de chlorophylle *a* sont déposées une à la fois dans une multicouche, elles ne sont pas bien organisées, car la chlorophylle est une grosse molécule sans symétrie. Dans une monocouche, les molécules sont plus ordonnées mais pas autant que dans un cristal.

Le spectre reflète la situation désordonnée de l'agrégation en donnant des bandes larges, sans structure et dont l'intensité varie d'un système à l'autre. Selon la méthode de préparation, l'organisation des molécules peut différer et le spectre sera modifié. Il est difficile d'apprécier les variations d'intensité des bandes dans les différents systèmes sans utiliser une technique d'affinement pour évaluer les caractéristiques particulières de chaque système.

Il importe d'acquérir le plus d'information possible sur les différents systèmes étudiés, car la molécule de chlorophylle *a* de chaque organisation est dans un environnement particulier et interagit différemment avec les molécules voisines.

1.1.3 Propriétés infrarouges de la chlorophylle *a*

La figure 2 illustre la région carbonyle d'une monocouche et d'une multicouche de chlorophylle *a* (2). Les bandes dans la région située entre 1770-1700 cm^{-1} sont dues aux groupes esters et celles entre 1700

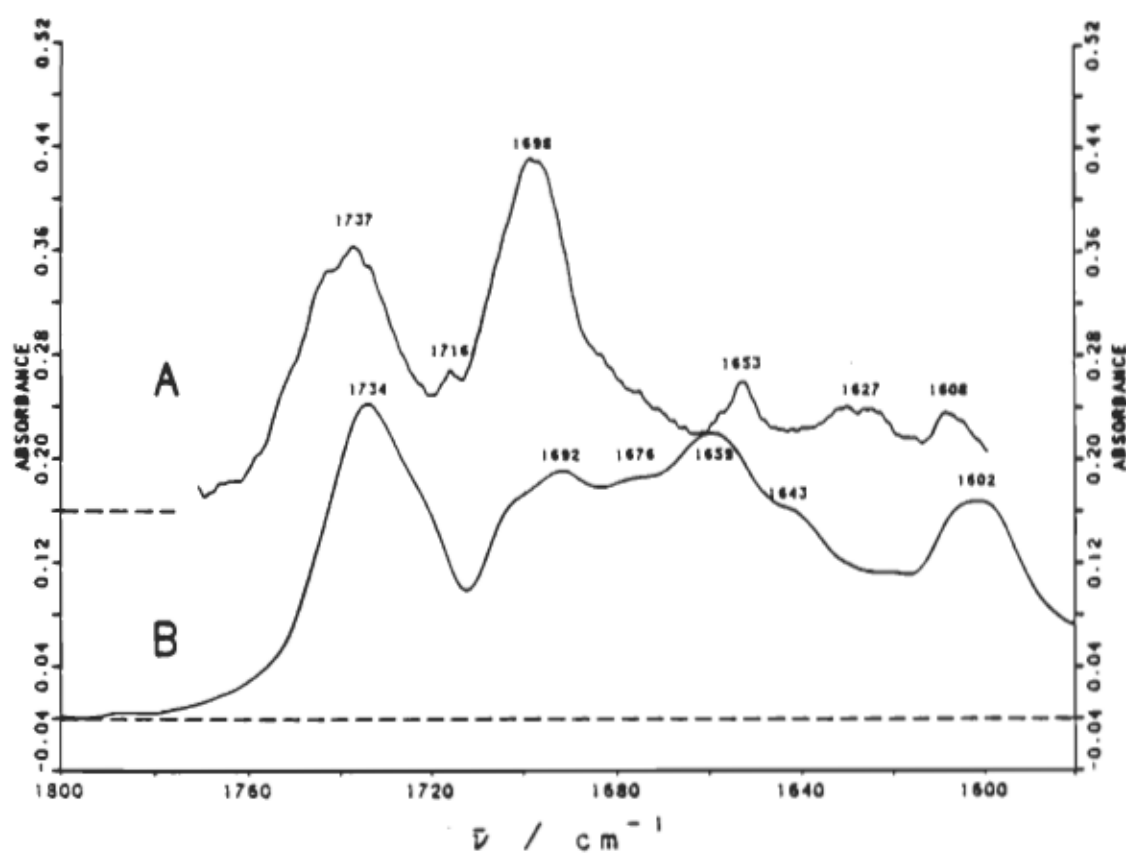


Figure 2. Spectres infrarouges dans la région des carbonyles de la chlorophylle *a* déposée sur des plaques d'ATR en germanium. Spectre A monocouche, spectre B multicouche. L'échelle d'intensité du spectre de la monocouche est multipliée par 10 et est déplacée de 4 unités d'échelle.

et 1630 cm^{-1} sont dues à deux sortes de groupes carbonyles cétones, les cétones libres vers les hautes fréquences et les cétones associées vers les basses fréquences. La bande située vers 1605 cm^{-1} est attribuée aux modes d'élongation C=C et C=N (2,3,4).

Le spectre infrarouge d'une monocouche de chlorophylle *a* montre une bande carbonyle ester avec un sommet situé à 1737 cm^{-1} et une bande principale pour le carbonyle cétone située à 1698 cm^{-1} (figure 2A). La largeur de ces deux bandes, incluant les bandes satellites, est d'environ 23 cm^{-1} . La largeur de la bande, la forme de la bande et l'intensité des petites bandes satellites varient avec le temps ainsi qu'avec les perturbations qui affectent la monocouche. La référence 3 donne plus de détails à ce sujet. Le spectre infrarouge d'une multicouche de chlorophylle *a* (figure 2B) montre des bandes non résolues avec une largeur de 25 cm^{-1} dont les intensités varient avec le temps (3). Dans un échantillon de chlorophylle *a* amorphe, les bandes carbonyles cétones sont plus larges que 30 cm^{-1} (7).

La largeur des bandes carbonyles d'un grand nombre de composés en solution se situe entre 10 et 15 cm^{-1} (10). Katz et ses collaborateurs (11) ont étudié les spectres infrarouges de chlorophylles et de chlorophyllides en solution. Dans les solvants polaires, la coordination du magnésium est satisfaite par le solvant et la chlorophylle est sous forme monomère. Dans le tétrahydrofuranne les largeurs à mi-hauteur des bandes carbonyles mesurées sur les spectres sont de 14 et 22 cm^{-1} pour la chlorophylle *a*; de 13 , 14 et 12 cm^{-1} pour la chlorophylle *b*; de 12 et 17 cm^{-1} pour la méthyle chlorophyllide *a* et enfin de 15 , 16 et 11 cm^{-1}

pour la méthyle chlorophyllide *b*. La plus large de ces dernières bandes montre un épaulement vers les basses fréquences, ce qui indique la présence de deux composantes. A part cette bande, la moyenne des largeurs à mi-hauteur des autres bandes est de $13,8 \text{ cm}^{-1}$.

Une étude des spectres de la cyclopentanone en solution par un logiciel de simulation a permis d'établir que la largeur de la bande carbonyle est d'environ 14 cm^{-1} . Le détail de cette étude est donné dans la section 4.2.1.2.

Les bandes carbonyles des monocouches et des multicouches de chlorophylle *a* sont beaucoup plus larges que les valeurs mentionnées ci-haut: elles se situent entre 23 et 40 cm^{-1} . La comparaison entre ces valeurs et les largeurs de bande des carbonyles de molécules en solution liquide suggère l'existence de bandes irrésolues dans ces différents systèmes de chlorophylle *a* qui sont des solutions solides. Lorsqu'une agrégation est modifiée, les bandes d'absorption varient. Cette variation est difficile à évaluer car les composantes qui varient se recourent pour former des bandes larges et sans structure apparente. Une détermination quantitative des variations donnerait plus d'informations sur l'état d'agrégation d'un système. Différentes techniques existent pour séparer les composantes des bandes infrarouges afin d'interpréter plus facilement et plus complètement les spectres de chlorophylle dans chaque état d'agrégation.

1.2 But du travail

Le but de ce travail est d'évaluer différentes techniques informatiques quant à leur efficacité à séparer les différentes bandes carbonyles de la chlorophylle *a* en monocouche et en multicouche afin de déterminer la contribution de chaque type de carbonyles à l'état d'agrégation du système. Les techniques suivantes seront étudiées:

- 1) la simulation par itération de Pitha et Jones (12);
- 2) la technique de dérivée seconde de Savitsky et Golay (13);
- 3) la technique de soustraction d'un spectre superlissé de Hannah (14);
- 4) la technique d'autodéconvolution par transformée de Fourier de Kauppinen *et al.* (15).

CHAPITRE 2

THEORIE

2.1 Origine des spectres infrarouges

2.1.1 Forme des bandes infrarouges

Les liaisons moléculaires absorbent les radiations électromagnétiques lorsque la différence d'énergie entre deux niveaux vibrationnels correspond à l'énergie du photon.

L'intensité de ces absorptions dépend de l'interaction entre le moment dipolaire de la liaison et le vecteur électrique de la lumière. Elle dépend de l'angle entre ce vecteur et cette liaison, de la polarité de la liaison, de l'indice de réfraction du milieu ainsi que du nombre de molécules rencontrées.

En solution solide, les molécules subissent l'influence de leurs voisines. Par exemple, la figure 3 montre des liaisons hydrogènes entre les carbonyles d'une chlorophylle *a* et des hydroxyles de la surface d'une plaque de germanium hydrophile. Cette organisation est la même qu'à la surface de l'eau. Les électrons de la liaison carbonyle se déplacent un peu vers la charge positive de l'hydrogène. La liaison carbonyle est affaiblie et donc vibre avec moins d'énergie. La bande observée en infrarouge se déplace vers les nombres d'ondes plus bas.

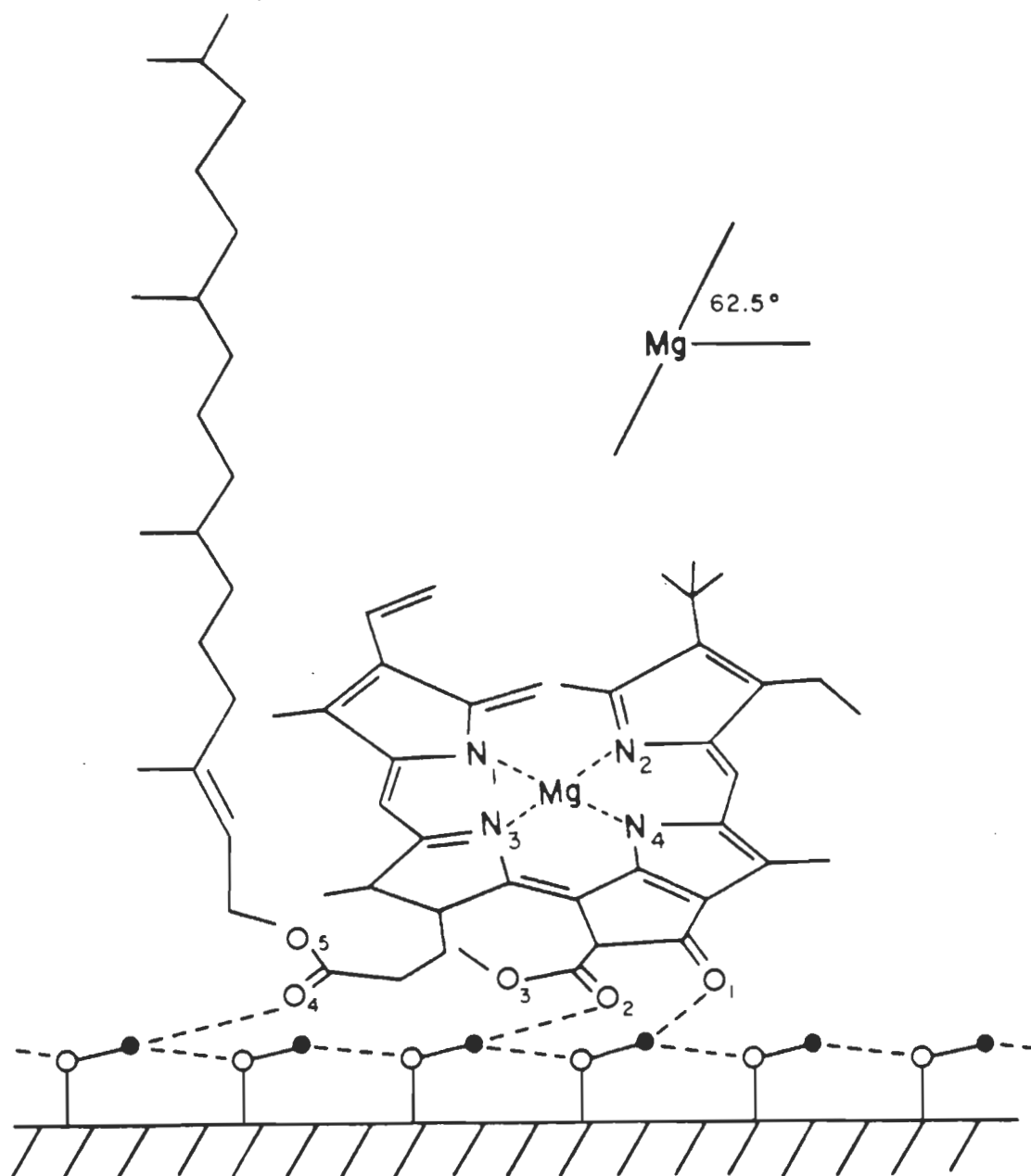


Figure 3. Modèle de l'état d'aggrégation d'une monocouche fraîche de chlorophylle *a* (4). Il faut noter les liaisons hydrogènes que forment les différents groupes carbonyles.

L'environnement des molécules de chlorophylle *a* diffère selon l'état d'aggrégation. Elles ne peuvent pas toutes former les mêmes liaisons intermoléculaires. Les spectres de la chlorophylle *a* en monocouche ou en multicouche présentent donc des bandes complexes résultant de l'addition de l'absorption de chaque type de molécules dans chaque organisation.

Pour distinguer ces différents états, nous devons séparer les composantes dans les spectres infrarouges. Afin de les séparer par un traitement informatique, les composantes doivent être décrites par un modèle mathématique. Dans ce but, nous utilisons principalement le modèle que Pitha et Jones ont développé en utilisant les fonctions de Cauchy et de Gauss (12,16 à 19).

Pour les molécules isolées (ex. dans un gaz à basse pression), la variation de l'énergie de rotation s'ajoute à celle de l'énergie de vibration. L'incertitude quantique et l'effet Doppler élargissent aussi les raies infrarouges. De plus, dans les états condensés (ex. une solution liquide ou solide), les interactions entre les molécules induisent des perturbations qui étalent les raies en bandes. Pitha et Jones (12) décrivent cet étalement par une courbe de Cauchy:

$$Ac(\bar{\nu}) = x_1 (1 + x_3^2(\bar{\nu}-x_2)^2)^{-1} \quad [2,1]$$

où $Ac(\bar{\nu})$ est l'absorbance pour une courbe de Cauchy en fonction du nombre d'ondes, $\bar{\nu}$ est le nombre d'ondes, x_1 est la hauteur du sommet, x_2 est le nombre d'ondes du sommet, x_3 est l'indice de Cauchy.

L'indice de Cauchy est défini par:

$$x_3 = 1 / bc \quad [2,2]$$

où bc est l'écart en nombre d'ondes entre la position du sommet et la position de la mi-hauteur de courbe de Cauchy. Il faut noter que $2bc$ est la pleine largeur à mi-hauteur (en anglais; FWHH, *full width at half height*) de la courbe de Cauchy.

D'autres effets s'ajoutent à ceux décrits ci-haut, entre autres, les différences d'énergie d'absorption entre les conformères du produit étudié, les différents mélanges isotopiques et les interactions avec le solvant et les autres molécules voisines. Ces effets étalent la bande selon une courbe de Gauss que Pitha et Jones (12) expriment ainsi:

$$Ag(\bar{\nu}) = x_1 \exp(-x_4^2(\bar{\nu}-x_2)^2) \quad [2,3]$$

où $Ag(\bar{\nu})$ est l'absorbance pour une courbe de Gauss en fonction du nombre d'ondes et x_4 est l'indice de Gauss.

L'indice de Gauss est défini par:

$$x_4 = (\ln 2)^{1/2} / bc \quad [2,4]$$

où bc est l'écart en nombre d'ondes entre la position du sommet et la position de la mi-hauteur de courbe de Gauss. Il faut noter que $2bc$ est la pleine largeur à mi-hauteur de la courbe de Gauss.

La forme des bandes d'absorption infrarouges est donc le résultat de la convolution d'une fonction de Cauchy par une fonction de Gauss. La fonction obtenue par cette convolution est appelée fonction de Voigt.

En pratique, le calcul par ordinateur d'une convolution est très long. Afin de calculer les bandes assez rapidement, Pitha et Jones les simulent par la somme ou le produit d'une fonction de Cauchy et d'une fonction de Gauss. La fonction de Voigt est simulée approximativement par la fonction somme. En plus de la hauteur, de la position du sommet, des indices de Cauchy et de Gauss, le calcul de la fonction somme demande le rapport entre les amplitudes des fonctions de Cauchy et de Gauss. La simulation est compliquée par la détermination de ce cinquième paramètre. Quatre paramètres suffisent pour calculer la fonction produit:

$$A(\bar{\nu}) = x_1 \frac{\exp(-x_4^2(\bar{\nu}-x_2)^2)}{(1 + x_3^2(\bar{\nu}-x_2)^2)} \quad [2,5]$$

Le théorème de convolution indique comment une fonction de Voigt peut être transformée exactement en une fonction produit (20). Pour ces raisons, nous n'utilisons que la fonction produit pour simuler les bandes infrarouges.

La pleine largeur à mi-hauteur (2b) d'une courbe quelconque est définie par la distance entre les deux abscisses dont les ordonnées égalent la moitié de celle du sommet (16). Dans le cas d'une fonction produit, la largeur à mi-hauteur (2b) satisfait l'équation suivante:

$$\frac{1}{2} = \frac{\exp(-x_4^2 b^2)}{(1 + x_3^2 b^2)} \quad [2,6]$$

La surface d'une bande est calculée par une somme des surfaces de rectangles qui couvrent approximativement la surface sous la courbe. Chacun de ces rectangles a une largeur égale au centième de la largeur de bande à mi-hauteur et une hauteur égale à l'intensité de la bande au centre du rectangle.

$$\text{Surf} = x_1 \cdot \text{CL} \cdot \left(1 + 2 \sum_{N=1}^{200} \frac{\exp(-x_4^2(\text{CL} \cdot N)^2)}{(1 + x_3^2(\text{CL} \cdot N)^2)} \right) \quad [2,7]$$

où CL est le centième de la largeur de bande à mi-hauteur et N est le numéro du rectangle

Le rapport de forme (R) est défini comme le rapport entre l'indice de Cauchy et la somme des indices de Cauchy et de Gauss (16).

$$R = x_3 / (x_3 + x_4) \quad [2,8]$$

Un rapport de forme de 1,0 indique une courbe de Cauchy pure et un rapport de forme de 0,0 indique une courbe de Gauss pure. La figure 4 montre ces deux courbes avec une courbe de fonction produit dont le rapport de forme est de 0,625.

Une étude de Pitha et Jones (17) démontre que les bandes réelles dans l'infrarouge moyen correspondent à une somme ou un produit dont le rapport de forme varie entre 0,6 et 1,0. La largeur des bandes infrarouges des groupes carbonyles est estimée entre 10 et 15 cm^{-1} par l'étude de plusieurs composés dans divers états condensés (références 1 à 7, 10, 11 ainsi que dans la section 4.2.1.2 du présent mémoire).

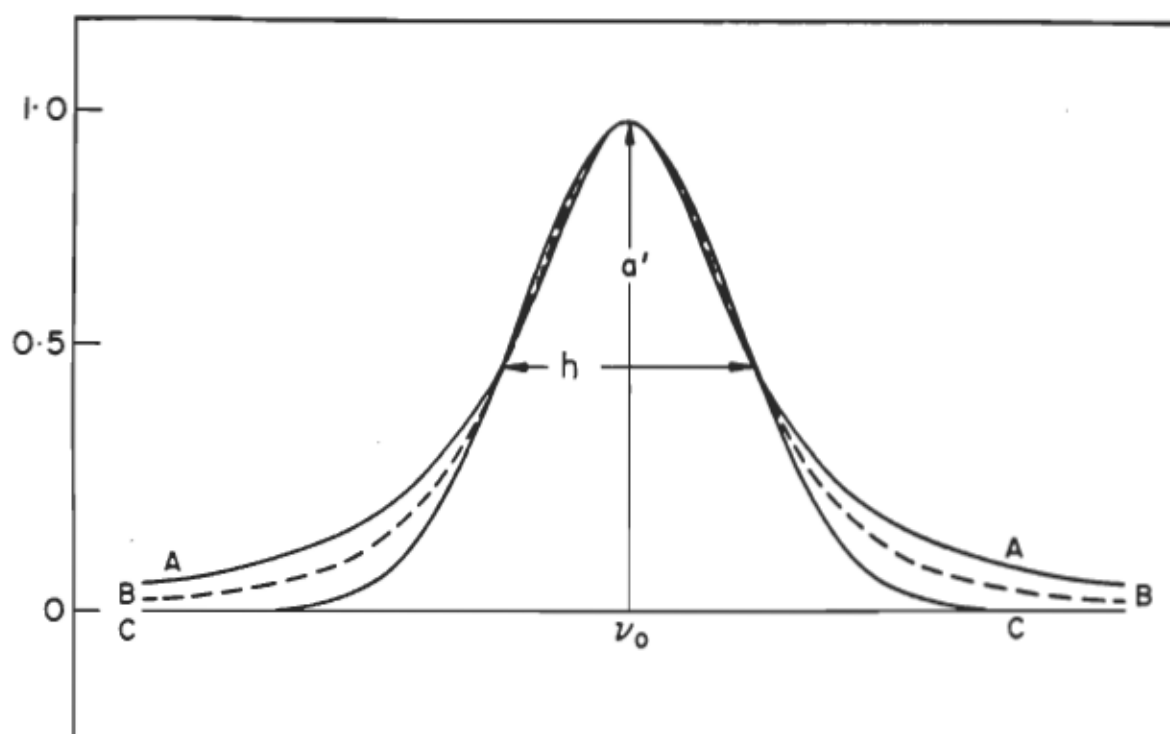


Figure 4. Exemples de courbes théoriques. Tirés de Seshadri et Jones (21). Les paramètres sont ajustés pour que les sommets et les largeurs de bande à mi-hauteur soient égales pour les trois courbes.

- A) Courbe de Cauchy, $R = 1,0$;
- B) courbe d'une fonction produit de Cauchy et de Gauss, $R = 0,625$;
- C) courbe de Gauss, $R = 0,0$.

2.1.2 Mesures spectroscopiques

Le spectre enregistré par un spectrophotomètre est affecté par l'absorption de la cellule qui porte l'échantillon. Le spectre de la cellule vide doit donc être soustrait du spectre total pour isoler celui de l'échantillon.

Un échantillon peu absorbant comme une monocouche de chlorophylle donne un signal faible auquel s'ajoute du bruit. Dans une série de spectres pris dans les mêmes conditions, le signal se répète mais le bruit varie aléatoirement. Le rapport signal sur bruit peut être amélioré en calculant la moyenne de ces spectres.

La sensibilité du détecteur limite la finesse des fentes du monochromateur. L'enregistrement est déformé par le temps de réponse du détecteur. La calibration de l'instrument en nombre d'ondes et en intensité pose aussi des problèmes. La mise au point d'instruments analogiques est délicate et coûteuse. La recherche des meilleures conditions d'enregistrement demande plusieurs essais. Les échantillons peuvent se dégrader et la préparation d'une série d'échantillons identiques n'est pas toujours possible.

Dans un ordinateur, une série de points peut représenter un spectre. De nombreux types de calculs avec des paramètres variables peuvent être essayés pour trouver les conditions optimales. Le même enregistrement peut servir à tous ces calculs. Cependant, le nombre de points d'un spectre digitalisé est limité par la mémoire disponible. Or, les équations analytiques sont d'abord définies pour des fonctions continues. Le nombre de points et la position de chaque point

constituant l'échantillonnage du spectre doivent être considérés dès la conception des logiciels.

Par exemple, pour soustraire un spectre d'un autre spectre, les abscisses des points des deux spectres doivent coïncider. Sinon, les points des spectres doivent être préparés par une interpolation de façon à les faire coïncider. Ces calculs ne sont possibles que dans la région commune aux deux spectres. Les logiciels de lissage, de dérivée, de transformée de Fourier et de simulation doivent tenir compte de l'échantillonnage. Un trop petit nombre de points limite la précision des calculs.

2.2 Séparation des bandes

2.2.1 La simulation par itération de Pitha et Jones

Pitha et Jones utilisent un traitement informatique pour simuler les bandes qui composent un spectre infrarouge (17,18). Cette méthode est décrite dans une publication du Conseil national de recherche du Canada (Bulletin no.12) sous forme de programmes informatiques (12, 16, 19).

Les bandes infrarouges sont simulées par le produit d'une fonction de Cauchy et d'une fonction de Gauss. L'absorbance d'une bande simple en fonction du nombre d'ondes est simulée par l'équation suivante:

$$A(\bar{\nu}) = x_1 \frac{\exp(-x_4^2(\bar{\nu}-x_2)^2)}{(1 + x_3^2(\bar{\nu}-x_2)^2)} \quad [2,5]$$

où $A(\bar{\nu})$ est l'absorbance calculée en fonction du nombre d'ondes, x_1 est

la hauteur du sommet, x_2 est le nombre d'ondes du sommet, x_3 est l'indice de Cauchy, x_4 est l'indice de Gauss.

L'absorbance totale calculée en fonction du nombre d'ondes et des indices de bande, $E(\bar{\nu}, \mathbf{X})$, est la somme de l'absorbance calculée de la ligne de base, α , et des absorbances calculées des n bandes du spectre:

$$E(\bar{\nu}, \mathbf{X}) = \alpha + \sum_{j=1}^n A(\bar{\nu})_j \quad [2,9]$$

où: \mathbf{X} est le vecteur des indices de bande x_1, x_2, x_3, x_4 pour toutes les bandes du spectre avec α pour la ligne de base, $A(\bar{\nu})_j$ est l'absorbance calculée de la $j^{\text{ème}}$ bande en fonction du nombre d'ondes.

Le rapport de transmittance calculée (T/T_0) est obtenu à partir de l'absorbance totale calculée.

$$(T/T_0) = \exp (- \ln(10) E(\bar{\nu}, \mathbf{X})) \quad [2,10]$$

La dispersion due au spectrophotomètre est considérée comme une convolution par une fonction de dispersion:

$$I_{cal} = \int_{-\infty}^{+\infty} (T/T_0) \cdot K(\bar{\nu} - \bar{\nu}_K) d\bar{\nu}_K \quad [2,11]$$

où I_{cal} est l'intensité du spectre calculé et $K(\bar{\nu} - \bar{\nu}_K)$ est la fonction de dispersion. La fonction de dispersion est généralement presque triangulaire. Sa largeur dépend des fentes du monochromateur et des autres dispersions.

Pour chaque point, la différence (f_i) entre l'intensité observée (I_{obs}) et l'intensité calculée (I_{cal}) est obtenue ainsi:

$$f_i = I_{obs} - I_{cal} \quad [2,12]$$

où le (i) indique le numéro du point où le calcul est fait.

La somme, pour tous les N points, des carrés des différences f_i donne l'écart quadratique:

$$\phi = \sum_{i=1}^N f_i^2 \quad [2,13]$$

Si les deux spectres sont trop différents, les calculs sont repris avec de nouvelles valeurs pour les indices du vecteur \mathbf{X} .

Pitha et Jones (18) ont essayé différentes méthodes pour choisir les nouvelles valeurs de \mathbf{X} . Ils ont trouvé que la meilleure méthode est celle développée par Meiron (22).

La différentielle partielle de l'écart entre les spectres (f_i) est calculée pour chaque indice et pour chaque point du spectre.

$$A_{ij} = \delta f_i / \delta x_j \quad [2,14]$$

où (j) indique le numéro de l'indice de bande ou de la ligne de base.

Une matrice \mathbf{A} de M par N est formée de l'ensemble de ces différentielles. M est le nombre d'indice et N est le nombre de points du

spectre. A_t est la matrice transposée de A . Les matrices B et G sont ainsi définies:

$$B = A_t - A \quad [2,15]$$

et

$$G = A_t \cdot f = 0,5 \nabla \varnothing \quad [2,16]$$

où f est le vecteur des différences f_i . La très grande matrice A n'est pas gardée en mémoire. La matrice B est calculée directement et gardée en mémoire. Une matrice C est formée à partir de B en remplaçant par zéro les éléments hors diagonale. Meiron (22) calcule les nouvelles valeurs des indices de X au moyen de l'équation suivante:

$$X_{k+1} = X_k - (B_k + pC_k)^{-1} \cdot G_k \quad [2,17]$$

où k est le numéro du cycle d'itération, p est le facteur d'amortissement.

Le facteur d'amortissement est choisi dans la série de Fibonacci de manière à produire la convergence le plus rapidement possible. Le cycle d'itération est arrêté par la première des éventualités suivantes:

- 1) la différence entre le spectre calculé et le spectre expérimental est inférieure aux erreurs expérimentales,
- 2) la convergence est trop lente,
- 3) le nombre de cycles alloué est atteint,
- 4) le temps de calcul alloué est atteint.

La figure 5 montre un exemple de simulation. Le spectre expérimental est celui d'une solution de cyclopentanone ^{18}O , 0,0203 molaire dans le chloroforme entre 1800 et 1600 cm^{-1} dans la région des carbonyles. L'équipe du laboratoire de spectroscopie moléculaire a effectué cette simulation avec les logiciels et le matériel décrits dans le chapitre 3 de ce mémoire. Dans cette simulation, tous les indices du vecteur X sont flottants, c'est-à-dire que leurs valeurs peuvent changer au cours de la simulation.

Les indices de bandes (vecteur X) suggérés au départ de la simulation par itération sont donnés dans le haut du tableau 1. Les indices de bandes obtenus par la simulation sont donnés dans le bas du tableau. Les moyennes et les déviations standards sont calculées en ne considérant que les quatre premières composantes. La cinquième composante contient l'absorption à la limite du spectre.

2.2.2 Les techniques d'affinement

Lorsque le spectre est décrit plus exactement par les indices de départ, la convergence de la simulation par itération est plus rapide et plus sûre. Pour préciser la valeur de certains indices le spectre expérimental peut être rehaussé par traitement informatique afin de mettre en évidence les bandes présentes. Trois techniques d'affinement ont été étudiées: la technique de dérivée seconde de Savitsky et Golay (13), la technique de soustraction d'un spectre superlissé de Hannah (14), la technique d'autodéconvolution par transformée de Fourier de Kauppinen *et al.* (14).

Tableau 1

Indices de la simulation à 5 bandes du spectre d'une solution 0,0203 M de la cyclopentanone ^{18}O dans le chloroforme. Tous les indices sont flottants.

Bande #	x1 Absor.	x2 cm^{-1}	x3 cm	x4 cm	R	Zb cm^{-1}	Surf** %
Indices de bande suggérés							
1	,033 0	1764,1 0	0,0575 0	0,0247 0	0,70	30,0	
2	,757 0	1745,2 0	0,1393 0	0,0496 0	0,74	12,8	
3	,872 0	1729,5 0	0,1232 0	0,0428 0	0,74	14,6	
4	,042 0	1708,2 0	0,0565 0	0,0063 0	0,80	35,0	
5	,019 0	1609,8 0	0,0565 0	0,0063 0	0,80	35,0	
alpha=,0000 0							
Indices de bande corrigés							
1	,042	1760,6	0,0514	0,0144	0,78	36,3	6,2
2	,734	1745,4	0,1465	0,0535	0,73	12,6	36,1
3	,873	1729,7	0,1231	0,0444	0,73	14,6	51,3
4	,036	1705,6	0,0468	0,0044	0,81	42,3	6,4
5	,021	1610,2	0,0518	0,0273	<u>0,65</u>	<u>31,4</u>	
alpha= -0,00174					moenne (bandes #1 à #4)	0,79	26,4
					± déviation standard	0,07	13,0

x1, hauteur du sommet

R, rapport de forme

x2, nombre d'ondes du sommet

Zb, largeur de bande à mi-hauteur

x3, indice de Cauchy

Surf, surface de bande

x4, indice de Gauss

Un indice de bande suivi d'un "0" peut être changé par itération.

Un indice de bande suivi d'un "1" n'est pas changé par itération.

** En pourcentage de la somme des surfaces des bandes #1 à #4.

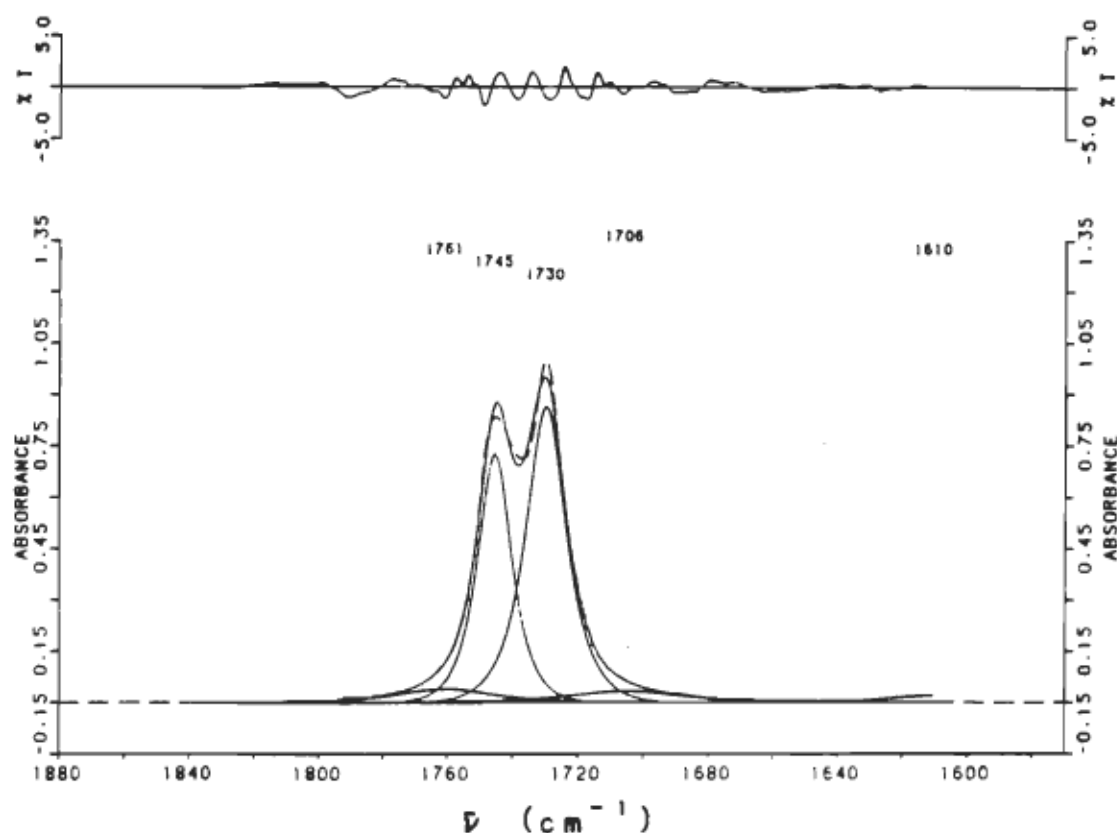


Figure 5. Simulation à 5 bandes du spectre d'une solution 0,0203 M de cyclopentanone ^{16}O dans le chloroforme. La ligne brisée est le spectre expérimental, la ligne continue principale est le spectre calculé, et les composantes individuelles calculées sont situées en dessous. Les nombres au-dessus représentent les positions des sommets des composantes. Le spectre du haut est la différence entre le spectre expérimental et le spectre calculé.

2.2.2.1 La technique de dérivée seconde de Savitsky et Golay

Selon Keighley (23), même si la forme complexe d'une bande infrarouge ne peut être représentée exactement par un modèle mathématique simple, les fonctions de Cauchy et de Gauss ont un profil qui approche celui d'une bande infrarouge.

La dérivée première d'une fonction de Cauchy,

$$Ac(\bar{v}) = x_1 (1 + x_3^2(\bar{v}-x_2)^2)^{-1} \quad [2,1]$$

est donné par l'équation suivante:

$$\frac{dAc(\bar{v})}{d(\bar{v})} = \frac{-2x_1x_3^2(\bar{v} - x_2)}{(1 + x_3^2(\bar{v}-x_2)^2)^2} \quad [2,18]$$

Sa dérivée seconde est donnée par:

$$\frac{d^2Ac(\bar{v})}{d\bar{v}^2} = \frac{2x_1x_3^2(3x_3^2(\bar{v}-x_2)^2 - 1)}{(1 + x_3^2(\bar{v}-x_2)^2)^3} \quad [2,19]$$

La dérivée première d'une fonction de Gauss,

$$Ag(\bar{v}) = x_1 \exp(-x_4^2(\bar{v}-x_2)^2) \quad [2,3]$$

est donnée par l'équation suivante:

$$\frac{dAg(\bar{v})}{d(\bar{v})} = \frac{-2x_1x_4^2(\bar{v}-x_2)}{\exp(x_4^2(\bar{v}-x_2)^2)} \quad [2,20]$$

Sa dérivée seconde est donnée par:

$$\frac{d^2Ag(\bar{\nu})}{d\bar{\nu}^2} = \frac{2x_1(2x_4^4(\bar{\nu}-x_2)^2 - x_4^2)}{\exp(x_4^2(\bar{\nu}-x_2)^2)} \quad [2,21]$$

La figure 6 montre des exemples de dérivées d'une courbe simulant une bande infrarouge. La courbe originale est en haut, à gauche. La dérivée première (en bas, à gauche) présente une pente descendante raide et son zéro correspond au sommet de la courbe originale. Ainsi la dérivée première peut servir à localiser les sommets isolés mais elle ne peut servir à affiner les spectres. L'inverse de la dérivée seconde (en haut, à droite) présente un sommet plus étroit et plus intense avec deux lobes négatifs. La dérivée quatrième (en bas, à droite) montre une bande encore plus étroite mais avec quatre lobes, deux négatifs et deux positifs.

Le calcul d'une dérivée avec trop peu de points fait ressortir les variations rapides du signal. Pour diminuer l'impact du bruit, le calcul doit utiliser une zone assez large. Une mesure expérimentale contient toujours du bruit. Une bande infrarouge s'étend sur plusieurs nombres d'ondes alors que le bruit couvre une gamme de fréquences plus étroite. Le bruit peut être diminué par un lissage qui est une moyenne pondérée de plusieurs points voisins mais ce processus élargit les bandes.

Savitsky et Golay (13) ont développé une méthode pour lisser un spectre. Cette méthode sert aussi à calculer les dérivées de spectres lissés.

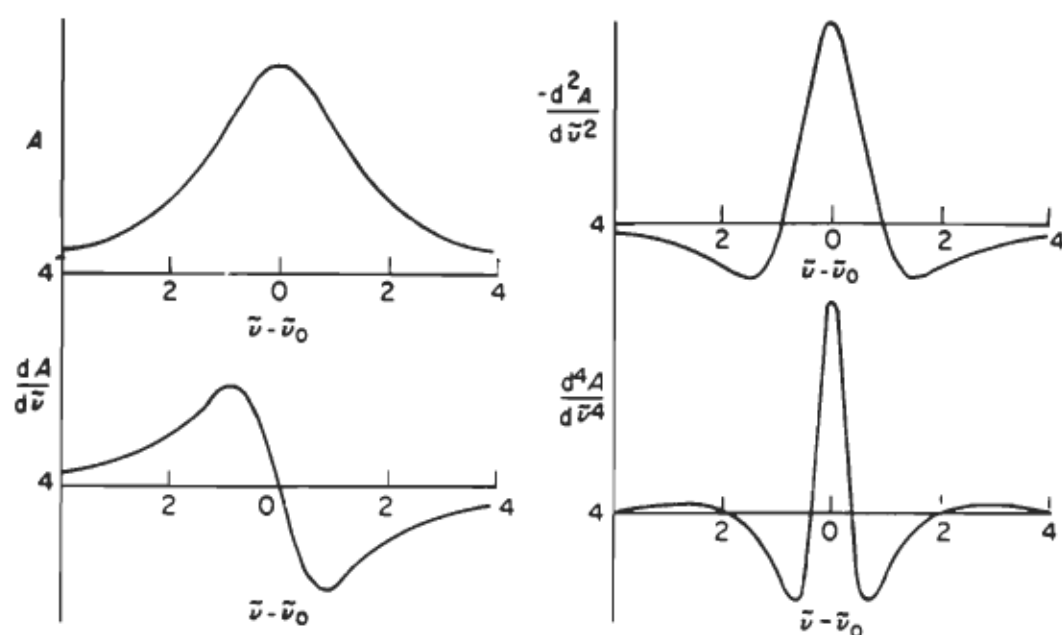


Figure 6. Exemples de dérivées: première, seconde et quatrième. Tirés de Keighley (23).

En haut, à gauche, courbe d'absorption théorique originale ;

en bas, à gauche, dérivée première;

en haut, à droite, dérivée seconde;

en bas, à droite, dérivée quatrième.

Une zone lissante est constituée par les $2m + 1$ points dont les abscisses sont les plus proches de celle du point recherché. Dans cette zone, une bonne approximation du spectre lissé est la courbe polynômiale dont la somme des carrés des écarts d'ordonnée avec les points est la plus petite. Les dérivées du spectre lissé peuvent être calculées directement en utilisant une dérivée du polynôme au lieu du polynôme.

Pour chaque point, la zone lissante est déplacée, et le polynôme change. Seul le point central de cette courbe polynômiale est conservé pour le spectre lissé. Une moyenne pondérée des ordonnées originales de la zone lissante est utilisée pour calculer rapidement l'ordonnée du point central.

$$Y_j^* = \frac{\sum_{i=-m}^{i=m} C_i \cdot Y_{j+i}}{\sum_{i=-m}^{i=m} C_i} \quad [2,22]$$

où Y_j^* est la $j^{\text{ème}}$ ordonnée du spectre lissé, C_i est le coefficient de pondération, Y_{j+i} est la $j+i^{\text{ème}}$ ordonnée du spectre original.

Les coefficients de pondération C_i sont déterminés par l'ordre de la dérivée (p), par le degré du polynôme (n) et par le nombre de points de la zone lissante ($2m + 1$). L'ordre de la dérivée doit être inférieur au degré du polynôme. Le degré du polynôme doit être inférieur au nombre de points de la zone lissante.

La figure 7 montre l'effet de ces calculs sur une fonction produit Cauchy-Gauss. Cette fonction simule une bande infrarouge carbonyle. La comparaison entre la courbe originale a et les courbes de dérivées b, c et d montre qu'une plus grande zone lissante élargit la bande et donne des lobes négatifs plus prononcés. Par contre, la comparaison entre les courbes c et d montre que pour des zones lissantes trois fois plus étroites que la bande, les lobes négatifs et la largeur de bande à mi-hauteur ne varient presque plus.

K est le facteur d'affinement défini par Kauppinen *et al* (24).

$$K = 2\sigma / \Delta\bar{\nu}_{1/2} \quad [2,23]$$

où 2σ est la largeur de bande à mi-hauteur dans le spectre original, $\Delta\bar{\nu}_{1/2}$ est la largeur de bande à mi-hauteur du spectre affiné.

Les valeurs de K sont déterminées en considérant la largeur de bande à mi-hauteur avant et après affinement de la courbe théorique.

Une courbe théorique de fonction produit ne contient pas de bruit. Dans les spectres expérimentaux, plus la zone lissante est large plus le bruit diminue. Savitsky et Golay (13) suggèrent de choisir une zone lissante plus étroite que chaque inflexion significative du spectre pour éviter de trop élargir les bandes.

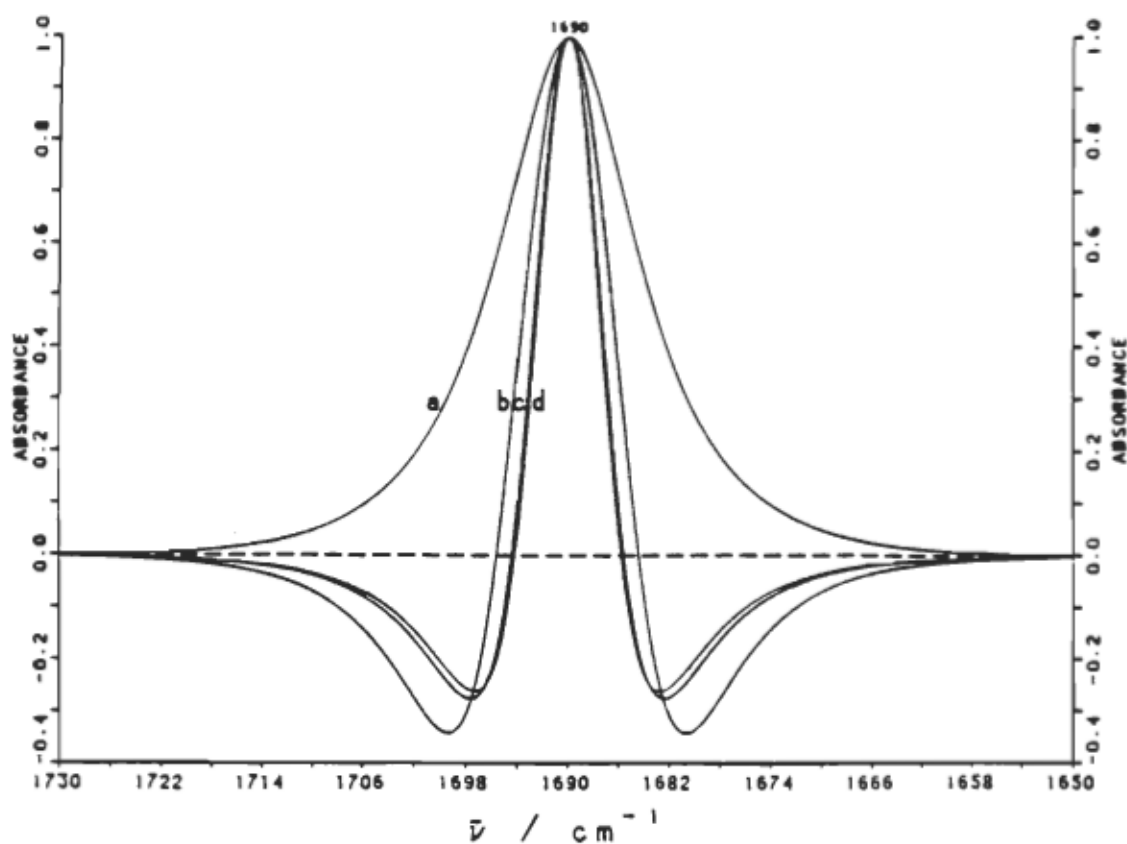


Figure 7. Dérivée seconde avec différents lissages d'une courbe théorique.

- a) Fonction produit, rapport de forme de 0,75, largeur à mi-hauteur de 13 cm^{-1} , écart entre les abscisses de $0,25 \text{ cm}^{-1}$;
- b) dérivée seconde normalisée de a, zone de 57 points, $K = 1,6$;
- c) dérivée seconde normalisée de a, zone de 25 points, $K = 2,2$;
- d) dérivée seconde normalisée de a, zone de 13 points, $K = 2,3$.

2.2.2.2 La technique de soustraction d'un spectre superlissé de Hannah

Cette technique fut présentée par Hannah à la conférence de Pittsburgh en 1983 (14). Nous l'avons apprise de Yang (25). Elle consiste à soustraire du spectre une enveloppe de bande calculée à partir du spectre original.

Le spectre original en absorbance est superlissé par la technique de Savitsky et Golay (13). Ce spectre superlissé est multiplié par un facteur de multiplication. Le produit est soustrait du spectre original pour obtenir le spectre résidu, comme l'équation suivante l'indique:

$$A_R = A_o - (f_m \cdot A_{SL}) \quad [2,24]$$

où A_R est l'amplitude en absorbance du spectre résidu, A_o est l'amplitude en absorbance du spectre original, f_m est le facteur de multiplication, A_{SL} est l'amplitude en absorbance du spectre superlissé.

Le spectre affiné est ensuite obtenu en normalisant le spectre résidu afin que l'absorbance de la bande la plus intense soit la même que dans le spectre original.

$$A_A = \frac{AM(A_o) \cdot A_R}{AM(A_R)} \quad [2,25]$$

où A_A est l'amplitude en absorbance du spectre affiné, $AM(A_o)$ est le maximum d'amplitude en absorbance du spectre original, $AM(A_R)$ est le maximum d'amplitude en absorbance du spectre résidu.

Le niveau de bruit, le type et la largeur des bandes recherchées guident le choix du lissage et du facteur de multiplication. Un grand

facteur de multiplication augmente le bruit. La zone lissante idéale dépend de la largeur des bandes.

La figure 8 montre un exemple d'une courbe théorique affinée par soustraction de cette même courbe superlissée. La courbe a montre une fonction produit simulant une bande infrarouge carbonyle. La courbe b montre l'effet d'une soustraction par une courbe superlissée trop faible. La courbe c montre une soustraction optimale. La courbe d montre les bandes satellites produites par la soustraction d'une courbe superlissée trop multipliée.

Hannah suggère des zones lissantes trois ou quatre fois plus larges que les bandes. Seule l'expérience permet de déterminer:

- 1) les conditions idéales du superlissage et
- 2) le facteur de multiplication approprié.

2.2.2.3 La technique d'autodéconvolution par transformée de Fourier de Kauppinen et al.

Kauppinen et ses collaborateurs (15) ont développé une technique d'autodéconvolution par transformée de Fourier.

2.2.2.3.1 Cas général

Un spectre en nombre d'ondes est relié à son interférogramme par les relations suivantes:

$$E(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) \exp(i2\pi\bar{\nu}x) dx = F\{I(x)\} \quad [2,26]$$

et

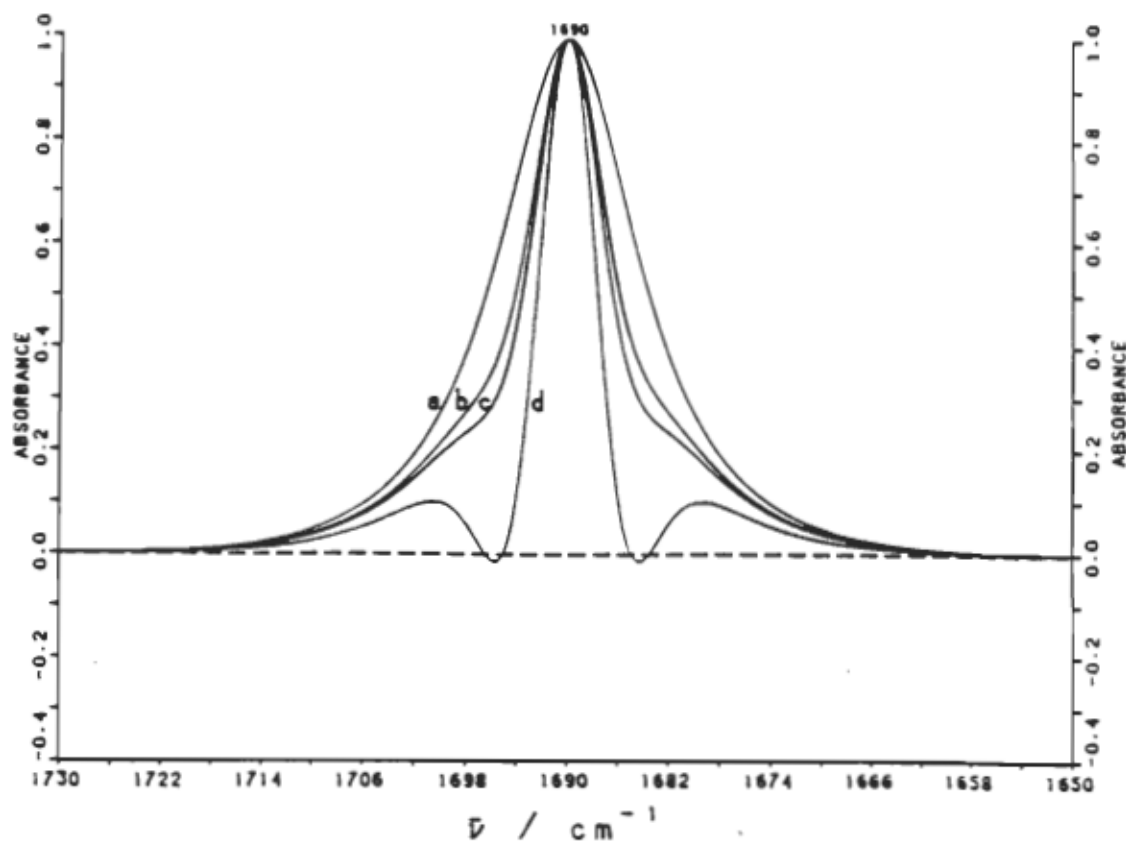


Figure 8. Soustraction d'une courbe théorique par cette même courbe lissée par une zone lissante de 49 points.

- a) Fonction produit, rapport de forme de 0,75, largeur à mi-hauteur de 13 cm^{-1} , écart entre les abscisses de $0,25 \text{ cm}^{-1}$;
- b) facteur de multiplication de 0,90, $K = 1,6$;
- c) facteur de multiplication de 0,93, $K = 1,8$;
- d) facteur de multiplication de 0,98, $K = 2,6$.

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} E(\bar{\nu}) \exp(-i2\pi\bar{\nu}x) d\bar{\nu} = F^{-1}\{E(\bar{\nu})\} \quad [2,27]$$

où $E(\bar{\nu})$ est le spectre en nombre d'ondes, $I(x)$ est l'interférogramme, $\bar{\nu}$ est le nombre d'ondes, x est la longueur, $F\{\}$ est la transformée de Fourier, $F^{-1}\{\}$ est la transformée de Fourier inverse.

Un spectre expérimental ($E(\bar{\nu})$) peut être représenté comme la convolution d'un spectre de raies ($E'(\bar{\nu})$) et d'une fonction de forme ($G(\bar{\nu})$).

$$E(\bar{\nu}) = G(\bar{\nu}) * E'(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\bar{\nu}') E'(\bar{\nu} - \bar{\nu}') d\bar{\nu}' \quad [2,28]$$

où $*$ indique la convolution.

La déconvolution du spectre $E(\bar{\nu})$ consiste à enlever la convolution due à la fonction de forme $G(\bar{\nu})$ afin de trouver le spectre $E'(\bar{\nu})$. En utilisant le théorème de convolution, la transformée de Fourier inverse de l'équation [2,28] devient:

$$I(x) = F^{-1}\{G(\bar{\nu})\} \cdot I'(x) \quad [2,29]$$

où $I'(x)$ est l'interférogramme du spectre déconvoluté $E'(\bar{\nu})$.

L'interférogramme du spectre déconvoluté ($I'(x)$) est obtenu par le calcul suivant:

$$I'(x) = \frac{1}{F^{-1}\{G(\bar{\nu})\}} \cdot I(x) \quad [2,30]$$

Ainsi l'opération de déconvolution dans le domaine de Fourier ne demande qu'une apodisation particulière de l'interférogramme. $E'(\bar{\nu})$ est

simplement la transformée de Fourier de l'interférogramme $I(x)$. La forme des bandes dans le spectre déconvoluté ($E(\bar{\nu})$) dépend de la fonction de forme ($G(\bar{\nu})$).

La figure 9 montre les effets de la transformée de Fourier inverse sur le spectre $E(\bar{\nu})$ avec une fonction de forme de Lorentz. La théorie est applicable à n'importe quelle forme de bande. Ces spectres théoriques sont pris avec une résolution instrumentale infinie. Afin d'utiliser la forme complexe des transformées de Fourier (équations [2,25] et [2,26]), des parties négatives telles que $E(\bar{\nu}) = E(-\bar{\nu})$ sont ajoutées aux spectres pour les rendre pairs.

Avec une résolution spectrale infinie, un spectre avec deux raies à $\pm\bar{\nu}_0$ peut être exprimé ainsi:

$$E'(\bar{\nu}) = \delta(\bar{\nu} + \bar{\nu}_0) + \delta(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0) \quad [2,31]$$

où δ est la fonction delta de Dirac, $\bar{\nu}_0$ est le nombre d'ondes du sommet de la raie.

Pour calculer un spectre $E(\bar{\nu})$ dont les bandes ont une forme large, l'équation [2,28] devient:

$$E(\bar{\nu}) = G(\bar{\nu}) * E'(\bar{\nu}) = E_0(\bar{\nu}) * [\delta(\bar{\nu} + \bar{\nu}_0) + \delta(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)] \quad [2,32]$$

où $E_0(\bar{\nu})$ est la fonction de forme centrée au nombre d'ondes zéro.

L'interférogramme $I(x)$ du spectre $E(\bar{\nu})$ est calculé par la transformée de Fourier inverse de l'équation [2,32]. Cet interférogramme est constitué d'une fonction cosinus modulée par $F^{-1}\{E_0(\bar{\nu})\} = A(x)$.

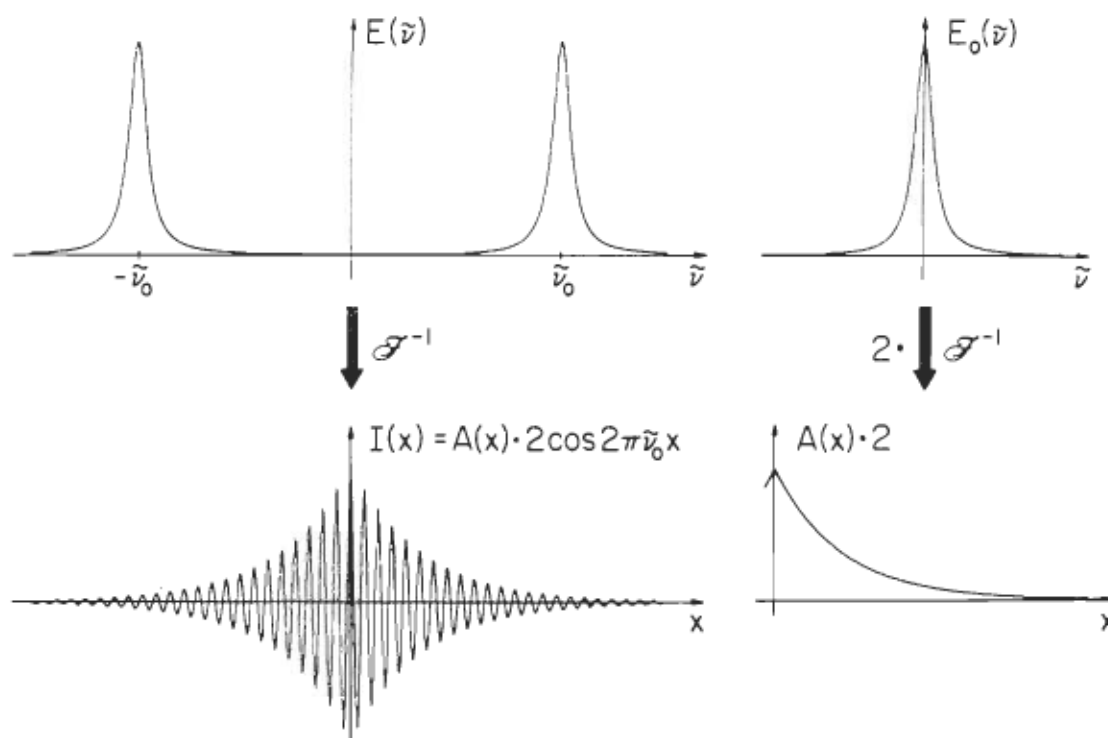


Figure 9. Exemples de transformée de Fourier inverse. Tirés de Kauppinen *et al.* (15).

En haut, à gauche, spectre $E(\tilde{\nu})$;

en bas, à gauche, interférogramme $I(x)$ du spectre $E(\tilde{\nu})$;

en haut, à droite, fonction de forme $E_0(\tilde{\nu})$;

en bas, à droite, interférogramme $A(x)$ de $E_0(\tilde{\nu})$.

La fonction de forme de ces exemples est une courbe de Lorentz.

$$\begin{aligned}
I(x) &= F^{-1}\{E(\bar{\nu})\} \\
&= F^{-1}\{E_0(\bar{\nu})\} \cdot [F^{-1}\{\delta(\bar{\nu} + \bar{\nu}_0) + \delta(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)\}] \quad [2,33] \\
&= F^{-1}\{E_0(\bar{\nu})\} \cdot 2\cos 2\pi\bar{\nu}_0x = A(x) \cdot 2\cos 2\pi\bar{\nu}_0x
\end{aligned}$$

où $A(x)$ est la transformée de Fourier inverse de la fonction de forme $E_0(\bar{\nu})$.

La plus grande amélioration de résolution spectrale est obtenue par la déconvolution du spectre original ($E(\bar{\nu})$) par sa propre fonction de forme ($E_0(\bar{\nu})$) c'est-à-dire l'autodéconvolution. Pour ce faire, $I(x)$ est multiplié par $1/F^{-1}\{E_0(\bar{\nu})\}$ selon l'équation [2,29].

$$I'(x) = \frac{I(x)}{F^{-1}\{E_0(\bar{\nu})\}} = 2\cos 2\pi\bar{\nu}_0x \quad [2,34]$$

Ceci est une fonction cosinus infinie dont la transformée de Fourier inverse est bien les deux raies infiniment étroites à $\pm\bar{\nu}_0$, c'est à dire $\delta(\bar{\nu} \pm \bar{\nu}_0)$.

2.2.2.3.2 Cas des spectres tronqués

En pratique le degré d'amélioration possible de la résolution spectrale est limité par trois facteurs:

1. le nombre et l'écart entre les points limités par la digitalisation et les processus de calculs,
2. le rapport signal sur bruit,
3. la résolution instrumentale lors de l'enregistrement.

Ces trois facteurs rendent inutilisables une partie de l'interférogramme. Par exemple, avec une résolution instrumentale de $\Delta\bar{\nu}$

l'interférogramme ne contient pas d'information après le point L où $x = 1/\Delta\bar{\nu}$.

Ces troncatures peuvent être représentées par la fonction d'apodisation carrée $D(x)$ définie ainsi:

$$\begin{aligned} D(x) &= 1 \text{ si } \text{abs}(x) \text{ est plus petit ou égal à } L, \\ D(x) &= 0 \text{ si } \text{abs}(x) \text{ est plus grand que } L. \end{aligned} \quad [2,35]$$

Dans ce cas, le spectre avec deux raies à $\pm\bar{\nu}_0$ autodéconvoluté et tronqué est représenté par l'équation [2,36]:

$$\begin{aligned} EL'(\bar{\nu}) &= F\{D(x) \cdot I'(x)\} = F\{D(x) \cdot 2\cos 2\pi\bar{\nu}_0 x\} \\ &= 2L \text{ sinc}[2\pi(\bar{\nu} + \bar{\nu}_0)L] + \\ &\quad 2L \text{ sinc}[2\pi(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)L] \end{aligned} \quad [2,36]$$

où $2L \text{ sinc}[2\pi\bar{\nu}L]$ est la fonction de forme déconvolutée, et :

$$\text{sinc } x = (\sin x)/x \quad [2,37]$$

Cette apodisation carrée produit le maximum d'augmentation d'affinement spectral. Mais alors, la fonction de forme déconvolutée est généralement insatisfaisante car elle présente de nombreux lobes satellites (figure 10B). Ces lobes peuvent être réduits en ajoutant une apodisation triangulaire $D_a(x)$.

$$\begin{aligned} D_a(x) &= 1 - \text{abs}(x)/L \text{ si } \text{abs}(x) \text{ est plus petit ou égal à } L, \\ D_a(x) &= 0 \text{ si } \text{abs}(x) \text{ est plus grand que } L. \end{aligned} \quad [2,38]$$

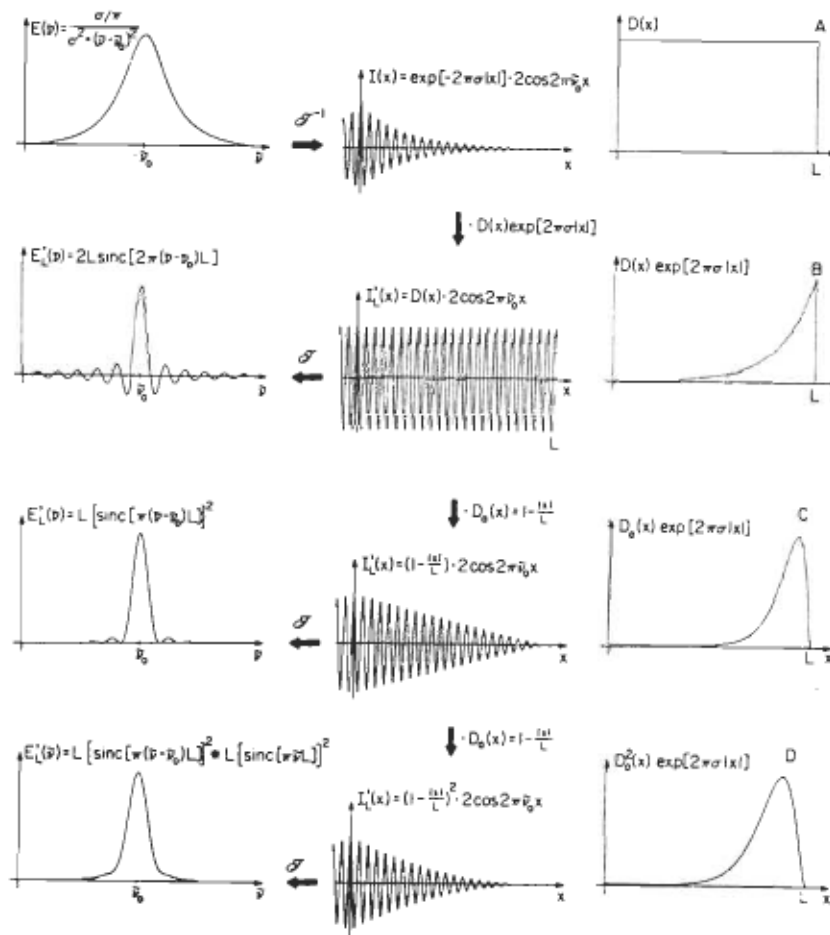


Figure 10. Exemples d'autodéconvolution par transformée de Fourier.

Une fonction de forme lorentzienne centrée à $\bar{\nu}_0$ avec une largeur de bande de $2b$ est autodéconvolutive avec diverses fonctions d'apodisation. Pour chacun des trois cas B, C et D, la figure montre à gauche le spectre autodéconvolutive $E_L'(\bar{\nu})$, au centre son interférogramme $IL'(x)$ et à droite la fonction appliquée à l'interférogramme initial ($I(x)$) pour produire $IL'(x)$. Tirés de Kauppinen *et al.* (15).

- A) A gauche le spectre original, au centre son interférogramme, à droite la fonction d'apodisation carrée $D(x)$;
- B) autodéconvolution avec apodisation carrée $D(x)$;
- C) autodéconvolution avec apodisation triangulaire $D_0(x)$;
- D) autodéconvolution avec apodisation triangulaire au carré $D_0^2(x)$.

Alors le spectre déconvoluté devient:

$$\begin{aligned}
 EL'(\bar{\nu}) &= F\left\{ \frac{Da(x)}{F^{-1}\{E_0(\bar{\nu})\}} \cdot I(x) \right\} = F\{IL'(x)\} \\
 &= L \operatorname{sinc}^2[\pi(\bar{\nu} + \bar{\nu}_0)L] + \\
 &\quad L \operatorname{sinc}^2[\pi(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)L]
 \end{aligned}
 \tag{2,39}$$

La fonction de forme d'une raie déconvolutée est alors $L \operatorname{sinc}^2(\pi\bar{\nu}L)$ (figure 10C). La fonction de déconvolution est maintenant:

$$E_0L(\bar{\nu}) = F\left\{ \frac{1}{Da(x)} \right\} * E_0(\bar{\nu}) \tag{2,40}$$

Les lobes satellites sont encore réduits avec la fonction d'apodisation triangulaire carré, $Da^2(x)$ (figure 10D), mais la bande résultante est plus large que celle produite avec la fonction d'apodisation triangulaire, $Da(x)$. Les différentes fonctions d'apodisation sont représentées par $Dg(x)$. Elles doivent être nulles pour les points situés au-delà du point L .

Lorsque la fonction de forme avant déconvolution ($E_0(\bar{\nu})$) est une courbe de Lorentz avec une largeur de bande de 2σ ,

$$E_0(\bar{\nu}) = \frac{\sigma/\pi}{\sigma^2 + \bar{\nu}^2} \tag{2,41}$$

puisque la transformée de Fourier inverse d'une lorentzienne est:

$$F^{-1}\{E_0(\bar{\nu})\} = \exp(-2\pi\sigma \operatorname{abs}(x)) \tag{2,42}$$

alors l'autodéconvolution d'une fonction de forme de Lorentz requiert

simplement la multiplication de l'interférogramme original par $Dg(x) \cdot \exp(2\pi i \sigma \text{abs}(x))$. Ainsi l'interférogramme de la fonction de forme lorentzienne est divisé par lui-même. Ainsi la fonction de forme après déconvolution ne dépend plus que de $F\{Dg(x)\}$.

Selon Kauppinen et ses collaborateurs (15), le succès de l'autodéconvolution dépend de deux facteurs: la fonction de forme et la fonction d'apodisation. La fonction de forme à déconvoluer ne doit pas être plus large que les bandes les plus étroites du spectre original, sinon, des lobes négatifs apparaissent dans le spectre déconvoluté. La fonction d'apodisation doit être nulle après un certain point L afin d'éviter d'amplifier une région qui contient plus de bruit que de signal. Cette fonction doit être choisie pour minimiser les lobes satellites et le bruit.

En général, l'information sur la forme des bandes est masquée par l'autodéconvolution. Par contre celle sur la position et le nombre de bandes composant le spectre est mise en évidence.

CHAPITRE 3

PARTIE EXPERIMENTALE

3.1 Equipements

3.1.1 Spectres expérimentaux

Les spectres expérimentaux viennent du laboratoire de spectroscopie moléculaire de l'Université du Québec à Trois-Rivières. Le matériel, la préparation des plaques de germanium, la déposition des monocouches, le bain et la balance à film de Langmuir sont décrits par Germain (26).

Sommairement, les échantillons ont été préparés de la manière suivante: les couches de chlorophylle *a* sont déposées de chaque côté d'une plaque de germanium à une pression de surface de 20 mN m^{-1} en utilisant la balance de Langmuir pour surveiller la déposition. Un spectrophotomètre à réseaux, le Perkin-Elmer modèle 180, de Perkin-Elmer (Norwalk, Conn.) a été utilisé pour enregistrer les spectres infrarouges avec une résolution de 3 cm^{-1} , en utilisant la technique de réflexions multiples atténuées (en anglais ATR).

3.1.2 Digitalisation des spectres

Les coordonnées des points des spectres tracés sur papier ont été digitalisées au moyen d'une table digitalisante, le GRADICON de Instronics Ltd. Toute autre table digitalisante peut être utilisée. Les coordonnées des points, mesurées en millième de pouce selon le système d'axes de la table, sont enregistrées sur des cartes perforées

IBM. Ces coordonnées sont lues par un lecteur de cartes qui est branché sur l'ordinateur principal de l'université, un CYBER 173 de Control Data Co. Ces données sont transformées en transmittance et en nombre d'ondes par le programme BFGE. La méthode de digitalisation des spectres est décrite en détail dans un document disponible au laboratoire de spectroscopie moléculaire (27).

Les données du spectrophotomètre PERKIN ELMER 180 peuvent être digitalisées directement par un convertisseur analogique-numérique et enregistrées sur disquettes par le DATA STATION 3600 de Perkin-Elmer. Ces données peuvent être traitées localement ou envoyées à l'ordinateur central. La méthode pour faire ces opérations est décrite dans un document disponible au laboratoire de spectroscopie moléculaire (28).

3.1.3 Logiciels

Dans cette section se trouve une brève description des programmes qui ont été utilisés pour le traitement des données. Les listages des différents logiciels indiqués ci-après sont en réserve au laboratoire de spectroscopie moléculaire. Ces listages sont trop volumineux pour être annexés au présent mémoire puisqu'ils couvrent quelques trois cent pages.

3.1.3.1 Logiciels pour le DATA STATION 3600

COEFF.BA

Programme écrit en BASIC pour calculer les coefficients d'une équation du troisième degré utilisée par CONV.CA pour la calibration des spectres expérimentaux.

CONVC.BA

Programme écrit en BASIC pour calibrer les données contenues dans le fichier *****.DO et les transformer dans le format utilisable par les programmes PECDS.TK et CRT1.TK.

CONVE.BA

Programme écrit en BASIC pour transformer sans les calibrer les données contenues dans le fichier *****.DO dans le format utilisable par les programmes PECDS.TK et CRT1.TK.

PECDS.TK

Programme du DATA STATION 3600 écrit en binaire relogeable pour montrer à l'écran les spectres, faire différentes opérations mathématiques et faire tracer les spectres sur papiers.

CRT1.TK

Programme écrit en binaire relogeable pour échanger par modem les spectres conservés sur disquette par le DATA STATION 3600.

TERMY.TK

Programme écrit en binaire relogeable pour faire l'acquisition par le DATA STATION 3600 des données mesurées par le spectrophotomètre PERKIN-ELMER 180.

La figure 11 montre l'organisation des logiciels et des fichiers de données utilisés par le DATA STATION 3600 et le spectrophotomètre PERKIN ELMER 180 pour la digitalisation des spectres (27, 28).

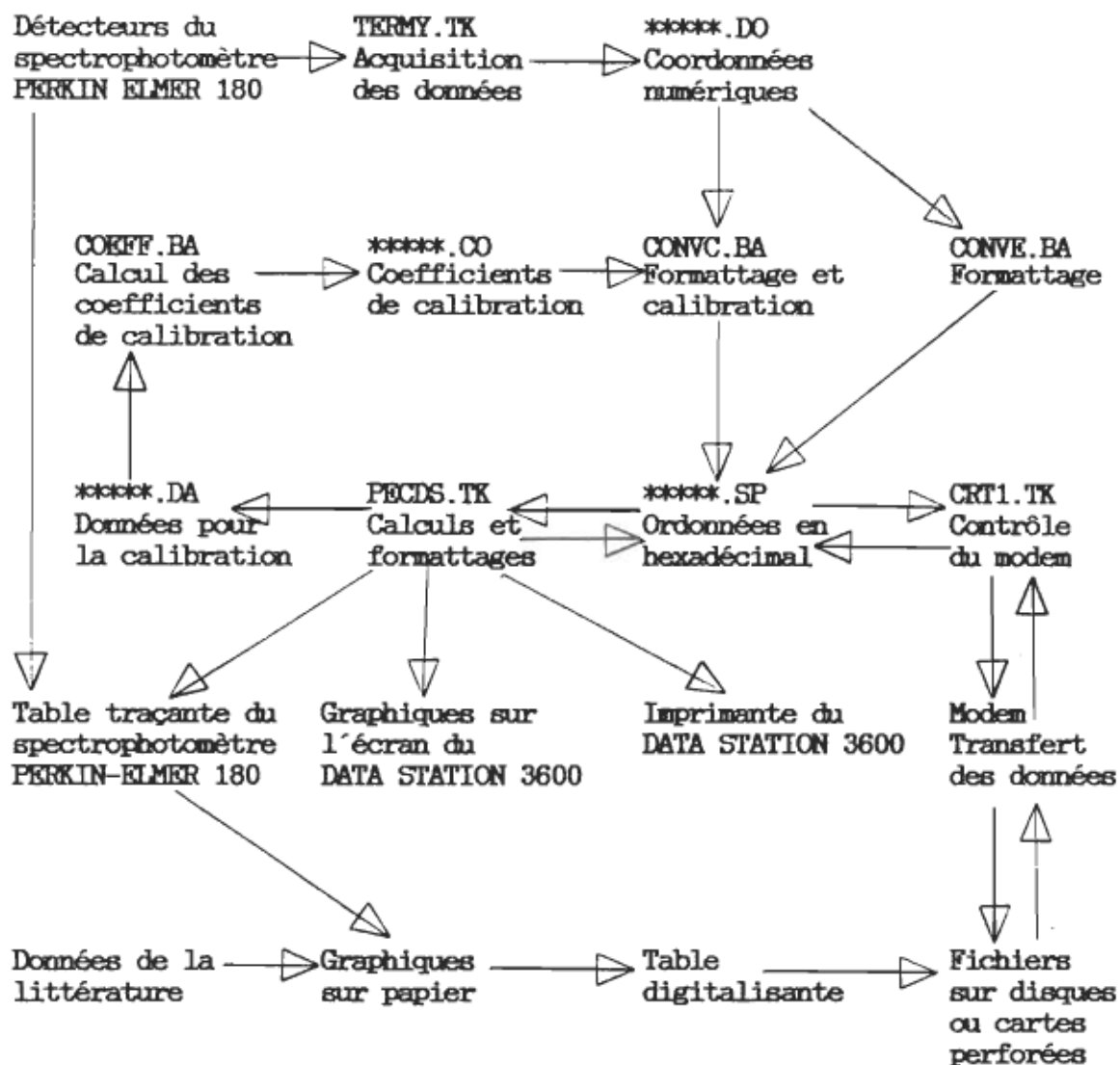


Figure 11. Schéma du traitement des spectres par le spectrophotomètre PERKIN ELMER 180 et le DATA STATION 3600 ou une table digitalisante. Les cinq astérisques (*****) remplacent les cinq premières lettres du nom d'un fichier de données. Les noms qui finissent en .TK indiquent des programmes en langage binaire du DATA STATION 3600. Les noms finissants en .BA indiquent des programmes en langage BASIC (27, 28).

3.1.3.2 Logiciels pour le CYBER 173

BALL

Version en binaire relogeable d'un programme écrit en FORTRAN pour lire et transcrire dans différents formats des données enregistrées sur disques par le CYBER 173, et pour effectuer diverses opérations mathématiques. Ce programme BALL est contrôlé par un fichier d'options dont voici une liste sommaire:

Symbole Fonctions

LEC	Lecture du titre et des ordonnées en format exponentiel d'une courbe dans un fichier du type E*****
DCY	Lecture du titre et des ordonnées en format hexadécimal d'une courbe dans un fichier du type H***** produit par le CRT1 du DATA STATION 3600
ECR	Ecrit le titre et les ordonnées dans un fichier de type E*****
ECR2	Ecrit le titre et les coordonnées dans un fichier
XII	Prépare un fichier de type X***** pour le programme de déconvolution XII ou BFXI
GRA	Prépare les fichiers de type T***** et V***** pour le traçage d'une courbe par SFVT
CYD	Prépare un fichier de type H***** pour le CRT1 du DATA STATION 3600
SYNTH	Prépare un fichier pour le traçage d'un spectre simulé avec ses composantes par le programme SFVT avec la table traçante du CYBER 173.

Symbole Fonctions

VOIGT	Calcule les courbes de Cauchy, de Gauss, leur produit et le spectre théorique à partir des indices de bande
TITRE	Change le titre d'une courbe
+	Addition d'une constante à chaque ordonnée d'une courbe
-	Soustraction d'une constante par chaque ordonnée d'une courbe
*	Multiplication par une constante de chaque ordonnée d'une courbe
/	Division par une constante de chaque ordonnée d'une courbe
C/	Division d'une constante par chaque ordonnée d'une courbe
NOR	Normalisation d'une courbe
-LN	Logarithme naturel puis multiplication par -1
-LOG	Logarithme décimal puis multiplication par -1
KXP-	multiplication par -1 puis antilogarithme naturel
K10-	multiplication par -1 puis antilogarithme décimal
+S	Addition d'une courbe par une autre avec interpolation
-S	Soustraction d'une courbe par une autre avec interpolation
*S	Multiplication d'une courbe par une autre avec interpolation
/S	Division d'une courbe par une autre avec interpolation
LIS	Lissage d'une courbe ou dérivée avec lissage
DIF	Différentielle d'une courbe
SOM	Sommation d'une courbe
INT	Interpolation selon des abscisses choisies
CON	Concaténation d'une courbe au bout d'une autre avec interpolation
INV	Inversion de l'unité de l'abscisse (ex: de nm à cm ⁻¹)

Symbole Fonctions

FFT Transformée de Fourier d'une courbe dont les ordonnées sont des nombres complexes

COMPLEX Production d'une courbe dont les ordonnées sont des nombres complexes

REEL Production d'une courbe dont les ordonnées sont des nombres réels

BEDE

Version en binaire relogeable d'un programme écrit en FORTRAN pour calibrer les coordonnées des spectres envoyées par le modem du DATA STATION 3600 et pour transcrire les ordonnées en format exponentiel dans des fichiers du type E***** pour le programme BALL.

BECE

Version en binaire relogeable d'un programme écrit en FORTRAN pour calibrer les coordonnées d'un spectre qui sont lues par une table digitalisante et pour transcrire les ordonnées en format exponentiel dans des fichiers du type E***** pour le programme BALL.

BEVT

Version en binaire relogeable d'un programme écrit en FORTRAN pour faire tracer par le CALCOMP 1051, les courbes enregistrées sur disque par le CYBER 173. Les titres et les coordonnées des courbes ainsi que la date, l'heure et le numéro des figures tracées sont inscrits dans un rapport de traçage.

BFXI

Version en binaire relogeable d'un programme écrit en FORTRAN pour chercher par itération à simuler un spectre infrarouge. Chaque bande est simulée par le produit d'une fonction de Cauchy et d'une fonction de Gauss. L'effet de la résolution expérimentale est simulé par une convolution. Ce programme est une version du programme XII de Pitha et Jones (12) qui a été modifiée afin de pouvoir bloquer à volonté les indices de bande désignés (annexe 1).

CA13M

Version binaire relogeable d'un programme écrit en FORTRAN pour analyser les résultats de la simulation par itération du programme BFXI.

La figure 12 présente les logiciels et les fichiers de données utilisés par le CYBER 173 pour les divers calculs. Ces logiciels et ces fichiers de données sont décrits dans des documents qui sont conservés au laboratoire de spectroscopie moléculaire (29, 30).

3.1.4 Tracage des graphiques

Le traceur de courbes, modèle Calcomp 1051 de California Computing Products Inc. situé au centre de calcul, a été utilisé pour tracer les graphiques à partir des données sur l'ordinateur central.

Les étapes du processus de traçage sont décrites en détail dans le deuxième bulletin du laboratoire de spectroscopie moléculaire (29).

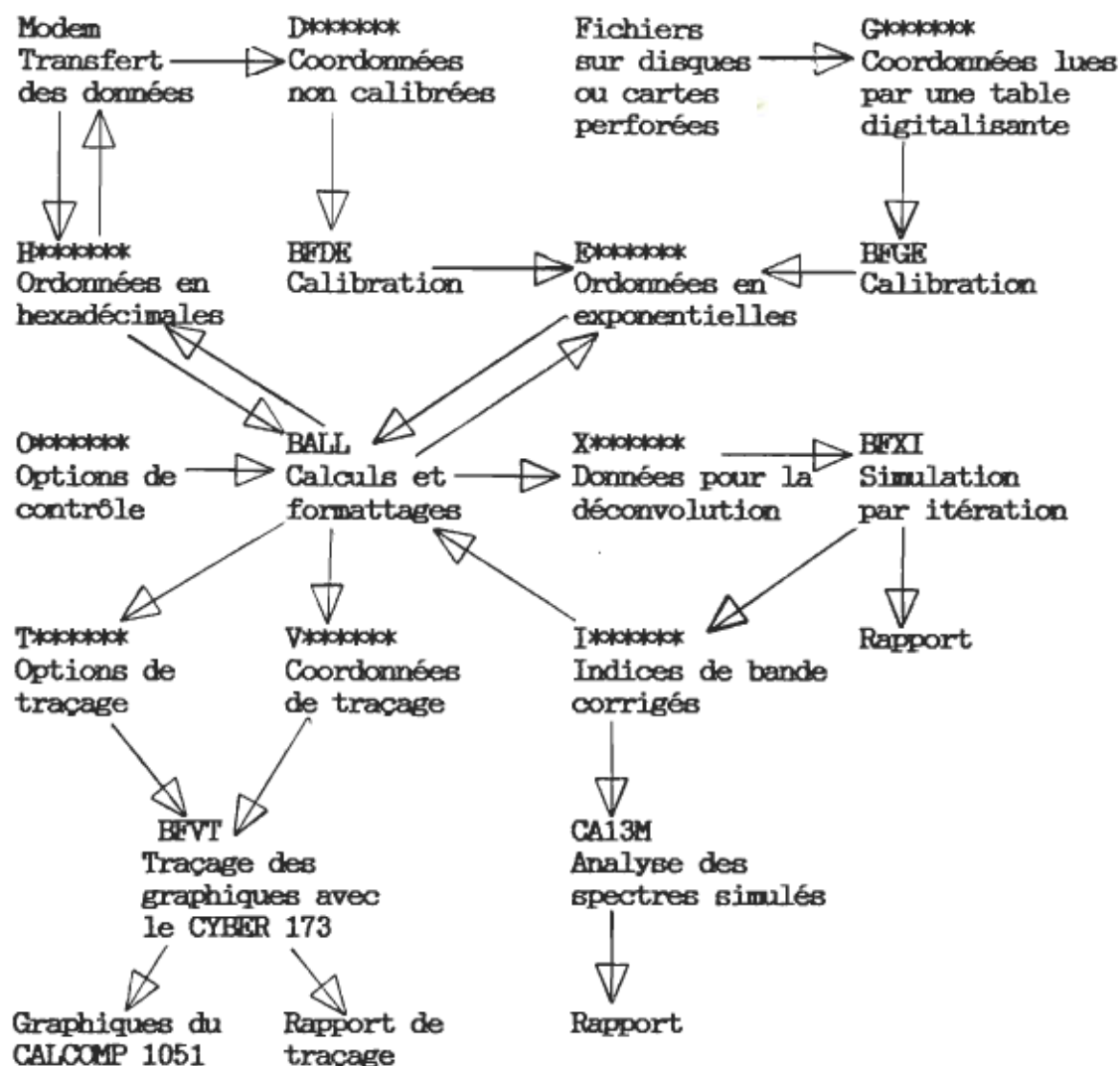


Figure 12. Schéma du traitement des spectres par le CYBER 173. Les six astérisques (*****) remplacent les six dernières lettres du nom d'un fichier de données. Les noms en majuscules indiquent les versions en binaire relogeable des programmes écrits en FORTRAN. (29, 30)

3.2 Séparation des bandes

Dans cette section les logiciels et les paramètres utilisés pour les différentes techniques de séparation de bandes sont indiqués. Les algorithmes sont décrits dans la section 2.2 de ce présent mémoire. La liste des centaines de test et d'essais effectués pour déterminer les paramètres idéaux est trop longue pour être incluse dans ce mémoire. Plusieurs listages de ces expériences sont en réserve au laboratoire de spectroscopie moléculaire. Les paramètres particuliers des essais les plus intéressants sont donnés avec les résultats dans la section 4.

3.2.1 La simulation par itération de Pitha et Jones

La simulation par itération est calculée par le programme BFXI (section 3.1.3.2). C'est une version adaptée à l'ordinateur CYBER 173 du programme XII de Pitha et Jones (12). BFXI produit des rapports plus détaillés des étapes d'itérations que la version originale du programme XII. Le programme XII considère l'effet de convolution par les fentes du monochromateur. Cette correction est importante lorsque la largeur de bande des composantes individuelles est comparable à la résolution de l'instrument ou plus étroite qu'elle. La résolution qui a été utilisée dans cette étude est de 3 cm^{-1} et la largeur des bandes dépasse 10 cm^{-1} , sauf pour une bande. La résolution instrumentale affecte donc peu le spectre.

Nous avons développé une méthode qui consiste à bloquer certains indices de départ à une valeur connue (section 4.2.1.2). Cette modification du programme de Pitha et Jones est décrite dans l'annexe 1.

La version BFXI permet le blocage optionnel des indices. Les indices de Cauchy et de Gauss de départ ont été tirés d'une table produite par le programme XIII de Pitha et Jones (16).

Le programme BALL (section 3.1.3.2) prépare les données pour BFXI, calcule les bandes simulées et les additionne pour obtenir le spectre simulé. Il soustrait le spectre calculé du spectre expérimental. Les bandes simulées, le spectre simulé, et le spectre de différence sont tracés par le programme HFVT afin de comparer le tout. Le programme CA13M (section 3.1.3.2) calcule les rapports de forme, les largeurs de bande à mi-hauteur et les surfaces de bande en valeur absolue. Il calcule aussi les surfaces de bande relativement à un groupe de bandes.

3.2.2 Les techniques d'affinement

3.2.2.1 La technique de dérivée seconde de Savitsky et Golay

Ruckdeschel et Krinsky (31) ont publié un programme en BASIC pour calculer les lissages et les dérivées selon la méthode de Savitsky et Golay (13). Lafontaine (32) a transcrit ce programme en FORTRAN. Une sousroutine construite à partir du programme FORTRAN a été insérée dans le programme principal BALL (section 3.1.3.2).

Diverses dérivées ont été essayées sur une simulation des courbes d'absorbance. Une fonction produit avec 0,75 de Cauchy et 0,25 de Gauss et avec une largeur à mi-hauteur de 13 cm^{-1} est utilisée pour simuler les bandes des groupes carbonyles en phase condensée (fig. 7). Les dérivées de polynômes cubiques avec $0,25 \text{ cm}^{-1}$ d'intervalle entre les points d'échantillonnage donnent les meilleurs résultats.

Pour le spectre d'une monocouche de chlorophylle a, une dérivée a été calculée avec une zone d'échantillonnage de 57, une autre l'a été avec une zone de 25 points. Pour le spectre d'une multicouche, les zones ont été de 57 et de 13 points. L'affinement et le bruit sont plus grands avec des zones lissantes plus étroites.

3.2.2.2. La technique de soustraction d'un spectre superlissé de Hannah

Le programme BALL (section 3.1.3.2) contient une sousroutine pour calculer les dérivées d'un spectre. Le programme BALL contient aussi des sousroutines pour additionner, soustraire, multiplier, diviser et normaliser les spectres entre eux ou avec une constante.

Les paramètres de lissage et le facteur de multiplication ont été évalués avec une courbe théorique simulant les bandes des groupes carbonyles en phase condensée (figure 8). Cette courbe théorique est une fonction produit avec 0,75 de Cauchy et 0,25 de Gauss dont la largeur à mi-hauteur est de 13 cm^{-1} . Les lissages avec un polynôme cubique et $0,25 \text{ cm}^{-1}$ d'intervalle entre les points d'échantillonnage donnent les meilleurs résultats. Une zone de 49 points d'échantillonnage a été choisie pour le superlissage.

Les facteurs de multiplication de 0,80 et 0,83 ont été choisis pour le spectre de la monocouche, et 0,80 et 0,88 pour celui de la multicouche. L'affinement et le bruit augmentent avec un plus grand facteur de multiplication.

3.2.2.3. La technique d'autodéconvolution par transformée de Fourier de Kauppinen et al.

Les détails de cette technique sont donnés dans la section 2.2.2.3. Le programme BALL (section. 3.1.3.2) contient une sousroutine FFT2C écrite en FORTRAN par IMSL Library (33) pour le calcul des transformées de Fourier. D'autres sousroutines du programme BALL servent à calculer les fonctions d'apodisation et les fonctions de forme. L'autodéconvolution est faite en plusieurs étapes:

1. calcul de la transformée de Fourier inverse du spectre original;
2. calcul d'une fonction produit avec 0,75 de Cauchy et 0,25 de Gauss et une largeur à mi-hauteur de 13 cm^{-1} , simulant les bandes en absorbance des groupes carbonyles en phase condensée;
3. calcul de la transformée de Fourier inverse de la fonction de forme calculée en 2;
4. calcul d'une fonction d'apodisation triangulaire au carré; la limite d'apodisation L varie entre 0,2 et 0,3 cm ;
5. division de la fonction d'apodisation de 4 par l'interférogramme de la fonction de forme calculée en 3;
6. multiplication de la fonction calculée en 5 par l'interférogramme du spectre calculé en 1;
7. calcul de la transformée de Fourier de 6 pour obtenir le spectre déconvoluté.

L'affinement et le bruit augmentent avec une plus grande limite d'apodisation L . La fonction de forme choisie est celle utilisée pour déterminer les conditions optimales des techniques de dérivée seconde et de soustraction d'un spectre superlissé.

CHAPITRE 4

RESULTATS ET DISCUSSION

4.1 Préparation des spectres

Les spectres tracés sur papier ou ceux qui sont digitalisés et enregistrés sur disquettes par le DATA STATION 3600 sont conservés au laboratoire de spectroscopie moléculaire. Les spectres digitalisés et enregistrés sur disques ou rubans magnétiques par le CYBER 173 sont conservés par le service de l'informatique.

4.2 Séparation des bandes des spectres infrarouges

4.2.1 La simulation par itération de Pitha et Jones

4.2.1.1 Simulations des spectres de chlorophylle a avec 5 et 9 composantes

La figure 13 montre la simulation par itération du spectre d'une monocouche de chlorophylle a. Avec cette méthode, nous devons fournir le nombre de bandes simulant un spectre donné. Ce nombre doit être évalué. Comme point de départ, nous avons utilisé les cinq bandes apparentes sur le spectre. La pleine largeur à mi-hauteur (2b) suggérée est de 20 cm^{-1} avec un rapport de forme (R) de 0,70 pour toutes les bandes. La simulation obtenue est assez bonne en considérant que la plus grande différence est de 0,002 unité d'absorbance pour un spectre où l'intensité de la bande la plus intense est de 0,028 unité d'absorbance.

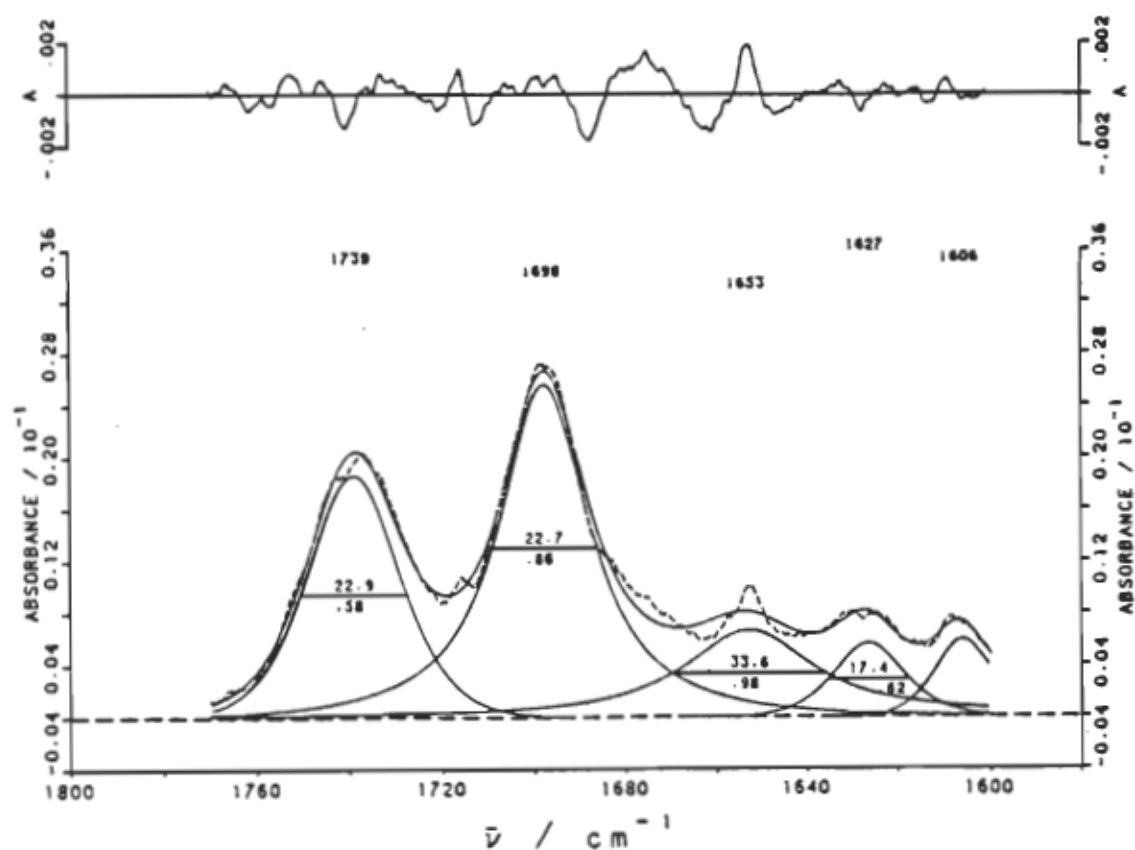


Figure 13. Simulation à 5 bandes du spectre d'une monocouche de chlorophylle *a*. Les largeurs de bande à mi-hauteur et les rapports de forme sont indiqués à mi-hauteur des bandes. Voir légende à la figure 5.

Cependant, l'examen des paramètres des bandes individuelles montre une situation différente. La largeur de bande à mi-hauteur varie de 17 à 34 cm^{-1} avec une moyenne de 22 cm^{-1} et une déviation standard (DS) de 8 cm^{-1} . Le rapport de forme varie de 0,6 à 1,0 avec une moyenne de 0,73 ($\pm 0,18$). Par exemple, la bande située à 1653 cm^{-1} a un rapport de forme de 0,98; c'est une lorentzienne presque pure avec une largeur de bande à mi-hauteur de 33,6 cm^{-1} . Cet exemple montre clairement que certains paramètres sont en dehors des normes acceptables pour une bande carbonyle (section 1.1.3). En général, les bandes carbonyles ont un rapport de forme d'environ 0,70 et une largeur de bande à mi-hauteur d'environ 15 cm^{-1} . Cette bande est située dans la région qui correspond le moins avec le spectre expérimental. Pour les autres bandes, le rapport de forme varie considérablement même si elles sont toutes, sauf celle à 1606 cm^{-1} , attribuées à des groupes carbonyles dans cette région de fréquences. Les largeurs de bande à mi-hauteur sont aussi beaucoup plus considérables que les 15 cm^{-1} attendus pour des bandes carbonyles.

Il faut conclure de cet argument qu'il y a plus que cinq bandes dans ce spectre. Le nombre de bandes est difficile à déterminer dans une solution solide où les molécules peuvent avoir différentes orientations et subir plusieurs sortes d'interactions. L'anneau porphyrine et la chaîne phytyle peuvent prendre plusieurs orientations différentes même si tous les groupes carbonyles sont liés aux groupes hydroxyles de la surface de la plaque (4). Ainsi les groupes carbonyles peuvent être dans différents environnements moléculaires ce qui va leur donner des absorptions légèrement différentes. Pour circonscrire cette difficulté,

il faut ajouter progressivement des bandes jusqu'à l'obtention d'une bonne simulation.

Une simulation est bonne lorsque la différence d'intensité entre le spectre simulé et le spectre expérimental est faible et que les rapports de forme et les largeurs à mi-hauteur correspondent avec les caractéristiques des bandes idéales pour les groupes proposés.

La figure 14 montre un essai avec neuf bandes dont les rapports de forme suggérés sont de 0,70 et les largeurs de bande à mi-hauteur suggérées sont de 20 cm^{-1} . Ce nombre de bandes a été choisi pour les raisons suivantes: la bande située à 1739 cm^{-1} est attribuée aux deux groupes esters, les environnements différents de ces deux groupes devraient donner lieu à deux bandes; la forte absorption vers 1720 cm^{-1} suggère la présence d'une bande cachée dans cette vallée; la bande à 1698 cm^{-1} montre un épaulement vers les basses fréquences, donc une bande est ajoutée dans cette région; à la fin du spectre, une bande large à 1600 cm^{-1} a été ajoutée pour tenir compte de l'absorption en dehors de la région étudiée. Pour le reste du spectre, le nombre de bandes est le même que pour l'essai précédent.

Le spectre de différence (fig. 14) indique que la simulation est meilleure que celle obtenue avec cinq bandes. Cependant les paramètres des composantes individuelles sont moins bons. Le rapport de forme varie de 0,42 à 0,97 avec une moyenne de 0,64 ($\pm 0,20$); la largeur de bande à mi-hauteur varie de 5 à 37 cm^{-1} avec une moyenne de 19 cm^{-1} ($\pm 11\text{ cm}^{-1}$). Les bandes à 1724 et 1628 cm^{-1} ont des largeurs à mi-hauteur supérieures à 30 cm^{-1} . Malgré le nombre accru de bandes, le

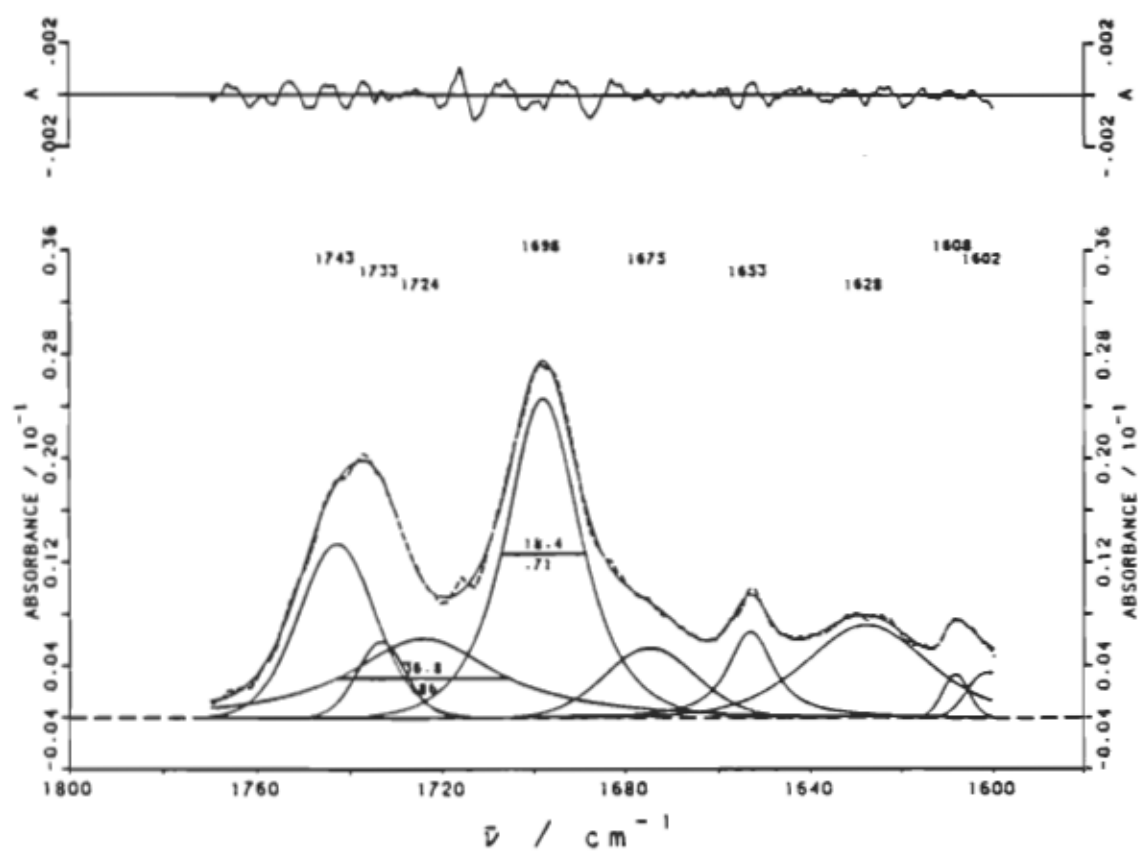


Figure 14. Simulation à 9 bandes du spectre d'une monocouche de chlorophylle *a*. Voir légende à la figure 13.

résultat de cette simulation est pire que celui obtenu avec seulement cinq bandes. Des essais avec de nouveaux indices de départ et un nombre accru de composantes peuvent être faits jusqu'à l'obtention d'une simulation satisfaisante. Ce processus est fastidieux et nécessite beaucoup de temps machine. La recherche d'une solution satisfaisante requiert quelques jours. De plus, plusieurs simulations différentes peuvent être trouvées qui satisfont aux critères mentionnés ci-haut.

4.2.1.2 La simulation par itération avec blocage de certains indices de bande

Le programme de simulation fait varier les quatre indices donnés pour chaque bande et l'indice de la ligne de base de façon à minimiser les écarts entre le spectre simulé et le spectre expérimental. Dans le processus de simulation itérative, certains indices ont tendance à dévier en dehors des limites acceptables. Dans le but de pallier à cette difficulté, le programme de simulation de Pitha et Jones a été modifié de façon à bloquer certains indices à des valeurs acceptables. L'annexe 1 indique les modifications qui ont été faites au programme.

La validité de cette méthode a été vérifiée sur des spectres de la cyclopentanone (C_5H_8O) en solution. Cette molécule est plus simple que celle de la chlorophylle *a* et la cyclopentanone est une molécule à cinq carbones formant un cycle, sur un des carbones il y a un oxygène formant un carbonyle. La chlorophylle *a* possède un cycle semblable. Les spectres des cyclopentanones ^{18}O et ^{16}O ont été digitalisés à partir de la figure 1 de Cataliotti et Jones (34). Ces spectres ont été normalisés à une absorbance de 1 en utilisant la bande la plus intense.

Les résultats sont donnés sur les figures 5 et 15 à 17. La courbe hachurée représente le spectre original, la courbe continue principale représente le spectre simulé, et les composantes individuelles sont tracées en dessous. La différence en pourcentage de transmittance (%T) entre le spectre original et le spectre simulé est donnée en haut de la figure. Les indices de bande de départ de ces simulations sont données dans les tableaux 1 à 4. Le zéro (0) placé après un indice indique que cet indice est flottant tandis que le un (1) indique que cet indice est bloqué. Le processus de simulation optimise chaque indice suivi d'un zéro (0) afin d'obtenir la meilleure simulation possible. Les valeurs corrigées des indices sont données dans ces mêmes tableaux. Sur la figure 5 (section 2.2.1), le programme de simulation a été appliqué sur le spectre du cyclopentanone ^{18}O en laissant varier tous les indices de bande. Sur la figure 15 le même processus a été appliqué sur le spectre d'un mélange de cyclopentanone ^{18}O et ^{16}O . Sur la figure 16, le programme de simulation a été appliqué au mélange en bloquant les indices de Cauchy et de Gauss des bandes du cyclopentanone ^{18}O pour que leur forme soit conservée. Sur la figure 17, les indices de position et d'intensité des bandes faibles ont été bloqués en plus des indices de forme (Cauchy et Gauss) de la composante ^{18}O .

Pour la cyclopentanone ^{18}O pure dans le chloroforme (figure 5) les indices de départ et ceux corrigés par la simulation sont donnés sur le tableau 1. La bande #5 située à environ 1610 cm^{-1} est ajoutée pour tenir compte de l'absorption à la limite du spectre. Les bandes #1 et #4 sont larges (36 et 42 cm^{-1} respectivement), chacune contient

plusieurs composantes difficiles à séparer en raison de leur faible intensité. Ces faibles bandes sont probablement dues aux combinaisons des modes vibrationnels avec ceux dans l'infrarouge lointain comme cela a été observé dans une étude de l'acétone en solution (35). Néanmoins ces petites bandes sont visibles sur le spectre original ainsi que sur le spectre de la cyclopentanone dans le tétrachlorure de carbone (36). Il est nécessaire d'inclure ces bandes sinon la forme des autres bandes serait modifiée. Le maximum de différence entre le spectre original et le spectre calculé est de 2% de transmittance. Cette information amène à conclure que la simulation est bonne.

Le spectre du mélange des cyclopentanones ^{18}O et ^{16}O présenté sur la figure 15 a été simulé avec sept composantes dont tous les indices pouvaient varier. Les valeurs corrigées des indices des quatre premières bandes de la cyclopentanone ^{16}O du tableau 1 ont été utilisées comme valeurs de départ pour le mélange, après ajustement de l'indice d'intensité (x_1), plus faible dans le mélange. Les bandes #5 et #6 ont été ajoutées pour la cyclopentanone ^{18}O . La bande de queue a été placée aux environs de 1600 cm^{-1} . Les valeurs de départ et les valeurs corrigées des indices de bande sont données dans le tableau 2. Le spectre de différence est comparable avec celui de la figure 5, donc la simulation semble bonne. Cependant, l'examen des composantes individuelles montre une situation différente. Les largeurs à mi-hauteur des deux composantes les plus intenses attribuées à l'espèce ^{16}O ont augmenté de $12,2\text{ cm}^{-1}$ à $15,7\text{ cm}^{-1}$ pour la bande à 1745 cm^{-1} et de $14,6\text{ cm}^{-1}$ à $16,0\text{ cm}^{-1}$ pour la bande à 1730 cm^{-1} (tableaux 1 et 2). Les rapports de forme sont modifiés de 0,73 à 0,65 et 0,75 respectivement.

Tableau 2

Indices de la simulation à 7 bandes du spectre d'un mélange des cyclopentanones ^{18}O (0,0197 M) et ^{16}O (0,0236 M) dans le chloroforme. Tous les indices sont flottants.

Bande #	x1 Absor.	x2 cm^{-1}	x3 cm	x4 cm	R	2b cm^{-1}	Surf** %
Indices de bande suggérés							
1	,033 0	1760,6 0	0,0514 0	0,0144 0	0,78	36,3	
2	,500 0	1745,4 0	0,1465 0	0,0535 0	0,73	12,2	
3	,600 0	1729,7 0	0,1231 0	0,0444 0	0,73	14,6	
4	,042 0	1705,6 0	0,0468 0	0,0044 0	0,91	42,3	
5	,980 0	1702,8 0	0,1438 0	0,0616 0	0,70	12,0	
6	,033 0	1671,5 0	0,0575 0	0,0247 0	0,70	30,0	
7	,050 0	1601,3 0	0,0565 0	0,0063 0	0,90	35,0	
alpha=,0000 0							
Indices de bande corrigés							
1	,026	1752,5	0,0302	0,0121	0,71	58,1	7,6
2	,468	1745,4	0,1031	0,0552	0,65	15,7	38,2
3	,583	1729,8	0,1136	0,0371	0,75	16,0	47,6
4	,052	1709,0	0,0566	0,0167	0,77	32,7	8,7
5	1,006	1702,6	0,1139	0,0529	0,68	14,8	74,0
6	,031	1670,9	0,0452	0,0225	0,67	36,7	5,7
7	,046	1600,2	0,0516	0,0082	0,86	37,8	
alpha= -0,00165					moyenne (bandes #1 à #6)		
					± déviation standard		
					0,70	29,0	
					0,04	15,5	

x1, hauteur du sommet;

R, rapport de forme;

x2, nombre d'ondes du sommet;

2b, largeur de bande à mi-hauteur;

x3, indice de Cauchy;

Surf, surface de bande;

x4, indice de Gauss.

Un indice suivi d'un "0" peut être changé par itération.

Un indice suivi d'un "1" n'est pas changé par itération.

** En pourcentage de la somme des surfaces des bandes #1 à #4.

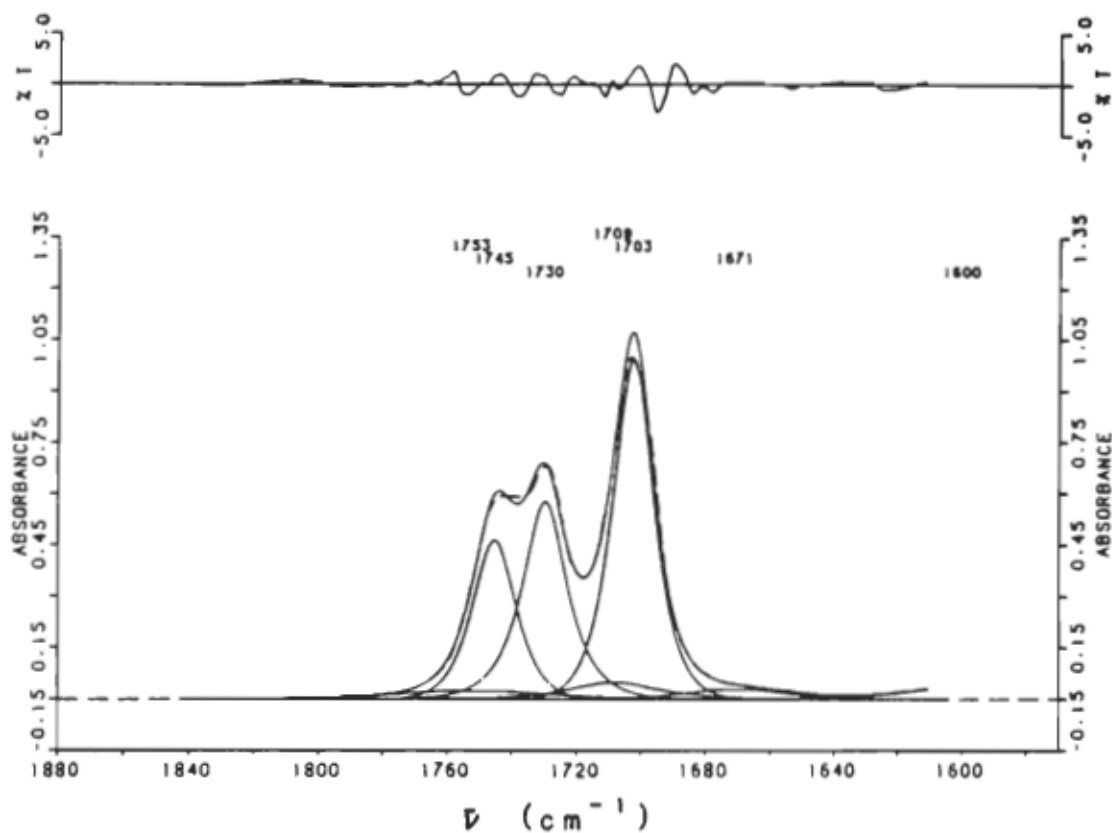


Figure 15. Simulation à 7 bandes du spectre d'un mélange des cyclopentanones 180 (0,0197 M) et 180 (0,0236 M) dans le chloroforme. Voir légende à la figure 5.

La première et la quatrième bande sont modifiées aussi. Le spectre du mélange devrait être la somme des composantes des espèces individuelles.

Plusieurs simulations avec des indices de départ légèrement différents ont été essayées. Tous ces essais donnent approximativement le même résultat que celui de la figure 15 qui est le meilleur obtenu. Avec le programme original de simulation, il est impossible de trouver dans le spectre du mélange les composantes individuelles de la cyclopentanone ^{18}O comme celles du spectre du produit pur.

Pour la simulation présentée sur la figure 16, la forme des composantes dues au cyclopentanone ^{18}O a été bloquée. Le tableau 3 donne les indices de départ et les indices corrigés produits par le programme de simulation. Pour cela, un 1 a été substitué au zéro après les indices x_3 et x_4 dans la liste des indices de départ. Le tableau 3 montre que les indices bloqués n'ont pas changé durant la simulation, pas plus que la largeur de bande à mi-hauteur et le rapport de forme car ces paramètres dépendent des indices de forme x_3 et x_4 . Les indices d'intensité, x_1 , et de position, x_2 , sont libres de bouger et leurs valeurs corrigées diffèrent un peu de celles de départ. Le spectre de différence est un peu moins bon que celui de la figure 15, mais les composantes individuelles du cyclopentanone ^{18}O concordent mieux avec celles de la figure 5, même si les composantes mineures (bandes #1 et #4), dont les positions et les intensités étaient flottantes, ont été modifiées. Par rapport à l'essai précédant la surface de la quatrième composante a augmenté, passant de 8,7 à 15,3 d'intensité relative (tableau 3) et sa position a varié de 1709,0 à 1714,0 cm^{-1} . Ces

Tableau 3

Indices de la simulation à 7 bandes du spectre d'un mélange des cyclopentanones ^{18}O (0,0197 M) et ^{16}O (0,0236 M) dans le chloroforme avec blocage des indices de forme de la cyclopentanone ^{16}O .

Bande #	x1 Absor.	x2 cm^{-1}	x3 cm	x4 cm	R	2b cm^{-1}	Surf** %
Indices de bande suggérés							
1	,033 0	1760,6 0	0,0514 1	0,0144 1	0,78	36,3	
2	,500 0	1745,4 0	0,1465 1	0,0535 1	0,73	12,2	
3	,600 0	1729,7 0	0,1231 1	0,0444 1	0,73	14,6	
4	,042 0	1705,6 0	0,0468 1	0,0044 1	0,91	42,3	
5	,980 0	1702,8 0	0,1438 0	0,0616 0	0,70	12,0	
6	,033 0	1671,5 0	0,0575 0	0,0247 0	0,70	30,0	
7	,050 0	1601,3 0	0,0565 0	0,0063 0	0,90	35,0	
alpha=,0000 0							
Indices de bande corrigés							
1	,043	1751,7	0,0514	0,0144	0,78	36,3	8,9
2	,508	1745,8	0,1465	0,0535	0,73	12,2	34,8
3	,618	1730,2	0,1231	0,0444	0,73	14,6	50,5
4	,061	1714,0	0,0468	0,0044	0,91	42,3	15,3
5	1,043	1702,7	0,1187	0,0512	0,70	14,5	83,9
6	,027	1671,5	0,0474	0,0118	0,80	39,9	6,1
7	,044	1599,8	0,0606	0,0168	0,78	30,8	
alpha= -0,00137					moyenne (bandes #1 à #6)		
					± déviation standard		
					0,77	26,6	
					0,07	13,0	

x1, hauteur du sommet;

R, rapport de forme;

x2, nombre d'ondes du sommet;

2b, largeur de bande à mi-hauteur;

x3, indice de Cauchy;

Surf, surface de bande;

x4, indice de Gauss.

Un indice suivi d'un "0" peut être changé par itération.

Un indice suivi d'un "1" n'est pas changé par itération.

** En pourcentage de la somme des surfaces des bandes #1 à #3 plus une fraction (5,9/15,3) de la surface de la bande #4.

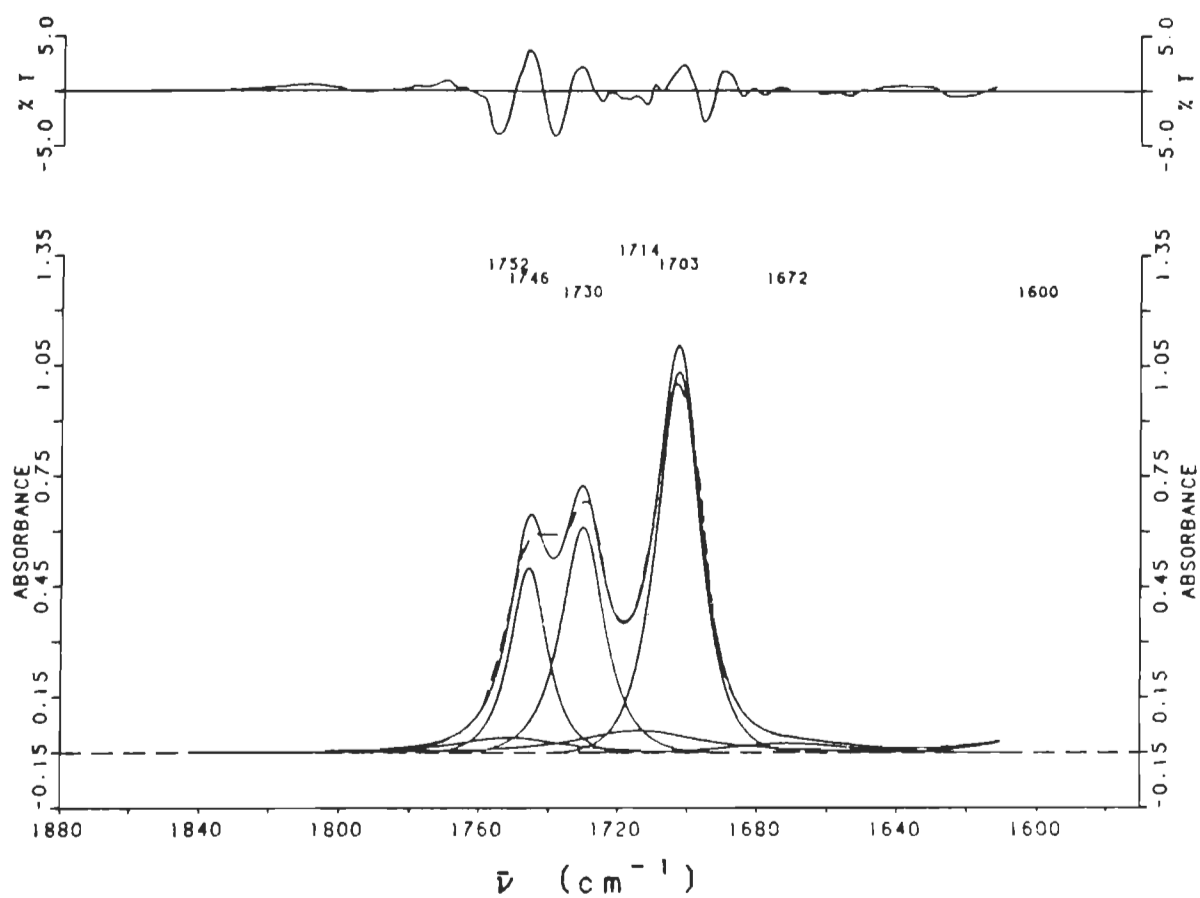


Figure 16. Simulation à 7 bandes du spectre d'un mélange des cyclopentanones ^{18}O et ^{16}O avec blocage des indices de forme de la cyclopentanone ^{16}O . Voir légende à la figure 5.

résultats suggèrent l'existence d'une autre petite composante de faible intensité située aux environs de 1714 cm^{-1} .

Afin de trouver cette composante, une autre simulation a été essayée en ajoutant à 1716 cm^{-1} , une composante avec des indices flottants. La position, l'intensité des composantes mineures et la forme de toutes les composantes ont été bloquées pour la cyclopentanone ^{18}O . Les indices sont donnés dans le tableau 4 et le spectre est présenté sur la figure 17. Plusieurs autres essais ont été faits pour diminuer l'intensité du spectre de différence au niveau de celui de la figure 5 ou de celui de la figure 15. Tous ces essais, dont l'un avec une bande supplémentaire vers 1739 cm^{-1} , n'ont pas amélioré appréciablement les résultats par rapport à ceux de la figure 17.

Comparée à la figure 15 où tous les indices sont flottants, plusieurs différences sont significatives. Toutes les formes de bande et les intensités ont été modifiées ainsi que les positions des composantes mineures. Seules les positions des composantes les plus intenses n'ont pas été modifiées. Avec le blocage des indices des composantes dues au cyclopentanone ^{18}O , les autres composantes simulent plus exactement le spectre du cyclopentanone ^{18}O (figure 17).

Diverses hypothèses sont explorées lors des cycles d'itération. Lorsque les cycles d'itération passent par une mauvaise hypothèse, les cycles suivants donnent des résultats peu fiables. Pour être acceptables, les composantes d'un spectre simulé doivent avoir une forme et une largeur à mi-hauteur semblables à celles des autres bandes comparables. Ainsi les bandes simulées doivent avoir une intensité

Tableau 4

Indices de la simulation à 8 bandes du spectre d'un mélange des cyclopentanones ^{18}O (0,0197 M) et ^{16}O (0,0236 M) dans le chloroforme avec blocage des indices de forme et des bandes peu intenses de la cyclopentanone ^{16}O .

Bande #	x1 Absor.	x2 cm^{-1}	x3 cm	x4 cm	R	2b cm^{-1}	Surf** %
Indices de bande suggérés							
1	,030 1	1760,6 1	0,0514 1	0,0144 1	0,78	36,3	
2	,500 0	1745,4 0	0,1465 1	0,0535 1	0,73	12,2	
3	,600 0	1729,7 0	0,1231 1	0,0444 1	0,73	14,6	
4	,050 0	1716,0 0	0,0514 0	0,0144 0	0,78	36,3	
5	,026 1	1705,6 1	0,0468 1	0,0044 1	0,91	42,3	
6	,980 0	1702,8 0	0,1438 0	0,0616 0	0,70	12,0	
7	,033 0	1671,5 0	0,0575 0	0,0247 0	0,70	30,0	
8	,050 0	1601,3 0	0,0565 0	0,0063 0	0,90	35,0	
alpha=,0000 0							
Indices de bande corrigés							
1	,030	1760,6	0,0514	0,0144	0,78	36,3	6,3
2	,521	1745,9	0,1465	0,0535	0,73	12,2	36,3
3	,610	1730,3	0,1231	0,0444	0,73	14,6	50,8
4	,069	1715,5	0,0437	0,0174	0,72	40,2	15,8
5	,026	1705,6	0,0468	0,0044	0,91	42,3	6,6
6	1,024	1702,6	0,1212	0,0537	0,69	14,1	81,5
7	,025	1671,0	0,0465	0,0114	0,80	40,7	6,0
8	,044	1599,8	0,0591	0,0158	0,79	31,7	
alpha= -0,00102		moyenne (bandes #1 à #7)			0,77	28,6	
		± déviation standard			0,07	13,0	

x1, hauteur du sommet;

R, rapport de forme;

x2, nombre d'ondes du sommet;

2b, largeur de bande à mi-hauteur;

x3, indice de Cauchy;

Surf, surface de bande;

x4, indice de Gauss.

Un indice suivi d'un "0" peut être changé par itération.

Un indice suivi d'un "1" n'est pas changé par itération.

** En pourcentage de la somme des surfaces des bandes #1, #2, #3 et #5.

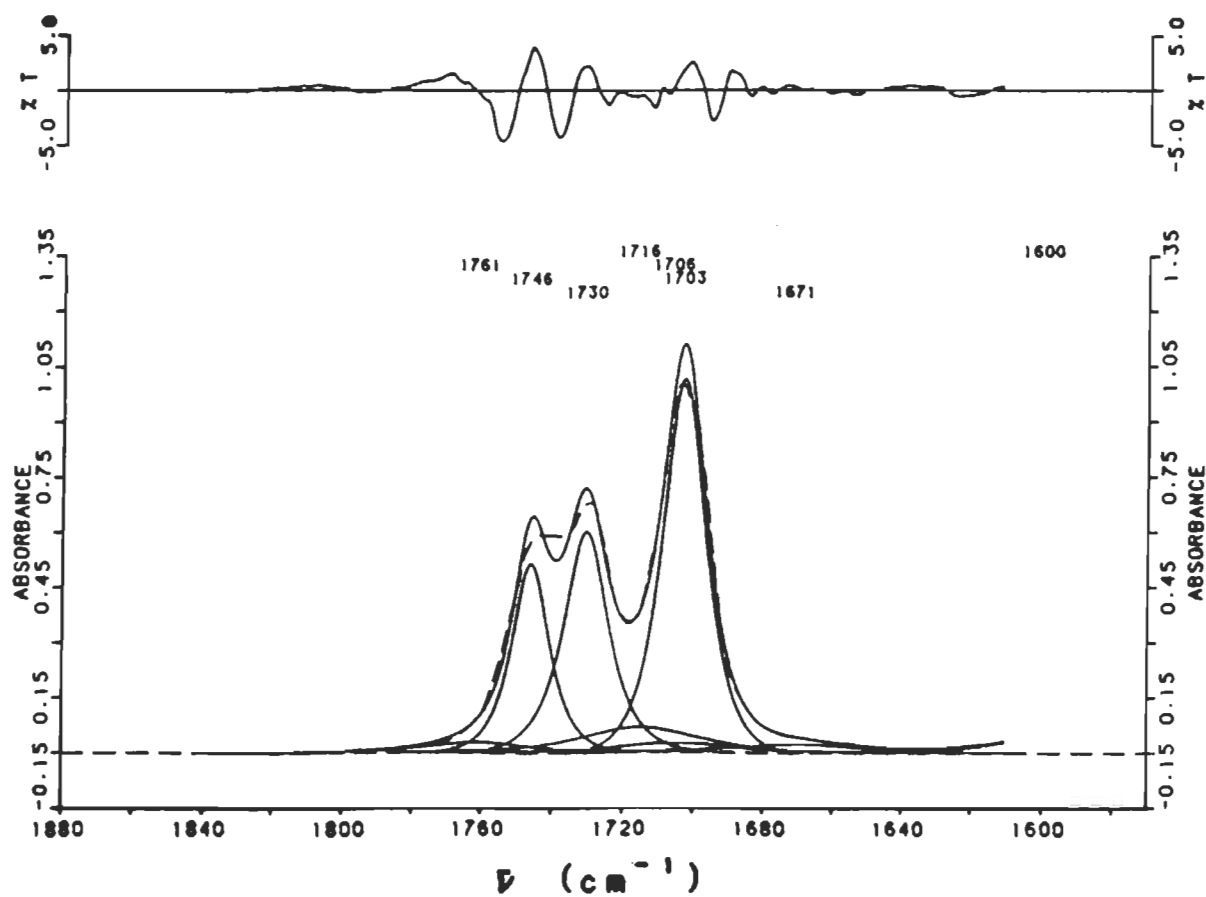


Figure 17. Simulation à 8 bandes du spectre d'un mélange des cyclopentanones ^{18}O et ^{16}O avec blocage des indices de forme et des bandes peu intenses de la cyclopentanone ^{16}O . Voir légende à la figure 5.

positive. Des valeurs négatives pour x_3 (eq. 2,2) et x_4 (eq. 2,4) indiqueraient des largeurs à mi-hauteurs négatives ce qui est absurde. Ces indices négatifs apparaissent lorsque le programme de simulation erre. Les régions où le spectre de différence est intense sont mal simulées. Un grand écart quadratique (discrépance ou χ^2) est le résultat d'une mauvaise simulation ou d'un spectre expérimental avec beaucoup de bruit. Une bonne simulation doit aussi être stable c'est-à-dire qu'elle doit donner des résultats presque identiques à partir d'indices de départ voisins. Il faut beaucoup d'essais et de temps pour trouver une bonne simulation.

4.2.2 Les techniques d'affinement

Afin de diminuer le temps requis pour trouver une solution satisfaisante, d'autres méthodes ont été étudiées. Ces méthodes permettent d'obtenir le nombre et la position des bandes du spectre, en utilisant le moins d'informations possible sur le système étudié.

4.2.2.1 La technique de dérivée seconde de Savitsky et Golay

La figure 18 montre la dérivée seconde normalisée du spectre d'une monocouche de chlorophylle *a*. La figure 19 montre la dérivée seconde normalisée du spectre d'une multicouche de chlorophylle *a*. Pour chaque échantillon, deux dérivées sont montrées: le spectre b, le moins affiné, est obtenu avec une zone lissante de 57 points ($K = 1,6$) et le spectre c, le plus affiné, est obtenu pour la monocouche avec une zone lissante de 25 points ($K = 2,2$) et pour la multicouche avec une zone de 13 points ($K = 2,3$).

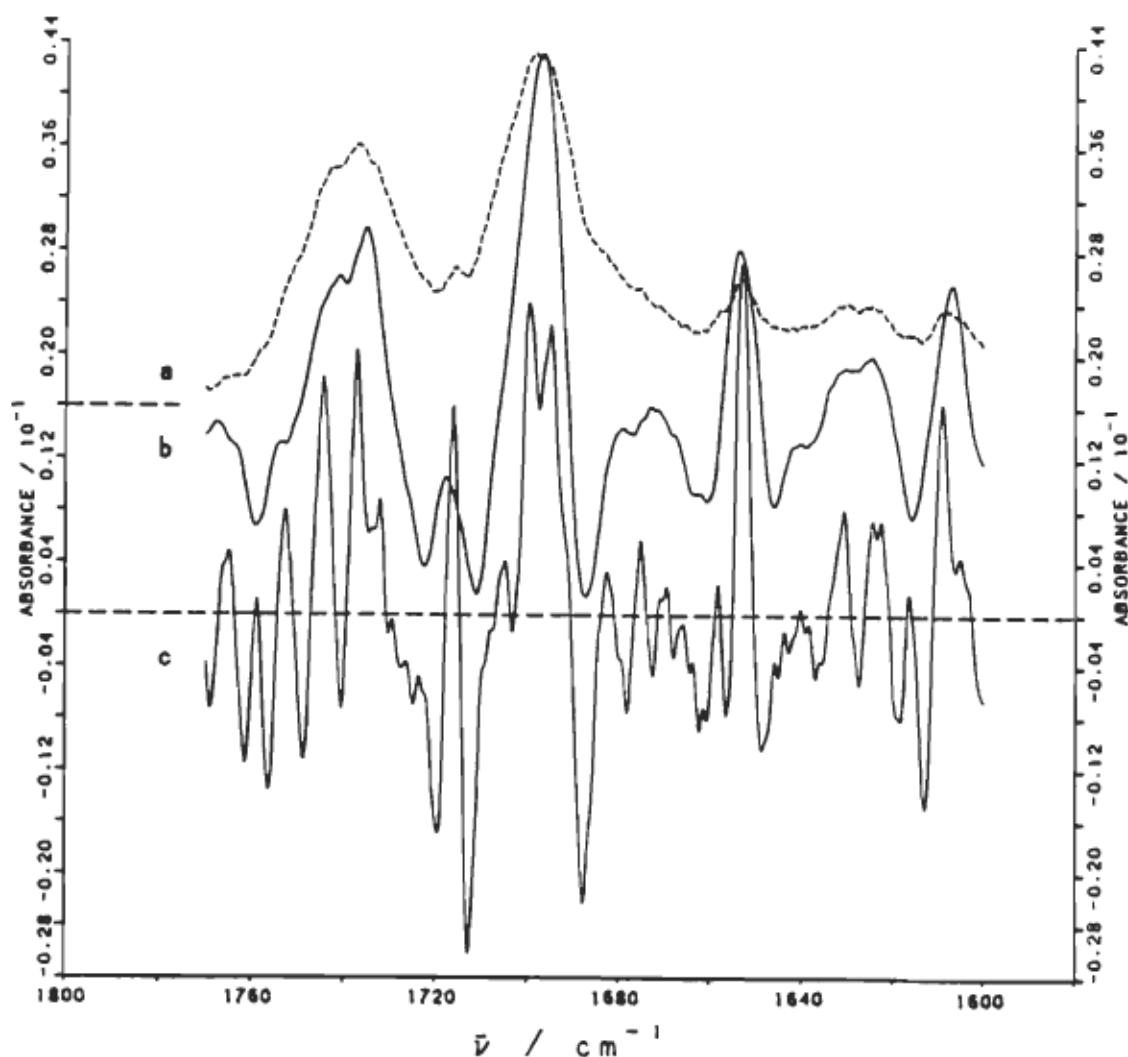


Figure 18. Dérivées secondes du spectre d'une monocouche de chlorophylle *a*. L'intervalle entre les points est de $0,25 \text{ cm}^{-1}$. L'échelle est celle du spectre original. Les spectres a et b sont décalés de 4 unités d'échelle. L'intensité des spectres de dérivée seconde est normalisée afin que l'intensité de la plus forte bande du spectre original soit conservée.

- a) En haut, spectre original;
- b) au milieu, dérivée seconde, zone de 57 points, $K = 1,6$;
- c) en bas, dérivée seconde, zone de 25 points, $K = 2,2$.

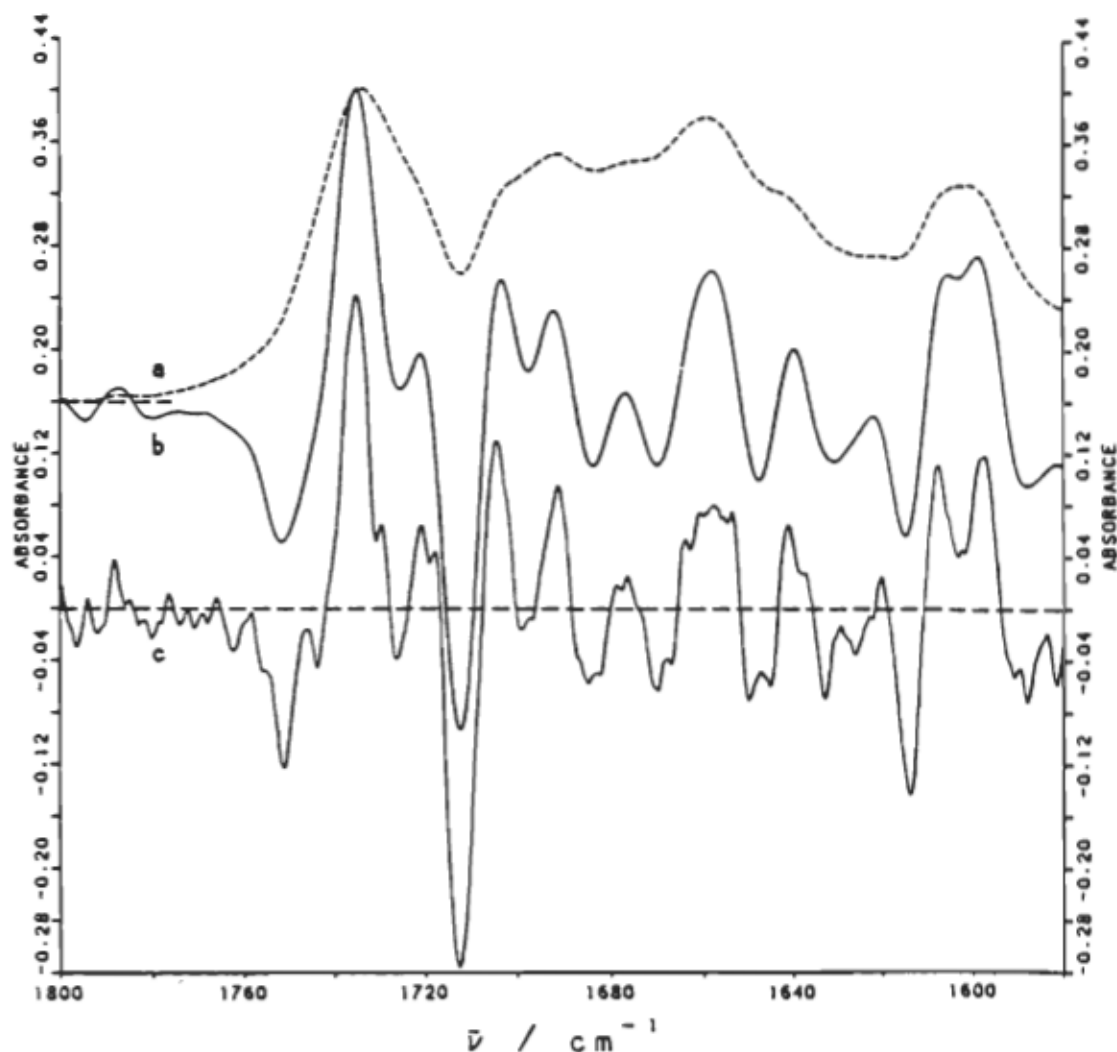


Figure 19. Dérivées secondes du spectre d'une multicouche de chlorophylle *a*. L'intervalle entre les points est de $0,25 \text{ cm}^{-1}$. L'échelle est celle du spectre original. Les spectres a et b sont décalés de 4 unités d'échelle. L'intensité des spectres de dérivée seconde est normalisée afin que l'intensité de la plus forte bande du spectre original soit conservée.

- a) En haut, spectre original;
- b) au milieu, dérivée seconde, zone de 57 points, $K = 1,6$;
- c) en bas, dérivée seconde, zone de 13 points, $K = 2,3$.

Avec un affinement de $K = 1,6$, les spectres des deux échantillons (figures 18 et 19, courbe b) montrent des bandes plus étroites et plus évidentes que sur les spectres originaux. Dans les deux cas, le même nombre de bandes peut être compté. Avec un affinement $K = 2,2$ pour la monocouche (figure 18c) et avec un affinement de $K = 2,3$ pour la multicouche (figure 19c), plusieurs autres bandes peuvent être comptées. Dans ces derniers spectres, l'affinement est augmenté mais le bruit l'est aussi. Il devient difficile de déterminer si les petites bandes sont réelles ou si elles ne sont que du bruit. Le niveau de bruit fixe donc une limite au pouvoir de rehaussement de cette méthode.

Pour la monocouche, 13 bandes peuvent être comptées pour le spectre le moins affiné (figure 18b) et 23 bandes pour le spectre le plus affiné (figure 19c) en comptant seulement les cas les plus évidents. Pour la multicouche, ces valeurs sont, respectivement, de 11 (figure 19b) et de 22 (figure 19c) bandes.

L'information sur l'intensité des composantes des spectres est détruite par la nature de la méthode. En effet les bandes étroites sont plus amplifiées que les bandes larges. Cette caractéristique est évidente sur la bande située à 1653 cm^{-1} , dont l'intensité de la dérivée seconde est la plus forte du spectre (figure 18c) malgré qu'elle soit une des plus faibles sur le spectre d'absorbance (figure 18a). Cette méthode produit aussi des lobes négatifs qui, combinés aux lobes positifs des bandes voisines, peuvent masquer certaines caractéristiques importantes du spectre.

C'est probablement pour ces deux raisons que cette méthode n'est pas fréquemment utilisée pour élucider les spectres infrarouges malgré sa popularité en spectroscopie électronique. Cette méthode demeure quand même une méthode très facile à utiliser car elle ne requiert pas d'informations *ad hoc* autres que le choix du degré du polynôme et de la largeur de la zone lissante. Pour un spectre infrarouge, un polynôme d'ordre 3 est suffisant. Afin de déterminer uniquement le nombre de bandes et leur position, cette méthode peut être utilisée malgré les inconvénients mentionnés.

4.2.2.2 La technique de soustraction d'un spectre superlissé de Hannah

Les résultats de cette méthode sont présentés sur la figure 20 pour la monocouche et sur la figure 21 pour la multicouche. Les meilleurs résultats sont obtenus quand le bruit de haute fréquence a été enlevé des spectres originaux par lissage avec une zone lissante étroite. Dans ces exemples, les spectres a sont obtenus par un lissage des spectres originaux avec une zone lissante de 19 points. Les spectres b sont obtenus par un superlissage avec une zone lissante de 49 points suivi d'une multiplication par 0,90. Les spectres b sont soustraits des spectres a et ils sont normalisés afin que l'intensité de la bande la plus intense soit la même que dans les spectres originaux, ce qui donne les spectres c.

Pour la monocouche, un spectre bien résolu (figure 20c) est le résultat de ces opérations. Sur ce spectre, on peut compter 24 bandes. Ce nombre est plus du double que celui des composantes obtenues par la méthode de dérivée seconde avec le même facteur d'affinement ($K = 1,6$).

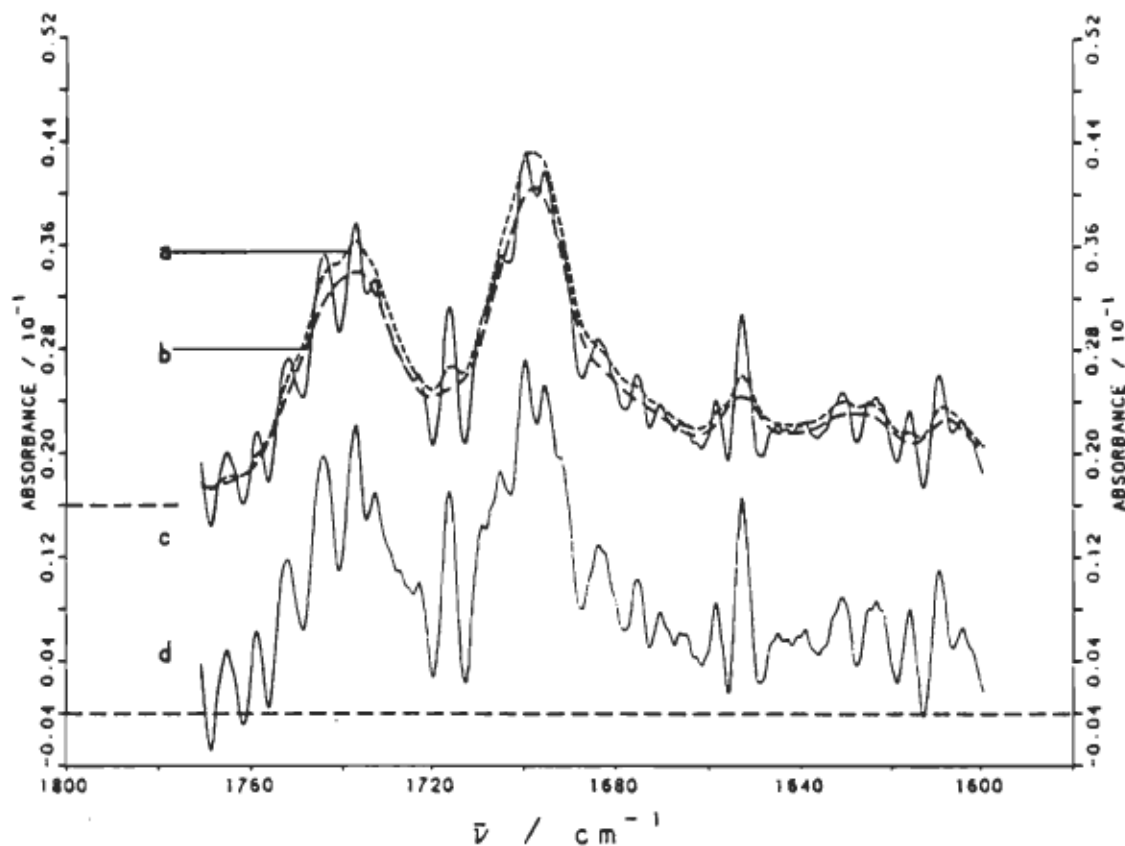


Figure 20. Soustraction d'un spectre superlissé du spectre d'une monocouche de chlorophylle a. L'intervalle entre les points est de $0,25 \text{ cm}^{-1}$. Les spectres a, b et c sont décalés de 4 unités d'échelle.

- a) Spectre original lissé avec une zone mobile de 19 points;
- b) spectre a superlissé avec une zone mobile de 49 points et multiplié par un facteur de 0,90;
- c) spectre a moins b normalisé afin que l'intensité de la bande la plus forte reste la même, $K = 1,6$;
- d) spectre de différence normalisé comme c, mais avec un facteur de multiplication de 0,93, $K = 1,8$.

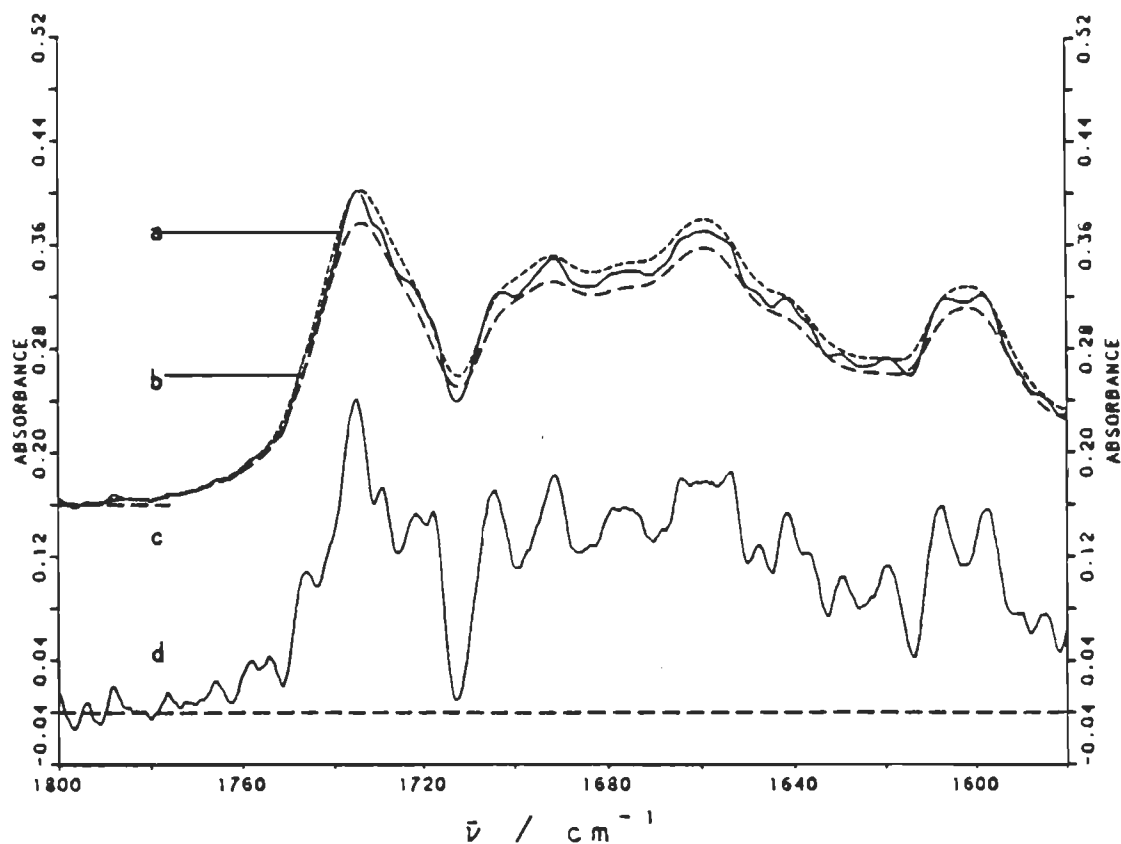


Figure 21. Soustraction d'un spectre superlissé du spectre d'une multicouche de chlorophylle *a*. L'intervalle entre les points est de $0,25 \text{ cm}^{-1}$. Les spectres a, b et c sont décalés de 4 unités d'échelle.

- a) Spectre original lissé avec une zone mobile de 19 points;
- b) spectre a superlissé avec une zone mobile de 49 points et multiplié par un facteur de 0,90;
- c) spectre a moins b normalisé afin que l'intensité de la bande la plus forte reste la même, $K = 1,6$;
- d) spectre de différence normalisé comme c, mais avec un facteur de multiplication de 0,98, $K = 2,7$.

Pour cet échantillon, la limite de la méthode est atteinte avec un facteur d'affinement de $K = 1,8$ et un facteur de multiplication de 0,93 (figure 20d). Ce dernier traitement montre une légère amélioration par rapport au précédent et le nombre de composantes obtenues est de 26 bandes.

Pour la multicouche, les résultats des opérations précédemment décrites sont présentés sur la figure 21c. Ce spectre, obtenu avec un facteur de multiplication de 0,90 ($K = 1,6$), montre une légère amélioration de la résolution par rapport au spectre original. Néanmoins, 15 bandes peuvent être comptées, tandis qu'environ 10 bandes peuvent être observées sur le spectre original. La limite est atteinte avec un facteur de multiplication de 0,98 et un facteur d'affinement de $K = 2,7$ (figure 21d). Sur ce dernier spectre, 23 bandes sont comptées entre 1760 et 1580 cm^{-1} . Ce nombre est le même que celui obtenu par la méthode de dérivée seconde.

La limite de la méthode de soustraction d'un spectre superlissé est atteinte lorsque des lobes négatifs apparaissent. La figure 8 montre que lorsque le facteur de multiplication augmente, des lobes satellites apparaissent et peuvent éventuellement devenir négatifs. La formation des lobes satellites peut être diminuée par des lissages multiples, mais la résolution finale n'est pas beaucoup modifiée par ces opérations. Un autre facteur limitant est le niveau de bruit du spectre original.

Comparée avec la méthode de dérivée seconde, la méthode de soustraction d'un spectre superlissé est une amélioration. Car les

lobes négatifs sont toujours présents dans la première, tandis que dans la seconde, les lobes n'apparaissent que dans des conditions particulières qui fixent une limite au processus d'affinement.

4.2.2.3 La technique d'autodéconvolution par transformée de Fourier de Kauppinen et al.

Les résultats de cette méthode sont présentés sur les figures 22 et 23. Cette méthode travaille dans le domaine de Fourier. La valeur de L , au-delà de laquelle la fonction d'apodisation est nulle, fixe le degré d'affinement désiré ou possible. L'affinement optimum est atteint lorsque des lobes négatifs apparaissent.

Le spectre de la figure 22b pour une monocouche de chlorophylle *a* est obtenu avec un $L = 0,200$ cm, ce qui donne un affinement de $K = 1,6$. Sur ce spectre, 15 bandes ont été identifiées incluant les deux épaulements aux environs de 1750 et 1730 cm^{-1} . Avec $L = 0,245$ cm, alors $K = 1,9$ et le spectre de la figure 22c est obtenu. C'est l'affinement maximum admissible pour cet échantillon, car certaines vallées ont atteint la ligne de base. Sur la figure, 23 bandes ont été identifiées.

Pour la multicouche de chlorophylle *a*, le spectre de la figure 23b a été obtenu avec $L = 0,200$ cm ($K = 1,6$); 13 bandes y ont été identifiées, incluant les épaulements aux environs de 1744 et 1722 cm^{-1} . La résolution maximale possible est obtenue avec $L = 0,300$ cm ($K = 2,3$); 23 bandes peuvent alors être identifiées (figure 23c).

Le nombre maximum de bandes obtenu pour le spectre de la monocouche ou celui de la multicouche de chlorophylle *a* par la technique d'autodé-

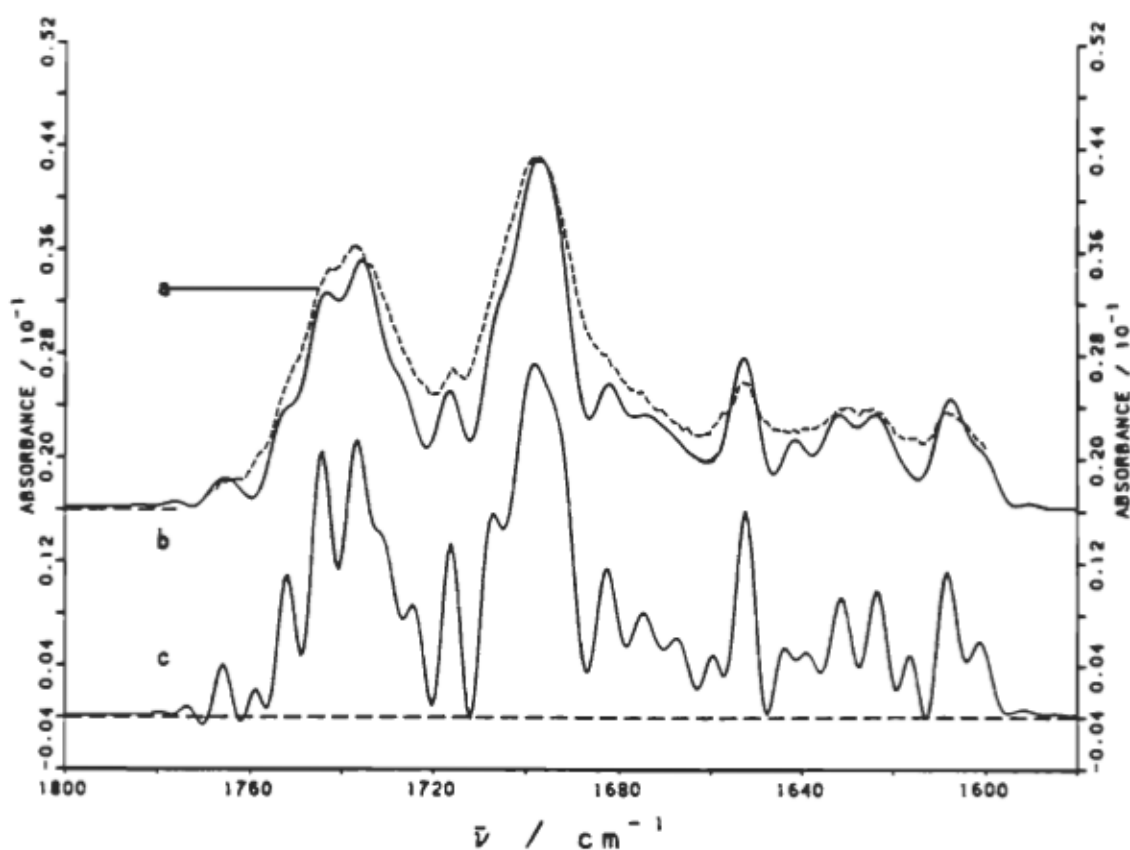


Figure 22. Autodéconvolution par transformée de Fourier du spectre d'une monocouche de chlorophylle *a*. La forme de bande est une fonction produit de 0,75 Cauchy et 0,25 Gauss avec une largeur de bande à mi-hauteur de 13 cm^{-1} . La fonction d'apodisation est une triangulaire au carré. Les spectres a et b sont décalés de 4 unités d'échelle.

- a) En haut, spectre original;
- b) au milieu, spectre autodéconvoluté avec $L = 0,200\text{cm}$, $K = 1,6$;
- c) en bas, spectre autodéconvoluté avec $L = 0,245\text{cm}$, $K = 1,9$.

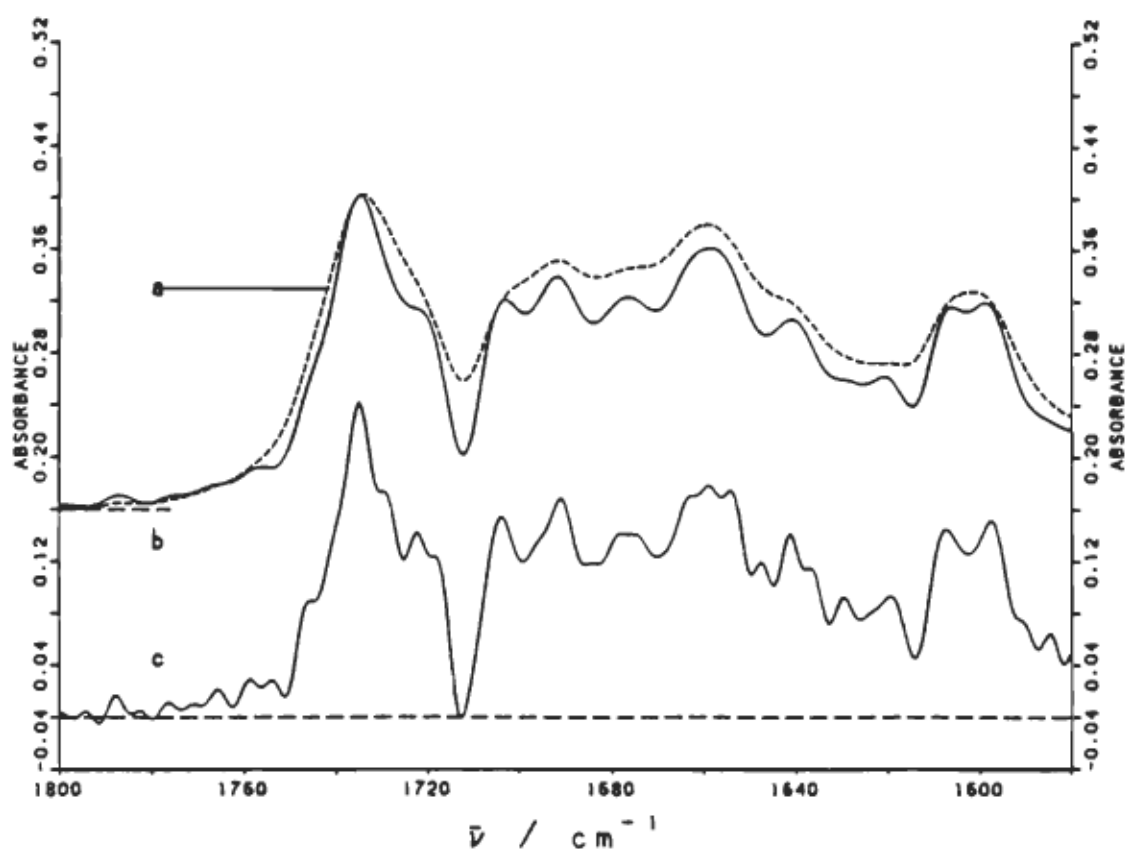


Figure 23. Autodéconvolution par transformée de Fourier du spectre d'une multicouche de chlorophylle a. La forme de bande est une fonction produit de 0,75 Cauchy et 0,25 Gauss avec une largeur de bande à mi-hauteur de 13 cm^{-1} . La fonction d'apodisation est une triangulaire au carré. Les spectres a et b sont décalés de 4 unités d'échelle.

- a) En haut, spectre original;
- b) au milieu, spectre autodéconvolutoé avec $L = 0,200 \text{ cm}$, $K = 1,6$;
- c) en bas, spectre autodéconvolutoé avec $L = 0,300 \text{ cm}$, $K = 2,3$.

convolution par transformée de Fourier est approximativement le même que le nombre obtenu par la technique de dérivée seconde et par la technique de soustraction d'un spectre superlissé, mais les spectres obtenus sont plus clairs, sans lobes négatifs, et le bruit a été filtré par la fonction d'apodisation.

Pour appliquer cette méthode, il faut choisir une fonction de forme. La largeur de bande à mi-hauteur d'une bande carbonyle doit être entre 10 et 15 cm^{-1} (section 2.1.1). Le choix du rapport de forme est basé sur notre étude des cyclopentanones (section 4.2.1.2) et sur plusieurs expériences de simulation des groupes carbonyles de la chlorophylle dans différents états d'agrégation. Les valeurs obtenues convergent toutes vers celles utilisées dans cette étude, soit une fonction produit de Cauchy et de Gauss avec une largeur de bande à mi-hauteur de 13 cm^{-1} et un rapport de forme de 0,75. L'utilisation d'une forme de bande impropre aux groupes fonctionnels étudiés tend à introduire des lobes négatifs indésirables. Ensuite, une fonction d'apodisation doit être choisie. Une fonction d'apodisation carrée donne un plus grand affinement mais introduit des lobes négatifs. D'autres fonctions produisent moins de lobes, mais aussi un affinement moins grand. La fonction d'apodisation triangulaire au carré a été choisie comme un bon compromis.

Avec cette méthode, le nombre de composantes d'un système et leurs positions peuvent être déterminés. L'intensité des bandes affinées donne l'intensité relative des bandes du spectre original, mais cette évaluation doit être faite avec prudence car les formes de bande sont

modifiées par le processus. Néanmoins cette méthode est sûrement la meilleure pour diminuer la largeur des bandes.

4.2.2.4 Comparaison entre les méthodes d'affinement

Les trois méthodes d'affinement sont comparées dans le tableau 5. L'espace-mémoire nécessaire pour les calculs est le même pour la technique de dérivée seconde et celle de soustraction d'un spectre superlissé. Les algorithmes de ces méthodes sont simples et faciles à implanter. Le temps de calcul est semblable pour ces deux méthodes et dépend du nombre de points du spectre et de la largeur de la zone lissante. Par contre, l'algorithme pour la technique d'autodéconvolution par transformée de Fourier est beaucoup plus complexe. Il faut quatre fois plus d'espace mémoire et environ dix fois plus de temps de calcul.

Pour toutes ces méthodes le bruit augmente avec le degré d'affinement. Le bruit est davantage amplifié par la technique de dérivée seconde que par la technique de soustraction d'un spectre superlissé. Dans ces deux cas, le bruit est réduit par un lissage préalable avec une zone lissante beaucoup plus étroite que les bandes recherchées. L'autodéconvolution par transformée de Fourier est peu sensible au bruit car l'apodisation permet de le filtrer.

Les trois méthodes d'affinement peuvent produire des lobes parasites. La largeur des lobes parasites produits par la méthode de dérivée seconde et celle de soustraction d'un spectre superlissé est égale à la moitié de la largeur des zones lissantes utilisées. Des

Tableau 5
Comparaison des méthodes d'affinement

Critères	Méthodes			
	Dérivées secondes	Soustraction d'un spectre surperlissé		Autodéconvolution par transformée de Fourier
Espace-mémoire utilisé pour un spectre de N points	N * 2	N * 2		N * 8
Temps de calcul (s/essai) (spectre de 1024 points)	1 à 2	1 à 2		10 à 20
Difficulté de programmation	faible	faible		moyenne
Sensibilité au bruit	importante	moyenne		faible
Lobes parasites	inévitables	limitatifs		limitatifs
Intensité relative	très mauvaise	passable		bonne
Sensibilité au type de bande	moyenne	faible		importante
Monocouche				
Facteur d'affinement (K)	1,6 2,2	1,6 1,8		1,6 1,9
Nombre de bandes résolues	13 23	24 26		15 23
Multicouche				
Facteur d'affinement (K)	1,6 2,3	1,6 2,7		1,6 2,3
Nombre de bandes résolues	11 22	15 23		13 23
Nombre de paramètres à choisir:				
Largeur de la zone lissante	1	1		-
Degré du polynôme	1	1		-
Facteur de multiplication	-	1		-
Indices de forme	-	-		2
Limite d'apodisation	-	-		1
Temps requis (h) pour tester une série de paramètres	1/2	1		5
Difficulté d'utilisation	faible	faible		moyenne

lobes intenses sont inévitablement produits par la technique de dérivée seconde. Les lobes parasites apparaissent sur le spectre produit par soustraction d'un spectre superlissé seulement si le facteur de multiplication dépasse une certaine limite. Les lobes parasites produits par l'autodéconvolution par transformée de Fourier sont habituellement plus nombreux et plus étroits mais, dans les meilleurs cas, beaucoup moins intenses que ceux produits par les deux autres techniques d'affinement.

Les intensités relatives des bandes ne sont presque jamais conservées. La dérivée seconde amplifie beaucoup plus les bandes étroites que les bandes larges. La technique de soustraction d'un spectre superlissé est moins sensible à la largeur des bandes et conserve mieux l'intensité relative des bandes. Lorsque les bandes ont la même forme, la technique d'autodéconvolution par transformée de Fourier conserve bien les intensités relatives.

L'affinement optimum est limité par le bruit et les lobes parasites. Les spectres produits par dérivée seconde présentent un grand nombre de bandes étroites séparées par des lobes négatifs profonds. En pratique, les vraies bandes sont souvent confondues avec les lobes positifs ou diminuées par les lobes négatifs. Sur les spectres rehaussés par soustraction d'un spectre superlissé, les bandes sont plus faciles à distinguer car les lobes sont très faibles. Sur les spectres autodéconvolutés par transformée de Fourier, les bandes sont bien séparées par des vallées de faible absorbance.

Pour toutes ces méthodes, les conditions de calcul sont choisies en fonction du bruit, des lobes parasites à minimiser et du type de signal recherché. La largeur de la zone lissante et le degré du polynôme doivent être choisis pour la technique de dérivée seconde et celle de soustraction d'un spectre superlissé. En plus, un facteur de multiplication doit être choisi pour la technique de soustraction d'un spectre superlissé. Il faut alors plus d'essais pour trouver les meilleurs paramètres de calculs. Les indices de Cauchy et de Gauss d'une fonction de forme ainsi que la limite d'une fonction d'apodisation doivent être choisis pour analyser un spectre par la technique d'autodéconvolution par transformée de Fourier. Une longue série d'essais est nécessaire pour optimiser ce choix.

La technique de dérivée seconde est la plus facile des techniques d'affinement car elle demande moins de paramètres à déterminer que les autres, mais les résultats sont les plus mauvais. Avec seulement un paramètre de plus à choisir, les spectres produits par soustraction d'un spectre superlissé sont nettement supérieurs à ceux produits par dérivée seconde. Les spectres produits au moyen de l'autodéconvolution par transformée de Fourier sont les mieux résolus mais au prix d'essais plus nombreux et d'un calcul beaucoup plus long et plus complexe.

4.2.3 Combinaison des méthodes d'affinement avec la méthode de simulation

Le nombre et les positions des bandes obtenus par les techniques d'affinement ont été utilisés dans le processus de simulation. Avec ces techniques poussées à leurs limites, environ 23 bandes ont été obtenues

dans la région des carbonyles de la monocouche et de la multicouche de chlorophylle *a*. Le programme de simulation utilisé est limité à 20 bandes. Trois bandes mineures ont donc été enlevées, en espérant ne pas trop perturber le processus de simulation.

Les indices de départ pour la monocouche de chlorophylle *a* sont donnés dans le tableau 6. Les valeurs corrigées sont aussi données dans ce tableau. Le spectre est présenté sur la figure 24. Au cours du processus de simulation, la bande #6 à 1717 cm^{-1} est devenue trop étroite. Les bandes voisines sont alors perturbées par cette bande faible. Le maximum de 20 bandes du logiciel limite les possibilités de simulation dans cette région. Pour remédier à cette situation, les indices de cette bande ont été bloqués à une largeur de bande de $6,0\text{ cm}^{-1}$ et à un rapport de forme de 0,75 selon la méthode décrite dans la partie expérimentale, section 3.2.1. Ainsi les bandes voisines gardent une forme acceptable. Pour les bandes #2 à #19 la valeur moyenne est de 0,75 ($\pm 0,06\text{ DS}$) pour le rapport de forme et de $12,1\text{ cm}^{-1}$ ($\pm 2,4\text{ DS}$) pour la largeur de bande. En dehors de la bande #6 dont les indices de forme et de largeur ont été bloqués, seulement deux bandes ont des paramètres à la limite des valeurs acceptables. La largeur de la bande #9 est de $16,6\text{ cm}^{-1}$ et le rapport de forme de la bande #10 est de 0,89. Ces petites divergences peuvent être attribuées à l'absence des trois bandes mineures dans le processus de simulation. Les indices corrigés de la bande de tête et de la bande de queue n'ont pas été utilisés dans le calcul des moyennes car ces bandes servent à représenter les composantes aux limites de la région spectrale utilisée dans le processus de simulation.

Tableau 6*
Indices de la simulation à 20 bandes du spectre d'une monocouche de chl *a*

Bande #	x1 Absor.	x2 cm ⁻¹	x3 cm	x4 cm	R	Zb cm ⁻¹	Surf** A.cm ⁻¹
Indices de bande suggérés							
1	,0017 0	1765,8 0	0,13972 0	0,04657 0	0,75	13,0	
2	,0052 0	1752,0 0	0,13972 0	0,04657 0	0,75	13,0	
3	,0107 0	1743,8 0	0,13972 0	0,04657 0	0,75	13,0	
4	,0122 0	1735,7 0	0,13972 0	0,04657 0	0,75	13,0	
5	,0053 0	1725,8 0	0,13972 0	0,04657 0	0,75	13,0	
6	,0063 0	1716,3 0	0,30274 1	0,10091 1	0,75	6,0	
7	,0100 0	1705,7 0	0,13972 0	0,04657 0	0,75	13,0	
8	,0126 0	1697,3 0	0,13972 0	0,04657 0	0,75	13,0	
9	,0063 0	1689,0 0	0,13972 0	0,04657 0	0,75	13,0	
10	,0064 0	1682,5 0	0,13972 0	0,04657 0	0,75	13,0	
11	,0048 0	1674,4 0	0,13972 0	0,04657 0	0,75	13,0	
12	,0037 0	1668,5 0	0,13972 0	0,04657 0	0,75	13,0	
13	,0024 0	1660,0 0	0,13972 0	0,04657 0	0,75	13,0	
14	,0080 0	1652,8 0	0,13972 0	0,04657 0	0,75	13,0	
15	,0034 0	1641,9 0	0,13972 0	0,04657 0	0,75	13,0	
16	,0048 0	1631,3 0	0,13972 0	0,04657 0	0,75	13,0	
17	,0050 0	1623,9 0	0,13972 0	0,04657 0	0,75	13,0	
18	,0021 0	1617,2 0	0,13972 0	0,04657 0	0,75	13,0	
19	,0058 0	1607,8 0	0,13972 0	0,04657 0	0,75	13,0	
20	,0029 0	1603,0 0	0,13972 0	0,04657 0	0,75	13,0	
alpha=,0000 0							
Indices de bande corrigés							
1	,0013	1766,3	0,26083	0,14798	0,64	6,1	0,009
2	,0048	1751,6	0,14940	0,04472	0,77	12,4	0,070
3	,0110	1743,5	0,14292	0,04852	0,75	12,7	0,164
4	,0132	1735,2	0,13575	0,05071	0,73	13,1	0,202
5	,0058	1726,9	0,13626	0,03586	0,79	13,8	0,096
6	,0038	1716,7	0,30274	0,10091	0,75	6,0	0,027
7	,0114	1704,7	0,11851	0,03884	0,75	15,4	0,206
8	,0155	1696,7	0,12678	0,05786	0,69	13,4	0,239
9	,0068	1693,8	0,11192	0,03195	0,78	16,6	0,135
10	,0055	1681,8	0,14957	0,01939	0,89	13,2	0,089
11	,0040	1674,4	0,17944	0,05190	0,78	10,3	0,049
12	,0031	1667,6	0,18187	0,07702	0,70	9,5	0,034
13	,0020	1659,6	0,13908	0,07156	0,66	11,8	0,027
14	,0081	1652,6	0,17527	0,06215	0,74	10,3	0,098
15	,0036	1641,3	0,15544	0,06433	0,71	11,2	0,047
16	,0050	1632,1	0,15392	0,05859	0,72	11,5	0,067
17	,0048	1624,0	0,15543	0,04978	0,76	11,8	0,067
18	,0017	1618,3	0,14481	0,02595	0,85	13,4	0,028
19	,0057	1607,8	0,17132	0,05940	0,74	10,5	0,071
20	,0029	1600,5	0,12379	0,06335	<u>0,66</u>	<u>13,3</u>	0,044
alpha= -0,00001					moyenne (bandes #2 à #19)	0,74	13,5
					± déviation standard	0,05	2,5

* Voir tableau 1. ** Surface de bande en valeurs absolues.

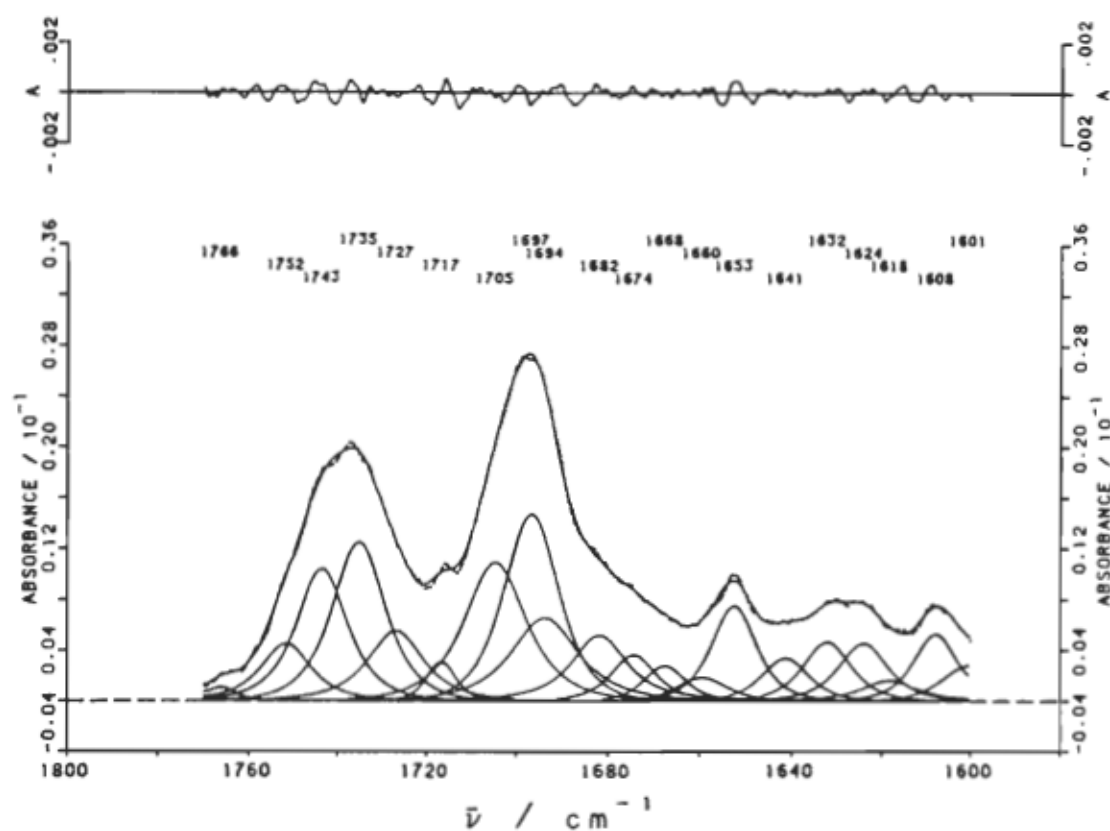


Figure 24. Simulation à 20 bandes du spectre d'une monocouche de chlorophylle *a*. La bande #6 à 1717 cm^{-1} a une largeur de bande à mi-hauteur bloquée à 6,0 cm^{-1} et un rapport de forme bloqué à 0,75. Voir légende à la figure 5.

Les indices de départ et les indices corrigés pour la chlorophylle *a* en multicouche sont donnés dans le tableau 7. Le spectre simulé est donné dans la figure 25. Le spectre de différence et les indices de bandes corrigés sont considérés comme des résultats satisfaisants. Pour les bandes #2 à #19, la valeur moyenne est de 0,74 ($\pm 0,05$ DS) pour le rapport de forme et elle est de 13,5 ($\pm 2,5$ DS) pour la largeur de bande à mi-hauteur. Compte tenu des déviations standards, ces valeurs sont semblables à celles obtenues pour la monocouche. Seulement quelques largeurs de bande à mi-hauteur, aux environs de 1680 cm^{-1} , sont légèrement supérieures à 16 cm^{-1} , la limite supérieure suggérée pour ces bandes carbonyles. La raison de ce comportement est l'omission de quelques petites bandes dans cette région pour éviter de dépasser la capacité maximum de 20 bandes du programme de simulation. En dehors de la région d'intérêt, entre 1750 et 1590 cm^{-1} , l'absorption n'est pas nulle car de nombreuses petites bandes s'y trouvent. Pour simuler ces bandes, une bande de tête à 1757 cm^{-1} et une bande de queue à 1577 cm^{-1} ont été ajoutées. Ainsi le processus de simulation n'est pas perturbé dans la région d'intérêt. Ceci explique la très grande largeur à mi-hauteur de ces bandes par rapport à la moyenne.

4.3 Attribution des bandes de la chlorophylle *a* en monocouche et en multicouche

Dans le tableau 8, les bandes des simulations de la chlorophylle *a* en monocouche et en multicouche sont attribuées pour les groupes

Tableau 7*
Indices de la simulation à 20 bandes du spectre d'une multicouche de chl a

Bande #	x1 Absor.	x2 cm ⁻¹	x3 cm	x4 cm	R	2b cm ⁻¹	Surf** A.cm ⁻¹
Indices de bande suggérés							
1	0,026 0	1757,0 0	0,13972 0	0,04657 0	0,75	13,0	
2	0,070 0	1745,0 0	0,13972 0	0,04657 0	0,75	13,0	
3	0,181 0	1734,5 0	0,13972 0	0,04657 0	0,75	13,0	
4	0,115 0	1730,0 0	0,13972 0	0,04657 0	0,75	13,0	
5	0,070 0	1722,0 0	0,13972 0	0,04657 0	0,75	13,0	
6	0,050 0	1718,0 0	0,13972 0	0,04657 0	0,75	13,0	
7	0,107 0	1704,0 0	0,13972 0	0,04657 0	0,75	13,0	
8	0,140 0	1691,0 0	0,13972 0	0,04657 0	0,75	13,0	
9	0,070 0	1678,0 0	0,13972 0	0,04657 0	0,75	13,0	
10	0,070 0	1675,0 0	0,13972 0	0,04657 0	0,75	13,0	
11	0,090 0	1663,0 0	0,13972 0	0,04657 0	0,75	13,0	
12	0,090 0	1660,0 0	0,13972 0	0,04657 0	0,75	13,0	
13	0,090 0	1654,0 0	0,13972 0	0,04657 0	0,75	13,0	
14	0,050 0	1647,0 0	0,13972 0	0,04657 0	0,75	13,0	
15	0,100 0	1641,0 0	0,13972 0	0,04657 0	0,75	13,0	
16	0,050 0	1629,0 0	0,13972 0	0,04657 0	0,75	13,0	
17	0,060 0	1619,0 0	0,13972 0	0,04657 0	0,75	13,0	
18	0,110 0	1607,0 0	0,13972 0	0,04657 0	0,75	13,0	
19	0,110 0	1597,0 0	0,13972 0	0,04657 0	0,75	13,0	
20	0,040 0	1585,0 0	0,13972 0	0,04657 0	0,75	13,0	
alpha=,0000 0							
Indices de bande corrigés							
1	0,022	1757,3	0,07106	-0,02059	0,78	26,1	0,68
2	0,066	1743,9	0,13527	0,06070	0,69	12,6	0,96
3	0,170	1735,7	0,13923	0,05197	0,73	12,8	2,54
4	0,102	1728,7	0,14051	0,05622	0,71	12,5	1,49
5	0,067	1722,5	0,16050	0,08070	0,67	10,3	0,79
6	0,047	1718,1	0,24858	0,11052	0,69	6,9	0,38
7	0,109	1704,0	0,12194	0,05428	0,69	14,0	1,77
8	0,138	1692,0	0,10360	0,03487	0,75	17,5	2,86
9	0,071	1680,2	0,10689	0,03858	0,73	16,8	1,39
10	0,070	1673,6	0,10956	0,04006	0,73	16,3	1,34
11	0,083	1664,7	0,12055	0,04046	0,75	15,1	1,48
12	0,081	1659,5	0,13393	0,03952	0,77	13,8	1,34
13	0,085	1653,8	0,15562	0,04699	0,77	11,9	1,20
14	0,047	1647,0	0,15967	0,04855	0,77	11,5	0,65
15	0,099	1639,8	0,12471	0,04671	0,73	14,3	1,65
16	0,053	1629,8	0,11418	0,06450	0,64	13,9	0,84
17	0,056	1620,5	0,13964	0,04979	0,74	12,9	0,84
18	0,098	1607,3	0,13157	0,03542	0,79	14,2	1,67
19	0,104	1597,8	0,12227	0,01695	0,88	16,1	2,04
20	0,054	1576,6	0,03036	-0,03073	0,50	40,0	2,36
alpha= 0,00058					moyenne (bandes #2 à #19)	0,74	13,5
					± déviation standard	0,05	2,5

* Voir tableau 1. ** Surface de bande en valeurs absolues.

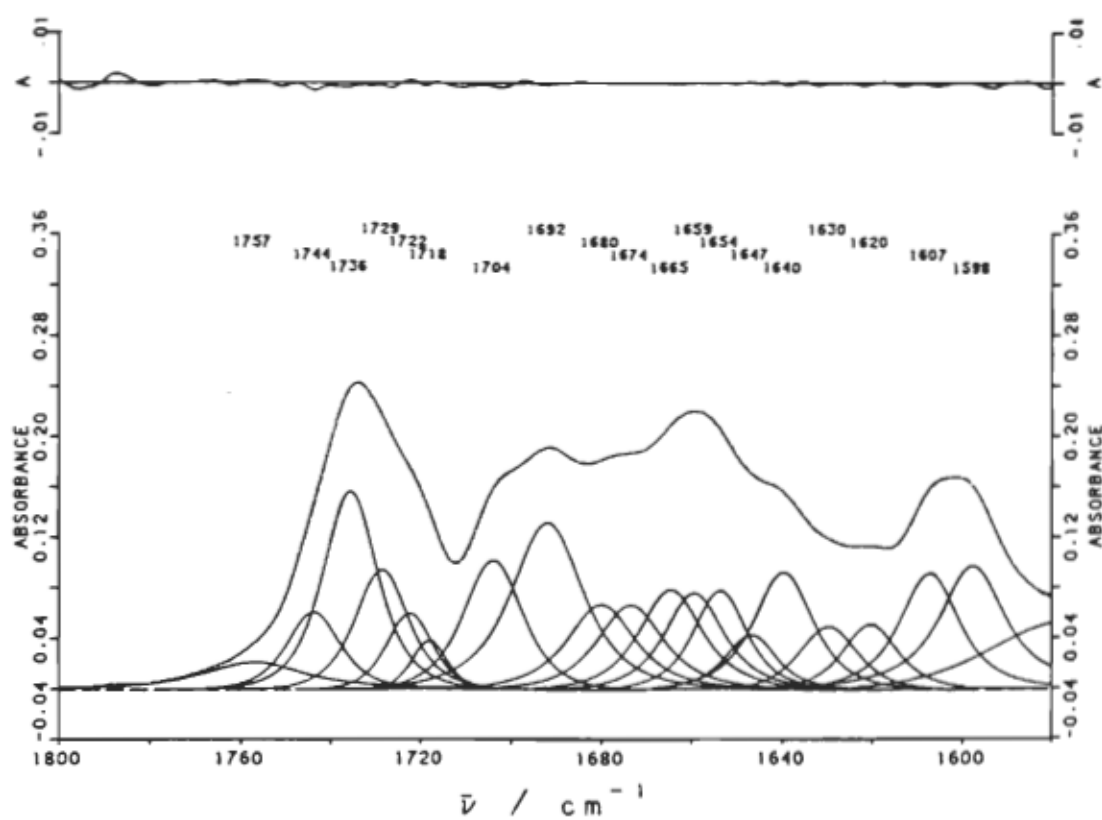


Figure 25. Simulation à 20 bandes du spectre d'une multicouche de chlorophylle *a*. Voir légende à la figure 5.

carbonyles. Dans une étude sur l'état d'agrégation de la chlorophylle *a* en monocouche, Chapados et Leblanc (4) ont fait l'attribution des bandes qui apparaissent sur vingt-sept spectres qu'ils ont obtenus. La position moyenne des sommets et des épaulements est donnée dans la première colonne de ce tableau. Comme l'intensité des bandes de la multicouche est plus grande que celle de la monocouche, la surface relative d'une bande carbonyle est obtenue en divisant l'intensité de la bande par rapport à l'intensité totale des bandes carbonyles.

Les bandes situées entre 1770 et 1750 cm^{-1} sont attribuées aux harmoniques et aux combinaisons. Les bandes de cette région sont larges et de faible intensité et cela est dû à la présence de plusieurs composantes non séparées. Dans les simulations, ces bandes sont regroupées dans les bandes de tête. La forme de ces bandes est mal connue. Un plus grand nombre de bandes serait nécessaire pour analyser cette région en détail.

Les bandes dans la région située entre 1750 et 1615 cm^{-1} sont attribuées aux modes d'élongations des carbonyles. Ces liaisons sont perturbées par différents environnements. Certains groupes carbonyles sont associés avec le magnésium d'une chlorophylle *a* voisine ou forment des liaisons hydrogènes. Les différents types d'agréations sont stabilisés dans un environnement rigide. Pour la multicouche, presque toutes les positions des bandes de la monocouche sont conservées. Cependant, l'intensité des bandes attribuées aux carbonyles associés est plus grande dans la multicouche que dans la monocouche.

Tableau 8

Attribution et intensité des bandes carbonyles de
la chlorophylle *a* en monocouche et en multicouche.

(a)	monocouche			multicouche			
Position cm ⁻¹ ±DS	x2 cm ⁻¹	Surf* A.cm ⁻¹	S.R.** %	x2 cm ⁻¹	Surf* A.cm ⁻¹	S.R.** %	Diff. %
Esters libres							
1743±1	1743	,164	10,4	1744	0,96	4,5	-6,0
1738±1							
1735±1	1735	,202	12,8	1736	2,54	11,8	-1,0
		,366	23,2		3,50	16,3	-7,0
Esters associés							
1726±4	1727	,096	6,1	1729	1,49	6,9	0,8
		,000	0,0	1723	0,79	3,7	3,7
		,096	6,1		2,28	10,6	4,5
Esters associés et cétones libres							
1712±3	1717	,027	1,7	1718	0,38	1,8	0,1
1702±1	1705	,206	13,1	1704	1,77	8,2	-4,9
		,233	14,8		2,15	10,0	-4,8
Cétones libres							
1697±1	1697	,239	15,2		0,00	00,0	-15,2
1689±2	1694	,135	8,6	1692	2,86	13,3	4,7
1679±3	1682	,089	5,7	1680	1,39	6,5	0,8
		,463	29,4		4,25	19,7	-9,6
Cétones associées du premier type							
1672±3	1674	,049	3,1	1674	1,34	6,2	3,1
1664±2	1668	,034	2,2	1665	1,48	6,9	4,7
	1660	,027	1,7	1660	1,34	6,2	4,5
1654±3	1653	,098	6,2	1654	1,20	5,6	-0,6
		,000	0,0	1647	0,65	3,0	3,0
		,208	13,2		6,01	27,9	14,7
Cétones associées du second type							
1638±4	1641	,047	3,0	1640	1,65	7,7	4,7
	1632	,067	4,3	1630	0,84	3,9	-0,4
1622±4	1624	,067	4,3	1621	0,84	3,9	-0,4
	1618	,028	1,8		0,00	0,0	-1,8
		,209	13,3		3,33	15,5	2,2
Total des carbonyles							
		1,575	100,0		21,52	100,0	0,0

(a) Valeurs moyennes des positions de sommets observés sur 27 spectres de chlorophylle *a* dans divers états d'aggrégations (4).

(DS) déviation standard * Surface de bande en valeurs absolues.

**S.R. Surface de bande relative à la somme des bandes carbonyles.

Les groupes esters libres absorbent entre 1744 et 1735 cm^{-1} . L'intensité relative totale attribuée à ces esters diminuent dans la multicouche. Par contre, elle augmente pour les esters associés du premier type entre 1735 et 1720 cm^{-1} . Il n'y a qu'une bande de ce type pour la monocouche et deux pour la multicouche. D'autres bandes attribuées aux esters associés sont situées entre 1720 et 1700 cm^{-1} . Cependant il est difficile de les distinguer des bandes des cétones libres dont certaines absorbent dans la même région. L'intensité relative de la bande située à 1705 cm^{-1} est moins grande dans le spectre de la monocouche que dans celui de la multicouche. Elle est située près de la région attribuée exclusivement aux cétones libres entre 1700 et 1675 cm^{-1} .

La première bande de cétone libre observée à 1697 cm^{-1} dans le spectre de la monocouche disparaît dans la multicouche. Deux autres bandes sont observées dans cette région sur les deux spectres. L'intensité relative totale des bandes de cétones libres diminue dans la multicouche. Entre 1675 et 1640 cm^{-1} , il y quatre bandes de cétones associées du premier type dans le spectre de monocouche et cinq bandes dans celui de la multicouche. L'intensité relative pour l'ensemble des bandes cétones associées du premier type augmente beaucoup en passant de la monocouche à la multicouche. L'intensité augmente moins fortement pour les cétones associées du deuxième type. Quatre bandes sont attribuées à ces cétones entre 1640 et 1635 cm^{-1} pour la monocouche, et trois bandes pour la multicouche.

Le nombre de bandes des groupes carbonyles associés et l'intensité relative de celles-ci augmentent en passant de la monocouche à la

multicouche. Cette augmentation est plus importante pour les carbonyles associés du premier type que pour ceux du deuxième type. Les bandes attribuées aux carbonyles du premier type sont situées à des nombres d'ondes plus élevés que celles du deuxième type. Ainsi les groupes carbonyles du premier type vibrent à des fréquences plus élevées que ceux du deuxième type. La liaison entre l'atome de carbone et celui d'oxygène des groupes carbonyles associés du premier type est donc moins affaiblie par l'environnement moléculaire que celle du deuxième type. Les groupes carbonyles du premier type sont plus faiblement associés que ceux du second type. Cependant, le nombre d'associations du premier type augmente davantage que celui du second type en passant de la monocouche à la multicouche. Le nombre possible d'associations du second type semble limité.

Dans une multicouche, les molécules d'une couche peuvent interagir avec les molécules des couches voisines. Les associations sont donc plus nombreuses dans la multicouche. Ainsi l'intensité relative des bandes carbonyles associés augmente et celle des carbonyles libres diminue. Cependant les associations entre les molécules des différentes couches semblent en général moins fortes que celles avec les hydroxyles de la lamelle.

Pour la monocouche (figure 24) et pour la multicouche (figure 25), une petite bande aux environs de 1717 cm^{-1} est produite par le processus de simulation. Il y a deux attributions possibles pour cette bande: une bande ester associé ou une bande cétone totalement libre.

L'absorption dans la région de 1615 cm^{-1} à 1500 cm^{-1} est due aux liaisons doubles carbone-carbone et carbone-azote. Puisque l'objet de notre étude portait sur les groupes carbonyles et que le programme de simulation est limité à 20 bandes, les spectres ont été tronqués à 1600 cm^{-1} . Pour tenir compte de l'absorption entre 1615 cm^{-1} et la limite du spectre, des bandes ont été ajoutées afin de ne pas perturber la simulation des bandes carbonyles.

En résumé, le nombre et l'intensité relative des bandes des carbonyles libres diminuent en passant de la monocouche à la multicouche mais le nombre et l'intensité des bandes des carbonyles associés augmentent surtout pour les carbonyles faiblement associés.

CHAPITRE 5

CONCLUSION

Dans le but de séparer les différentes composantes des spectres d'une monocouche ou d'une multicouche de chlorophylle *a*, il est nécessaire d'utiliser des techniques de séparation de bandes. Deux catégories de techniques informatiques permettent de faire cela: les unes, en additionnant des bandes théoriques jusqu'à simuler le spectre expérimental; les autres en amincissant les bandes jusqu'à résoudre les composantes individuelles.

Avec les méthodes de la première catégorie, il est difficile de déterminer *a priori* le nombre de bandes d'un spectre expérimental lorsque les bandes se recouvrent, formant un massif d'absorption large et sans structure, comme dans le spectre d'une monocouche ou d'une multicouche de chlorophylle *a*. Avec les méthodes de la seconde catégorie, l'information sur les largeurs de bande à mi-hauteur ainsi que l'information sur les rapports de forme sont perdues, mais l'information sur le nombre et la position des bandes est améliorée. Dans cette catégorie, la technique d'autodéconvolution par transformée de Fourier se montre supérieure à celle de dérivée seconde et à celle de soustraction d'un spectre superlissé parce qu'elle donne des spectres affinés plus nets. Cependant, l'implantation de la transformation des spectres dans le domaine de Fourier est plus compliquée que celle du

calcul des dérivées et des lissages par zone mobile.

En combinant deux techniques, une de chaque catégorie, il est possible de simuler un spectre expérimental avec un grand degré de fiabilité et d'obtenir une connaissance précise de la position, de l'intensité et de l'intensité intégrée (surface de bande) des bandes individuelles qui composent un spectre infrarouge complexe.

Ainsi les spectres de monocouche et de multicouche de chlorophylle *a* ont été analysés afin de mieux connaître l'état d'agrégation de la molécule. Nous avons observé vingt composantes dans la région des carbonyles des spectres infrarouges de la chlorophylle *a* qui, au départ, ne montraient que cinq bandes. Les spectres montrent deux types de carbonyles associés. Les carbonyles du premier type vibrent à une fréquence plus élevée que ceux du second type. Leurs liaisons carbone-oxygène sont donc moins affaiblies par des associations. Les carbonyles du premier type sont donc moins associés. L'énergie totale de ces liaisons dépend de la somme de l'énergie des liaisons carbone-oxygène, des énergies d'associations et des contraintes stériques et électrostatiques que subit le système.

Les résultats montrent que les groupes carbonyles sont plus souvent associés dans une multicouche que dans une monocouche. Les bandes attribuées aux groupes carbonyles associés du premier type augmentent davantage que celles attribuées à ceux du second type en passant de la monocouche à la multicouche. Ces résultats sont dus à la formation de liaisons de coordination entre les groupes carbonyles et les molécules des couches voisines.

Dans les systèmes biologiques, plusieurs molécules ou partie de molécules interfèrent entre elles. Les spectres infrarouges, Raman, électroniques, RMN, etc... sont complexes. Les enregistrements expérimentaux montrent des bandes larges avec des épaulements, des sommets peu apparents ou des ailes qui se chevauchent. Les méthodes d'affinement et de simulation servent à mettre en évidence les différentes bandes qui composent ces spectres. Chaque bande indique un phénomène particulier qui permet de mieux comprendre les interactions entre les molécules.

Pour appliquer les techniques d'affinement, il faut déterminer les paramètres de calcul en fonction de la forme des bandes recherchées. Plusieurs courbes semblables peuvent être affinées avec les mêmes paramètres. La forme des bandes est explicitement un paramètre de calcul pour la technique d'autodéconvolution par transformée de Fourier. Cette technique d'affinement est donc particulièrement efficace avec une bonne définition de la forme des bandes à rehausser. Les meilleurs rehaussements sont obtenus lorsque la forme du signal est bien distincte de celle du bruit (ex.: les pics du bruit sont beaucoup plus étroits que ceux des bandes). Le nombre et la position des bandes peuvent alors être déterminés avec une plus grande précision que sur le spectre original. En plus de servir à mettre en évidence certains détails d'un spectre, les méthodes d'affinement servent à trouver les meilleures hypothèses de départ pour les simulations.

La technique de simulation sert à obtenir les bandes qui composent un spectre. Ainsi, le système observé peut être représenté par un

modèle plus précis que celui, déduit, de l'étude du spectre original.

Les méthodes d'affinement et de simulation que nous avons développées pour le traitement des spectres infrarouges de la chlorophylle *a* en monocouche et en multicouche sont tout à fait générales et peuvent être appliquées à d'autres molécules comme les pigments visuels, les caroténoïdes, les protéines, etc... Ces méthodes peuvent être utilisées avec d'autres techniques analytiques comme les spectroscopies Raman, électroniques, RMN, ESR, Mössbauer, la chromatographie, etc...

BIBLIOGRAPHIE

1. Leblanc, R. M., & Chapados, C., "Aggregation of chlorophylls in Monolayers. II. Chlorophyll-dioxane interaction", Biophys. Chem., 1977, 6, 77-85.
2. Chapados, C., & Leblanc, R. M., "Aggregation of chlorophylls in monolayers. III. Infrared study of chlorophyll *a* in a mono- and multilayer arrays", Chem. Phys. Lett., 1977, 49, 180-182.
3. Chapados, C., Germain, D., & Leblanc, R. M., "Aggregation of chlorophylls in monolayers. IV. The reorganisation of chlorophyll *a* in multilayer array", Biophys. Chem., 1980, 12, 189-198.
4. Chapados, C., & Leblanc, R. M., "Aggregation of chlorophylls in monolayers. V. The effect of water on chlorophyll *a* and chlorophyll *b* in mono- and multilayer arrays", Biophys. Chem., 1983, 17, 211-244.
5. Chapados, C., Germain, D., & Leblanc, R. M., "Effect of pollutant gases on chlorophyll *a* multilayer", Can. J. Chem., 1981, 59, 2402-2411.

6. Dodelet, J. P., Le Brech, J., Chapados, C., & Leblanc, R. M., "Photovoltaic action spectra and efficiencies of chlorophyll *a* species absorbing near 700 nm", Photochem. Photobiol., 1980, 31, 143-155.
7. Chapados, C., "Aggregation of chlorophyll *a* species absorbing near 700 nm. 1. The infrared carbonyl bands", Photochem. Photobiol., 1988, 47, 115-132.
8. Chapados, C., "Aggregation of chlorophylls in monolayers. VI. Infrared study of the C-H stretching bands of chlorophyll *a* and of chlorophyll *b* in monolayers", Biophys. Chem., 1985, 21, 227-242.
9. Kratky, C., & Dunitz, J. D., "Ordered aggregation states of chlorophyll *a* and some derivatives", J. Mol. Biol., 1977, 113, 431-442.
10. Jones, R. N., & Sandorfy, C., "The application of infrared and Raman spectrometry to the elucidation of molecular structure", In Chemical Applications of Spectroscopy, W. West, Ed. (Interscience, New York, 1956), Chap. IV.
11. Katz, J. J., Closs, G. L., Pennington, F. C., Thomas, M., & Strain, H. H., "Infrared spectra, molecular weights, and molecular association of chlorophylls *a* and *b*, methyl chlorophyllides, and pheophytins in various solvents", J. Am. Chem. Soc., 1963, 85, 3801-3809.

12. Pitha, J., & Jones, R. N., "Spectral band fit optimization program with slit deconvolution correction", Program XII in Computer Programs for Infrared Spectrophotometry, Jones, R. N., & Pitha, J., Eds. National Research Council of Canada, Bulletin No. 12 (1976).
13. Savitsky, A., & Golay, M. J. E., "Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures", Analyt. Chem., 1964, **36**, 1627-1639.
14. Hannah, R. W., Improving infrared absorption band observability using Golay-Savitsky smoothing functions. Communication présentée au Pittsburgh Conference and Exposition on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, Atlantic City, NJ, U.S.A., mars 1983, Abst. No. 692.
15. Kauppinen, J. K., Moffatt, D. J., Mantsch, H. H., & Cameron, D. G., "Fourier self-deconvolution: a method for resolving intrinsically overlapped bands", Appl. Spectros., 1981, **35**, 271-276.
16. Pitha, J., & Jones, R. N., "Calculation of Cauchy-Gauss shape ratio and half-band widths", Program XIII in Computer Programs for Infrared Spectrophotometry, Jones, R. N., & Pitha, J., Eds. National Research Council of Canada Bulletin, No. 12 (1976).
17. Pitha, J., & Jones, R. N., "An evaluation of mathematical functions to fit infrared band envelopes", Can. J. Chem., 1967, **45**, 2347-2352.

18. Pitha, J., & Jones, R. N., "A comparison of optimization methods for fitting curves to infrared band envelopes", Can. J. Chem., 1966, **44**, 3031-3050.
19. Pitha, J., & Jones, R. N., "Calculation of the ordinates of Cauchy-Gauss band envelopes", Program XIV in Computer Programs for Infrared Spectrophotometry, Jones, R. N., & Pitha, J., Eds. National Research Council of Canada, Bulletin No. 12 (1976).
20. Bringham, E.O., The fast Fourier transform, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1974.
21. Seshadri, K. S., & Jones, R. N., "The shapes and intensities of infrared absorption bands - A review", Spectrochim. Acta, 1963, **19**, 1013-1085.
22. Meiron, J., "Damped least-squares method for automatic lens design", J. Opt. Soc. Amer., 1965, **55**, 1105-1109.
23. Keighley, J. H., "Infra-red spectroscopy", In Jones, D. W., (Ed.), Introduction to the Spectroscopy of Biological Polymers, London: Academic Press Inc. (London) Ltd, 1976, Chap. 2.2.2.5, pp 41-44.
24. Kauppinen, J. K., Moffatt, J. D., Mantach, H. H., & Cameron, D. G., "Fourier transforms in the computation of self-deconvoluted and

first-order derivative spectra of overlapped band contours", Analyt. Chem., 1981, 53, 1454-1457.

25. Yang, W., communication privée.

26. Germain, D., Effet des polluants sur la chlorophylle a en multicouche. Mémoire de maîtrise, Laboratoire de spectroscopie moléculaire de l'Université du Québec à Trois-Rivières, 18 avril 1977.

27. Béliveau, J., Le traitement informatique des spectres infrarouges Mémoire de baccalauréat, Laboratoire de spectroscopie moléculaire de l'Université du Québec à Trois-Rivières, 8 mai 1979.

28. Trudel, M., Manuel d'utilisation du Data Station 3600 de Perkin-Elmer, Document déposé au Laboratoire de spectroscopie moléculaire de l'Université du Québec à Trois-Rivières, janvier 1981.

29. Béliveau, J., & Chapados, C., Le traitement informatique des spectres infrarouges, Bulletin no. 2, Laboratoire de spectroscopie moléculaire de l'Université du Québec à Trois-Rivières, janvier 1981.

30. Béliveau, J., & Chapados, C., Le traitement informatique des spectres infrarouges, Bulletin no. 3, Laboratoire de spectroscopie moléculaire de l'Université du Québec à Trois-Rivières, en préparation.

31. Ruckdeschel, F., & Krinsky, J. A., "A simple approach to data smoothing", Byte, 1981, 6-3, 262-298.
32. Lafontaine, S., communication privée.
33. 1978, IMSL Inc., NBC Building, 7500 Bellaire Blvd., Houston, Texas 77036, U.S.A.
34. Cataliotti, R., & Jones, R. N. "Further evidence of Fermi resonance in the C-O stretching band of cyclopentanone", Spectrochim. Acta, 1971, 27A, 2011-2013.
35. Petit, G., & Chapados, C., "La forme et la largeur d'une bande carbonyle en spectroscopie infrarouge", 55^e congrès de l'A.C.F.A.S., Ottawa, 21 mai 1987, Annales de l'A.C.F.A.S., 1987, 55, 85.
36. Kartha, V. B., Mantsch, H. H., & Jones, R. N., "The vibrational analysis of cyclopentanone", Can. J. Chem., 1973, 51, 1749-1766.

ANNEXE 1

Modification du programme de Pitha et Jones afin de bloquer certains indices de bandes à des valeurs choisies.

Le programme original de simulation itérative avec déconvolution de l'effet de fente est le PROGRAM XII de Pitha et Jones, Conseil National de la Recherche du Canada, Bulletin no 12 (1976) (11). Seules les lignes modifiées et quelques lignes voisines sont données ici. La modification ne concerne que l'option avec la fonction produit.

DIMENSION IX(2000), W(2000), IY(2000), Y(2000), X(81), XP(81), XB(81),	480
IG(81), AM(81), PC(20,25), PG(20,25), AQ(3321), A(81,82), DIA(81),	490
2GAST(81), AP(81,25), T(25), SY(25), HEAD1(20), HEAD2(20), NACT(81)	500
IRD=1	510
IPCH=2	520
IPRNT=3	530
152 DO 153 I=1,M	2910
J=I+M	2920
K=J+M	2930
L=K+M	2940
READ (IRD,730) X(I),NACT(I),X(J),NACT(J),X(K),NACT(K),X(L),	2950
1NACT(L)	2951

C		2960
C	X(I),X(J),X(K) AND X(L) ARE THE SPECTRAL INDICES FOR EACH BAND.	2970
	IF (KURVE.EQ.2) GO TO 160	2980
C		2990
	WRITE (IPRNT,730) X(I),NACT(I),X(J),NACT(J),X(K),NACT(K),	3000
	1X(L),NACT(L)	3001
153	CONTINUE	3060
	READ (IRD,730) X(N),NACT(N)	3070
	WRITE (IPRNT,730) X(N),NACT(N)	3070
286	DO 288 I=1,N	5190
	IF (NACT(I).EQ.1) 560,561	5192
560	XP(I)=X(I)	5194
	GOTO 288	5196
561	XP(I)=X(I)+A(1,N1)*DIA(I)	5200
288	CONTINUE	5202
C		5210
730	FORMAT (2X,4(F13.5,I2))	7651
	END	7660