

Introduction à la Transformée de Fourier
et à ses Applications en Chimie-Biologie

Sylvain Lafontaine

Juillet 1983,
Groupe de Recherche en Motilité Cellulaire,
Université du Québec à Trois-Rivières.

Note d'introduction

Document sur **La Transformée de Fourier et ses applications en chimie-biologie**,
par Sylvain Lafontaine, ing.

Ce document a été réalisé durant l'été de 1983, alors que j'étais étudiant à l'Université du Québec à Trois-Rivières et a été dactylographié à la main. La version PDF que vous avez actuellement a été réalisée en digitalisant (« scannant ») le document original; c'est pourquoi sa présentation est relativement grossière. À cause des nombreuses formules, je n'ai pas pu utiliser les fonctions d'OCR (« Optical Caraceteres Recognition ») pour en réduire la taille car cela introduisait beaucoup trop d'erreurs. J'ai cependant de le faire dès que j'en aurais le temps; ce qui va améliorer autant sa présentation et son impression que sa taille.

La version actuelle (septembre 2000) est constitué de huit chapitres. Ils sont présentement disponibles pour téléchargement sur mon site internet à www.aei.ca/~sylvain .

Quoique qu'il soit copyrighté, ce document est gratuit et vous pouvez le redistribuer à votre guise en autant que les mentions de copyright ou de citation soit maintenues; à l'exception des portions de texte et des images copyrightées par d'autres, bien entendu. Les cartes postales et les dons en argent sont cependant les bienvenus.

Il me fera plaisir de recevoir vos commentaires et suggestions. Cependant, comme cela fait près de 20 ans que je n'ai plus travaillé activement là-dessus; vous comprendrez que je ne suis pas en mesure de vous aider si vous avez des questions ou encore de remodifier substantiellement ce document.

Vous pouvez communiquer avec moi par internet à sylvain@aei.ca, sur mon site web à www.aei.ca/~sylvain, par [ICQ](https://www.icq.com/) à 10357666, par MSN à sylvain_lafontaine@hotmail.com ou par courrier à l'adresse ci-dessous.

Au plaisir,
Sylvain Lafontaine, ing.

9735 St-Hubert, #5
Montréal (QC)
H2C 2H2
Canada

Chapitre I

Les Séries de Fourier

[A- Principe des Séries de Fourier](#)

[B- Les Séries de Fourier](#)

[C- Fonctions paires et impaires, notion de phase](#)

[Bibliographie suggérée](#)

[Copyright \(c\) Sylvain Lafontaine, 1983 - 2000; sylvain@aei.ca](#)

A- Principe des Séries de Fourier

Il est naturel de commencer cette étude par les Séries de Fourier, que l'on écrit en abrégé SF. Nous verrons au chapitre 7 qu'elles représentent un cas particulier de la Transformée de Fourier (TF) lorsque l'on applique cette dernière aux fonctions périodiques. La figure 1a représente la fonction sinus (x). C'est une fonction périodique car on peut la diviser en intervalles identiques. La fonction d'onde carrée à la figure 1b est aussi une fonction périodique. Historiquement, il est connu depuis longtemps que l'addition de deux ou plusieurs fonctions périodiques donne une nouvelle fonction périodique. Il était aussi connu que si pour composer cette nouvelle fonction on utilisait uniquement des sinus (ou des cosinus), on pouvait les retrouver par analyse à l'aide des formules d'Euler-Clairaut. Le baron Joseph de Fourier a grandement étendu l'application des formules d'Euler-Clairaut aux autres types de fonctions périodiques; de sorte que ces formules sont aujourd'hui plus connues sous le nom de formules de Fourier.

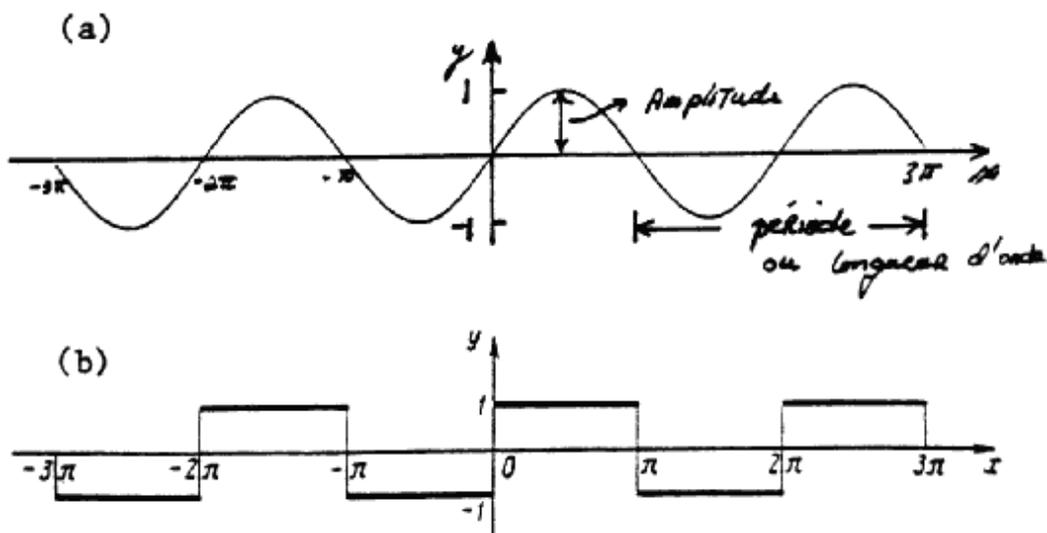


Figure 1.

Il existe plusieurs versions équivalentes pour les formules de la SF. Dans le cas d'une fonction de période égale à 2π , nous retrouvons généralement la formulation suivante:

$$f_{(x)} = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos(nx) + b_n \sin(nx))$$

où la variable 'n', appelée la fréquence, est un nombre entier allant de 1 jusqu'à l'infini. Les coefficients a_0 , a_n et b_n sont calculés en appliquant les formules de Fourier (ou d'Euler-Clairaut):

$$a_0 = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f_{(x)} dx$$

$$a_n = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f_{(x)} \cos(nx) dx$$

$$b_n = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f_{(x)} \sin(nx) dx$$

Ces formules apparaissent à première vue rébarbatives, mais nous allons voir qu'elles cachent derrière elle un principe fort simple. Rappelons d'abord que l'intégrale ne fait que calculer la surface entre une courbe et l'axe des X. Cette courbe est représentée par la fonction $f_{(x)}$ dans la première équation et par le résultat de la multiplication de cette fonction $f_{(x)}$ par $\cos(nx)$ ou $\sin(nx)$ dans les deux autres. Notons aussi que dans ce dernier cas, il ne s'agit pas seulement deux équations mais bien de toute une série (infinie) puisque que n varie de 1 jusqu'à l'infini. Rappelons également deux propriétés importantes de l'intégrale:

1. D'abord, bien que l'intégrale calcule une surface, il s'agit d'une surface arithmétique et non pas géométrique; de sorte que le résultat peut être positif ou négatif. On dira de cette surface qu'elle est positive si elle est située en haut de l'axe des X et négative si elle est en dessous. Si elle est située de part et d'autre, on soustrait la zone négative de la partie positive, de sorte que le résultat final sera plus petit que la surface géométrique et peut même être égal à zéro.

Une intégrale de zéro ne signifie donc pas que la courbe est collée sur l'axe des X mais simplement qu'elle est répartie également de part et d'autre de cet axe. Mentionnons tout de suite que l'intégrale d'un sinus ou d'un cosinus sur une période complète sera donc égale à zéro, puisque ces fonctions sont symétriques par rapport à l'axe des X. C'est ce concept qui est en bonne partie responsable du fonctionnement des formules de Fourier. De plus, comme les surfaces sont additives, nous pouvons écrire que:

2. l'intégrale d'une somme de termes est égale à la somme des intégrales de chacun de ces termes:

$$\int (f_1(x) + f_2(x) + \dots) dx = \int f_1(x) dx + \int f_2(x) dx + \dots$$

Ces propriétés sont illustrées à la figure 2 pour la fonction sinus. En (a) nous voyons de la propriété #1 que l'intégrale de $\sin(x)$ entre 0 et 2π est toujours égale à zéro, tel que mentionné plus haut. Le choix des bornes n'a pas d'importance, la seule condition étant que l'on doive intégrer sur une période complète; soit un intervalle de 2π dans ce cas-ci. Si nous répétons maintenant ce calcul pour la fonction $\sin^2(x)$, illustrée à la figure 2b, nous voyons d'abord que cette courbe est située exclusivement en haut de l'axe des X; son intégrale ne sera donc pas nulle mais positive et donne dans les faits un résultat de π .

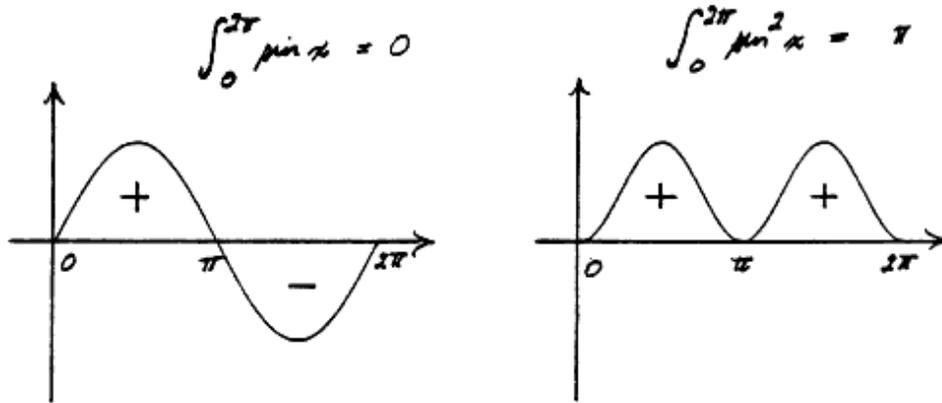


Figure 2

Enfin, si nous calculons l'intégrale pour la fonction $f(x) = \sin(x)\sin(2x)$, nous obtenons de nouveau 0, comme le montre la figure 3.:

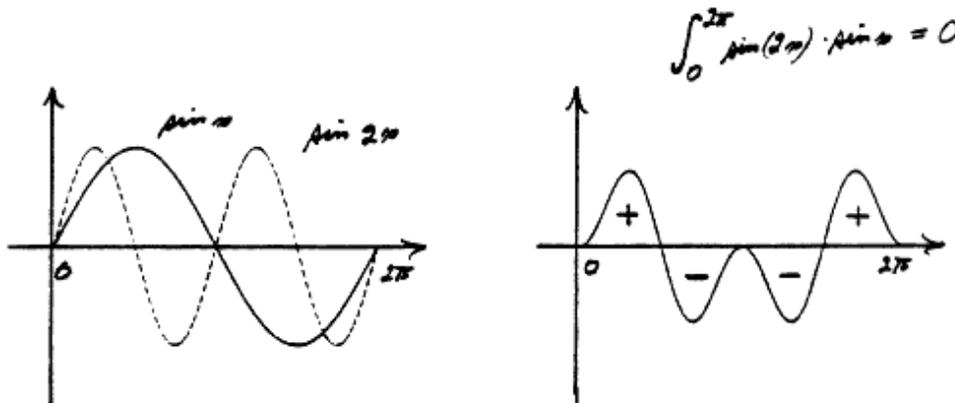


Figure 3.

Il en sera de même pour tous les cas où la fréquence de la première fonction sinus sera différente de la seconde. Si nous prenons le cas général d'une fonction sinus de fréquence n et d'amplitude A , nous obtiendrons toujours les résultats suivants :

$$\int_0^{2\pi} A \sin(kx) * \sin(nx) dx = 0 \quad \text{si } k \neq n$$

$$\int_0^{2\pi} A \sin(kx) * \sin(nx) dx = A\pi \quad \text{si } k = n$$

Ainsi, par exemple, nous aurons les résultats suivants:

$$\int_0^{2\pi} A \sin(2x) * \sin(3x) dx = 0 \quad \text{car } 2 \neq 3$$

$$\int_0^{2\pi} A \sin(3x) * \sin(3x) dx = A\pi \quad \text{puisque } 3 = 3$$

De façon générale, nous pouvons donc écrire que les intégrales du type $\int A \sin(kx) \sin(nx) dx$, intégrées sur une période complète de 2π , seront toujours égales à $A\pi$ pour les cas où $n = k$ et égales à zéro pour tous les autres, c'est-à-dire pour les valeurs de $n \neq k$. Dans le premier cas, nous n'avons plus qu'à diviser le résultat par π pour retrouver la valeur de l'amplitude A ; cela quelle que soit la fréquence de base puisque $A\pi$ est indépendant de n . Enfin, dans les cas où nous multiplions entre-elles deux fonctions sinus et cosinus, le résultat obtenu sera toujours égal à zéro; peu importe les valeurs de n et de k .

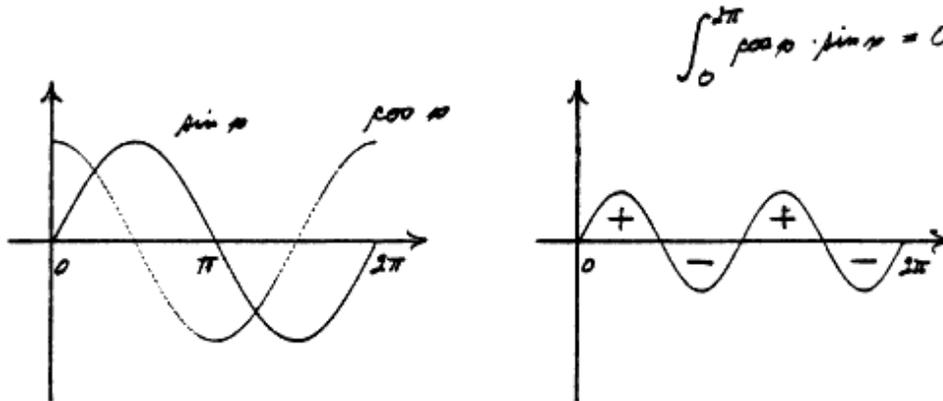


Figure 5.

Nous allons maintenant prendre le cas d'une fonction périodique composée par la sommation de sinus et cosinus de fréquences et d'amplitudes variées:

$$f(x) = A_0 + A_1 \sin(k_1x) + A_2 \sin(k_2x) + \dots + B_1 \cos(k_1x) + B_2 \cos(k_2x) + \dots$$

$$= A_0 + A_1 \sin(x) + A_2 \sin(2x) + \dots + B_1 \cos(x) + B_2 \cos(2x) + \dots$$

Dans sa deuxième formulation, nous couvrons l'ensemble de toutes les fréquences, c'est-à-dire que nous posons que $k_n = 1, 2, 3, \dots$; ce qui ne restreint en rien sa généralité puisque chacun des coefficients A_k et B_k peut être égal à zéro. Appliquons maintenant la deuxième formule de

Fourier, c'est-à-dire que nous allons multiplier cette fonction par $\sin(nx)$ et l'intégrer sur une longueur de 2π :

$$\begin{aligned}
 & \int_0^{2\pi} f(x) \sin(kx) dx \\
 &= \int_0^{2\pi} [A_0 + A_1 \sin(x) + A_2 \sin(2x) + \dots + B_1 \cos(x) + B_2 \cos(2x) + \dots] \sin(kx) dx \\
 &= \int_0^{2\pi} \left[A_0 \sin(kx) + A_1 \sin(x) \sin(kx) + A_2 \sin(2x) \sin(kx) + \dots \right. \\
 &\quad \left. + B_1 \cos(x) \sin(kx) + B_2 \cos(2x) \sin(kx) + \dots \right] dx \\
 &= \int_0^{2\pi} A_0 \sin(kx) dx + \int_0^{2\pi} A_1 \sin(x) \sin(kx) dx + \int_0^{2\pi} A_2 \sin(2x) \sin(kx) dx + \dots \\
 &\quad + \int_0^{2\pi} B_1 \cos(x) \sin(kx) dx + \int_0^{2\pi} B_2 \cos(2x) \sin(kx) dx \\
 &= 0 + 0 + \dots + A_k \pi + \dots + 0 + 0 + \dots
 \end{aligned}$$

car toutes les intégrales de la première partie de l'avant-dernière étape valent zéro si $n \neq k$ tandis que toutes celles de la seconde – là où on multiplie entre-elles des sinus avec des cosinus – valent zéro. Il ne reste plus que la valeur du coefficient A_k multiplié par π . En choisissant les valeurs de k , nous pouvons ainsi calculer un par un les coefficients A_n . De même, en utilisant la troisième équation de Fourier, il est possible de calculer les coefficients B_n , associés aux cosinus, en remplaçant $\sin(kx)$ par $\cos(kx)$ dans le calcul ci-dessus. Quant au coefficient A_0 , qui correspond au déplacement vertical de la fonction, on le retrouve facilement en appliquant la première équation de Fourier, c'est-à-dire en intégrant simplement la fonction $f(x)$ sur une période complète car alors l'intégration de tous les termes sinusoïdaux donne 0 :

$$\begin{aligned}
 & \int_0^{2\pi} f(x) dx \\
 &= \int_0^{2\pi} [A_0 + A_1 \sin(x) + A_2 \sin(2x) + \dots + B_1 \cos(x) + B_2 \cos(2x) + \dots] dx \\
 &= \int_0^{2\pi} A_0 dx + \int_0^{2\pi} A_1 \sin(x) dx + \int_0^{2\pi} A_2 \sin(2x) dx + \dots + \int_0^{2\pi} B_1 \cos(x) dx + \int_0^{2\pi} B_2 \cos(2x) dx \\
 &= \int_0^{2\pi} A_0 dx + 0 + 0 + \dots + 0 + 0 + \dots \\
 &= 2\pi A_0
 \end{aligned}$$

Notons que dans la formulation habituelle des SF, celle qui est fournie au début de ce chapitre, le terme A_0 est remplacé par $a_0/2$; ce qui permet de rendre uniformes les trois équations de Fourier en les divisant toutes par $1/\pi$. Ce changement aura son importance lorsque nous verrons l'intégrale de Fourier, car ces trois intégrales seront alors fusionnées en une seule. Dans les cas où la période est différente de 2π , nous pouvons appliquer les formules équivalentes suivantes:

Période = p:

$$a_0 = \frac{2}{p} \int_0^p f(x) dx$$

$$a_n = \frac{2}{p} \int_0^p f(x) \cos\left(\frac{n2\pi x}{p}\right) dx$$

$$b_n = \frac{2}{p} \int_0^p f(x) \sin\left(\frac{n2\pi x}{p}\right) dx$$

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left[a_n \cos\left(\frac{n2\pi x}{p}\right) + b_n \sin\left(\frac{n2\pi x}{p}\right) \right]$$

Période = 2p:

$$a_0 = \frac{1}{p} \int_{-p}^p f(x) dx$$

$$a_n = \frac{1}{p} \int_{-p}^p f(x) \cos\left(\frac{n\pi x}{p}\right) dx$$

$$b_n = \frac{1}{p} \int_{-p}^p f(x) \sin\left(\frac{n\pi x}{p}\right) dx$$

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left[a_n \cos\left(\frac{n\pi x}{p}\right) + b_n \sin\left(\frac{n\pi x}{p}\right) \right]$$

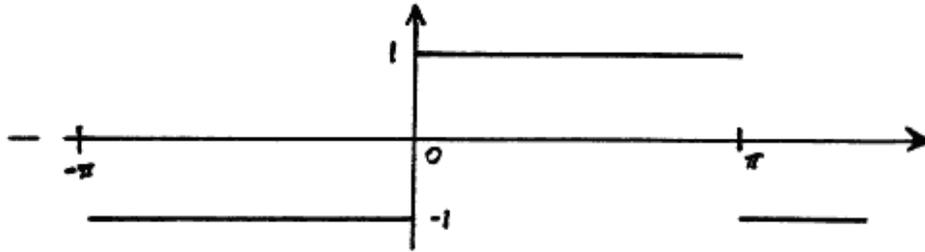
B- Les Séries de Fourier

Alors qu'Euler et Clairaut s'étaient intéressés uniquement aux fonctions dont ils savaient être composées exclusivement de la sommation soit de sinus, soit de cosinus (mais pas un mélange des deux); le baron Joseph Fourier, lui, a voulu savoir ce qu'il advenait des autres types de fonctions périodiques. Au début des années 1800, alors qu'il s'intéressait au problème de la transmission de la chaleur dans les barres - qui était un problème de calcul différentiel et intégral fort d'actualité à l'époque - il s'est demandé s'il était possible d'approximer une fonction périodique quelconque en la décomposant en une somme de plusieurs sinusoides. Il s'est posé cette question car, s'il savait calculer la solution de la transmission de chaleur dans les cas où la variation de la température à l'une des extrémités était soit constante, soit suivait une fonction sinusoidale, il ne le pouvait pas pour les autres types de variation, comme par exemple s'il s'agissait d'une excitation semblable à l'onde carrée de la figure 1b. A juste titre il s'est donc

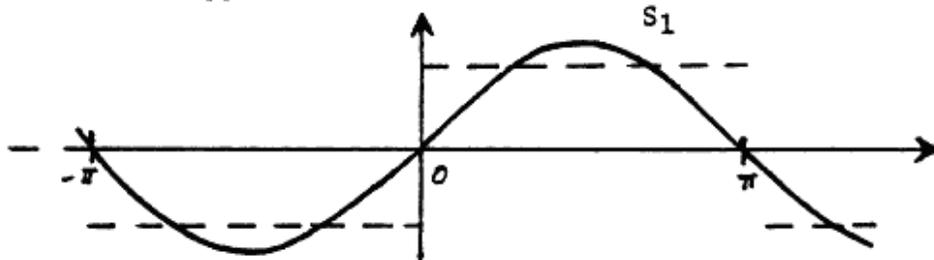
demandé s'il était possible d'approximer l'onde carrée (ou plusieurs autres fonctions périodiques) par une somme de sinus ou de cosinus; lui permettant ainsi de diviser le problème de base (l'excitation en forme d'onde carrée) en plusieurs sous-problèmes connus (chacune des sous-excitations sinusoïdales).

Il a donc cherché à savoir quels types de fonctions périodiques il pouvait ainsi approximer et quel en serait le degré de précision. À son grand étonnement, il s'est aperçu qu'en utilisant simultanément une somme de sinus et de cosinus, il pouvait approximer n'importe quelles fonctions périodiques, avec le degré de précision voulue; cela à condition de respecter certaines conditions peu restrictives, comme par exemple l'absence de point situé à l'infini ou de valeurs indéfinies. La démonstration exacte de ce théorème sort du cadre de cette présentation mais la figure 6 en montre une illustration graphique pour la fonction d'onde carrée. On y voit le fait que la soustraction de la fonction d'onde carrée par une fonction sinus fournit un reste (différence) dont la fréquence est d'ordre supérieure. Il est donc possible d'approximer ce reste par une nouvelle fonction sinus de fréquence plus élevée et ainsi de suite jusqu'à l'infini; avec une approximation toujours croissante.

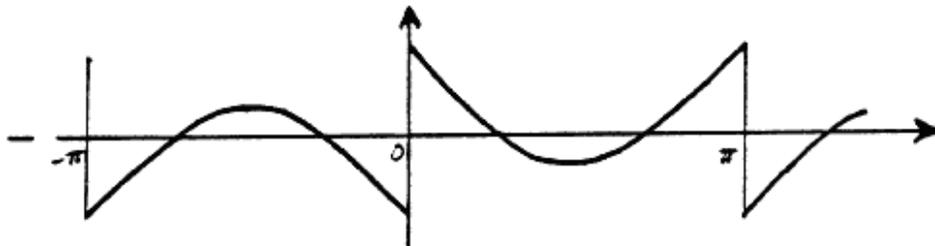
Fonction $Q(x)$ à approximer:



1^{ère} approximation:



Reste de la soustraction $Q(x) - S_1$:



Seconde approximation, pour le reste:

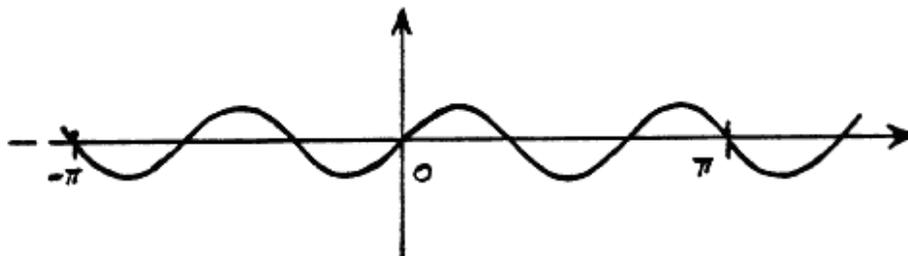


Figure 6

Et ainsi de suite... Pour ceux que cela intéresse, nous allons calculer la série de Fourier pour cette fonction d'onde carrée. On peut la définir entre π et $-\pi$ par les deux équations suivantes: $f(x) = -1$ pour $-\pi < x < 0$ et $f(x) = 1$ pour $0 \leq x < \pi$. Les points de la fonction situés à $-\pi$, 0 et π sont appelés des discontinuités, car la pente est infinie (verticale) à ces endroits. Si nous appliquons

les formules d'Euler-Clairaut (ou de Fourier), nous obtenons:

$$\begin{aligned}a_0 &= \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) dx \\&= \frac{1}{\pi} \left(\int_{-\pi}^0 -1 dx + \int_0^{\pi} 1 dx \right) \\&= \frac{1}{\pi} \left(-x \Big|_{-\pi}^0 + x \Big|_0^{\pi} \right) \\&= \frac{1}{\pi} \left(-[0 - (-\pi)] + (\pi - 0) \right) \\&= \frac{1}{\pi} (-\pi + \pi) \\&= 0\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}a_n &= \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \cos(nx) dx \\&= \frac{1}{\pi} \left(\int_{-\pi}^0 -\cos(nx) dx + \int_0^{\pi} \cos(nx) dx \right) \\&= \frac{1}{\pi} \left(-\frac{\sin(nx)}{n} \Big|_{-\pi}^0 + \frac{\sin(nx)}{n} \Big|_0^{\pi} \right) \\&= \frac{1}{\pi} \left(-[0 - 0] + (0 - 0) \right) \\&= 0\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
b_n &= \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \sin(nx) dx \\
&= \frac{1}{\pi} \left(\int_{-\pi}^0 -\sin(nx) dx + \int_0^{\pi} \sin(nx) dx \right) \\
&= \frac{1}{\pi} \left(\frac{\cos(nx)}{n} \Big|_{-\pi}^0 - \frac{\cos(nx)}{n} \Big|_0^{\pi} \right) \\
&= \frac{1}{n\pi} ([1 - \cos(-n\pi)] - (\cos(n\pi) - 1)) \\
&= \frac{2}{n\pi} (1 - \cos(n\pi)) \quad \text{puisque } \cos(-x) = \cos(x) \\
&= \begin{cases} 0 & \text{pour les valeurs paires de } n \text{ et} \\ \frac{4}{n\pi} & \text{pour les valeurs impaires de } n. \end{cases}
\end{aligned}$$

Sa série de Fourier est donc :

$$f(x) = \frac{4}{\pi} \left(\sin(x) + \frac{\sin(3x)}{3} + \frac{\sin(5x)}{5} + \dots + \frac{\sin(2p+1)}{2p+1} \right)$$

Nous voyons ce résultat à la figure 7. Avec la somme des trois premières ondes nous obtenons déjà une bonne approximation de l'onde carrée. La seule inégalité se situe aux points de discontinuité, où le point calculé par la SF est à mi-chemin entre les deux extrêmes.

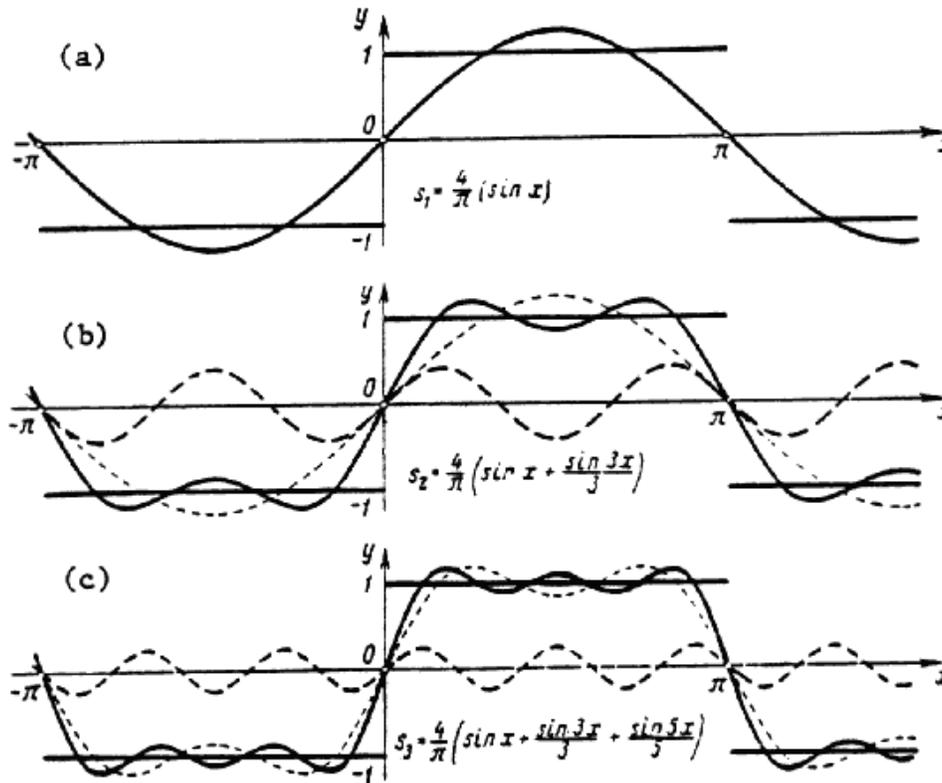


Figure 7

C- Fonctions paires et impaires, notion de phase

La fonction cosinus est appelée fonction paire car elle est symétrique par rapport à l'axe des Y, c'est-à-dire que $\cos(x) = \cos(-x)$. Quant à la fonction sinus, elle est du type impaire car elle subit une inversion de signe autour de l'axe des Y : $\sin(x) = -\sin(-x)$. En fait, lorsque nous transformons une fonction en sa série de Fourier, nous la décomposons en ses périodicités paires et impaires. Prenons par exemple la fonction d'onde carrée de la figure 7a. Celle-ci étant complètement impaire, sa SF ne contient donc que des termes en sinus. Si nous la déplaçons cependant d'un quart de période vers la gauche, elle deviendra paire et sa SF ne sera plus composée que de cosinus. Entre les deux, nous obtiendrons une fonction asymétrique par rapport à l'axe des Y, de sorte que sa SF comprendra des termes des deux types. La notion de phase nous permet de calculer les SF successives d'une fonction lorsque celle-ci se déplace le long de l'axe des X.

Pour commencer, prenons une fonction cosinus et observons ce qui se passe lorsque nous la déplaçons. Les figures 8a et b montrent la relation entre la fonction cosinus et le cercle trigonométrique. La valeur de $\cos(\theta)$ est déterminée, sur le cercle trigonométrique, par la projection du vecteur r sur l'axe des X lorsque celui-ci fait un angle de θ° avec cet axe. Lorsque $\theta = 0^\circ$, le vecteur r est situé sur l'axe des X et la fonction cosinus est à son maximum. Regardons maintenant ce qui se passe si nous décalons cette fonction de φ° vers la droite, pour

obtenir la fonction $f_{(\theta)}$ illustrée sur les figures 8c et d. On voit que le vecteur r' du cercle trigonométrique a subi un recul par rapport à celui du cosinus: son maximum n'est plus associé à 0° , le vecteur r' devant parcourir une rotation supplémentaire de φ° avant d'atteindre ce maximum. Nous pouvons donc écrire que $f_{(\theta)} = \cos(\theta - \varphi)$. Par exemple, dans le cas où $\theta = \varphi^\circ$, nous avons que $f_{(\varphi)} = \cos(\varphi - \varphi) = \cos(0) = 1$, soit bien le maximum permis. Dans le cas de la fonction sinus, figures 8e et f, sa phase est de -90° ; c'est-à-dire que $\sin(\theta) = \cos(\theta - 90^\circ)$. Nous pouvons donc dire que la fonction sinus est en retard de 90° sur la fonction cosinus ou, ce qui revient au même, qu'elle est déplacée de 90° vers la droite par rapport à cette dernière. Si nous la déplaçons vers la gauche, cette fonction sera en avance sur la fonction cosinus et sa phase sera positive. On définit la phase φ d'une fonction sinusoïde comme étant l'écart entre son vecteur r et celui de la fonction cosinus.

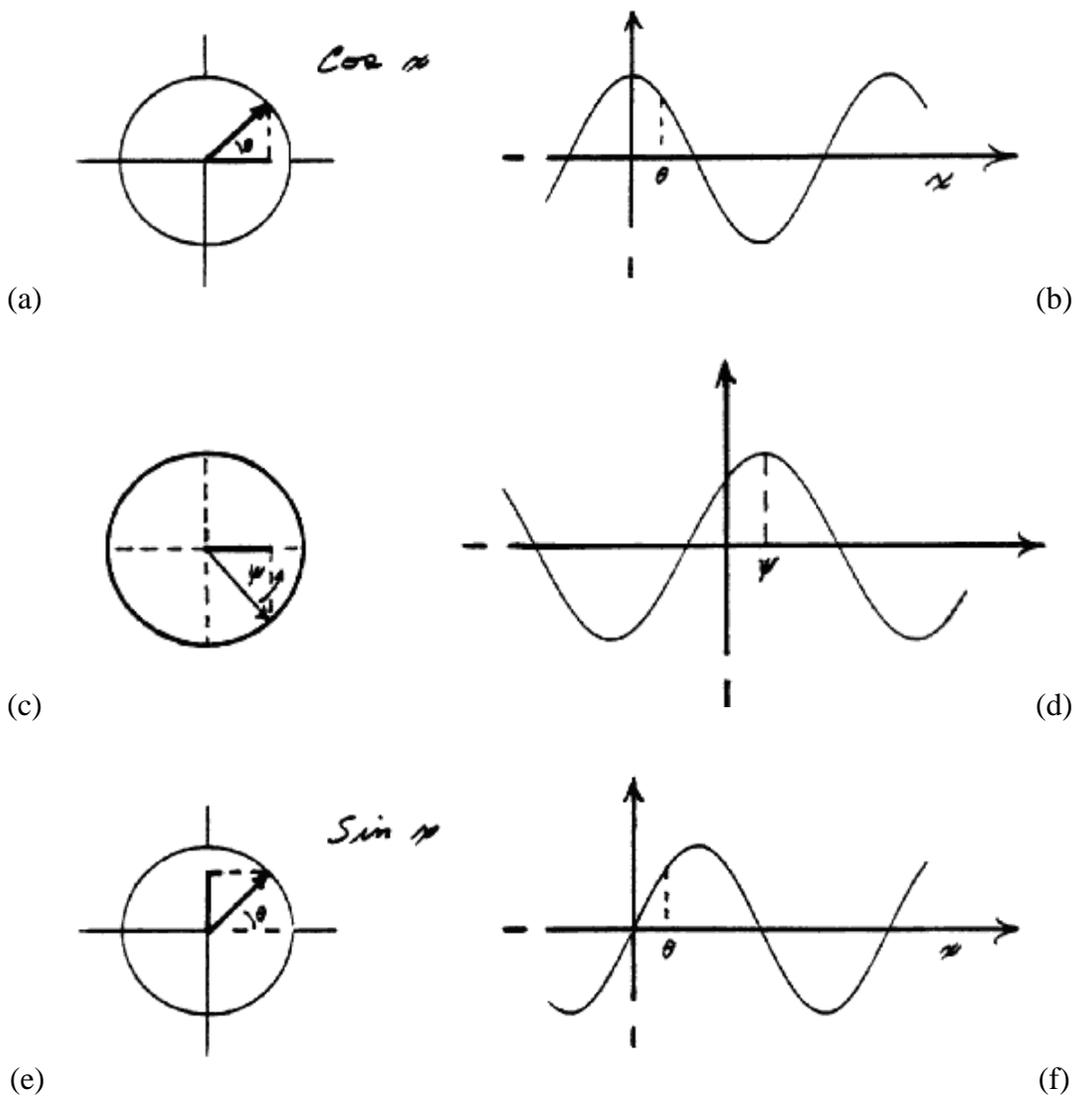


Figure 8

Nous allons maintenant calculer la série de Fourier d'une sinusoïde de fréquence unitaire ($n = 1$), lorsque sa phase n'est pas de 0° , en prenant une équation générale du type $f(\theta) = A_1 \cos(\theta + \varphi)$. Le premier coefficient impair de sa SF nous est donné par la seconde équation de Fourier :

$$\begin{aligned}
 A_{1,\varphi} &= \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} A_1 \cos(\theta + \varphi) \cos(\theta) d\theta \\
 &= \frac{A_1}{\pi} \int_0^{2\pi} [\cos(\theta) \cos \varphi - \sin(\theta) \sin \varphi] \cos(\theta) d\theta \\
 &= \frac{A_1}{\pi} \left[\int_0^{2\pi} \cos^2(\theta) \cos \varphi d\theta - \int_0^{2\pi} \sin(\theta) \sin \varphi \cos(\theta) d\theta \right] \\
 &= \frac{A_1}{\pi} \left[\cos \varphi \int_0^{2\pi} \cos^2(\theta) d\theta - \sin \varphi \int_0^{2\pi} \sin(\theta) \cos(\theta) d\theta \right] \quad \text{car } \varphi \text{ est une constante} \\
 &= \frac{A_1}{\pi} [\pi \cos \varphi - 0] \\
 &= A_1 \cos \varphi
 \end{aligned}$$

φ étant une constante, $\cos(\varphi)$ et $\sin(\varphi)$ le sont aussi, ce qui nous permet de les sortir des deux intégrales à la quatrième étape. Nous avons donc que $A_{1,\varphi} = A_1 \cos(\varphi)$; c'est-à-dire que le premier coefficient impair de la SF d'une fonction déphasée de φ° est égal au premier coefficient de la fonction originale multiplié par $\cos(\varphi)$. Il est tout aussi facile de vérifier que $B_{1,\varphi} = B_1 \sin(\varphi)$ et que les coefficients d'ordre supérieur sont fournis par les équations sont $A_{n,\varphi} = A_n \cos(n\varphi)$ et $B_{n,\varphi} = B_n \sin(n\varphi)$. Ainsi, pour la deuxième fréquence, le déphasage varie deux fois plus vite pour un même déplacement que celui de la première fréquence car la longueur d'onde de la sinusoïde correspondante est deux fois plus courte.

Revenons maintenant à la fréquence de base. Comme ses deux coefficients varient en fonction de $\cos(\varphi)$ et de $\sin(\varphi)$, une façon convenable de se les représenter est d'utiliser un vecteur semblable au vecteur du cercle trigonométrique, mais dont la longueur sera égale à A plutôt que d'être unitaire. On l'appelle le diagramme d'Arcand. Ce dernier est très utile lorsque l'on veut comprendre l'addition de plusieurs ondes; comme on le voit à la figure 9.

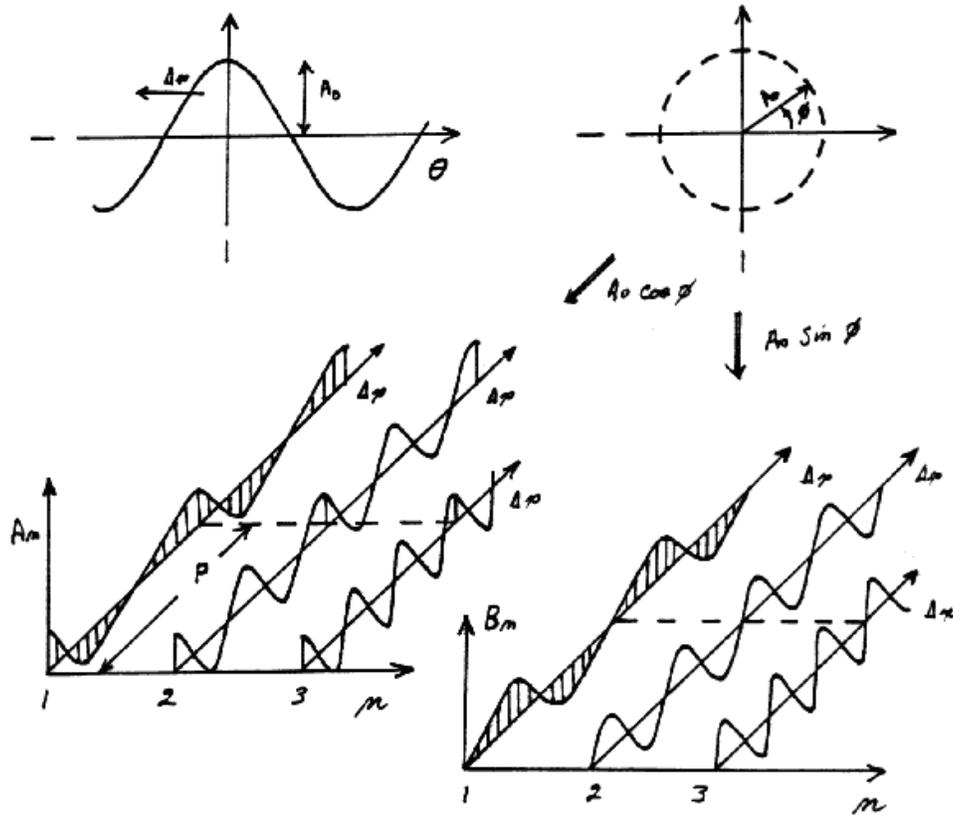


Figure 9: déphasage et diagramme d'Arcand.

Connaissant les coefficients A_1 et B_1 d'une onde, il est facile de voir que son amplitude et sa phase sont donnés par les formules suivantes:

$$A_{\psi} = \sqrt{A_1^2 + B_1^2} \quad \varphi_{\psi} = \tan^{-1} \frac{B_1}{A_1}$$

L'intérêt du diagramme d'Arcand de la figure 9 est très général. Nous pouvons décomposer un vecteur en la somme de deux vecteurs parallèles aux axes, que nous appelons ses composantes. Comme l'addition des vecteurs est associative, ce diagramme permet d'additionner deux ou plusieurs ondes de phases et d'amplitudes variées, à la seule condition qu'elles soient de la même fréquence. La figure 10 en illustre quelques exemples.

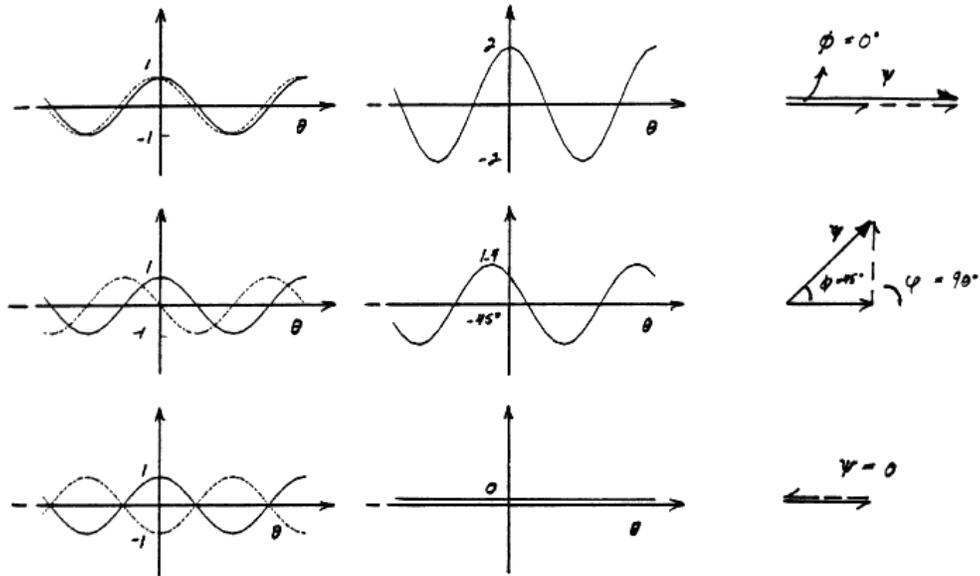


Figure 10: Addition d'ondes et diagramme d'Arcand.

Regardons maintenant le cas du déplacement d'une fonction dont la période est différente de 2π . Soit P cette période et Δx le déplacement effectué, le rapport $\Delta x/P$ représente le déplacement exprimé en pourcentage d'une période complète, de sorte que le déphasage pour la première fréquence sera de $\varphi_1 = 2\pi (\Delta x/P)$. Pour les ondes de fréquences plus élevées, ce même déplacement correspond à un déphasage de plus en grand; puisque les périodes P_n sont alors de plus en plus courtes. Comme une onde de fréquence n accomplit n rotations complète durant la période P , nous trouvons que:

$$\varphi_n = n \frac{2\pi}{P} \Delta x$$

Dans les diagrammes d'Arcand, l'origine du second vecteur est toujours à l'extrémité du premier; un déphasage de plus en plus grand définit ainsi un cercle centré sur l'extrémité du premier vecteur. Le graphique de l'amplitude en fonction du déphasage nous donnera donc une nouvelle fonction périodique. Si A et B représentent la grandeur du premier et du second vecteur, on peut trouver par un calcul assez simple que $|\psi| = (A^2 + B^2 + 2AB\cos\varphi)^{1/2}$, que l'on peut voir à la figure 11. Si A et B sont à angle droit, alors $\varphi = 90^\circ$ et $\psi^2 = A^2 + B^2$, ce qui est la relation du triangle de Pythagore bien connu.

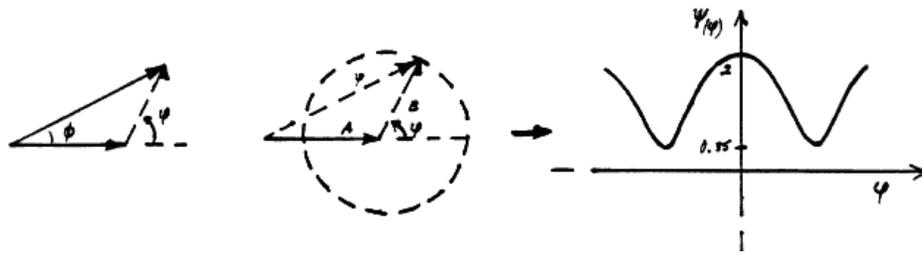


Figure 11

Bibliographie suggérée :

Waser J. : **A pictorial representation of the Fourier method of X-Ray Crystallography;**
 J. Chem. Educ. 45 (7), 446-451, July 1968.

Piskounov N. : **Calcul Différentiel et Intégral**, Tome 2, chapitre 17; Editions MIR, Moscou.

[Copyright \(c\) Sylvain Lafontaine, 1983 - 2000; sylvain@aei.ca](mailto:sylvain@aei.ca)

Note d'introduction

Document sur **La Transformée de Fourier et ses applications en chimie-biologie**,
par Sylvain Lafontaine, ing.

Ce document a été réalisé durant l'été de 1983, alors que j'étais étudiant à l'Université du Québec à Trois-Rivières et a été dactylographié à la main. La version PDF que vous avez actuellement a été réalisée en digitalisant (« scannant ») le document original; c'est pourquoi sa présentation est relativement grossière. À cause des nombreuses formules, je n'ai pas pu utiliser les fonctions d'OCR (« Optical Characters Recognition ») pour en réduire la taille car cela introduisait beaucoup trop d'erreurs. J'ai cependant de le faire dès que j'en aurais le temps; ce qui va améliorer autant sa présentation et son impression que sa taille.

La version actuelle (septembre 2000) est constitué de huit chapitres. Ils sont présentement disponibles pour téléchargement sur mon site internet à www.aei.ca/~sylvain .

Quoique qu'il soit copyrighté, ce document est gratuit et vous pouvez le redistribuer à votre guise en autant que les mentions de copyright ou de citation soit maintenues; à l'exception des portions de texte et des images copyrightées par d'autres, bien entendu. Les cartes postales et les dons en argent sont cependant les bienvenus.

Il me fera plaisir de recevoir vos commentaires et suggestions. Cependant, comme cela fait près de 20 ans que je n'ai plus travaillé activement là-dessus; vous comprendrez que je ne suis pas en mesure de vous aider si vous avez des questions ou encore de remodifier substantiellement ce document.

Vous pouvez communiquer avec moi par internet à sylvain@aei.ca, sur mon site web à www.aei.ca/~sylvain, par [ICQ](https://www.icq.com/) à 10357666, par MSN à sylvain_lafontaine@hotmail.com ou par courrier à l'adresse ci-dessous.

Au plaisir,
Sylvain Lafontaine, ing.

9735 St-Hubert, #5
Montréal (QC)
H2C 2H2
Canada

Chapitre II

La Diffraction aux rayons-X

A- La loi de Laue

B- Les réseaux cristallins

C- La Série de Fourier d'une cellule unitaire

D- Diffraction dans un plan, la loi de Bragg et la troisième dimension

E - Notation usuelle en cristallographie

F- Détermination de la phase, fonction de Patterson et affinement

G- La résolution

Bibliographie suggérée

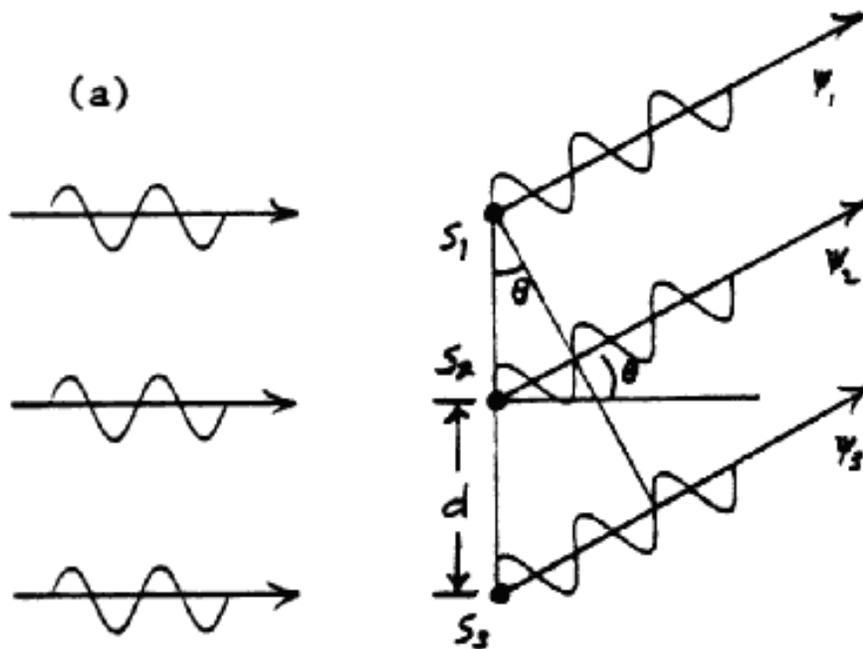
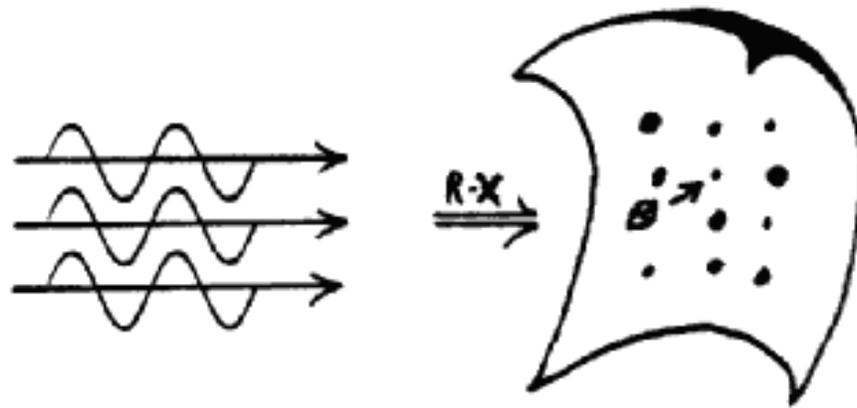
Copyright (c) Sylvain Lafontaine, 1983 - 2000.

A- La loi de Laue

Les ondes lumineuses ont les mêmes propriétés d'addition que les fonctions sinusoïdales lorsqu'elles sont proches les des autres. Lorsque la différence de phase est nulle, $\varphi = 0^\circ$, elles s'additionnent pour former une onde d'intensité double: c'est l'interférence constructive; tandis que pour une différence maximale de 180° , nous aurons une interférence destructive complète et l'intensité observée sera nulle. Lorsque son énergie ne correspond pas à un des niveaux d'excitation d'un atome, le photon ne peut être absorbé par ce dernier. Mais l'atome pourra le dévier de sa trajectoire dans une direction quelconque. C'est le phénomène de diffusion. Historiquement, dans le cas des rayons-X, nous appelons ce phénomène la diffraction aux rayons-X.

Si nous plaçons une plaque photographique loin d'un cristal, les rayons-X diffractés par deux atomes du cristal seront parallèles au niveau de la plaque (figure 1). Si la direction est θ , les rayons diffractés par deux atomes voisins devront parcourir une différence de trajectoire égale à $d\sin(\theta)$. Lorsque cette différence sera un multiple 'n' de la longueur d'onde, les rayons diffractés seront en phase et nous verrons une tache sur la plaque. 'n' est appelé l'ordre de réflexion. Mais si cette différence n'est pas un multiple entier de λ , nous aurons une interférence destructive complète pour l'ensemble du cristal, même si l'interférence entre deux atomes voisins n'est que partielle (figure 1c). La différence de phase entre les atomes S_1 et S_3 est toujours le double de celle entre S_1 et S_2 . Si S_1 et S_2 ne sont pas en phase d'exactly 360° , il y aura donc toujours un atome du réseau pour avoir une interférence destructive complète avec S_1 ou S_2 (multiple de 180°). Pour avoir une tache de diffraction suivant la direction θ , il faut par conséquent que $n\lambda =$

$d\sin(\theta)$. C'est la loi de Laue. Cette équation est facilement généralisable à trois dimensions (voir le livre de Van Holde, ou Buerger: Contemporary Crystallography, chapitre 3. Noter que l'angle μ utilisé par Buerger dans son livre est le complément de l'angle θ utilisé ici). Cependant dans cet exposé nous ne l'utiliserons que pour une dimension. Pour généraliser à trois dimensions, nous allons remplacer plus loin celle loi par celle de Bragg.



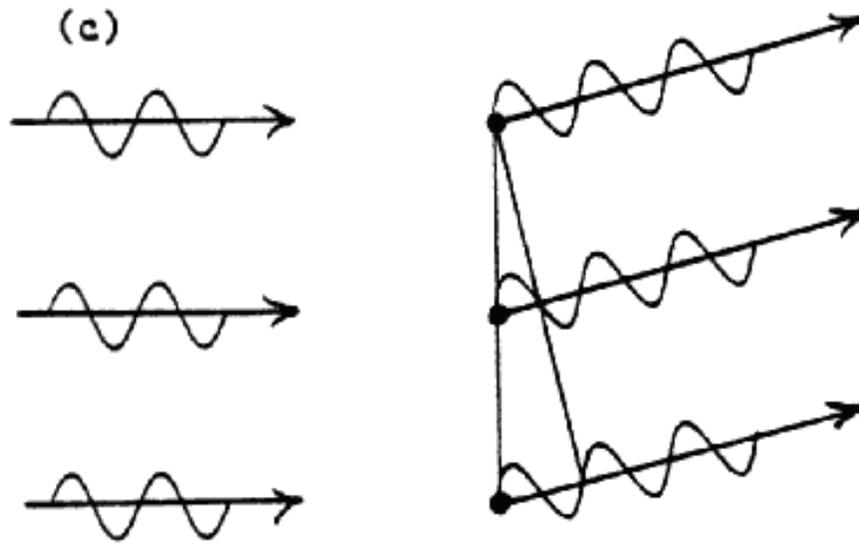


Figure 1

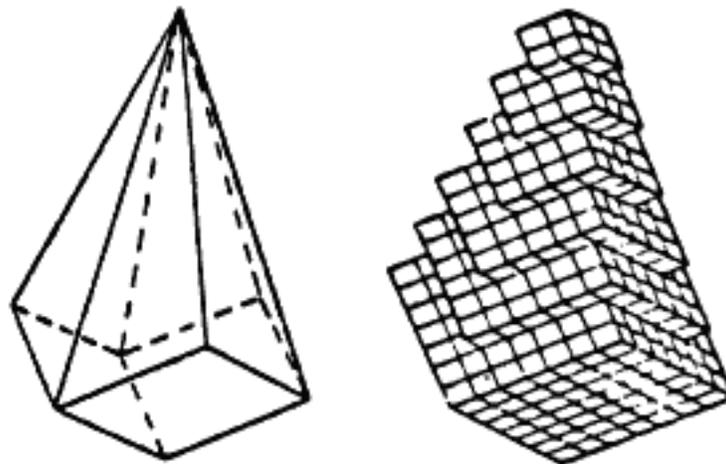


Figure 2: cristal de carbonate de calcium "dent de chien".

B- Les réseaux cristallins

Les cristaux sont des assemblages réguliers d'une même molécule. En marquant les frontières de la plus petite unité de répétition, ces cristaux peuvent être regardés comme étant l'empilement de petites boîtes identiques contenant chacune une ou plusieurs molécules. D'un cristal à l'autre la forme et la grandeur de ces boîtes varient, mais nous pouvons décrire ces deux quantités par la notion de maille élémentaire (synonyme: cellule unitaire). La détermination de la structure d'un cristal se résume à ces deux problèmes:

1. trouver les dimensions de la maille élémentaire.

2. trouver la structure de la molécule à l'intérieur de cette maille élémentaire.

Trouver les dimensions de la maille est facile: la forme générale du cristal complet est généralement identique à celle de sa maille, par exemple les cristaux carrés du sel de table. Le cristal de carbonate de calcium est une variante de la forme carré, comme on le voit à la figure 2. Une fois la forme du cristal connue, on détermine ses dimensions à l'aide de son patron de diffraction. L'espacement des points de diffraction est inversement proportionnelle aux dimensions de la maille. L'examen de la figure 1 illustre assez bien cette propriété dans le cas d'une dimension: si nous rapprochons les atomes, la direction θ doit augmenter afin de respecter la loi de Laue. Nous verrons au chapitre 7 que la description générale d'un patron de diffraction à deux dimensions correspond à celle de la maille élémentaire tournée de 90° . Par exemple, l'inverse d'un rectangle en hauteur sera un rectangle en largeur.

En raison de l'inversion des dimensions, la diffraction d'un cristal est appelée espace réciproque et on l'indique par un astérisque '*'. Les patrons de diffraction, qui sont des photos, ne montrent que deux dimensions à la fois de cet espace réciproque. Nous devons donc prendre plusieurs photographies selon plusieurs directions. Pour l'instant nous n'irons pas plus loin dans la description de l'espace réciproque. Ce qu'il faut comprendre ici, c'est que la distinction entre deux molécules différentes n'est pas dans la disposition des taches de diffraction, qui est déterminée par la maille élémentaire, mais bien plutôt dans l'intensité de ces taches. Ces intensités sont en relation avec la structure de la molécule et peuvent être calculées par les séries de Fourier; ce que nous verrons en détail dans les sections suivantes.

C- La Série de Fourier d'une cellule unitaire

Les rayons-X ne sont pas diffractés par le noyau de l'atome mais par ses électrons. L'intensité diffractée par un atome est proportionnelle à son nombre d'électrons. Comme les électrons n'ont pas de position définie, nous parlons de densité électronique. Afin de comprendre ce qui se passe lorsqu'une molécule réelle, partie d'une maille unitaire, réalise un patron de diffraction, nous allons prendre comme exemple une molécule théorique bien spéciale, dont la forme est identique à une fonction sinus. Cette molécule est illustrée au milieu de la figure 3 par des atomes de grosseurs différentes. Calculons l'intensité globale F_n pour le premier ordre de réflexion ($n = 1$). Première observation, il n'y a pas de masse négative. Cela se reflète sur la valeur de la constante a_0 , soit l'intensité moyenne de diffraction, fonction de la masse de la molécule. Rappelons que le reste des termes de la série ne décrivent que les variations de la fonction autour de sa moyenne.

Définissons l'amplitude maximum de notre molécule 'sinus' par B_1 et sa période par a . L'intensité diffusée par l'atome à la position X sera égale à

$$B_1 \sin\left(\frac{2\pi}{a} X\right) + 1$$

puisque la position de l'atome définit sa grosseur; selon notre définition de cette molécule hypothétique. D'un atome à l'autre il y a un déphasage entre chaque onde et qui vaut:

$$\frac{2\pi}{a} X_j$$

L'indice j désigne l'atome j . Pour additionner l'ensemble de ces ondes, il faut utiliser le diagramme d'Arcand. Divisons chacun de ces vecteurs dans leurs composantes x et y , que nous additionnons séparément. Les termes en Y sont obtenus en multipliant par le sinus de l'angle, soit:

$$\sin\left(\frac{2\pi}{a} X_j\right)$$

La distribution électronique étant continue, la distance entre chaque point de diffusion tend vers zéro, $\Delta x \rightarrow dx$, et la sommation devient une intégrale:

$$\begin{aligned} F_{y,n=1} &= \sum_{j=1}^{\infty} A_j \sin\left(\frac{2\pi}{a} X_j\right) \\ &= \sum_{j=1}^{\infty} B_{n=1} \left(\sin\left(\frac{2\pi}{a} X_j\right) + 1 \right) \sin\left(\frac{2\pi}{a} X_j\right) \\ &= B_{n=1} \int_0^a \left(\sin^2\left(\frac{2\pi}{a} x\right) + \sin\left(\frac{2\pi}{a} x\right) \right) dx \\ &= B_{n=1} \int_0^a \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos\left(\frac{4\pi}{a} x\right) + \sin\left(\frac{2\pi}{a} x\right) \right) dx \\ &= B_{n=1} \left[\frac{x}{2} - \frac{a}{8\pi} \sin\left(\frac{4\pi}{a} x\right) + \frac{a}{2\pi} \cos\left(\frac{2\pi}{a} x\right) \right]_0^a \\ &= \frac{a}{2} B_{n=1} \end{aligned}$$

Si nous répétons ce calcul pour les termes en X (équivalent à $A_j \cos(2\pi X_j/a)$) ou pour ceux dont l'ordre de réflexion est supérieur à 1 ($n > 1$, en n'oubliant pas que la phase égale $n(2\pi X_j/a)$), le résultat obtenu sera égal à zéro. L'intensité du premier ordre de réflexion égale donc la valeur du premier coefficient de la série de Fourier, multiplié par un terme constant $a/2$. Pour notre molécule en forme de 'sinus', toutes les autres intensités de réflexion égalant zéro, son patron de diffraction n'aurait que deux taches. Par contre si notre molécule de départ avait eu une fréquence de 2, on pourrait vérifier que c'est le deuxième ordre de réflexion qui serait différent de zéro, égalant $aB_2/2$.

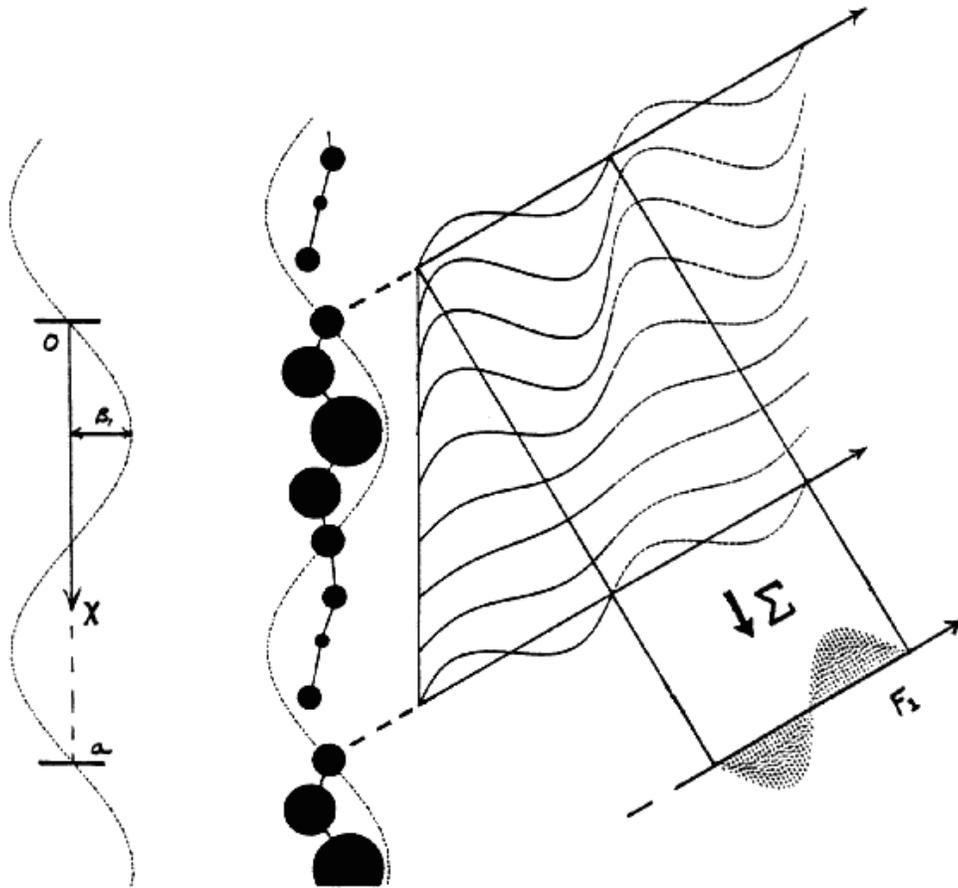


Figure 3

Bien entendu les vraies molécules ne sont pas ainsi, mais nous savons que la distribution électronique d'une molécule est continue. Nous ne parlons pas d'électrons bien précis mais de densité électronique, et le cristal est une fonction périodique de cette distribution. Son patron de diffraction est une photographie "in life" de la série de Fourier de cette distribution. Pour connaître la structure de la molécule il suffit d'additionner les termes de cette série. Bien que peu compliqué, il s'agit d'un calcul très long. Par exemple pour connaître la structure tri-dimensionnelle d'un enzyme possédant 10 000 atomes et plus, il faut utiliser plusieurs dizaines de milliers de termes. On comprend ici le rôle que vient jouer l'ordinateur. Pour résoudre cette structure il reste cependant un problème: celui de la phase ϕ . En effet, sur les

patrons de diffraction, les résultats pour les sinus et les cosinus sont superposés, sans que nous en connaissions les pourcentages respectifs. Le travail du cristallographe revient donc essentiellement à résoudre ce problème de la phase inconnue. Nous verrons comment après avoir vu ce qui se passe à deux et à trois dimensions.

D- Diffraction dans un plan, la loi de Bragg et la troisième dimension

Les années 1910, où l'on découvrait la diffraction aux rayons-X, étaient une époque où l'on s'interrogeait encore sur la nature des atomes. Au début, on croyait que les cristaux étaient des structures homogènes parsemées de canaux. À l'intérieur de ces canaux circulaient les rayons-X, qui ensuite diffractaient à la sortie des ouvertures, d'où le nom de diffraction. (Voir le principe de Huygens, chapitre 5). Ce n'est que plus tard que l'on découvrit la vraie nature des atomes et que l'on comprit que les rayons-X étaient diffusés par les électrons. Lorsqu'il présenta les premières photographies de diffraction d'un cristal de sulfate de cuivre, à l'Académie Bavaroise des Sciences en 1912, Laue avait établi les relations suivantes pour un réseau tridimensionnel:

$$\begin{aligned} \cos \bar{\mu}_x + \cos \bar{\nu}_x &= m \frac{\lambda}{a} ; \quad m, n, p = 0, 1, 2, \dots \\ \cos \bar{\mu}_y + \cos \bar{\nu}_y &= n \frac{\lambda}{b} \\ \cos \bar{\mu}_z + \cos \bar{\nu}_z &= p \frac{\lambda}{c} \end{aligned}$$

Ce faisant, il donnait du crédit à deux opinions. La première était la nature ondulatoire des rayons-X, découverts en 1896 par Roentgen. La seconde était que les atomes pouvaient être considérés comme de petites particules bien précises. La première des relations ci-dessus est montrée à la figure 4 avec la définition des angles μ et ν (pour une description plus complète des équations de Laue, on peut consulter le livre de Buerger, **Contemporary Crystallography**, au chapitre 3). Mais ce système, bien qu'exact, était difficile d'application et ne donnait que peu de résultats. Le pas suivant fut franchi par Sir Lawrence Bragg, fils, qui fut le premier à trouver la structure d'un cristal, celui du NaCl, à partir de son patron de diffraction. Contrairement à Laue avant lui, ce dernier ne considéra pas la position des atomes eux-mêmes mais les plans dans lesquels ils se trouvaient, comme on peut le voir à la figure 5.

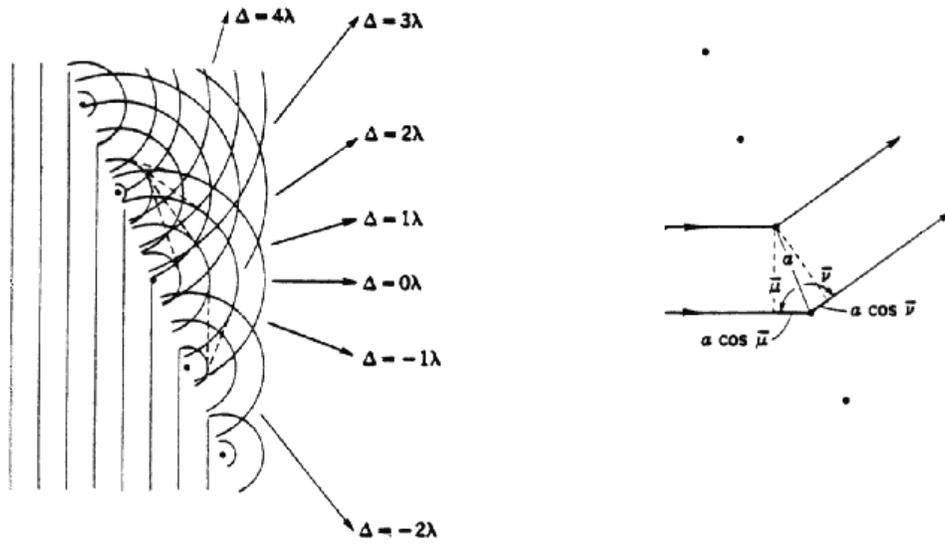


Figure 4

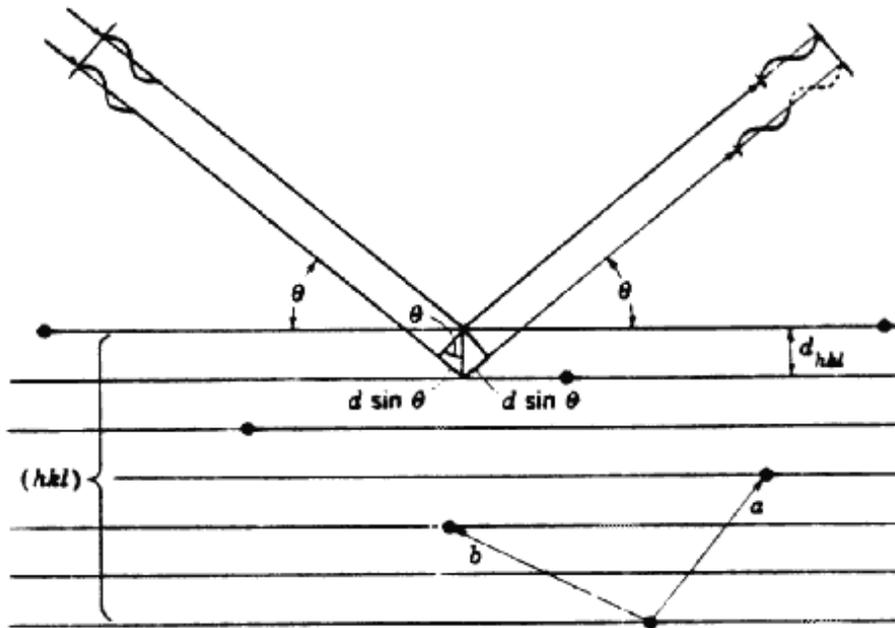


Figure 5

Pour avoir une interférence constructive, il faut que la différence de trajet soit un multiple de la longueur d'onde λ . Pour ce faire, la construction de la figure 5 montre que la distance d entre les plans doit être de : $n\lambda = 2d\sin(\theta)$. C'est la loi de Bragg.

Bien sûr, sur cette figure les deux rayons ne sont pas diffusés directement par des atomes. Mais en traçant d'autres rayons parallèles vous pouvez vérifier que deux atomes situés sur ces plans

vont toujours diffuser en phase, cela quel que soit leurs positions. Toujours d'après cette figure, vous pouvez remarquer que l'angle d'incidence θ est égal à l'angle que fait le faisceau diffracté avec les plans atomiques; ce qui rappelle la loi de la réflexion: angle d'incidence = angle de réflexion. C'est pourquoi on dit quelquefois que les rayons-X sont réfléchis par les plans 'd'. Chaque fois que l'on a trois atomes dans un cristal, on définit un plan. Il s'ensuit que l'on aura une grande quantité de réflexions possibles, comme le montre la figure 6. Lorsqu'il introduisit son équation en 1913, Sir Lawrence y voyait un moyen commode de remplacer le système d'équations de Laue. Avec son système, il lui était beaucoup plus facile de déterminer la position des atomes en jouant avec l'intersection des plans dont les distances de séparation 'd' étaient immédiatement connues du patron de diffraction. Il a ainsi trouvé la structure de plusieurs sels: NaCl, KCl, KBr, KI; celle du diamant, etc.

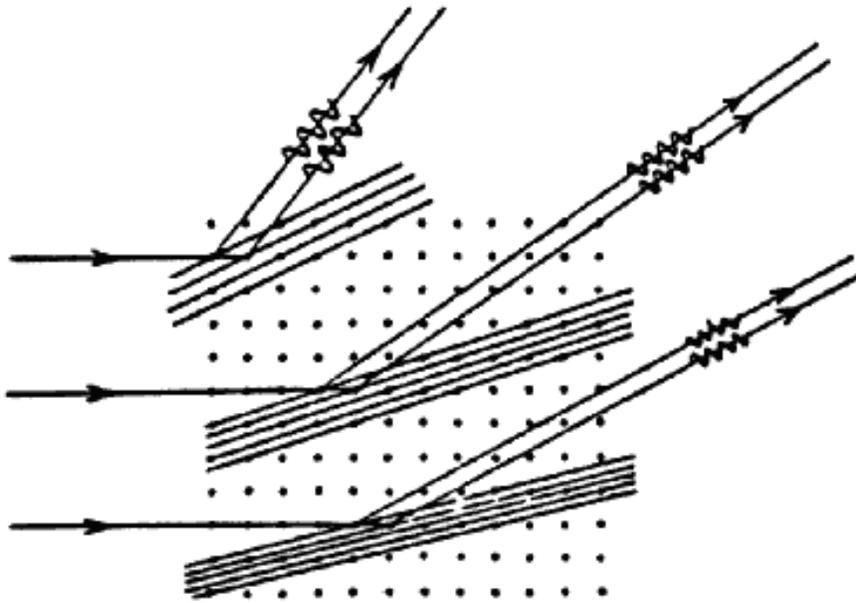


Figure 6

Cependant, ces cristaux dont les structures ont été résolues par Sir Lawrence étaient des cas simples: la position des atomes correspond en effet aux limites de la cellule unitaire. Avec des cristaux plus complexes, ayant de nombreux atomes dans la cellule unitaire, il faut recourir à une méthode plus efficace pour en déterminer les positions. Il revient au père, Sir William Henry Bragg, d'avoir suggéré en 1915 la relation entre la diffraction d'un cristal et sa série de Fourier. Regardons de nouveau la figure 5. Pour être en phase avec l'ensemble du réseau, la position horizontale d'un atome sur son plan ne compte pas. Le faisceau diffracté que l'on mesure se comporte donc comme si tous les atomes se situaient sur une même ligne verticale. Dans le cas d'un cristal à trois dimensions, cette ligne verticale est remplacée par un plan perpendiculaire à la figure, chaque ligne horizontale désignant un des plans de diffraction.

Dans les cas où ces plans ne délimitent pas la position d'un atome mais la frontière d'une molécule (ou plutôt celle de sa cellule unitaire), la figure 7 montre que nous nous retrouvons dans une situation presque identique à celle de la figure 3. La différence est qu'au lieu d'avoir une onde uni-dimensionnelle, celle-ci est à trois dimensions: une « vague » d'intégration, dont la

direction est perpendiculaire aux plans de diffraction. Les figures 9a et b illustrent des représentations bi-dimensionnelles de ces vagues, mais la représentation en "mille-feuille sinusoïdal" des figures 8a et b en est une plus juste description à trois dimensions.

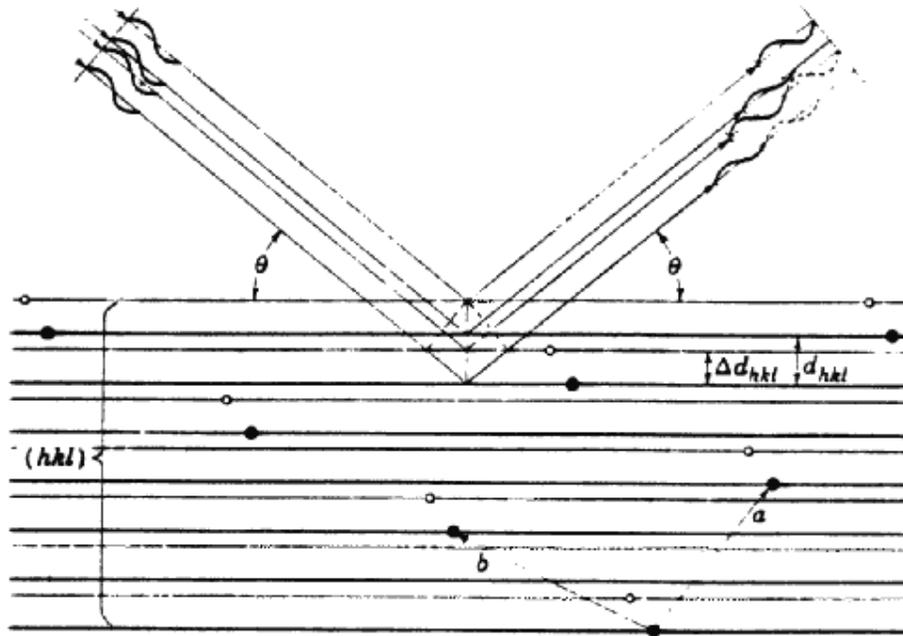
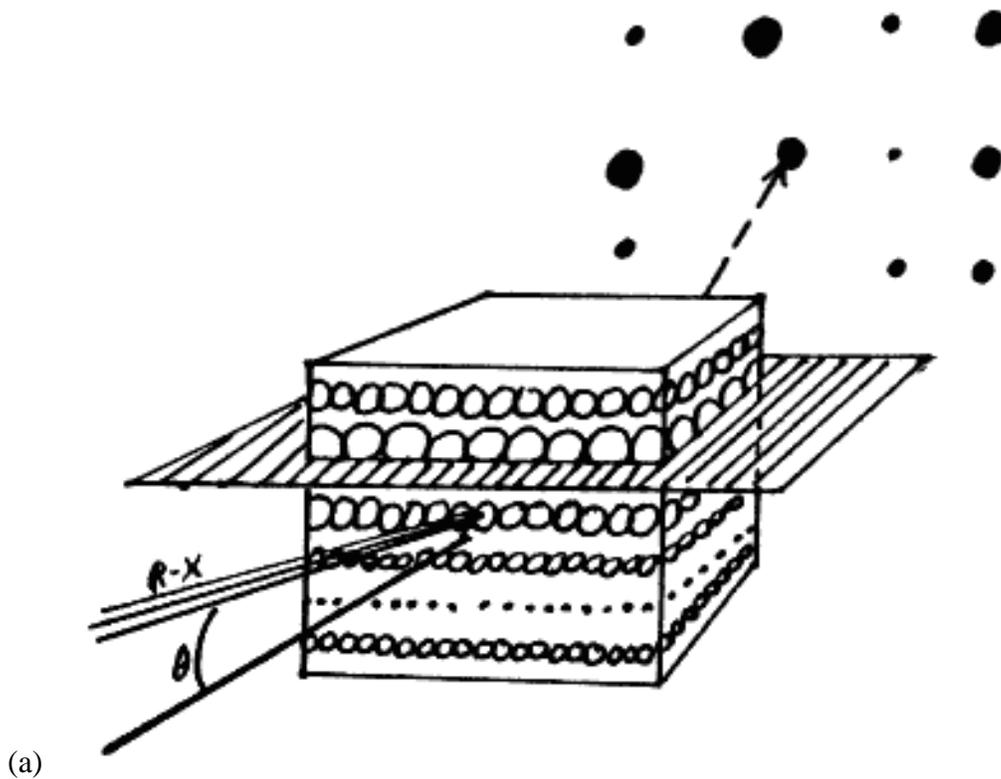
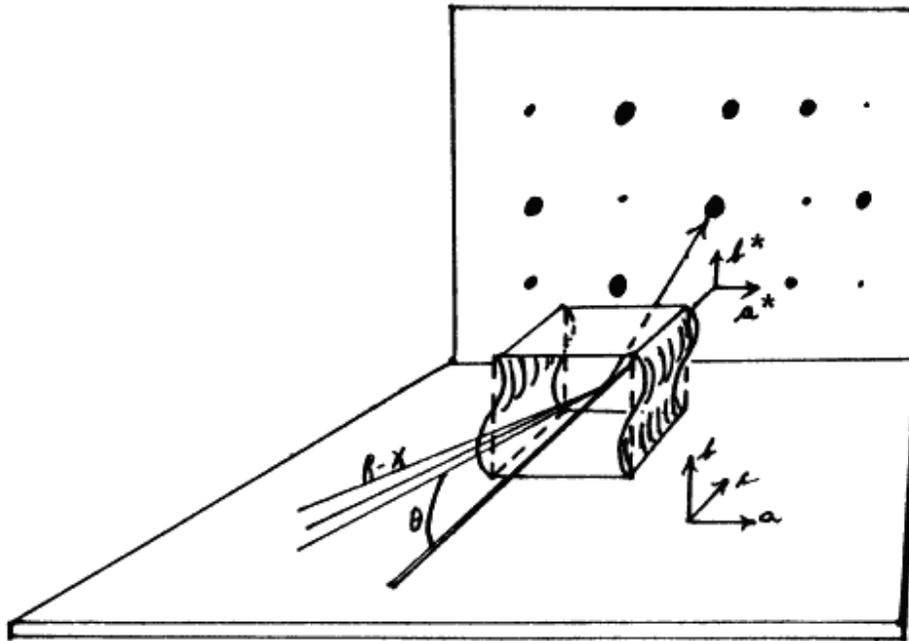


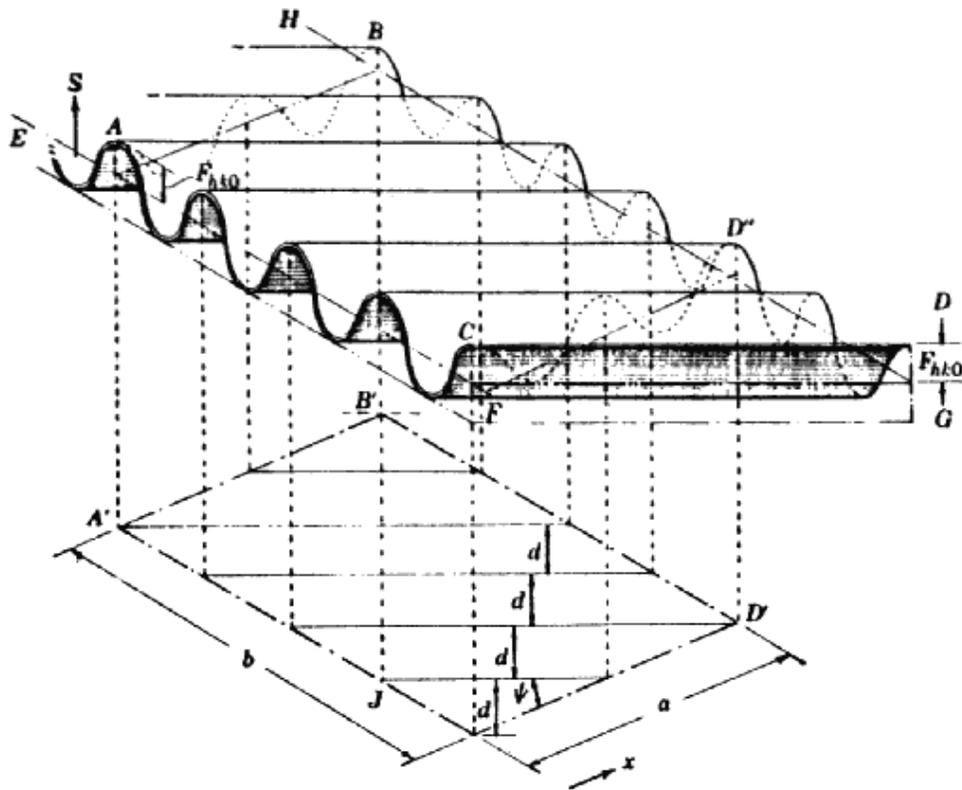
Figure 7





(b)

Figure 8



(a)

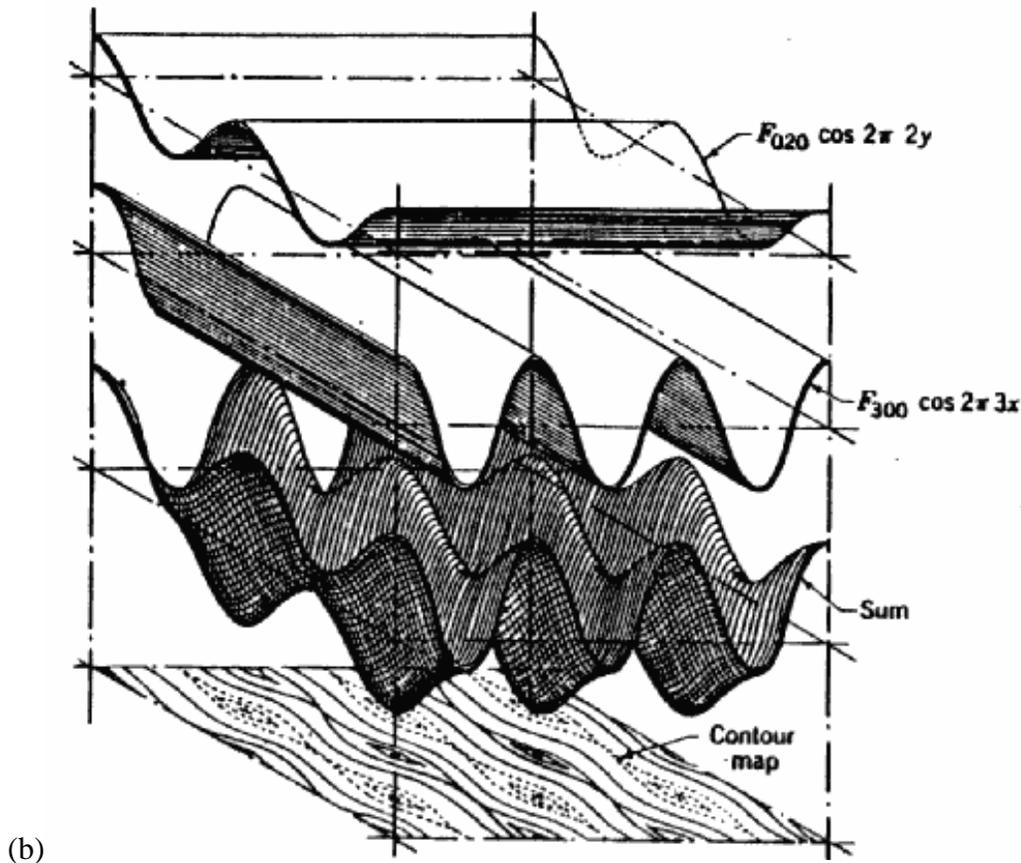


Figure 9

Sur les patrons de diffraction, il est coutumier d'indiquer les directions de références avec un astérique '*' puisqu'il s'agit d'un domaine inverse. Nous pouvons définir une vague en indiquant sa 'fréquence' le long de chaque axe, ce que l'on appelle son indice de réflexion. On peut vérifier sur le schéma de la figure 9a que l'indice de réflexion de la vague représentée est 2 - 4 - 0. Rappelons que ces vagues possèdent également des phases, qui pour l'instant nous sont inconnues. Il a fallu attendre en 1929, avec les travaux de Duane, Havighurst et puis de Zachariasen, pour avoir la première détermination d'un cristal par cette méthode: celui du KClO_3 .

E - Notation usuelle en cristallographie

Nous verrons au chapitre 3, sur la Transformée de Fourier, que l'on peut représenter les sinus et les cosinus par un exposant imaginaire (ou nombre complexe) selon la formule: $Ae^{i\varphi} = A(\cos\varphi + i \sin\varphi)$, φ et A représentant la phase et l'amplitude totale. Dans le cas de n atomes nous pouvons donc écrire l'expression #1 suivante; que l'on remplace ensuite par l'expression #2 puisque les atomes ne sont pas ponctuels mais 'étalés', à cause de leur nature de nuage électronique distribué. $\rho(x)$ représente la densité électronique et h la fréquence:

$$F_h = \sum_{j=1}^n f_j e^{\left(\frac{i2\pi h}{a} X_j\right)}$$

$$F_h = \int_0^a \rho(x) e^{\left(\frac{i2\pi h}{a} x\right)} dx$$

Dans la première expression, f_j désigne l'intensité diffusée par l'atome j ; tandis que dans la deuxième, cette désignation ponctuelle est remplacée par la distribution continue $\rho(x)$. Pour un cristal à deux ou à trois dimensions, l'angle θ d'un point précis d'une des vagues correspond à la somme des angles obtenus par ses coordonnées cartésiennes. Graphiquement:

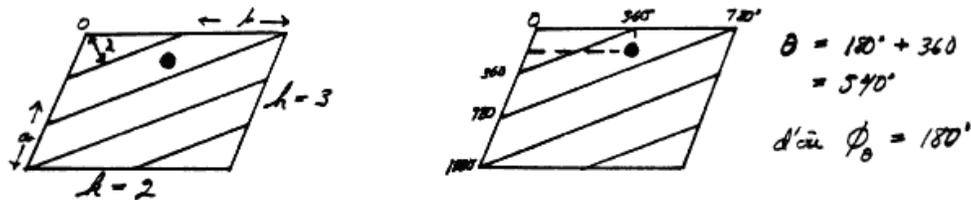


Figure 10

D'où :

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{\infty} f_j e^{i2\pi \left(\frac{hX_j}{a} + \frac{kY_j}{b} + \frac{lZ_j}{c} \right)}$$

$$= \int_0^V \rho(X,Y,Z) e^{i2\pi \left(\frac{hX}{a} + \frac{kY}{b} + \frac{lZ}{c} \right)} dV$$

$$= \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(x,y,z) e^{12\pi(hx+ky+lz)} V dx dy dz$$

où h, k et l sont les fréquences suivant les trois axes. Pour la dernière équation, nous avons fait le changement de variable $dV = (V/abc) dX dY dZ$, puis simplifié cette expression en remplaçant $X/a, Y/b$ et Z/c par les coordonnées fractionnaires x, y et z allant de 0 à 1, avec $dX = a dx, \dots$

Ces valeurs de \mathbf{F}_{hkl} égalent les coefficients de la série de Fourier du cristal, multipliés par V . Nous avons donc que $\mathbf{K}_{hkl} = V \mathbf{F}_{hkl}$ et la structure du cristal peut donc s'obtenir en opérant la

transformation inverse:

$$\rho_{(x,y,z)} = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-i2\pi(hx+ky+lz)}$$

Pour un détail mathématique complet, vous pouvez consulter la référence de Buerger, **Cristal-Structure Analysis**, pages 370-375; ainsi que le chapitre 3, section E, du présent document.

F_{hkl} est appelé en anglais "structure factor", c'est un nombre complexe avec une phase et une amplitude. Le patron de diffraction ne nous donne que l'amplitude de chaque F_{hkl} , d'où le problème de la phase en cristallographie. Puisque ces coefficients F_{hkl} sont complexes, est-il possible que la structure du cristal, telle que calculée par l'équation ci-haut, soit elle aussi complexe? La réponse est non, car le patron de diffraction possède toujours au minimum un axe de symétrie (loi de Friedel). Le patron de diffraction est donc une fonction paire (cf. chapitre 1) et sa transformée inverse ne comportera que des termes réels. Durant le calcul, les termes imaginaires, représentés par les sinus, s'annuleront mutuellement; comme nous le verrons au chapitre 3.

F- Détermination de la phase, fonction de Patterson et affinement

Même aujourd'hui, déterminer la phase pour chaque F_{hkl} reste le problème majeur en cristallographie. Plusieurs méthodes sont connues, la plus utilisée étant celle de l'inclusion des métaux lourds. Comme nous le savons déjà, la transformée de Fourier possède la propriété d'addition:

$$\mathbf{TF}(v + w) = \mathbf{TF}(v) + \mathbf{TF}(w).$$

Prenons deux cristaux d'une même protéine, mais dont l'un contient un métal lourd incorporé à un site de liaison: **C** et **CM**. Pour chaque F_{hkl} nous pouvons écrire que:

$$F_{CM} = F_C + F_M \quad \text{d'où} \quad F_C = -F_M + F_{CM}$$

Supposons que nous connaissons la phase et l'amplitude de F_M . Si nous représentons les amplitudes de F_C et de F_{CM} , qui sont connues, par des cercles sur le diagramme d'Arcand (figure 11a), nous voyons qu'il n'y a que deux phases comme solution possible pour F_C . Le rayon du cercle représente l'amplitude de F et nous devons mettre un cercle car l'angle (la phase) nous est inconnue. En prenant un second cristal substitué, nous obtiendrons deux autres solutions possibles pour la phase de F_C , soient F''' et F'''' sur la figure 11b. Une de ces phases est commune aux deux couples de solutions, c'est la phase recherchée: F sur la figure c. Cette procédure doit être répétée pour chaque $F_{C,hkl}$. Les figures d et e représentent des résultats obtenus par Kendrew pour la myoglobine, à partir de cinq dérivés. Le rond foncé désigne la protéine native. En d, la précision obtenue est grande, mais pour e il reste une bonne incertitude.

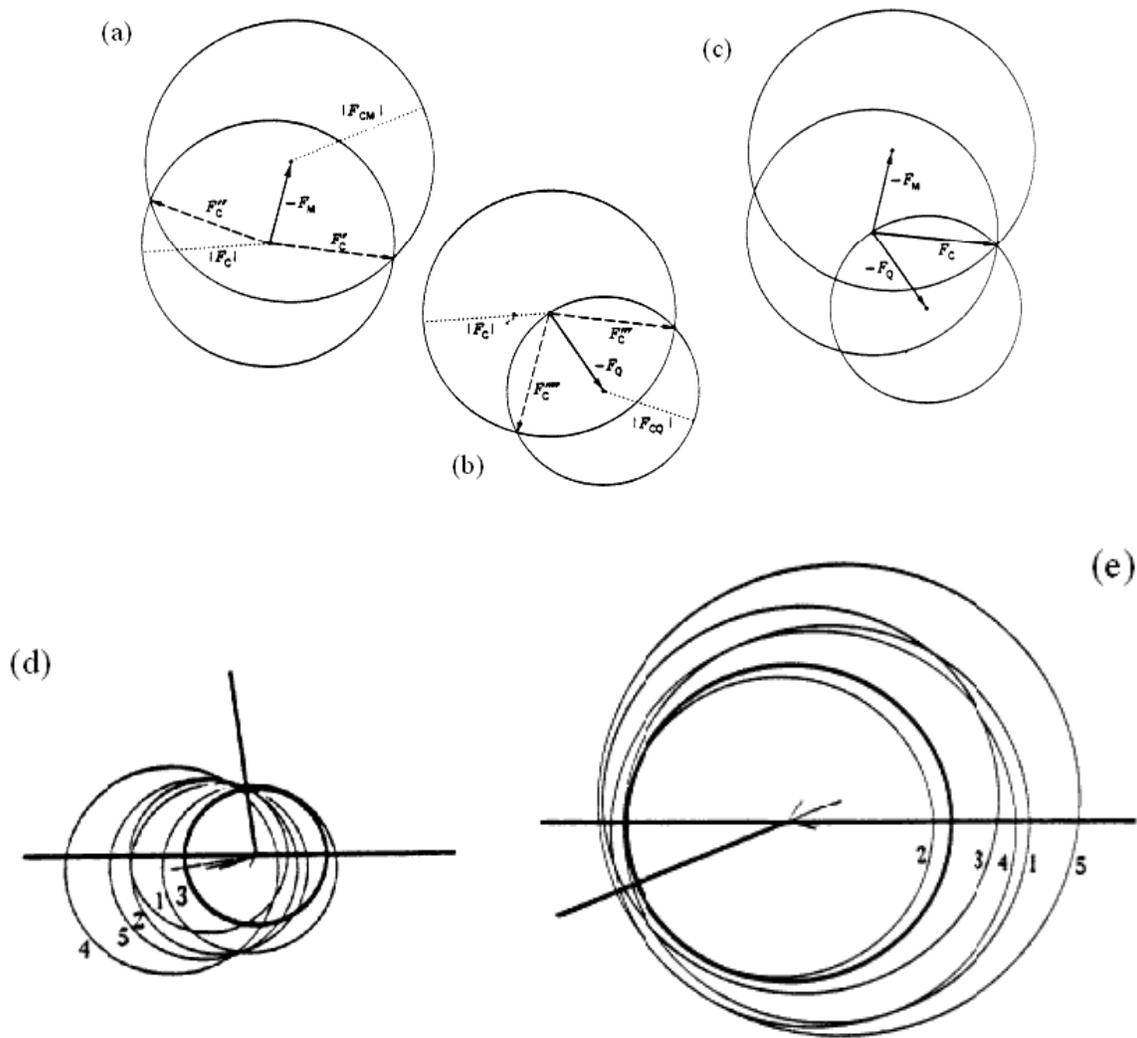


Figure 11 : d), e) Exemples de phase détermination pour cristaux de myoglobine et ses dérivés. Le cercle épais représente l'amplitude de la réflexion de la protéine non substituée, et les cercles légers ceux des dérivés suivants: 1, **PCMBS**; 2, **HgAm₂**; 3, **Au**; 4, **PCMBS + HgAm₂**; 5, **PCMBS + Au**. Les courtes lignes des centres sont les vecteurs des atomes lourds; la ligne épaisse indique l'angle de phase éventuellement sélectionné. Les réflexions illustrées sont d) 411, e) 212. [From G. Bodo, H. M. Dintzis, J. C. Kendrew, and H. W. Wyckoff: *Proc. Roy. Soc. (A)* **253** (1959) 91.]

Mais comment pouvons-nous déterminer la position du métal (\mathbf{F}_M)? Dans le cas d'un cristal simple, on peut émettre directement une hypothèse et aller de l'avant. (Voir "l'affinement" à la fin de la section). Mais pour les cas plus compliqués il existe d'autres méthodes, dont la plus connue est celle de Patterson. Ce dernier a démontré en 1934 que le diagramme des intensités (le patron de diffraction) n'était pas totalement dépourvu d'information au sujet de la phase. On obtient cette information en faisant une carte des densités électroniques à partir du carré des amplitudes $|\mathbf{F}_{hkl}|^2$. En notation complexe, cette valeur peut être représentée par la multiplication

de \mathbf{F} avec son conjugué:

$$\begin{aligned} |\mathbf{F}|^2 &= \mathbf{F} \times \mathbf{F}^* \\ &= (A + iB) \times (A - iB) \\ &= A^2 + B^2 \end{aligned}$$

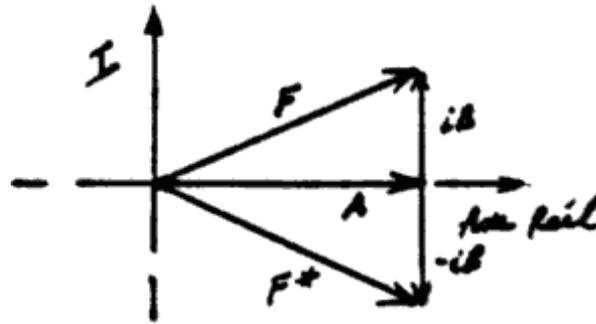


Figure 12

Dans le cas où notre cellule unitaire contient deux atomes ponctuels, \mathbf{F}_{hkl} se trouve être la somme de deux ondes d'amplitudes f_1 et f_2 et de phases définies par leurs positions x , y et z . Le produit de \mathbf{F}_{hkl} par son conjugué sera la somme de deux termes constants plus deux ondes. Les phases de ces deux ondes seront maintenant définies par la position relative de ces deux atomes:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{hkl} &= f_1 e^{i2\pi(hx_1 + ky_1 + lz_1)} + f_2 e^{i2\pi(hx_2 + ky_2 + lz_2)} \\ \mathbf{F}_{hkl}^* &= f_1 e^{i2\pi(hx_1 + ky_1 + lz_1)} + f_2 e^{i2\pi(hx_2 + ky_2 + lz_2)} \\ \mathbf{F} \times \mathbf{F}^* &= f_1^2 + f_1 f_2 e^{i2\pi[h(x_2 - x_1) + k(y_2 - y_1) + l(z_2 - z_1)]} \\ &\quad + f_1 f_2 e^{i2\pi[h(x_1 - x_2) + k(y_1 - y_2) + l(z_1 - z_2)]} + f_2^2 \end{aligned}$$

Cette position relative est indiquée par deux vecteurs, un allant de 1 vers 2 et l'autre de 2 vers 1 et que l'on centre à l'origine. Pour une cellule unitaire comportant plusieurs atomes, la carte ainsi obtenue, après la transformation de Fourier de $|\mathbf{F}|^2$, sera la représentation de tous ces vecteurs avec à l'origine la projection de chaque atome sur lui-même (figures 13a et b). On appelle cette carte la distribution de Patterson. L'exemple simple de la figure 14c montre que cette carte correspond à la somme des translations successives de la molécule, chaque atome occupant à tour de rôle l'origine.

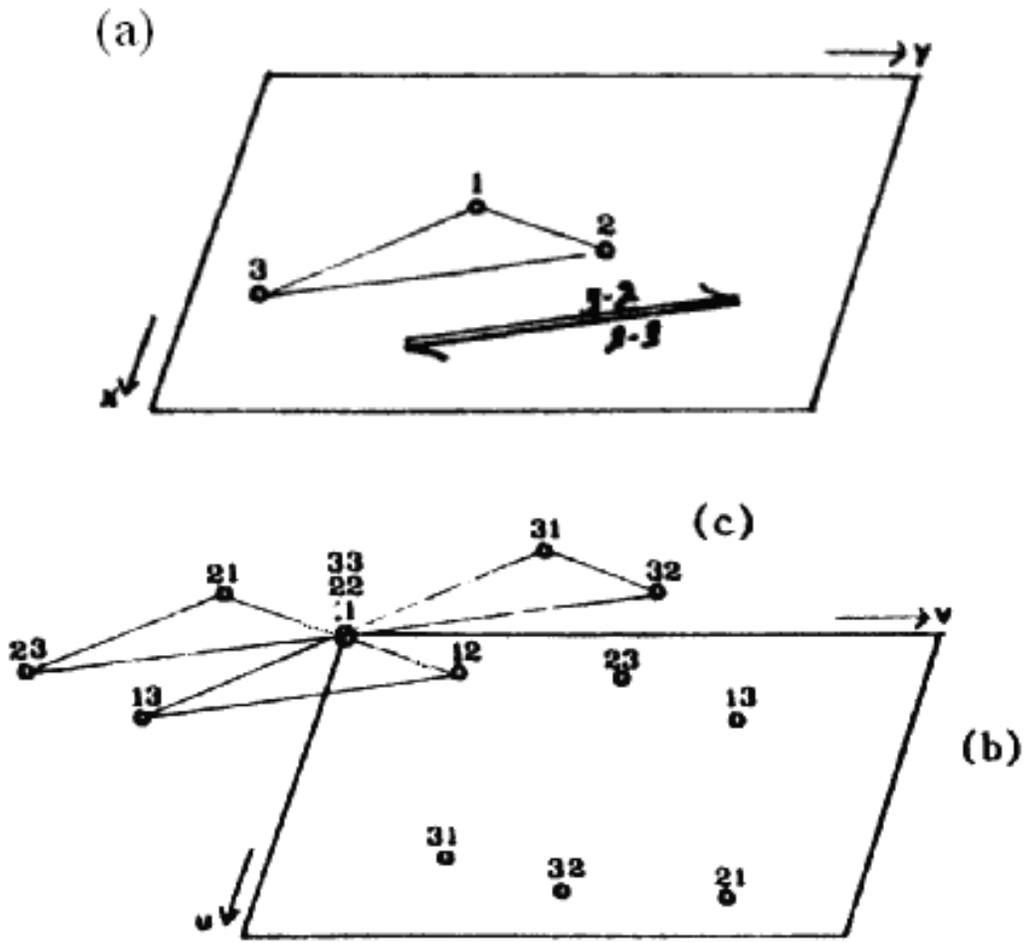


Figure 13

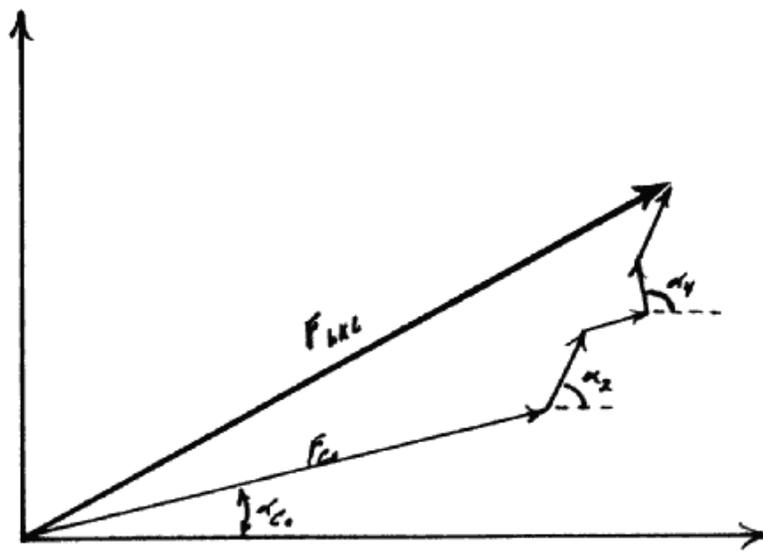


Figure 14

Pour une molécule ne contenant que quelques atomes, cette carte est suffisante pour connaître sa structure; plusieurs molécules ont ainsi été déterminées. Malheureusement, le nombre de vecteurs augmente avec le carré du nombre d'atomes et, de plus, ces atomes ne sont pas ponctuels. La carte de Patterson devient donc rapidement un fouillis sans contraste. Mais si un métal lourd est présent, la phase et l'amplitude de ce dernier vont dominer les points de diffraction, comme on peut le constater à la figure 14. Pour ainsi dire, sa position sera visible comme le nez au milieu du visage. Avec une bonne approximation, nous aurons ainsi l'information voulue sur F_M , information utilisée au début de cette section. La figure 15 en montre un exemple. Pour plus de détails, vous pouvez consulter la référence #3.

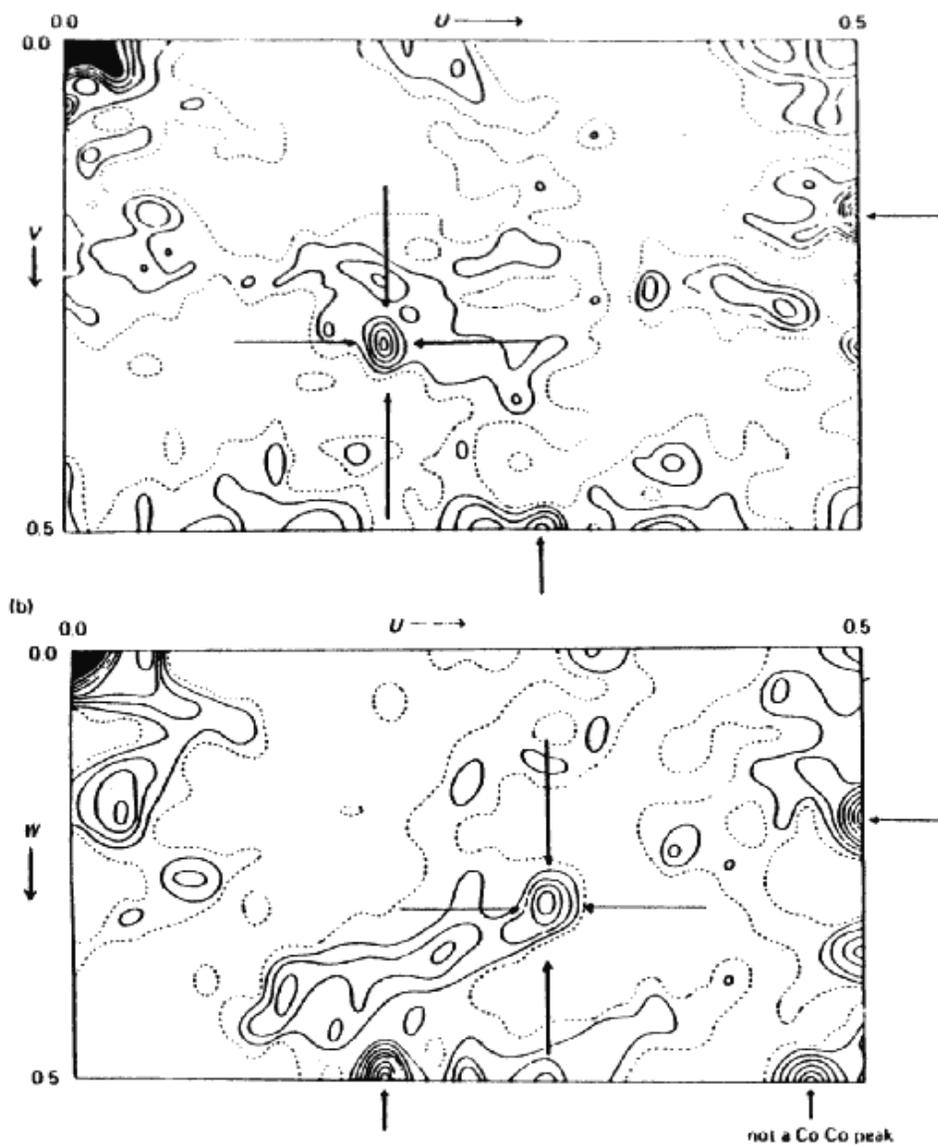


Figure 15: Patterson Projections for a Cobalt Compound in the Space Group $P2_12_12_1$. Peaks identified as arising from cobalt-cobalt interactions are indicated by arrows. (a) $P(UV)$. Patterson projections down the c axis. Co-Co peaks appear at $.00,.00;.20,.30;.50,.18;.30,.50$. (b) $P(UW)$. Patterson projection down

the *b* axis. Co-Co peaks appear at .00,.00;.30,.30;.50,.18;.20,.50.
 From *Proceedings of the Royal Society, A.*, volume **251**, p. 312, fig. 3.

Les premières cartes que l'on obtient ainsi pour une molécule ne sont généralement pas très belles, mais on peut les améliorer par affinement. L'ordinateur calcule un patron de diffraction théorique et le compare avec l'expérimental, en plus de comparer les phases théoriques avec les anciennes. Cela lui permet de calculer de nouvelles phases améliorées. On donne un indice du degré d'affinement obtenu en comparant les amplitudes calculées avec celles obtenues expérimentalement:

$$R = \frac{\sum |F_c - F_{\text{exp}}|}{\sum |F_{\text{exp}}|}$$

Les méthodes d'affinement sont devenues tellement efficaces que certains auteurs court-circuitent la deuxième étape et passent directement à l'affinement en prenant simplement la phase de F_M comme étant une bonne approximation de celle de F_{CM} . Dans les cas où l'on connaît bien la structure chimique du composé, on peut également proposer un modèle de sa disposition dans la cellule unitaire. Un cristallographe qui connaît sa job peut donc s'éviter beaucoup de travail en le refilant à l'ordinateur. En recoupant avec ce que l'on sait déjà sur la nature physique des atomes et des molécules, le patron de diffraction contient donc plus d'information qu'il n'en faut. Il existe d'autres méthodes de détermination des phases qui sont basées sur cette connaissance ainsi que sur différentes considérations de symétrie des cristaux. On les appelle les "méthodes directes". Bien que toutes ces méthodes soient très efficaces, cela ne veut pas dire pour autant que l'on réussit à tout coup. Les tiroirs des cristallographes sont en effet remplis de dossiers sur lesquels on ne parle pas trop...

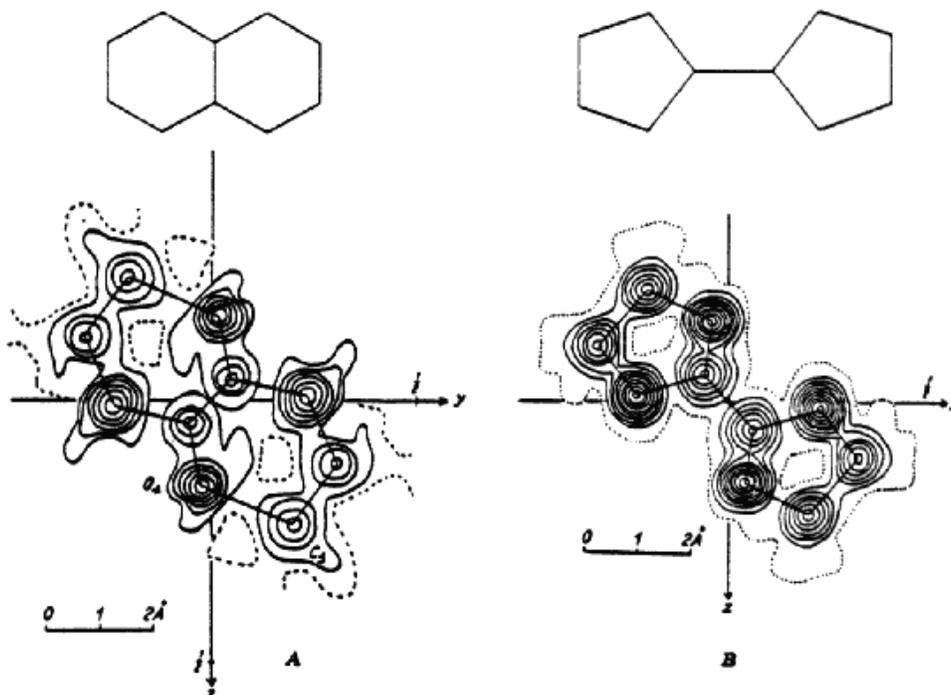


Figure 16: Incorrect model, *A*, and correct model, *B*, of bi-1,3-dioxacyclopentyl(2). Refinement of *A* stopped at $R = 0.38$, but that of *B* continued to $R = 0.13$. The initial models differ chiefly by the arrangement of the pair of atoms nearest the center. (After Furberg and Hassel)

G- La résolution

La détermination de la phase pour chaque point de diffraction est laborieuse et utilise des approximations successives. De plus, il y a une erreur expérimentale sur la détermination des intensités. La détermination de la structure d'un cristal est donc limitée par la résolution de son patron de diffraction. La figure 17a montre la structure du phénanthrène avec une résolution de 5.5Å (sa position exacte est tracée). On voit que la carte des contours permet tout juste de donner une direction à la molécule, sans résoudre aucun des atomes. Si l'erreur expérimentale est diminuée ou que l'on utilise des points de diffraction d'indice de réflexion plus élevé, la résolution augmente peu à peu. Avec une résolution de 0.8Å (figure 17d), la position de chaque atome est résolue avec précision.

Pour le phénanthrène, obtenir cette résolution ne demande que quelques centaines de points de diffraction. Les grosses molécules comme les protéines contiennent facilement plus de 5 000 atomes, sans compter les hydrogènes. Pour atteindre une résolution de 3.5Å, ce qui est presque le maximum, on doit utiliser plusieurs milliers de points. Même dans ce cas, on ne connaît que la direction de la chaîne polypeptidique. On complète la structure de la protéine en utilisant sa séquence d'acides aminés. C'est ici que le savoir-faire du biochimiste rejoint la technique du cristallographe.

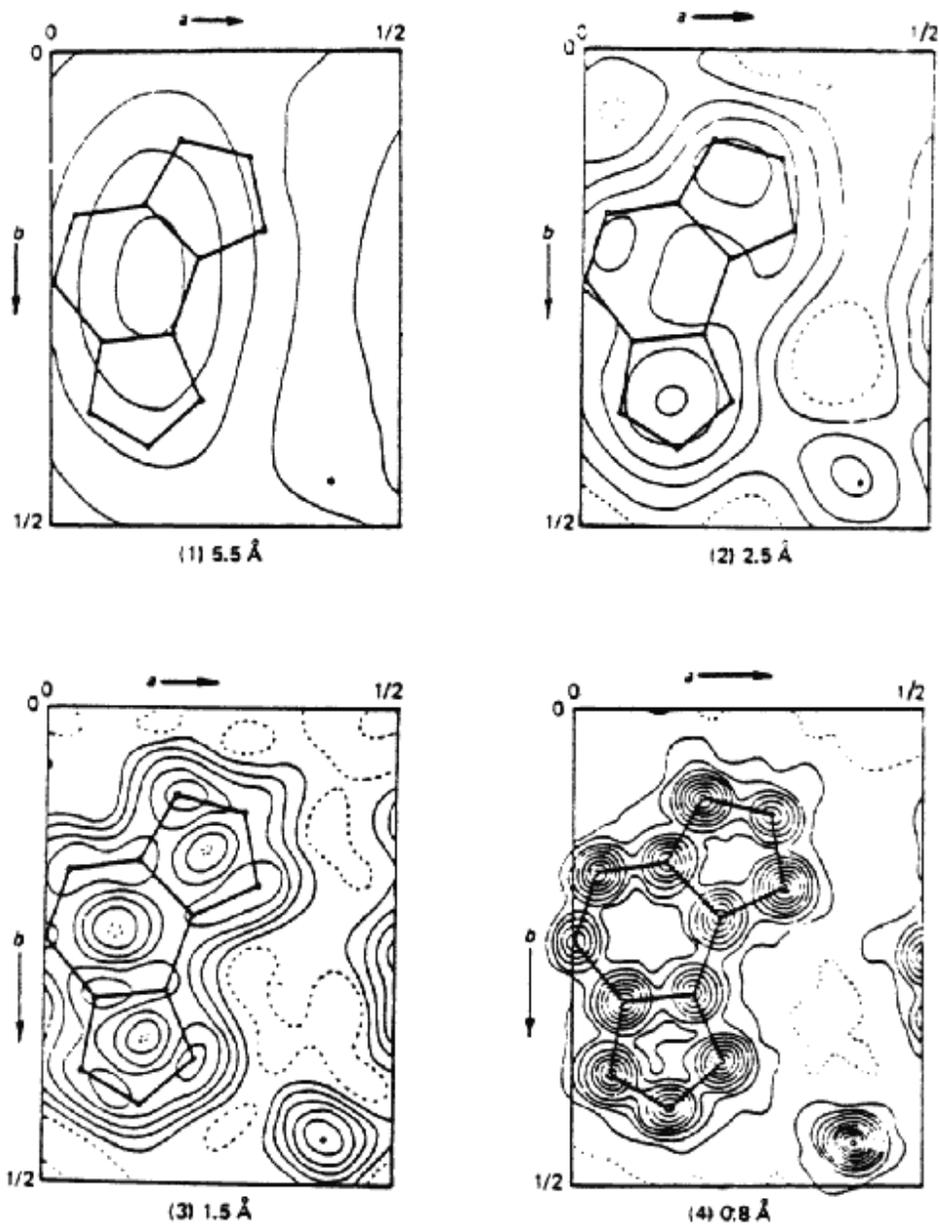


Figure 17: exemple de la détermination d'une structure avec une résolution croissante pour le phénantrène. La position exacte de cette molécule est indiquée en trait droit. (référence # 3.)

Bibliographie suggérée

(Par ordre croissant d'étude.)

1. Waser J.; Pictorial representation of the Fourier method of X-ray Crystallography; J. Chem. Educ. **45** (7), 446-451, July 1968.

2. Janin J.; L'analyse radiocristallographique des structures protéiques; *Biochimie* **57**, 505-514, 1975.
3. Glusker J. P. & Trueblood K. N.; **Crystal Structure Analysis**; Oxford University Press, New York, 1972.
4. Buerger M. J.; **Contemporary Crystallography**; McGraw-Hill, 1972.
5. Blundell T. L. & Johnson L. N.; **Protein Crystallography**; Academic Press, New York, 1976.
6. Woolfson M. M. ; **An Introduction to X-Ray Crystallography**; Cambridge University Press, 1970.
7. Buerger M. J.; **Crystal-Structure Analysis**; John Wiley & Sons, New York, 1960.
8. Milburn G. H. W.; **X-Ray Crystallography**; CRC Press-Butterworth & Co., London, 1973.
9. McLachlan D. Jr.; **X-Ray Crystal Structure**; Mc Graw-Hill, New York, 1957.
10. Van Holde K. E.; **Physical Biochemistry**, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1971.

[Copyright \(c\) Sylvain Lafontaine, 1983, 1998.](#)

Note d'introduction

Document sur **La Transformée de Fourier et ses applications en chimie-biologie**,
par Sylvain Lafontaine, ing.

Ce document a été réalisé durant l'été de 1983, alors que j'étais étudiant à l'Université du Québec à Trois-Rivières et a été dactylographié à la main. La version PDF que vous avez actuellement a été réalisée en digitalisant (« scannant ») le document original; c'est pourquoi sa présentation est relativement grossière. À cause des nombreuses formules, je n'ai pas pu utiliser les fonctions d'OCR (« Optical Characters Recognition ») pour en réduire la taille car cela introduisait beaucoup trop d'erreurs. J'ai cependant de le faire dès que j'en aurais le temps; ce qui va améliorer autant sa présentation et son impression que sa taille.

La version actuelle (septembre 2000) est constitué de huit chapitres. Ils sont présentement disponibles pour téléchargement sur mon site internet à www.aei.ca/~sylvain .

Quoique qu'il soit copyrighté, ce document est gratuit et vous pouvez le redistribuer à votre guise en autant que les mentions de copyright ou de citation soit maintenues; à l'exception des portions de texte et des images copyrightées par d'autres, bien entendu. Les cartes postales et les dons en argent sont cependant les bienvenus.

Il me fera plaisir de recevoir vos commentaires et suggestions. Cependant, comme cela fait près de 20 ans que je n'ai plus travaillé activement là-dessus; vous comprendrez que je ne suis pas en mesure de vous aider si vous avez des questions ou encore de remodifier substantiellement ce document.

Vous pouvez communiquer avec moi par internet à sylvain@aei.ca, sur mon site web à www.aei.ca/~sylvain, par [ICQ](https://www.icq.com/) à 10357666, par MSN à sylvain_lafontaine@hotmail.com ou par courrier à l'adresse ci-dessous.

Au plaisir,
Sylvain Lafontaine, ing.

9735 St-Hubert, #5
Montréal (QC)
H2C 2H2
Canada

Chapitre III- La Transformée de Fourier

A- Forme complexe des Séries de Fourier

Reprenons la formule générale du chapitre 1, en mettant que $q = \frac{2p}{a'}x$, avec a' égalant la période :

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \{a_n \cos(nq) + b_n \sin(nq)\} \quad (3.1)$$

La figure 3.1 représente cette formule sous forme graphique, avec à gauche les valeurs des a_n en fonction de la fréquence n et à droite pour les b_n . La fréquence étant toujours positive, ces valeurs sont situées exclusivement à droite de l'axe des y, c'est-à-dire que $n \geq 0$ (cependant les amplitudes a_n et b_n peuvent être négatives). En utilisant la propriété que $\cos(q) = \cos(-q)$, nous pouvons distribuer la moitié de chaque valeur a_n à gauche. Nous pouvons faire la même redistribution des b_n à condition de multiplier par -1 car $\sin(q) = -\sin(-q)$: figure 3.2.

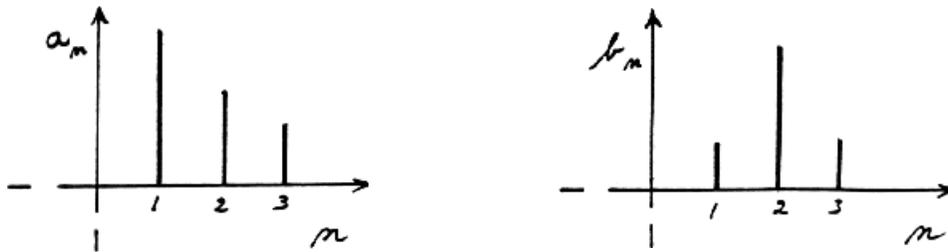


Figure 3.1

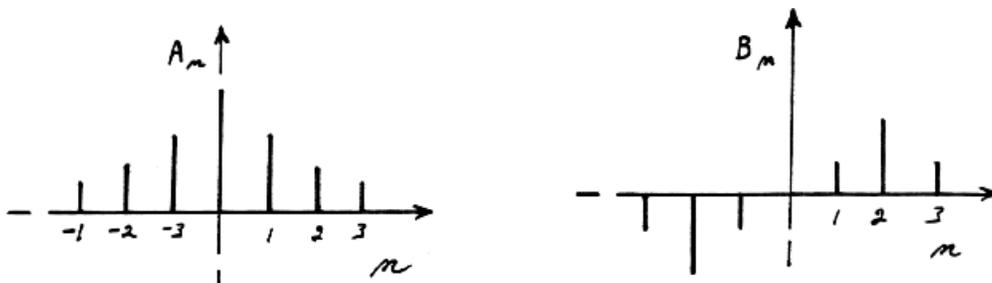


Figure 3.2

Notez que l'on met la valeur de $\frac{a_0}{2}$ sur le graphique des a_n (les coefficients des cosinus)

pour la raison que $\sin(0^\circ) = 0$. Nous pouvons maintenant écrire la Série de Fourier par :

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \{A_n \cos(nq) + B_n \sin(nq)\} \quad (3.2)$$

Remarquez l'emploi des majuscules pour A_n et B_n , indiquant que les coefficients (comprenant a_0) sont maintenant divisés par deux. En utilisant le nombre imaginaire $i = \sqrt{-1}$, nous allons exprimer les fonctions sinus et cosinus sous une forme exponentielle:

$$\begin{aligned} e^x &= 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} + \dots \\ &= 1 + iq + \frac{(iq)^2}{2!} + \frac{(iq)^3}{3!} + \frac{(iq)^4}{4!} + \dots \\ &= 1 + iq - \frac{q^2}{2!} - \frac{iq^3}{3!} + \frac{q^4}{4!} + \frac{iq^5}{5!} - \dots \quad \text{car } i^2 = -1 \\ &= \left(1 - \frac{q^2}{2!} + \frac{q^4}{4!} - \dots\right) + i \left(q - \frac{q^3}{3!} + \frac{q^5}{5!} - \dots\right) \\ e^{iq} &= \cos q + i \sin q \quad (\text{formule d'Euler}) \quad (3.3) \end{aligned}$$

C'est la formule d'Euler. Toujours en utilisant les formules $\cos(q) = \cos(-q)$ et $\sin(q) = -\sin(-q)$; nous avons:

$$\begin{aligned} \cos q &= \left\{ \frac{e^{iq} + e^{-iq}}{2} \right\} \\ \sin q &= \left\{ \frac{e^{iq} - e^{-iq}}{2i} \right\} = -i \left\{ \frac{e^{iq} - e^{-iq}}{2} \right\} \end{aligned}$$

Rappelons de la figure 3.2 que $a_n = a_{-n}$ et que $b_n = -b_{-n}$, ce qui nous permet d'écrire (notez les limites de n) :

$$\sum_{n=-\infty}^{n=0} \left\{ \frac{A_n - iB_n}{2} \right\} e^{inq} = \sum_{n=0}^{n=\infty} \left\{ \frac{A_n + iB_n}{2} \right\} e^{-inq} \quad (3.4)$$

$$\sum_{n=1}^{n=\infty} \left\{ \frac{A_n - iB_n}{2} \right\} e^{inq} = \sum_{n=-\infty}^{n=-1} \left\{ \frac{A_n + iB_n}{2} \right\} e^{-inq} \quad (3.5)$$

Remplaçons ces valeurs dans la série de Fourier et factorisons:

$$\begin{aligned} f_{(x)} &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n \left\{ \frac{e^{inq} + e^{-inq}}{2} \right\} - iB_n \left\{ \frac{e^{inq} - e^{-inq}}{2} \right\} \\ &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left\{ \frac{A_n - iB_n}{2} \right\} e^{inq} + \left\{ \frac{A_n + iB_n}{2} \right\} e^{-inq} \end{aligned}$$

$$\text{d'où} \quad f_{(x)} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \{A_n - iB_n\} e^{inq}$$

$$f_{(x)} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n e^{inq}$$

avec C_n désignant un nombre complexe : $C_n = A_n - iB_n$. C'est la formule des séries de Fourier exprimée sous la forme complexe (référence: Piskounov, tome #2, page 387). Avant de terminer, nous allons donner une autre signification à e^{iq} . La figure 3.3a montre un vecteur de longueur A . Si nous multiplions ce vecteur par e^{iq} nous obtenons $A(\cos \mathbf{q} + i \sin \mathbf{q})$, montré à la figure 3.3b. Multiplier par e^{iq} équivaut donc à tourner un vecteur de \mathbf{q} degrés dans le plan complexe. C_n peut donc être décrit comme un vecteur de longueur $\sqrt{A_n^2 + B_n^2}$ et ayant un angle de \mathbf{q}° . C'est ici l'incorporation de la notion de phase des chapitres 1 et 2.

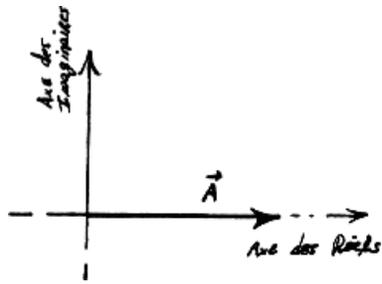


Figure 3.3a

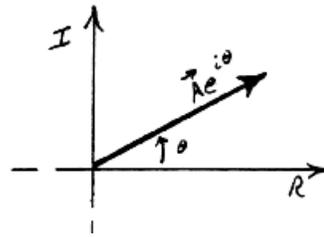


Figure 3.3b

B- La Transformée de Fourier.

Jusqu'à présent nous n'avons parlé que des fonctions périodiques. Mais est-il possible de traiter d'autres types de fonctions, comme par exemple la fonction pulse carré (appelée fonction **Q**) de la figure 3.5a? Une première solution serait de la représenter sous une forme périodique, comme le montre la figure 3.5b, avec T désignant la période. Une bonne solution (approximative) serait de mettre cette période très longue, la plus longue possible afin de simuler la fonction **Q**; mais l'idéal serait évidemment d'avoir cette période d'une longueur infinie, puisque nous aurions alors exactement la fonction **Q**. C'est ce que fait la Transformée de Fourier (TF) : elle calcule le résultat de la Série de Fourier (SF) d'une fonction lorsque sa période tend vers l'infinie.

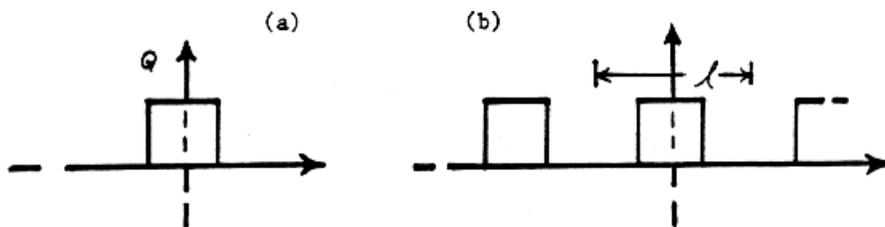


Figure 3.5

Reprenons la formulation complexe des SF, soit l'équation (3.6) ci-après.

$$f_{(x)} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n e^{inq}$$

$$f_{(x)} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n e^{\frac{i2pn}{l}x} \quad (3.6)$$

Dans cette équation nous avons enlevé l'abréviation $q = 2px/l$. Comme pour les SF, les formules d'Euler-Clairaut peuvent être écrites sous une forme complexe. Cette notation a l'avantage de réunir ces trois équations en une seule. Nous allons utiliser la formule des SF écrite avec la période égalant l (voir la fin de la section A du chapitre 1). D'abord ce qui distingue le coefficient a_0 , des autres coefficients $a_{n \geq 1}$, c'est qu'il doit être divisé par 2. Sinon nous aurions pu l'inclure, en sachant que $\cos(nx) = 1$ si $n = 0$. Dans notre dérivation des SF sous la forme complexe (section précédente), nous avons divisé tous les coefficients par deux. Pour les valeurs des a_n et des b_n , il ne s'agit pas d'une perte sèche mais d'une redistribution de ces valeurs à gauche de l'axe des y , à l'exception de $a_{n=0}$ qui vaut tout simplement 2. Mathématiquement on réalise cette division en remplaçant le terme $2/l$ devant les intégrales par le terme $1/l$. Après avoir ainsi réuni les formules #1 et #2 d'Euler-Clairaut, on réunit les formules #2 et #3 en une seule en utilisant le nombre imaginaire $i = \sqrt{-1}$; ce qui nous donne l'équation (3.7). Nous mettons ainsi les coefficients a_n et b_n dans les domaines réel et imaginaire respectivement. C'est le même principe que de mélanger des pommes et des oranges dans le même panier, tout en sachant que leur couleur nous permettra de les distinguer par la suite. En utilisant la formule $e^{iq} = \cos q + i \sin q$, nous obtenons finalement l'équation (3.8).

$$C_n = \frac{1}{l} \int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}} f(x) e^{\frac{i2pn}{l}x} dx \quad (3.7)$$

$$C_n = \frac{1}{l} \int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}} f(x) \left\{ \cos\left(\frac{2pnx}{l}\right) - i \sin\left(\frac{2pnx}{l}\right) \right\} dx \quad (3.8)$$

Le rapport $1/l$ dans l'exposant ci-dessus, représente la différence de fréquence Δn entre chaque C_n . Ceci nous permet de remplacer le rapport n/l (avec $n = 0, 1, 2, \dots$) par la variable discontinue n_n . Ensuite nous transférons la division par l de l'équation (3.7) directement dans l'équation (3.6), ce qui nous donne l'équation (3.9) ci-dessous. Puis, en remplaçant $1/l$ par Δn et n/l par n_n , nous obtenons l'équation (3.10)

$$f_{(x)} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{C'_n}{l} e^{\frac{i2pn}{l}x} \quad \text{avec } C_n = \frac{C'_n}{l} \quad (3.9)$$

$$f_{(x)} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{(n)} \Delta n e^{i2pnx} \quad , \quad n_n = \frac{n}{l} \quad \text{et} \quad \Delta n = \frac{1}{l} \quad (3.10)$$

Ce résultat est montré à la figure 3.6b et c. (Seule la partie réelle de C_n est montrée car sa partie imaginaire vaut toujours zéro, la fonction périodique étant paire). Si nous doublons la période l , la différence de fréquence Δn entre chaque coefficient C_n sera divisée par 2 (figure 3.6d et e). Remarquez que la multiplication de $C_{(n)}$ par Δn correspond à la surface d'un rectangle de largeur Δn , (figure 3.6f). Si nous mettons la période l infinie, la différence de fréquence Δn devient infinitésimale: dn et n_n se transforme en la variable continue n . $C_{(n)}$ est maintenant une fonction continue $C_{(n)}$ et la somme des rectangles $C_{(n)}dn$ correspond à la surface de cette fonction. La sommation de l'équation (3.10) devient une intégrale : équation (3.11).

$$f_{(x)} = \int_{-\infty}^{\infty} C_{(n)} e^{i2pnx} dn \quad (3.11)$$

$$C_{(n)} = \int_{-\infty}^{\infty} f_{(x)} e^{i2pnx} dx \quad (3.12)$$

L'emploi de l'intégrale a, entre autre, l'avantage de pouvoir utiliser les théorèmes de la limite. Par exemple une sommation Σ allant à l'infini ne peut jamais être calculée complètement, ce qui n'est cependant pas le cas de l'intégrale \int . L'intégrale (3.11), avec un exposant positif, s'appelle la Transformée de Fourier Inverse de la fonction $C_{(n)}$ et s'écrit $\mathcal{TF}^{-1}(C_{(n)})$ ou plus simplement $\mathcal{F}^{-1}(C_{(n)})$. De même l'équation (3.12), que l'on obtient à partir

de l'équation #2 en enlevant le terme $1/l$ et en la bornant de $-\infty$ à $+\infty$, s'appelle la Transformée de Fourier de la fonction $f(x)$ et s'écrit $\mathcal{TF}(f(x))$ ou $\mathcal{F}(f(x))$. Ces derniers résultats sont montrés en g et h de la figure 3.6.

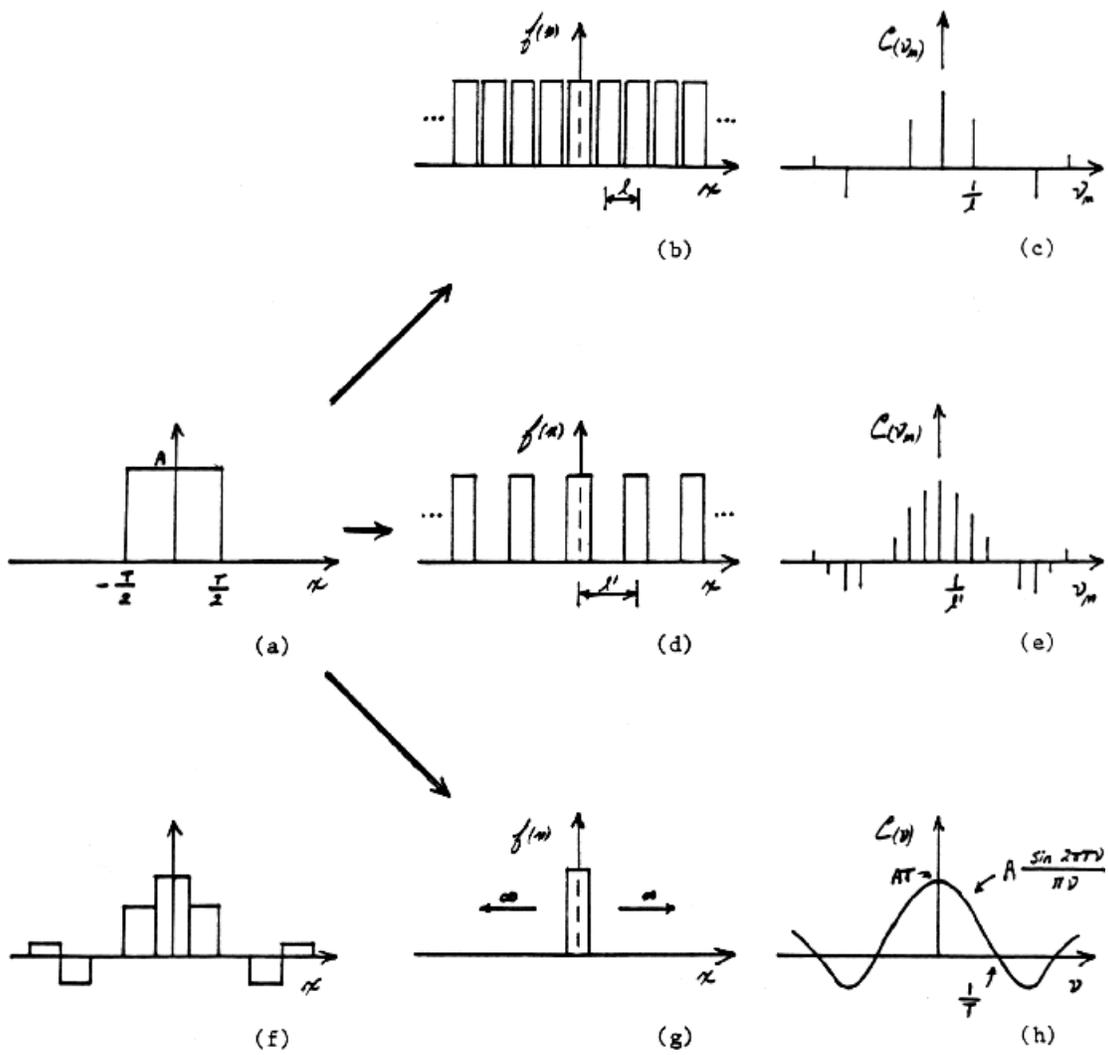


Figure 3.6

Nous pouvons maintenant calculer la TF de la fonction $Q_{(x)}$:

$$\begin{aligned}
 Q'_{(n)} &= \int_{-\infty}^{\infty} Q_{(x)} e^{-2pinx} dx \\
 &= \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} 1 \cdot e^{-2pinx} dx \quad \text{car } Q_{(x)} = 1 \text{ pour } -\frac{a}{2} \leq x \leq \frac{a}{2} \\
 &\quad = 0 \text{ pour les autres } x \\
 &= -\frac{1}{2pin} e^{-2pinx} \Big|_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} \\
 &= \frac{1}{2pin} (e^{ipna} - e^{-ipna}) \\
 &= \frac{\sin(pna)}{pn}
 \end{aligned}$$

Pour la dernière étape, nous utilisons la formule d'Euler de $\sin(x)$ que nous avons vu à la section A. La fonction Q et sa TF sont illustrées à gauche de la figure 7. À la droite de cette figure, nous pouvons voir une des propriétés de la TF : à une diminution de la période de Q correspond un étirement de sa transformée. C'est de cette propriété que vient le nom de "domaine inverse" donné à la TF.

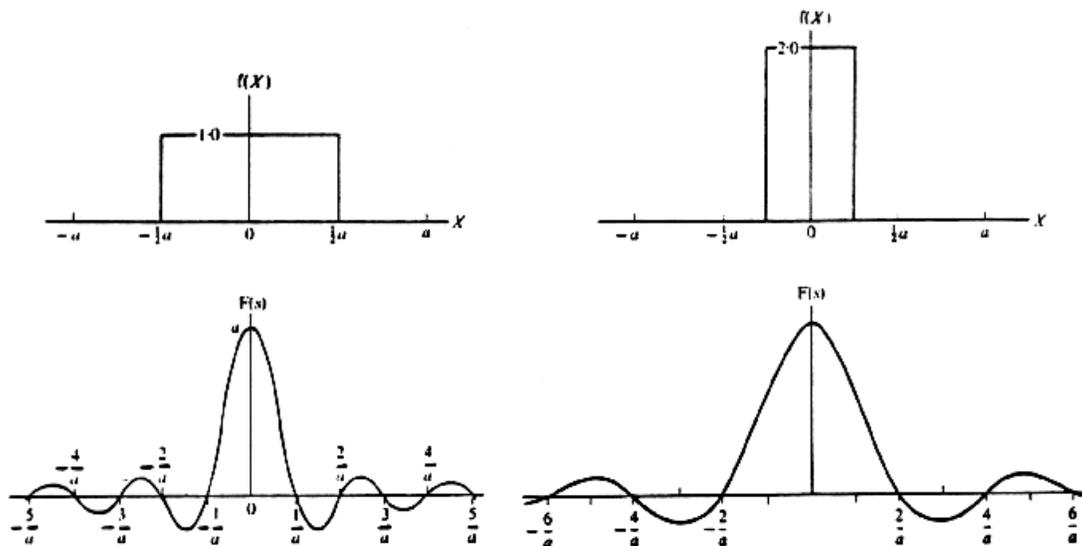


Figure 3.7

C- Généralisation de la Transformée de Fourier.

Regardons plus attentivement les deux dernières équations de la section précédente. $C_{(n)}$ est une fonction complexe alors que $f_{(x)}$ est du type réel. Il y a aussi un changement de signe à l'exposant. Cependant, lors de la démonstration précédente, l'attribution du signe négatif à la première équation a été purement arbitraire. Comme ces deux équations sont parfaitement symétriques, nous pouvons enlever la restriction que $f_{(x)}$ doit être du type réel et ainsi dire que chacune est la TF de l'autre. La seule condition est que l'un des deux exposants doit être négatif, ce qui nous permet d'écrire :

$$f_{(x)} = \int_{-\infty}^{\infty} F_{(n)} e^{2pinx} dx$$
$$F_{(n)} = \int_{-\infty}^{\infty} f_{(x)} e^{-2pinx} dn$$

Notez la coutume d'utiliser une lettre minuscule pour la première fonction et une majuscule pour la seconde. Comme ces deux équations sont parfaitement symétriques, l'attribution du signe est arbitraire. Cette symétrie est la propriété la plus importante de la TF. Ainsi avec une fonction f , nous pouvons soit calculer sa TF, comme par exemple en RMN-Fourier, soit retrouver cette fonction à partir de sa transformée, comme en diffraction aux rayons-X. La TF possèdent d'autres propriétés, dont quelques-unes sont résumées au tableau #1. A ce sujet, je recommande l'excellent livre de Brigham. Dans la suite de cet ouvrage nous aurons l'occasion de les revoir, en particulier celle de la convolution. C'est cette dernière propriété qui permet de voir que les SF sont un cas particulier de la transformée. Nous l'utiliserons également pour la transformée optique en deux dimensions ainsi que pour la diffusion dynamique de la lumière par autocorrélation.

$$f_{(x)} = \int_{-\infty}^{\infty} F_{(n)} e^{2pinx} dx$$
$$F_{(n)} = \int_{-\infty}^{\infty} f_{(x)} e^{-2pinx} dn$$

Dans le tableau, \mathbf{a} et \mathbf{b} sont des constantes et f_1^* représente le conjugué de f_1 . À la section précédente, nous avons vu les abréviations $\mathcal{F}(f_{(t)})$ et $\mathcal{F}^{-1}(C_{(n)})$; $C_{(n)}$ étant la

transformée de Fourier de $f_{(t)}$ et vice-versa, bien-entendu. Dans les livres, nous retrouvons aussi la définition suivante pour la TF:

$$f_{(t)} = \frac{1}{a} \int_{-\infty}^{\infty} C_{(w)} e^{-iwt} dw \quad \text{avec } w = 2\pi n$$

$$C_{(w)} = \frac{1}{b} \int_{-\infty}^{\infty} f_{(t)} e^{iwt} dt$$

avec la condition que $\frac{1}{a} \cdot \frac{1}{b} = \frac{1}{2\pi}$. Ces constantes proviennent de l'intégration. Vous pouvez voir qu'il peut y avoir trois façons différentes de définir ces deux constantes: $a = 1$, 2π ou $\sqrt{2\pi}$ et $b = 2\pi$, 1 ou $\sqrt{2\pi}$ respectivement. Ces trois répartitions sont toutes utilisées, d'où une certaine confusion. Dans cet ouvrage, nous préférons l'autre définition, celle incluant le terme $w = 2\pi n$ dans l'exposant: Avec cette définition les constantes d'intégration a et b sont toujours égales à 1.

D- Les théorèmes de la dérivé et du glissement.

Parmi tous ces théorèmes du tableau 3.1, seuls quelques-uns nous seront utiles. Signalons que le théorème de la linéarité provient simplement de l'établissement de la propriété d'additivité des intégrales. Celui du changement d'échelle, « change of scale », se calcule aisément en faisant le changement de variable $\mathbf{x} = \mathbf{at}$ avec $d\mathbf{x} = d(\mathbf{at}) = \mathbf{a}dt$ et $dt = \frac{d\mathbf{x}}{\mathbf{a}}$. Reste ceux de la convolution, de la dérivé et du glissement. Nous verrons la démonstration de celui sur la convolution au chapitre VII.

Let

$$\mathfrak{F}[f(t)] \equiv \int_{-\infty}^{\infty} f(t)e^{-2\pi i\nu t} dt$$

$$\equiv c(\nu) \equiv F_F(i\omega) \quad (\omega = 2\pi\nu)$$

$$f(t) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} c(\nu)e^{2\pi i\nu t} d\nu \equiv \int_{-\infty}^{\infty} F_F(i\omega)e^{i\omega t} \frac{d\omega}{2\pi}$$

and assume that the Fourier transforms in question exist.

(a) $\mathfrak{F}[\alpha f_1(t) + \beta f_2(t)] \equiv \alpha\mathfrak{F}[f_1(t)] + \beta\mathfrak{F}[f_2(t)]$ (LINEARITY)

$$\mathfrak{F}[f^*(t)] \equiv c^*(-\nu) \equiv F_F^*(-i\omega)$$

$$\mathfrak{F}[f(\alpha t)] \equiv \frac{1}{\alpha} c\left(\frac{\nu}{\alpha}\right) \equiv \frac{1}{\alpha} F_F\left(\frac{i\omega}{\alpha}\right) \quad (\text{CHANGE OF SCALE, SIMILARITY THEOREM})$$

$$\mathfrak{F}[f(t + \tau)] \equiv e^{2\pi i\nu\tau} c(\nu) \equiv e^{i\omega\tau} F_F(i\omega) \quad (\text{SHIFT THEOREM})$$

(b) **Continuity Theorem.** $\mathfrak{F}[f(t, \alpha)] \rightarrow \mathfrak{F}[f(t)]$ as $\alpha \rightarrow a$ implies $f(t, \alpha) \rightarrow f(t)$ wherever $f(t)$ is continuous. Analogous theorems apply to Fourier cosine and sine transforms.

(c) **Borel's Convolution Theorem.**

$$\mathfrak{F}[f_1(t)]\mathfrak{F}[f_2(t)] \equiv \mathfrak{F}[f_1(t) * f_2(t)] \quad \text{where}$$

$$f_1(t) * f_2(t) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} f_1(\tau)f_2(t - \tau) d\tau \equiv \int_{-\infty}^{\infty} f_1(t - \tau)f_2(\tau) d\tau$$

$$\mathfrak{F}[f_1(t)f_2(t)] \equiv \int_{-\infty}^{\infty} c_1(\lambda)c_2(\nu - \lambda) d\lambda \equiv \int_{-\infty}^{\infty} c_1(\nu - \lambda)c_2(\lambda) d\lambda$$

$$\equiv \int_{-\infty}^{\infty} F_{F1}(i\lambda)F_{F2}[i(\omega - \lambda)] \frac{d\lambda}{2\pi} \equiv \int_{-\infty}^{\infty} F_{F1}[i(\omega - \lambda)]F_{F2}(i\lambda) \frac{d\lambda}{2\pi}$$

(d) **Parseval's Theorem.** If $\int_{-\infty}^{\infty} |f_1(t)|^2 dt$ and $\int_{-\infty}^{\infty} |f_2(t)|^2 dt$ exist, then

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathfrak{F}^*[f_1(t)]\mathfrak{F}[f_2(t)] d\nu = \int_{-\infty}^{\infty} f_1^*(t)f_2(t) dt$$

(e) **Modulation Theorem.**

$$\mathfrak{F}[f(t)e^{i\omega_0 t}] \equiv F_F[i(\omega - \omega_0)] = c(\nu - \nu_0)$$

$$\mathfrak{F}[f(t) \cos \omega_0 t] \equiv \frac{1}{2} \{F_F[i(\omega - \omega_0)] + F_F[i(\omega + \omega_0)]\}$$

$$\equiv \frac{1}{2} [c(\nu - \nu_0) + c(\nu + \nu_0)]$$

$$\mathfrak{F}[f(t) \sin \omega_0 t] \equiv \frac{1}{2i} \{F_F[i(\omega - \omega_0)] - F_F[i(\omega + \omega_0)]\}$$

$$\equiv \frac{1}{2i} [c(\nu - \nu_0) - c(\nu + \nu_0)]$$

(f) **Differentiation Theorem.** $\mathfrak{F}[f^{(r)}(t)] = (2\pi i\nu)^r \mathfrak{F}[f(t)]$ ($r = 0, 1, 2, \dots$) provided that $f^{(r)}(t)$ exists for all t , and that all derivatives of lesser order vanish as $|t| \rightarrow \infty$ ($2\pi\nu = \omega$).

Le théorème de la dérivé ou « differentiation theorem » peut être expliqué par le fait que les dérivés successives de $\sin(2pnx)$ sont $2pn \cos(2pnx)$, $-(2pn)^2 \sin(2pnx)$, $-(2pn)^3 \cos(2pnx)$, etc. On voit que le terme $(i2pn)^n$ décrit ces conversions successives, y compris le passage des coefficients entre le domaine réel et le domaine imaginaire. Donnons-en une démonstration plus formelle en prenant d'abord:

$$f_{(x)} = \int_{-\infty}^{\infty} F_{(n)} e^{i2pnx} dn$$

Dérivons $f_{(x)}$ en tenant compte du fait que $F_{(n)}$ et dn sont constants par rapport à dx :

$$\begin{aligned} f'_{(x)} &= \frac{d}{dx} \int_{-\infty}^{\infty} F_{(n)} e^{i2pnx} dn \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} F_{(n)} \frac{d}{dx} (e^{i2pnx}) dn \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} (F_{(n)} i2pn) e^{i2pnx} dn \end{aligned}$$

Par définition, le terme entre parenthèse représente la TF de la fonction $f'_{(x)}$. En appliquant la TF-Inverse, nous obtenons:

$$i2pn F_{(n)} = \int_{-\infty}^{\infty} f'_{(x)} e^{-i2pnx} dx = \mathcal{TF} (f'_{(x)})$$

soit le théorème recherché. À titre d'exercice, vous pouvez arriver à un résultat similaire pour les SF en utilisant la notation complexe.

Nous avons déjà vu une introduction au théorème du glissement, « shift theorem », avec la notion de phase du chapitre 1, section B. En particulier la figure 1.7, qui montre la variation des coefficients A_n et B_n pour les valeurs entières de n . Ce théorème se prouve en faisant le changement de variable $\mathbf{x} = t + \Delta t$, avec $d\mathbf{x} = d(t + \Delta t) = dt$

$$\mathcal{TF} (f_{(t-\Delta t)}) = \int_{-\infty}^{\infty} f_{(t+\Delta t)} e^{-i2pnt} dt$$

$$\begin{aligned}
&= \int_{-\infty}^{\infty} f_{(x)} e^{-i2pn(x-\Delta t)} dx \\
&= e^{i2pn\Delta t} \int_{-\infty}^{\infty} f_{(x)} e^{-i2pnx} dx \\
&= e^{i2pn\Delta t} F_{(n)}
\end{aligned}$$

En plus de Δt , ce facteur de multiplication comprend la variable n . C'est pourquoi une comparaison directe avec la figure 1.7 peut être trompeuse. Supposons qu'au départ la partie imaginaire de $F_{(n)}$ soit nulle et posons le déplacement Δt égale à $\frac{1}{2}$. La partie réelle de $F_{(n)}$ sera multipliée par $\cos(2pn\Delta t) = \cos(pn)$. Dessinons ensuite cette variation sur la figure 1.7, où $n = n$. Qu'obtiendrions-nous avec $\Delta t = 1$ et avec $\Delta t = \frac{3}{2}$? Ce même principe s'applique à la partie imaginaire de $F_{(n)}$, qui dans notre exemple était nulle au départ mais ne l'est plus avec $\Delta t \neq 0$. Que devrions-nous faire pour que la partie imaginaire de $F_{(n)}$ reste nulle avec Δt ? La réponse à cette question s'appelle le théorème de la modulation, par analogie avec la modulation d'amplitude des radio-fréquences (la bande AM en anglais).

E- La transformée de Fourier 3d et la notation vectorielle.

La lecture de cette section servira principalement pour le chapitre VIII. Ceux qui sont intéressés par les applications de la TF peuvent se rendre directement au chapitre IV. En 3 dimensions (3d), la TF s'écrit:

$$f_{(x,y,z)} = \frac{1}{(2p)^3} \int_{-\infty}^{\infty} F_{(n_1,n_2,n_3)} e^{i2p(xn_1+yn_2+zn_3)}$$

Cette équation est plus simple à comprendre si on généralise à partir des Séries de Fourier en 3 dimensions (SF-3d). Une fonction périodique linéaire est une fonction à une dimension. Nous savons déjà que nous pouvons trouver la SF d'une telle fonction, c'est-à-dire exprimer cette fonction sous la forme d'une sommation d'ondes périodiques de fréquences croissantes. De même, nous pouvons faire la même chose pour les fonctions planaires (2d) et spatiales (3d) périodiques; sauf que les ondes périodiques à additionner sont maintenant des vagues (ondes 2d) et des variations de densité (compression- décompression, 3d) respectivement. C'est ce que nous

avons fait au chapitre précédent, avec la diffraction aux rayons-X, avec la différence que même si un cristal est à trois dimensions, nous ne pouvons l'analyser avec la diffraction aux rayons-X que dans un plan à deux dimensions à la fois. Il est donc nécessaire de découper l'analyse du cristal en plusieurs plans dans différentes directions, que l'on réunit ensuite pour reconstituer la structure 3d.

Si nous définissons les vecteurs $\vec{r} = (x, y, z)$ et $\vec{q} = (\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \mathbf{n}_3)$, nous pouvons écrire la TF-3d sous une forme abrégée en utilisant la définition du produit scalaire :

$$\vec{q} \cdot \vec{r} = x\mathbf{n}_1 + y\mathbf{n}_2 + z\mathbf{n}_3$$

$$\text{d'où } f_{(\vec{r})} = \frac{1}{(2\mathbf{p})^3} \int_V F_{(\vec{q})} e^{i\vec{q}\vec{r}} d\vec{q}$$

$$\text{et } F_{(\vec{q})} = \int_V f_{(\vec{r})} e^{-i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r}$$

Le symbole \int_V indique ici que l'intégration se fait sur tous les vecteurs compris dans un volume fini, pour les fonctions périodiques, et infini pour les fonctions non-périodiques. Si nous fixons la valeur de \vec{r} ou de \vec{q} , alors $A_0 e^{i\vec{q}\vec{r}}$ représente une onde harmonique en 3 dimensions. Comme la TF en trois dimensions nous sera utile pour le chapitre VIII, nous allons maintenant l'expliquer en terme de diffusion. Prenons deux atomes et plaçons le premier à l'origine. Les coordonnées X_r et Y_r définissent la position de l'atome #2 par rapport au #1, figure 3.9. Éclairons ces deux atomes avec de la lumière incidente \mathbf{y}_i . La différence de trajet entre les deux rayons diffusés $\mathbf{y}_{d,1}$ et $\mathbf{y}_{d,2}$ sera de $\Delta t = \Delta d - \Delta i$. Si \mathbf{f} et \mathbf{q} sont les angles entre \vec{r} et \mathbf{y}_i et entre \mathbf{y}_i et l'axe des x, alors $\Delta t = |\vec{r}|(\cos \mathbf{f} - \cos \mathbf{q})$. Définissons deux vecteurs unitaires dans les directions d'incidence et de diffusion par $\vec{\mathbf{m}}_i$ et $\vec{\mathbf{m}}_d$ (unitaire signifie que leurs longueurs vaut 1). La multiplication de \vec{r} par $\cos \mathbf{f}$ et $\cos \mathbf{q}$ est alors égale au produit scalaire de \vec{r} par $\vec{\mathbf{m}}_i$ et $\vec{\mathbf{m}}_d$ respectivement :

$$\vec{r} \cdot \vec{\mathbf{m}} = X_r X_m + Y_r Y_m$$

$$= |\vec{r}| |\vec{\mathbf{m}}| \cos \mathbf{f}$$

Cette formule est décrite sur le diagramme de la figure 3.8:

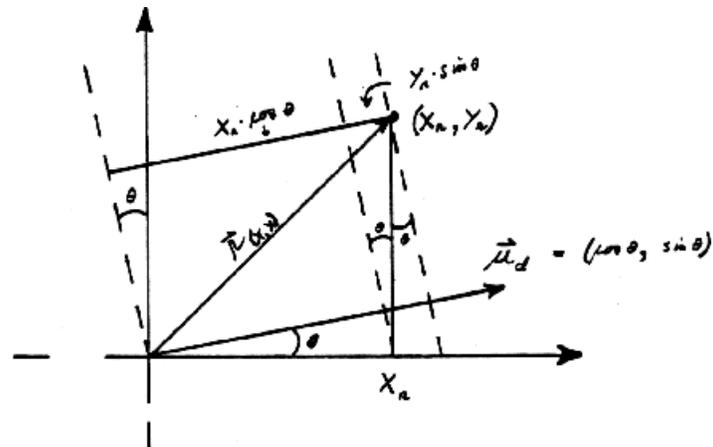


Figure 3.8

La différence de trajet Δt s'écrit maintenant :

$$\Delta t = \vec{r} \cdot \vec{m}_d - \vec{r} \cdot \vec{m}_i = \vec{r} \cdot \vec{k}$$

avec le vecteur \vec{k} représentant le résultat de la soustraction $\vec{m}_d - \vec{m}_i$; il est représenté sur la figure 3.9 à droite. Habituellement, cette différence de trajet est exprimée en terme de déphasage. C'est pourquoi nous le multiplions par le facteur de conversion $\frac{2\pi}{\lambda}$ pour donner \vec{q} . Ce dernier vecteur s'appelle le vecteur de diffusion, il a une importance particulière.

Donnons un exemple de calcul : sur la figure 3.9, les coordonnées de l'atome #2 sont (2, 3). La longueur de \vec{r} est donc de $\sqrt{2^2 + 3^2} = \sqrt{13}$ et sa direction est égale à $\tan^{-1}(3/2)$, soit 56.3° . Si l'angle de diffusion q est de 35° , nous avons que $f = 21.3^\circ$. Donc:

$$\Delta t = \Delta d - \Delta i = 3.36 - 2.0 = 1.36$$

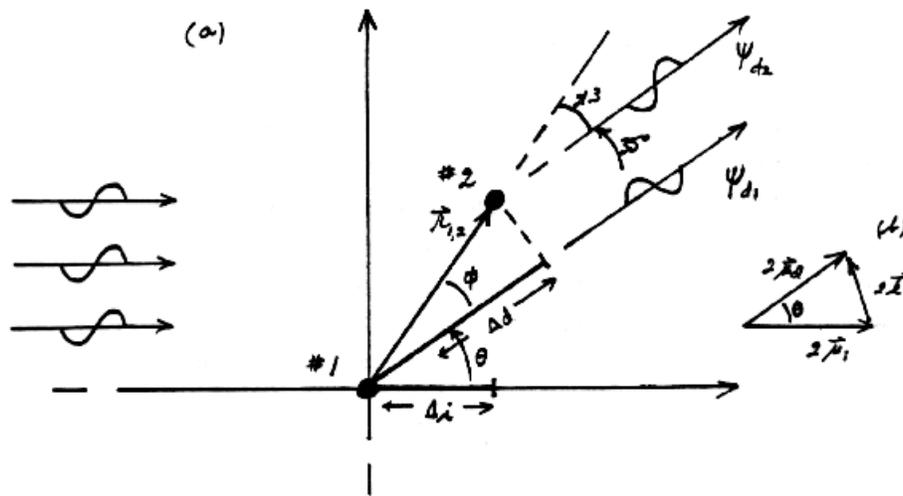


Figure 3.9

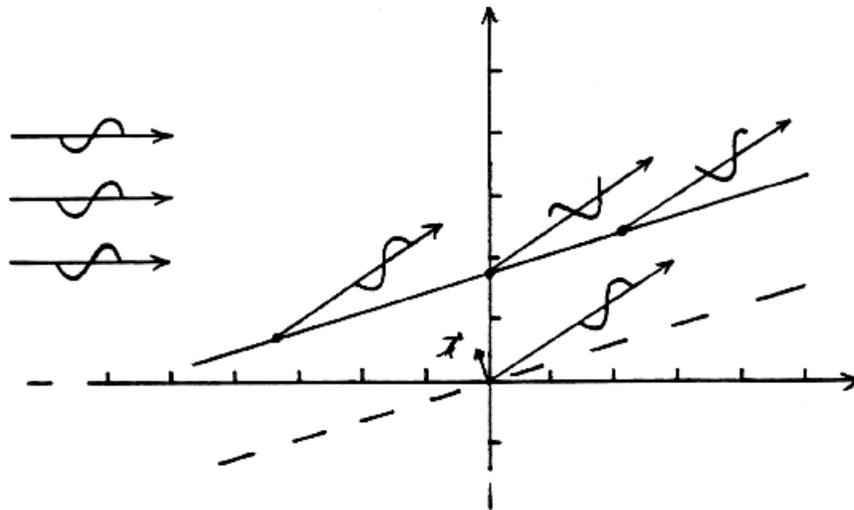


Figure 3.10

Les coordonnées de \vec{m} sont (1, 0), et celles de \vec{m}_y sont $(\cos 35^\circ, \sin 35^\circ) = (0.819, 0.574)$. Donc $\vec{k} = \vec{m}_y - \vec{m} = (-0.181, 0.574)$. Calculons à nouveau la valeur de Δt :

$$\begin{aligned}\Delta t &= \vec{r} \cdot \vec{k} \\ &= (2,3) \cdot (-0.181, 0.574) \\ &= -0.362 - 1.72 \\ &= 1.36\end{aligned}$$

Nous allons donner une autre signification à \vec{k} . Pour simplifier, prenons que la longueur d'onde de la lumière, λ , égale 1.0 et trouvons l'équation décrivant la position des points qui auront une différence de trajet égale à cette longueur d'onde, soit $\Delta t = \lambda$ ou 360° :

$$\begin{aligned}1.0 &= (x,y) \cdot (-0.181, 0.574) \\ \text{d'où: } y &= \frac{0.181}{0.574}x - \frac{1}{0.574}\end{aligned}$$

C'est l'équation d'une droite perpendiculaire à \vec{k} . Elle est illustrée par un trait plein sur la figure 3.10. Tous les atomes qui seront situés sur cette droite seront en phase avec l'origine, c'est-à-dire l'atome #1. Vous pouvez calculer l'équation des points qui n'auront aucune différence de trajet, ou de phase, avec l'origine ($\Delta t = 0$)? Qu'obtenez-vous? Cette équation est illustrée en tiret sur la figure 3.10. Quelle conclusion en tirez-vous? Calculez l'équation des points ayant une différence de trajet égale à 2λ et indiquez-là sur la figure 3.10. Cette analyse nous permet de faire la relation avec la loi de Bragg que nous avons vu au chapitre II. Vous pouvez aussi vérifier que l'espacement entre ces droites est égale à $\frac{\lambda}{|\vec{k}|}$.

Ces lignes parallèles désignent les multiples d'un déphasage de 360° , soit $n\lambda$ et représentent les maximum (ou crêtes) d'une onde harmonique tridimensionnelle. Nous avons vu l'exemple d'une telle onde à la figure 2.9 du chapitre 2. En multipliant par le facteur de conversion $\frac{2\pi}{\lambda}$, nous voyons que la phase pour un point quelconque est de $\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{k} \cdot \vec{r} = \vec{q} \cdot \vec{r}$; d'où l'équation pour l'onde harmonique tridimensionnelle:

$$\Psi_{(\vec{r})} = A e^{i\vec{q}\vec{r}}$$

En diffusion de la lumière, \mathbf{q} désigne l'angle de diffusion. La construction géométrique de la figure 3.9b montre que :

$$\vec{k} = 2\vec{m}_1 \sin \frac{\mathbf{q}}{2}$$

$$\text{d'où} \quad \vec{q} = n \frac{4\mathbf{p}}{\mathbf{l}} \sin \frac{\mathbf{q}}{2} \quad \text{avec } n = \text{indice de réfraction}$$

C'est l'équation de Bragg sous sa forme moderne. Elle est identique à celle que nous avons vu au chapitre II pour ses propriétés en diffusion et en diffraction. (Note : la définition de l'angle θ n'est pas la même).

Bibliographie

1. Brigham E. O.: The Fast Fourier Transforms,
Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1974.
2. Bracewell R. N.: The Fourier Transform and its Applications,
Mc Graw-Hill, New York, 1965
3. Champeney D. C.: Fourier Transforms and their Physical Applications,
Academic Press, London, 1973.
4. Piskounov N.: Calcul Différentiel et Intégral, tome 12, chapitre 17,
Editions Mir, Moscou, 1980.

Note d'introduction

Document sur **La Transformée de Fourier et ses applications en chimie-biologie**,
par Sylvain Lafontaine, ing.

Ce document a été réalisé durant l'été de 1983, alors que j'étais étudiant à l'Université du Québec à Trois-Rivières et a été dactylographié à la main. La version PDF que vous avez actuellement a été réalisée en digitalisant (« scannant ») le document original; c'est pourquoi sa présentation est relativement grossière. À cause des nombreuses formules, je n'ai pas pu utiliser les fonctions d'OCR (« Optical Characters Recognition ») pour en réduire la taille car cela introduisait beaucoup trop d'erreurs. J'ai cependant de le faire dès que j'en aurais le temps; ce qui va améliorer autant sa présentation et son impression que sa taille.

La version actuelle (septembre 2000) est constitué de huit chapitres. Ils sont présentement disponibles pour téléchargement sur mon site internet à www.aei.ca/~sylvain .

Quoique qu'il soit copyrighté, ce document est gratuit et vous pouvez le redistribuer à votre guise en autant que les mentions de copyright ou de citation soit maintenues; à l'exception des portions de texte et des images copyrightées par d'autres, bien entendu. Les cartes postales et les dons en argent sont cependant les bienvenus.

Il me fera plaisir de recevoir vos commentaires et suggestions. Cependant, comme cela fait près de 20 ans que je n'ai plus travaillé activement là-dessus; vous comprendrez que je ne suis pas en mesure de vous aider si vous avez des questions ou encore de remodifier substantiellement ce document.

Vous pouvez communiquer avec moi par internet à sylvain@aei.ca, sur mon site web à www.aei.ca/~sylvain, par [ICQ](tel:10357666) à 10357666, par [MSN](https://www.msn.com) à sylvain_lafontaine@hotmail.com ou par courrier à l'adresse ci-dessous.

Au plaisir,
Sylvain Lafontaine, ing.

9735 St-Hubert, #5
Montréal (QC)
H2C 2H2
Canada

Chapitre 4- Spectroscopie et tomographie RMN.

Introduction.

Pour la diffraction des rayons-X, l'utilisation des séries de Fourier est naturelle. Mais pour les autres méthodes de spectroscopie, quelles sont les avantages de la Transformée de Fourier (TF)? L'attrait de la TF provient d'une seule caractéristique : c'est l'opération mathématique naturelle pour l'addition des ondes. Ces ondes peuvent être d'ordre mathématique (comme par exemple les fonctions sinus ou cosinus) ou physique (ondes électromagnétiques, utilisées en spectroscopie). Dans le cas des ondes physiques, il s'agit là d'une méthode importante d'analyse puisque plusieurs des phénomènes physiques qui se déroulent autour de nous ont une nature ondulatoire. La façon par laquelle nous pouvons traduire la relation entre une onde physique et sa TF en une application pratique prend cependant des chemins variés. Nous verrons en premier lieu celui de la spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et son développement le plus récent en médecine : la tomographie RMN.

A- Principe de base de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les noyaux d'une molécule tournent sur eux-même. Pour les noyaux non-neutres, cette rotation équivaut à un courant électrique, variable, qui s'accompagne d'un champ magnétique associé: \vec{m} . En solution l'ensemble de ces vecteurs magnétiques est désorienté (Figure 4-1a). Si nous appliquons un champ magnétique externe \vec{H}_0 , les noyaux se réorientent de façon parallèle ou anti-parallèle entre eux mais avec un angle par rapport à \vec{H}_0 . Il est démontré en mécanique classique que la présence d'un angle $\pm\theta$ entre \vec{m} et \vec{H}_0 va exercer une force radiale (couple) sur \vec{m} . Celui-ci va donc tourner autour de \vec{H}_0 selon une fréquence déterminée par l'équation de Larmor : $\omega = \frac{gH_0}{2\pi}$, avec g = rapport magnétogyrique (Figure 4-1b). La direction $+\theta$ (ou direction parallèle) est très légèrement favorisée énergétiquement par rapport à l'autre direction; il y aura donc un léger surplus des noyaux parallèles sur les non-parallèles. Sur un total d'un million, ce surplus n'est que d'une quinzaine. Néanmoins cela sera suffisant pour que la somme

totale des vecteurs \vec{m} ne soit pas nulle mais égale à un vecteur magnétique global \vec{M} dans la direction de \vec{H}_0 (Figure 4-1c).

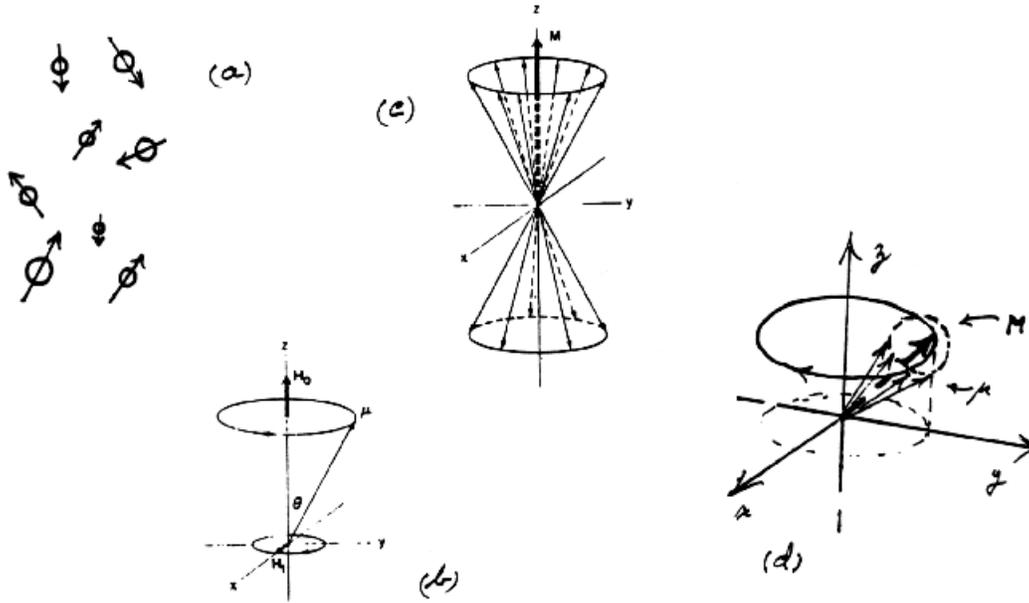


Figure 4-1

La projection d'un vecteur \vec{m} sur le plan xy donne un champ magnétique tournant dans ce plan. Ce champ magnétique \vec{H}_1 tournant est naturellement une onde électromagnétique (ou onde radio, Figure 4-1b). Pour \vec{M} l'onde radio associée est nulle car \vec{M} est perpendiculaire à ce plan. Mais si nous appliquons un second champ magnétique tournant selon la fréquence de Larmor, il est possible d'incliner \vec{M} ; de sorte que sa projection ne sera plus nulle (Figure 4-1d). C'est le principe du RMN. À cause de la présence des champs magnétiques secondaires portés par les noyaux dans la molécule, le champ magnétique local \vec{H}_0 sera différent pour chaque noyau. La fréquence de l'onde radio associée sera différente pour chaque type de noyau. La distribution de ces fréquences constitue le spectre RMN de la molécule (Figure 4-2 et Figure 4-3).

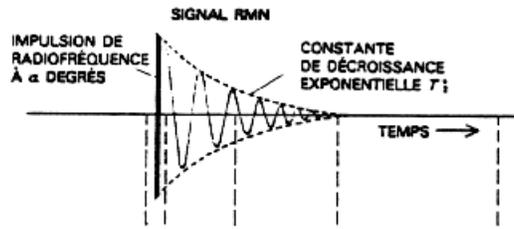


Figure 4-2

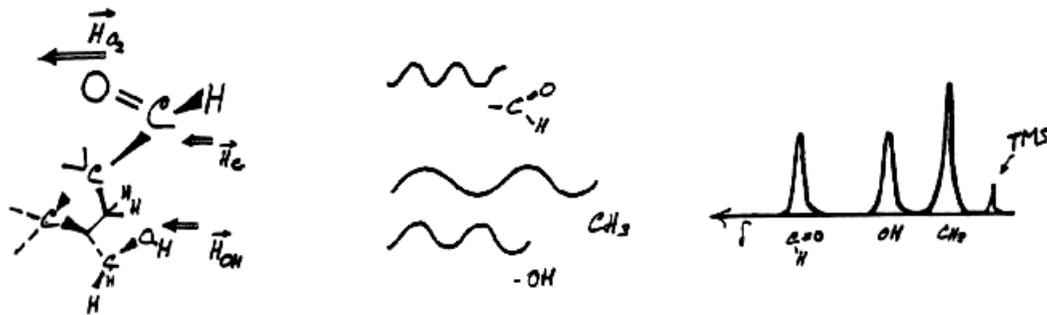


Figure 4-3

B- Le RMN pulsé par transformée de Fourier.

Pour mesurer le spectre RMN par la méthode ci-dessus, il faut faire un balayage constant et mesurer l'énergie reçue à chaque fréquence. C'est un processus long à cause de la faiblesse de l'intensité mesurée. L'idéal serait de pouvoir mesurer l'intensité de toutes les fréquences radio en même temps. Ces ondes radio étant périodiques, leur addition donne une fonction d'énergie qui est elle-même périodique. Dans un récepteur radio conventionnel, il existe un filtre (constitué d'une résistance couplée en parallèle à une capacitance variable, le bouton du « tuner ») qui ne laisse passer qu'une fréquence entre l'antenne et le détecteur. Il suffit d'enlever ce filtre pour que le détecteur puisse répondre à toute l'énergie radio reçue par l'antenne.

Pour connaître la fonction d'énergie ci-haut, on excite toutes les molécules avec un « flash » très intense de champ magnétique \vec{H} , qui comprend toutes les fréquences de Larmor possibles. Ce flash ne dure qu'une micro-seconde et on mesure ensuite l'énergie radio reçue en fonction du temps. Cette fonction étant périodique, il ne reste plus qu'à calculer les fréquences

radio par Série de Fourier (SF). Le seul point technique qui reste à considérer est que le vecteur \vec{M} retourne tranquillement à sa direction \vec{H}_0 après le pulse selon une fonction exponentielle décroissante (Figure 4-2). La courbe telle qu'on la mesure suit donc l'apparence de cette exponentielle - que l'on appelle en anglais "Free Induction Decay" ou FID - de sorte qu'avant de calculer sa SF, il nous faut donc la normaliser en la divisant par une exponentielle. Un exemple de spectre FID pour les atomes de carbone de l'*a*-pinène est montré à la Figure 4-4 ci-dessous.

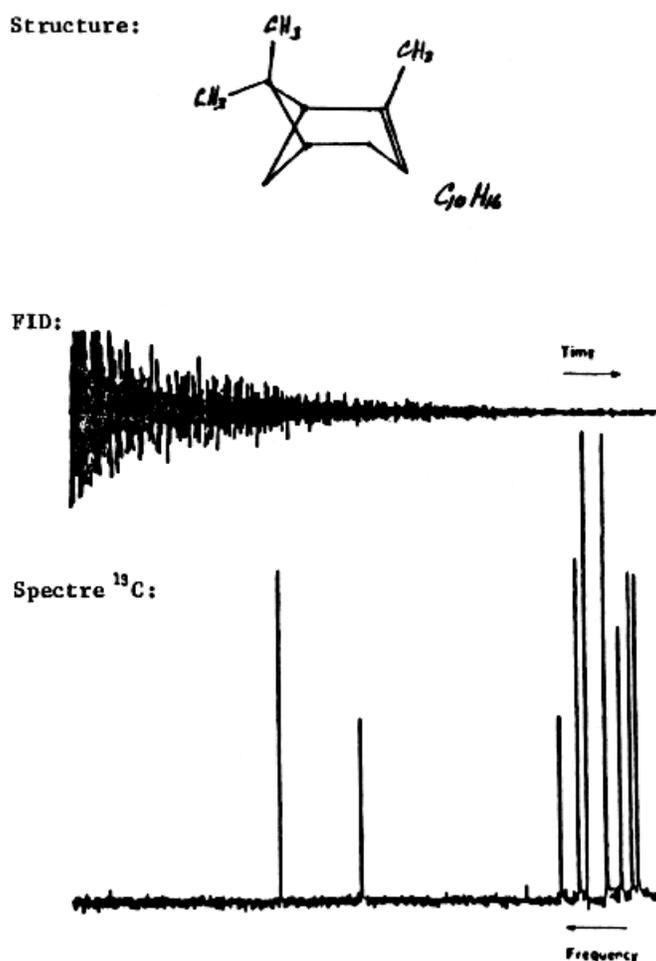


Figure 4-4 : structure, spectre FID et spectre RMN- ^{13}C de l'*a*-pinène.

Nous pouvons maintenant nous demander quel est l'avantage d'utiliser le RMN-Fourier. Pour le phénomène de résonance, seulement les noyaux porteurs de spin "résonnent". Avec la mesure des hydrogènes d'un échantillon organique, il n'y a aucun problème car plus de 99% des hydrogènes n'ont qu'un proton par noyau; ils sont donc porteur de spin. Par contre le carbone

n'est composé qu'à 1.5% de ^{13}C , l'isotope qui nous est utile. Pour un échantillon dilué, le signal sera si faible qu'il sera noyé dans le bruit de fond de l'appareil : le rapport signal/bruit (S/B) sera donc très faible. Cependant, il est possible d'améliorer ce rapport en faisant la moyenne de plusieurs spectres et on peut démontrer que ce rapport S/B augmente avec la racine carré du nombre de spectres utilisés. Par rapport au RMN conventionnel, le RMN de Fourier est de cent à mille fois plus rapide dans la mesure d'un spectre car il lit toutes les fréquences en même temps; d'où son avantage. Le spectre de l'*a*-pinène a été fait avec 200 passages, mais il est courant d'avoir des spectres de plus de 10 000 passages. (Dans ce cas, même en utilisant un RMN-Fourier, une telle série de mesures prend une journée complète.) Mentionnons également la possibilité de prendre des spectres pour les intermédiaires réactionnels ou pour les composés chimiques à vie courte.

C- La tomographie RMN.

Lorsqu'un médecin observe une photographie aux rayons-X de son patient, il sait reconnaître la position des os et de quelques organes. Cependant, s'il voit une tumeur, il ne pourra pas en déterminer la localisation exacte à partir d'une seule photographie car celle-ci est bidimensionnelle, contrairement au corps humain qui lui est tridimensionnel. Il devra prendre d'autres photos perpendiculaires s'il veut la situer plus avant et même là, à cause du flou créé par les os et les organes, la position exacte d'une tumeur reste souvent très vague. Par exemple, si celle-ci est située à l'intérieur du crâne, c'est tout juste s'il pourra dire de quel côté de la tête elle se trouve.

Pour résoudre ce genre de problème, ce que l'on désigne par **tomographie** regroupe un ensemble de techniques utilisées pour obtenir des photos précises et tridimensionnelles du corps humain. La première de ces techniques développées fut la tomographie par rayons-X. Un ordinateur prend une série de photos qu'il recoupe ensuite par rétroprojection (Figure 4-5). Le calcul n'est pas aussi simple à effectuer que sur l'exemple illustré car les rayons-X sont absorbés selon une expression exponentielle de l'épaisseur des matériaux (Loi de Beer-Lambert) et de leur densité mais l'analyse mathématique en est connue. Une autre méthode, de plus en plus utilisée, remplace les rayons-X par un champ magnétique pour sonder l'intérieur du corps humain et en obtenir des images tridimensionnelles: c'est la tomographie-RMN.

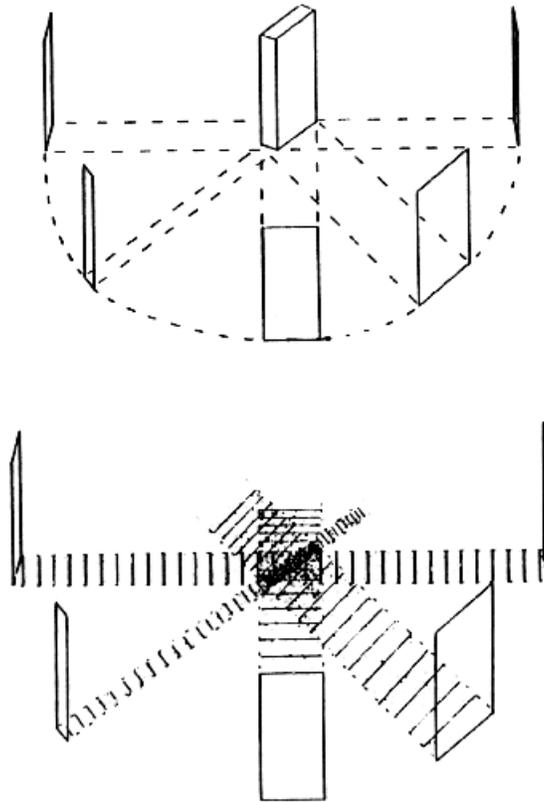


Figure 4-5 : illustration de la tomographie par rétro-projection.

La fréquence de Larmor d'un atome dépend du champ magnétique local. En spectroscopie RMN, on applique un champ homogène H_0 qui est modifié localement par les noyaux voisins (Figure 4-2 et Figure 4-3). En tomographie RMN nous relierons cette fréquence à la position de l'atome en utilisant une molécule homogène, comme les hydrogènes de l'eau, à laquelle on applique un gradient de champ \vec{H}_0 . Le terme gradient, indiqué ici par la petite flèche, signifie que la valeur du champ \vec{H}_0 croît linéairement avec la distance x . Dans l'échantillon, la présence de molécules d'eau à la position x_1 donnera sur le spectre un pic à la fréquence f_1 . La hauteur de ce pic sera déterminée par la concentration des molécules d'eau. La Figure 4-6 donne un exemple avec deux bacs d'eau de grosseur et de position différente. Les ondes électromagnétiques utilisées en RMN sont des ondes radio. Leur longueur d'onde est par conséquent de l'ordre du mètre, ce qui les rend utilisables pour l'analyse du corps humain.

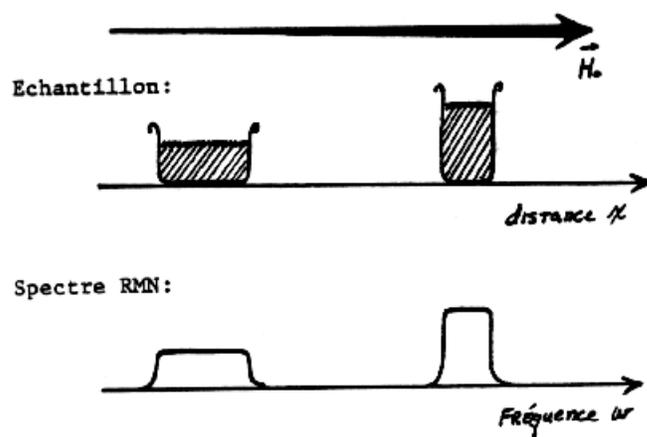


Figure 4-6

On ne peut utiliser ce gradient que dans une direction à la fois. Pour passer à la 2^e ou à la 3^e dimension nous devons apporter certaines modifications. La première solution a été évidemment celle de l'inventeur de la méthode, Lauterbur, qui a utilisé la méthode illustrée à la Figure 4-5. Pour réaliser son expérience, il a pris deux capillaires remplis d'eau qu'il a placé dans un appareil RMN modifié pour l'occasion. La Figure 4-7 en illustre le principe en A et montre en B le résultat tel qu'il l'a publié dans la revue Nature en 1973 ⁽²⁾.

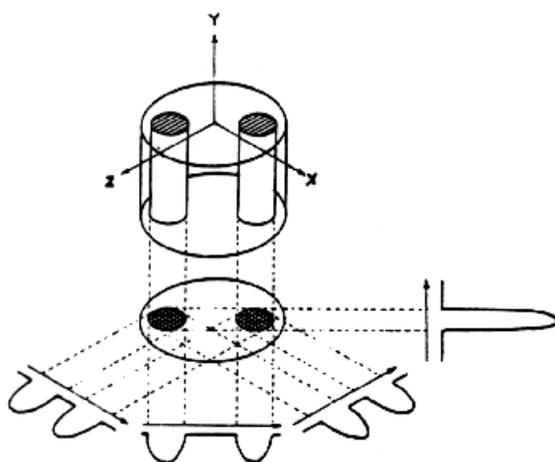


Figure 4-7a: Relationship between a three-dimensional object, its two-dimensional projection along the Y-axis, and four one-dimensional projections at 45° intervals in the XZ-plane. The arrows indicate the gradient directions.



Figure 4-7b: Proton nuclear magnetic resonance zeugmatogram of the object described in the text, using four relative orientations of object and gradients.

D- Le théorème du glissement (“Time Shifting”) et la 2e dimension.

À la place de la rétro-projection, les méthodes d'aujourd'hui utilisent la notion de la phase f pour résoudre ce problème de la 2^e dimension. Dans le cas où nous glissons une fonction quelconque d'une valeur t sur l'axe des X, chaque composante de sa série de Fourier s'en trouvera déphasée. Comme la fréquence n est inversement proportionnelle à la longueur d'onde, la grandeur de ce déphasage angulaire va dépendre également de cette fréquence n en plus de t . Comme nous l'avons vu à la section D du chapitre III, nous aurons alors:

$$\mathcal{TF}(f_{(x+t)}) = e^{i2\pi nt} \mathcal{TF}(f_{(x)}) \quad (4.1)$$

Prenons deux ondes d'amplitude A et A' , de longueur d'onde identique. Si nous les additionnons ensemble, ces deux ondes n'en formeront plus qu'une d'amplitude $A_t = A + A'$ (chapitre 1, section B). Déphasons maintenant une de ces ondes, avant de les ré-additionner. Nous obtiendrons toujours une seule onde, mais sa partie réelle (telle que calculée par TF) sera maintenant de $A + A' \cos f$. En déterminant ce résultat en fonction d'un déphasage croissant, nous pouvons trouver ainsi des renseignements sur les fonctions d'onde de départ. Par exemple, en notant le déphasage en cm, un maximum d'amplitude à tous les 10 cm nous indique que la valeur de la longueur d'onde λ est de 10 cm. Un résultat encore plus intéressant, en ce qui nous concerne, survient si nous appliquons ensuite une seconde transformée de Fourier; sur la base du

principe que la vitesse de déphasage par unité de temps ou de distance est elle-même une fréquence.

Prenons trois ondes Ψ , Ψ' et Ψ'' , d'amplitudes A , A' et A'' . Déphasons maintenant Ψ' et Ψ'' mais en prenant une vitesse trois fois plus grande, soit $3f$, pour Ψ'' . À chaque valeur de f calculons maintenant la partie réelle de l'onde totale, c'est-à-dire la somme de Ψ , Ψ' et Ψ'' et portons là ensuite sur un graphique. L'ensemble du résultat obtenu sera une certaine fonction périodique. Si nous appliquons une seconde transformée de Fourier à cette fonction, nous retrouvons les trois fréquences de déphasage, soit $n = 0, 1$ et 3 et la grandeur des coefficients respectifs sera de A , A' et A'' .

En pratique nous procédons comme à la section C, mais en prenant une seule mesure dans la direction X. L'onde radio (spectre FID) générée par chaque molécule d'eau est alors du type $A_{(x,t)} = A_{(x)} \cos(\mathbf{w}_x t)$, avec \mathbf{w}_x représentant la fréquence des molécules d'eau à la position x . Nous reprenons ensuite cette mesure, mais en appliquant d'abord un premier gradient $\vec{H}_{0,y}$, appelé gradient codeur de phase et perpendiculaire au gradient $\vec{H}_{0,x}$ pendant un temps t' . Durant cette période, le spectre FID de chaque molécule aura le temps de progresser avec une fréquence \mathbf{w}_y dépendant de y . À la fin du temps t' , la phase de chaque molécule dépendra de sa position y et vaudra $\mathbf{f}_{y,t'} = \mathbf{w}_y t'$. L'équation de chaque molécule sera donc de:

$$A_{(t,x)} = A_{t,(x)} \cos(\mathbf{w}_{(x)} t + \mathbf{f}_{y,t'}) \quad \text{avec } \mathbf{f}_{y,t'} = \text{une constante} \quad (4.2)$$

Nous recommençons ce processus plusieurs fois, en prenant un temps t' de plus en plus long. À chaque fois, le déphasage $\mathbf{f}_{y,t'}$ sera donc de plus en plus important et sa variation en fonction du temps représentera la fréquence \mathbf{w}_y .

En appliquant une transformée de Fourier à chaque mesure, nous obtenons d'abord les fréquences \mathbf{w}_x et les amplitudes $A_{x,t'}$. Comme il est constant, le terme $\mathbf{f}_{y,t'}$ n'a aucun effet sur la fréquence calculée mais il influence l'amplitude de $A_{x,t'}$ selon $\cos \mathbf{f}_{y,t'}$. C'est cette dernière variation qui nous permet de révéler la seconde dimension suivant l'axe des Y. Il suffit pour cela

d'aligner les résultats obtenus pour $A_{x,t'}$ et d'y appliquer une seconde transformation de Fourier pour obtenir le diagramme des valeurs de w_y , soit la seconde dimension recherchée (Figure 4-8).

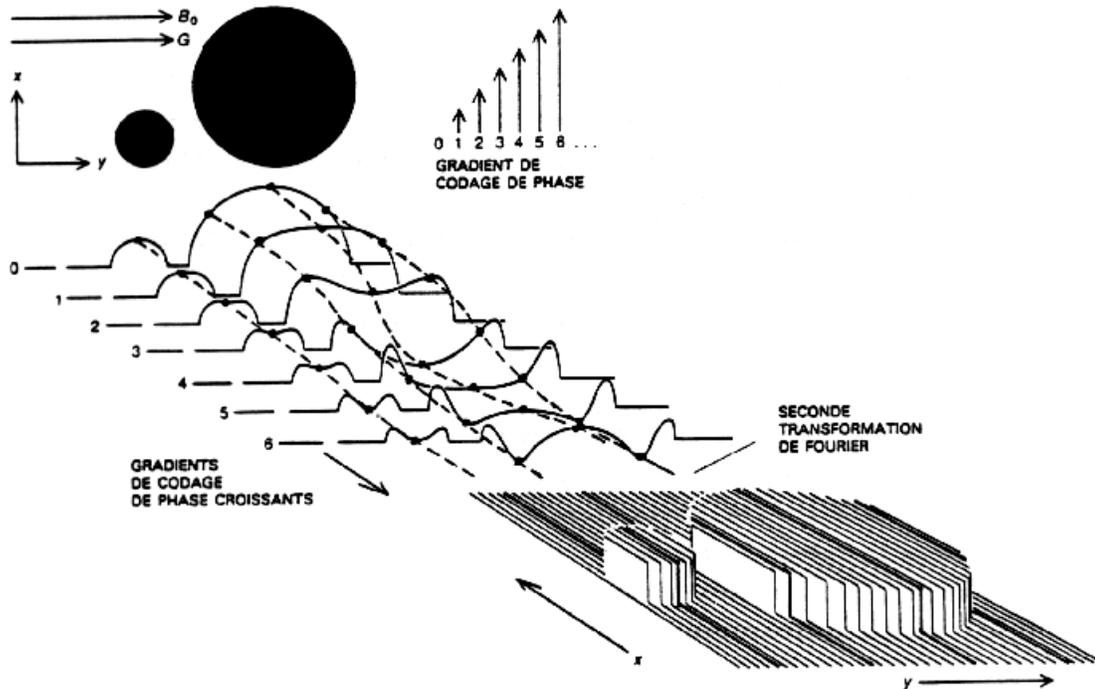


Figure 4-8 : En zeugmatographie de Fourier, on applique un gradient de champ magnétique pendant un court instant juste avant que le gradient habituel G soit déclenché. On applique le second gradient, appelé gradient codeur de phase, dans un plan perpendiculaire au gradient initial et on augmente progressivement son amplitude à partir de zéro par étapes successives. Après mesure du signal de RMN et transformation de Fourier, on obtient une série d'images de plus en plus “déphasées”. On fait alors subir aux points correspondants à chacune des images (lignes brisées colorées) une seconde transformation de Fourier pour construire alors l'image finale. Le terme zeugmatographie vient du grec zeugma, signifiant ce qui relie. il désigne en l'occurrence la manière dont l'échantillon couple le champ de radiofréquence et le gradient du champ magnétique.

L'explication que nous venons de voir est évidemment simplifiée car la spectroscopie RMN comporte plusieurs phénomènes. Le raisonnement général reste cependant le même. Dans les références, le chapitre 2 dans Cohen ⁽⁵⁾ décrit quelques méthodes additionnelles mais le plus intéressant reste l'article de Pykett dans la revue “Pour la Science” ⁽¹⁾.

Bibliographie suggérée

1. Pykett, Ian : *Les Applications médicales de la Résonance Magnétique Nucléaire*;
Pour la Science, 48-59, juillet 1982.
(Version anglaise: Scientific American **246** (5), 78-88, may 1982.)
2. Lauterbur, P. C.; Nature **242** (5394), 190-191, 1973.
3. Brownell, G. L. et coll. : *Positron and NMR Imaging*;
Science **215** (4533), 619-626, 1982.
4. Weisman, I. D. & Bennett, L. H. : *Recognition of Cancer in vivo by NMR*;
Science **178**, 1288-1290, december 1972.
5. Cohen, J. S. : **Magnetic Resonance in Biology**;
John Wiley & Sons, New York, 1980.
6. Knowles, P. F., Marsh, D. & Rattle, H. W. E. : **Magnetic Resonance of Biomolecules**;
John Wiley & Sons, London, 1976.
7. Farrar, T. C. : **Pulse and Fourier Transform NRM**;
Academic Press, New York, 1971.

Note d'introduction

Document sur **La Transformée de Fourier et ses applications en chimie-biologie**,
par Sylvain Lafontaine, ing.

Ce document a été réalisé durant l'été de 1983, alors que j'étais étudiant à l'Université du Québec à Trois-Rivières et a été dactylographié à la main. La version PDF que vous avez actuellement a été réalisée en digitalisant (« scannant ») le document original; c'est pourquoi sa présentation est relativement grossière. À cause des nombreuses formules, je n'ai pas pu utiliser les fonctions d'OCR (« Optical Caraceteres Recognition ») pour en réduire la taille car cela introduisait beaucoup trop d'erreurs. J'ai cependant de le faire dès que j'en aurais le temps; ce qui va améliorer autant sa présentation et son impression que sa taille.

La version actuelle (septembre 2000) est constitué de huit chapitres. Ils sont présentement disponibles pour téléchargement sur mon site internet à www.aei.ca/~sylvain .

Quoique qu'il soit copyrighté, ce document est gratuit et vous pouvez le redistribuer à votre guise en autant que les mentions de copyright ou de citation soit maintenues; à l'exception des portions de texte et des images copyrightées par d'autres, bien entendu. Les cartes postales et les dons en argent sont cependant les bienvenus.

Il me fera plaisir de recevoir vos commentaires et suggestions. Cependant, comme cela fait près de 20 ans que je n'ai plus travaillé activement là-dessus; vous comprendrez que je ne suis pas en mesure de vous aider si vous avez des questions ou encore de remodifier substantiellement ce document.

Vous pouvez communiquer avec moi par internet à sylvain@aei.ca, sur mon site web à www.aei.ca/~sylvain, par [ICQ](tel:10357666) à 10357666, par [MSN](https://www.msn.com) à sylvain_lafontaine@hotmail.com ou par courrier à l'adresse ci-dessous.

Au plaisir,
Sylvain Lafontaine, ing.

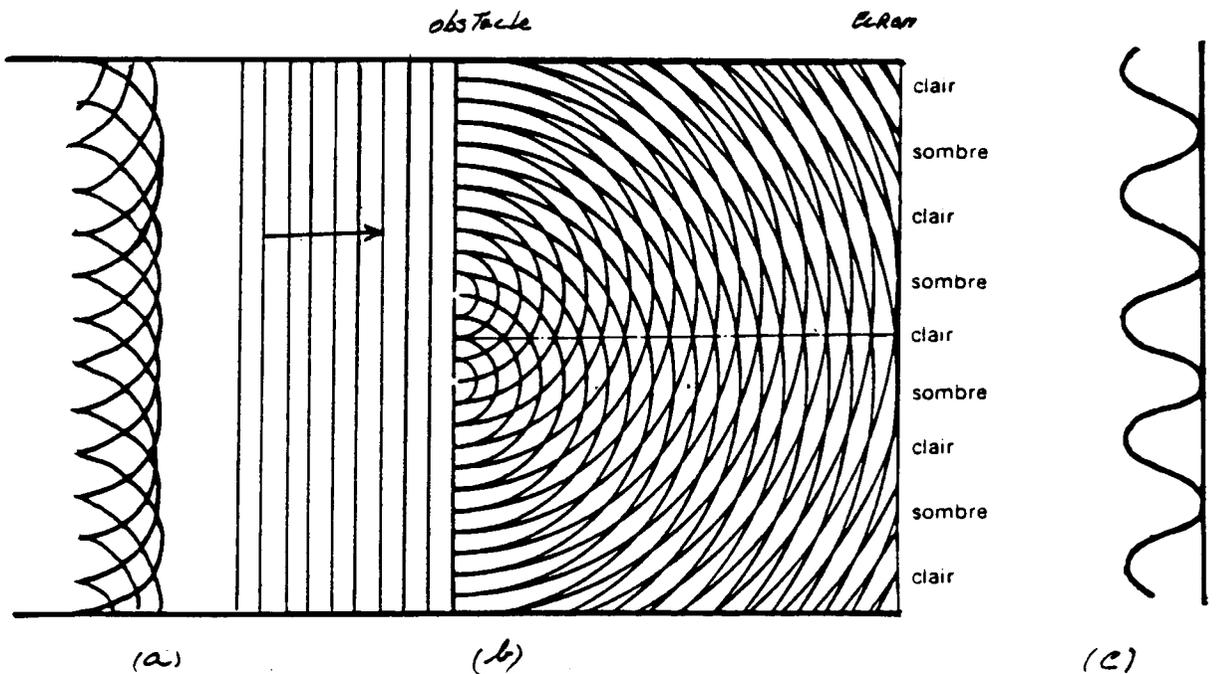
9735 St-Hubert, #5
Montréal (QC)
H2C 2H2
Canada

Chapitre V- La Transformée optique.

A- Principe de base: la diffraction.

Jusqu'à présent les sources de lumières interférentes que nous avons examinées étaient des atomes diffusants. En 3 dimensions, une onde lumineuse est sphérique. Pour la formation d'un train d'ondes parallèles, Huygen a proposé qu'il s'agissait de la superposition d'une multitude d'ondes sphériques (figure 5.1a). En longeant une substance opaque, une partie de ces ondes sphériques sont absorbées. Ceci permet aux ondes voisines de se répandre dans des directions auparavant interdites, après le franchissement de l'obstacle. On appelle ce phénomène la diffraction. Dans le cas d'une petite ouverture, celle-ci devient la source d'ondes concentriques (figure 5.1b). Avec deux ouvertures, il y aura interférence qui va produire une série de bandes claires et sombres appelées frange de Young. Idéalement l'intensité de cette frange est sinusoidale.

Figure 5.1:



Nous voyons que le patron de diffraction $\Psi_{(\alpha)}$ est la transformée de Fourier (TF) de l'ouverture. Pour une ouverture à deux dimensions, figure 5.2 b, nous devons connaître la différence de trajet entre les deux trajets parallèles OQ et PQ. La figure 5.2 b illustre ce point. Sur cette figure, \vec{r} est un vecteur allant de O vers P. La différence de trajet est égale à la projection de \vec{r} sur \vec{d} , projection que l'on calcule à l'aide du produit scalaire:

$$\begin{aligned}\vec{r} \cdot \vec{d} &= |\vec{r}| |\vec{d}| \cos \gamma \\ &= X_r X_d + Y_r Y_d + Z_r Z_d\end{aligned}$$

avec X, Y et Z les coordonnées respectives de nos 2 vecteurs. Ceux qui ne sont pas familiar avec le produit scalaire, peuvent aller voir la section E du chapitre III. Les coordonnées de \vec{r} sont (x, y, 0); en posant à \vec{d} une longueur de 1, ses coordonnées sont (sin α , sin β , cos α), d'où:

$$\vec{r} \cdot \vec{d} = x \sin \alpha + y \sin \beta$$

La différence de trajet totale est donc égale à la somme des différences selon les directions x et y. En prenant la même approximation que ci-dessus, soit des angles en radian, nous avons finalement que:

$$\Psi_{(\alpha, \beta)} = \iint_{-\infty}^{\infty} f(x, y) e^{-ik(x\alpha + y\beta)} dx dy$$

Dans le cas d'une ouverture simple, la fonction $f(x,y)$ égale 1 partout, sauf à l'extérieur des limites où elle est égale à zéro. Pour l'ouverture rectangulaire, y est une constante lorsque nous intégrons x , et vice versa. Cela nous permet de séparer l'intégrale double ci-dessus en 2 intégrales. Ψ devient:

$$\Psi(\alpha, \beta) = Cte \cdot \int_{-a/2}^{a/2} e^{-i k \alpha x} dx \cdot \int_{-b/2}^{b/2} e^{-i k \beta y} dy$$

$$= Cte \cdot \int_{-a/2}^{a/2} \{ \cos(k \alpha x) - i \sin(k \alpha x) \} dx \cdot \int_{-b/2}^{b/2} \{ \cos(k \beta y) - i \sin(k \beta y) \} dy$$

Comme l'ouverture est symétrique, c'est une fonction paire. Le terme imaginaire de chaque intégrale est donc nul. Il est facile de voir que le résultat devient:

$$\Psi(\alpha, \beta) = \frac{\sin \frac{1}{2} k \alpha a}{\frac{1}{2} k \alpha a} \cdot \frac{\sin \frac{1}{2} k \beta b}{\frac{1}{2} k \beta b} \cdot ab \cdot Cte$$

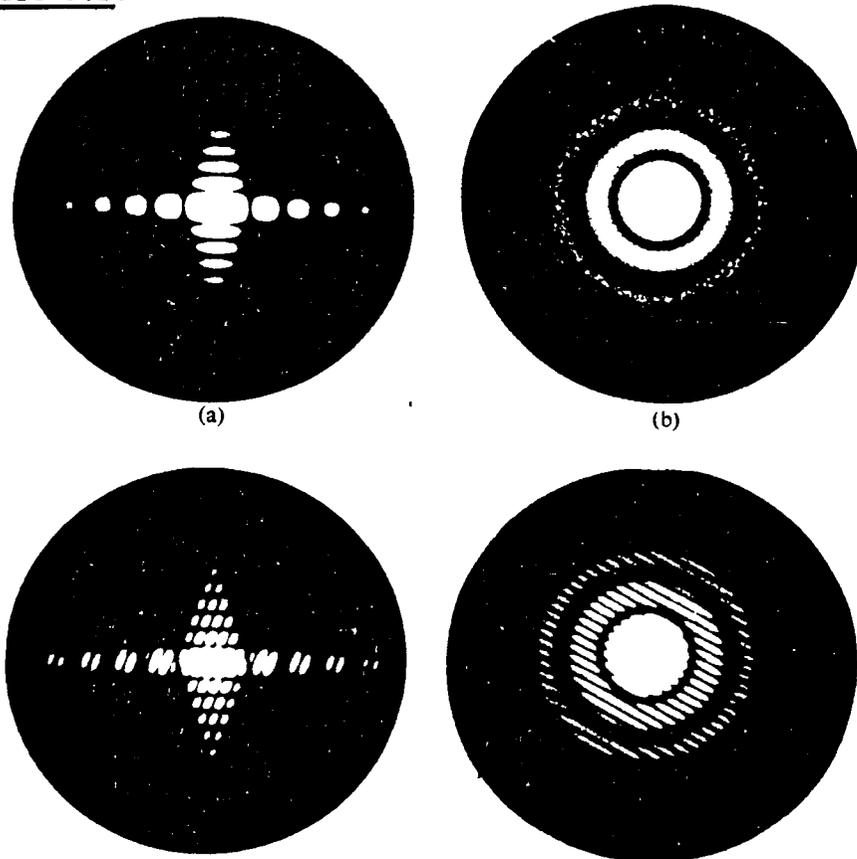
L'intensité que nous voyons ou que nous mesurons est proportionnelle au carré de l'amplitude. Cela provient du fait que l'énergie dans une onde lumineuse est proportionnelle à la section transversale de l'onde sphérique. Ψ^2 est appelée la Transformée optique de l'ouverture $f(x,y)$. Pour une fente très mince, $b \rightarrow 0$ et $\frac{\sin^2 \frac{1}{2} k \beta b}{(\frac{1}{2} k \beta b)^2} \rightarrow 1$, de sorte que l'intensité mesurée est:

$$I(\alpha) = \frac{\sin^2 \frac{1}{2} k \alpha a}{(\frac{1}{2} k \alpha a)^2} \cdot Cte'$$

Paradoxalement le calcul pour une ouverture circulaire est plus compliqué et demande l'emploi des fonctions de Bessel, car on ne peut séparer x et y en 2 intégrales. Les figures 5.3a et b montrent les patrons de diffraction obtenus pour une ouverture rectangulaire ou circulaire. Si nous mettons deux ouvertures ensemble (proche l'une de l'autre), le patron obtenu sera le résultat de la multiplication des patrons en a ou b par une frange de Young: figure 5.3c et d. L'explication de ce phénomène sera décrit au chapitre VII. Les patrons de dif-

fraction que nous venons de voir sont appelés patrons de Fraunhofer. Dans le cas de l'ouverture circulaire, les disques obtenus sont nommés d'après celui qui les a observé en premier: Airy.

Figure 5.2:



C- La lentille: une transformée de Fourier naturelle.

Pour une ouverture simple comme la circulaire, il n'y a aucun problème à placer l'écran suffisamment loin et de photographier le patron. Avec un objet plus compliqué, nous aurons besoin de concentrer les rayons parallèles. La lentille convexe a cette propriété de converger les rayons parallèles en un point sur le plan focal, comme OB et HC sur la figure 5.4. Chaque train d'ondes parallèles de l'objet diffractant étant une composante de sa transformée de Fourier (chapitre II, section C), il se forme sur le plan focal l'image de cette transformée de Fourier. La figure 5.4b en montre un exemple simple, avec un réseau de points comme objet.

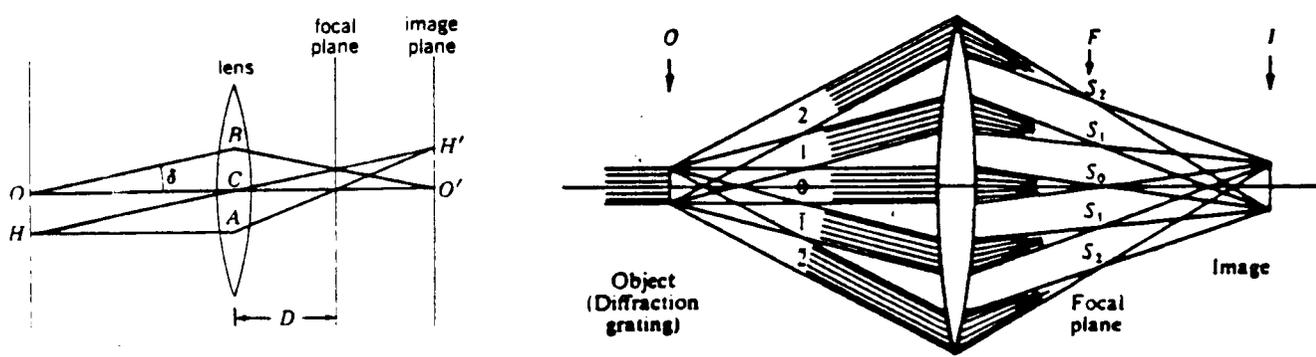


Figure 5.4: Illustration de la formation d'un patron de diffraction sur le plan focal d'une lentille.

Habituellement on se sert de cette méthode en chimie-biologie pour l'analyse des photographies de microscope électronique. Le patron de Fraunhofer obtenu sert aux analyses suivantes:

- 1- Analyse des périodicités dans une molécule.
- 2- Filtration et amélioration de la qualité des images.
- 3- Reconstitution de structures à 3 dimensions.

La figure 5.5 montre un schéma du montage expérimental. Les lentilles L_1 et L_2 forme le train d'ondes cohérentes, la lentille L_3 est la lentille de diffraction. L'image de diffraction se forme sur le plan focal. On peut facilement l'obtenir en mettant à cette position une plaque photographique. La lentille L_4 sert à la filtration d'image, comme nous le verrons plus loin. Pour éviter la perte de l'information sur la phase, cette étape est faite simultanément à la première, sans passer par l'intermédiaire d'une image photographique du patron. On insère alors un filtre à la place de la plaque photographique sur le plan focal de L_3 .

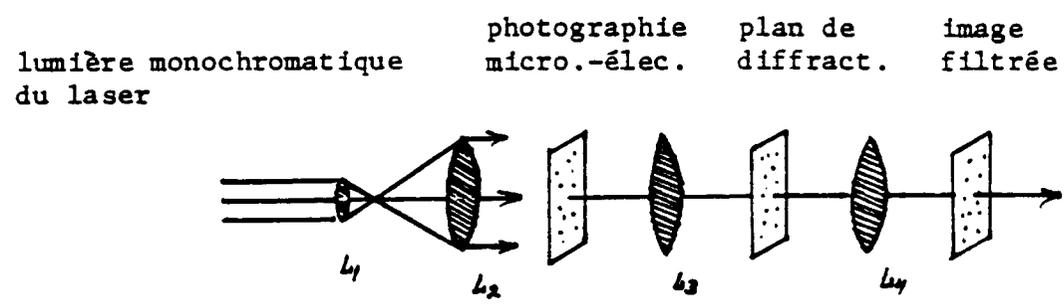


Figure 5.5: Système optique utilisé pour la diffraction ou la filtration d'image photographique.

Une technique que nous ne verrons pas ici est la clarification des photographies floues. Comme la lentille des appareils photo agit comme une transformée de Fourier, une image floue correspond à un déphasage. Il est possible de corriger par calcul cet effet afin de retrouver une image nette, si on connaît les dimensions de la lentille. Je vous invite à aller voir les résultats de cette technique à la référence suivante:

Image Processing by Computer,
Scientific American 254 (4), pages 214-225, October 1981.

D- Analyse des périodicités d'une molécule cylindrique.

Si une molécule possède une structure périodique, son patron de diffraction sera l'équivalent d'une série de Fourier. Malheureusement la molécule est à 3 dimensions et sa photographie à 2, de sorte que son analyse se complique un peu. Un bon exemple serait celui d'un escalier circulaire. Chaque marche à l'intérieur d'un tour complet correspond à une périodicité, par exemple 15 marches /tour. Chaque tour complet est une autre périodicité. Il y a également plusieurs autres trajectoires (= d'autres périodicités) de possible. Cependant sur l'image photographique à 2 dimensions, ces périodicités hélicoidales seront déformées et le patron obtenu correspondra aux amplitudes d'une fonction de Bessel (figure 5.6a et b).

Nous pouvons cependant simplifier en remarquant que la surface supérieure du cylindre est similaire à un plan. De plus les côtés de la molécules sont flous sur la photo. Le patron de diffraction ressemblera à celui d'une molécule plane: seulement les amplitudes maximum de la fonction de Bessel seront visibles. Cette approximation est illustrée à la figure 5.6, avec la notation. Le premier chiffre indique la périodicité pour un tour horizontale du cylindre (cellule unitaire horizontale), le 2^e la périodicité verticale (il y en a 2 d'indiqué par un rectangle). Rappelons que sur le patron de diffraction, la distance entre chaque point et le centre est inversement proportionnelle à la longueur de la périodicité.

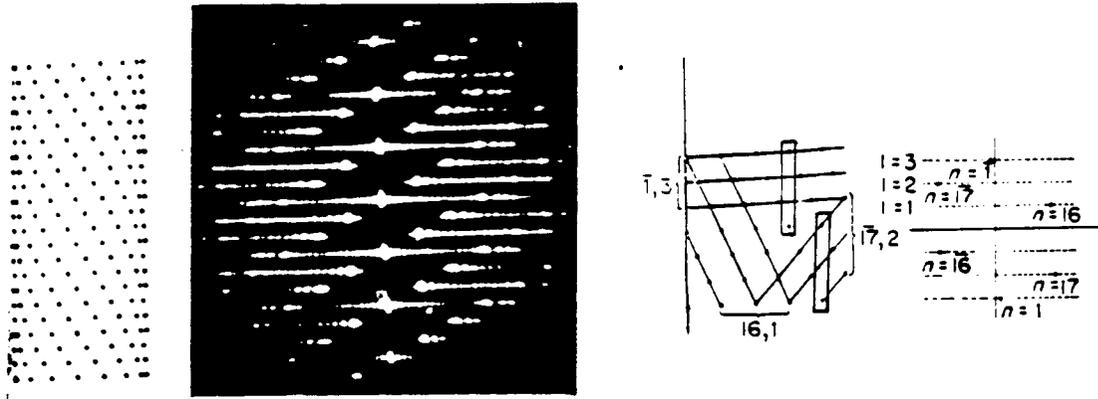


Figure 5.6: A gauche: illustration d'un cas idéal de diffraction d'une structure hélicoidale à partir d'un masque percé par des trous d'aiguille. A droite: notation désignant les maximums de la fonction de Bessel d'un patron de diffraction d'une structure hélicoidale.

Sur la figure 2 et 3 de l'article photocopié ci-joint, il y a l'exemple pour le phage T_4 . Les diffractions correspondant aux périodicités verticales forment des lignes facilement visibles appelées ligne de réflexion (en anglais "layer line"). La grosse croix centrale provient du masque rectangulaire utilisé pour isoler la molécule du reste de la photo et n'entre pas dans la numérotation. L'intensité maximale sur la septième ligne étant au centre, elle provient de l'espacement verticale entre chaque anneau du phage. L'échelle étant de $0.0081 \text{ \AA}^{-1}/\text{cm}$, la distance de 3.2cm donne un espacement de 38 \AA . La dimension verticale de la cellule unitaire (ou unité de répétition) est donc de $7 \times 38 \text{ \AA} = 266 \text{ \AA}$. L'original de cette photo est également disponible à la page 176 du Lipson. A titre d'exercice, vous pouvez calculer les dimensions de la cellule unitaire en utilisant la 2^e ligne de réflexion.

E- Filtration des images.

Un des problèmes en microscopie électronique est que l'on voit en même temps les deux cotés de l'objet (cotés proche et opposé). Cette superposition complique beaucoup l'analyse. Par exemple le phage T_4 que

nous venons de voir ressemble sur les photos à un empilement de disques (figure 1 de l'article ci-joint), alors que sa structure est toute autre. Il y a aussi le "bruit" de l'image, provenant de la mauvaise définition ainsi que des déformations causées par les procédures de coloration. La filtration optique consiste à reproduire une image filtrée de l'objet à partir de son patron de diffraction, en n'utilisant que les diffractions correspondant à un côté de l'objet. Cette seconde transformation se fait simultanément à la première en ajoutant la lentille L_4 sur la figure 5.5. Afin d'éviter de perdre l'information de la phase, on ne passe pas par l'intermédiaire d'une photo, on utilise plutôt directement l'image de diffraction en insérant un masque spécialement découpé au plan focal de L_3 . La figure 5.7 montre le résultat obtenu (à droite) à partir d'un modèle de plastique (à gauche).

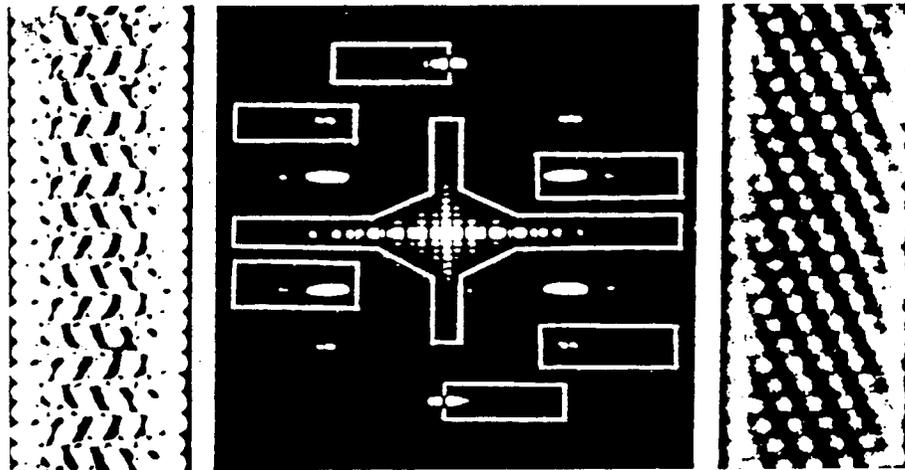


Figure 5.7.

F- Reconstruction de structures tridimensionnelles.

La méthode de filtration optique est une amélioration, mais ce n'est pas l'idéal. Le mieux serait évidemment d'avoir une image de sa structure complète en 3 dimensions, comme il est possible de le faire avec la tomographie. Grâce au théorème de la projection, nous pouvons calculer

cette structure tridimensionnelle à partir des patrons de diffraction 2d.
Ce théorème s'énonce comme suit:

"Si nous projetons (additionnons) la masse d'un objet tridimensionnel suivant une direction θ , la transformée de Fourier de cette projection équivaut à une section plane dans la transformée de Fourier à 3 dimensions de l'objet."

Le patron de diffraction d'une photo correspond à cette transformée 2d d'une projection θ . En assemblant ces TF pour plusieurs angles de projection, nous obtenons ainsi la TF tridimensionnelle complète de l'objet. Il ne reste plus qu'à calculer sa TF inverse pour avoir la structure complète de l'objet. La figure 5 illustre assez clairement ce principe. Il reste évidemment le problème de la phase, mais il ne faut pas oublier que la diffraction optique n'est qu'un moyen commode de faire une TF à 2 dimensions. A partir de l'original, l'ordinateur peut calculer sa transformée complète, incluant la phase. L'article classique dans ce domaine est celui de De Rosier et de Klug en 1968, vous en avez une photocopie ci-jointe. Avant de terminer, mentionnons un dernier problème en microscopie électronique, celui de la coloration. Bien qu'ils n'utilisent pas la transformée optique, la technique utilisant un microscope à balayage de Engel, Baumeister et Saxton vaut la peine d'être lue.

Exercice: A l'aide de la figure 6 de l'article photocopié ci-joint, donner une explication raisonnable en 2 dimensions du théorème de la projection. Indice: voir le chapitre II.

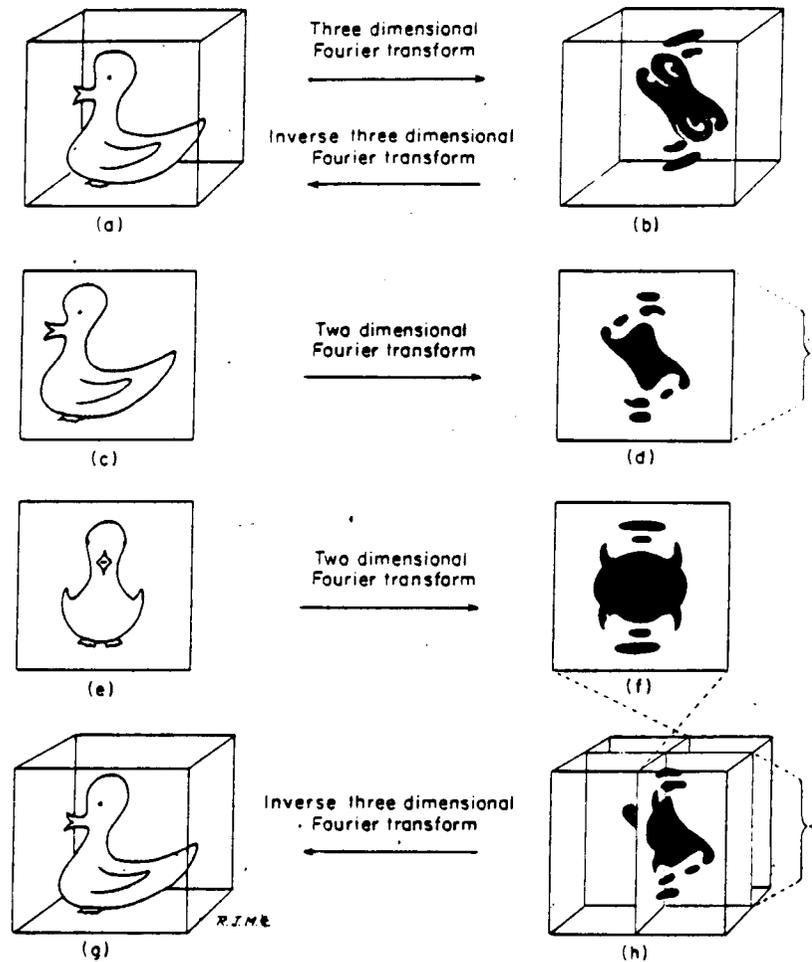


Fig. 8: The mathematical principles of three-dimensional reconstruction. (a), A three-dimensional duck and (b) its three-dimensional Fourier transform; (c), a projection of (a) and (d) the two-dimensional Fourier transform of (c); (e), another projection of (a) and (f) its two-dimensional Fourier transform; (g), the three-dimensional duck calculated from the three-dimensional Fourier space (h) which was reconstructed by sampling three-dimensional Fourier space with the two-dimensional transforms (d) and (f).

Bibliographie:

- 1- Klug A. & Berger J. E.: An Optical Method for the Analysis of Periodicities in Electron Micrograph. *J. Mol. Biol.* 10, 565 - 569, 1964.
- 2- Klug A. & DeRosier D. J.: Optical Filtering of Electron Micrographs *Nature* 212 (5057), 29 - 32, 1966.

- 3- DeRosier D. J. & Klug A.: Reconstruction of Three Dimensional Structure from Electron Micrographs. Nature 217, 130 - 134, January 1968.
- 4- Crowther R. A., Amos L. A., Finch J. T., DeRosier D. J. & Klug A.: Three-Dimensional Reconstruction of Spherical Virus. Nature 226, 421 - 425, May 1970.
- 5- Moore P. B., Huxley H. E. & DeRosier D. J.: Three-Dimensional Reconstruction of F-Actin. J. Mol. Biol. 50, 279 - 295, 1970.
- 6- Olins D. E. et coll.: Electron Microscope Tomography Transcription in Three Dimensions. Science 220 (4596), 498 - 500, 1983.
- 7- Lipson H. : Optical Transforms, Academic Press, London, 1972.

Les 2 prochains articles sont théoriques, et le dernier est d'un intérêt indirect:

- 8- Klug A. & Crowthers R. A.: Three-Dimensional Image Reconstruction from the Viewpoint of Information Theory. Nature 238, 435 - 440, August 1972.
- 9- DeRosier D. J. & Moore P. B.: Reconstruction of Three-Dimensional Images from Electron Micrographs. J. Mol. Biol. 52, 355 - 396, 1970.
- 10- Engel A., Baumeister W. & Saxton W. D.: Mass Mapping of a Protein Complex with the Scanning Transmission Electron Microscope. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 79, 4050 - 4054, July 1982.

Reconstruction of Three Dimensional Structures from Electron Micrographs

by

D. J. DE ROSIER

A. KLUG

MRC Laboratory of Molecular Biology,
Hills Road, Cambridge

General principles are formulated for the objective reconstruction of a three dimensional object from a set of electron microscope images. These principles are applied to the calculation of a three dimensional density map of the tail of bacteriophage T4.

THE standard high resolution electron microscope has a depth of focus of several thousand Angströms, making the image a two dimensional superposition of different levels in the three dimensional structure. The focus cannot be adjusted to different levels within the object, and so three dimensional structures are difficult to analyse. Stereo-electron micrographs do not overcome this difficulty satisfactorily, as will be shown.

Our method starts from the obvious premise that more than one view is generally needed to see an object in three dimensions. We determine first the number of views required for reconstructing an object to a given degree of resolution and find a systematic way of obtaining these views. The electron microscope images corresponding to these different views are then combined mathematically, by a procedure which is both quantitative and free from arbitrary assumptions, to give the three dimensional structure in a tangible and permanent form. The method is most powerful for objects containing symmetrically arranged subunits, for here a single image

effectively contains many different views of the structure. The symmetry of such an object can be introduced into the process of reconstruction, allowing the three dimensional structure to be reconstructed from a single view, or a small number of views. In principle, however, the method is applicable to any kind of structure, including individual, unsymmetrical particles, or sections of biological specimens.

Summary of Procedure

Electron micrographs are selected in which the details of the structure show up best, as judged for example in the phage tail described later, by their optical diffraction patterns^{1,2}. The optical density in each image is sampled at regular points on a grid by an automatic microdensitometer linked to a computer (unpublished work of U. W. Arndt, R. A. Crowther and J. F. W. Mallett), which converts the image into a set of numbers representing the density at each grid point. These numbers are now transformed by computation into a set of Fourier

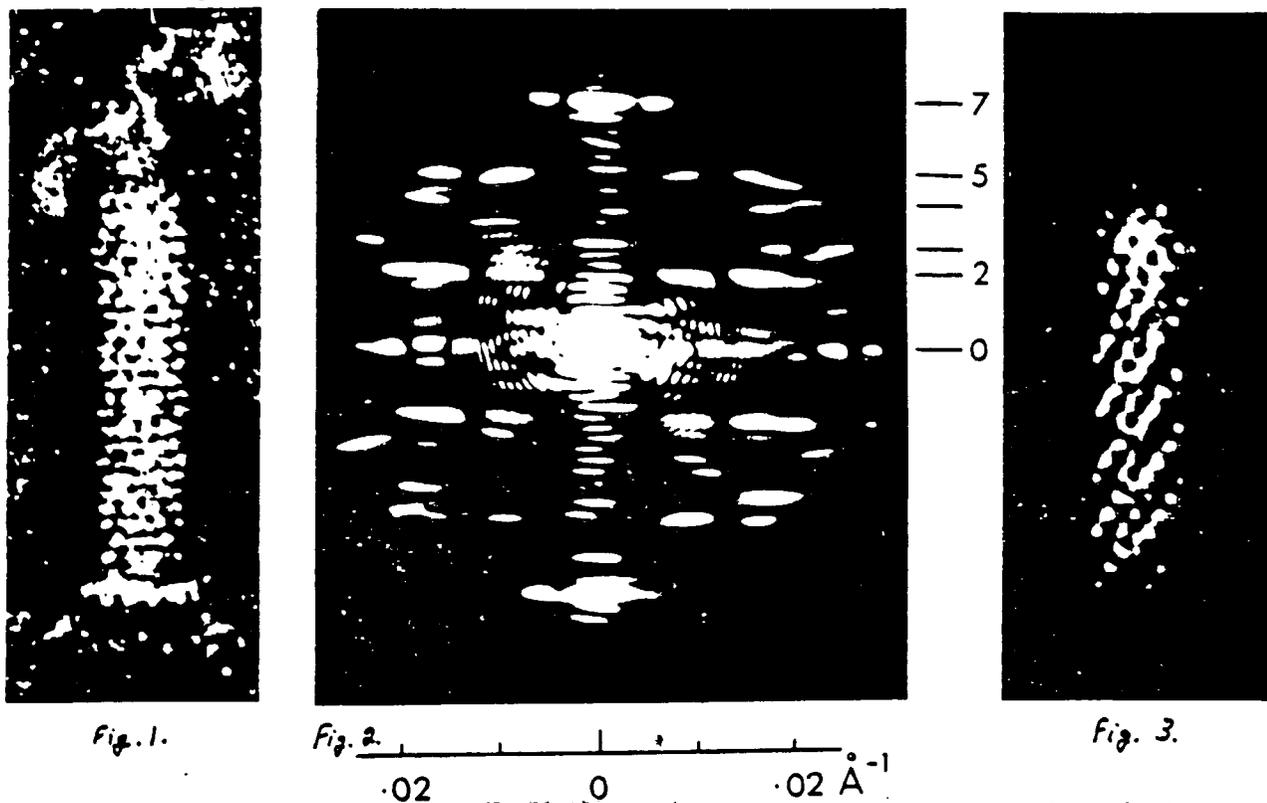


Fig. 1. Electron micrograph of a tail of bacteriophage T4, negatively stained with uranyl formate. ($\times 500,000$.)

Fig. 2. Optical diffraction pattern of the phage tail image in Fig. 1. Stronger exposures show that the order in the micrograph extends to spacings of about 25 Å. The strong meridional peak on the seventh layer line arises from the spacing of 38 Å between annuli. The layer lines are approximately equally spaced at the orders of an approximate repeat of $7 \times 38 = 266$ Å. The helical selection rule for the diffraction pattern is $l = 2n + 7m$, the only permitted values of n being those which are multiples of six.

Fig. 3. Optically filtered image of phage tail in Fig. 1, admitting only the diffracted rays corresponding to the far side of the particle. The dominant features are two distinct sets of oblique striations, which correspond to two distinct sets of helical lines running along two cylindrical surfaces of different diameter, and thus correspond to features at different depths in the particle.

amplitudes and phases*. A Fourier synthesis is then carried out which takes into account the symmetry of the object† and which builds up a three dimensional map of the structure. The density at each point on this map is made up by the summation of Fourier components contributed by all the different images of the object. This final step is similar to the method which is used by crystallographers for building up three dimensional maps of molecules from the amplitudes and phases of the X-rays diffracted by a crystal. The X-ray diffraction pattern lacks information about the phases, but these are readily calculated here from the density distribution in the original electron micrographs‡.

Application to the Tail of Bacteriophage T4

The tail of the *T*-even bacteriophages is made up of a core surrounded by a contractile sheath*. This contains protein subunits arranged in successive annuli which are rotated with respect to one another, so that the subunits also lie along oblique helical lines. On injection of the phage DNA into the host cell the sheath contracts, riding up the core. By comparing extended and contracted sheaths, we hope to discover the path of the contraction process.

Fig. 1 shows an electron micrograph of an extended phage tail which has been negatively stained. Its optical diffraction pattern, reproduced in Fig. 2, is essentially symmetrical about the meridian; because the tail is helical, this shows that the micrograph is made up by superposition from equally contributing substructures at the near and far sides of the particle*. The diffracted rays from the unwanted side of the particle can now be filtered out, and a good image of the other side obtained by optical recombination of the remaining diffracted rays*. Fig. 3 shows such an image from one side of the phage tail, but the picture is still complex, because it contains detail coming from different radii of the particle. This difficulty is overcome by our new reconstruction method which allows us to work in three dimensions and thus to separate the various radial contributions§.

Fig. 5 shows a model of the phage tail, consisting of the core together with its sheath, obtained by application of this method to the image in Fig. 1. It represents a Fourier synthesis of the particle at a resolution of 35 Å, in which the solid parts represent regions inaccessible to the negative stain. Comparison of such density maps from four different particles revealed only slight differences. The model contains two sets of black wires

* Our method can be reformulated so as to carry out the reconstruction process without going through the intermediate stage of calculating Fourier coefficients, but this stage provides a useful point at which to check and if necessary correct the data. For example, in the case of a particle with helical symmetry like the phage tail, the relationship of the phases on the two sides of the meridian of a computer-generated Fourier transform provides a check that the axis of the particle has been correctly chosen (compare Fig. 4). If the axis were not quite correctly chosen, its position can be refined in Fourier space.

† For example, for a helical particle the three dimensional Fourier programme takes the form of a Fourier-Bessel synthesis into which the appropriate helical parameters can be inserted.

‡ The parallel with X-ray diffraction can be carried further, for it is possible to determine the Fourier amplitudes by optical diffraction from the electron microscope images. The determination of phases optically is more difficult, but we have tried out two optical techniques for phase determination. (1) The straightforward, but tedious, method in which diffracted rays are allowed to interfere pairwise to produce fringes, the positions of the fringe minima with respect to some reference point giving the phase. The procedure was carried out on our optical filtering system (compare ref. 2), but is very laborious and was less accurate than the densitometry method. (2) A holographic method in which the diffracted rays from the subject are allowed to interfere with a strong reference beam coming from a point in the same plane as the subject. The holographic technique using this particular geometry has been variously termed "Fraunhofer diffraction holography" and "Fourier transform holography". This method has the same basis as the heavy-atom method in X-ray crystallography. The method was not pursued intensively, because our first trials showed that, with subjects such as ours containing very fine detail, a proper interferometric system would have to be constructed.

§ Optical filtering is basically a two dimensional operation and gives direct results when applied to structures which are essentially two dimensional, such as overlapping sheets*, thin-walled tubes (our work in preparation on the structure of the polyheads of bacteriophage T4; Kiselev, N. A., De Rosier, D. J., and Klug, A., work in preparation on the structure of tubes of catalase) or shallowly grooved solid objects (compare ref. 2).

threaded through the two most prominent helical grooves; they form parallelograms which mark out the unit cells. There are six unit cells spanning the equator of the particle, corresponding to the number of subunits in the annulus^{10,11}.

We find a hole of about 30 Å diameter along the axis of the particle as we move outwards from the centre. This is formed probably by the packing of protein subunits in the tail core about a rotational symmetry axis. The resolution, however, is not sufficient to show up any fine periodic variations in the surface bounding this hole*. The model does show strong azimuthal fluctuations in density at two radii. Six helical tunnels of about 30 Å diameter lie at a radius of 65 Å, corresponding to the boundary between the sheath and the tail core (Fig. 5c). The matter which alternates with the tunnels at this radius presumably represents the connexions between tail and core. (These are to be expected, since the sheath is found in the extended state only when surrounding a core. Free sheaths are always contracted¹².)

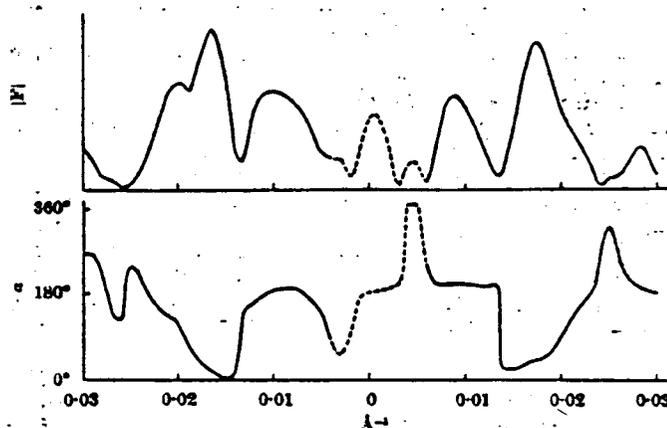


Fig. 4. Part of the computer-generated Fourier transform of the image of the tail in Fig. 1. The Fourier amplitude $|F|$ along the second layer line is shown (compare Fig. 2), together with the accompanying phase α . The dotted parts of the curves near the middle of the diagram depend upon the exact region used to produce the Fourier transform; the regions used to produce this figure and Fig. 2 were not exactly the same.

A complex set of protuberances extends from a radius of about 90 Å to one of 120 Å at the outermost edge of the particle. They begin in the region of the model marked *L* (Fig. 5a and b) between the annuli, then sweep up to the right, as they pass through the region of an annulus, and finally join up by diagonal bridges (*S*) with the units on the upper left and lower right. The finer of the two sets of black wires near the surface passes under the bridges. The lower left-hand part of the protruding unit is almost in contact with the unit below and to the left. We cannot be sure, however, whether these units are really not in contact or whether we merely chose the contours marking the boundary between protein and stain at slightly too high a density.

Surprisingly, the cross-striations which give the appearance of annuli in the electron microscope are absent in the model. The cross-striations in the image are produced by the superposition of outer gaps and inner holes and do not correspond to deep serrations in the particle.

General Principles of Three Dimensional Reconstruction

Because of its high rotational symmetry, only a single two dimensional electron micrograph was needed to determine the three dimensional structure of the phage

* It should be stated that, in computing the map of the structure, it has been assumed that all the matter in the tail has the same symmetry. If the core had a different symmetry from the sheath, small modifications would be introduced into the model, but the main features described in this paper would be unchanged.

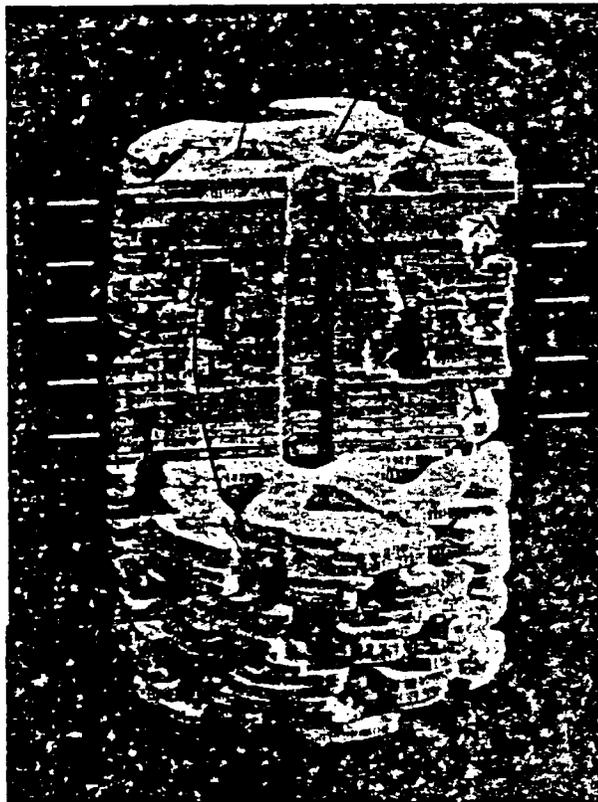
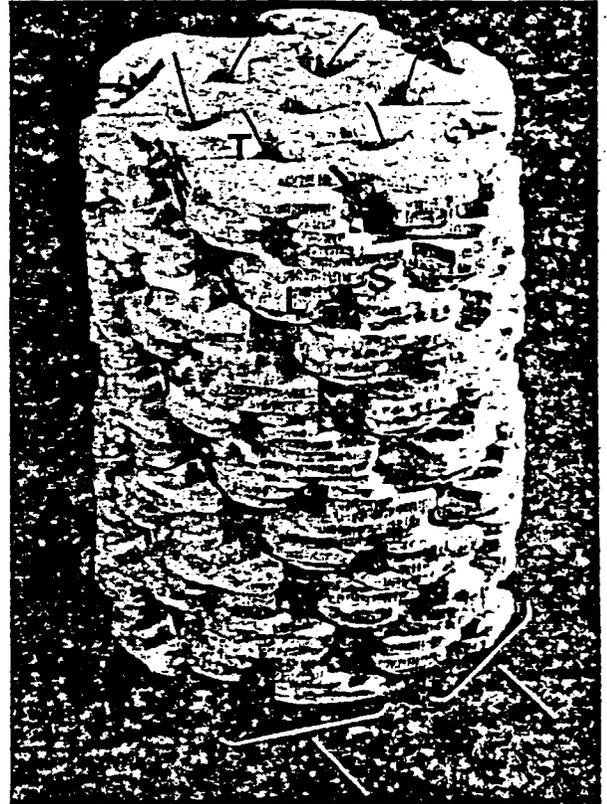


Fig. 5. Model of the phage tail in the extended state. The portion shown is about one-third of the actual length. The model was built from a series of sections in a three dimensional Fourier density map which includes data to spacings of 35 Å. a, Side view. The black wires lying in the prominent helical grooves on the surface serve to mark out the unit cells of the repeating structure. The horizontal lines at the side of the photograph mark the position of the annuli of subunits which can be seen in the electron micrograph in Fig. 1. b, Model tilted forward. The fine black wires *T* follow the path of the helical tunnels at an inner radius of about 60 Å. c, Same as b, but with part of the front half removed. The helical tunnels *T* lie between the tail core and the sheath.

The six pronounced helical ridges on the surface which run at an angle of about 30° to the particle axis (marked by brackets in b) can be identified with the helical "windings" which have been revealed at the surface by shadowing with metal¹⁸. This identification fixes the absolute hand of this family of helices. The same family of helices can be seen as the stronger of the two sets of oblique lines in the filtered image in Fig. 3, but their apparent hand is reversed there because it is the filtered image corresponding to the far side which is shown.

tail. We now outline the conditions for the recovery of any type of three dimensional structure from transmission photographs and we formulate the part played by symmetry more precisely. Large objects are examined usually by taking electron micrographs of thin sections, but this is not possible for small particles. Instead of working with the particle directly, however, equivalent structural information in the form of its Fourier amplitudes and phases can be used. If these could be measured in three dimensions, they could be used in a Fourier synthesis to compute the structure itself.

The electron microscope image represents a projection* of the three dimensional density distribution in the object at all levels perpendicular to the direction of view. According to a theorem familiar to crystallographers, the Fourier coefficients calculated from a projection of a three dimensional density distribution form a section through the three dimensional set of Fourier coefficients corresponding to that distribution. By collecting many different projections of a structure in the form of electron microscope images, it should therefore be possible to collect, section by section, the full set of Fourier coefficients required to describe that structure (Fig. 6). The number of projections needed to fill Fourier space roughly uniformly depends on the size of the particle and on the resolution, in much the same way as the number of zero-layer precession photographs in a three dimensional X-ray analysis depends on the unit cell size and the desired resolution. Similarly, rotation or screw symmetry reduces the number of sections required, because different orientations of the particle present identical projections†. The advantage of symmetry is illustrated in Table 1 which gives the number of independent views required to solve, to a resolution of about 30 Å, comparable structures of linear dimensions of about 250 Å.

Symmetry class	Example	No. of views
Helical	T4 phage tail	1
Icosahedral	Tomato bushy stunt virus	~2
No symmetry	Ribosome	~30

It may be helpful to restate the role of symmetry differently. The projection of an object with rotational symmetry is the sum of projections of its asymmetric unit in the various symmetry-related orientations (and positions). In the reconstruction process the three dimensional structure of the asymmetric unit is recovered from the various projections of it which are contained in a single image of the whole object. Looked at in this way, an electron microscope image of the phage tail, which has forty-two subunits in its axial repeat, effectively presents projections of the subunit in twenty-one different orientations, more than enough to reconstruct the structure‡. The simplicity introduced by the sym-

* In precise terms, it is the logarithm of the intensity of the transmitted electron beam in the image which represents the projection of the three dimensional distribution of absorbing (strictly scattering) material along the path of the beam. For a distribution $\rho(x, y, z)$, the transmitted intensity I is, in conditions of single scattering of electrons, related to the incident intensity I_0 by the expression $I(x, y) = I_0 \exp(-\int \rho(x, y, z) dz)$, where μ is the mass absorption coefficient and z is measured along the direction of the beam. This interpretation on a mass-thickness basis is, of course, only valid if the stain is amorphous¹⁰, and if the spatial order in the liquid-like arrangement of scattering atoms is not shown up at the resolution with which one is concerned in the image¹¹. This condition is obeyed for the scale of structure normally investigated in biological applications of electron microscopy. Likewise the condition of single scattering is obeyed for the thicknesses of stain involved.

For our quantitative work a measure of the transmitted electron beam is given by the optical density on the electron microscope plate which is proportional to it¹². Thus in effecting the Fourier transformation of the electron microscope images, logarithms of the optical densities should be used to obtain the Fourier coefficients of the structure $\rho(x, y, z)$. Taking the logarithm is easy in numerical processing, but presents a problem when optical methods are used to measure Fourier amplitudes and phases, for the logarithm of transmitted intensity in an optical system is directly proportional to the optical density and not to the logarithm of the optical density.

† This statement assumes that the distribution of stain possesses the particle symmetry (for example, it could have the form of a cylinder for a helical particle). Departures from this must be taken into account, and the technical problem will be discussed elsewhere.

‡ In terms of helical diffraction theory, the amplitude of the Fourier transform of the phage tail has cylindrical symmetry to the working resolution because there is no overlap of Bessel functions of different order on the layer planes¹³.

metry of the phage tail made us choose it for our first attempt at three dimensional electron microscopy.

At this point, it is worth discussing the reason why high-resolution stereo-electron microscopy is not, in general, an adequate technique for solving a structure. Stereo-microscopy does not reproduce structures in a quantitative and tangible form, and has other drawbacks. Information from pairs of corresponding points in a stereo-pair is combined visually. Even if one had ideal pictures in which point-like features were clearly resolved, some points in a complex, deep structure would probably be obscured by others in front of them. To overcome this difficulty, many pairs of stereo-pictures would have to be taken. This brings one back to the requirements discussed above, but the procedure does not tell one how these views might be combined, even subjectively. For these reasons, stereoscopy is only suitable for seeing details confined to the neighbourhood of a single surface or for particularly simple three dimensional objects.

General Requirements for Implementation

If more than one projection of an object is needed to resolve its structure, such projections can be obtained in two ways. The most obvious one is to systematically tilt

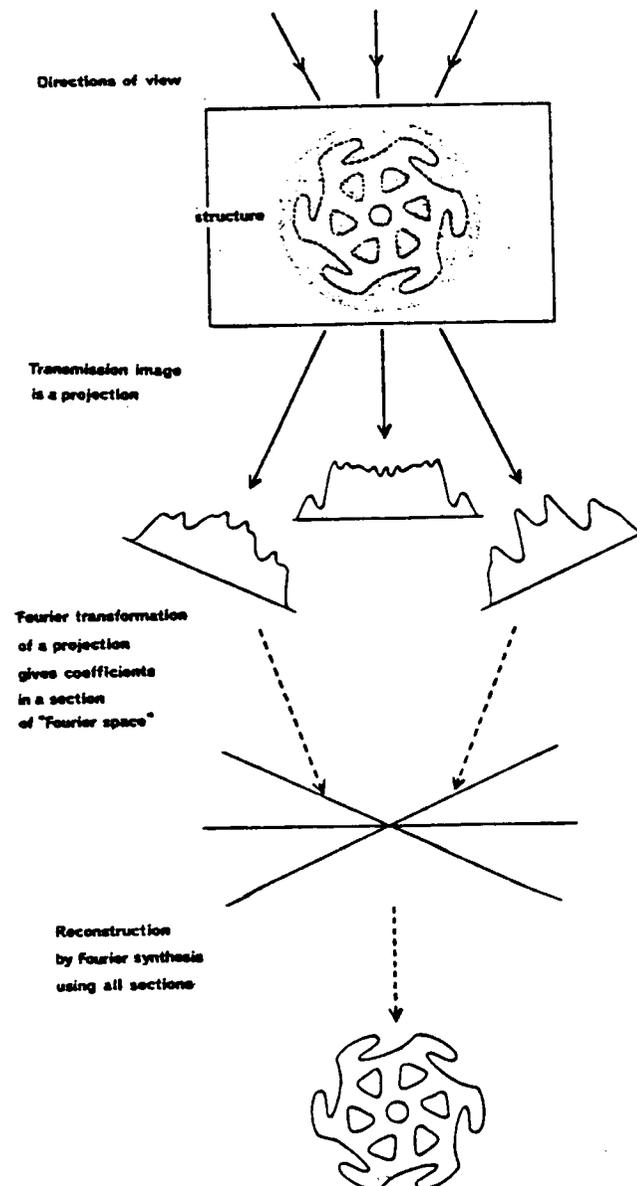


Fig. 6. Scheme for the general process of reconstruction of a structure from its transmission images.

and photograph a single particle in the electron microscope. If all the necessary projections are collected regardless of particle symmetry, no assumptions are needed to calculate the three dimensional structure. The synthesis will reproduce any symmetry that the particle possesses, but also any distortion it has suffered, or any irregularity in the stain distribution. These defects, however, can be detected by comparing Fourier syntheses of different particles. For a complete set of projections, the particles must be tilted accurately by small increments to a total tilt angle of 180° . This, however, presents the technical problems both of covering the complete range of angles and of preserving the structure during successive exposures to the electron beam. Symmetry lessens the difficulties by reducing both the number of different projections and the maximum tilt angle required. So that symmetry can be used, the orientations of the symmetry axes with respect to the tilt axes must be found.

Alternatively, different images from a field of particles are, in principle, projections of the same structure (although in practice allowance must be made for variations in staining or perturbations in the different particles). The exact orientation of each particle in relation to the direction of view must be determined in order to relate correctly the Fourier space section obtained from it to those obtained from other particles. This would mean determining the orientation of the particle for each image before its exact structure is known. In practice, ancillary tilting experiments would help in the recognition of the views^{18,19}. Recognition and determination of the angle of view might be done more precisely by some form of refinement process, such as the simulation of particle images using a provisional model of the structure^{18,19}. This would also help in assessing the preservation of detail in the different images. It is important to integrate the information contained in the images of different particles so that the effects of noise coming from the sources mentioned above can be averaged out.

Concluding Remarks

Our method of three dimensional reconstruction relates the analysis of electron microscope images to the theory that has been developed for X-ray diffraction analysis. The difference is that the "phase", which together with the amplitudes of the Fourier components allows the reconstruction of a three dimensional map, is lost in recording the X-ray diffraction data. It is preserved, however, by the focusing of the diffracted electron beam into an image. At the same time, one can work with a single or a few particles and one is not

confined to working with highly ordered crystals or fibres as in protein crystallography. While small numbers of particles can be used, more variability must be expected than is encountered in the average structure from, for example, a protein crystal containing 10^{15} - 10^{17} particles*.

Because the theory underlying this method is a very general one, the method can be used for all kinds of objects. It may be necessary, however, to modify the various procedures used according to the particular problem. In the example given here we have used single particles, but the method could work equally well with ordered aggregates or arrays such as sections of muscle or small crystals.

We thank Dr J. T. Finch for the electron micrographs. R. A. Crowther for programming the densitometer and for help with the computer processing, Dr K. C. Holmes for making his Fourier-Bessel programme available and Miss Marion Holder for technical assistance. We also thank Professor Gill and the manager of the Computer Centre, Imperial College of Science and Technology, for making facilities available. We thank Drs H. E. Huxley and M. F. Perutz for helpful criticism of earlier versions of this article. One of us (D. J. De R.) was aided by a grant from the American Cancer Society.

Received January 3, 1968.

* Because the preservation of detail in electron micrographs is not usually perfect, many examples must be examined and assessed. The method of optical diffraction¹ provides an objective assessment of the information contained in an image of a periodically repeating structure, for it displays an average of the genuine, repeating features. We have found by this technique that the resolution in electron micrographs of negatively stained biological specimens can be as high as 15-20 Å (refs. 1 and 2).

¹ Klug, A., and Berger, J. E., *J. Mol. Biol.*, **10**, 565 (1964).

² Klug, A., and De Rosier, D. J., *Nature*, **212**, 29 (1966).

³ Klug, A., Crick, F. H. C., and Wyckoff, H. W., *Acta Cryst.*, **11**, 199 (1958).

⁴ Leith, E. N., and Upatnieks, J., *J. Opt. Soc. Amer.*, **54**, 1295 (1964).

⁵ Stroke, G. W., *App. Phys. Lett.*, **6**, 201 (1965).

⁶ Bragg, W. L., *Nature*, **166**, 399 (1950).

⁷ Vander Lugt, A., *Trans. IRE, IT-10*, 139 (1964).

⁸ Brenner, S., Streisinger, G., Horne, R. W., Champe, S. P., Barnett, L., Benzer, S., and Rees, M. W., *J. Mol. Biol.*, **1**, 281 (1959).

⁹ Finch, J. T., Klug, A., and Nermut, M. V., *J. Cell Sci.*, **2** (December, 1967).

¹⁰ Moody, M. F., *J. Mol. Biol.*, **25**, 201 (1967).

¹¹ Krimm, S., and Anderson, T. F., *J. Mol. Biol.*, **27**, 197 (1967).

¹² See, for example, Kellenberger, E., and Boy de la Tour, E., *J. Ultrastruct. Res.*, **11**, 545 (1964).

¹³ Williams, R. C., and Fraser, D., *Virology*, **2**, 239 (1956).

¹⁴ Hall, C. E., *Introduction to Electron Microscopy*, ch. 9 (McGraw-Hill, New York, 1963).

¹⁵ Heidenreich, R. D., *Fundamentals of Transmission Electron Microscopy*, ch. 1 (Interscience, London, 1964).

¹⁶ Various contributions in *Symp. on Quantitative Electron Microscopy* (edit. by Bahr, G. F., and Zeitler, E. H.) (The Williams and Wilkins Company, Baltimore, 1965).

¹⁷ Franklin, R. E., and Klug, A., *Acta Cryst.*, **8**, 777 (1955).

¹⁸ Finch, J. T., and Klug, A., *J. Mol. Biol.*, **15**, 344 (1966).

¹⁹ Klug, A., and Finch, J. T., *J. Mol. Biol.* (in the press, 1968).

Note d'introduction

Document sur **La Transformée de Fourier et ses applications en chimie-biologie**,
par Sylvain Lafontaine, ing.

Ce document a été réalisé durant l'été de 1983, alors que j'étais étudiant à l'Université du Québec à Trois-Rivières et a été dactylographié à la main. La version PDF que vous avez actuellement a été réalisée en digitalisant (« scannant ») le document original; c'est pourquoi sa présentation est relativement grossière. À cause des nombreuses formules, je n'ai pas pu utiliser les fonctions d'OCR (« Optical Characters Recognition ») pour en réduire la taille car cela introduisait beaucoup trop d'erreurs. J'ai cependant de le faire dès que j'en aurais le temps; ce qui va améliorer autant sa présentation et son impression que sa taille.

La version actuelle (septembre 2000) est constitué de huit chapitres. Ils sont présentement disponibles pour téléchargement sur mon site internet à www.aei.ca/~sylvain .

Quoique qu'il soit copyrighté, ce document est gratuit et vous pouvez le redistribuer à votre guise en autant que les mentions de copyright ou de citation soit maintenues; à l'exception des portions de texte et des images copyrightées par d'autres, bien entendu. Les cartes postales et les dons en argent sont cependant les bienvenus.

Il me fera plaisir de recevoir vos commentaires et suggestions. Cependant, comme cela fait près de 20 ans que je n'ai plus travaillé activement là-dessus; vous comprendrez que je ne suis pas en mesure de vous aider si vous avez des questions ou encore de remodifier substantiellement ce document.

Vous pouvez communiquer avec moi par internet à sylvain@aei.ca, sur mon site web à www.aei.ca/~sylvain, par [ICQ](https://www.icq.com/) à 10357666, par MSN à sylvain_lafontaine@hotmail.com ou par courrier à l'adresse ci-dessous.

Au plaisir,
Sylvain Lafontaine, ing.

9735 St-Hubert, #5
Montréal (QC)
H2C 2H2
Canada

Chapitre VI- L'Infrarouge par Interférométrie.

A- Formule $I = 0.5 I(\bar{\nu}) (1 + \cos 2\pi\bar{\nu}\delta)$.

Un bon exemple d'application de l'intégrale de Fourier est son application à l'infrarouge par interférométrie, ou IR-Fourier. C'est une application précise d'une technique beaucoup plus générale: la Spectroscopie d'interférence. Rappelons un principe de base de la lumière: l'intensité mesurée par un détecteur est proportionnelle au carré de l'amplitude de l'onde. Avec la diffraction aux rayons-X, il est facile de calculer la racine carré des intensités. En spectroscopie d'interférométrie on ne peut agir ainsi car dans un spectre les composantes ne se séparent pas. Nous devons donc calculer la formule de l'addition de deux ondes en fonction de leur intensité (carré de l'amplitude) plutôt que de leur amplitude. Prenons deux ondes Ψ_1 et Ψ_2 , de fréquence et de phase f_1, f_2, ϕ_1 et ϕ_2 . L'utilisation de la notation exponentielle a l'avantage de simplifier les calculs trigonométriques, mais nous ne devons pas oublier que $\cos \theta =$ la partie réelle de $e^{i\theta}$.

$$\Psi = \Psi_1 + \Psi_2 = A_1 e^{i(\omega_1 t + \phi_1)} + A_2 e^{i(\omega_2 t + \phi_2)}$$

avec $\omega = 2\pi f$.

$$\Psi = e^{i(\omega_1 t + \phi_1)} \left\{ A_1 + A_2 e^{i\{(\omega_2 - \omega_1)t + (\phi_2 - \phi_1)\}} \right\}$$

Pour la dernière équation, nous utilisons la propriété que $e^{a+b} = e^a \cdot e^b$. A tout instant, l'intensité est proportionnelle au carré de l'amplitude. Cette amplitude est elle-même équivalente au module du nombre complexe:

$$|\Psi_1 - \Psi_2|^2 = \left| e^{i(\omega_1 t + \phi_1)} \right|^2 \times \left| A_1 + A_2 e^{i\{(\omega_2 - \omega_1)t + (\phi_2 - \phi_1)\}} \right|^2$$

Comme le module du premier terme de droite = 1, en appliquant le triangle de Pythagore nous avons:

$$\begin{aligned}
|\Psi|^2 &= \{A_1 + A_2 \cos((\omega_2 - \omega_1)t + (\phi_2 - \phi_1))\}^2 + \\
&\quad \{A_2 \sin((\omega_2 - \omega_1)t - (\phi_2 - \phi_1))\}^2 \\
&= A_1^2 + A_2^2 + 2A_1A_2 \cos\{(\omega_2 - \omega_1)t + (\phi_2 - \phi_1)\} \\
I &= |\Psi|^2 = I_1 + I_2 + 2A_1A_2 \cos\{(\omega_2 - \omega_1)t + (\phi_2 - \phi_1)\}
\end{aligned}$$

Pour l'avant-dernière équation, nous avons utilisé la propriété que $\sin^2\theta + \cos^2\theta = 1$. L'intensité totale est donc la somme d'un terme constant plus un terme variable en fonction du temps et de la différence de phase. En spectroscopie d'interférence, nous additionnons 2 ondes de même fréquence ($\omega_1 = \omega_2$), de plus $I_1 = I_2 = \frac{1}{2}I_{\max}$, de sorte qu'en définissant $\phi = 2\pi\frac{\delta}{\lambda} = 2\pi\bar{\nu}\delta$ (avec $\bar{\nu}$ en cm^{-1}), nous obtenons:

$$I(\delta) = 0.5 I_{(\bar{\nu})} (1. + \cos 2\pi\bar{\nu}\delta) + \text{Cte.}$$

δ est appelée la "retardation", et représente la différence de trajet entre les deux ondes. La différence de phase ϕ dépend naturellement de la longueur d'onde ($\bar{\nu} = 1/\lambda$).

B- L'Interféromètre de Michelson.

La figure 6.1 illustre le principe de la spectroscopie d'interférence. Une source de lumière suffisamment petite pour émettre un faisceau d'ondes en phase est couplée à un diviseur. Ce dernier divise le faisceau en deux trains d'ondes auxquels on fait parcourir une distance différente avant de les réunir à nouveau. Ils seront alors déphasés et vont interférer. Comme plus le déphasage, et par conséquent la diminution d'intensité, sera grand en fonction de l'inverse de la longueur d'onde, nous obtenons ainsi la mesure de λ .

Figure 6.1:

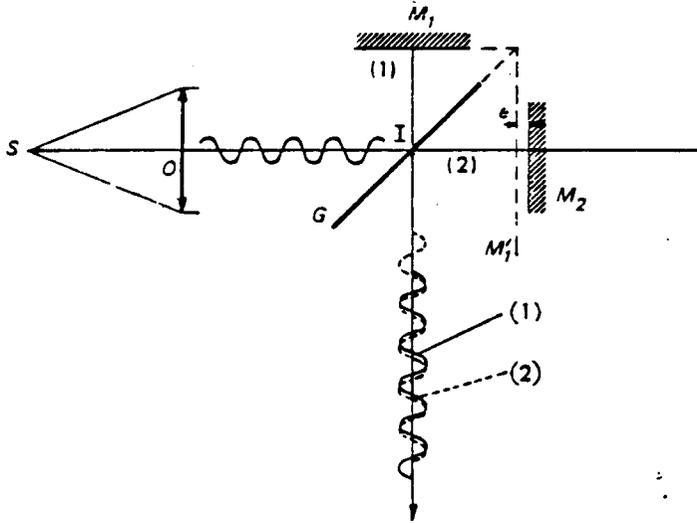
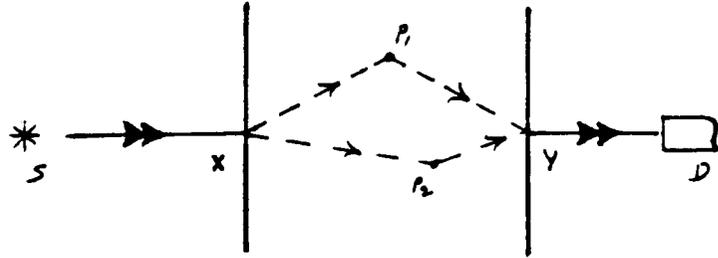
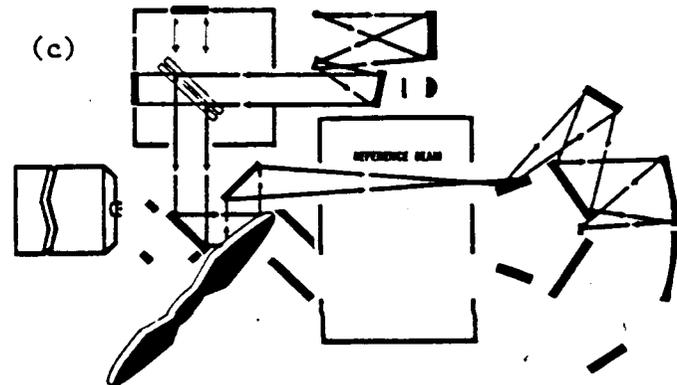
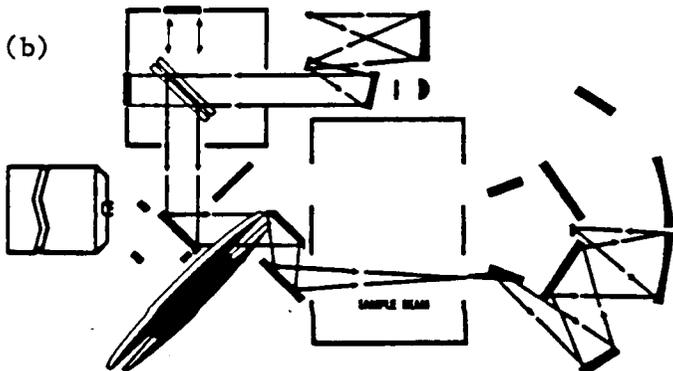
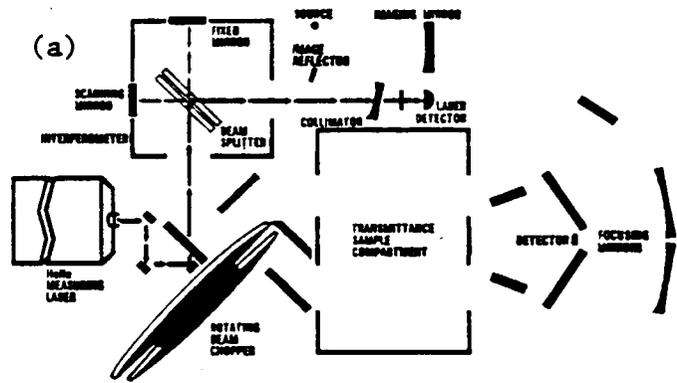


Figure 6.2: diagramme théorique d'un interféromètre de Michelson.

Figure 6.3: diagramme optique des trois modes de fonctionnement du Willey, modèle 318 S.



Dans l'infrarouge, on utilise l'interféromètre de Michelson, figure 6.2. Le faisceau de lumière émit en S est divisé en deux par un miroir semi-transparent G. Chaque faisceau vont ensuite se réfléchir sur les miroirs 1 et 2, avant d'être réunis à nouveau. Si entre les deux parcours il y a une différence de trajet δ , l'intensité totale sera donnée par la formule vue plus haut: $I_{(\delta, \bar{\nu})} = 0.5 I_{(\bar{\nu})} (1 + \cos 2\pi\bar{\nu}\delta)$. Dans le cas d'une lumière monochromatique, comme le laser, $I_{(\delta)}$ sera une fonction périodique du genre cosinus plus une constante (figure 6.4a). Par contre pour une lumière polychromatique, le déphasage entre chaque fréquence ne sera pas synchrone, puisqu'il dépend aussi de la longueur d'onde λ en plus de la retardation δ . A l'origine ($\delta = 2x = 0$), il y a interférence constructive pour toute les fréquences, $I_{(\delta)} = I_{\max}$, mais avec l'augmentation de la distance x , chaque fréquence se déphase à son rythme propre. $I_{(\delta)}$ variera autour d'une valeur asymptotique $I_{\infty} = 0.5 I_{\max}$ (figure 6.4b).

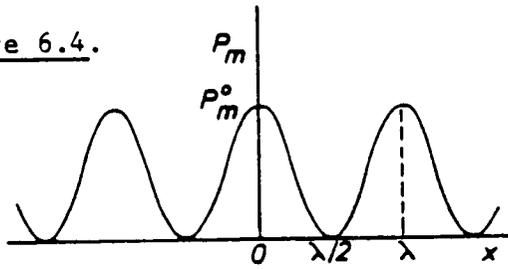
La figure 6.3 montre le diagramme d'un appareil récent, le Willey 318 S selon ses trois modes de fonctionnement. En 'a' on voit le parcours suivi par le rayon laser, qui sert à déterminer précisément la distance x parcourue par le miroir mobile. La retardation $\delta = 2x$. La figure 6.3b montre le trajet parcouru par le faisceau de l'échantillon. Remarquez que l'échantillon est situé à l'extérieur de l'interféromètre. Si la source de lumière possède une intensité $I_{(\bar{\nu})}$ à la longueur d'onde λ , l'intensité totale mesurée par l'appareil, qui ne possède pas de monochromateur, sera de:

$$I_t = \int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} I_{(\bar{\nu})} d\bar{\nu}$$

Et pour un interférogramme:
$$I_{t,(\delta)} = \frac{1}{2} \int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} I_{(\bar{\nu})} (1 + \cos 2\pi\bar{\nu}\delta) d\bar{\nu}$$

Si nous bornons de 0 jusqu'à l'infinie ($\bar{\nu}_1 = 0$ et $\bar{\nu}_2 = \infty$), nous voyons que $I_{t,(\delta)}$ est la transformée Cosinus (partie réelle de la TF) de $I_{(\bar{\nu})}$. En sachant (voir plus haut) que $\frac{1}{2} \int_0^{\infty} I_{(\bar{\nu})} d\bar{\nu} = \frac{1}{2} I_{t,(0)}$, nous obtenons, en appliquant la propriété de symétrie de la transformée de Fourier, que:

Figure 6.4.



A: Interferogram of a laser beam in an FT infrared spectrophotometer



B: Interferogram of the reference beam



C: Interferogram of a sample of Dow Saran Wrap

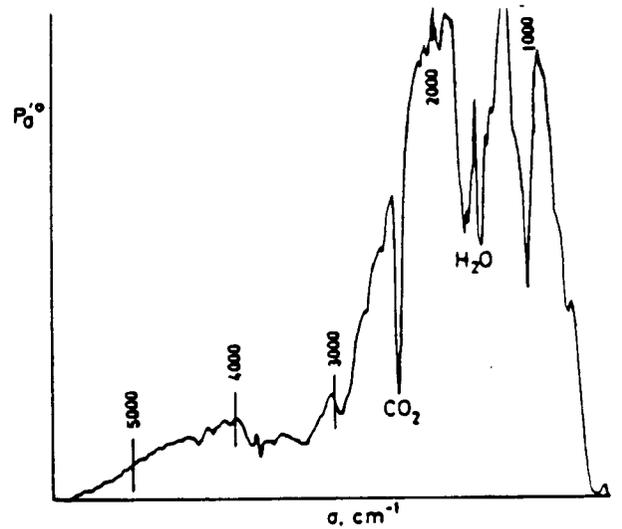


Figure 5 Single-beam spectrum obtained from the Fourier transform of the reference beam interferogram in Figure 6.4 b.

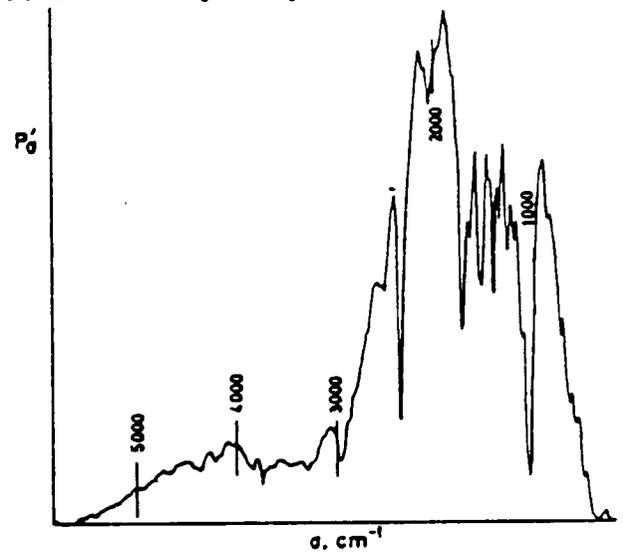


Figure 6 Single-beam absorption spectrum of Dow Saran Wrap obtained from the Fourier transform of the interferogram in Figure 6.4 c

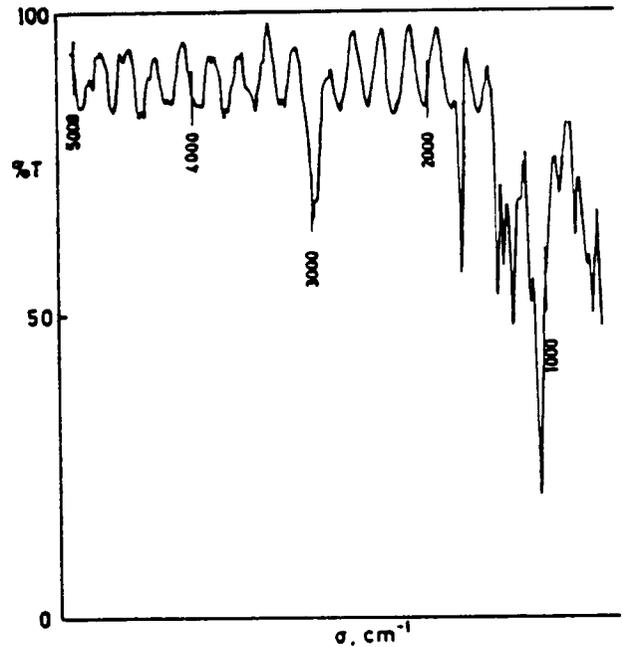


Figure 7 Double-beam absorption spectrum of Dow Saran Wrap obtained from the ratio of the spectra in Figures 5 and 6.

$$\begin{aligned}
 I_{(\bar{\nu})} &= 2 \int_0^{\infty} \left((I_{t,(\delta)} - \frac{1}{2}I_{(0)}) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) \right) d\delta \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \left((I_{t,(\delta)} - \frac{1}{2}I_{(0)}) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) \right) d\delta
 \end{aligned}$$

En appliquant cette équation à l'interférogramme, nous retrouvons le spectre d'émission de la lampe $I_{(\bar{\nu})}$. Le terme $\frac{1}{2}I_{(0)}$ ne représente qu'une constante à soustraire. De même s'il y aurait un échantillon placé dans le faisceau lumineux, nous retrouverions le spectre $I'_{(\bar{\nu})}$ de cet échantillon. Pour obtenir son vrai spectre d'absorption, il suffit de diviser ce spectre $I'_{(\bar{\nu})}$ par le spectre de référence $I_{(\bar{\nu})}$ afin de corriger les variations de puissances en fonction de la longueur d'onde de la lampe. Pour le principe général de l'IR-Fourier que nous venons d'énoncer, il n'y a aucune importance au fait que l'absorption par l'échantillon ait lieu avant ou après l'interféromètre. (Pourquoi? Indice: figure 6.1)

Vu le coût de ces appareils, nous pouvons nous demander quels sont les avantages de cette méthode. Les deux plus importants sont l'augmentation de la sensibilité et de la résolution. Un IR-Fourier ne possédant pas de monochromateur, la quantité de lumière qui arrive au phototube est beaucoup plus grande. L'IR-Fourier peut donc mesurer des transmittances en dessous de 1% en gardant un bon rapport Signal/bruit, ou encore pour prendre le spectre de sources de lumière très faible, comme c'est le cas en astronomie. Quant à la résolution, elle est habituellement de 0.1 à 2. cm^{-1} pour un appareil commercial, et peut être abaissée à 0.005 cm^{-1} . Un des inconvénients est que la bande de fréquence disponible est plus courte que pour un IR conventionnel, avec un prix augmentant rapidement en allant du lointain vers le moyen et le proche infrarouge. Pour un appareil moyen-IR, le gain de temps sauvé par rapport à un IR conventionnel peut cependant devenir très grand, ce qui est un avantage supplémentaire.

Bibliographie.

- 1- Low M. J. D.: J. Chem. Educ. 47, #3: A163, #4: A255,
#6: A349, 1970.
- 2- Strong F. C.: How the Fourier Transform Infrared Spectrophotometer
Work, J. Chem. Educ. 56 (10), 681-684, 1979.
- 3- Griffith P. R.: Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy,
John Wiley & Sons, New York, 1975.
- 4- Chamberlan J.: The Principles of Interferometer Spectroscopy,
John Wiley & Sons, Chichester, 1979.
- 5- Bell R. J.: Introductory Fourier Transform Spectroscopy,
Academic Press, New York, 1972.
- 6- Griffith P. R.: Transform Techniques in Chemistry,
Plenum Press, New York, 1978.

Pour compléter ce chapitre, le lecteur désireux de se renseigner sur les méthodes d'apodisation devrait lire la section E du chapitre VII.

Note d'introduction

Document sur **La Transformée de Fourier et ses applications en chimie-biologie**,
par Sylvain Lafontaine, ing.

Ce document a été réalisé durant l'été de 1983, alors que j'étais étudiant à l'Université du Québec à Trois-Rivières et a été dactylographié à la main. La version PDF que vous avez actuellement a été réalisée en digitalisant (« scannant ») le document original; c'est pourquoi sa présentation est relativement grossière. À cause des nombreuses formules, je n'ai pas pu utiliser les fonctions d'OCR (« Optical Characters Recognition ») pour en réduire la taille car cela introduisait beaucoup trop d'erreurs. J'ai cependant de le faire dès que j'en aurais le temps; ce qui va améliorer autant sa présentation et son impression que sa taille.

La version actuelle (septembre 2000) est constitué de huit chapitres. Ils sont présentement disponibles pour téléchargement sur mon site internet à www.aei.ca/~sylvain .

Quoique qu'il soit copyrighté, ce document est gratuit et vous pouvez le redistribuer à votre guise en autant que les mentions de copyright ou de citation soit maintenues; à l'exception des portions de texte et des images copyrightées par d'autres, bien entendu. Les cartes postales et les dons en argent sont cependant les bienvenus.

Il me fera plaisir de recevoir vos commentaires et suggestions. Cependant, comme cela fait près de 20 ans que je n'ai plus travaillé activement là-dessus; vous comprendrez que je ne suis pas en mesure de vous aider si vous avez des questions ou encore de remodifier substantiellement ce document.

Vous pouvez communiquer avec moi par internet à sylvain@aei.ca, sur mon site web à www.aei.ca/~sylvain, par [ICQ](https://www.icq.com/) à 10357666, par MSN à sylvain_lafontaine@hotmail.com ou par courrier à l'adresse ci-dessous.

Au plaisir,
Sylvain Lafontaine, ing.

9735 St-Hubert, #5
Montréal (QC)
H2C 2H2
Canada

Chapitre VII- Convolution et Corrélation.

A- Convolution et corrélation.

La convolution est une opération portant sur deux fonctions simultanément, et définie par l'équation 7.1; la corrélation par l'équation 7.2. Le résultat de la convolution est une nouvelle fonction de la variable t , qui doit être commune aux deux fonctions premières, $x_{(t)}$ et $h_{(t)}$. τ est une variable temporaire, servant à calculer la convolution ou la corrélation. Lors du calcul de l'intégrale, les fonctions x et h sont multipliées entre elles, la surface calculée par l'intégrale est donc une mesure de l'intersection de ces deux fonctions. Pour la convolution, la variable τ est négative pour la deuxième fonction, h , il s'agit donc de l'intersection avec son image miroir (autour de l'axe y).

$$\text{Convolution: } y_{(t)} = x_{(t)} * h_{(t)} = \int_{-\infty}^{\infty} x_{(\tau)} h_{(t-\tau)} d\tau \quad (7.1)$$

$$\text{Corrélation: } C_{(t)} = x_{(t)} \otimes h_{(t)} = \int_{-\infty}^{\infty} x_{(\tau)} h_{(t+\tau)} d\tau \quad (7.2)$$

Pour comprendre la signification de ces deux équations, empruntons la démonstration graphique de Brigham, en 4 étapes. Pour la convolution, figure 7.1a à d, nous devons:

1- Prendre l'image miroir de $h_{(t)}$ par rapport à l'axe des y pour former $h_{(-\tau)}$. $x_{(t)}$ donne directement $x_{(\tau)}$, figure 7.1 c.

2- Déplacer $h_{(-\tau)}$ par la quantité t pour obtenir $h_{(t-\tau)}$, figure 7.1 d.

3- Multiplier $h_{(t-\tau)}$ par $x_{(\tau)}$, figure 7.2 c.

4- Intégrer le produit de $h_{(t-\tau)}$ par $x_{(\tau)}$ pour obtenir le résultat de la convolution au temps t .

Le résultat obtenu pour différentes valeurs de t est montré à la figure 7.2e. Une des propriétés importante de la convolution est que l'ordre des 2 fonctions ne compte pas: $x(t) * h(t) = h(t) * x(t)$. Vous pouvez vous en assurer en répétant l'exercice ci-dessus, soit graphiquement soit en découpant ces deux fonctions dans du carton. La corrélation est similaire à l'exception de la première étape (celle de l'image miroir de $h(t)$) que l'on ne fait pas. Si une des deux fonctions est symétrique par rapport à l'axe des y , c'est-à-dire une fonction paire, le résultat de la convolution est identique à celui de la corrélation.

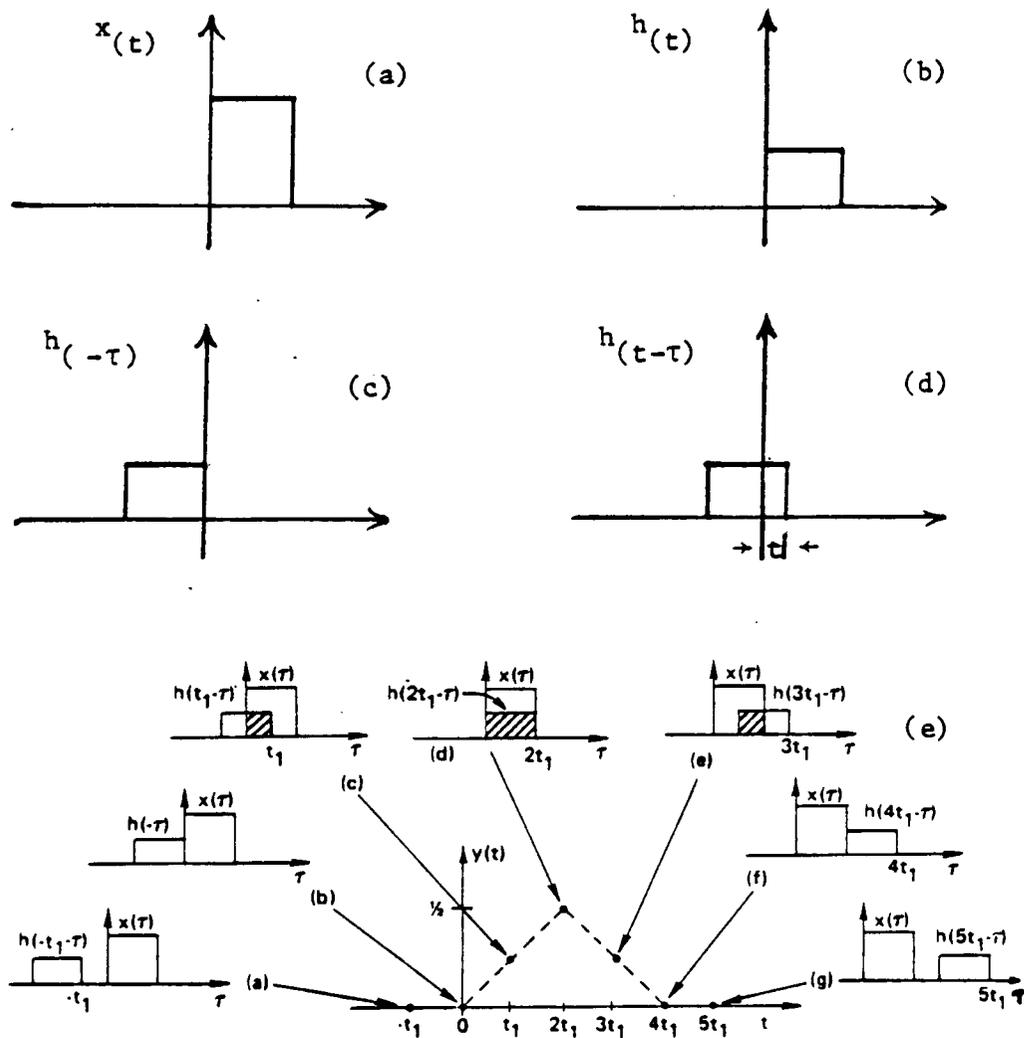


Figure 7.2: illustration graphique des étapes de la convolution.

B- Théorème de la convolution.

Ce théorème est l'un des plus importants, tant en mathématique qu'en spectroscopie. Il s'énonce comme suit:

"La transformée de Fourier de la convolution, $y(t)$, de deux fonctions, $x(t)$ et $h(t)$, est égale au produit de la multiplication des transformées de Fourier de chaque fonction."

Sous forme symbolique:

$$\underline{\underline{FT(x * y) = FT(x) * FT(y)}}$$

Vérifions:

$$y(t) = x(t) * h(t) = \int_{-\infty}^{\infty} x(\tau) h(t-\tau) d\tau$$

$$Y(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} x(\tau) h(t-\tau) d\tau \right\} e^{-i2\pi\nu t} dt$$

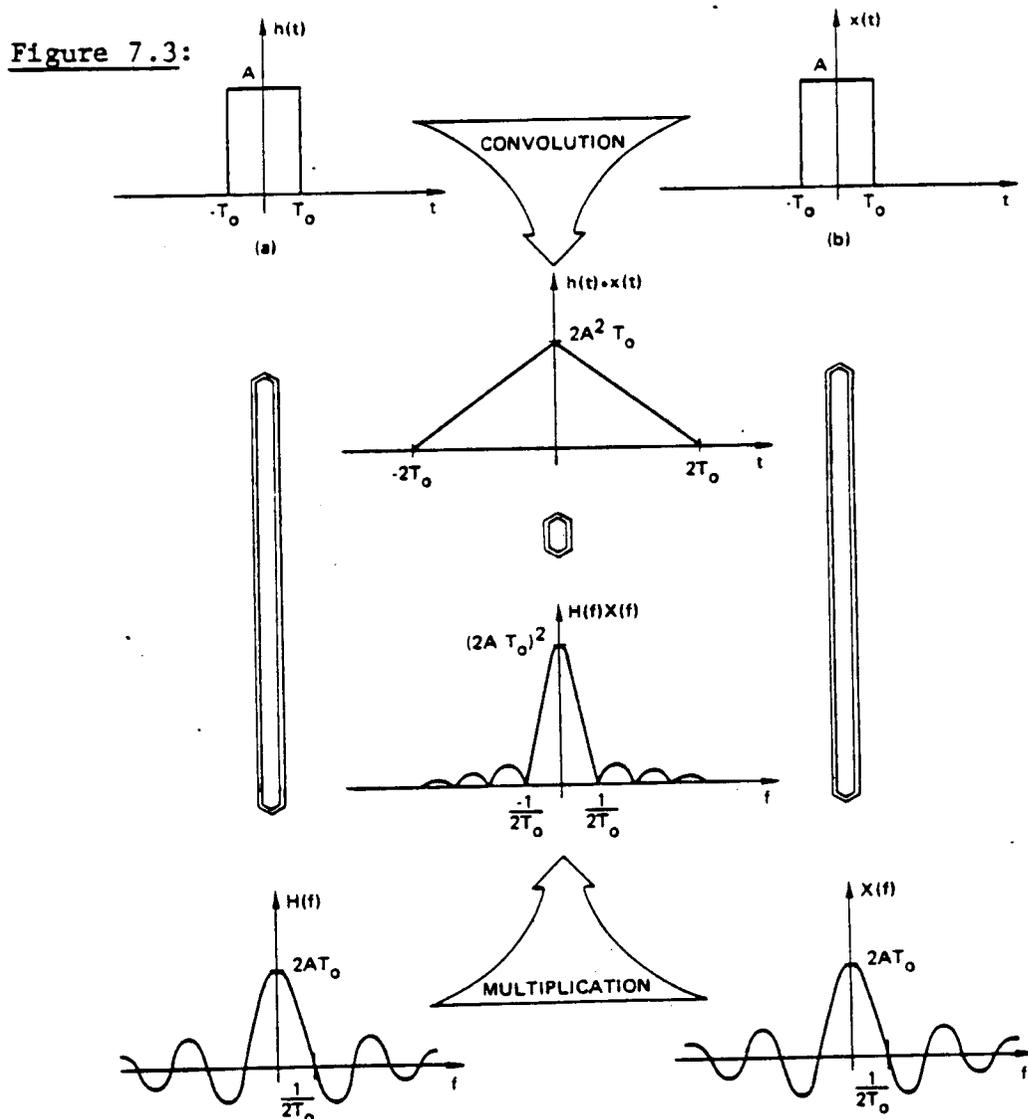
Une intégrale double correspond à un volume, soit une surface multipliée par une largeur, ce qui nous permet de changer l'ordre d'intégration. En utilisant le théorème du glissement, nous obtenons:

$$Y(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} x(\tau) \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} h(t-\tau) e^{-i2\pi\nu t} dt \right\} d\tau$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} x(\tau) e^{-i2\pi\nu\tau} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} h(t) e^{-i2\pi\nu t} dt \right\} d\tau$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} x(\tau) e^{-i2\pi\nu\tau} \{ H(\nu) \} d\tau = X(\nu) H(\nu)$$

Ce théorème est illustré graphiquement à la figure 7.3. Les trois hexagones allongés indiquent l'opération de la transformation de Fourier. En spectroscopie ce théorème a de l'importance car il est impossible de calculer une transformée de Fourier numérique en allant de $-\infty$ jusqu'à $+\infty$. On choisit une limite de mesure au spectre expérimental, ce qui revient à multiplier le spectre d'interférométrie idéal par une fonction carrée (figure 7.4a). Plutôt que d'avoir de beaux pics d'absorption, le résultat sera la convolution de ces pics par la fonction $\frac{\sin 2\pi t}{2\pi t}$ (figure 7.4b), c'est-à-dire des pics élargis et lobés, avec une résolution diminuée. Il est possible de diminuer l'amplitude des lobes en faisant de l'apodisation. L'apodisation (du grec: 'a': sans, et 'podos': pied) consiste à multiplier le spectre expérimentale par une fonction moins 'emmerdante', c'est-à-dire dont la transformée de Fourier diminue plus rapidement vers zéro que la fonction ci-dessus. La fonction triangulaire, dont la TF est $\frac{\sin^2(2\pi t)}{(2\pi t)^2}$, est une de ces fonctions les plus utilisées, (figure 7.4c et d).



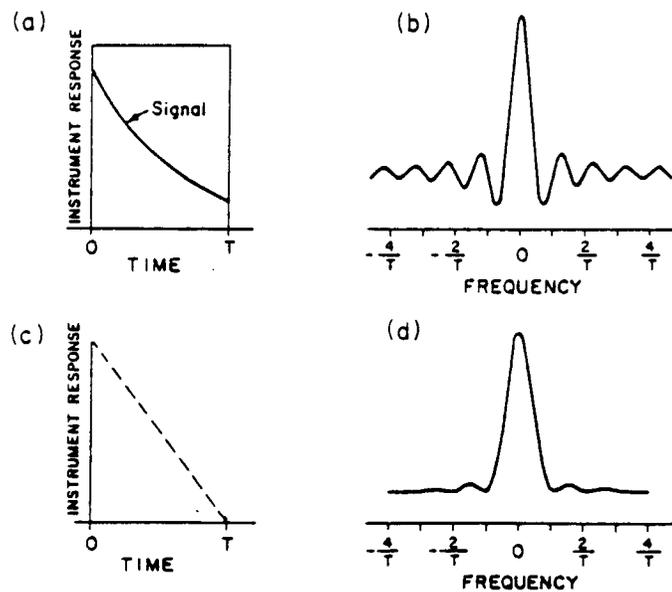


Figure 7.4: effet de deux types de troncation différents du spectre expérimental sur le spectre calculé.

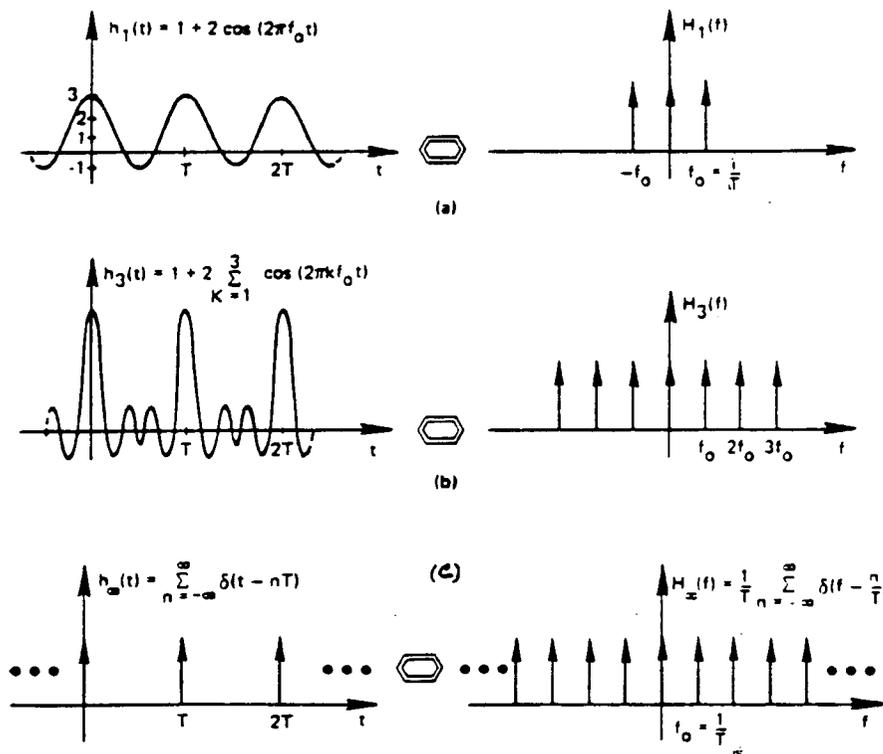
C- La fonction δ et les réseaux.

Nous avons déjà représenté les séries de Fourier sous une forme graphique, à la figure 3.2. En diminuant l'intervalle de fréquence entre chaque composante jusqu'à l'infiniment petit, la période (l'inverse de la plus petite fréquence) devient infinie. Ceci nous a permis de définir la Transformée de Fourier. Est-il possible maintenant de faire l'opération associée, c'est-à-dire la ^{calculer} transformée de Fourier (TF) d'une Série de Fourier (SF)? Apparemment non car la TF calcule à partir de surface, tandis que le graphique d'une SF à la figure 3.2 n'est qu'ensemble de points sans dimension, ne délimitant pas de surface avec l'abscisse. On contourne ce problème à l'aide de la fonction $\delta_{(t-t_0)}$, la fonction delta ou d'impulsion. $\delta_{(t-t_0)}$ représente une surface unitaire (= 1) "sans largeur" à la position t_0 . Une façon de se représenter δ est de considérer un rectangle vertical. Si nous diminuons sa largeur par deux en même temps que nous doublons sa hauteur, la surface reste la même. A la limite, sa largeur devient dx et sa hauteur tend vers l'infini, mais sa surface est toujours égale à 1.

La fonction $\delta(t-t_0)$ possédant une surface, nous pouvons maintenant représenter une série de Fourier par un ensemble de cette fonction, et calculer sa transformée de Fourier, figure 7.5a. Une suite infinie de fonction δ avec un espacement égal s'appelle un réseau, et se définit par $\delta(t - kt_0)$, avec $k = 1, 2, 3 \dots$. La figure 7.5 montre intuitivement que la TF d'un réseau d'espacement T ($T=t_0$) est un autre réseau d'espacement $1/T$. La fonction δ permet donc de considérer les SF comme étant un cas particulier de la TF. Un cas particulier existe lorsque la fonction δ est située à l'origine ($t_0=0$). Elle représente alors la constante $\frac{a_0}{2}$ de la SF, et sa TF est une droite constante, d'équation $y = \text{Cte}$. C'est indiqué à la figure 7.5a par le déplacement vers le haut de la fonction sinusoidale.

Le résultat de la convolution d'une fonction par $\delta(t-t_0)$ est la même fonction, mais déplacée latéralement pour que son ancienne origine concide maintenant avec t_0 . Si à la place nous convoluons cette fonction par un réseau, le résultat sera une fonction périodique de cette première fonction. Le haut de la figure 7.6 en montre un exemple. Le reste de la figure 7.6 ainsi que la figure 7.7 décrit le reste du théorème de la convolution appliqué aux fonctions δ et réseau.

Figure 7.5:



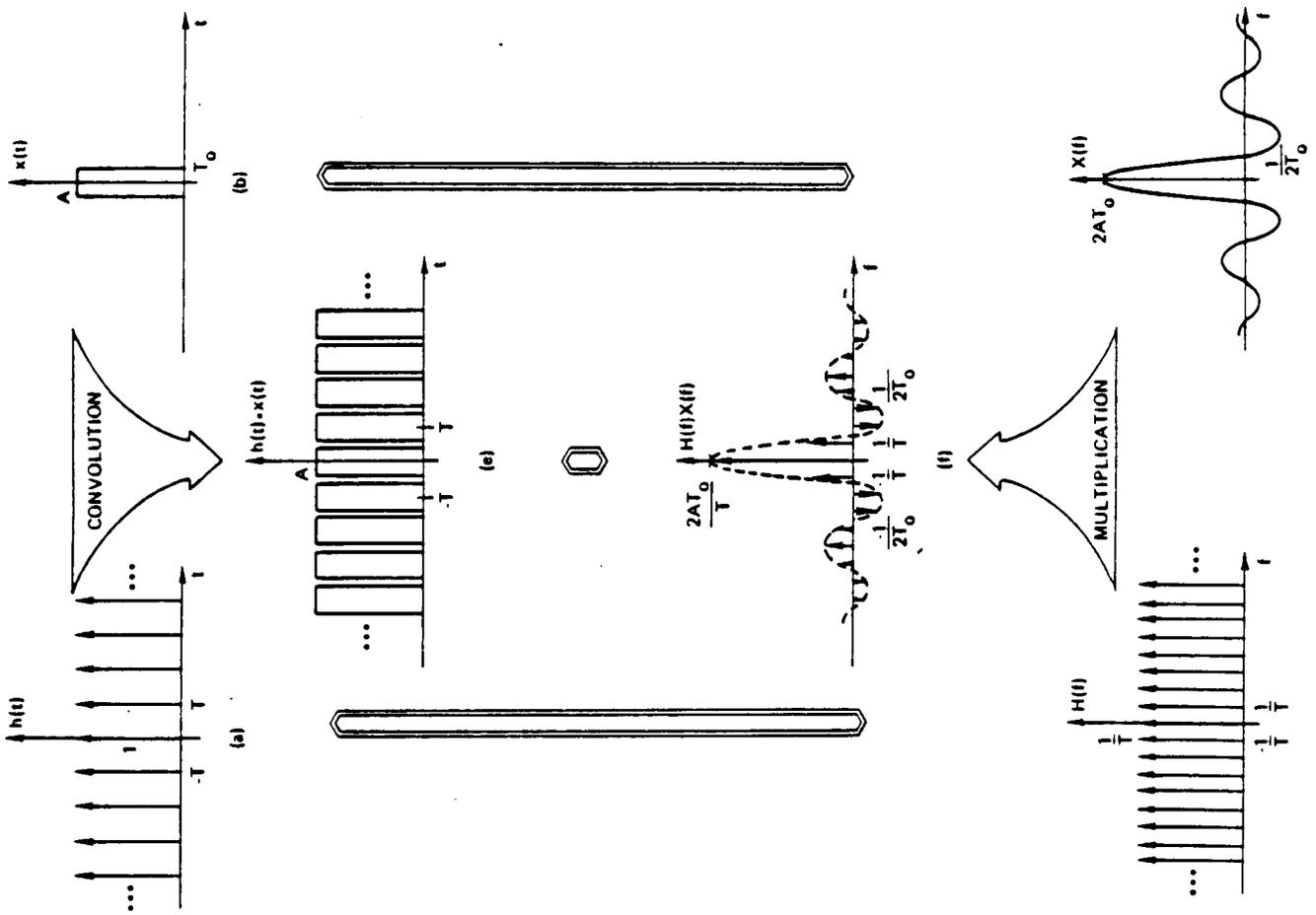


Figure 7.6.

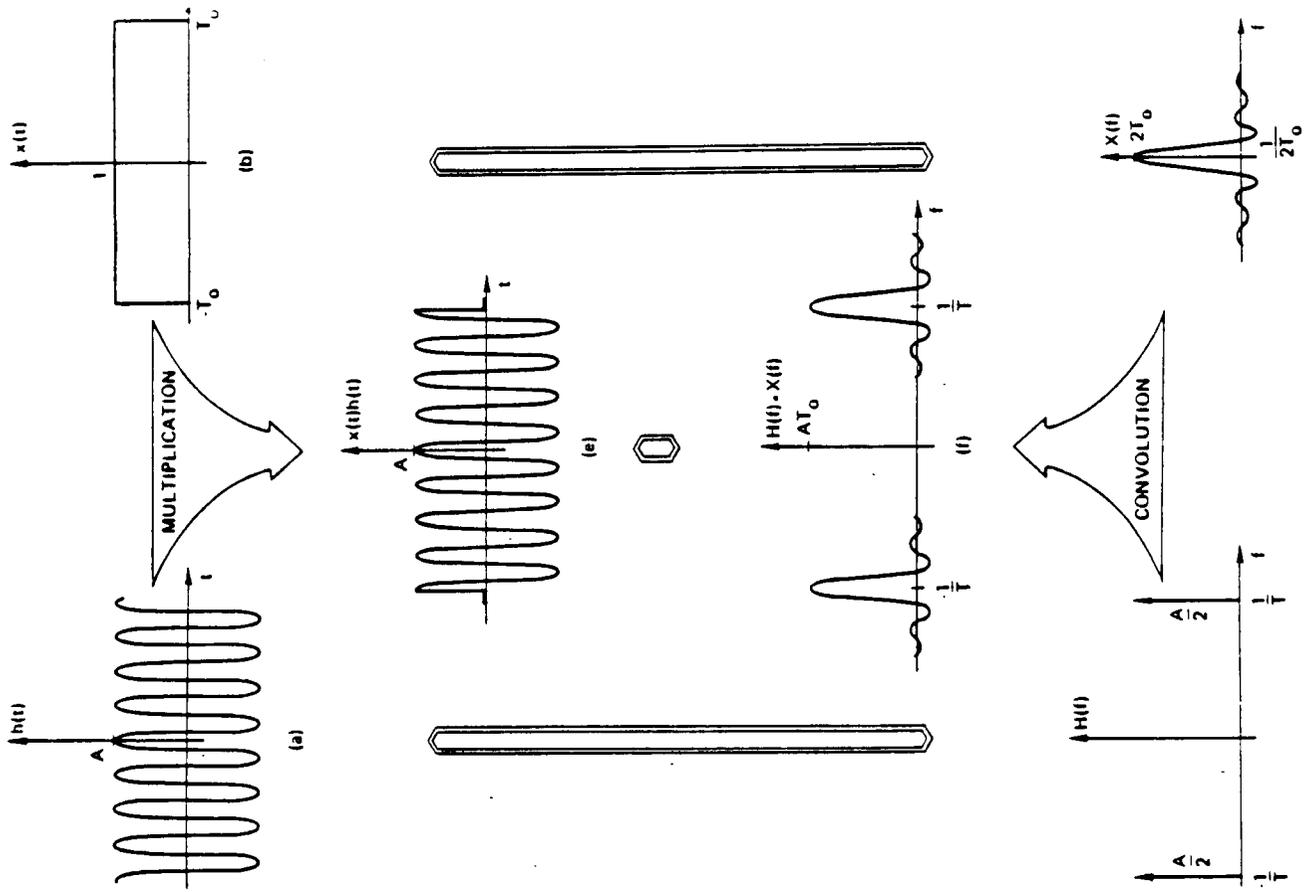


Figure 7.7.

D- Convolution et transformée optique.

Dans notre définition de la fonction δ , nous avons posé sa largeur comme étant infinitésimale. En pratique il suffit que sa largeur soit petite par rapport aux plus grandes fréquences. Pour la transformée optique, une petite ouverture en est un exemple. Avec une seule ouverture, nous aurons une source d'onde concentriques, donnant sur l'écran une intensité constante. Avec le cas de deux ouvertures, il y aura une interférence entre les deux trains d'ondes, ce qui donnera une frange de Young (fonction d'intensité sinusoïdale). Le cas des ouvertures plus grandes est plus intéressant. Nous avons vu à la section B du chapitre V la transformée optique d'une ouverture large rectangulaire ou circulaire, figure 5.2a et b. Avec deux ouvertures semblables placées côte-à-côte, nous avons l'équivalent de la convolution d'une grande ouverture par deux petites. Le théorème de la convolution nous donne que le résultat de la diffraction sur l'écran sera la transformée optique de l'ouverture large multipliée par la transformée optique de deux petites ouvertures, soit une frange de Young (figure 5.2c et d).

Bien entendue, ces propriétés ne sont valides que dans les limites de l'approximation que nous avons fait à la section B, soit que $\alpha \ll \frac{\pi}{6}$. Mais on l'utilise couramment pour illustrer la transformée de Fourier. Nous en voyons quelques exemples à la figure 7.9. La TF d'un réseau de lignes parallèles, espacées d'une distance a , est un réseau linéaire de points espacés d'une distance $a' = \frac{\lambda}{a}$. De même, la propriété de symétrie de la TF nous dit que la TF d'un réseau de points linéaire est un réseau de lignes. C'est pourquoi nous employons la double flèche pour désigner la TF.

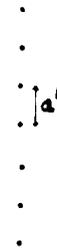
En c de la figure 7.9, à gauche, nous avons multiplié les deux fonctions de a et b. Le théorème de la convolution nous donne que la TF de la fonction en c sera le résultat de la convolution des TF de a et b. Ce nouveau réseau est appelé le réseau réciproque, on le désigne par un astérisque (*). Noter que la définition des distances n'est pas la même qu'en a et b. Ce réseau a une importance particulière en cristallographie, comme nous le verrons plus loin. L'angle γ^* est le complément de γ , c'est-à-dire que $\gamma + \gamma^* = 180^\circ$. Ce résultat provient du fait qu'en deux dimensions, la maille réciproque a la même forme que la maille élémentaire, mais tournée de 90° . La figure d illustre une autre propriété de la TF, quelle est cette propriété? Attention de ne pas confondre un point, qui est l'équivalent d'une fonction δ , avec une ouverture large, dont la TF est représentée par les disques d'Airy.

La situation que nous venons de voir est identique à ce que nous obtenons en diffraction aux Rayons-X. Un cristal est une fonction périodique d'une molécule. Cette distribution n'est pas seulement cubique, elle peut être pyramidale, hexagonale, etc. Mais dans tous les cas elle peut être décrite par la convolution de cette molécule avec un réseau de points. Ce réseau est appelé le réseau de Bravais, ou la maille directe. Il en existe 5 à deux dimensions et 14 à 3 dimensions. Le patron observé sera le résultat de la multiplication entre la TF de la molécule et la TF de la maille directe, soit le réseau réciproque. Nous en voyons un exemple en 2 dimensions à la figure 7.10.

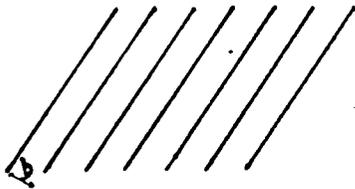
Mais avant de voir cet exemple, nous allons préciser la différence entre cellule unitaire et molécule. Prenons deux chats et mettons-les nez à nez. Chacun de ces deux chats représente une molécule, mais ensemble ils ne forment qu'une seule unité de répétition. C'est cette unité de répétition que l'on appelle la cellule unitaire, et qui représente la molécule, en diffraction aux rayons-X.

Figure 7.9:

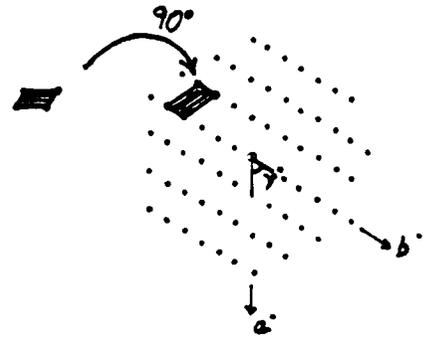
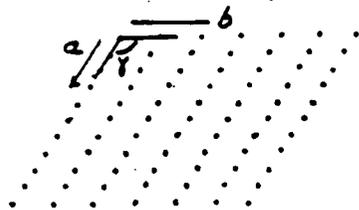
(a)



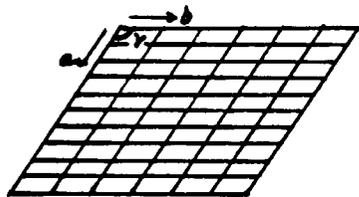
(b)



(c)



(d)



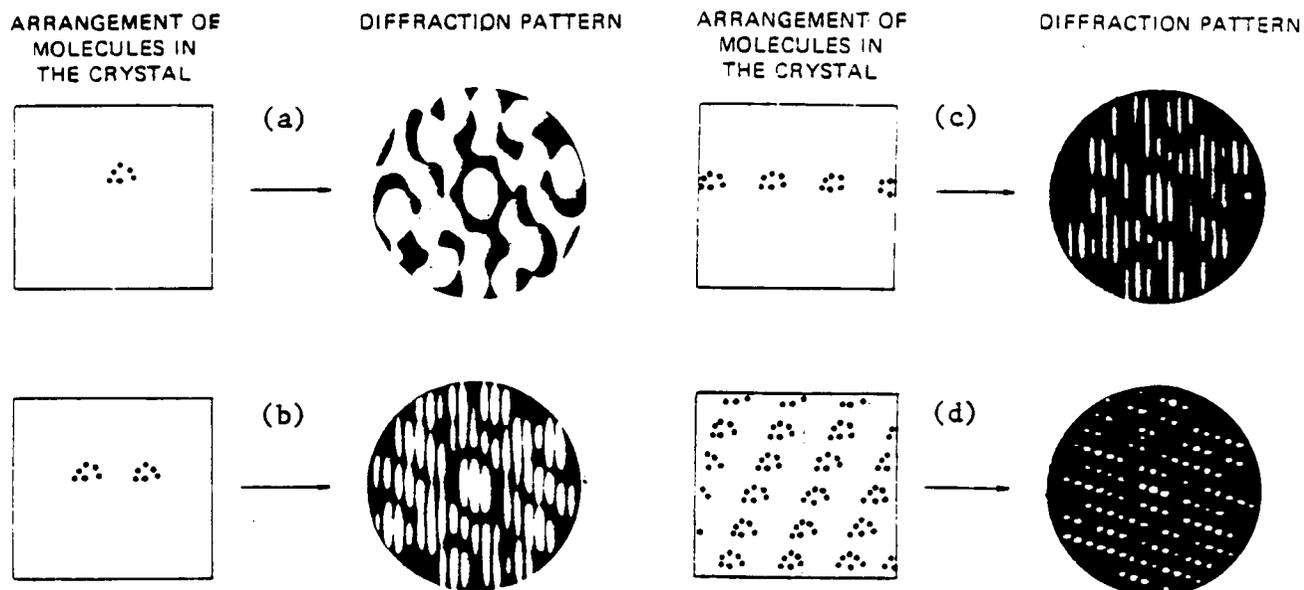
En a de la figure 7.10, nous voyons le patron de diffraction pour une molécule, ce qui nous donne sa transformée optique que l'on appelle la transformée moléculaire, ou TM. Remarquer que même si la molécule ne possède aucune symétrie, sa TM possède au minimum un axe de symétrie. Nous appelons cette propriété la loi de Friedel. Plaçons maintenant côte-à-côte deux molécules. La transformée optique correspondante sera le résultat de la multiplication de la TM par une frange sinusoidale: figure 7.10 b. En mettant une suite infinie de cette molécule dans une dimension, puis dans les deux, nous aurons la multiplication de la TM d'abord par une suite de lignes, puis par le réseau réciproque, figure 7.10 c et d.

Comme plusieurs l'auront sans doute déjà remarqué, nous venons de faire à l'envers le chemin du chapitre III. C'est-à-dire qu'à partir de la transformée de Fourier d'une fonction de longueur limitée (mais non périodique), nous venons de passer à sa série de Fourier. En accord avec François Brisse, de l'Université de Montréal, nous arrivons ainsi aux deux problèmes suivants en cristallographie:

— Premièrement une fonction 'position' f_2 , la maille directe, qui contrôle la position des tâches de diffraction. L'ensemble de ces tâches constitue le réseau réciproque, et représente la TF de f_2 . Il est facile de retrouver f_2 à partir du réseau réciproque.

— Deuxièmement, une fonction 'intensité' f_1 , représentant la molécule ou plus précisément la cellule unitaire. Comme le diagramme de diffraction obtenu est égale à la multiplication de la TF de f_1 par la TF de f_2 , cette TF de f_1 n'est observable que lorsque TF (f_2) $\neq 0$. C'est cette fonction qui contrôle l'intensité des tâches aux noeuds du réseau réciproque. Problème à première vue facile, trouver la fonction f_1 est très compliqué à cause de la perte de l'information sur la phase.

Figure 7.10:



E- Calcul numérique de la Transformée de Fourier.

Jusqu'à présent, nous avons vu les principes de la TF et quelques-unes de ses applications. Dans la pratique, nous nous retrouvons avec un problème plus terre-à-terre: celui de son calcul numérique. Il ne s'agit pas ici d'élaborer sur les programmes d'ordinateur, mais de voir leurs limitations inhérentes. Un ordinateur ne peut en effet calculer une infinité de points. Dans le calcul d'une TF, par exemple celui d'un spectre IR, nous aurons donc les deux problèmes suivants:

- 1- Seulement une longueur finie de l'interférogramme est connue.
- 2- De cette partie connue, seulement quelques points régulièrement espacés seront utilisés.

La cause de ces deux problèmes provient autant de l'appareil de mesure que de l'ordinateur: l'interférogramme possède une retardation maximale et sa résolution est limitée. Ces deux limitations peuvent avoir des effets assez inattendus. Prenons le cas de deux bandes d'absorption rapprochées qui auraient fusionnées sur le spectre IR calculé. Pour résoudre ces deux bandes avec précision, devrions-nous recalculer ce spectre en prenant plus de points sur l'interférogramme? L'interférogramme et le spectre d'absorption correspondant sont des domaines inverses. Des points plus rapprochés sur cet interférogramme correspondent à des fréquences calculées plus élevées, qui seraient tout simplement placées à l'extérieur du premier spectre. En fait, la résolution d'un spectre, c'est-à-dire sa capacité de distinguer 2 bandes rapprochées, est déterminée par la longueur de son interférogramme:

1- Prenons la plus petite fréquence d'absorption, soit $\nu_n = 1$. A cette fréquence correspond la plus grande longueur d'onde. Pour résoudre cette onde, il faut par conséquent une grande retardation.

2- Prenons le cas de deux fréquences beaucoup plus élevées, mais distantes d'une grandeur égale à $\Delta\nu \approx \nu_{n=1}$. Prises séparément, chacune de ces ondes interfèrent rapidement avec elle-même, mais nous ne voulons pas voir leur effet cumulatif. A cause de leur faible différence dans la longueur d'onde, la retardation devra être également être très grande pour les séparer l'une de l'autre, figure 7.11.

La figure 7.12 montre un bon exemple de l'augmentation de résolution ainsi obtenue. Un interféromètre commercial a une retardation maximale comprise entre 10 et 20 cm, ce qui donne une résolution d'environ 0.1 cm^{-1} pour l'infrarouge moyen. Dû à des problèmes d'ajuste-

ment précis des miroirs, seuls quelques appareils "home made" peuvent avoir une retardation d'un mètre et plus, ce qui donne la résolution théorique maximale de 0.0005 cm^{-1} . On ne peut aller au-delà à cause de l'effet Doppler, etc.

Mathématiquement, nous pouvons décrire cette perte de résolution, provenant de la troncation, comme étant le résultat de la multiplication de l'interférogramme par une fonction pulse carrée $Q(x)$. Cela a comme conséquence de convoluer le vrai spectre d'absorption IR par la TF de $Q(x)$, soit la fonction $\text{sinc}(v) = \frac{\sin 2\pi v}{2\pi v}$. Cela donne un élargissement des bandes, ainsi que la formation d'ondulations, ou "ripples", à leurs bases. Nous pouvons diminuer ces ondulations en multipliant l'interférogramme par une fonction triangulaire, dont la TF est $\text{sinc}^2(v)$, figure 7.4. Mais seulement un interférogramme plus long permettra de séparer 2 bandes très proches.

Comme l'interférogramme, ainsi que pour toutes autres fonctions que l'on voudrait, possède une longueur limitée, calculer sa TF sur ordinateur consiste en fait à en calculer sa série de Fourier. Cela donne lieu à deux nouveaux phénomènes. Le premier s'appelle l'interpolation par l'addition de zéro. La résolution maximale en fréquence est déterminée par l'inverse de la période, et l'ordinateur ne peut calculer des points plus rapprochés. La figure 6 du chapitre III l'illustre particulièrement bien. Dans le cas où nous voudrions savoir avec précision la position d'un pic, cela peut devenir particulièrement embêtant, comme le montre la figure 7.13. En a, les pics ont une apparence fortement crénelée, à cause de l'espacement des points calculés. On résout ce problème en rallongeant artificiellement la période par l'addition de zéro, figure 3.6 b-c et d-e. La figure 7.13 b montre ce que l'on obtient en quadruplant ainsi la longueur. Chaque bande est maintenant définie par une douzaine de points. Il ne faut cependant pas confondre cette précision accrue par une résolution plus grande.

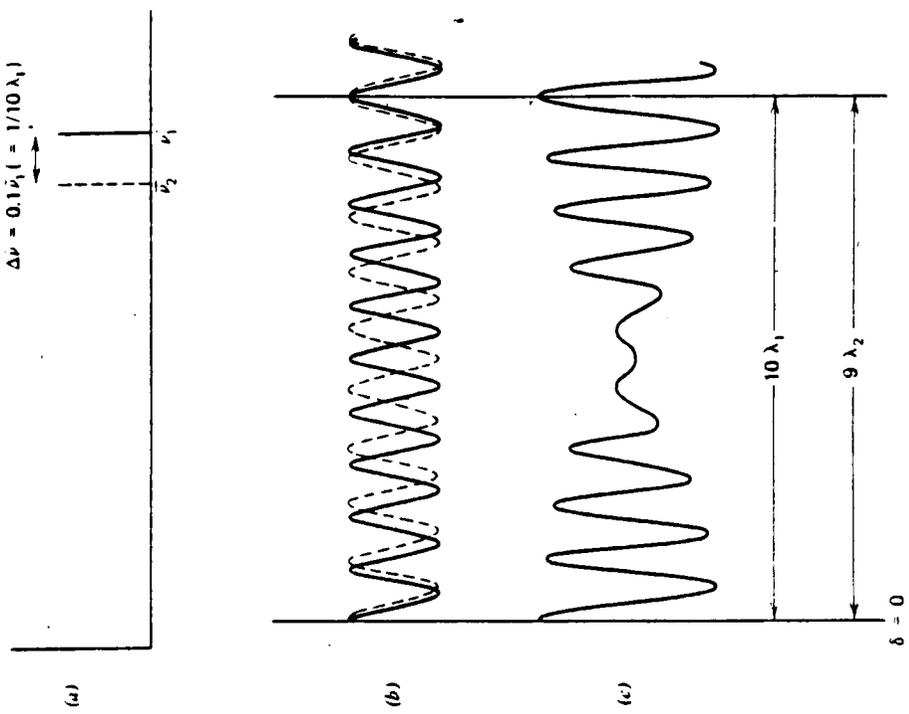


Fig. 12. Diagram to demonstrate that the resolution is determined by the retardation of the interferometer: (a) an emission spectrum with a doublet at frequencies ν_1 and ν_2 , such that the separation of the lines, $\Delta\nu$, is equal to $0.1\nu_1$; (b) the interferograms from the individual lines ν_1 (solid line) and ν_2 (broken line); (c) the resultant of the two interferograms above, showing that they become in-phase at a retardation of $9\lambda_2$, that is, $\nu = (\Delta\nu)^{-1}$.

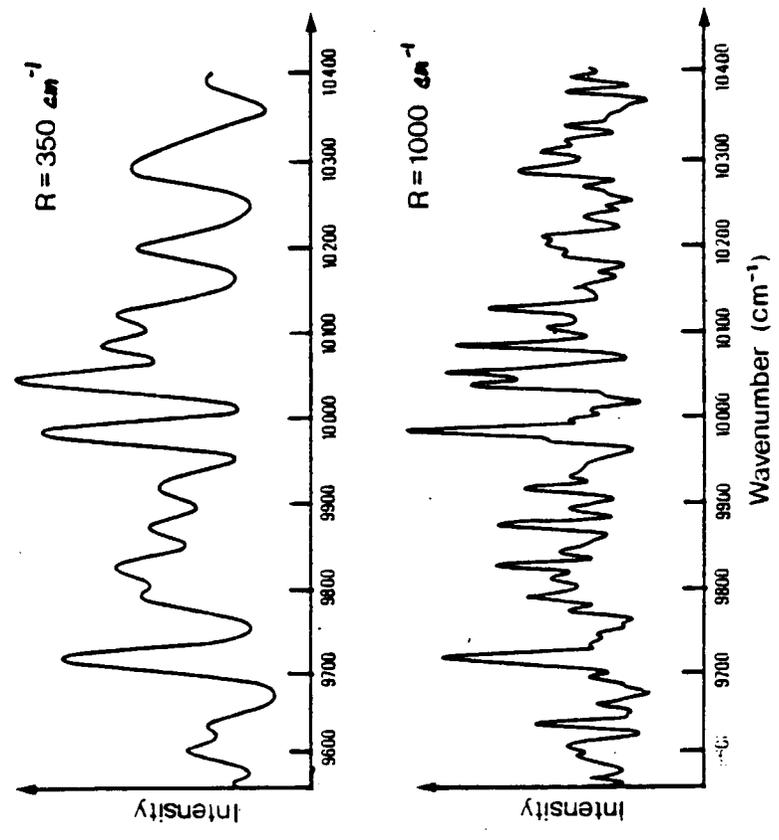


Figure 11. Part of the night sky spectrum observed by Connes and Gush.^{26,27} This was the first night sky spectrum of such quality to be observed in the near infrared. The structure arises from rotational lines within the second overtone (i.e. $\Delta\nu = 3$) vibrational bands of the OH radical. The improvement in resolution as more of the interferogram is transformed is very obvious.

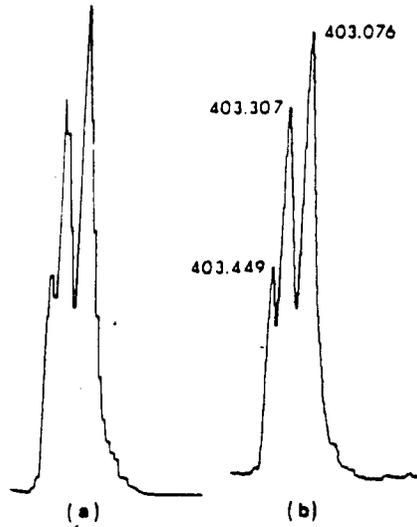
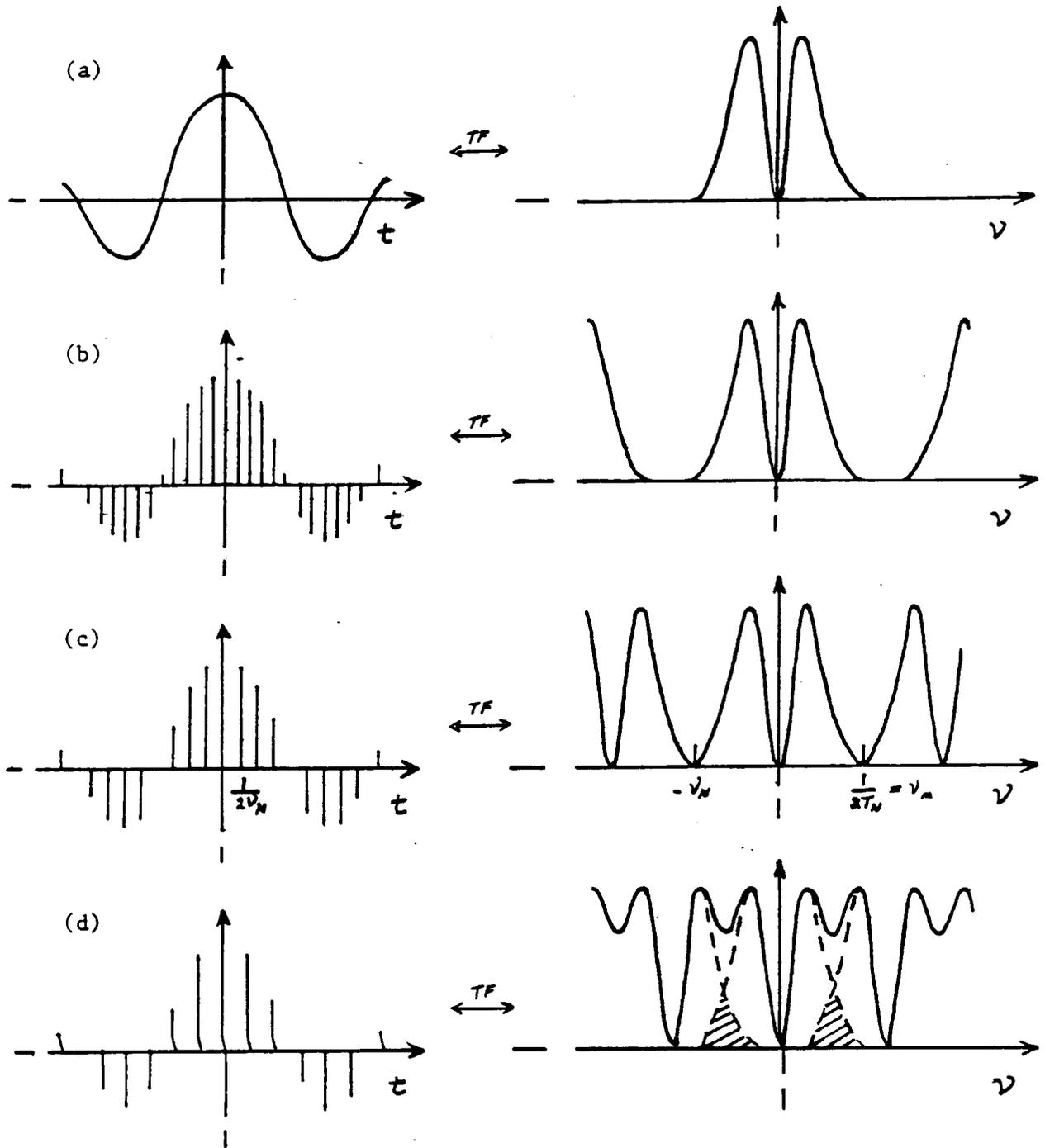


Figure 7.13.

Use of excess zero filling to improve interpolation of spectra. Spectrum of the Mm 403 nm triplet recorded at 15- μ m slit width using a discrete array detector (a) without zero filling and (b) after 3 \times excess zero filling in the Fourier domain. (Reproduced from reference 7 by permission of the author and the American Chemical Society; copyright 1976.)

Le dernier phénomène s'appelle en anglais "aliasing", et provient de la distance minimale entre les points. Pas plus qu'il ne peut aller jusqu'à l'infiniment grand; un ordinateur ne peut aller jusqu'à l'infiniment petit dans le rapprochement des points. Nous nous retrouvons alors dans la situation exactement inverse de la figure 3.6. Prenons le cas d'un interférogramme infiniment long, mais échantillonné à des intervalles de plus en plus grand. La période de sa série de Fourier correspondante (le spectre calculé) diminuera. Pour une fonction comme le pulse carré, cela ne pose aucun problème, mais dans le cas d'un vrai spectre d'absorption, ce rapprochement peut donner lieu à la superposition de la base des pics. C'est ce que l'on appelle l'aliasing. La figure 7.14 en donne un exemple simple. Comme la TF est additive, l'aliasing ne se manifeste pas seulement à l'extrémité du spectre, mais séparément pour chaque bande.

Figure 7.14: Le phénomène de l'aliasing. Figure tirée de Chamberlain, (modifiée).

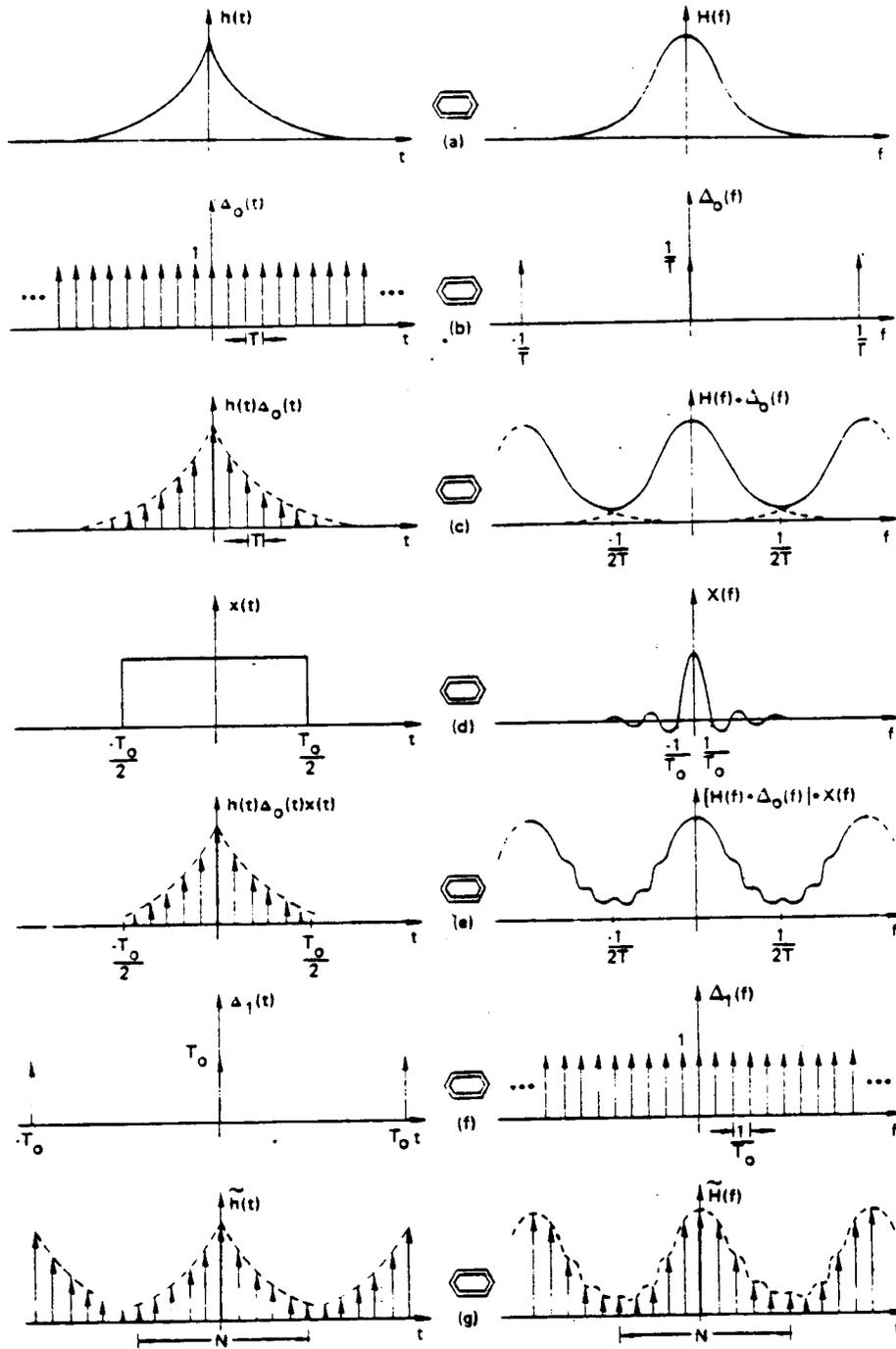


Pour les fonctions possédant une valeur limite au-delà de laquelle elles valent zéro, comme la fonction pulse carré, il y a une valeur critique pour l'échantillonnage de la TF. Cette valeur limite s'appelle la fréquence de Nyquist, et vaut $\Delta t = \frac{1}{2\nu_c}$, figure 7.14 c. Par exemple si nous voulons analyser un signal électrique dont la fréquence la plus élevée est 60 hz, nous devons l'échantillonner à une fréquence minimum de 120 hz.

Nous pouvons donner une signification mathématique bien précise à cette propriété. Vous savez déjà que la TF d'une fonction réseau $\delta_{(T-kT_0)}$, avec $k = 0, 1, 2, \dots$, est une autre fonction réseau d'espace-ment $\nu_0 = \frac{1}{T_0}$. Comme échantillonner une fonction revient à la multiplier par la fonction $\delta_{(T-kT_0)}$, la TF calculée sera le résultat de la vraie TF convoluée par le réseau $\delta_{(\nu - k\nu_0)}$, avec $\nu_0 = \frac{1}{T_0}$. C'est le résultat de la figure 3.6. C'est pour cette raison que l'on nomme aussi $\delta_{(T-kT_0)}$ la fonction d'échantillonnage. Plusieurs d'entre vous auront sûrement reconnu là la propriété utilisée pour faire la figure 3.6, figure qui nous a déjà servi à expliquer le développement des TF à partir des SF.

Un vrai interférogramme étant tronqué et échantillonné, tous ces effets vont s'additionner pour déformer les pics. Il est inutile de revenir sur la perte de résolution, mais il est bon de voir l'effet conjugué de l'aliasing avec l'ondulation. La figure #15 en montre le développement pour une fonction dont la TF est une bande large, de a à e. Dans le cas où nous voudrions recalculer la TF inverse, par exemple dans les cas où nous avons utilisé la TF pour le lissage de spectre (voir section suivante), il est bon d'échantillonner la TF à la même fréquence afin de diminuer l'erreur. L'ensemble de ces deux fonctions échantillonnées s'appelle la Transformée de Fourier Ponctuelle, ou Discrète, et est montrée sur la figure 7.15 f et g. Comme la TFD est un cas particulier de la TF, elle possède en gros les mêmes propriétés.

Figure 7.15:



F- Lissage, dérivation et déconvolution des spectres.

Avant de terminer ce chapitre, nous allons jeter un bref coup d'oeil sur certaines techniques de manipulations des données. Contrairement aux autres techniques déjà vues, nous n'utilisons ici le domaine de Fourier uniquement que pour faciliter certains calculs. Ces calculs effectués, nous devons ensuite faire une TF inverse.

La première de ces techniques est le lissage des spectres. En terme de TF, le bruit de fond est caractérisé par des fréquences élevées. Pour lisser un spectre, nous calculons sa TF puis nous coupons les hautes fréquences par tronquation. Le spectre obtenu apres la TF inverse prend un aspect lisse, exempt de variations rapides. Mais cette tronquation fait perdre aussi quelques "authentiques" fréquences élevées, c'est pourquoi le spectre lissé prend un aspect ondulé, provenant de la convolution par la fonction sinc (x). (Voir section précédente). Nous pouvons diminuer ces ondulations en multipliant la TF par une fonction triangulaire, plutôt que carrée, figure 7.16 f et g, ainsi que la figure 7. 4. Cette dernière opération a cependant l'inconvénient d'élargir légèrement les bandes.

Le domaine des fréquences permet également d'obtenir la dérivé d'un spectre. Nous connaissons le théorème de la dérivée, section D du chapitre III:

$$\text{TF} \left(\frac{d^n}{dx^n} f(x) \right) = (j2\pi\nu)^n \text{TF} (f(x))$$

La figure 7.17 montre en a un spectre à dériver, et en b la fonction de dérivation utilisée. La partie de cette fonction triangulaire représente la multiplication par $2\pi\nu$, et la partie droite est

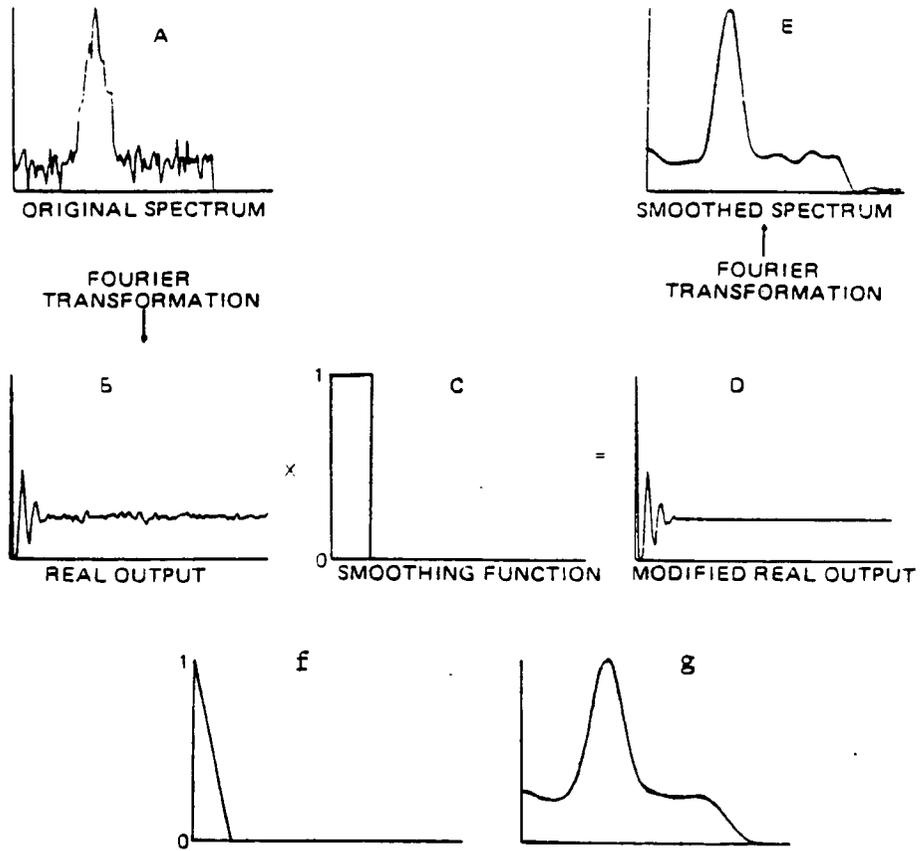
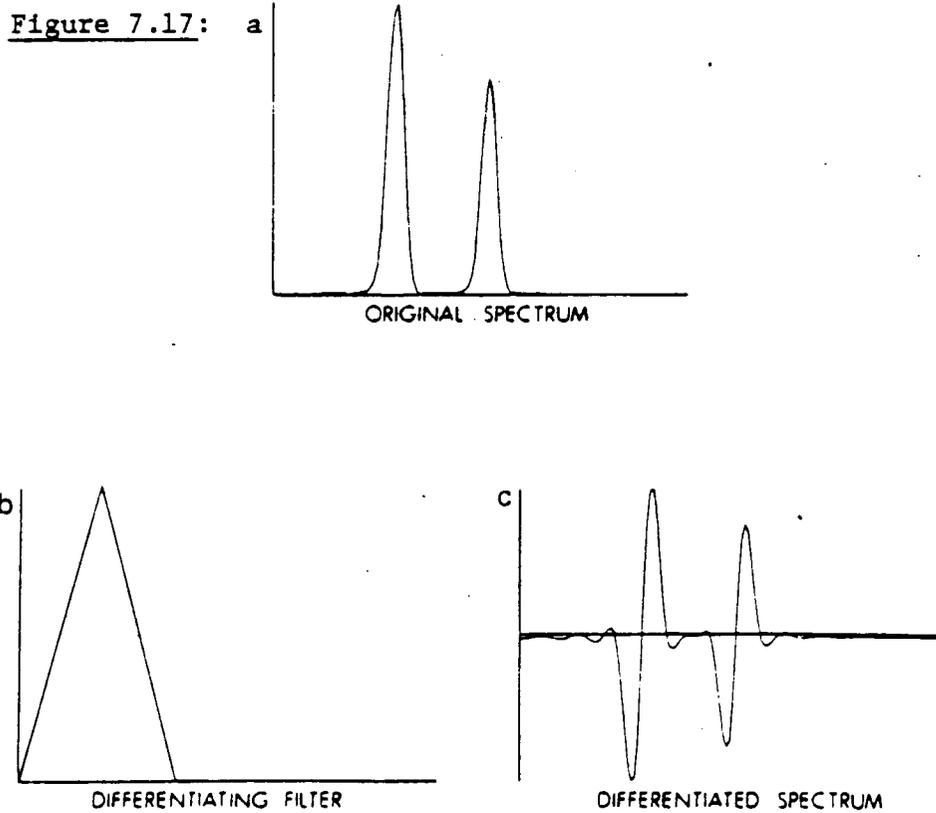


Figure 7.16.



une tronquation triangulaire pour l'élimination du bruit. Avant de calculer la TF inverse, nous ne devons pas oublier le terme 'i', c'est-à-dire qu'il faut interchanger les domaines réel et imaginaire. On voit le résultat en c.

La dernière manipulation que nous allons voir est sans doute la plus utile. Il s'agit de la déconvolution. Dans un appareil spectroscopique, une bonne partie de la résolution perdue provient de la diffraction lumineuse à l'intérieur du circuit optique de l'appareil. Cette diffraction est causée par l'ouverture limitée des lentilles et du réseau du monochromateur. Passant au travers de ce système, le faisceau optique est ainsi "multiplié" par la fonction f_a de l'appareil. Nous ne connaissons pas cette fonction f_a , mais une très bonne approximation est une courbe de Gauss, ou courbe normale. Comme la TF de la courbe de Gauss est une autre courbe de Gauss, nous pouvons dire que le spectre mesuré est le résultat de la convolution par cette courbe.

Dans le domaine des fréquences, la convolution entre deux fonctions est donnée par la multiplication de leurs TF. Par conséquent, nous pouvons déconvoluer le spectre expérimental en divisant sa TF par une courbe de Gauss. Nous en voyons un exemple à la figure 7.18 avec deux spectres successifs d'une même région. Le premier en a a été pris avec une résolution de 0.020 cm^{-1} , et celui en c avec une résolution de 0.010 cm^{-1} . En b et d, nous voyons les résultats obtenus avec un programme de déconvolution après plusieurs itérations. Remarquer dans les deux cas, une augmentation de la résolution d'environ 2 à 3 fois.

Il faut noter que ce procédé n'a rien à voir avec ce que l'on appelle d'habitude l'IR-Fourier, qui utilise un interféromètre de Michelson. Cette technique de la déconvolution est tout à fait général et

peut être appliquée à d'autres processus. Par exemple l'élargissement et le recouvrement des bandes en chromatographie peuvent être approximés par la convolution. On commence également à l'utiliser en spectroscopie d'absorption UV-visible.

La TF n'est pas la seule méthode pour calculer la déconvolution. Cependant toutes ces méthodes, y compris la TF, ne sont pas si simple que cela à calculer. Leur analyse approfondie sortirait du cadre de cette introduction. Pour ceux et celles qui seraient intéressés par cette technique, la bibliographie en comprend une sélection choisie.

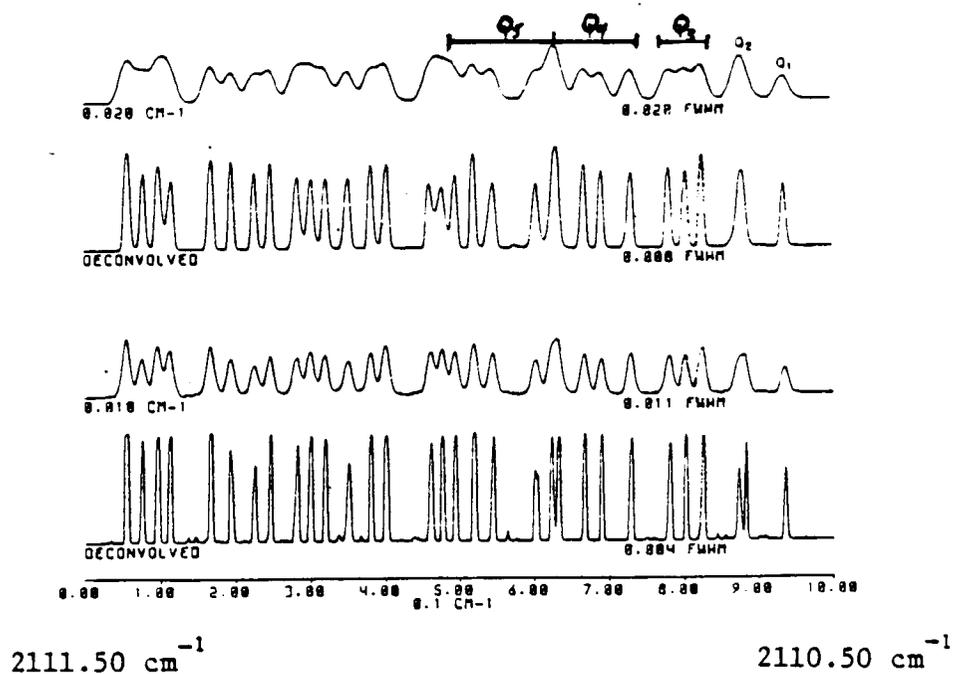


Figure 7.18: Illustration de la déconvolution pour la section Q du spectre IR du $^{74}\text{GeH}_4$. Référence: Blass & Halsey.

Bibliographie.

- 1- Brigham E. O.: The Fast Fourier Transform,
Prentice Hall, Inc., Englewood Cliff, New Jersey,
1974.
- 2- Bracewell R.: The Fourier Transform and its Application,
Mc Graw-Hill, New York, 1965.
- 3- Champeney D.: Fourier Transform and their Physical Application,

Les références suivantes traitent de la déconvolution:

- 4- Horlick G. :Anal Chem. 44, 943 - 947, 1972.
- 5- Griffith P. R.: Transform Techniques in Chemistry, Chapitre 11,
Plenum Press, New York, 1978.
- 6- Blass W. E. & Halsey G. W.: Deconvolution of Absorption Spectra,
Academic Press, New York, 1981.

Note d'introduction

Document sur **La Transformée de Fourier et ses applications en chimie-biologie**,
par Sylvain Lafontaine, ing.

Ce document a été réalisé durant l'été de 1983, alors que j'étais étudiant à l'Université du Québec à Trois-Rivières et a été dactylographié à la main. La version PDF que vous avez actuellement a été réalisée en digitalisant (« scannant ») le document original; c'est pourquoi sa présentation est relativement grossière. À cause des nombreuses formules, je n'ai pas pu utiliser les fonctions d'OCR (« Optical Caraceteres Recognition ») pour en réduire la taille car cela introduisait beaucoup trop d'erreurs. J'ai cependant de le faire dès que j'en aurais le temps; ce qui va améliorer autant sa présentation et son impression que sa taille.

La version actuelle (septembre 2000) est constitué de huit chapitres. Ils sont présentement disponibles pour téléchargement sur mon site internet à www.aei.ca/~sylvain .

Quoique qu'il soit copyrighté, ce document est gratuit et vous pouvez le redistribuer à votre guise en autant que les mentions de copyright ou de citation soit maintenues; à l'exception des portions de texte et des images copyrightées par d'autres, bien entendu. Les cartes postales et les dons en argent sont cependant les bienvenus.

Il me fera plaisir de recevoir vos commentaires et suggestions. Cependant, comme cela fait près de 20 ans que je n'ai plus travaillé activement là-dessus; vous comprendrez que je ne suis pas en mesure de vous aider si vous avez des questions ou encore de remodifier substantiellement ce document.

Vous pouvez communiquer avec moi par internet à sylvain@aei.ca, sur mon site web à www.aei.ca/~sylvain, par [ICQ](tel:10357666) à 10357666, par [MSN](http://msn.com) à sylvain_lafontaine@hotmail.com ou par courrier à l'adresse ci-dessous.

Au plaisir,
Sylvain Lafontaine, ing.

9735 St-Hubert, #5
Montréal (QC)
H2C 2H2
Canada

Chapitre VIII- La diffusion dynamique de la lumière.

A- Introduction.

Avec ce chapitre, nous n'aborderons pas seulement le dernier de nos sujets, mais aussi le dernier né du laboratoire. Bien qu'utilisant des principes depuis longtemps connus en analyse des signaux, leur utilisation courante pour la diffusion dynamique de la lumière ne date que des années 1970. Généralement lorsque la réponse d'un spectrophotomètre varie rapidement avec le temps, nous pensons aussitôt à une imprécision de l'appareil. Mais ces variations rapides peuvent venir de l'échantillon même, la loi des grands nombres ne jouant plus. En diffusion de la lumière, ces variations d'une variation continue du déphasage, créée par le mouvement des molécules. Plus une molécule est grosse, moins grande sera sa mobilité. Logiquement les variations observées seront moins rapides, nous donnant une mesure de sa grosseur.

Nous appelons cette technique la Diffusion dynamique de la lumière, ou DLA. Les appareils modernes peuvent mesurer ces variations, à la condition que le volume de diffusion soit très petit et l'intensité d'éclairage très grande. Seul le laser remplit ces deux conditions, c'est pourquoi on l'utilise à la place de la lampe au mercure. Pour cette raison, nous appelons aussi cette technique la Diffusion de la lumière laser, en anglais "Laser-light scattering", ou LLS. Un autre nom est la Diffusion de la lumière quasi-élastique, "Quasi-elastic Light scattering", ou QLS, pour une raison que nous verrons plus loin. Pour en voir la théorie, nous aurons besoin d'utiliser la Transformée de Fourier en 3 dimensions sous sa notation vectorielle. Ceux qui ne sont pas familiers avec devrait lire la section E du chapitre III. Cette section l'explique d'ailleurs en terme de diffusion.

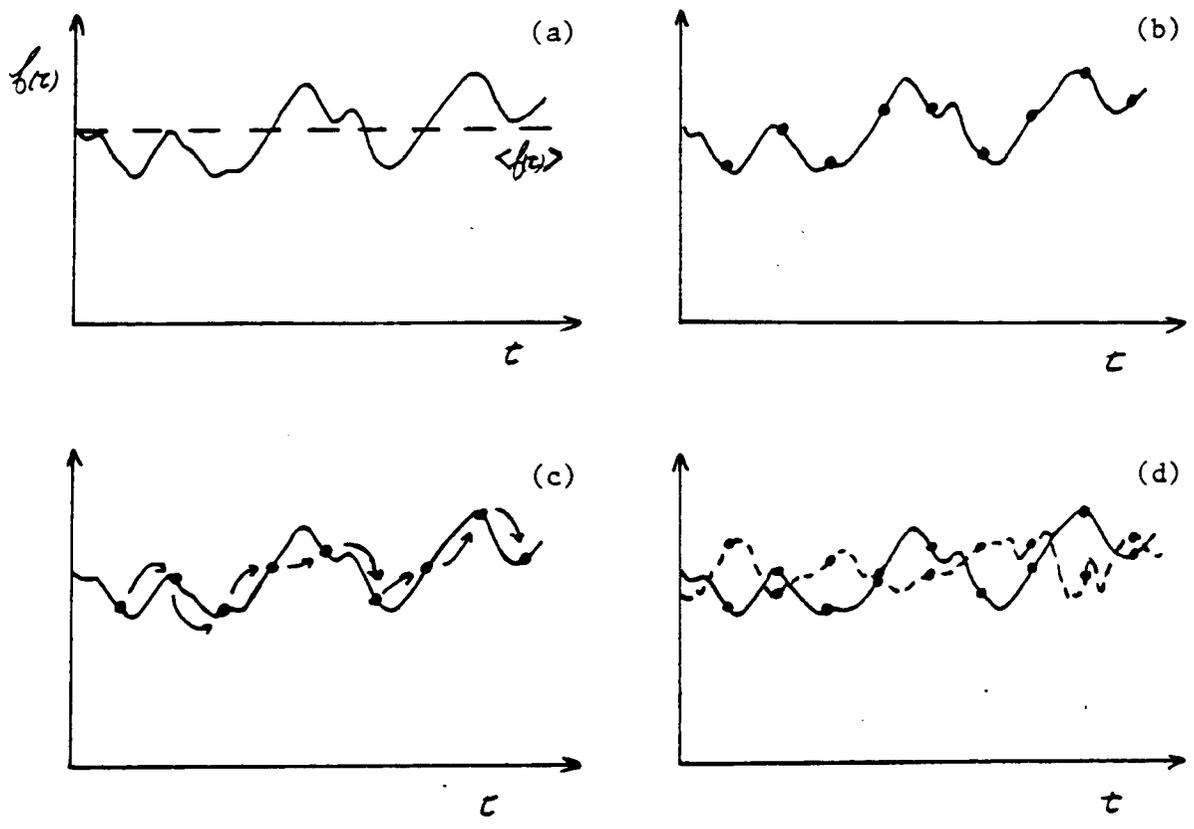


Figure 8.1.

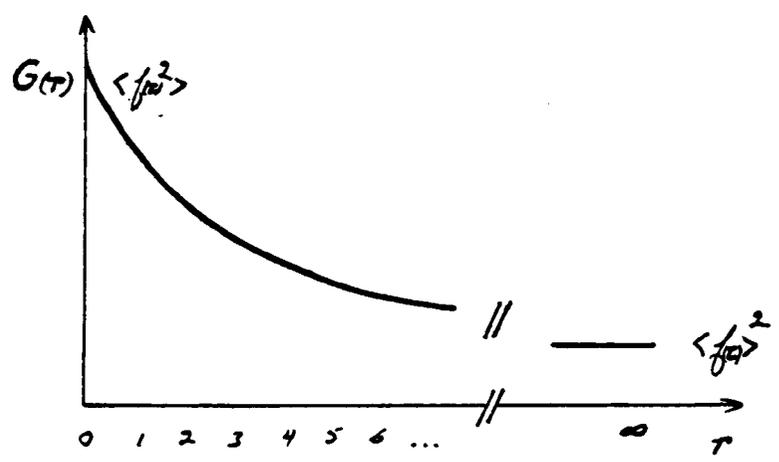


Figure 8.2.

B- La fonction d'Autocorrélation.

Dans le but de simplifier l'écriture, nous allons utiliser le symbole $\langle y \rangle$, désignant la valeur moyenne de y : \bar{y} . C'est ce symbole qui est le plus souvent utilisé. Soit une fonction $f(x)$ caractérisant un système variable, ou fluctuant. La moyenne de $f(x)$ se définit par:

$$\begin{aligned} \bar{f}(t) &= \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N f(t_j) \\ &= \frac{1}{T} \int_0^T f(t) dt \end{aligned}$$

Une des conditions usuelle est que cette moyenne soit stable dans le temps: le système doit avoir atteint l'état d'équilibre, figure 8.1a. Le terme autocorrélation indique simplement que l'on corrélère cette fonction avec elle-même, voir le chapitre VII, section A. Cette seconde fonction se définit par:

$$\begin{aligned} G(\tau) &= \langle f(0) f(\tau) \rangle \\ &= \frac{1}{T} \int_0^T f(t) f(t+\tau) dt \end{aligned}$$

Cette fonction est une mesure de la vitesse des variations de $f(t)$. Pour bien le voir, nous allons abandonner la notion d'intégrale, pour nous concentrer sur un ensemble de quelques points. $G(\tau)$ se définit alors par:

$$G(\tau) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N f(kt) f(kt+\tau)$$

Rappelons que τ représente un interval de temps. Avec $\tau=0$, nous multiplions chaque point par lui-même et $G_{(0)} = \langle f_{(t)}^2 \rangle$. Avec $\tau = 1$, nous multiplions chaque point avec son suivant. Posons de façon arbitraire que la moyenne de $f_{(t)}$ égale zéro. Au cours du processus, nous multiplierons certaines valeurs positives par des valeurs négatives, additionnant ainsi un terme négatif à la somme totale. En toute logique $G_{(1)}$ sera inférieur à $G_{(0)}$. A mesure que l'interval grandit, la probabilité d'ajouter ainsi des termes négatifs augmente: $G_{(\tau)}$ est une fonction décroissante, (figure 8.2). A la limite, lorsque τ devient très grand, il n'existera plus aucune corrélation entre les couples de points. Nous multiplierons entre-eux des points disposés au hasard de part et d'autre de $\langle f_{(t)} \rangle$, figure 8.1d. Cela revient à multiplier entre-elles deux fonctions de hauteur moyenne identique, et $G_{(\infty)} = \langle f_{(t)} \rangle^2$, c'est-à-dire que $G_{(\infty)}$ égale le carré de l'intensité moyenne.

Intuitivement, nous pouvons voir que plus les variations seront lentes, plus longtemps les points seront corrélés entre-eux. (Corrélié veut dire que la valeur de $f_{(t+\tau)}$ dépend dans une certaine mesure de $f_{(t)}$). Nous verrons que $G_{(\tau)}$ est souvent une exponentielle décroissante du type $G_{(\tau)} = G_{(0)} e^{-k\tau}$. Pour expliquer la diminution de $G_{(\tau)}$ avec τ , nous avons l'assertion plus haut que $\langle f_{(t)} \rangle = 0$. Nous allons vérifier maintenant si cette valeur de $\langle f_{(t)} \rangle$ a une influence sur $G_{(\tau)}$. Définissons la variation de $f_{(t)}$ autour de sa moyenne par $\Delta_{(t)} = f_{(t)} - \langle f_{(t)} \rangle$, et substituons cette expression dans l'équation de $G_{(\tau)}$. Comme $\langle f_{(t+\tau)} \rangle = \langle f_{(t)} \rangle$, nous obtenons:

$$\begin{aligned}
 G_{(\tau)} &= \frac{1}{T} \int_0^T (\Delta_{(t)} + \langle f_{(t)} \rangle) (\Delta_{(t+\tau)} + \langle f_{(t)} \rangle) dt \\
 &= \frac{1}{T} \int_0^T \{ \Delta_{(t)} \Delta_{(t+\tau)} + \langle f_{(t)} \rangle (\Delta_{(t)} + \Delta_{(t+\tau)}) \\
 &\quad + \langle f_{(t)} \rangle^2 \} dt
 \end{aligned}$$

Puisque $\langle f_{(t)} \rangle^2$ est constant, nous pouvons le sortir de l'intégrale. De plus la moyenne des variations autour de la moyenne de $f_{(t)}$ est évidemment nulle: $\langle \Delta_{(t)} \rangle = 0$, de sorte que:

$$G_{(\tau)} = \langle f_{(t)} \rangle^2 + \frac{1}{T} \int_0^T \Delta_{(t)} \Delta_{(t+\tau)} dt$$

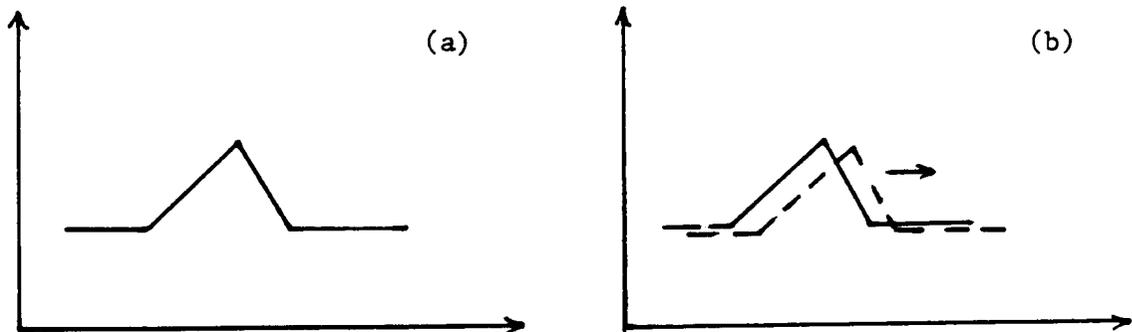
La valeur absolue de $f_{(t)}$ n'ajoute donc qu'un terme constant à $G_{(\tau)}$, terme égale à $\langle f_{(t)} \rangle^2$. Seule compte donc les variations de $f_{(t)}$ autour de sa moyenne $\langle f_{(t)} \rangle$. La variation $\Delta_{(t)}$, que l'on écrit aussi $\delta_{f,(t)}$, est appelée la fluctuation.

La fonction d'autocorrélation est une fonction paire, c'est-à-dire qu'elle est symétrique par rapport à l'axe des y. Une explication simple provient du raisonnement que déplacer une fonction vers la droite par rapport à une fonction de référence est équivalent à déplacer la fonction de référence vers la gauche, figure 8.3a et b. Nous en tirons l'égalité suivante:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f_{(t)} f_{(t+\tau)} dt = \int_{-\infty}^{\infty} f_{(t)} f_{(t-\tau)} dt$$

c'est-à-dire que $G_{(\tau)} = G_{(-\tau)}$.

Figure 8.3.



C- La diffusion d'une macromolécule.

A cause des collisions avec les molécules de solvant, une macromolécule ne se déplace jamais longtemps en ligne droite, figure 8.4. Après un temps t , le déplacement moyen de la macromolécule vaut $R = (2Dt)^{\frac{1}{2}}$, où D est le coefficient de diffusion de la macromolécule, en $\text{cm}^2\text{-sec}^{-1}$. La valeur de D est une bonne caractéristique, c'est sa mesure qui est le but de cette technique. Nous pouvons représenter l'ensemble des déplacements par un graphique linéaire, figure 8.5. En a , le temps t vaut zéro et l'ensemble des déplacements est naturellement nul. À mesure que t devient de plus en plus grand, la probabilité que la macromolécule franchisse une certaine distance s'accroît, et la fonction $G_s, (R, t)$ s'applatit.

Cette fonction $G_s, (R, t)$ représente la distribution de la probabilité pour une particule de subir un déplacement \vec{R} durant le temps t . \vec{R} est un vecteur, mais la fonction $G_s, (\vec{R}, t)$ est généralement symétrique dans toutes les directions, ce qui nous a permis de faire la simplification que $R = \vec{R}$ pour la figure 8.5. Suivons le déplacement de 100 macromolécules durant le temps t_1 . Si après ce temps t_1 , 10 macromolécules ont subies un déplacement de 5 unités, alors $G_s, (5, t_1) = 0.1$, ou 10% de chance. Nous pouvons définir ce calcul expérimental à l'aide de la fonction $\delta_j, (R)$. Par définition, pour la macromolécule j , $\delta_j, (R - 5) = 1$ si cette molécule a fait un déplacement de 5 unités, et zéro autrement. D'où:

$$\begin{aligned}
 G_s, (R_1, t) &= \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \delta_j, (t, R - R_1) \\
 &= \langle \delta(t, R - R_1) \rangle \\
 &= \frac{(10 \times 1) + (90 \times 0)}{100} = 0.1 \text{ si } R_1 = 5 \text{ un.}
 \end{aligned}$$

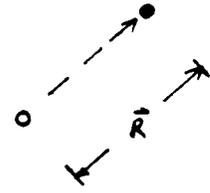
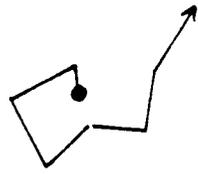


Figure 8.4.

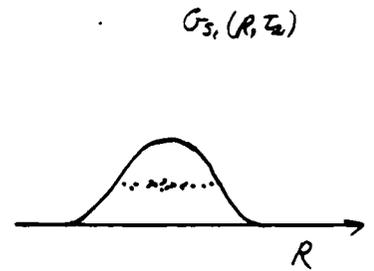
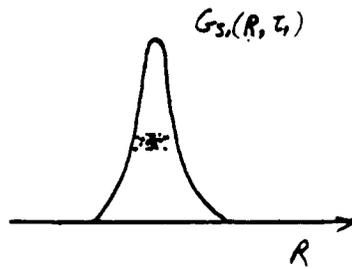
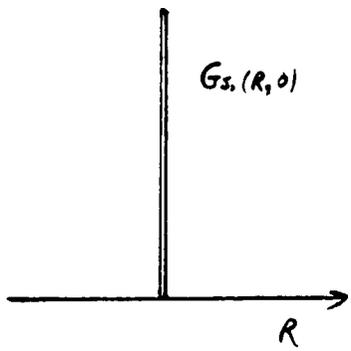


Figure 8.5.

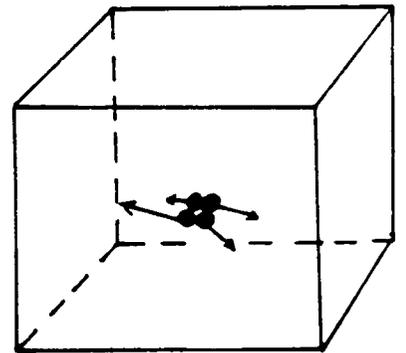
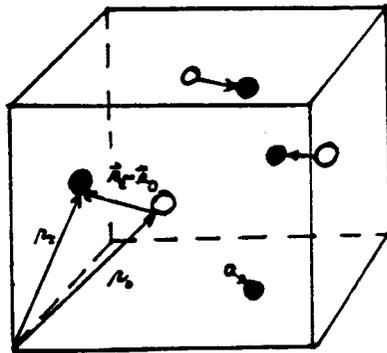
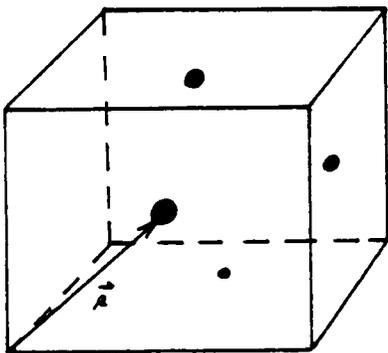


Figure 8.6.

Figure 8.7.

La figure 8.6 décrit la position et le déplacement d'une macromolécule sous la forme vectorielle. Nous verrons plus loin que la diffusion de la lumière nous permet de connaître la fonction $G_{s,(\vec{R},t)}$. Cette fonction nous est utile car pour une solution diluée et en l'absence d'influence extérieure, tel qu'un champ électrique, elle est une très bonne solution pour la seconde équation de Fick. Cette équation décrit la variation de la concentration des macromolécules si au temps $t=0$, elles sont toutes réunies en un même endroit, figure 8.7:

$$G_{s,(\vec{R},t)} = C(r,t)$$

$$\text{avec } \frac{d}{dt} C(r,t) = D \frac{d^2}{dt^2} C(r,t); \quad \text{où } D = \text{coefficient de diffusion.}$$

En 3 dimensions:

$$\frac{\partial}{\partial t} C(r,t) = D \nabla^2 C(r,t); \quad \text{où } \nabla^2 = \left\{ \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right\}.$$

Avant de terminer cette section, précisons que $\vec{R} \neq (\vec{r}(t) - \vec{r}(0))$, mais égale à la moyenne de ces déplacements: $\vec{R} = \langle \vec{r}(t) - \vec{r}(0) \rangle$.

D- La notation vectorielle.

Rappelons d'abord l'addition des ondes en notation exponentielle. Trois ondes ψ_1 , ψ_2 et ψ_3 , de même fréquence mais de phase ϕ_1 , ϕ_2 et ϕ_3 peuvent être additionnées sous la forme de vecteur sur le diagramme d'Arcand, figure 8.8. Nous calculons cette somme en décomposant chaque vecteurs dans ses composantes X et Y:

$$X_{\psi,\phi} = |\psi| \cos \phi = A \cos \phi$$

$$Y_{\psi,\phi} = |\psi| \sin \phi = A \sin \phi$$

Comme multiplier par $e^{i\phi}$ équivaut à tourner un vecteur de ϕ^0 dans le plan complexe, selon la formule d'Euler: $e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta$, nous avons:

$$\psi = A e^{i\theta} = A (\cos \theta + i \sin \theta)$$

$$\begin{aligned} \text{et } \Psi_t &= \{A_1 \cos \phi_1 + A_2 \cos \phi_2 + A_3 \cos \phi_3\} \\ &\quad + i \{A_1 \sin \phi_1 + A_2 \sin \phi_2 + A_3 \sin \phi_3\} \\ &= A_1 e^{i\phi_1} + A_2 e^{i\phi_2} + A_3 e^{i\phi_3} \\ &= \sum_{j=1}^3 A_j e^{i\phi_j} \end{aligned}$$

Notons qu'en diffusion de la lumière Ψ_t est l'onde mesurée, elle possède une amplitude et une phase. Sur le diagramme d'Arcand, c'est donc un vecteur: $\vec{\Psi}_t$. Si A_j possède déjà un angle, cela n'exerce aucune influence sur la rotation par $e^{i\phi}$: $(A e^{i\theta}) e^{i\phi} = A e^{i(\theta + \phi)}$.

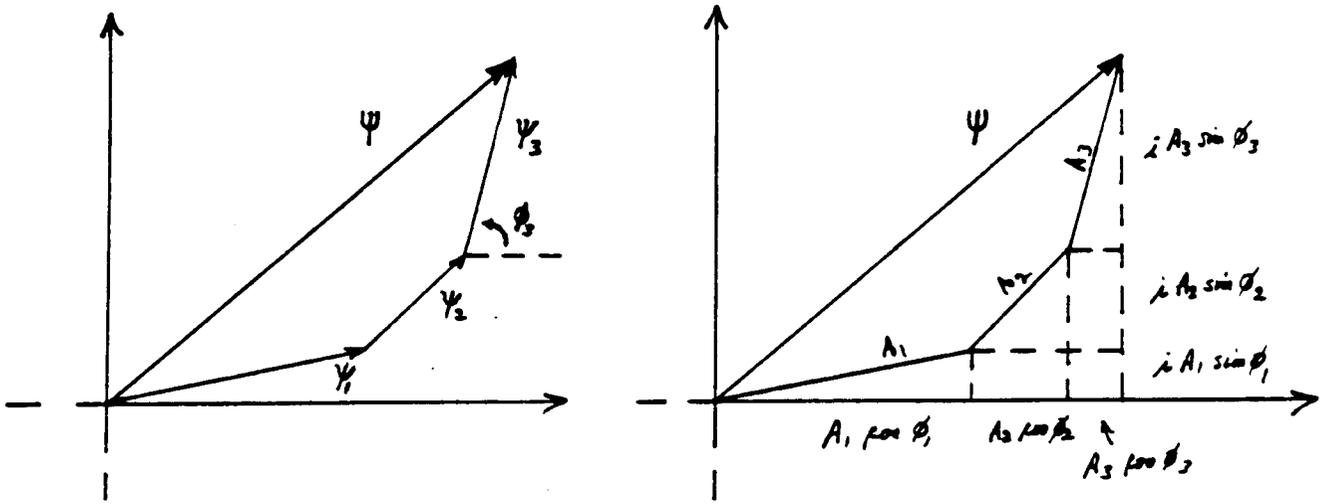


Figure 8.8.

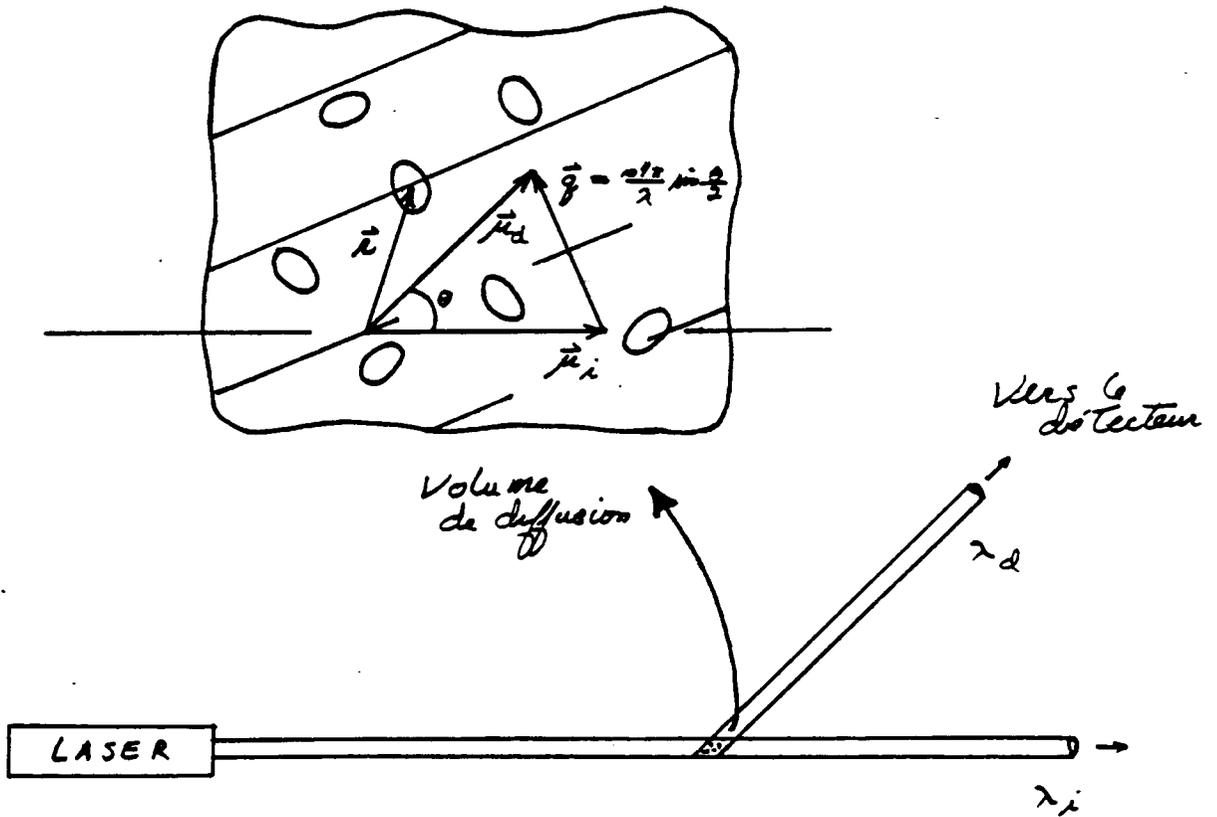


Figure 8.9.

La figure 8.9 montre un schéma expérimental de diffusion. Dû à un effet de mécanique quantique, il se fait un certain transfert d'énergie entre l'onde lumineuse et la macromolécule, de sorte que l'onde diffusée a une longueur d'onde légèrement supérieure à celle de l'onde incidente. Mais en diffusion nous faisons l'approximation que $\lambda_d \approx \lambda_i$. En physique, un processus qui s'accomplit sans transformation d'énergie est dit "élastique". C'est de l'approximation ci-dessus que vient le nom de Diffusion de la lumière quasi-élastique. Le paragraphe suivant donne un court résumé de la diffusion sous forme vectorielle. Pour une explication plus détaillée, voir la section E du chapitre III.

Si $\vec{\mu}_i$ et $\vec{\mu}_d$ sont respectivement des vecteurs angulaires dans la direction d'incidence et de diffusion, alors le vecteur de diffusion est donné par:

$$\vec{q} = \vec{\mu}_d - \vec{\mu}_i$$

Comme $\vec{\mu}_d \approx \vec{\mu}_i$, la construction géométrique simple de la figure 8.9 montre que:

$$\vec{q} = 2\vec{\mu}_i \sin \frac{\theta}{2} = n \frac{4\pi}{\lambda_i} \sin \frac{\theta}{2}$$

C'est la loi de Bragg. Le vecteur \vec{q} définit une onde harmonique plane, de direction parallèle à \vec{q} et de période $\lambda_h = \frac{2\pi}{|\vec{q}|} = \frac{\lambda_i}{2 \sin \frac{\theta}{2}}$.

Les maximums de cette onde sont représentés sur la figure 8.9 par les lignes parallèles. Si \vec{r} représente un point par rapport à une origine de référence, alors la phase de l'onde diffusée par le point \vec{r} sera égale à la projection de \vec{r} sur \vec{q} : $\phi = |\vec{q}| |\vec{r}| \cos \alpha = \vec{q} \cdot \vec{r}$, c'est-à-dire que $\phi_r = A_r e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}$. A_r est l'amplitude de l'onde diffusée.

Notons que λ_h diminue avec une augmentation de l'angle de diffusion. Aux grandes valeurs de θ , une même distance Δx correspond à un déphasage plus grand. Les fluctuations observées en diffusion dynamique seront plus rapides. Cette propriété est également utilisée en diffusion de la lumière classique, avec le diagramme de Zimm, pour évaluer les dimensions des molécules.

E- La fonction intermédiaire d'autocorrélation.

Regardons la position d'une macromolécule j dans le plan de diffusion, figure 8.10a. Sur cette figure, les lignes parallèles désignent les crêtes de l'onde harmonique par rapport à une origine de référence. La phase de l'onde diffusée ψ_j est égale à la projection de \vec{r} sur \vec{q} : $\vec{q} \cdot \vec{r}$. Si après le temps t , la molécule s'est déplacée à une nouvelle position $\vec{r}(t)$, sa nouvelle phase sera $\phi = \vec{q} \cdot \vec{r}(t)$. Par rapport au temps $t=0$, le changement de phase sera $= \vec{q} \cdot \vec{r}(t) - \vec{q} \cdot \vec{r}(0) = \vec{q} \cdot (\vec{r}(t) - \vec{r}(0))$, comme le montre la figure 8.10b. Ce changement de phase correspond à une rotation du vecteur ψ sur le diagramme d'Arcand, figure 8.11a. Cette rotation supplémentaire peut être décrite par la multiplication de $\psi(0)$ par $e^{i\Delta\phi}$:

$$\psi(t) = \psi(0) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}(t) - \vec{r}(0))}$$

Rappelons que la phase initiale de $\psi(0)$ n'a aucune influence sur cette définition. Observons la macromolécule au cours de ses nombreux déplacements. A chaque déplacement correspond un changement de phase, soit $\vec{q} \cdot (\vec{r}(t+\tau) - \vec{r}(t))$. En l'observant ainsi à interval régulier, nous pourrions faire la moyenne de ces rotations de ψ , tel qu'observées dans la direction de \vec{q} :

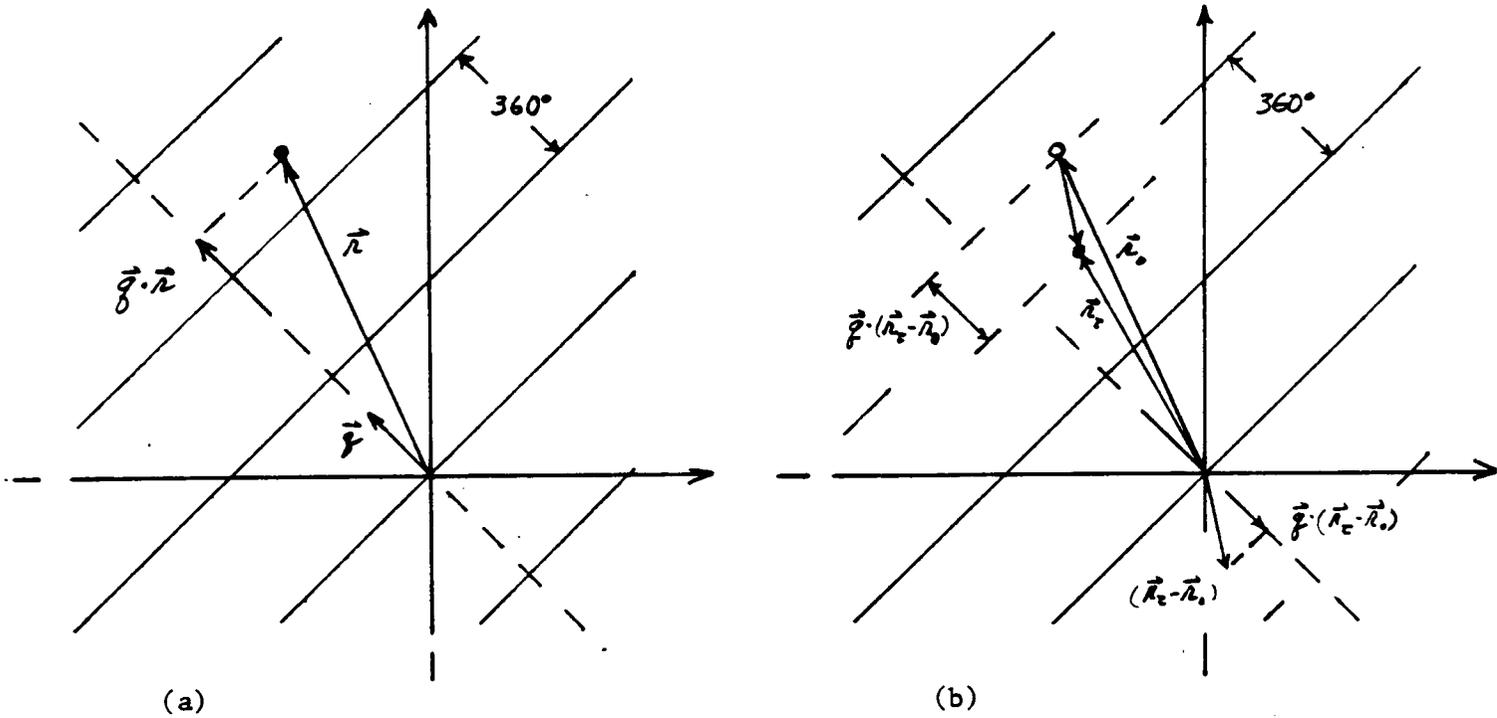


Figure 8.10.

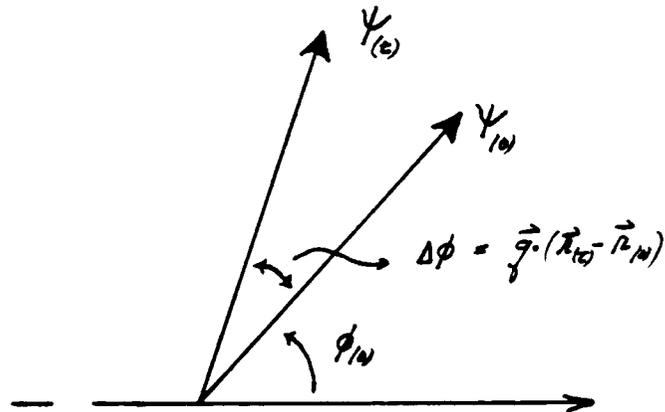


Figure 8.11.

$$F_{s,(\vec{q},\tau)} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_{(jt+\tau)} - \vec{r}_{(jt)})}$$

Ou ce qui est plus commun d'écrire:

$$F_{s,(\vec{q},t)} = \langle e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_{(t)} - \vec{r}_{(0)})} \rangle$$

Cette fonction $F_{s,(\vec{q},t)}$ est appelée la fonction d'autocorrélation intermédiaire. La macromolécule peut se déplacer dans toutes les directions, mais la longueur de ses déplacements est limitée par son coefficient de diffusion. Comme les changements de phases ne dépendent pas seulement de la direction des déplacements, mais aussi de leurs longueurs, clairement cette fonction est reliée à la constante de diffusion D . Quelle est cette relation?

La moyenne ci-dessus a été faite sur l'ensemble des déplacements possibles de la macromolécule. Or cet ensemble est représenté par la fonction $G_{s,(\vec{R},t)}$. La figure 8.12 montre cette distribution pour un espace à deux dimensions. Sans connaître explicitement $G_{s,(\vec{R},t)}$, nous pouvons la définir par la relation suivante: $\langle \delta_{(\vec{R} - (\vec{r}_{(t)} - \vec{r}_{(0)}))} \rangle$, (voir la section C). La transformée spatiale de $G_{s,(\vec{R},t)}$ au temps t est alors:

$$\begin{aligned} G_{s,(\vec{q},t)} &= \int_V G_{s,(\vec{R},t)} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} d\vec{R} \\ &= \int_V \langle \delta_{(\vec{R} - (\vec{r}_{(t)} - \vec{r}_{(0)}))} \rangle e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} d\vec{R} \end{aligned}$$

Comme les intégrales et les moyennes sont des sommes d'éléments, nous pouvons les permuter. Ensuite, en utilisant la propriété que

$\delta(\vec{R} - \Delta\vec{r}) = 0$ si $\Delta\vec{r} \neq \vec{R}$, nous arrivons à:

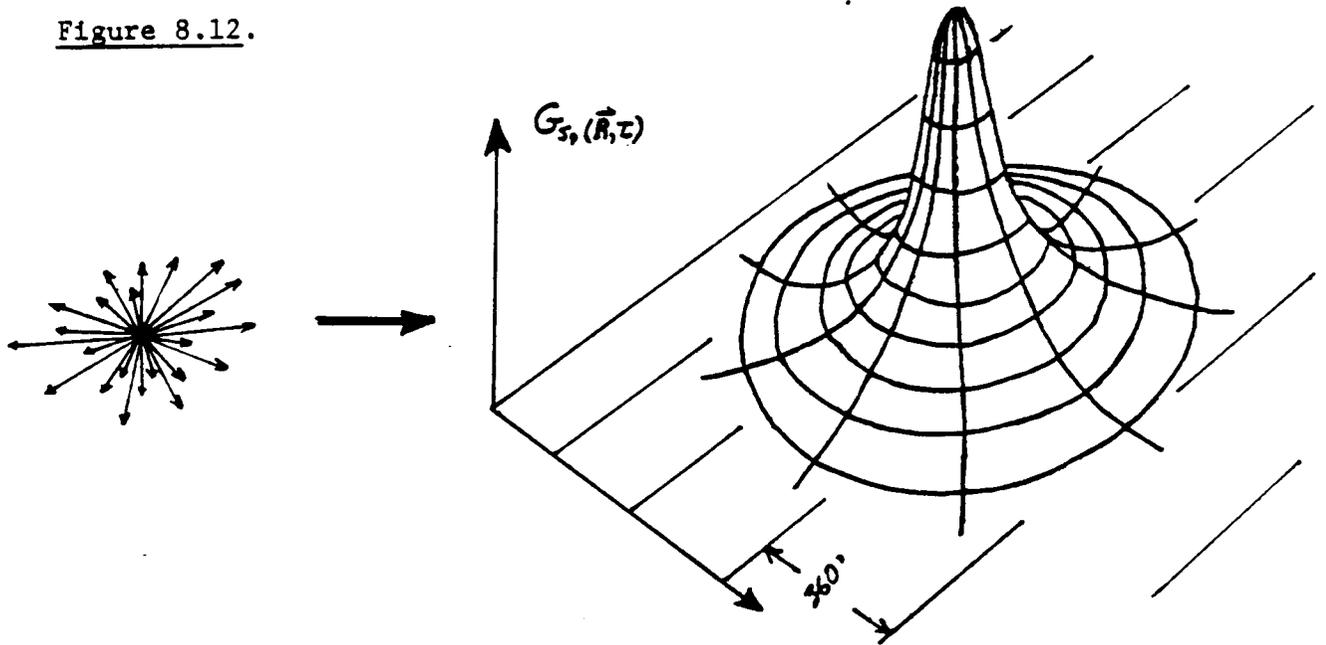
$$\begin{aligned} G_{s,(\vec{q},t)} &= \left\langle \int_V \delta(\vec{R} - (\vec{r}(t) - \vec{r}(0))) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} d\vec{R} \right\rangle \\ &= \left\langle e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}(t) - \vec{r}(0))} \right\rangle \end{aligned}$$

Cette équation est exactement la définition de $F_{s,(\vec{q},t)}$. Nous en concluons que $F_{s,(\vec{q},t)}$ est la transformée spatiale de $G_{s,(\vec{R},t)}$. De plus, comme $G_{s,(\vec{R},t)}$ est paire, le domaine imaginaire de $F_{s,(\vec{q},t)}$ vaut zéro:

$$\begin{aligned} F_{s,(\vec{q},t)} &= \int_V G_{s,(\vec{R},t)} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} d\vec{R} \\ &= \int_V G_{s,(\vec{R},t)} \cos(\vec{q} \cdot \vec{R}) d\vec{R} \end{aligned}$$

A partir de $F_{s,(\vec{q},t)}$, $G_{s,(\vec{R},t)}$ peut être directement connue par une transformée de Fourier inverse, ce qui nous donne alors accès à la valeur de D. Mais voilà, pouvons-nous connaître $F_{s,(\vec{q},t)}$, ou si nous n'avons fait que changer le mal de place? Dans les sections suivantes, nous allons voir que l'autocorrélation des fluctuations d'amplitudes nous donne cette mesure de $F_{s,(\vec{q},t)}$.

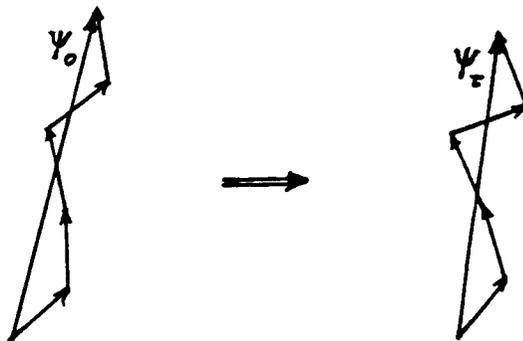
Figure 8.12.



F- Une analyse des fluctuations et le théorème de Wiener-Kintchine.

Il est naturel de commencer cette démonstration par une étude plus approfondie des fluctuations. L'onde totale Ψ que nous mesurons est la somme de chaque onde ψ_j , figure 8.13a. Au temps t plus tard, chaque vecteur ψ_j aura tourné d'une certaine valeur $\pm\Delta\phi_j$. Grosso-modo, l'amplitude globale de $\Psi_{(t)}$ sera légèrement différente de $\Psi_{(0)}$. Mais il n'existe aucun moyen de savoir dans quelle proportion, car les changements de phase $\Delta\phi_j$ sont tous indépendants.

Figure 8.13.



Nous en concluons que les fluctuations sont essentiellement aléatoires. Connaissant la valeur de l'amplitude au temps t , nous ne pouvons prévoir ce qu'elle sera au temps $(t + \Delta t)$, ni même si cette différence sera positive ou négative. Par exemple au point A de la figure 8.14a, nous sommes à un sommet dans l'amplitude, qui ensuite redescend. Arrivé en B, pourrions-nous prévoir qu'elle continuera de baisser? Non, car la même situation se reproduit en C, mais à cet endroit l'amplitude remonte brusquement après. Nous pourrions même mesurer le plus grand maximum d'amplitude sur un interval de temps très grand. Advenant le cas de se retrouver à nouveau à cette même valeur, comment pourrions-nous affirmer que nous n'allons pas être devant un pic, certe plus rare, mais d'intensité encore plus élevée?

Une seconde observation est l'absence de "direction". En allant de A vers B, nous sommes sur une pente descendante. Mais pour un observateur qui irait en sens inverse, il serait devant une pente montante. Par exemple, s'il nous était possible de voir la bande d'enregistrement d'un de ces spectres, nous serions incapable de dire si elle se déroule à l'envers ou à l'endroit. La fonction d'autocorrélation $G_{(\tau)}$ tient compte de ce fait, car c'est une fonction paire. La raison simple est que la multiplication est commutative: $(A \times B) = (B \times A)$. Les trois cas indiqués sur la figure 8.14b en sont un exemple. (Référence: Reif.)

Quels renseignements pouvons-nous tirer de ces fluctuations? Une première solution serait de calculer le temps moyen pour avoir une variation d'une unité d'amplitude, comme sur la figure 8.14 b. Mais l'amplitude dépend de la concentration, nous aurions besoin de ce renseignement. De plus, des cas comme le troisième de la figure 8.14 b compliqueraient les calculs. Il existe une solution beaucoup plus élégante. Cette solution utilise la notion de diagramme spectral; en anglais: "power spectrum".

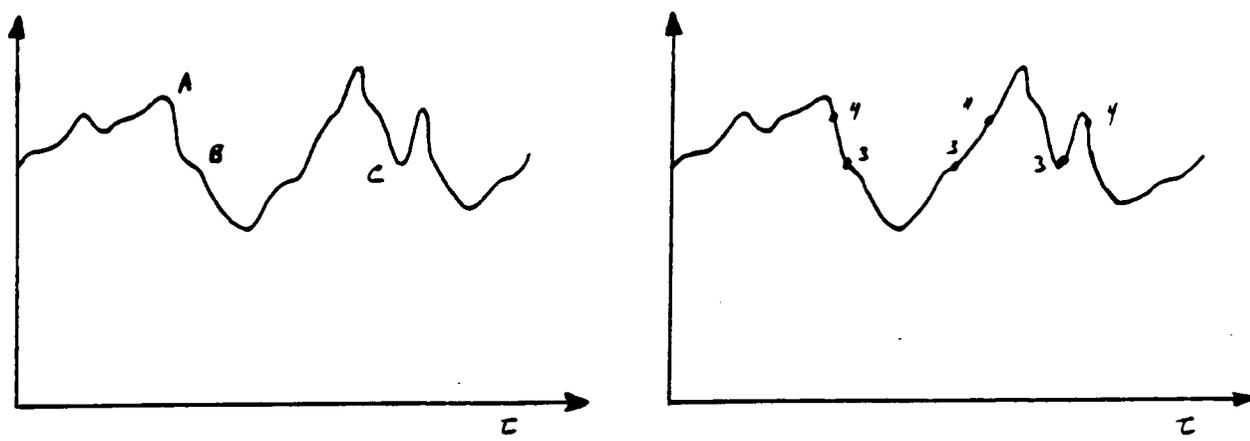


Figure 8.14.

Le diagramme spectral d'une fonction est donné par le carré des amplitudes de sa TF, sans aucune information sur la phase. Représentons une de ces ondes par un vecteur dans le plan complexe, comme sur la figure 8.15 a. Le triangle de Pythagore nous donne que $|\psi_n|^2 = A_n^2 + B_n^2$, A_n et B_n étant ses coefficients réel et imaginaire. Notons tout de suite qu'en notation complexe, nous arrivons au même résultat en multipliant l'onde ψ_n par son conjugué ψ_n^* , figure 8.15 b :

$$|\psi| e^{i\theta} \times |\psi| e^{-i\theta} = (A + iB) \times (A - iB) = A^2 + B^2$$

ou plus directement: $= |\psi|^2 e^{i\theta - i\theta} = |\psi|^2$

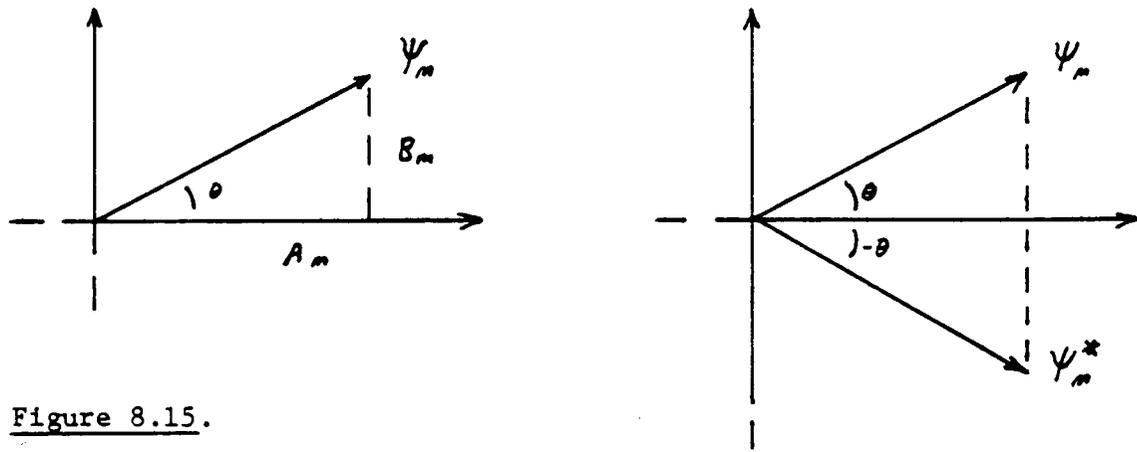


Figure 8.15.

Nous avons vu au chapitre VII, que la TF de la convolution de deux fonctions égalait à la multiplication de leurs TF personnelles. Nous pouvons calculer un résultat semblable pour la corrélation. En n'oubliant pas la convention des majuscules - minuscules, nous avons:

$$\text{Soit: } z(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} x(\tau) y(\tau + \tau) d\tau$$

$$\begin{aligned} \text{alors: } Z(\nu) &= \int_{-\infty}^{\infty} \left[\int_{-\infty}^{\infty} x(\tau) y(\tau + \tau) d\tau \right] e^{-i2\pi\nu\tau} d\tau \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} x(\tau) \left[\int_{-\infty}^{\infty} y(\tau + \tau) e^{-i2\pi\nu\tau} d\tau \right] d\tau \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} x(\tau) \left[e^{i2\pi\nu\tau} \int_{-\infty}^{\infty} y(\tau) e^{-i2\pi\nu\tau} d\tau \right] d\tau \\ &\quad \text{(Théorème du glissement).} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} x(\tau) e^{i2\pi\nu\tau} Y(\nu) d\tau \end{aligned}$$

En sachant que $e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta$, mais que $e^{-i\theta} = \cos\theta - i\sin\theta$, l'intégrale ci-dessus représente le conjugué de la TF de $x(\tau)$. Comme $Y(\nu)$ est constant par rapport à $d\tau$, nous obtenons que:

$$Z(\nu) = X(\nu)^* Y(\nu)$$

Dans le cas où $x_{(t)}$ et $y_{(t)}$ seraient la même fonction, soit $f_{(t)}$, nous obtenons que la fonction d'autocorrélation $G_{(\tau)}$ égale la TF du diagramme spectral de $f_{(t)}$:

$$\begin{aligned} \text{TF} (G_{(\tau)}) &= F_{(\nu)} F_{(\nu)}^* ; & \text{avec } F_{(\nu)} &= \text{TF} (f_{(t)}) . \\ &= |F_{(\nu)}|^2 \end{aligned}$$

Ce résultat est connu sous le nom de théorème de Wiener-Kintchine. Nous pouvons donner une explication simple à ce théorème. D'abord nous savons que trouver la TF d'une fonction consiste à la décomposer en ondes de phases et d'amplitudes variées. Isolons une de ces ondes: figure 8.16 a. Calculer la fonction d'autocorrélation revient à faire glisser une reproduction de la fonction $f_{(t)}$ sur elle-même, puis de calculer la surface d'intersection. Pour notre onde isolée, cette superposition est naturellement maximale lorsque $\tau = 0$; et cela quel que soit sa phase, figure 8.16 b. Cette superposition diminue ensuite, mais l'onde étant de nature périodique, elle redevient maximale lorsque $\tau = \lambda$. La fonction $G_{(\tau)}$ reproduit ainsi le carré de l'onde, mais avec une phase égale à zéro, figure 8.16 c et d.

Pour les cas où nous voudrions trouver le diagramme spectral d'une fonction donnée sous une forme complexe, soit un domaine réel plus un domaine imaginaire, nous devons nous assurer de faire disparaître la phase. Dans ce cas-là, il est facile de voir que nous ne devons pas corréler la fonction $f_{(t)}$ avec elle-même, mais avec son conjugué $f_{(t)}^*$:

$$\text{TF} (\text{diagramme spectral}) = \langle f_{(\tau)} f_{(0)}^* \rangle$$

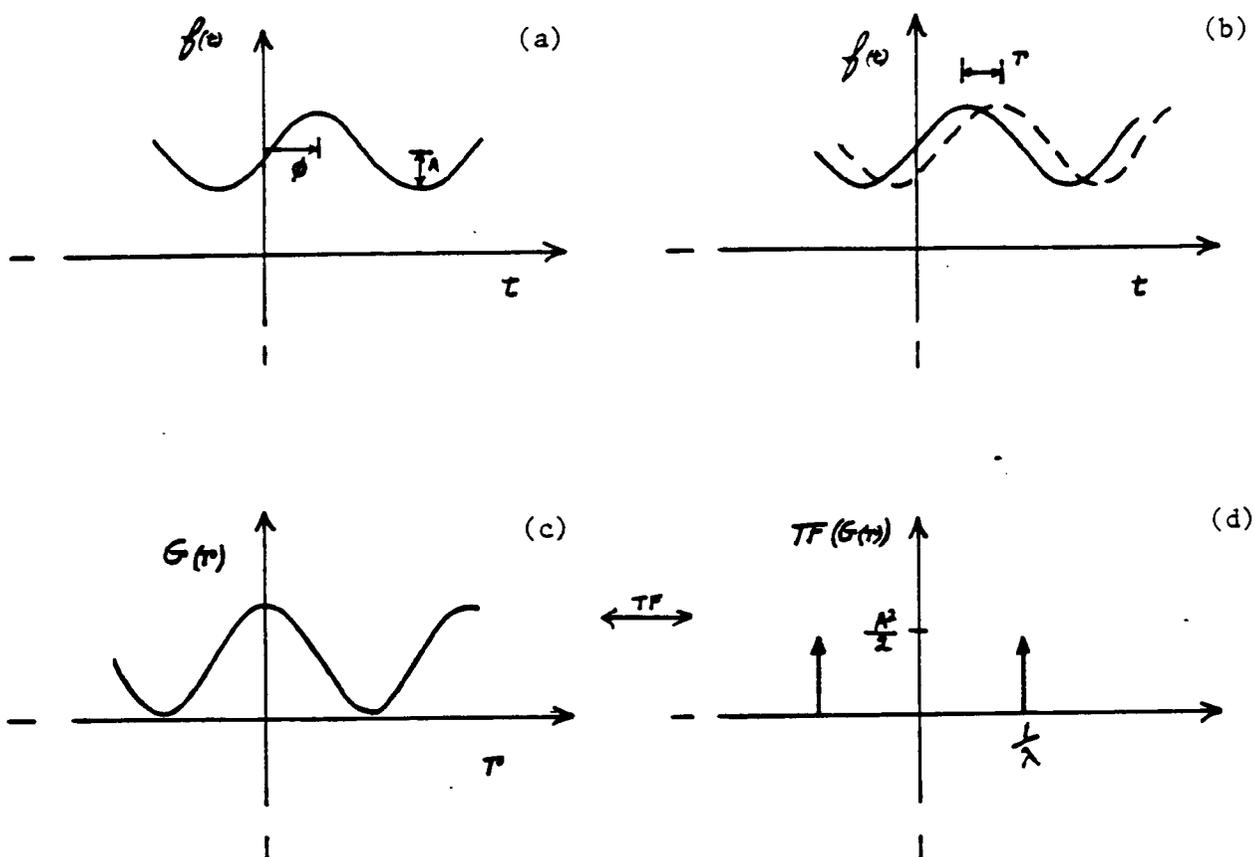


Figure 8.16: Illustration du théorème de Wiener - Kintchine.

G- Application du théorème de Wiener-Kintchine et mesure de D.

Nous pouvons, enfin, relier l'analyse des fluctuations au coefficient de diffusion D . Commençons par le cas simple de 2 macromolécules, figure 8.16. Au temps $t=0$, les macromolécules peuvent être à une distance d'une demi-longueur d'onde, soit $\frac{1}{2}\lambda$. Il y aura alors une interférence destructive complète. A mesure que le temps avancera, nos deux molécules vont diffuser selon des chemins aléatoires. Lorsqu'elles seront parvenues à une distance d'une longueur d'onde, ou un de ses multiples, nous aurons une interférence constructive et l'amplitude diffusée sera à son maximum. Entre ces deux extrêmes, cette amplitude va fluctuer. Le temps moyen que nous pourrions mesurer entre ces deux extrêmes serait une mesure directe de la vitesse à laquelle nos macromolécules franchissent la distance $\frac{1}{2}\lambda$.

Passons maintenant au cas plus réaliste d'une solution contenant un grand nombre de ces macromolécules. Isolons une de ces molécules et observons son déplacement, tout en immobilisant les autres, figure 8.17a. A première vue son mouvement est quelconque, mais dans l'intervalle de temps Δt nous pouvons le résumer par une direction globale \vec{d} , figure 8.17 b. A mesure que la macromolécule sera en interférence destructive ou constructive avec l'ensemble des autres, sa contribution à l'amplitude totale sera semblable à celle de la figure 8.17 c. En autocorrélant cette contribution, nous obtiendrons la fonction cosinus décrivant le mouvement moyen de la macromolécule suivant la direction \vec{d} : figure 8.17 d. Remarquer la disparition des variations rapides (le "bruit") du signal; qui s'annulent mutuellement, n'étant pas corrélées. Cette mesure dépend de la projection de \vec{d} sur \vec{q} , elle sera donc proportionnelle à $\cos \Delta\phi$. Pour une direction perpendiculaire à \vec{q} , il n'y aurait en fait aucun changement d'interférence relié au déplacement de notre macromolécule.

Si la macromolécule franchit, en moyenne, la distance R durant le temps t , alors la valeur de $G_{(\underline{t})}$ sera égale à $\cos(\vec{q} \cdot \vec{R})$. $G_{(\underline{t})}$ est sa fonction d'autocorrélation et \vec{R} est dans la direction de \vec{d} . Pour l'ensemble des macromolécules, nous devons additionner toutes ces fonctions $G_{(\underline{t})}$. La probabilité pour qu'une macromolécule franchissent la distance R durant le temps t est donnée par la fonction $G_{s,(\vec{R},t)}$. En imposant la condition que $G_{(0)} = 1$, ce que l'on appelle la normalisation, nous avons:

$$G_{(\underline{t})} = \int_V \cos(\vec{q} \cdot \vec{R}) G_{s,(\vec{R},t)} d\vec{R}$$

$$\underline{G_{(\underline{t})} = F_{s,(\vec{q},t)}}$$

En autocorrélant les fluctuations d'amplitudes, nous obtenons directement la fonction $F_{s,(\vec{q},t)}$ après la normalisation, c'est-à-dire la division de $G_{(\underline{t})}$ par $G_{(0)}$. Il ne nous reste plus qu'à calculer la TF de $F_{s,(\vec{q},t)}$ pour obtenir $G_{s,(\vec{R},t)}$, puis trouver la valeur de D en solutionnant l'équation de Fick. Il existe cependant une méthode plus directe et plus simple. Prenons l'équation de Fick:

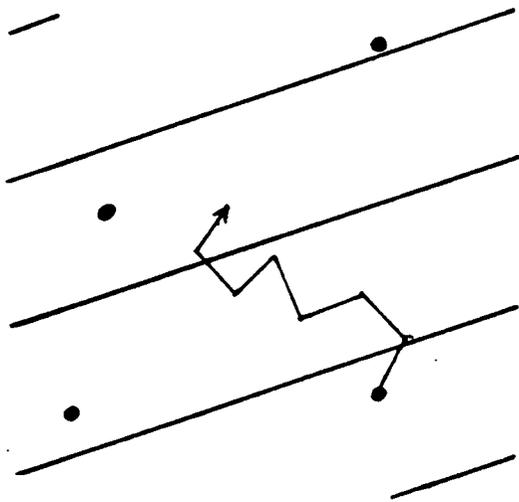
$$\frac{\partial}{\partial t} G_{s,(\vec{R},t)} = D \nabla^2 G_{s,(\vec{R},t)}$$

Mais comme $F_{s,(\vec{q},t)}$ est la transformée de Fourier spatial de $G_{s,(\vec{R},t)}$, nous pouvons utiliser le théorème de la dérivé:

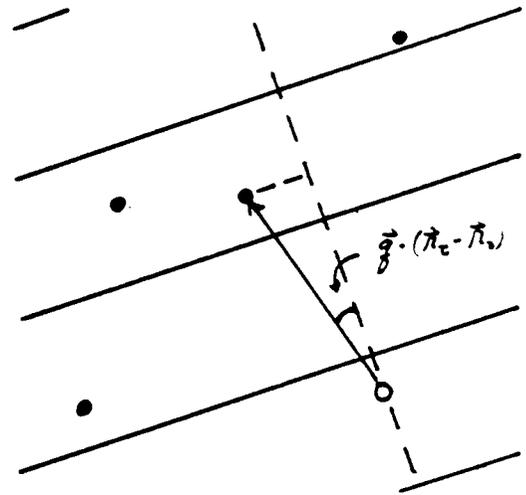
$$\begin{aligned} \text{FT} \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} G_{s,(\vec{R},t)} \right) &= (i\vec{q})^2 F_{s,(\vec{q},t)} \\ &= -\vec{q}^2 F_{s,(\vec{q},t)} \end{aligned}$$



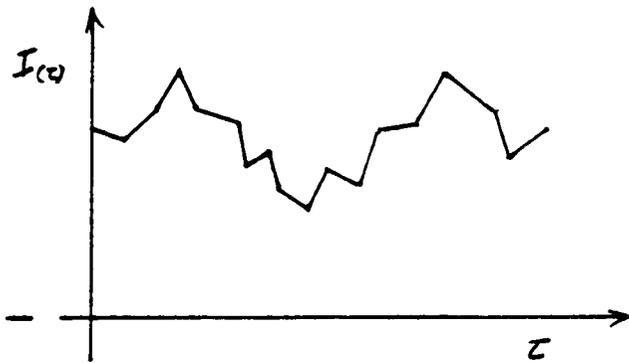
Figure 8.16.



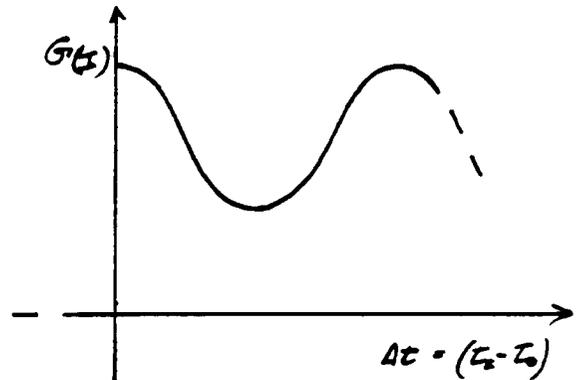
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 8.17.

Substituons cette valeur dans l'équation de Fick:

$$\frac{\partial}{\partial t} F_{s,(\vec{q},t)} = -\vec{q}^2 D F_{s,(\vec{q},t)}$$

La solution de cette équation différentielle est très simple. Vous pouvez vérifier facilement que:

$$F_{s,(\vec{q},t)} = e^{-q^2 D t} \quad (\text{hétérodyne})$$

L'autocorrélation des fluctuations d'amplitudes est donc une exponentielle décroissante, de pente logarithmique $= -q^2 D$, avec $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$. L'intensité mesurée par un tube photomultiplicateur est proportionnelle au carré de l'amplitude de l'onde. Certains appareils dérivent une partie du faisceau laser directement sur le tube PM. Agissant comme amplificateur local, ce second signal permet de mesurer directement l'amplitude. C'est ce que l'on appelle le mode hétérodyne.

La majorité des appareils fonctionnent sur le mode homodyne, c'est-à-dire sans second faisceau. L'équation complète de l'autocorrélation de l'intensité pour ces appareils, sans correction pour $\langle I \rangle$ ni normalisation, est alors:

$$G_{I,(t)} = \langle I \rangle^2 + \langle I^2 \rangle e^{-2 q^2 D t} \quad (\text{homodyne})$$

avec $G_{I,(0)} = \langle I^2 \rangle$.

Bibliographie.

- 1- Bloomfield V. A. & Lim T. K.: Quasi-Elastic Light Scattering, Meth. Enzymology, XLVIII, 415 - 494, 1978.
- 2- Carlson F. V.: The Application of Intensity Fluctuation Spectroscopy to Molecular Biology, Ann. Rev. Bioph. Bioeng. 4, 243 - 264, 1975.
- 3- Berne B. J. & Pecora R.: Dynamic Light Scattering, John Wiley & Sons Inc., New York, 1976.
- 4- Cummins H. Z. & Pike E. R.: Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy, Plenum Press, New York, 1973.

Les références suivantes traitent de l'application de la fonction d'autocorrélation aux analyses de cinétiques chimiques:

- 5- Stevens F. C.: Principles and Applications of Fluctuation Analysis: a Non-Mathematical Introduction. Federation Proc. 34, 1364 - 1369, 1975.
- 6- Elson E. L. & Webb W. W.: Concentration Correlation Spectroscopy, Ann. Rev. Bioph. Bioeng. 4, 311 - 334, 1977.
- 7- Neher E. & Stevens E. F.: Conductance Fluctuations and Ionic Pores in Membranes, Ann. Rev. Bioph. Bioeng. 6, 345 - 381, 1977.
- 8- Reif F.: Fundamental of Statistical and Thermal Physics, Mc Graw-Hill, New York, 1965. Voir le chapitre 15.