

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTE À

L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIERES

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAITRISE EN PHYSIQUE

PAR

JEAN-LUC BROUSSEAU

ÉTUDE DE LA BACTÉRIORHODOPSINE ET DU C<sub>60</sub> PAR  
SPECTROSCOPIE PAR EFFET TUNNEL INÉLASTIQUE.

NOVEMBRE 1993

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

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

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

À mes parents

AH! not in knowledge is happiness but in the acquisition of knowledge.

Edgar Allan Poe 1809-1849

## RESUME

La conversion de l'énergie lumineuse en énergie chimique dans les membranes photoréceptrices a été étudiée intensivement par les méthodes spectroscopiques dynamiques, ce qui a permis d'identifier les mécanismes primaires de la conversion énergétique. Pour la bactériorhodopsine, des études de photolyse éclair ont démontré que la lumière convertit le rétinal lié à la protéine par une base de Schiff d'une forme "protonée" dotée d'une bande d'absorption à 560 nm à une forme "déprotonée" caractérisée par un pic à 412 nm. Compte tenu de l'importance de l'interaction rétinal-protéine dans l'acte primaire de la transduction énergétique, il nous a semblé opportun d'approfondir nos connaissances sur la nature de l'interaction en particulier sous l'effet de la lumière. La spectroscopie par effet tunnel inélastique semblait fort appropriée pour une telle étude car elle permet d'étudier les molécules photoactives sans les exciter sous irradiation. En effet, cette méthode spectroscopique utilise des électrons et non des photons pour activer les molécules par vibration. Malheureusement, cette méthode s'est avérée inappropriée pour l'étude de la membrane pourpre à cause de la géométrie de cette membrane.

En second lieu, j'ai étudié une molécule nouvellement synthétisée, le Buckminsterfullerène ( $C_{60}$ ), toujours avec la spectroscopie à effet tunnel inélastique. Pour cette molécule, les résultats furent excellents puisque nous avons pu découvrir des modes de vibration inconnus jusqu'à maintenant. Nous avons vérifié le spectre d'absorption de différents lots de  $C_{60}$  obtenus de différentes sources. Nous avons aussi fait des mesures du  $C_{60}$  à l'interface air-eau à l'aide du bain de Langmuir. Nos résultats

différait des expérimentations publiées, mais après vérification auprès d'autres laboratoires et à la lueur des publications récentes, nous avons obtenu de bons résultats montrant que le C<sub>60</sub> ne formait pas une monocouche à l'interface air-eau.

## AVANT-PROPOS

C'est la renommée, le personnel et tout le matériel dont dispose le Centre de recherche en photobiophysique qui m'ont incité à faire ma maîtrise à l'Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR). C'est lors d'une rencontre avec le directeur-fondateur du Centre, le docteur Roger M. Leblanc, en janvier 1990 qu'il m'entretint des possibilités et des projets de recherches en cours au Centre. Un projet retint mon attention tout particulièrement. La spectroscopie par effet tunnel inélastique (SETI) avait dès lors commencé à tourmenter mon esprit. Comme cet appareil était nouveau pour moi et qu'il utilisait une technique qui m'était totalement inconnue, je décidai de relever le défi et de tenter de repousser les limites de la connaissance ou plutôt de la mienne devrais-je dire. Une étude par SETI de la bactériorhodopsine (bR) semblait pertinente, même si ce complexe a été étudié longuement par d'autres méthodes de spectroscopie vibrationnelle. Cependant elles ont utilisé des photons pour exciter ce complexe photosensible tandis que la SETI utilise des électrons.

Ce mémoire rapporte la recherche effectuée au cours de ma maîtrise... Des difficultés inhérentes à la SETI m'ont contraint à étudier une autre molécule. Par bonheur, au même moment, le docteur Leblanc m'a parlé des fullerènes. Mon enthousiasme est revenu à son sommet et je me suis lancé, avec succès, dans l'étude spectroscopique du C<sub>60</sub>.

## REMERCIEMENTS

J'adresse mes remerciements les plus sincères à mon directeur de recherche, le docteur Roger M. Leblanc, pour toute la confiance qu'il a su me témoigner en acceptant de me diriger.

J'adresse aussi mes remerciements les plus sincères à toutes les personnes oeuvrant au Centre de recherche en photobiophysique pour les discussions constructives. Je remercie plus particulièrement Serge Gauvin, ami et constructeur du spectromètre à effet tunnel inélastique. Merci au présent directeur du Centre de recherche, le docteur François Boucher qui a bien voulu me fournir la bactériorhodopsine nécessaire à l'étude de celle-ci. Je remercie sincèrement le docteur T. K. Bose qui a bien voulu me donner quelques échantillons de C<sub>60</sub> provenant de diverses sources.

Finalement, j'adresse mes remerciements les plus sincères à ma famille, Justin, Diane et Sonia. Je n'oublie pas mes amis pour leur compréhension et tout le support qu'ils m'ont fourni au cours de ces années.

## TABLE DES MATIERES

RESUME .....	iii
AVANT-PROPOS .....	v
REMERCIEMENTS.....	vi
TABLE DES MATIERES.....	vii
LISTE DES FIGURES.....	xi
LISTE DES TABLEAUX.....	xiv
LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS.....	xv
CHAPITRE I : INTRODUCTION.....	1
1.1 La bactériorhodopsine.....	1
1.1.1 Les capteurs d'énergie .....	1
1.1.2 Une bactérie inusitée : <i>Halobacterium halobium</i> .....	3
1.1.3 La structure de la membrane pourpre .....	4
1.1.4 La fonction de la bactériorhodopsine.....	6
1.2 Les fullerènes.....	6
1.2.1 L'historique.....	6
1.2.2 Le C <sub>60</sub> : Buckminsterfullerène .....	8
1.2.3 Les propriétés du C <sub>60</sub> .....	9
1.3 Les méthodes spectroscopiques pour l'étude des transitions vibrationnelles .....	11
1.3.1 Les types de spectroscopie vibrationnelle.....	11
1.3.2 Les modes de vibration.....	13
1.3.3 L'analyse spectrale .....	15
1.3.4 La spectroscopie par effet tunnel inélastique .....	16



1.4	Les monocouches .....	17
1.4.1	L'étude à l'interface air-eau .....	17
1.4.1.1	La pression de surface .....	18
1.4.1.2	Le potentiel de surface .....	18
1.4.2	L'étude des films Langmuir-Blodgett .....	19
1.5	L'objectif de notre travail .....	19
CHAPITRE II : MATÉRIEL ET MÉTHODES .....		21
2.1	Le spectromètre .....	21
2.1.1	Les généralités .....	21
2.1.2	Le circuit détaillé du spectromètre .....	21
2.1.3	L'appareil spectrométrique .....	25
2.1.4	L'acquisition des spectres .....	26
2.1.4.1	L'acquisition analogique .....	26
2.1.4.2	L'acquisition numérique .....	27
2.1.5	Le traitement des spectres .....	29
2.2	Les jonctions .....	30
2.2.1	Le substrat .....	30
2.2.2	Les conducteurs .....	32
2.2.3	Les méthodes de déposition du produit .....	32
2.2.4	Les mesures de résistance .....	33
2.3	La bactériorhodopsine .....	33
2.3.1	La culture .....	33
2.3.2	La séparation de la membrane pourpre et des débris cellulaires .....	34
2.3.3	La délipidation de la membrane pourpre .....	35

2.4	Les fullerènes.....	36
2.4.1	Leur identification.....	36
2.4.2	Leur formation.....	38
2.4.3	La séparation des fullerènes.....	38
2.4.4	Le C <sub>60</sub> utilisé.....	39
2.4.5	Le C <sub>70</sub> utilisé.....	39
2.4.6	Le solvant utilisé.....	39
2.5	L'étude à l'interface.....	40
2.5.1	Le bain.....	40
2.5.2	La compression.....	42
2.5.3	La déposition.....	42
CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSION.....		43
3.1	Les méthodes spectroscopiques et la bR.....	43
3.1.1	La spectroscopie de la bR.....	43
3.1.2	La spectroscopie vibrationnelle de la bR.....	44
3.1.3	La spectroscopie SETI de la bR.....	48
3.2	Les méthodes spectroscopiques et les fullerènes.....	50
3.2.1	La spectroscopie UV-visible des fullerènes.....	50
3.2.2	La spectroscopie vibrationnelle des fullerènes.....	51
3.2.3	La spectroscopie SETI des fullerènes.....	54
3.3	L'étude de films minces de C <sub>60</sub> .....	63
3.3.1	L'étude à l'interface air-eau.....	63
3.3.2	La déposition du C <sub>60</sub> sur substrat.....	65
CHAPITRE IV : CONCLUSION.....		66
BIBLIOGRAPHIE.....		68

ANNEXE A : LE PROGRAMME D'ACQUISITION SPEC .....	73
A.1 L'explication du programme .....	73
A.2 L'organigramme .....	74
A.3 Le code QuickBasic® .....	85
ANNEXE B : LA BASE DE DONNÉES DSPEC .....	121
B.1 L'explication du programme .....	121
B.2 Le code QuickBasic®.....	123

## LISTE DES FIGURES

1.1	Mécanisme de synthèse de l'ATP par la bactériorhodopsine.....	2
1.2	La <i>Halobacterium halobium</i> : une bactérie flagellée qui contient des trimères de bactériorhodopsine dans un arrangement hexagonal appelé la membrane pourpre .....	4
1.3	Représentation tridimensionnelle de la bactériorhodopsine obtenue par microscopie électronique (Stoeckenius et al., 1979).....	5
1.4	Vue stéréoscopique d'un a) icosaèdre, b) icosaèdre tronqué, figure homomorphe au C <sub>60</sub> .....	8
1.5	Liens et symétrie des atomes de carbone dans le C <sub>60</sub> .....	9
1.6	Modes de vibration du CH <sub>2</sub> .....	14
2.1	Circuit détaillé du spectromètre (Gauvin et Leblanc, 1992).....	23
2.2	Propagation des signaux dans l'appareil spectrométrique .....	24
2.3	Détail du circuit électronique des amplificateurs et des filtres.....	28

2.4	Diagramme du masque (A et B) et du substrat avec le connecteur (C). a) masque mobile, b) masque fixe, c) substrat, d) connecteur de carte, e) long tube à paroi mince.....	31
2.5	Appareil supersonique de fabrication de fullerènes .....	36
2.6	Spectre de masse obtenu par a) Rohlfiing et al., 1984 ; b) Kroto et al., 1985 .....	37
2.7	Appareil servant à fabriquer les fullerènes en grande quantité.....	38
2.8	Illustration du bain de Langmuir .....	41
2.9	Schéma de la déposition d'un film monomoléculaire sur un substrat hydrophile .....	42
3.1	Spectre de résonance Raman de la membrane pourpre (Mendelsohn, 1973).....	45
3.2	Spectre FTIR de la membrane pourpre (Messaoudi et al., 1993).....	46
3.3	Spectre SETI de la membrane pourpre .....	48
3.4	Spectre UV-visible de C <sub>60</sub> du troisième lot de M.E.R. et son agrandissement en médaillon.....	51
3.5	Spectres FTIR de C <sub>60</sub> de : a) M.E.R., premier lot, b) STREM Chemicals, c) synthétisé en Hollande et d) M.E.R., troisième lot .....	52

3.6	Spectres SETI a) complet et b) de l'empreinte des fullerènes provenant de Bordeaux.....	56
3.7	Spectres SETI de l'empreinte des fullerènes pris à 3 jours de différence .....	57
3.8	Spectre SETI du C <sub>60</sub> du troisième lot de M.E.R. ....	59
3.9	Isotherme de pression de surface ( $\pi$ -A) et de potentiel de surface ( $\Delta V$ -A) (a) de C <sub>60</sub> pur, (b) d'acide arachidique pure, C <sub>20</sub> , (c) du mélange 1:1 de C <sub>60</sub> et C <sub>20</sub> .....	63
B.1	Exemple de la première série de questions à remplir .....	122

## LISTE DES TABLEAUX

1.1	Fréquences d'étirement caractéristiques de certains groupements.....	15
3.1	Modes de vibration des alcanes.....	49
3.2	Fréquences des modes vibrationnels du C <sub>60</sub> obtenues par différentes techniques spectroscopiques et calculées par différentes méthodes théoriques.....	60

## LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

<u>Symbole</u>	<u>Signification</u>
ADP	adénosine-diphosphate
ATP	adénosine-triphosphate
P <sub>i</sub>	phosphore inorganique
MP	membrane pourpre
bR	bactériorhodopsine
C <sub>60</sub>	carbone-60 ou Buckminsterfullerène
C <sub>70</sub>	carbone-70, fait partie de la famille des fullerènes
FTIR	spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier
INS	spectroscopie par dispersion inélastique des neutrons
QCFF/PI	chimie quantique des champs de force et des interactions de potentiel (Quantum Chemistry Force Field / Potential Interactions)
RR	spectroscopie de résonance Raman
SETI ou IETS	spectroscopie par effet tunnel inélastique
v <sub>osc</sub>	tension modulée venant de l'oscillateur
v <sub>j</sub>	tension modulée appliquée à la jonction



$v_{\text{sac}}$	tension modulée correspondant au courant appliqué à la jonction
$v_{\text{sub}}$	tension modulée avec amplitude et phase ajustables
$V_{\text{sR1}}$ et $V_{\text{sR2}}$	tension de la première et de la seconde dérivée
$V_j$	tension de $v_j$ , mais sans la modulation

# CHAPITRE I

## INTRODUCTION

### 1.1 La bactériorhodopsine

#### 1.1.1 Les capteurs d'énergie

Le soleil est un élément essentiel au maintien de la vie sur la terre. Les radiations qu'il émet sont utilisées par différents convertisseurs d'énergie, parmi lesquels on retrouve les organismes photosynthétiques. Toutefois, il existe d'autres systèmes biologiques capables de piéger l'énergie lumineuse. Un exemple en est la bactérie halophile qui, contrairement aux chloroplastes des pigments chlorophylliens, utilise la vitamine A pour absorber les rayons lumineux. Les photons ainsi captés par ces halobactéries déclenchent un cycle réactionnel au cours duquel il y a pompage vectoriel de protons à travers une membrane biologique (fig. 1.1) (Shichi, 1983).

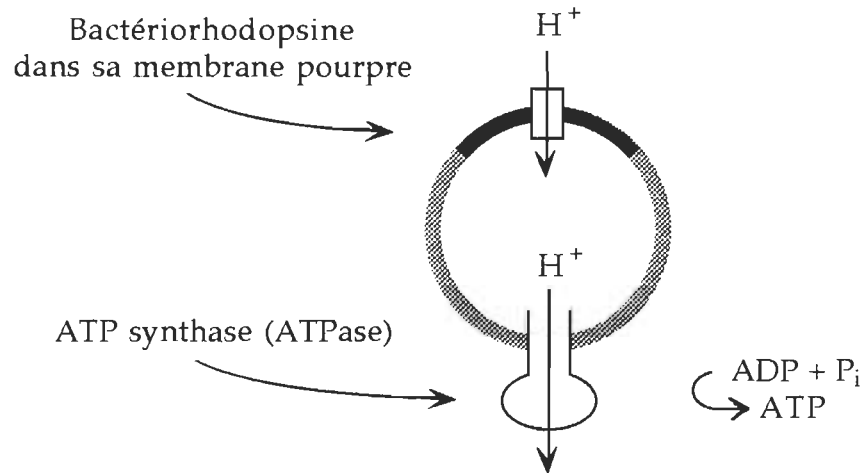
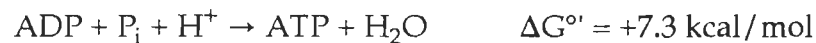


Figure 1.1. Mécanisme de synthèse de l'ATP par la bactériorhodopsine.

Le processus de la transduction énergétique sert à effectuer la synthèse de l'adénosine triphosphate (ATP) *in vivo* dans ces micro-organismes. De façon plus spécifique, une protéine, la bactériorhodopsine, transfère des ions  $H^+$  de l'extérieur vers l'intérieur d'une vésicule pour en accroître ainsi la concentration interne. Ce gradient d'ions représente un potentiel chimique important qui fournit l'énergie nécessaire à la génération d'ATP via l'ATP synthase. L'ATP est une molécule "riche en énergie" essentielle à presque toutes les réactions biochimiques qui génèrent un travail physique.



La nature a donc "trouvé le moyen" de convertir l'énergie lumineuse en énergie chimique directement utilisable par les organismes vivants.

### 1.1.2 Une bactérie inusitée : *Halobacterium halobium*

Sur le sol des lacs salés, on retrouve souvent des taches rouges. Leur couleur est due à la bactériorubérine, un caroténoïde constitué de 50 carbones. Cette bactérie est fascinante et mérite une attention toute particulière. Elle vit dans des conditions extrêmes car elle requiert une très grande concentration en NaCl et en magnésium pour subsister et pour se multiplier. Ces micro-organismes ne peuvent survivre à des concentrations inférieures à 2 M de NaCl et 20 mM de Mg<sup>2+</sup> extrait du MgCl<sub>2</sub> principalement. A des concentrations moindres en sels, les cellules et leurs composantes se désagrègent (Stoeckenius et al., 1979).

Les halobactéries extrêmes qui croissent dans des milieux aérobiques et salés synthétisent une grande quantité de bactériorubérine. Ce pigment sert à protéger la bactérie des rayons bleus et proches ultraviolets. Ces cellules synthétisent la membrane pourpre lorsqu'elles sont transférées dans des conditions d'anaérobiose. C'est particulièrement cette membrane qui nous intéresse car c'est elle qui rend possible la survie de la bactérie. Ce corps flagellé est protégé par une paroi formée d'une protéine unique de poids moléculaire de 200 000 dalton (fig. 1.2).

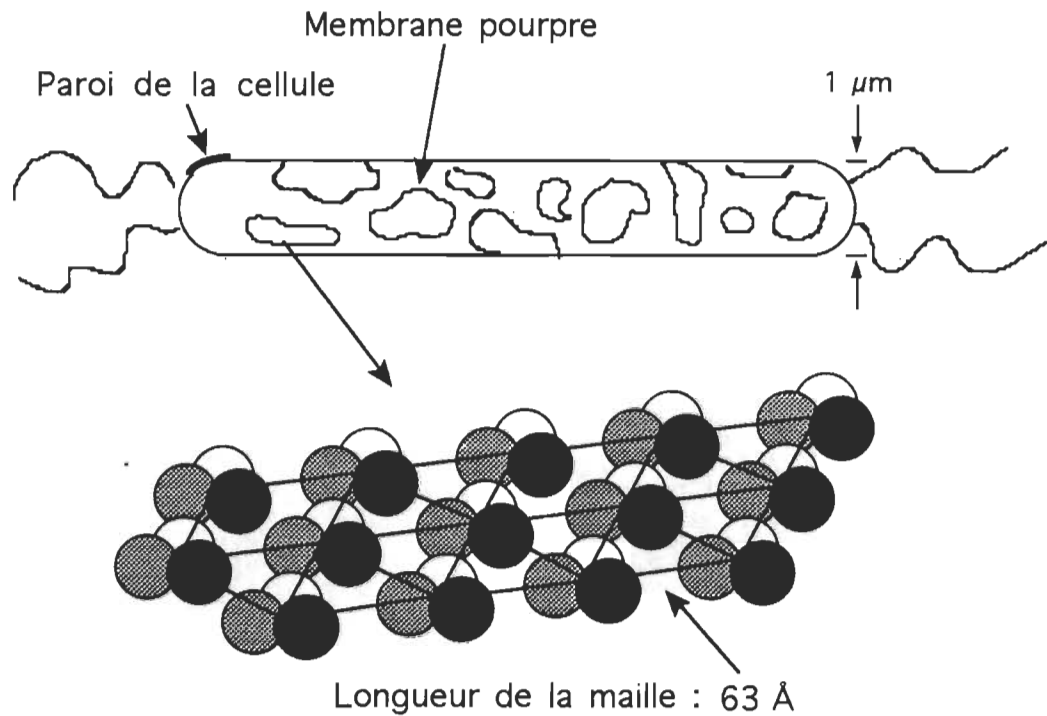


Figure 1.2. La *Halobacterium halobium* : une bactérie flagellée qui contient des trimères de bactériorhodopsine dans un arrangement hexagonal appelé la membrane pourpre.

### 1.1.3 La structure de la membrane pourpre

La membrane pourpre est formée d'un réseau hexagonal coplanaire de regroupement de 3 protéines, chacune de poids moléculaire d'environ 26 000 dalton (fig. 1.2). Comme ces protéines tirées d'une bactérie possèdent des caractéristiques similaires à la rhodopsine de par leur arrangement, leur rétinal et leur fonction, on a appelé ce pigment la bactériorhodopsine (bR). Une première étude topographique de contour

effectuée par densité d'électrons (fig. 1.3) a démontré que ces protéines sont formées chacune d'un arrangement de 7 hélices  $\alpha$  consécutives (Henderson et Unwin, 1975). Toutefois, plusieurs autres études ont proposé une formation de 4 hélices  $\alpha$  et 5 structures de type  $\beta$  (Jap et al., 1983; Nabadryk et al., 1985). Ce n'est que vers la fin de 1990 que Earnest et al. ont montré par transformée de Fourier infrarouge polarisé que la bR est composée seulement d'hélices  $\alpha$ .

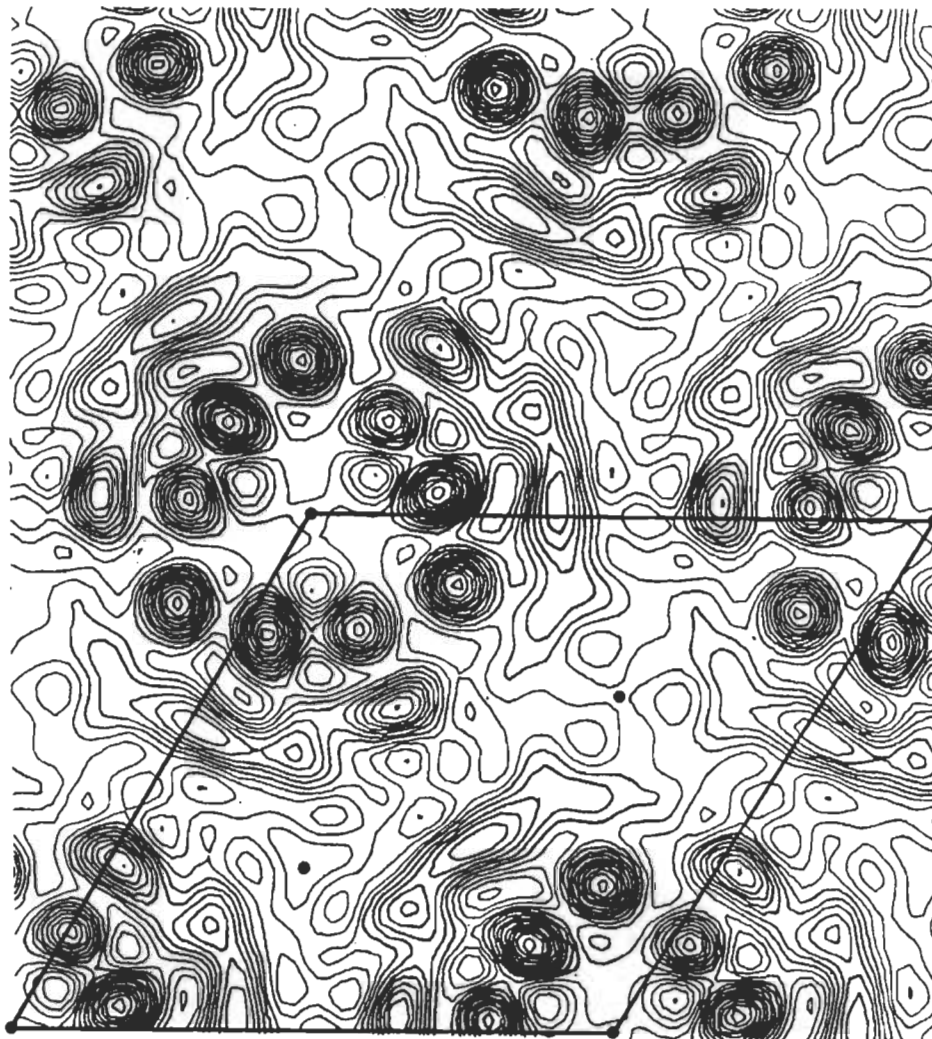


Figure 1.3. Représentation tridimensionnelle de la bactériorhodopsine obtenue par microscopie électronique (Stoeckenius et al., 1979).

#### 1.1.4 La fonction de la bactériorhodopsine

Contrairement à la photosynthèse et à la respiration, la fonction de la bR n'est pas basée sur le transport d'électrons, mais repose plutôt sur le transport vectoriel de protons à travers la membrane. Ce pompage de protons rend possible la synthèse de l'ATP par un processus photochimique complexe.

La bactériorhodopsine a donc comme caractéristique de pomper des protons. Ce processus est initié par l'absorption d'un photon qui enclenche un cycle chimique d'isomérisation du rétinol, de déprotonation et de reprotonation de la base de Schiff ainsi que de changements dans la conformation de la protéine (Baribeau, 1987).

### 1.2 Les fullerènes

#### 1.2.1 L'histoire

En 1758, le mathématicien suisse, Leonard Euler découvrit que 12 pentagones sont nécessaires pour refermer sur eux-même une cage creuse, quel que soit le nombre d'hexagones. D'autre part, une molécule anormalement stable composée de 60 atomes de carbone arrangés sous la forme d'une cage creuse icosaédrale avait été prédite en 1981 par les calculs de Hückel (Davidson, 1981). Trois années plus tard, des expériences sur les agglomérats de carbone avaient été menées par Rolfing et al. (1984). C'est finalement le docteur Harold W. Kroto qui, en

1985, au laboratoire du professeur R. E. Smalley, reprit les expériences de Rohlving et al. (1984) afin de simuler les conditions sous lesquelles les atomes de carbone s'agglomèrent dans les atmosphères d'étoiles géantes rouges froides de type-N. Il obtint un spectre de masse à deux pics anormalement forts et reproductibles. En changeant les conditions expérimentales, il réussit à produire un spectre de masse caractérisé par ces deux pics et un bruit plutôt faible. Ces pics représentaient des molécules constituées de 60 et 70 atomes de carbone. Il montra ainsi que le  $C_{60}$  et le  $C_{70}$  sont des espèces stables. Le groupe de Smalley postula que ces molécules formaient des cages vides, le  $C_{60}$  arrangé en icosaédrale tronqué, exactement comme un ballon de soccer, soit composé de douze pentagones et vingt hexagones. Ce groupe proposa le nom de Buckminsterfullerène pour le  $C_{60}$ , en l'honneur de R. Buckminster Fuller, urbaniste, ingénieur et architecte, promoteur des dômes géodésiques. C'est d'ailleurs lui qui fit construire le fameux pavillon des États-Unis à l'exposition universelle de 1967 sur l'île Ste-Hélène à Montréal. Ils ont par la suite défini que les molécules en forme de cages creuses telles le  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  et le  $C_{84}$  feraient partie de la famille des fullerènes. Comme les quantités de fullerènes produites étaient minimes et qu'elles n'étaient détectables qu'au spectromètre de masse, le groupe de Kroto et Smalley rencontra plusieurs oppositions car ils ne pouvaient vérifier leur hypothèse de cage creuse.

Ce n'est qu'en 1990 que Krätschmer et al. (1990) réussirent à développer une méthode permettant de produire des quantités macroscopiques de fullerènes. L'analyse par résonance magnétique nucléaire confirma l'hypothèse de Kroto et al. (1985).



### 1.2.2 Le $C_{60}$ : Buckminsterfullerène

Le  $C_{60}$  est une molécule symétrique tridimensionnelle. Elle est composée, comme le benzène, de cycles aromatiques mais ces cycles, de cinq ou six atomes de carbone, sont tous reliés sous la forme d'un icosaèdre tronqué. Pour bien se représenter cette molécule, imaginons tout d'abord un icosaèdre (fig. 1.4a), molécule étant formée de vingt triangles, soit cinq pour le haut, cinq pour le bas et dix pour le contour. Pour obtenir un icosaèdre tronqué, on coupe les douze pointes de l'icosaèdre, on obtient ainsi douze pentagones et il nous reste les vingt triangles qui sont tous devenus des hexagones (fig. 1.4b)

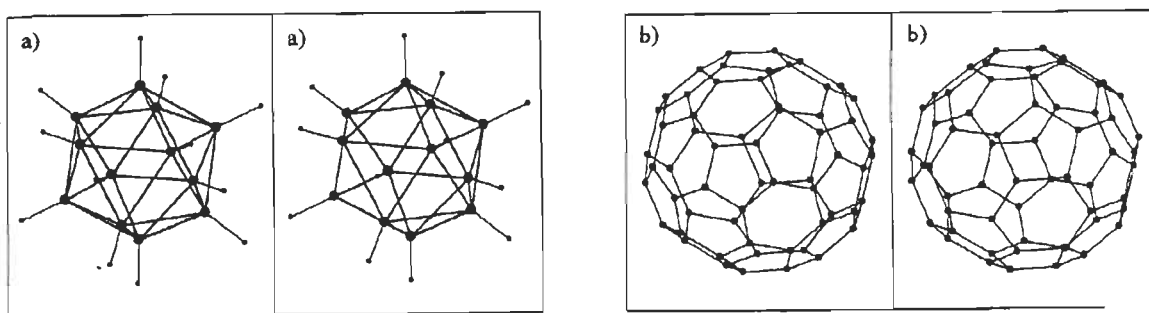


Figure 1.4. Vue stéréoscopique d'un a) icosaèdre, b) icosaèdre tronqué, figure homomorphe au  $C_{60}$ .

Le  $C_{60}$  a la propriété que tous les atomes de carbone sont à l'intersection d'un pentagone et de deux hexagones (fig. 1.5). De fait, tous les atomes ont les mêmes types de lien, soit un lien double (long) et deux liens simples de même longueur.

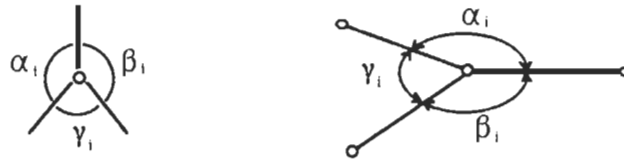


Figure 1.5. Liens et symétrie des atomes de carbone dans le  $C_{60}$ .

### 1.2.3 Les propriétés du $C_{60}$

Le  $C_{60}$  a des propriétés chimiques et physiques bien particulières. Comme cette molécule est creuse, une des premières expériences à être faite avec le  $C_{60}$  était d'introduire une molécule au centre de cette cage. Cette expérience fut réussie par Heath et al. (1985). La technique utilisée était celle de la pulvérisation supersonique mais le disque de graphite contenait du lanthanum. Ils détectèrent des molécules de  $C_{60}$  ayant du lanthanum piégé à l'intérieur. Quelques années plus tard, on réussit aussi à synthétiser cette molécule par une autre méthode de formation du  $C_{60}$ . La notation chimique  $La@C_{60}$  fut proposée pour indiquer que la molécule de lanthanum est à l'intérieur de la cage et non greffée à l'extérieur du  $C_{60}$ .

Après que l'on ait cru avoir synthétisé le  $C_{60}$ , de nombreuses applications et transformations furent imaginées. Certains voyaient le  $C_{60}$  devenir le pendant microscopique du roulement à billes. D'autres voyaient des molécules de fluor greffées aux fullerènes afin d'obtenir un super lubrifiant. Certains voyaient même un moyen de transport sécuritaire pour des molécules insérées à l'intérieur des fullerènes.

On a aussi découvert qu'il était possible de fabriquer des diamants miniatures à partir de  $C_{60}$  sans même chauffer, seulement en appliquant une pression (Núñez Regueiro et al., 1992). Les diamants ainsi produits ont une grosseur variant de 20 à 1000 Å. On prévoit une application à ces diamants en tant qu'abrasifs.

Une des caractéristiques majeures du  $C_{60}$  est qu'il devient supraconducteur, à haute température lorsqu'il est mis en présence d'éléments alcalins. Hebard et al. (1991) ont découvert que le  $K_3C_{60}$  est supraconducteur à haute température, soit à 18 K. C'est le premier supraconducteur tridimensionnel à haute température découvert à ce jour. Les supraconducteurs du type YBaCuO conduisent, au mieux, de façon quasi-bidimensionnelle. Plusieurs autres mélanges de  $C_{60}$  et d'éléments alcalins ont été formés afin d'augmenter la température critique ( $T_c$ ) de la supraconductivité. Le seuil atteint à ce jour est de 57 K par un groupe de chercheurs japonais mené par Hisachi Sekine (Swinbanks, 1991).

## 1.3 Les méthodes spectroscopiques pour l'étude des transitions vibrationnelles

### 1.3.1 Les types de spectroscopie vibrationnelle

Il est important et parfois impératif de connaître les modes de vibration de certains groupes de molécules. Ces modes nous apportent des informations précieuses sur la composition, la conformation ainsi que sur la nature des interactions entre la molécule et son environnement immédiat.

Il existe quatre méthodes principales pour investiguer les modes de vibration des molécules dans la région de 100 à 5 000  $\text{cm}^{-1}$ . La première est la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier qui est employée dans la région des longueurs d'onde infrarouges (FTIR). Cette spectroscopie est routinière, elle utilise l'absorption des photons par les molécules d'intérêt. Une lumière infrarouge composée de diverses longueurs d'onde passe à travers un échantillon et l'intensité de la lumière transmise est mesurée à chaque fréquence. Cette spectroscopie est soumise à certaines règles de sélection. Les seules vibrations observées seront celles pour lesquelles il y aura un changement du moment dipolaire pendant la vibration.

La seconde méthode utilisée pour investiguer les modes de vibration est la spectroscopie de résonance Raman (RR). Cette méthode qui utilise la dispersion d'un faisceau lumineux est aussi assez routinière. La dispersion du faisceau monochromatique par l'échantillon peut être analysée à n'importe quel angle. Cette spectroscopie est aussi soumise à

certaines règles de sélection. Les seules vibrations observées seront celles durant lesquelles la polarisabilité de la molécule change pendant la vibration.

La troisième méthode est complexe et demande un matériel très onéreux, il s'agit de la dispersion inélastique des neutrons (INS, de l'anglais "Inelastic Neutron Scattering"). Cette méthode utilise aussi la dispersion, comme son nom l'indique, mais elle examine la dispersion des neutrons par la molécule à étudier. Cette méthode n'est pas soumise aux règles de sélection optique.

La quatrième méthode est la spectroscopie par effet tunnel inélastique (SETI ou IETS, de l'anglais "Inelastic Electron Tunelling Spectroscopy"). Cette méthode récente permet d'obtenir la même information que les spectres FTIR, RR et INS, mais elle utilise les électrons pour exciter les molécules d'intérêt. Un électron migre d'une première couche d'aluminium, traverse la barrière de potentiel ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) par effet tunnel et franchit la molécule pour finir dans la seconde électrode, le plomb. Les matériaux constituant les électrodes peuvent être variés, mais ce ne sont que ces deux métaux qui ont été utilisés pour la recherche rapportée dans ce mémoire. Les "collisions" inélastiques entre les électrons et les énergies de liaison des molécules donne des déviations à ces énergies dans la courbe I-V. La seconde dérivée transforme ces déviations en bandes aux énergies correspondantes aux déviations. Les avantages de cette spectroscopie sont nombreux. Elle révèle les modes interdits par les deux premières méthodes optiques, elle est plus simple que l'INS et elle demande beaucoup moins de produit que toutes les autres méthodes (Hansma, 1982).

### 1.3.2 Les modes de vibration

Les molécules sont libres de vibrer à différentes fréquences selon les types de liens, les atomes constituants et les différentes conformations que peuvent prendre les molécules. Pour démontrer les modes de vibration que peuvent avoir les molécules, prenons le cas simple du  $\text{CH}_2$  (fig. 1.6). Les deux liens doubles de cette molécule peuvent tout d'abord s'étirer et se contracter, ce qui permet deux modes d'étirement, symétrique et antisymétrique (fig. 1.6a). Le  $\text{CH}_2$  peut aussi vibrer de deux façons différentes dans le plan. Les deux modes sont la "rotation dans le plan" ainsi que le cisaillement (fig. 1.6b). Les deux derniers modes de vibration sont les déformations hors du plan, soit le balancement et la torsion (fig. 1.6c). On considère ici les rotations, balancements et torsion comme étant des vibrations mais ils ne sont en fait que des rotations dans les 3 plans. Ces six modes vibrationnels ont des fréquences ou énergies de vibration bien précises. On sait que les étirements des liens  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ , et  $\text{CH}_3$  se produisent à des nombres d'onde aux alentours de  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , dépendant du groupement. De plus, on sait que certaines conformations, tels les cycles aromatiques, font varier les fréquences de vibration des molécules. La plupart des modes de vibration des groupements organiques sont bien connus et ils sont répertoriés dans des livres de référence.

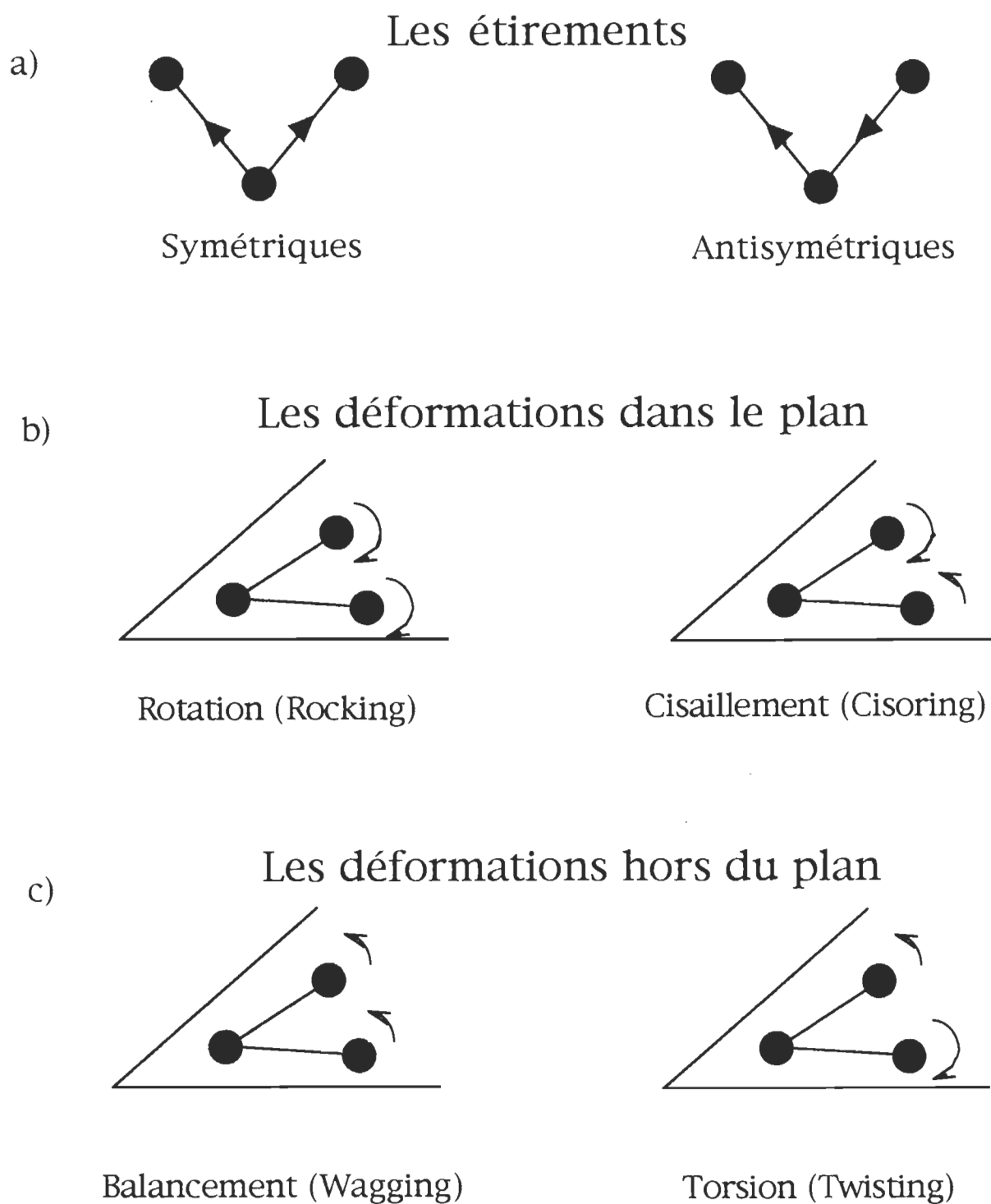


Figure 1.6. Modes de vibration du CH<sub>2</sub>.

### 1.3.3 L'analyse spectrale

Différentes méthodes permettent d'effectuer l'analyse spectrale d'une molécule ou d'un groupement moléculaire. Tout d'abord pour une molécule simple, il est parfois plus facile de trouver les axes de symétrie et les symétries de coordonnées afin de simplifier le problème avant de le traiter analytiquement. Toutefois, pour des systèmes moléculaires complexes, il est pratiquement impossible de traiter le problème analytiquement. Dans ce cas, nous nous référerons aux valeurs caractéristiques connues et données dans les tables pour les groupes fonctionnels. Quelques valeurs sont données au tableau 1.1.

Lien	Type de composé	Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	Intensité
- C - H	alcane	2800 - 3000	Forte
= C - H	alcène ou arene	3000 - 3100	Moyenne
≡ C - H	alcyne	3300	Forte
C = C	alcène	1620 - 1680	Variable
C ≡ C	alcyne	2100 - 2260	Variable
C ≡ N	nitrile	2200 - 2300	Variable
C = O	cétone, ester, aldéhyde, acide	1700 - 1750	Forte
O - H	alcool	3590 - 3650	Variable, pointue
N - H	amine	3300 - 3500	Moyenne

Tableau 1.1. Fréquences d'étirement caractéristiques de certains groupements.



Comme la bactériorhodopsine est un système moléculaire fort complexe, il est impensable de calculer théoriquement les modes de vibration de cette protéine. Par contre, même si le  $C_{60}$  est composé de 60 atomes, la symétrie de cette molécule nous permet de réduire de beaucoup la complexité du problème, rendant le calcul théorique des vibrations possible.

#### 1.3.4 La spectroscopie par effet tunnel inélastique

La SETI, comme à peu près toutes les méthodes spectroscopiques, a été développée par des physiciens. La technique s'est avérée un outil puissant pour l'étude des surfaces et des phénomènes à l'interface. Par la suite, la SETI a été mise au profit de la chimie des surfaces, du domaine de l'adhésion, de la détection d'impuretés, de l'identification de molécules organiques, en particulier biologiques (Brown, 1988).

Les composés organiques tels les acides aminés ont été investigués par Simonsen et Coleman (1973). Les spectres SETI ont été comparés aux spectres FTIR et Raman. Ils ont montré que la SETI est plus sensible et que les énergies des modes vibrationnels des spectres sont comparables. Certains dérivés d'acide nucléique ont été étudiés par SETI avec succès pour démontrer que la technique pouvait servir à détecter différents dérivés (Clark et Coleman, 1976) avec une largeur de raie d'environ  $15 \text{ cm}^{-1}$ .

D'importantes questions ont été soulevées, à savoir si la spectroscopie par effet tunnel pourrait mesurer les modes vibrationnels de composés biologiques. Quel serait l'effet de la déshydratation sous vide? Est-ce que l'évaporation du plomb endommagerait les macromolécules? Est-ce

que les températures cryogéniques requises pour les mesures affecteraient les composés sous étude? Hansma et Coleman (1974) ont montré que des composés tels que l'ADN et l'ARN de thymus de veau, mesurés à 1.1K, présentent des spectres vibrationnels SETI identiques aux spectres FTIR et Raman. Cependant pour certains composés, ils suggèrent que les interactions avec la surface déplaceraient quelques modes vibrationnels.

On a rapporté l'étude de plusieurs protéines (Simonsen et al., 1974) mais on ne donne que le spectre SETI de l'hémoglobine. Les chercheurs se contentent d'affirmer que l'application de la SETI aux macromolécules contenant plusieurs acides aminés présente un spectre de moins en moins détaillé.

Une suggestion intéressante vient de l'étude de Coleman (1979) sur la vibration de poly-acides-aminés. Il propose le développement de la SETI vers une technique nouvelle qui utiliserait une barrière de potentiel formée entièrement de composés biologiques, ce qui permettrait un plus fort signal et moins d'interaction avec la surface d'oxyde d'aluminium.

## 1.4 Les monocouches

### 1.4.1 L'étude à l'interface air-eau

Une technique pour effectuer l'étude des différents états de la matière en 2-D de composés amphiphiles est celle de Langmuir. Cette méthodologie est basée sur la déposition à l'interface air-eau d'un

composé insoluble en milieu aqueux. De préférence, le composé doit avoir une partie hydrophile et une partie hydrophobe. Pour faciliter la déposition, le composé est dissous dans un solvant volatil, par exemple le benzène, puisqu'on ne veut que les molécules à étudier à l'interface air-eau. Le benzène est un bon solvant puisqu'il est très volatil et très peu miscible avec l'eau. Suite à l'épandage de la solution, on alloue un certain temps pour que le solvant s'évapore complètement, puis on comprime le film. La compression est réalisée à l'aide d'une barrière qui se déplace à vitesse constante.

#### 1.4.1.1 La pression de surface

Une courbe de la pression exercée, dite pression de surface ( $\Pi$ ), en fonction de l'aire moléculaire (A) nous renseigne sur l'arrangement des molécules ainsi que sur l'état du film. L'aire moléculaire est calculée à l'aide de la relation  $A = \Sigma / N$  où  $\Sigma$  est la surface disponible du bassin et N est le nombre de molécules déposées. Une extrapolation de la courbe  $\Pi$ -A à pression nulle nous renseigne sur l'aire minimale qu'occupe chaque molécule dans le film ordonné.

#### 1.4.1.2 Le potentiel de surface

Lors de la compression du film, nous pouvons mesurer, en plus de la pression de surface, le potentiel de surface ( $\Delta V$ ). Une différence de potentiel est créée de part et d'autre du film lors de la déposition du produit à cause de l'orientation et de l'interaction des groupes polaires des molécules formant le film monomoléculaire. Pour mesurer le potentiel de surface de notre film, nous plaçons de part et d'autre du films deux plaques conductrices parallèles ayant une densité de charge  $\sigma'$ .

Les plaques sont séparées d'une distance  $d$ . La différence de potentiel ainsi créée est appelée potentiel de surface et la relation est donnée par :  $\Delta V = \sigma' d / \epsilon_0 D$ , où  $\epsilon_0 D$  est la constante diélectrique du milieu.

#### 1.4.2 L'étude des films Langmuir-Blodgett

Une technique couramment utilisée pour la déposition d'une monocouche de molécules sur un substrat est la méthode de Langmuir-Blodgett. Un film monomoléculaire est tout d'abord préparé, puis comprimé à une pression de surface désirée, suivi de la plongée d'un substrat solide pour la préparation du film Langmuir-Blodgett. Dans le cas d'un substrat hydrophile, une seule monocouche sera adsorbée, soit lors de la sortie du substrat. Une deuxième plongée permettra l'adsorption d'une deuxième couche à l'entrée et d'une troisième à la sortie. Il en est de même pour les plongées successives. Nous avons ainsi la préparation d'un film Langmuir-Blodgett de type Y, tel que nous la rencontrons pour la majorité des molécules amphiphiles étudiées dans la littérature scientifique.

#### 1.5 L'objectif de notre travail

L'objectif premier de notre travail était orienté vers la détermination des modes vibrationnels de la bactériorhodopsine à l'aide de la SETI. Nous anticipions l'étude différentielle des bandes vibrationnelles en absence et en présence de lumière excitatrice. Le but était d'examiner la conformation du chromophore afin d'approfondir davantage nos connaissances sur le cycle photochimique de la bactériorhodopsine. Une étude préliminaire nous a persuadé de modifier notre projet de recherche

car le spectre SETI de la bactériorhodopsine nous donnait peu d'informations vibrationnelles pour l'étude projetée.

Nous avons alors orienté notre programme de recherche vers la détermination des modes vibrationnels du C<sub>60</sub>. Puisque cette molécule hautement symétrique ne dévoile, par les spectroscopies FTIR et Raman, que 14 modes de vibrations sur les 46 possibles, nous avons comme but de trouver les 46 modes et ainsi apporter une observation expérimentale qui permettrait d'appuyer l'un ou l'autre des modèles théoriques qui ont assigné les modes vibrationnels à cette molécule. De plus, nous voulions poursuivre notre étude sur le C<sub>70</sub>. Finalement, nous avons examiné les propriétés interfaciales du C<sub>60</sub> à l'interface air-eau.

## CHAPITRE II

### MATERIEL ET METHODES

#### 2.1 Le spectromètre

##### 2.1.1 Les généralités

Le spectromètre à effet tunnel utilisé pour les expériences de spectroscopie vibrationnelle est un appareil conçu et fabriqué dans notre laboratoire. Sa conception et sa mise au point font l'objet de la thèse de S. Gauvin (voir références Gauvin et Leblanc, 1991 et 1992).

Considérons l'appareil spectrométrique en ses diverses composantes. En premier lieu, voyons la jonction qui contient le matériel à étudier, ensuite, le coeur du spectromètre, soit l'oscillateur, le circuit électronique et les amplificateurs à verrouillage de phase. Finalement, l'appareil spectrométrique comprend un système de traitement de données, soit une table traçante et un ordinateur interfacé. Étudions maintenant le circuit électronique.

##### 2.1.2 Le circuit détaillé du spectromètre

Le coeur de l'appareil spectrométrique est un circuit électronique que nous avons réalisé. La compréhension de ce circuit est indispensable à celle de la propagation des signaux dans l'appareil. Il comporte 6 sections

physiques, toutes isolées les unes des autres par des divisions en métal agissant comme cages de Faraday. Le circuit est alimenté par la tension secteur. On y retrouve une entrée pour un signal oscillant à 1 kHz (Krohn-Hite model 4000A, Cambridge, MA). Il comporte aussi une entrée-sortie pour relier la jonction au circuit. Les détails du circuit sont présentés à la figure 2.1.

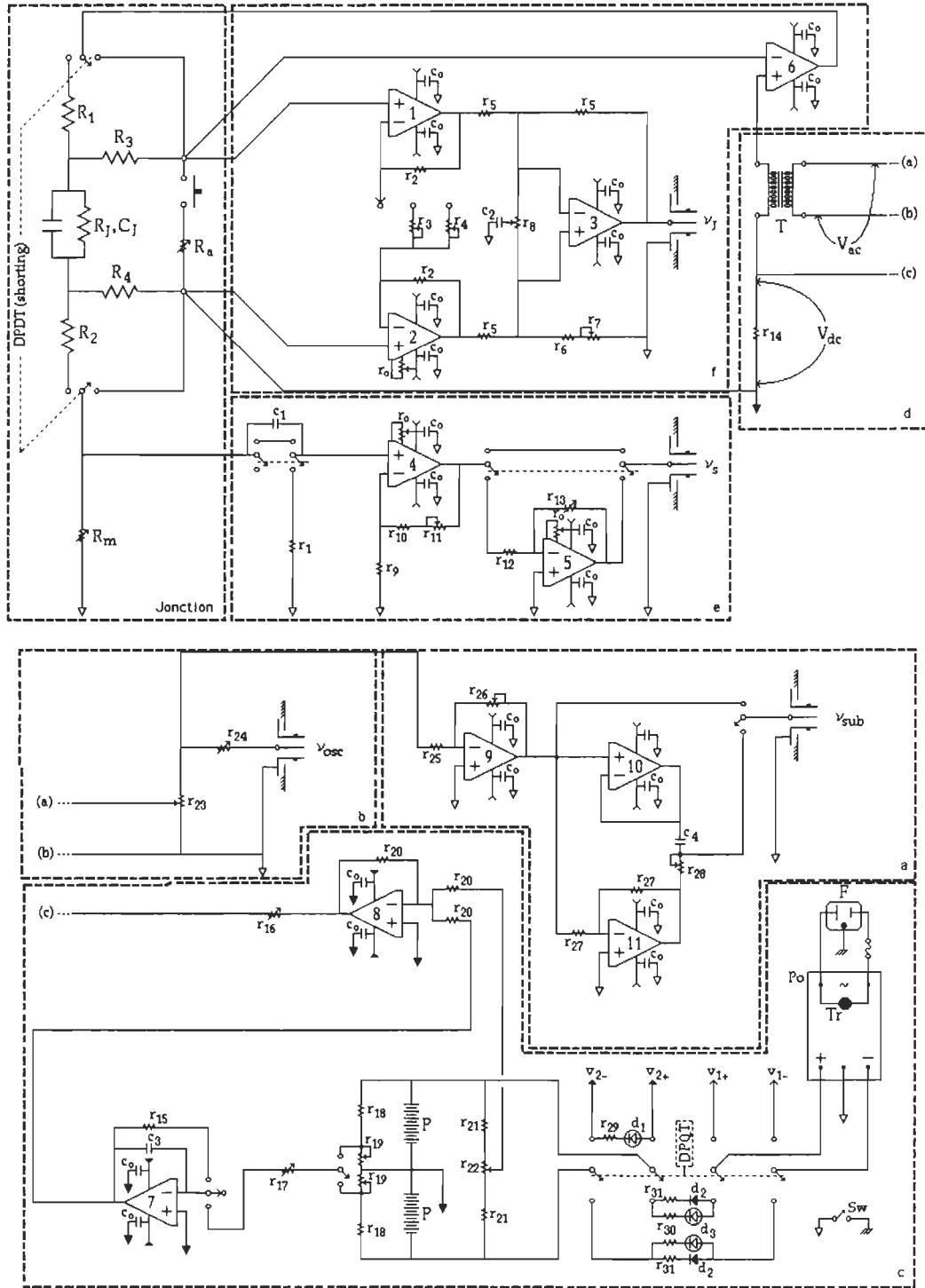


Figure 2.1 Circuit détaillé du spectromètre (Gauvin et Leblanc, 1992).



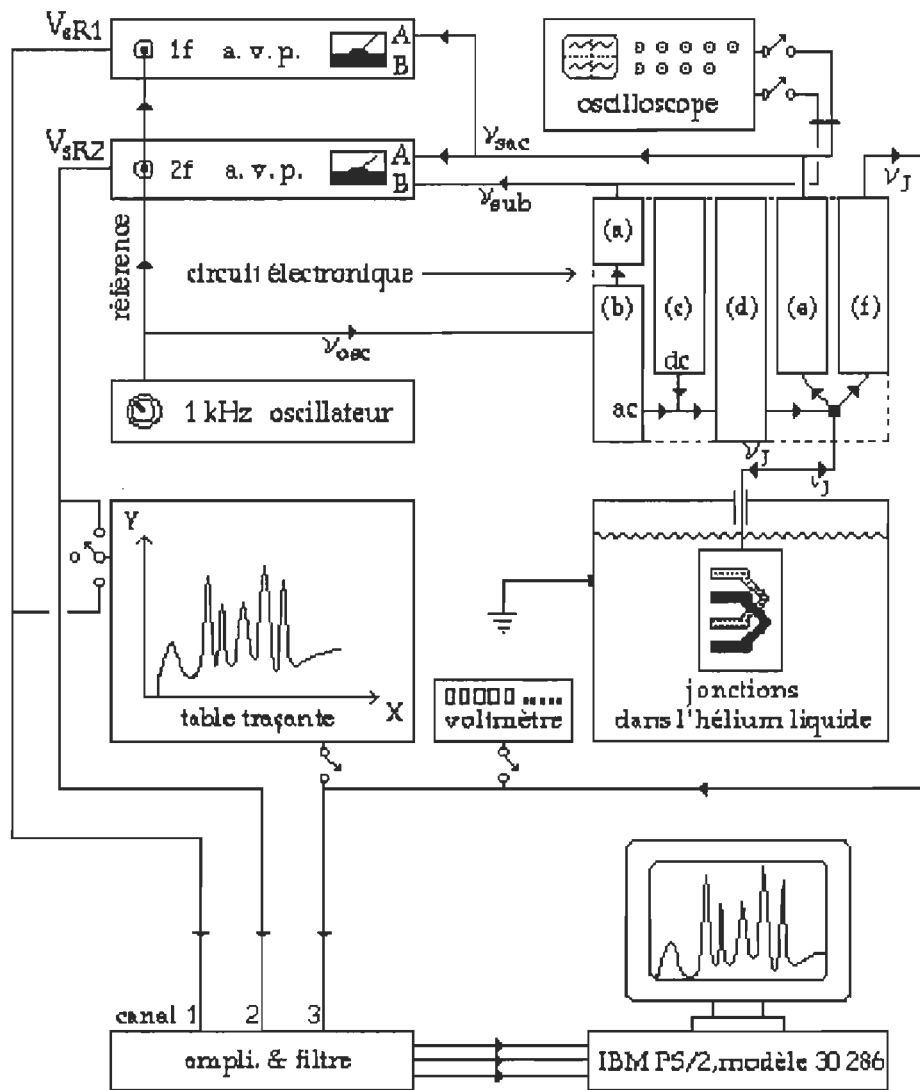


Figure 2.2 Propagation des signaux dans l'appareil spectrométrique.

Suivons la propagation des signaux dans le spectromètre tel que montré à la figure 2.2. En premier lieu, un module (b) reçoit la fréquence modulée de l'oscillateur,  $v_{osc}$ , qu'il atténue à une tension ajustable entre 0 et  $100 \text{ mV}_{\text{RMS}}$ . Il envoie ce signal à la boîte (a) et à la boîte (d). Le circuit de (a) est un amplificateur/atténuateur en cascade. Le signal modulé en

fréquence à la sortie,  $v_{sub}$ , est décalé de phase par rapport au signal d'entrée. La boîte (c) est une rampe de tension asservie et à tension variable. Différentes tensions de balayage variant entre  $\pm 20$  mV et  $\pm 10$  V peuvent être sélectionnées. Le circuit (c) permet aussi de varier la vitesse de balayage de 3 minutes à 3 heures pour un seul balayage. La boîte (d) n'est en fait qu'un circuit permettant de superposer le signal oscillatoire venu de (b) et le signal en courant continu issu de (c). La sortie de (d) est appliquée à la jonction. La tension appliquée à la jonction est lue par le module (f). Cette mesure de précaution est indispensable à cause de la limitation de puissance que peuvent fournir certains amplificateurs, la tension appliquée à la jonction non branchée pourrait être différente lorsque la jonction est branchée. C'est pourquoi la boîte (f) ne lit pas la tension appliquée par (d), mais bien la tension appliquée sur la jonction directement. De plus, la sortie de (f),  $v_j$ , vient d'un circuit à haute impédance pour des raisons évidentes. La boîte (e) lit directement le courant qui circule dans la jonction. Un convertisseur courant-tension avec sortie à haute impédance est utilisé pour passer le signal,  $v_{sac}$ , aux autres composantes du spectromètre. Pour des raisons de commodité, le circuit (e) est muni d'un amplificateur et d'un filtre passe-haut optionnel. Ces signaux de sortie sont ensuite passés à l'appareil spectrométrique.

### 2.1.3 L'appareil spectrométrique

Les quatre principaux signaux du spectromètre sont les suivants : (i) les fréquences oscillantes,  $v_{osc}$ , venant de l'oscillateur; (ii)  $v_{sub}$ , qui est essentiellement  $v_{osc}$  amplifié et déphasé; (iii)  $v_j$  qui est la tension

appliquée à la jonction et (iv)  $v_{sac}$  qui est une tension correspondant au courant en circulation dans la jonction.

Les amplificateurs à verrouillage de phase ont comme référence  $v_{osc}$ . Comme le signal  $v_{sac}$  est assez élevé, nous n'avons besoin que de ce signal pour obtenir la première dérivée du courant qui traverse la jonction. Pour obtenir la seconde dérivée du courant par rapport à la tension appliquée, nous avons besoin de soustraire à  $v_{sac}$  le signal oscillant qui est de trois à quatre ordres de grandeur plus élevé que le signal à mesurer. Pour ce faire, on doit entrer  $v_{sub}$  dans l'amplificateur à verrouillage de phase qui fera la soustraction des deux fréquences ajustées au préalable à une même tension alternative et à une même phase. Cet ajustement est effectué à l'aide d'un oscilloscope à deux canaux (B&K-Precision/Dynascan modèle 2120, Chicago, IL). Les signaux résultants des amplificateurs à verrouillage de phase sont notés  $V_{sR1}$  et  $V_{sR2}$ , pour la tension purement continue en correspondance avec le signal de première et de seconde dérivée respectives. Ces signaux résultants peuvent maintenant être mesurés directement.

#### 2.1.4 L'acquisition des spectres

##### 2.1.4.1 L'acquisition analogique

La tension  $v_j$  étant une forte tension additionnée d'un faible signal oscillatoire, elle peut être dirigée directement à l'axe des X d'une table traçante (MFE PLOTAMATIC 815M, Salem, NH). En fournissant soit  $V_{sR1}$  ou  $V_{sR2}$  à l'axe des Y, on obtient un spectre de première ou de seconde dérivée selon le signal choisi. Cette méthode nous limite à l'acquisition d'une

seule dérivée à la fois ainsi qu'à un bruit non négligeable sur la tension appliquée en  $X$  pour les faibles tensions de balayage. Nous manquons aussi de toute la souplesse que nous donnerait une numérisation des courbes. Un ordinateur serait très utile pour l'intrapolation des points, pour plus de sensibilité, pour intégrer les points, pour éliminer le bruit par des méthodes mathématiques ou pour l'accumulation de courbes successives, etc.

#### 2.1.4.2 L'acquisition numérique

La seconde méthode d'obtenir les spectres est celle de l'acquisition numérique par ordinateur. Pour ce faire, il faut entrer les signaux  $V_{sR1}$ ,  $V_{sR2}$  et  $v_j$  dans un amplificateur-filtre afin de rendre les tensions compatibles avec la carte de conversion analogique-numérique. De plus, comme le système informatique est plus précis et plus rapide que la table traçante, la fréquence oscillante de  $v_j$  est perceptible. On doit donc filtrer ce signal pour entrer  $V_j$  à la carte d'acquisition. Le détail du circuit électronique des amplificateurs et des filtres actifs à deux pôles est donné à la figure 2.3.

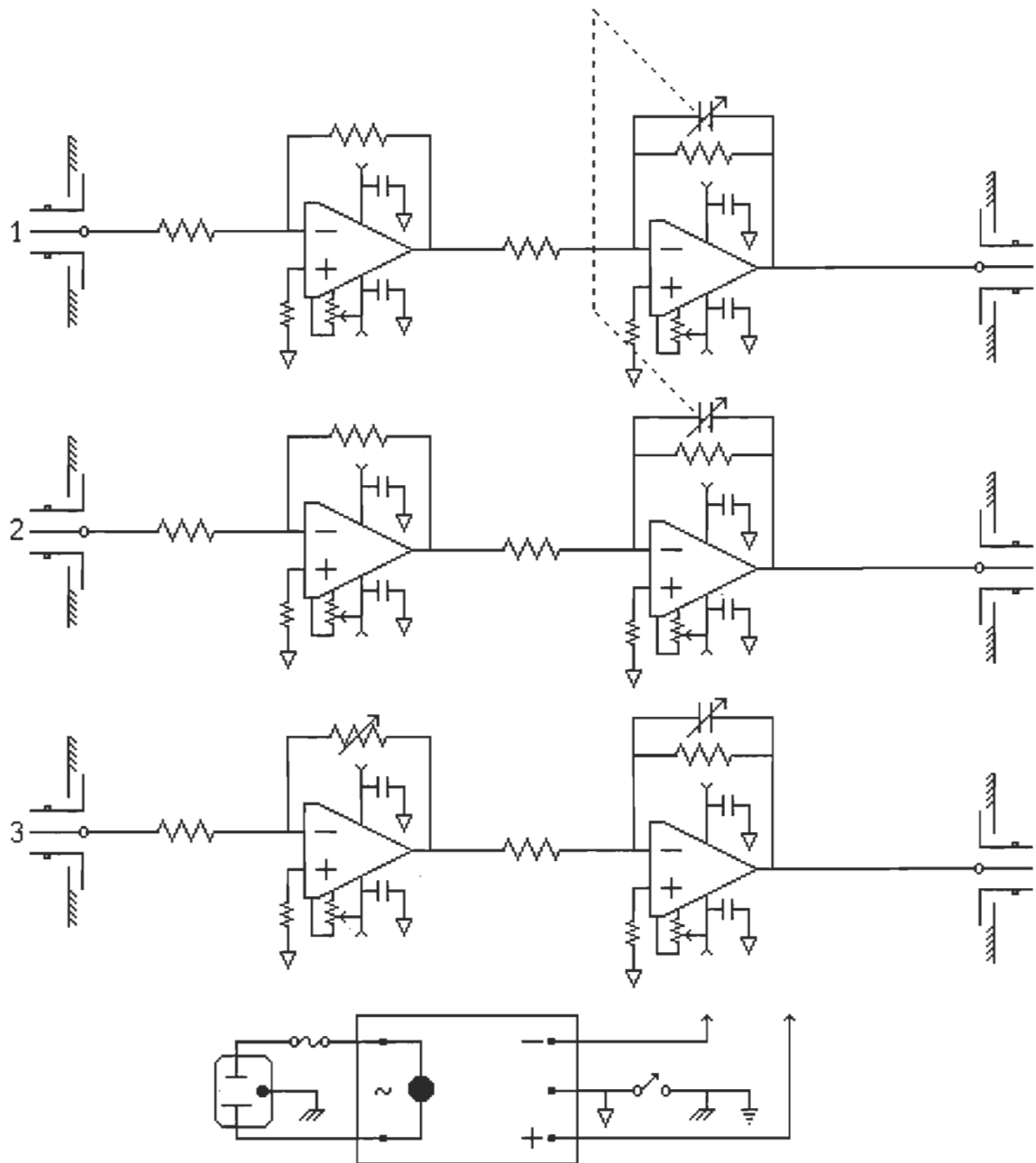


Figure 2.3. Détail du circuit électronique des amplificateurs et des filtres.

L'appareil de conversion analogique-numérique est une carte DAS-8 à précision de 12 bits de Keithley-Metrabyte (Cleveland, OH). Cette carte

est insérée à l'intérieur d'un IBM PS/2 modèle 30 (Valhalla, NY) doté d'un processeur 80286 ainsi que d'un co-processeur mathématique 80287 d'Intel (Hillsboro, OR) afin d'accélérer les calculs. L'ordinateur est doté de 2 MB de mémoire RAM ainsi que d'un disque dur de 30 MB.

Un programme d'acquisition de données appelé SPEC a été réalisé afin de récupérer les spectres. Il est conçu spécialement pour l'appareil de spectroscopie par effet tunnel. Pour chaque valeur de  $V_j$ , le programme fait la moyenne de la valeur reçue sur l'axe des Y, soit  $V_{SR1}$ ,  $V_{SR2}$  ou les deux. Ainsi, on intègre sur un point afin de diminuer le bruit. SPEC permet aussi de faire la moyenne de plusieurs spectres pris en balayant plusieurs fois. Les données sont sauvegardées sous forme X-Y conventionnelle et elles sont corrigées en tenant compte des gains de tous les amplificateurs du système spectrométrique. Le programme ainsi que son analyse sont présentés en annexe. L'annexe A est divisé en trois parties, la première décrit le fonctionnement général du programme. La seconde donne en détail l'organigramme du programme commenté, expliquant le contenu des variables ainsi que les fonctions des sous-programmes. La troisième section de l'annexe A est le code programme écrit en langage "QuickBasic".

#### 2.1.5 Le traitement des spectres

Les spectres sauvegardés par SPEC sont récupérables par la plupart des programmes commerciaux. Nous utilisons le programme Spectra Calc de Galactic Industries Corporation (Salem, NH) afin de visionner rapidement les spectres acquis. Ce programme permet aussi de comparer et de traiter mathématiquement les spectres. Cependant, pour ce travail, les données X-Y ont été exportées sur un appareil de type Macintosh Ili

(Cupertino, CA). Les données ont été annotées et présentées en utilisant le programme KaleidaGraph de Synergy Software (Reading, PA).

## 2.2 Les jonctions

### 2.2.1 Le substrat

Le substrat utilisé pour la fabrication des jonctions est une simple lamelle de microscope recoupée sur la longueur à un centimètre. Son dessin original (Gauvin et Leblanc, 1991) permet de brancher cette lamelle dans un connecteur de carte et de tremper le tout dans l'hélium liquide (4.2 K). Une lamelle de microscope ordinaire serait trop large pour entrer par le goulot de notre contenant à hélium liquide (Minnesota Valley Engineering model USHE 30, New Prague, MN). Le dessin du substrat et du connecteur est montré à la figure 2.4 C.

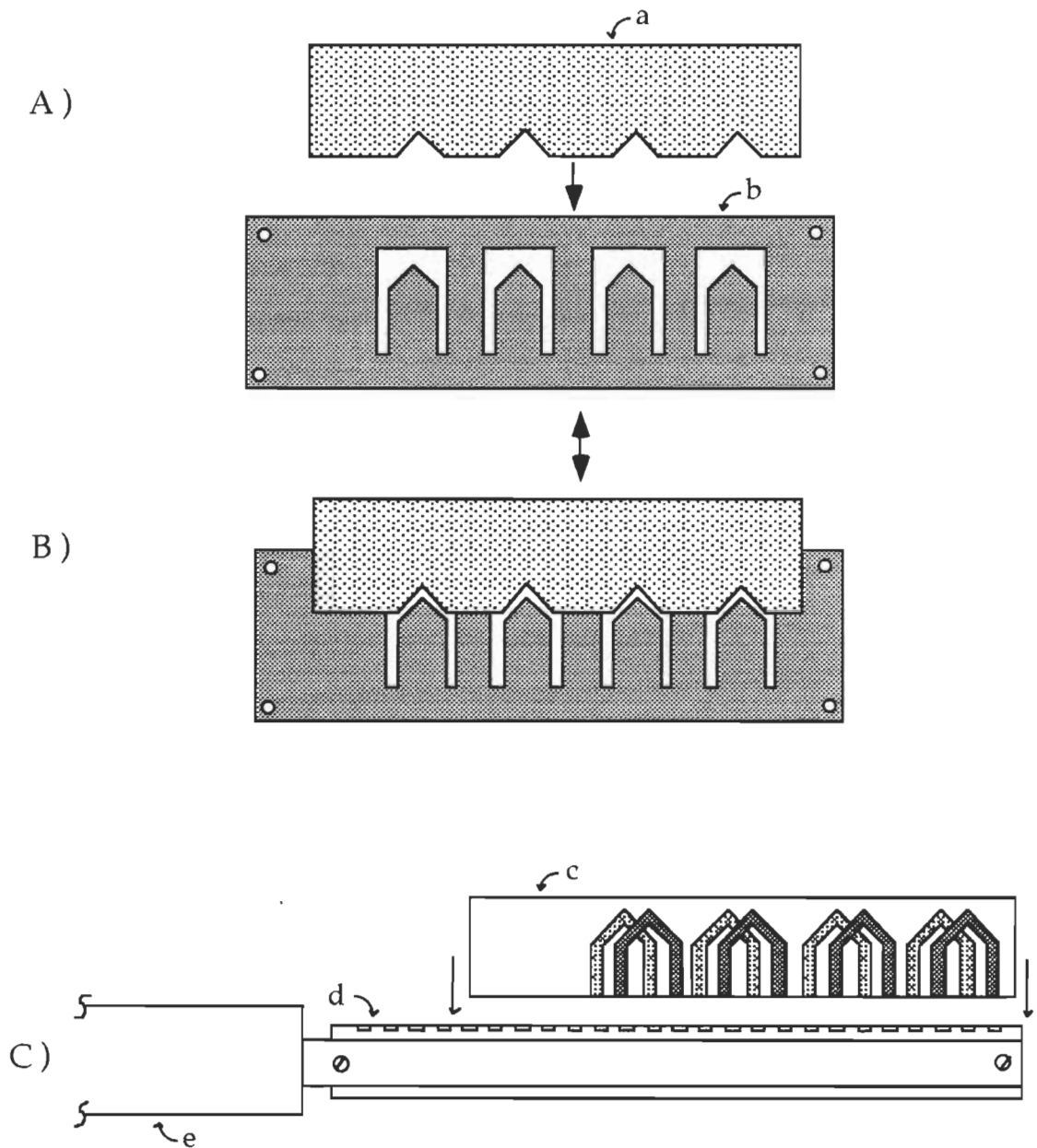


Figure 2.4. Diagramme du masque (A et B) et du substrat avec le connecteur (C). a) masque mobile, b) masque fixe, c) substrat, d) connecteur de carte, e) long tube à paroi mince.



### 2.2.2 Les conducteurs

Les conducteurs pour construire la jonction sont l'aluminium et le plomb. Les jonctions sont du type Al / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Produit / Pb. Tel que montré à la figure 2.4, quatre jonctions sont préparées à la fois sur le même substrat. La première électrode (Al, 99.999%, Johnson Matthey/AESAR, Toronto, ON) est évaporée avec une épaisseur d'environ 1 000 Å. L'évaporation se fait dans un système à vide fonctionnant totalement sans huile afin d'éviter les contaminations organiques. Le vide nécessaire aux évaporations se situe à 5\*10<sup>-7</sup> Torr. La vitesse d'évaporation était maintenue à une vitesse variant entre 30 et 50 Å s<sup>-1</sup>. L'épaisseur ainsi que la vitesse d'évaporation étaient vérifiées pendant toute l'évaporation à l'aide d'un moniteur d'épaisseur (TM-100, Maxtek Inc., Torrance, CA).

L'aluminium déposé, le vide était brisé rapidement en laissant entrer l'air ambiant de la salle propre. La jonction était exposée pour une période de deux à trois minutes à l'air libre. L'humidité de la pièce était toujours inférieure à 40%.

La seconde électrode, celle de plomb (Pb, 99.992%, J. T. Baker Inc., Philipsburg, NJ) était évaporée avec une épaisseur d'environ 2 000 Å à température ambiante. L'évaporation se fait dans le même système à vide avec une pression initiale inférieure à 5\*10<sup>-7</sup> Torr. La vitesse d'évaporation était tenue à moins de 10 Å s<sup>-1</sup>.

### 2.2.3 Les méthodes de déposition du produit

Plusieurs méthodes auraient pu être utilisées pour déposer le produit sous étude. Pour des raisons de commodité, de rapidité et de simplicité,

toutes les jonctions fabriquées ont eu un produit déposé par tournoisement (spin coating). La méthode est fort simple. Après que la jonction soit sortie du vide, elle est placée dans une centrifugeuse. Une goutte de solution est déposée sur chaque électrode d'aluminium oxydé. Le matériel en excès est enlevé en centrifugeant le substrat pendant plusieurs secondes à environ 4 000 tours minute<sup>-1</sup>. La jonction était ensuite remise immédiatement sous vide afin de recevoir l'électrode de plomb.

#### 2.2.4 Les mesures de résistance

Après avoir complété la jonction de type sandwich, elle était remise à la pression ambiante et plongé rapidement dans l'azote liquide afin de la préserver du vieillissement. La résistance des jonctions était ensuite mesurée à l'aide d'un nano-ampèremètre (Gencom Nanoammeter Model 911, Plainview, NY). La résistance idéale pour obtenir un spectre vibrationnel était de 100  $\Omega$  . Toutefois, des jonctions ayant des résistances entre 10 et 8 000  $\Omega$  pouvaient être mesurées, mais le signal était plus faible ou le bruit plus élevé.

### 2.3 La bactériorhodopsine

#### 2.3.1 La culture

La bactériorhodopsine obtenue pour ce travail a été cultivée dans le laboratoire du professeur François Boucher (Université du Québec à Trois-Rivières). Ses souches de *Halobacterium halobium* proviennent directement du laboratoire du Dr Walther Stoeckenius (Université de la

Californie à San Francisco). La technique utilisée pour la préparation du milieu de culture ainsi que pour la culture même des bactéries est celle de Kushwaha et al. (1975). Les produits et leurs quantités sont énumérés dans le mémoire de J. Baribeau (Baribeau, 1984).

Voici la démarche suivie. Deux boucles pleines de bactéries provenant de la souche de départ (gélose ensemencée) sont inoculées dans 100 ml de milieu de culture. La croissance dure de trois à quatre jours à 37 °C. Ensuite, le milieu de culture est augmenté peu à peu afin de permettre aux bactéries d'avoir un environnement frais toujours rempli de nutriments de croissance. Après environ trois jours, on synthétise la membrane pourpre par la bactériorhodopsine en changeant les conditions expérimentales. L'aération de la culture est arrêtée et elle est exposée à une lumière intense. Trois jours plus tard, la membrane pourpre est présente en quantité suffisante et on récolte les bactéries par centrifugation.

### 2.3.2 La séparation de la membrane pourpre et des débris cellulaires

La membrane pourpre est libérée des constituants cellulaires en centrifugeant à 10 000 rpm pendant 30 minutes. Le culot contient les débris cellulaires tandis que le surnageant est constitué de fractions membranaires de cellules. Le surnageant est ensuite centrifugé à 19 000 rpm pendant 1h30 heure. Après cette centrifugation, le culot contient la membrane pourpre tandis que le surnageant contient la membrane rouge. Le culot est resuspendu dans l'eau distillée et recentrifugé dans les mêmes conditions. Cette étape est répétée deux à trois fois jusqu'à ce que le surnageant soit presque incolore.

### 2.3.3 La délipidation de la membrane pourpre

La méthode de purification choisie est la chromatographie par interaction hydrophobe. Elle est basée sur le fait que les protéines possédant des résidus superficiels non polaires s'adsorbent à des groupements non polaires fixés à un ligand.

La membrane pourpre est tout d'abord solubilisée dans un tampon phosphate à pH 7 contenant 2% d'une solution de L-1690 (Ryoto Co. Ltd, Tokyo, Japon). Cette solubilisation dure quatre jours à 4°C sous agitation continue. La solution est ensuite passée dans une colonne à chromatographie et le rendement est ensuite mesuré par spectroscopie d'absorption.

## 2.4 Les fullerènes

### 2.4.1 Leur identification

La première identification de fullerènes est due au groupe de Rohlifing et al. (1984) qui vaporisait du carbone à l'aide d'un laser. Le schéma de l'appareil développé au laboratoire de Smalley en 1981 et utilisé par Rohlifing et al. (1984) est donné à la figure 2.5. Un disque de carbone est bombardé par un laser de type YAG. Un jet d'hélium est injecté au même moment afin de diffuser les atomes de carbone. Ensuite, le carbone passe à travers un canal de croissance pour aboutir dans un spectromètre de masse à temps de vol.

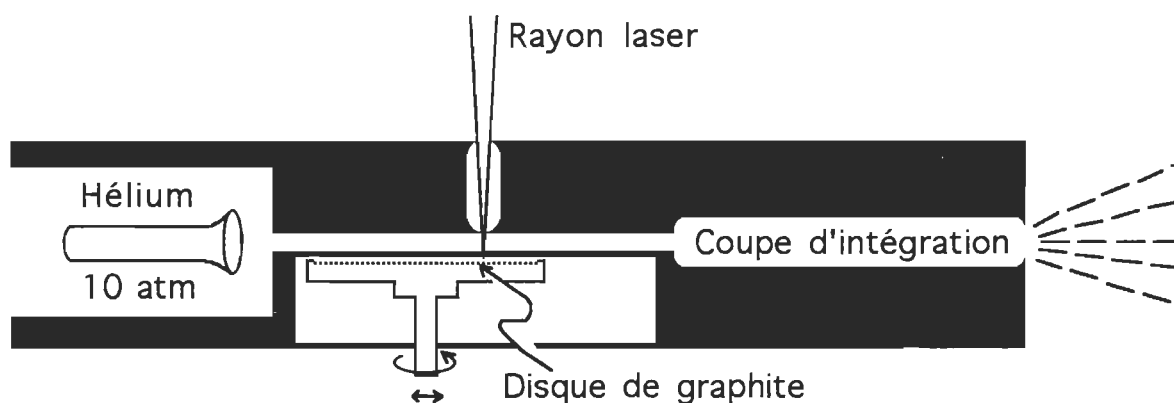


Figure 2.5. Appareil supersonique de fabrication de fullerènes.

La figure 2.6 présente le spectre de masse des fullerènes. On note que les atomes de carbone ont tendance à se regrouper par groupe de trois, onze, quinze, dix-neuf, vingt-deux et vingt-trois. De plus, on remarque une distribution gaussienne des nombres pairs des groupes de carbone autour de soixante ou soixante-dix. Le groupe de Rohlifing et al. (1984) n'a

pas cherché à identifier ces bandes, il s'est contenté de postuler que le carbone se groupait sous forme  $C_{2n}$  pour  $20 \leq n \leq 50$ . En 1985, le chercheur invité H. W. Kroto travaillait dans le groupe de recherche de R.E. Smalley. Au cours de ses expériences pour comprendre le mécanisme par lequel les longues chaînes de carbone sont formées dans l'espace interstellaire, du graphite a été pulvérisé de la même manière que l'avait fait Rohlifing et al. (1984), figure 2.6a. En changeant les conditions expérimentales, Kroto et al. (1985) ont trouvé qu'il était possible de produire un pic de  $C_{60}$  environ 40 fois plus intense que tous les autres agglomérats (Fig. 2.6b). Le seul problème était la très faible quantité de fullerène produite à l'aide de cette méthode.

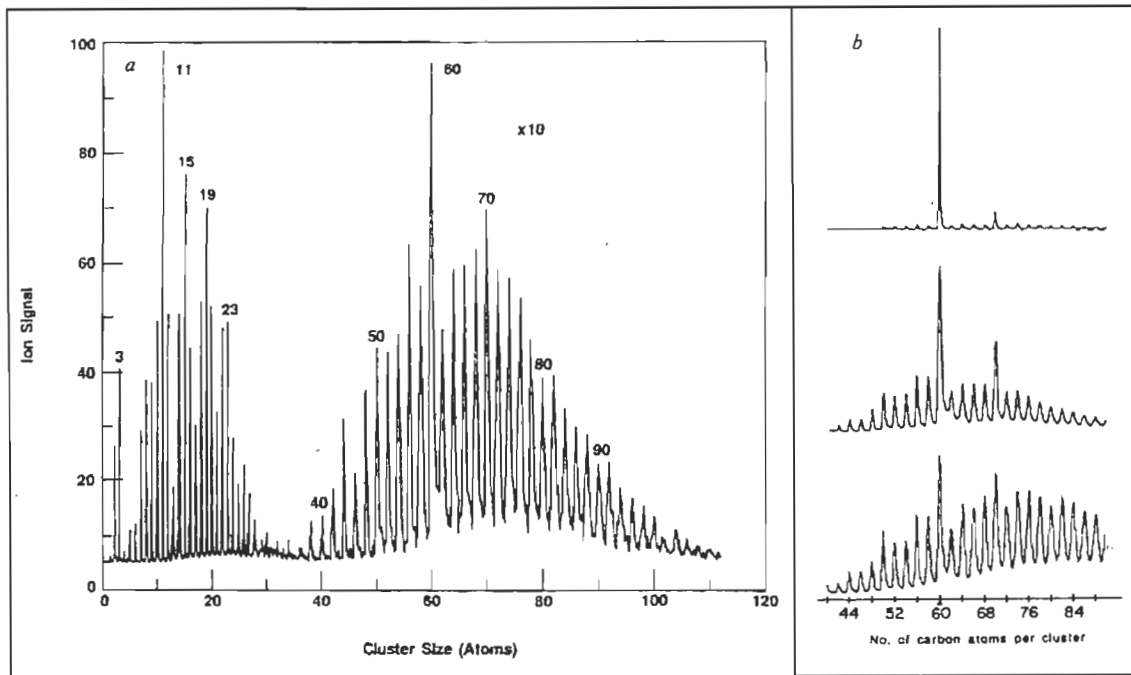


Figure 2.6. Spectre de masse obtenu par a) Rohlifing et al., 1984 ; b) Kroto et al., 1985.

### 2.4.2 Leur formation

Krättschmer et al. (1990) décidèrent de répéter leur expérience de 1983 qui consistait à évaporer des tiges de graphite par chauffage résistif sous atmosphère d'hélium. C'est avec un montage semblable à celui présenté à la figure 2.7 qu'ils produisirent des quantités appréciables de fullerène. En employant des conditions expérimentales idéales, plus de 40% de la suie produite par ce montage contenait des fullerènes. Cette même technique de production de fullerène est utilisée présentement pour produire les fullerènes disponibles sur le marché.

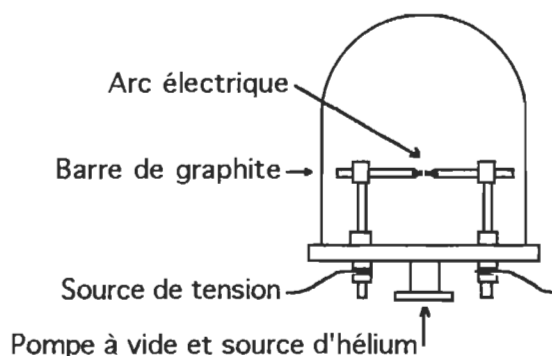


Figure 2.7. Appareil servant à fabriquer les fullerènes en grande quantité.

### 2.4.3 La séparation des fullerènes

La purification du  $C_{60}$  est réalisée par chromatographie. Bethune et al. (1991) en donnent la description détaillée. Tout d'abord, on disperse 10 mg de suie contenant les fullerènes sur 1 gramme de silice. Le tout est appliqué au haut de la colonne de chromatographie remplie d'alumine active. Un premier 500 ml d'hexane est passé à travers la colonne. Une seconde solution d'hexane contenant 5% de benzène est passée à travers le même appareil et finalement, une troisième solution contenant 20% de benzène est injectée. Le débit de la colonne doit être fixé à 1.5

ml/minute. Le C<sub>60</sub> ainsi obtenu contient moins d'un pourcent de C<sub>70</sub> tandis que le C<sub>70</sub> contient moins de 5% de C<sub>60</sub>.

#### 2.4.4 Le C<sub>60</sub> utilisé

Nous avons utilisé sept (7) échantillons de C<sub>60</sub> provenant d'endroits ou de lots différents. Cette mesure de protection s'est avérée justifiable puisqu'elle nous a permis de déterminer que seulement deux échantillons contenaient du C<sub>60</sub> suffisamment pur pour nos expériences. Le premier échantillon de fullerène nous a été fourni par le laboratoire du professeur P. Delhaès du Centre de Recherche Paul Pascal de Bordeaux. Cet échantillon contenait une quantité importante de C<sub>70</sub> car il n'avait pas été séparé chromatographiquement du C<sub>60</sub>. Le second échantillon provenait de Material and Electrochemical Research (Tucson, AZ). Les troisième et quatrième échantillons venaient d'autres lots de cette même compagnie. Les échantillons cinq et six de qualités différentes de C<sub>60</sub> provenaient de STREM Chemicals (Newburyport, MA). Un septième échantillon de C<sub>60</sub> nous a été remis par le Groupe de Recherche sur les Diélectriques de l'UQTR. Cet échantillon avait été synthétisé en Hollande.

#### 2.4.5 Le C<sub>70</sub> utilisé

Le C<sub>70</sub> utilisé pour les tests préliminaires de spectroscopie vibrationnelle et d'étude à l'interface air-eau nous a été fourni par Texas Fullerenes Corp. (Houston, TX). Sa pureté est de 97.4%.

#### 2.4.6 Le solvant utilisé

Le C<sub>60</sub> utilisé pour nos expériences a été préparé à une concentration de  $1 \cdot 10^{-4}$  et  $5 \cdot 10^{-4}$  M dans du benzène de qualité spectroscopique (Fisher, Montréal, QC).



## 2.5 L'étude à l'interface

### 2.5.1 Le bain

Pour les expériences à l'interface air-eau, différents bains ont été utilisés, seules leurs dimensions différaient. Tous les bains sont fabriqués en aluminium et ils sont recouverts de Teflon autoadhésif (Fluorocarbon Dielectrix Division, Lockport, NY) (fig. 2.8). Comme le Teflon est hydrophobe, il est possible de remplir le bain de façon à ce qu'un ménisque excède le rebord supérieur du bain. La surface du bain est divisée en deux parties, la première servant à l'étalement et la compression des molécules (1). La seconde partie (2) est située en arrière d'un flotteur de mica (3) muni d'un joint d'étanchéité de chaque côté (4). Le rôle de ce flotteur est de mesurer la pression dans la première partie du bain. Les balances à flotteur (5) sont dites du type Langmuir. Une barrière mobile (6), hydrophobe et étanche sert à la compression du film. Le potentiel de surface est mesuré à l'aide d'une électrode de référence (7) et de l'électrode d'américium. L'eau pour la sous-phase est purifiée à l'aide d'un système Barnstead NANOpure (Boston, MA) et distillée deux fois par la suite avec un distillateur de quartz. Nous avons aussi employé comme sous-phase une solution de KI ou de  $\text{CdCl}_2$  ( $10^{-4}$  M).

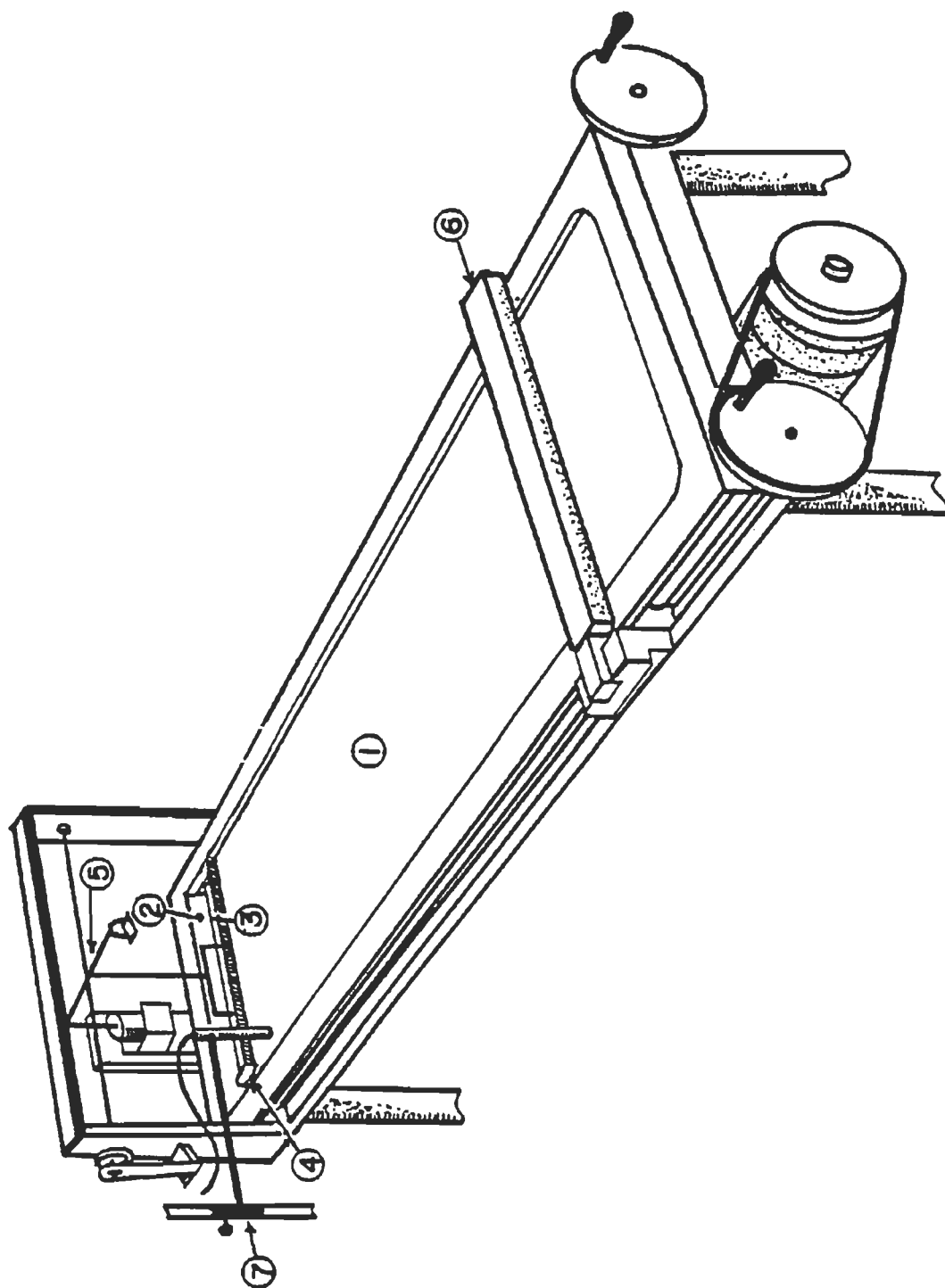


Figure 2.8. Illustration du bain de Langmuir.

### 2.5.2 La compression

Une fois la solution déposée à l'interface air-eau, une attente de 30 minutes était nécessaire pour l'évaporation du solvant d'épandage. Ensuite, nous avons comprimé le film à une vitesse de 2 à 5 Å molécule<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> à l'aide de la barrière mobile.

### 2.5.3 La déposition

Le transfert du film monomoléculaire préparé à l'interface air-eau peut se faire sur différents substrats solides. Un substrat couramment utilisé est celui de la lamelle de microscope. Pour la déposition, le substrat hydrophile est plongé lentement dans la sous-phase puis ressorti lentement. Les groupes polaires des molécules amphiphiles s'adsorbent à la lamelle ce qui donne un film monomoléculaire organisé (fig. 2.9).

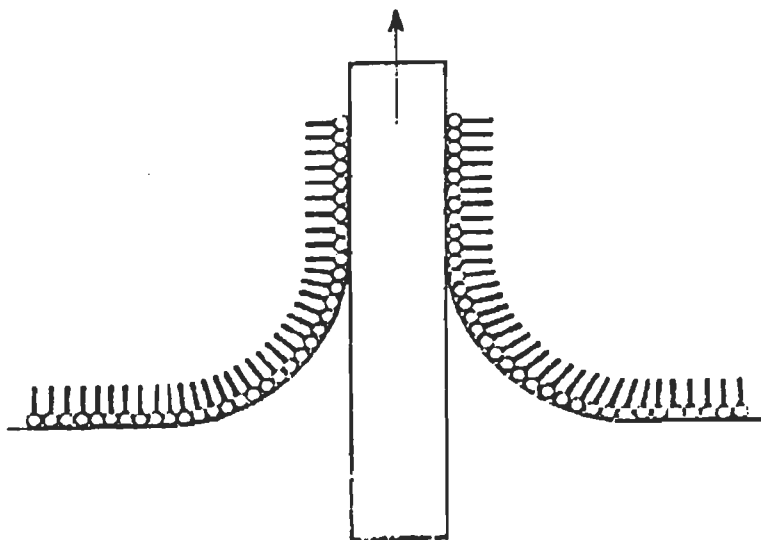


Figure 2.9. Schéma de la déposition d'un film monomoléculaire sur un substrat hydrophile.

## CHAPITRE III

### RESULTATS ET DISCUSSION

#### 3.1 Les méthodes spectroscopiques et la bR

##### 3.1.1 La spectroscopie de la bR

Plusieurs méthodes spectroscopiques ont été développées pour étudier les molécules et groupements particuliers tels que les glucides, les lipides, les protéines, les enzymes, les acides nucléiques, etc. Toutes ces méthodes ont chacune leurs règles de sélection ainsi que leurs caractéristiques particulières. Une liste extensive de toutes ces méthodes et celles utilisables pour l'étude de la bactériorhodopsine serait hors du but de ce travail. Contentons-nous de présenter les méthodes spectroscopiques pertinentes utilisées avec succès pour investiguer la bactériorhodopsine.

Tout d'abord, Shichi (1983) donne une excellente discussion sur les applications particulières de la spectroscopie par dichroïsme circulaire.

D'autres méthodes, très peu utilisées toutefois, sont la spectroscopie électronique, à un ou deux photons, dans les longueurs d'onde du spectre visible et ultraviolet (Birge, 1990). Une autre méthode est celle de la spectroscopie électronique à résolution temporelle.

D'autres chercheurs (p. ex. Harbison et al., 1984, 1985, 1988) ont réussi à obtenir des spectres de la bR par résonance magnétique nucléaire (RMN). On attend beaucoup de cette méthode récente. Elle pourrait contribuer grandement à la compréhension du cycle de la bR.

### 3.1.2 La spectroscopie vibrationnelle de la bR

Toutes les méthodes spectroscopiques vibrationnelles nous aident à modéliser le fonctionnement du photocycle de la bR; une modélisation précise de ces mécanismes nécessite une connaissance des interactions intimes entre le rétinol et les groupements moléculaires, le rétinol et les acides aminés ainsi que les interactions du rétinol et des liens peptidiques. On note ainsi la nécessité d'avoir une méthode d'investigation qui soit sensible à l'environnement immédiat des groupements moléculaires. Il existe bien des méthodologies pour sonder cet environnement, mais une méthode particulièrement intéressante est la spectroscopie vibrationnelle, car justement, pour ce type de spectroscopie, on produit une perturbation locale, ce qui fait vibrer le rétinol et plusieurs liens de la bR. On observe les fréquences de vibration caractéristiques de ces liens. Comme ces fréquences dépendent de l'environnement immédiat de l'atome ou du lien, on peut sonder les interactions intermoléculaires. De plus, par soustraction de deux spectres, on peut facilement remarquer les changements de conformation. Voici quelques types de spectroscopie vibrationnelle utilisés pour la bR.

La spectroscopie par résonance Raman (RR) a contribué à notre compréhension de la géométrie du lien de la protéine, plus que toute autre méthode spectroscopique. Les analyses effectuées par les pionniers tels que Mendelsohn (1973), Mendelsohn et al. (1974) et Callender et al. (1976)

ont permis des investigations pertinentes de la géométrie du chromophore (Fig. 3.1).

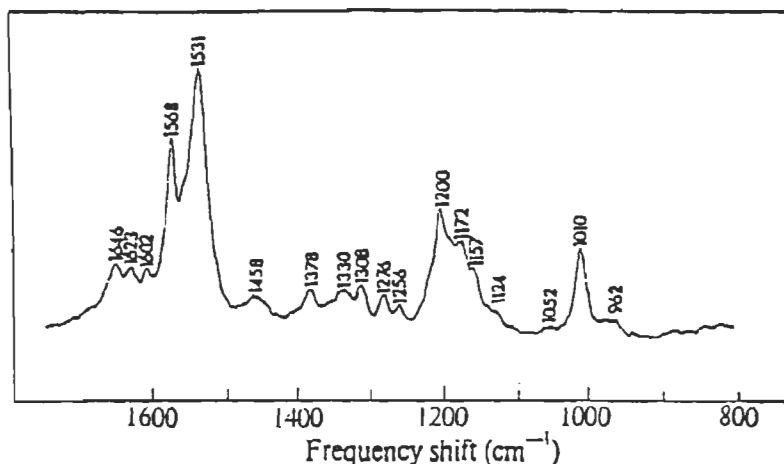


Figure 3.1 Spectre de résonance Raman de la membrane pourpre (Mendelsohn, 1973).

Comme la spectroscopie Raman de résonance ne sonde que le chromophore et son environnement immédiat, une des premières études porta sur le rétinol de la bR afin de déterminer sa configuration, soit tout-trans, 9-cis, 11-cis, 13-cis, etc. et de comparer avec des spectres étalons de rétinals de diverses conformations. Les observations expérimentales (Aton et al., 1979; Scherrer et al., 1989) ont montré que le spectre de la bR était semblable à la configuration tout-trans et 13-cis à la fois. Ce fait troublant a permis de postuler l'existence de deux phases de la bactériorhodopsine au repos.

Une deuxième méthodologie spectroscopique vibrationnelle est celle de la spectroscopie par transformée de Fourier (FTIR) (Fig. 3.2). Cette méthodologie a permis de réaliser une modélisation du lien de la protéine

et du chromophore (Rothschild et al., 1981; Ebrey et al., 1987). L'apport majeur de cette méthode vient du fait qu'avec la spectroscopie FTIR, on obtient les modes vibrationnels du chromophore ainsi que de la protéine contrairement à la spectroscopie Raman de résonance qui n'observe que les vibrations du chromophore. Pour ces deux méthodes spectroscopiques, il est normal d'obtenir des spectres différents pour la bR à cause des différentes règles de sélection. Toutefois, on n'observe que très peu de différence entre ces deux techniques. Étudions ces spectres.

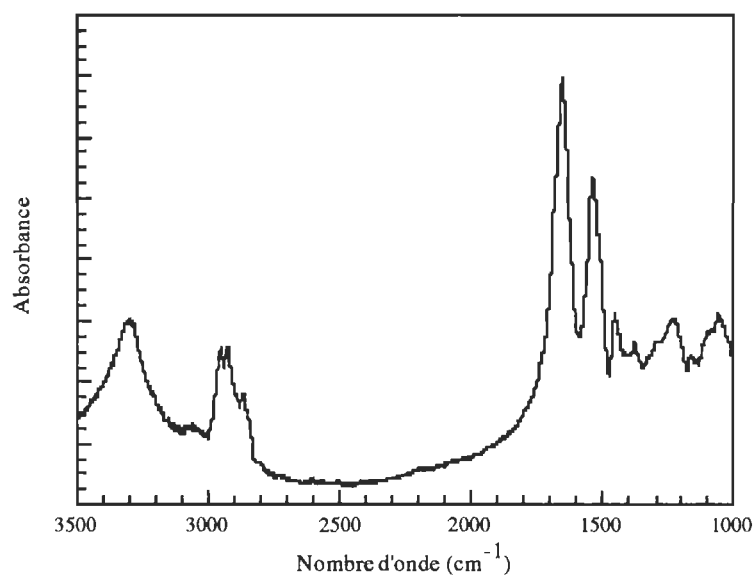


Figure 3.2. Spectre FTIR de la membrane pourpre (Messaoudi et al., 1993)

Le spectre RR conventionnel est limité à une énergie maximale de l'ordre de  $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ . De ce fait, il ne contient pas les étirements N-H du groupement amide A situés à  $3\ 307\ \text{cm}^{-1}$ , ni les étirements C-H situés à  $2\ 921\ \text{cm}^{-1}$ . Les quatre autres bandes principales du spectre FTIR se retrouvent dans le spectre RR. L'étirement C-O, amide I noté par

l'auteure à  $1\ 649\ \text{cm}^{-1}$  se retrouve dans le spectre RR à  $1\ 646\ \text{cm}^{-1}$ . La bande amide II due aux vibrations C-N-H se retrouve aussi dans le spectre RR. Dans ces conditions, cette vibration est due à la base de Schiff. Le spectre FTIR retrouve cette bande à  $1\ 526\ \text{cm}^{-1}$  tandis que la spectroscopie Raman situe cette vibration à  $1\ 531\ \text{cm}^{-1}$ . Le cisaillement  $\text{CH}_3$  est à  $1\ 447\ \text{cm}^{-1}$  pour le FTIR et à  $1458\ \text{cm}^{-1}$  pour le spectre RR. La dernière bande principale est large sur le spectre FTIR. L'auteure note cette bande comme étant un étirement P=O, mais cette bande pourrait être due aussi aux cisaillements des liens C-H et O-H. L'étirement P=O serait difficilement explicable dans le spectre RR, mais on devrait y retrouver les cisaillements. Le spectre FTIR montre une large bande probablement due à plusieurs modes de vibration à  $1\ 373\ \text{cm}^{-1}$  tandis que le spectre RR nous donne une bande à  $1\ 378\ \text{cm}^{-1}$ .

Finalement, deux nouvelles méthodes de spectroscopie vibrationnelle ont été mises au point tout récemment. Ce sont la spectroscopie par résonance Raman à des longueurs d'onde ultraviolettes (UVRR) (Harada et al., 1990; Netto et al., 1990), et la spectroscopie Raman par transformée de Fourier à  $1\ 064\ \text{nm}$  (Sawatzki et al., 1990). Ces méthodes ont été rapportées dans la littérature comme de nouvelles techniques d'investigation, toutefois, le potentiel de ces spectroscopies reste à être exploité.

La dernière méthode utilisée est la spectroscopie SETI. La section qui suit traite de cette méthode que nous avons employée au cours de notre étude.



### 3.1.3 La spectroscopie SETI de la bR

Nous avons obtenu le spectre SETI de la membrane pourpre (Fig. 3.3). Ce spectre est reproductible et il ne contient pas de bruit qui pourrait masquer les bandes vibrationnelles d'intérêt.

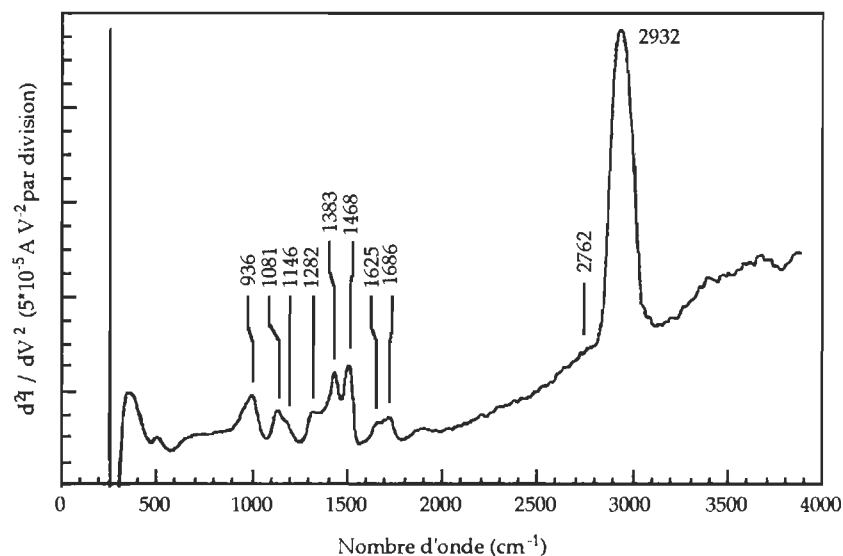


Figure 3.3. Spectre SETI de la membrane pourpre.

Nous savons que la SETI utilise des électrons pour sonder les modes de vibration des molécules tandis que les spectroscopies FTIR et RR utilisent des photons. Les photons peuvent facilement traverser une protéine telle la bR s'ils ne sont pas absorbés. Les électrons, par contre, passent de l'électrode d'aluminium vers l'électrode de plomb par courant tunnel. Naturellement, les électrons emprunteront le chemin de moindre résistance. Dans le cas d'une membrane qui comporte des protéines transmembranaires, le chemin utilisé par les électrons passera fort probablement à travers la bicouche lipidique qui est moins épaisse que la

protéine bR. Pour obtenir un spectre de la bR, il faudrait la dénaturer et la prendre sans lipides. Nous savons que si on enlève les lipides, la bR ne sera plus active car elle ne pompera plus de protons. Voilà donc pourquoi nous avons décidé d'étudier la membrane pourpre au lieu d'étudier la protéine bR pure.

Le spectre SETI ne nous montre aucune bande amide A et aucune bande amide II. Par contre, si nous observons un tableau des modes de vibration des alcanes (Tableau 3.1), nous notons qu'il existe une bonne correspondance quant aux énergies vibrationnelles des groupes appartenant à la série des alcanes.

Énergie (cm <sup>-1</sup> )	Vibration
2969 - 2965	Étirement antisymétrique CH <sub>3</sub>
2929 - 2912	Étirement antisymétrique CH <sub>2</sub>
2884 - 2883	Étirement symétrique CH <sub>3</sub>
2861 - 2849	Étirement symétrique CH <sub>2</sub>
1473 - 1446	Déformation CH <sub>2</sub> et CH <sub>3</sub>
1466 - 1465	Déformation antisymétrique CH <sub>3</sub>
1385 - 1368	Déformation symétrique CH <sub>3</sub>
1310 - 1175	CH <sub>2</sub> tourne et balance
1305 - 1295	CH <sub>2</sub> tourne en phase
1150 - 950	Étirement C-C
905 - 837	Étirement du squelette C-C

Tableau 3.1. Modes de vibration des alcanes.

Cette correspondance indique que les électrons qui passent par effet tunnel auront tendance à passer près des lipides. Si les électrons avaient passés au travers de la protéine, on aurait au contraire un spectre qui ne ressemblerait pas à celui des alcanes mais un spectre semblable à celui obtenu par spectroscopie FTIR.

### 3.2 Les méthodes spectroscopiques et les fullerènes

#### 3.2.1 La spectroscopie UV-visible des fullerènes

Lorsque nous nous sommes rendu compte que les fullerènes mis en solution dans le benzène nous donnaient des couleurs différentes, nous nous sommes questionnés au sujet de la pureté de ces produits. Nous avons tout d'abord pris les spectres UV-visible de tous nos lots de C<sub>60</sub>, soit disant "pur". Nous avons remarqué que la plupart des lots de C<sub>60</sub> que nous détenions contenaient du C<sub>70</sub>. Uniquement les spectres UV-visible du troisième lot de M.E.R. (fig. 3.4) et de la Hollande ne montraient pas une forte bande à 480 nm, témoignant de la présence de C<sub>70</sub> (Hare et al., 1991).

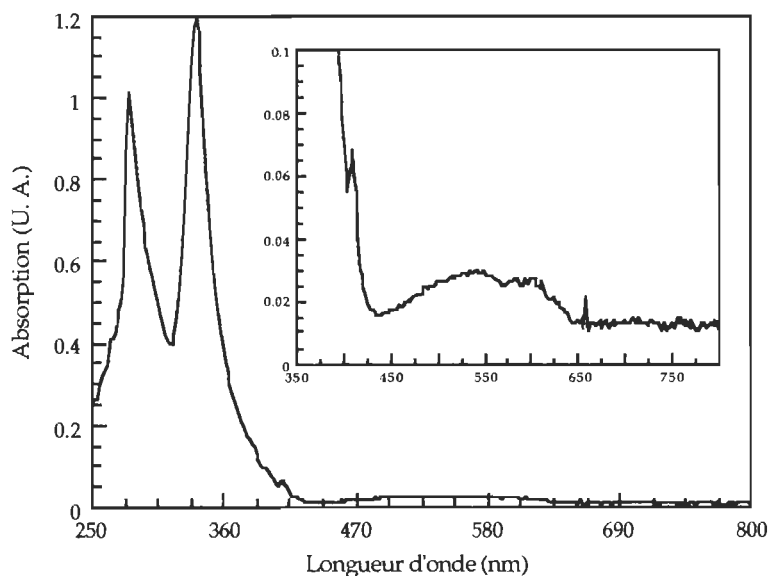


Figure 3.4. Spectres UV-visible de  $C_{60}$  du troisième lot de M.E.R. et son agrandissement en médaillon.

### 3.2.2 La spectroscopie vibrationnelle des fullerènes

Les spectres RAMAN et FTIR du  $C_{60}$  et du  $C_{70}$  sont bien connus. Afin de nous assurer de la qualité de notre  $C_{60}$ , nous avons pris les spectres FTIR dans les pastilles de KBr de nos différents échantillons de  $C_{60}$ . La figure 3.5 nous montre ces spectres. La résolution du spectromètre FTIR utilisé pour ces spectres est de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

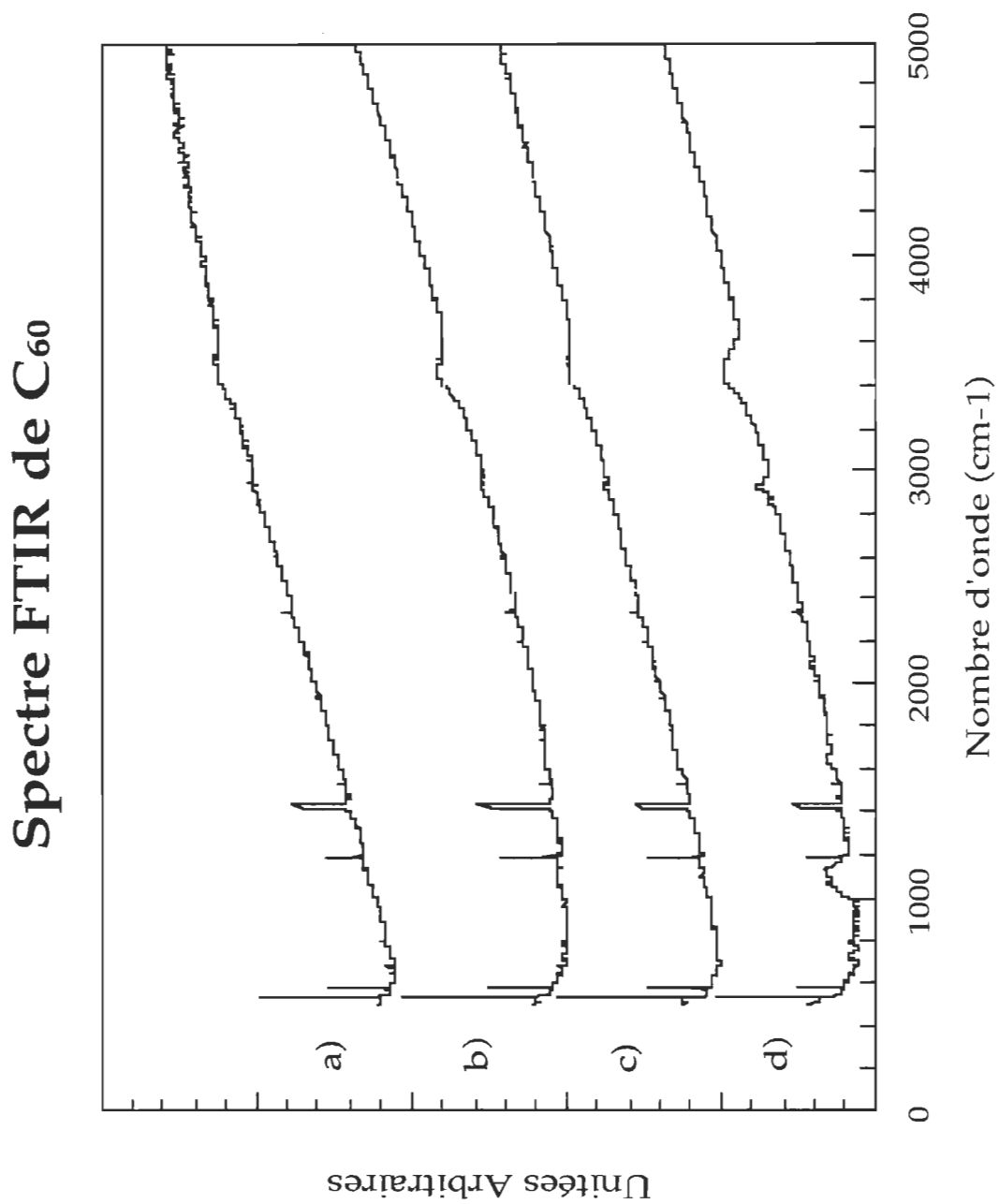


Figure 3.5. Spectre FTIR de C<sub>60</sub> de : a) M.E.R., premier lot, b) STREM Chemicals, c) synthétisé en Hollande et d) M.E.R., troisième lot.

Le premier lot de  $C_{60}$  provenant de M.E.R. contient une quantité importante de  $C_{70}$  car on retrouve des bandes intenses aux fréquences caractéristiques du  $C_{70}$ . Les nombres d'onde auxquelles le  $C_{60}$  vibre sont de 527, 577, 1 183 et 1 428  $cm^{-1}$ . Avec sa symétrie  $I_h$ , le  $C_{60}$  n'a que quatre modes  $F_{1u}$ . Les autres modes F, A, G et H sont inactifs en FTIR. Pour le  $C_{60}$  provenant de M.E.R., ces bandes sont situées à 523, 577, 1 178 et 1 428  $cm^{-1}$ . Nous remarquons aussi les bandes à 640, 670, 797, 1 134 et 1 464  $cm^{-1}$ . Toutes ces bandes sont attribuées au  $C_{70}$ . On remarque aussi une légère présence d'humidité, ce qui cause la présence de bandes dans la région de 3 400  $cm^{-1}$ . Ces bandes sont caractéristiques d'étirements oxygène-hydrogène (O-H). Le second lot provenant de M.E.R. nous a donné des résultats semblables.

Le troisième lot étudié par FTIR est celui de la compagnie STREM Chemicals. Le spectre contient une quantité moindre de  $C_{70}$ , mais ledit spectre est semblable à celui de M.E.R. On remarque aussi une large bande d'absorption, très faible, entre 1 000 et 2 000  $cm^{-1}$ .

Le quatrième lot étudié est un produit synthétisé en Hollande. C'est un don du Professeur T. K. Bose du Groupe de Recherche sur les Diélectriques. La quantité de  $C_{70}$  dans ce produit est négligeable pour le spectre FTIR et devrait aussi l'être pour la SETI. On remarque une plus forte bande d'absorption entre 1 000 et 1 200  $cm^{-1}$ . Ce spectre contient aussi des bandes dues aux étirements O-H.

Le cinquième et dernier échantillon étudié par spectroscopie FTIR nous est parvenu de la compagnie M.E.R. qui avait un nouveau procédé de purification des fullerènes. Ce troisième lot de M.E.R. nous semble de meilleure qualité comparé aux sources de  $C_{60}$  que nous avons examinées.

C'est définitivement le plus pur C<sub>60</sub> que nous avons trouvé. Il contient un peu plus d'humidité que les précédents, mais il n'y a aucune trace de C<sub>70</sub>. Pour cet échantillon, on remarque une large bande d'absorption située entre 1 000 et 2 000 cm<sup>-1</sup>. On remarque aussi quelques bandes d'absorption vers les 2 900 cm<sup>-1</sup>, ces bandes sont attribuées aux contaminants organiques, soit à l'étirement des liens C-H.

### 3.2.3 La spectroscopie SETI des fullerènes

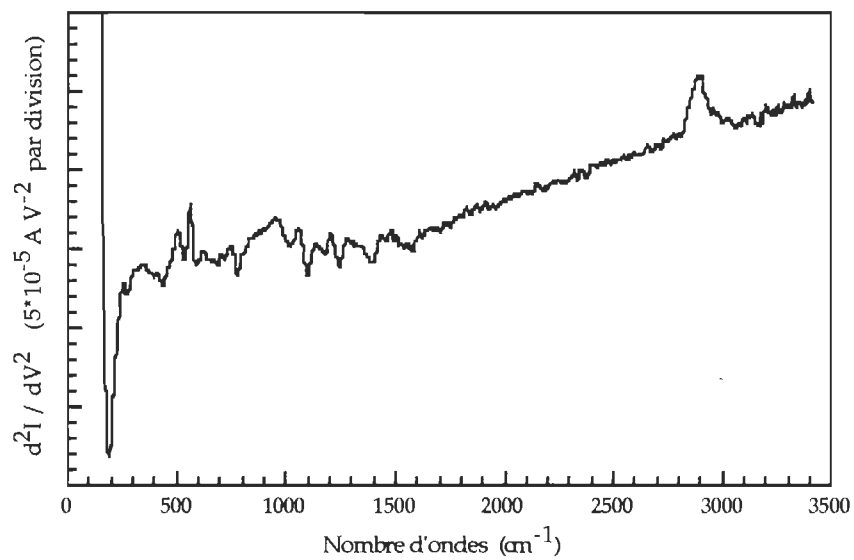
Comme la spectroscopie SETI possède des règles de sélection beaucoup moins restrictives que les spectroscopies FTIR et RR, on s'attend à observer un spectre contenant beaucoup plus de bandes pour le C<sub>60</sub>. On sait de par les recherches théoriques sur le C<sub>60</sub> que cette molécule possède 174 valeurs propres et que ces valeurs sont dégénérées en 46 différentes fréquences. Les fréquences sont les suivantes : 2A<sub>g</sub>, 1A<sub>u</sub>, 3F<sub>1g</sub>, 4F<sub>2g</sub>, 4F<sub>1u</sub>, 5F<sub>2u</sub>, 6G<sub>g</sub>, 6G<sub>u</sub>, 8H<sub>g</sub> et 7H<sub>u</sub>. Certains auteurs utilisent la notation T<sub>1</sub> et T<sub>3</sub> à cause du niveau du moment angulaire J=3 pour les modes T<sub>3</sub>, mais dans ce mémoire, nous utilisons la notation F<sub>1</sub> et F<sub>2</sub> pour les modes parfois notés T<sub>1</sub> et T<sub>3</sub>. Ces modes ont des dégénérescences de un, trois, quatre ou cinq. Nous avons déjà montré que la spectroscopie FTIR n'a que 4 bandes, soit les 4 modes F<sub>1u</sub> tandis que la spectroscopie Raman présente 10 fréquences actives, soit les deux modes A<sub>g</sub> et les 8H<sub>g</sub>. Théoriquement, la spectroscopie SETI devrait pouvoir sonder les 46 modes. Comme certaines fréquences de vibration de certains modes pourraient coïncider avec d'autres, on ne s'attend pas à obtenir 46 bandes bien résolues. Nous avons tout d'abord pris le spectre SETI des fullerènes provenant de Bordeaux (fig. 3.6). Comme nous l'avons mentionné auparavant, ces fullerènes ne sont pas purifiés, alors ils contiennent du

C<sub>60</sub> et du C<sub>70</sub> en abondance. On remarque que ce spectre contient beaucoup plus de bandes que les spectres RR et FTIR. On retrouve dans ce spectre, tel que noté dans les spectres FTIR, une bande vers 2 900 cm<sup>-1</sup> qui correspond aux modes de vibration C-H.



a)

## Spectre J2119C22.PRN



b)

## Spectre J2119C22.PRN

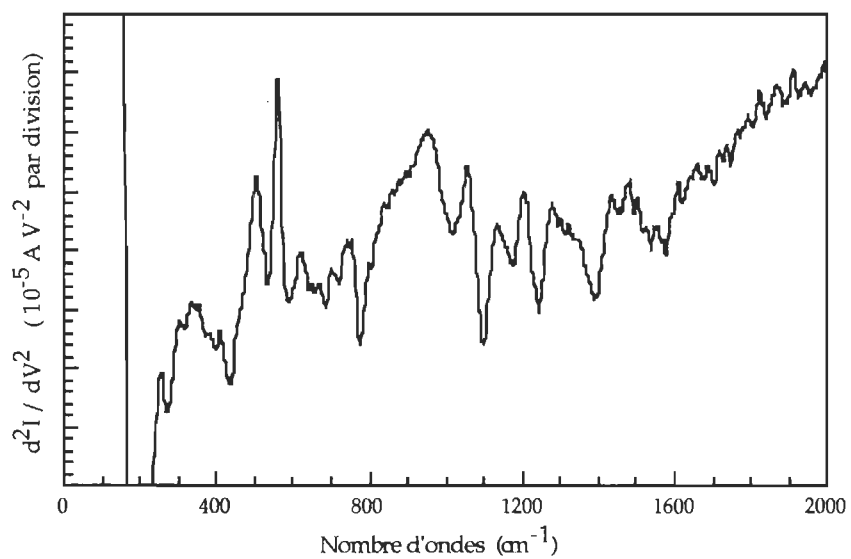


Figure 3.6. Spectres SETI a) complet et b) de l'empreinte des fullerènes provenant de Bordeaux.

La figure 3.7 indique qu'il n'y a pas de différence majeure dans les spectres SETI du même composé, même s'ils sont pris à plusieurs jours de différence. En effet, le spectre J2215B62 a été pris avec la même jonction, 3 jours avant le spectre J2215B92.

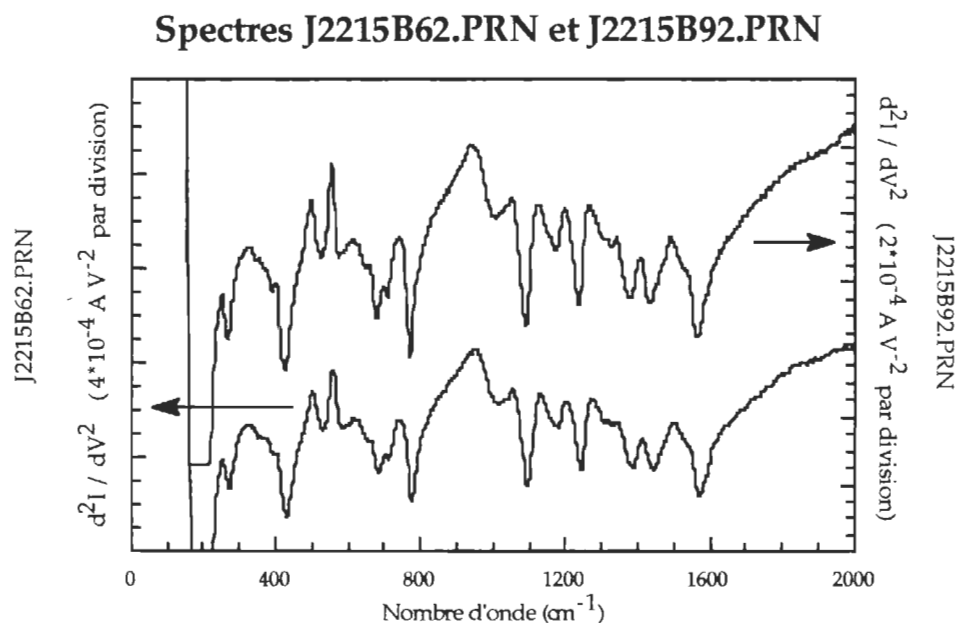


Figure 3.7. Spectres SETI de l'empreinte des fullerènes pris à 3 jours de différence.

Le spectre SETI le plus intéressant est celui du  $\text{C}_{60}$  provenant du troisième lot de M.E.R. (fig. 3.8) tel que rapporté par Brousseau et al. (1993). Afin d'obtenir un meilleur rapport signal sur bruit, nous avons pris la moyenne de 38 balayages de 200 à 2 000  $\text{cm}^{-1}$ . Dans les nombres d'onde supérieurs à 1 700  $\text{cm}^{-1}$ , le spectre SETI ne montre aucune bande sauf pour les étirements C-H aux alentours de 2 950  $\text{cm}^{-1}$ . On retrouvait ces bandes dans le spectre FTIR, ce qui confirme la présence de

contaminants organiques dans le troisième lot de M.E.R. Toutes les bandes du spectre qui sont notées sont reproductibles, même les plus faibles. Pour les nombres d'onde inférieurs à  $2\ 000\text{ cm}^{-1}$ , le spectre révèle clairement 24 bandes.

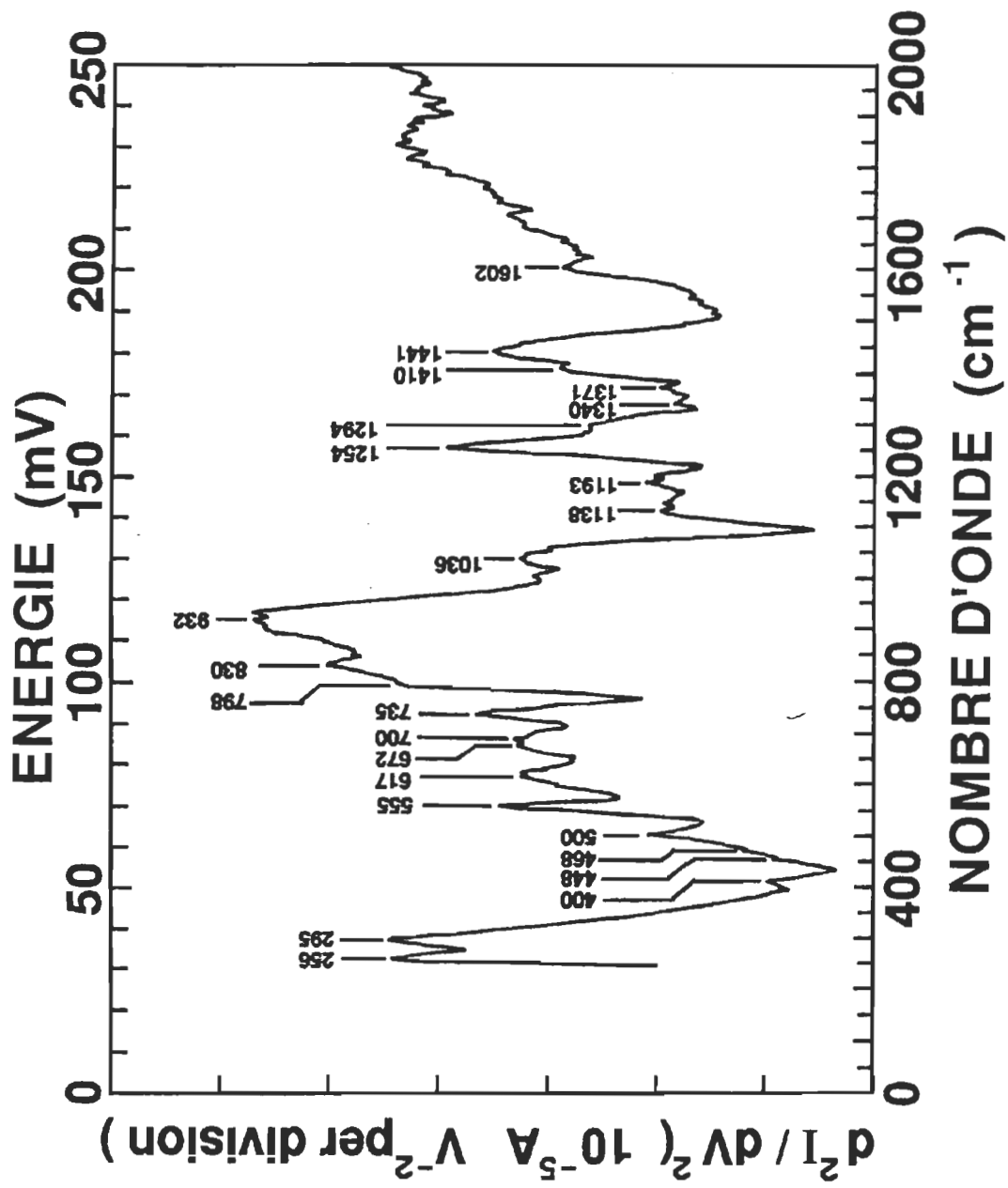


Figure 3.8. Spectre SETI de  $C_{60}$  du troisième lot de M.E.R.

Données expérimentales				Données théoriques						Modes
FTIR <sup>a</sup>	RAMAN <sup>a</sup>	INS <sup>b</sup>	SETI	c)	d)	e)	f)	g)	h)	Vibr.
	273	264	256	258	274	263	272	218	338	1 H <sub>g</sub>
		344	295	350	358	348	362	323	394	1 F <sub>2u</sub>
		355		358	360	362	374	331	393	1 G <sub>u</sub>
		404	406	403	405	403	355	324	318	1 H <sub>u</sub>
	437	432	448	440	413	447	427	435	410	2 H <sub>g</sub>
			468	476	433	491	456	452	406	1 G <sub>g</sub>
	496	488	500	513	510	610	548	388	676	1 A <sub>g</sub>
				531	470	546	492	519	418	2 H <sub>u</sub>
527		526		544	478	577	491	472	416	1 F <sub>1u</sub>
		563	555	597	513	627	567	686	418	1 F <sub>1g</sub>
			617	614	593	579	530	502	419	2 G <sub>g</sub>
				637	615	591	525	525	420	1 F <sub>2g</sub>
577		576		637	618	719	551	472	676	2 F <sub>1u</sub>
		673	672	690	526	776	627	755	421	2 F <sub>2u</sub>
	710	715	700	691	526	771	552	645	422	3 H <sub>g</sub>
			735	724	569	706	578	652	422	3 H <sub>u</sub>
				770	657	856	673	918	427	3 G <sub>g</sub>
	774	765		801	828	924	780	743	764	4 H <sub>g</sub>
			798	812	849	822	770	863	460	4 H <sub>u</sub>
		813		816	663	750	702	684	422	2 G <sub>u</sub>
		840	830	832	876	914	756	827	485	3 G <sub>u</sub>
				834	724	784	762	734	423	2 F <sub>2g</sub>
			932	890	951	919	927	1082	496	3 F <sub>2g</sub>
		971		975	1045	865	811	834	486	2 F <sub>1g</sub>
				999	1122	1134	1019	864	873	3 F <sub>2u</sub>
		1044	1036	1007	1086	1110	958	1071	918	4 G <sub>u</sub>
	1099	1089		1154	1292	1261	1160	1004	937	5 H <sub>g</sub>
		1122	1138	1158	1327	1235	1174	1054	846	4 G <sub>g</sub>
				1206	1243	972	1084	999	502	A <sub>u</sub>
1183			1193	1212	1462	1353	1374	1119	1049	3 F <sub>1u</sub>
		1217		1241	1543	1314	1309	1187	1193	4 F <sub>2u</sub>
	1250		1254	1265	1575	1407	1399	1221	1149	6 H <sub>g</sub>
			1294	1269	1464	1344	1290	1154	955	5 H <sub>u</sub>
		1327	1340	1398	1662	1410	1464	1282	1047	3 F <sub>1g</sub>
			1371	1401	1845	1436	1620	1402	1183	5 G <sub>u</sub>
1428			1410	1437	1868	1628	1655	1434	1406	4 F <sub>1u</sub>
	1470			1442	1830	1667	1627	1409	1423	2 A <sub>g</sub>
		1448	1441	1450	1813	1404	1590	1384	1195	5 G <sub>g</sub>
	1428			1465	1910	1596	1688	1468	1300	7 H <sub>g</sub>
				1469	1797	1467	1579	1380	1144	6 H <sub>u</sub>
				1470	1900	1483	1665	1443	1169	4 F <sub>2g</sub>
		1520		1546	2004	1587	1765	1537	1351	6 G <sub>u</sub>
				1558	1954	1687	1720	1510	1322	5 F <sub>2u</sub>
				1585	2006	1650	1765	1549	1316	6 G <sub>g</sub>
	1575	1563		1644	2085	1722	1831	1601	1377	8 H <sub>g</sub>
		1603	1602	1646	2086	1709	1830	1602	1296	7 H <sub>u</sub>

Tableau 3.2. Fréquences des modes vibrationnels du C<sub>60</sub> obtenues par différentes techniques spectroscopiques et calculées par différentes méthodes théoriques. a) Bethune et al. (1991), b) Coulombeau et al. (1991) et Coulombeau et al. (1992), c) Negri et al. (1988), d) Weeks and Harter (1989), e) Stanton and Newton (1988), f) Wu et al. (1987), g) Brendsdal et al. (1990) et h) Coulombeau and Rassat (1987)

La position de ces bandes est donnée au tableau 3.2. Même si la résolution de notre spectromètre est d'environ  $20 \text{ cm}^{-1}$ , nous avons une erreur expérimentale d'environ  $4 \text{ cm}^{-1}$  sur la position des bandes puisque nous avons pris une moyenne de 38 spectres. Une assignation des position des modes de vibration est faite et comparée aux autres valeurs expérimentales et théoriques publiées. Le tableau 3.2 nous montre que les données théoriques qui correspondent le mieux aux bandes expérimentales sont celles de Negri et al. (1988) qui ont calculé les fréquences des modes de vibration par la méthode QCFF/PI. Pour ces raisons, nous avons basé notre assignation sur ces résultats.

Wu et al. (1987) ont utilisé une méthode originale utilisant la symétrie du  $C_{60}$ . Cette méthode théorique simple est basée sur un système de coordonnées non cartésien, ce qui leur a permis de déterminer le spectre vibrationnel complet simplement en diagonalisant une matrice de 180 par 180. Malheureusement, cette élégante méthode ne donne pas de valeurs qui concordent très bien avec les données expérimentales optiques pour les modes de vibration à haute énergie.

Stanton et Newton (1988) ont utilisé la méthode MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap). Cette technique usuelle tend à surestimer les étirements carbone-carbone (C-C). Les valeurs calculées par cette méthode ne peuvent être précises puisque les paramètres ont été ajustés pour compenser la faiblesse de la méthode.

Le travail de Weeks et Harter (1989) donne une représentation complète de la symétrie du  $C_{60}$ . L'article donne toutes les résolutions de la matrice créée par la résolution des modes vibrationnels du  $C_{60}$ . Ils déterminent ainsi toutes les valeurs propres et tous les vecteurs propres d'un modèle

classique de ressorts et de masses. Toutefois, ils ont utilisé la constante de ressort du benzène au lieu d'utiliser celle du  $C_{60}$ . C'est ce qui a contribué à donner une énorme différence entre les modes calculés par cette méthode et les modes optiques.

Brendsdal et al. (1990) ont calculé les fréquences vibrationnelles par la méthode de la matrice GF de Wilson. La matrice G donne l'énergie cinétique tandis que la matrice F donne l'énergie potentielle. Cette méthode a été utilisée initialement pour l'étude théorique des modes de vibration par Wilson (1934). Pour la partie du spectre où les énergies sont les plus fortes, cette méthode donne les meilleurs résultats.

Finalement, Coulombe et Rassat (1987) ont publié la première analyse vibrationnelle complète des cages creuses de carbone ayant une structure régulière et semi-polyédrale. Ils ont utilisé un simple potentiel géométrique. Les valeurs des nombres d'onde obtenues par cette méthode sont très éloignées des valeurs obtenues par les méthodes expérimentales.

Le tableau 3.2 montre bien que les valeurs SETI sont complémentaires aux autres méthodes expérimentales. Le spectre SETI devrait contenir les 46 modes de vibration du  $C_{60}$ . Nous croyons que certaines des bandes présentées dans le spectre contiennent plus d'un mode vibrationnel. Sans une meilleure résolution ou un meilleur rapport signal sur bruit, nous ne pourrions vérifier si le spectre SETI contient tous les modes vibrationnels. Pour augmenter la résolution, nous pourrions abaisser la température au-dessous de 4.2 K ou diminuer l'amplitude du signal de modulation. La première solution demanderait un système cryogénique complet, les coûts entraînés seraient grands. La seconde solution amène une augmentation du

bruit du signal dans notre spectre, ce qui rendrait impossible la recherche de nouvelles bandes.

### 3.3 L'étude de films minces de C<sub>60</sub>

#### 3.3.1 L'étude à l'interface air-eau

Une étude du fullerène C<sub>60</sub> à l'interface air-eau a été réalisée. Les résultats des isothermes de pression de surface et de potentiel de surface furent les mêmes pour toutes les dimensions des bains que nous avons utilisés au cours de l'étude. La courbe de pression de surface ( $\pi$ -A) ainsi que celle de potentiel de surface ( $\Delta V$ -A) du C<sub>60</sub> à l'interface air-eau sont présentées à la figure 3.9.

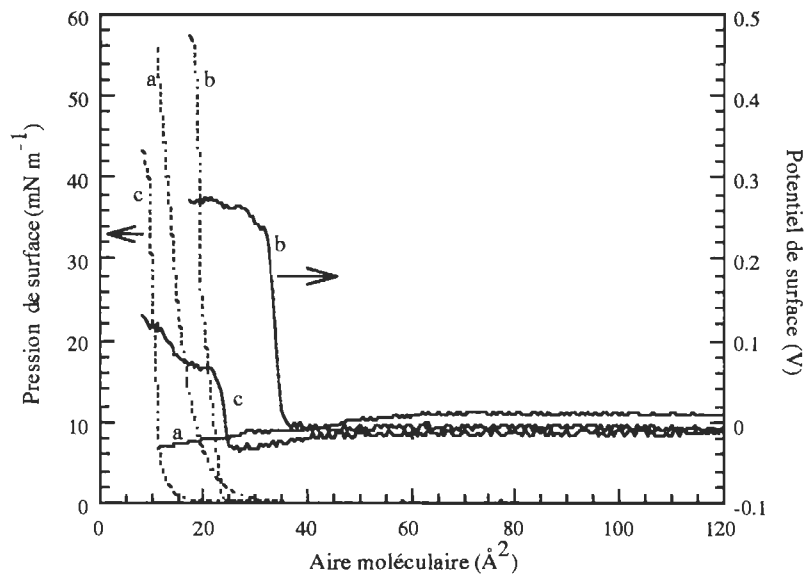


Figure 3.9. Isotherme de pression de surface ( $\pi$ -A) et de potentiel de surface ( $\Delta V$ -A) (a) de C<sub>60</sub> pur, (b) d'acide arachidique pur, C<sub>20</sub>, (c) du mélange 1:1 de C<sub>60</sub> et C<sub>20</sub>.



Pour la courbe de  $C_{60}$ , nous nous attendions à reproduire les résultats publiés par Obeng et Bard (1991) qui ont obtenu une valeur mesurée de l'aire moléculaire limite de  $96 \text{ \AA}^2 \text{ molécule}^{-1}$ . Lorsque nous extrapolons notre courbe de pression de surface à  $\Pi=0$ , nous obtenons une aire moléculaire d'environ  $17.8 \text{ \AA}^2 \text{ molécule}^{-1}$  pour le  $C_{60}$  pur. La petite aire moléculaire que nous avons déterminée indique que le  $C_{60}$  ne forme pas une monocouche, mais bien un film à l'interface air-eau. Ce résultat fut aussi obtenu par Nakamura et al. (1992) et par Milliken et al. (1992). Les résultats présentés à la figure 3.9 sont reproductibles pour des concentrations de déposition variant de  $1 \cdot 10^{-4}$  à  $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .

L'isotherme de pression de surface pour le mélange 1:1 d'acide arachidique ( $C_{20}$ ) et de  $C_{60}$  nous donne une aire moléculaire limite d'environ  $11.6 \text{ \AA}^2 \text{ molécule}^{-1}$ , soit environ la moitié de l'aire moléculaire du  $C_{20}$  ( $20 \text{ \AA}^2 \text{ molécule}^{-1}$ ). Ce résultat montre que les molécules de  $C_{60}$  sont expulsées hors du film de  $C_{20}$  lors de la compression du mélange 1:1. Nous prétendons que cette expulsion se fait sur le film de  $C_{20}$  car le  $C_{60}$  est hydrophobe et la partie hydrophile du  $C_{20}$  se trouve liée à la sous-phase par des liens hydrogène.

Lors de la compression du film de  $C_{60}$ , le potentiel de surface ne révèle aucun changement significatif. La variation d'environ 50 mV est reproductible et elle est probablement due à la structure non polaire du  $C_{60}$ . La courbe du potentiel de surface pour le mélange 1:1 montre un changement brusque d'environ 100 mV, augmentant lentement jusqu'à 150 mV. De la même façon que pour la pression de surface, on remarque que le potentiel de surface pour le mélange 1:1 donne une valeur de la moitié que celle du  $C_{20}$  pur (270 mV). Nous avons aussi étudié un mélange de  $C_{60}$  et de  $C_{20}$  dans une proportion 1:10. Les résultats ont

montré que le potentiel de surface était proportionnel à la concentration de C<sub>20</sub> dans le mélange.

Récemment, Back et Lennox (1992) ont publié leurs résultats sur le C<sub>60</sub> et le C<sub>70</sub> étudié à l'interface air-eau. Leur résultats montrent qu'en utilisant des dispositifs différents pour mesurer les pressions de surface, les résultats diffèrent beaucoup. Ils ont interprété leurs mesures en soulignant les interactions probable fullerène-fullerène et fullerène-eau.

### 3.3.2 La déposition du C<sub>60</sub> sur substrat

Nous n'avons pas réussi à transférer le C<sub>60</sub> sur un substrat solide par la méthode de Langmuir-Blodgett. Le C<sub>60</sub> étant hydrophobe et la lamelle hydrophile, très peu de molécules se déposent sur la lamelle et l'on n'obtient pas un film ordonné. Des expériences ultérieures devraient être entreprises sur un support solide hydrophobe pour une étude spectroscopique.

## CHAPITRE IV

### CONCLUSION

Lors de l'étude de la bactériorhodopsine à l'aide du spectromètre SETI, nous avons montré que cette méthode spectroscopique était inadéquate pour étudier les membranes biologiques composées de protéines transmembranaires. Le spectre SETI dans ces cas ne montre que la bicouche lipidique. Le spectre ainsi obtenu est comparable à un spectre d'alcane ou d'acide gras.

Nous avons montré que par sa complémentarité avec les autres méthodes vibrationnelles, le spectre SETI du  $C_{60}$  apporte une information inédite sur les fréquences des modes vibrationnels connus. Les modes vibrationnels n'ont pas tous été résolus et une recherche ultérieure reste à faire sur les modes de vibration du  $C_{60}$ . Néanmoins, la SETI a été utilisée pour assigner des fréquences aux modes vibrationnels qui n'avaient pas été observés jusqu'à date. De plus, la SETI a confirmé certaines bandes INS.

Plusieurs études de films de fullerène à l'interface air-eau ont été publiées. Notre étude contredit la première publication dans ce domaine. Nous avons montré que le  $C_{60}$  ne forme pas une monocouche ordonnée à l'interface air-eau, mais plutôt un empilement de molécules. Nous proposons que ce résultat est dû à la structure sphérique du  $C_{60}$  ainsi qu'à sa nature non amphiphilique. De plus, lorsque le  $C_{60}$  est comprimé à

l'interface air-eau dans un mélange 1:1 avec du C<sub>20</sub>, le C<sub>60</sub> est poussé à l'extérieur du film monomoléculaire de C<sub>20</sub>.

Pour ce qui est de l'utilisation de la SETI pour l'étude des composés biologiques complexes, il faudrait étudier les effets des barrières de potentiel formées par le composé à étudier. Ceci n'a jamais été entrepris à notre connaissance. Une étude dans cette direction pourrait donner un regain de vie à cette technique spectroscopique. Une autre étude en perspective des composés biologiques non homogènes par la SETI serait de trouver une façon de faire passer le courant tunnel par une pointe, un peu comme le fait le microscope à effet tunnel. De cette façon, les électrons devraient emprunter le chemin direct et non le chemin de moindre résistance.

Pour ce qui est de l'étude à l'interface air-eau du C<sub>60</sub>, il faudrait le rendre amphiphilique en lui greffant un groupement hydrophile. Malheureusement, ceci est hors du but de mon travail de maîtrise.

## BIBLIOGRAPHIE

- Aton, B., Doukas, A. G., Callender, R. H., Becher, B., & Ebrey, T. G., *Biochim. Biophys. Acta* 576 (1979) 424.
- Back, R., & Lennox, B., *J. Phys. Chem.* 90 (1992) 8149.
- Baribeau, J., Aspect biochimique et photochimique de la conversion d'énergie par la bactériorhodopsine, (mémoire de maîtrise, UQTR, 1984).
- Baribeau, J., Les interactions lipides-protéines dans la membrane pourpre: une approche analytique, (thèse de doctorat, UQTR, 1987).
- Bethune, D. S., Meijer, G., Tang, W. C., Rosen, H. J., Golden, W. G., Seki, H., Brown, C. A., & de Vries, M. S., *Chem. Phys. Lett.* 179 (1991) 181.
- Birge, R. R., *Biochim. Biophys. Acta* 1016 (1990) 293.
- Brendsdaal, E., Brunvoll, J., Cyvin, B. N., & Cyvin, S. J.,  
Buckminsterfullerene, Part E: Molecular Vibrations, I. Hargittai, On quasicrystals networks and molecules of fivefold symmetry, (VCH Pubs, New York, 1990), pp. 277-285.
- Brousseau, J.-L., Tian, K., Gauvin, S., Leblanc, R. M., & Delhaès, P., *Chem. Phys. Lett.* 202 (1993) 521.

- Brown, N. M. D., Spectroscopy of surfaces; Inelastic electron tunnelling spectroscopy in chemistry, (John Wiley & Sons Ltd, New-York, 1988), pp. 215-281.
- Callender, R. H., Doukas, A., Crouch, R., & Nakanishi, K., *Biochemistry* 25 (1976) 6524.
- Clark, J. M., & Coleman, R. V., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 73 (1976) 1598.
- Coleman, R. V., Tunneling in Biological systems, (Academic Press, New York, 1979), pp. 67-76.
- Coulombeau, C., & Rassat, A., *J. Chim. Phys.* 84 (1987) 875.
- Coulombeau, C., Jobic, H., Bernier, P., Fabre, C. Schütz, D., & Rassat, A., *C. R. Acad. Sci. Paris 313 Serie II* (1991) 1387.
- Coulombeau, C., Jobic, H., Bernier, P., Fabre, C., Schütz, D., & Rassat, A., *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 22.
- Davidson, R. A., *Theoret. Chim. Acta* 58 (1981) 193.
- Earnest, T. N., Herzfeld, J., & Rothschild, K. J., *Biophys. J.* 58 (1990) 1539.
- Ebrey, T. G., Frauenfelder, H., Honig, B., & Nakanishi, K., *Biophysical studies of retinal proteins*, (University of Illinois Press, IL, 1987).
- Gauvin, S., & Leblanc, R. M., *Rev. Sci. Instrum.* 62 (1991) 544.
- Gauvin, S., & Leblanc, R. M., *Rev. Sci. Instrum.* 63 (1992) 149.
- Hansma, P. K., & Coleman, R. V., *Science* 184 (1974) 1369.

- Hansma, P. K., Tunneling Spectroscopy, (Plenum Press, New York, 1982), pp. 1-41.
- Harada, I., Yamagishi, U., & Takeuchi, T., J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 2443.
- Harbisson, G. S., Roberts, J. E., Herzfelds, J., & Griffin, R. G., J. Am. Chem. Soc. 110 (1988) 7221.
- Harbisson, G. S., Smith, S. O., Pardoen, J. A., Courtin, J. M. L., Lugtenburg, J., Herzfelds, J., Mathies, R. A., & Griffin, R. G., Biochemistry 24 (1985) 6955.
- Harbisson, G. S., Smith, S. O., Pardoen, J. A., Winkel, C., Lugtenburg, J., Herzfelds, J., Mathies, R. A., & Griffin, R. G., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 81 (1984) 1706.
- Hare, J. P., Kroto, H. W., & Taylor, R., Chem. Phys. Lett. 177 (1991) 394.
- Heath, J. R., O'Brien, S. C., Zhang, Q., Liu Y., Curl, R. F., Kroto, H. W., Tittel, F. K., & Smalley, R. E., J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 7779.
- Hebard, A. F., Rosseinsky, M. J., Haddon, R. C., Murphy, D. W., Glarum, S. H., Palstra, T. T. M., Ramirez, A. P., & Kortan, A. R., Nature 350 (1991) 600.
- Henderson, R., & Unwin, P. N. T., Nature 275 (1975) 28.
- Jap, B. K., Maestre, M. F., Hayward, S. B., & Glaeser, R. M., Biophys. J. 43 (1983) 81.

- Krätschmer, W., Lamb, L.D., Fostiropoulos, K., & Huffman, D. R., *Nature* 347 (1990) 354.
- Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., & Smalley, R. E., *Nature* 318 (1985) 162.
- Kushwaha, S. C., Kates, M., & Martin, W. G., *Can. J. Biochem.* 53 (1975) 284.
- Mendelsohn, R., *Nature* 243 (1973) 22.
- Mendelsohn, R., Verma, A. L., Bernstein, H. J., & Kates, M., *Can. J. Biochem.* 52 (1974) 774.
- Messaoudi, S., Daigle, I., & Boucher, F., *J. Mol. Struct.* 297 (1993) 19.
- Milliken, J., Dominguez, D. D., Nelson, H. H., & Barger, W. R., *Chem. Mater.* 4 (1992) 252.
- Nabedryk, E., Bardin, A. M., & Breton, J., *Biophys. J.* 48 (1985) 873.
- Nakamura, T., Tachibana, H., Yumura, M., Matsumoto, M., Azumi, R., Tanaka, M., & Kawabata, Y., *Langmuir* 8 (1992) 4.
- Negri, F., Orlandi, G., & Zerbetto, F., *Chem. Phys. Lett.* 144 (1988) 31.
- Netto, M. M., Fodor, S. P. A., & Mathies, R. A., *Photochem. Photobiol.* 52 (1990) 605.
- Núñez Regueiro, M., Monceau, P., & Hodeau, J.-L., *Nature* 355 (1992) 237.
- Obeng, Y. S., & Bard, A. J., *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 6279.
- Rohlfing, E. A., Cox, D. M., & Kaldor, A. J., *Chem. Phys.* 81 (1984) 3322.



- Rothschild, K. J., Zagaesi, M., & Cantore, W. A., *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 103 (1981) 483.
- Sawatzki, J., Fisher, R., Scheer, H., & Siebert, F., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 87 (1990) 2903.
- Scherrer, P., Mathew, M. K., Sperling, W., & Stoeckenius, W., *Biochemistry* 28 (1989) 829.
- Shichi, H., *Biochemistry of vision*, (Academic Press, New-York, 1983), pp. 164-178.
- Simonsen, M. G., & Coleman, R. V., *Phys. Rev. B* 8 (1973) 5875.
- Simonsen, M. G., Coleman, R. V., & Hansma, P. K., *J. Chem. Phys.* 61 (1974) 3789.
- Stanton, R.E., & Newton, M. D., *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 2141.
- Stoeckenius, W., Lozier, R. H., & Bogomolni, R. A., *Biochim. Biophys. Acta* 505 (1979) 215.
- Swinbanks, D., *Nature* 352 (1991) 749.
- Weeks, D. E., & Harter, W. G., *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 4744.
- Wilson, E. B., *Phys. Rev.* 45 (1934) 706.
- Wu, Z. C., Jelski, D. A., & George, T. F., *Chem. Phys. Lett.* 137 (1987) 291.

## ANNEXE A

### LE PROGRAMME D'ACQUISITION SPEC

#### A.1 L'explication du programme

SPEC est un programme qui simule un enregistreur X-Y. Il a la particularité de mémoriser deux différentes valeurs de "Y" pour une valeur donnée en "X". Typiquement, les valeurs en "Y" sont la première dérivée et la seconde dérivée tandis que la valeur en "X" est la tension appliquée à la jonction. Les spectres mémorisés sont additionnés et enregistrés sur un support magnétique tel que le disque rigide ou l'unité de disquette.

Le programme utilise 4 vecteurs principaux, deux étant pour les canaux d'acquisition en temps réel, tandis que les deux autres servent à emmagasiner les spectres accumulés.

Les deux touches principales sont les flèches vers le haut et vers le bas. Ces touches servent comme pour un enregistreur X-Y à lever et à descendre la plume. Afin d'utiliser pleinement les pouvoirs d'acquisition rapide de la carte convertisseur analogique-numérique (A/N ou A/D) DAS-8, le programme effectue, pour une tension donnée en "X", une moyenne des valeurs en "Y" à sa vitesse maximale, soit environ 10 kHz.

De plus, cette carte convertit un signal analogique en un signal digital de 12 bits, ce qui nous donne 4 096 ( $=2^{12}$ ) divisions ou incréments

possibles. Nous avons donc une limite de 0.02% de résolution sur chacun des canaux.

Un spectre est emmagasiné en mémoire sous forme d'une série de valeurs variant de 0 à 4095. C'est lors de la sauvegarde des spectres qu'il y a calibration des données. Le sous-programme de sauvegarde demande les conditions d'acquisition du spectre tels le gain de l'amplificateur filtre, la sensibilité de l'amplificateur à verrouillage de phase, la tension de modulation, etc. Pourvu de ces données, SPEC peut calculer un facteur de multiplication pour les spectres gardés en mémoire.

Finalement, SPEC permet d'augmenter la résolution du spectre à l'écran afin de pallier la "basse" résolution de 240 points par 400 de l'écran. Cette option permet de mieux visualiser le bruit ainsi que certains détails du spectre.

## A.2 L'organigramme

Début du programme SPEC.

Prévoir 2 vecteurs, vs1 et vs2, de 4 096 ( $=2^{12}$ ) de long pour l'acquisition en temps réel des spectres.

Prévoir 2 vecteurs, moy1 et moy2, de 4 097 de long afin de retenir les spectres enregistrés et le nombre de spectres additionnés.

Prévoir 2 vecteurs, ancroy1 et ancroy2, de 4 097 de long afin de retenir une copie des spectres additionnés.

Assigner à v\$ la chaîne de caractères indiquant la version de SPEC.

Appeler le sous-programme Intro, en passant la valeur de v\$.

### **Intro(v\$)**

Mettre l'écran en mode graphique.

Effacer l'écran.

Définir les palettes de couleurs.

Colorer le fond de l'écran.

Dessiner un rectangle centré.

Imprimer à l'intérieur du rectangle le nom de l'auteur, celui du programme et sa version.

Imprimer le message "Appuyer sur une touche".

Dessiner un miniature de l'écran principal de SPEC dans le rectangle central.

Faire:

Tracer des spectres aléatoires dans cet écran miniature.

Tant qu'aucune touche n'est pressée.

Fin d'Intro.

Appeler le sous-programme InitVar.

### **InitVar**

Mettre à zéro les vecteurs moy1 et moy2.

Mettre à 4 100 les vecteurs vs1 et vs2.

Mettre à zéro la 4 096<sup>e</sup> valeur de moy1 et de moy2 (cette valeur est le nombre de spectres enregistrés).

Fin d'InitVar.

Effacer l'écran.

Mettre l'écran en mode graphique.

Appeler le sous-programme Couleur.

### **Couleur**

Définir les couleurs des 16 palettes disponibles.

Fin de Couleur.

Appeler le sous-programme Ecran.

**Ecran**

Dessiner un écran divisé en 4 parties. Une partie principale étant la feuille de données, deux autres pour les axes X et Y et finalement la quatrième servant à écrire un aide-mémoire.

Ecrire dans la case X "Vj=" et "nombre de spectres enregistrés =".

Ecrire dans la case Y "Vs1=", "moy2 =" et "Vs2=".

Appeler le sous-programme Texte1.

**Texte1**

Ecrire dans la case aide-mémoire le premier texte soit : "Plume...↑", "Plume...↓", "Ajout...+", "Soust...-" et "Autre...A".

Fin de Texte1.

Fin d'Ecran.

Assigner à la variable numérique texte le numéro du prochain aide-mémoire à afficher, ici texte = 2.

Assigner à la variable numérique plus la valeur 2.

Assigner à la variable alpha-numérique A\$ la touche "↑" pour mettre SPEC en mode "Plume levée".

Assigner à la variable alpha-numérique VA\$ la valeur de la dernière touche pressée, ici elle contient la valeur de A\$.

Assigner à la variable alpha-numérique B\$ une chaîne de caractères vides. B\$ sert à retourner la valeur des touches pressées lors des sous-programmes.

Assigner à la variable alpha-numérique C\$ une chaîne de caractères vides. C\$ sert de drapeau pour sortir de SPEC.

Evaluer la chaîne de caractères contenue dans A\$.

Si c'est la flèche vers le haut (caractère 24):

Assigner à l'ancienne touche pressée (VA\$) la valeur de A\$.

Appeler le sous-programme Penup avec comme paramètre B\$.

**Penup(B\$)**

Réserver 2 vecteurs, patch1 et patch2 pour emmagasiner le dessin sous les plumes.

Appeler le sous-programme Lis avec comme paramètres X, Y1, Y2 et 1.

**Lis(X, Y1, Y2, 1)**

Réserver 2 vecteurs de 16 de long. A pour les valeurs enregistrées et m pour les valeurs additionnées.

Vérifier que la carte DAS-8 est bien installée en faisant appel à la sous-routine das8(0) fournie avec la carte.

Débuter le mode de lecture analogique avec das8(1).

Lire les 3 canaux, 0, 1 et 2.

Ranger les données dans A(0), A(1) et A(2) respectivement.

Mettre à zéro le compteur cnt.

Mettre à zéro les moyennes m(0), m(1) et m(2).

Faire:

Lire les 3 canaux.

Additionner à m(0), m(1) et m(2) les valeurs lues.

Incrémenter de 1 le compteur.

Tant que le canal 2 ne lit pas une valeur différente de plus de 1 de la valeur contenue dans A(2).

Calculer la moyenne en divisant m(0), m(1) et m(2) par le compteur.

Retourner m(2) dans X.

Retourner m(1) dans Y1.

Retourner m(0) dans Y2.

Fin de Lis.

Faire:

Calculer l'emplacement du point sur l'axe horizontal selon l'échelle.

Calculer l'emplacement à l'écran des deux points sur l'axe vertical.

Prendre une copie du dessin 4x4 aux deux points prévus à l'écran et la garder dans patch1 et patch2.

Mettre deux blocs de 4x4 à l'endroit des deux points prévus pour signifier des "plumes levées".

Remettre le dessin qui était sous les plumes.

Appeler le sous-programme Lis(X, Y1, Y2, 1) défini précédemment.

Tant qu'aucune touche n'est enfoncée.

Retourner la valeur de la touche dans A\$.

Fin de Penup.

Si c'est la flèche vers le bas (caractère 25).

Assigner à l'ancienne touche pressée (VA\$) la valeur de A\$.

Effacer la case de l'écran contenant les spectres.

Effacer de la mémoire (vs1 et vs2) les derniers spectres enregistrés.

Dessiner le spectre additionné vs2 à l'écran.

Assigner zéro à la variable plus.

Appeler le sous-programme Pendn, en passant la valeur B\$.

### **Pendn(B\$)**

Faire:

Appeler le sous-programme Lis(X, Y1, Y2, 0) défini précédemment.

Appeler le sous-programme Disp en passant X, Y1, moy1 et Y2.

### **Disp(X, Y1, moy1, Y2)**

Calculer la position horizontale à l'écran selon l'échelle.

Imprimer trois points à l'écran correspondant à Y1, Y2 et moy1, pour une même valeur horizontale.

Fin de Disp.

Appeler le sous-programme Value, en passant X, Y1, moy2 et Y2.

### **Value(X, Y1, moy2, Y2)**

Imprimer en chiffre les valeurs de X, Y1, moy2, Y2.

Fin de Value.

Tant que la touche "↑" n'est pas enfoncée.

Retourner la touche "↑" dans B\$.

Fin de Pendn.

Si c'est la touche "+".

Assigner à l'ancienne touche pressée (VA\$) la valeur de A\$.

Si la variable plus = 0 (i.e. le spectre enregistré n'a pas encore été ajouté aux spectres en mémoire).

Appeler le sous-programme Add.

### Add

Mettre dans anc moy1 et anc moy2, les spectres contenus dans moy1 et moy2 respectivement.

Faire la moyenne s'il y a déjà une donnée enregistrée pour cette valeur.

Incrémenter de 1 le nombre de spectres additionnés.

Tracer à l'écran le spectre additionné moy2.

Fin de Add.

Assigner 1 à la variable plus.

Fin de la condition si.

Assigner le caractère "↑" à B\$.

Si c'est la touche "-".

Assigner à l'ancienne touche pressée (VA\$) la valeur de A\$.

Si la variable plus = 1

Appeler le sous-programme Subs.

### Subs



Conserver une copie des spectres moyennés moy1 et moy2 dans les vecteurs temporaires ancroy1 et ancroy2 respectivement.

Soustraire à moy1 et moy2 les derniers spectres enregistrés vs1 et vs2.

Décrémenter de 1 le nombre de spectres enregistrés.

Effacer l'écran.

Retracer à l'écran à l'aide du sous-programme Disp les nouveaux spectres additionnés.

Ecrire en chiffres à l'écran le nombre de spectres additionnés.

Fin de Subs.

Assigner zéro à la variable plus.

Fin de la condition si.

Assigner la touche "↑" à B\$.

Si c'est la touche "s", minuscule ou majuscule.

Assigner à l'ancienne touche pressée (VA\$) la valeur de A\$.

Appeler le sous-programme Save, en passant la variable B\$.

### **Save(B\$)**

S'il y a au moins un spectre additionné.

Effacer l'écran.

Demander si vous avez utilisé le canal 1.

Si oui:

Demander l'ordre de la dérivée.

Demander la tension de modulation.

Demander le gain.

Demander la résistance.

Demander la sensibilité de l'amplificateur à verrouillage de phase.

Fin de la condition si.

Effacer l'écran.

Demander si vous avez utilisé le canal 2.

Si oui:

Demander l'ordre de la dérivée.

Demander la tension de modulation.

Demander le gain.

Demander la résistance.

Demander la sensibilité de l'amplificateur à verrouillage de phase.

Fin de la condition si.

Sortir du sous-programme si aucun canal n'a été utilisé.

Effacer l'écran.

Demander d'entrer le gain de l'amplificateur pour le canal 0.

Ecrire à l'écran un aide-mémoire sur la convention de dénomination des fichiers.

Demander d'entrer le nom du fichier sous lequel sauvegarder les spectres.

Si le canal 1 a été utilisé.

Corriger le spectre moy1 avec le facteur de multiplication.

Sauvegarder le spectre enregistré moy1 corrigé sous le nom donné précédemment avec l'extension "1.prn".

Fin de la condition si.

Si le canal 2 a été utilisé.

Corriger le spectre moy2 avec le facteur de multiplication.

Sauvegarder le spectre enregistré moy2 corrigé sous le nom donné précédemment avec l'extension "2.prn".

Fin de la condition si.

Effacer l'écran.

Appeler le sous-programme Couleur défini précédemment.

Appeler le sous-programme Ecran défini précédemment.

Assigner le caractère "↑" à B\$.

Retourner la variable B\$ au programme principal.

Fin de Save.

Assigner à la variable B\$ le caractère "↑".

Si c'est la touche "e", minuscule ou majuscule.

Assigner à l'ancienne touche pressée (VA\$) la valeur de A\$.

Si la variable scale vaut 1.

Assigner la valeur 2 à scale.

Sinon.

Assigner la valeur 1 à scale.

Fin de la condition si.

Assigner la touche "↑" à B\$.

Si c'est la touche "c", minuscule ou majuscule.

Assigner à l'ancienne touche pressée (VA\$) la valeur de A\$.

Effacer l'écran.

Assigner la touche "↑" à B\$.

Si c'est la touche "a", minuscule ou majuscule.

Assigner à l'ancienne touche pressée (VA\$) la valeur de A\$.

Si la variable texte = 1.

Appeler le sous-programme Texte1 défini précédemment.

Assigner la valeur 2 à la variable texte.

Sinon.

Appeler le sous-programme Texte2.

**Texte2**

Ecrire dans la case aide-mémoire le premier texte soit : "Echelle...E",  
"Nouveau...N", "Sauve...S", "Fin...ESC" et "Autre...A".

Fin de Texte2.

Assigner la valeur 1 à la variable texte.

Fin de la condition si.

Assigner la touche "↑" à B\$.

Si c'est la touche "n", minuscule ou majuscule.

Assigner à l'ancienne touche pressée (VA\$) la valeur de A\$.

Appeler le sous-programme InitVar défini précédemment.

Effacer l'écran.

Appeler le sous-programme Couleur défini précédemment.

Appeler le sous-programme Ecran défini précédemment.

Assigner 1 à la variable texte.

Assigner 2 à la variable plus.

Assigner à la touche "↑" à B\$.

Si c'est la touche "escape" ou "échappe".

Assigner à l'ancienne touche pressée (VA\$) la valeur de A\$.

Appeler le sous-programme Quitter, en passant la variable C\$.

**Quitter(C\$)**

Réserver le vecteur patch pour conserver une partie de l'écran.

Prendre une copie dans patch de ce qui est à l'écran sous la boîte à dessiner.

Dessiner une boîte et y mettre le message d'avertissement : Voulez-vous vraiment quitter?

Attirer l'attention en rehaussant la couleur du message.

Attendre qu'une touche soit enfoncée.

Si c'est la touche "o", minuscule ou majuscule.

Assigner cette touche à la variable C\$.

Sinon.

Assigner un chaîne de caractères vides à la variable C\$.

Fin de la condition si.

Remettre le bout de l'écran sauvé dans patch, par-dessus le message.

Fin de Quitter.

Assigner la touche "↑" à B\$.

Si ce n'est aucune de ces touches.

Assigner à B\$ la valeur contenue dans VA\$.

Fin de l'évaluation de A\$.

Assigner à A\$ la valeur contenue dans B\$.

Si la variable C\$ contient la chaîne de caractères vides, retourner à l'évaluation de A\$.

Effacer l'écran.

Fin du programme SPEC.

### A.3 Le code QuickBasic®

```

'
*****
*
' *
' *          sssss   ppppp   eeeee   ccccc   *
' *          s       p  p    e       c       *
' *          sssss   ppppp   eeee    c       *
' *          s       p       e       c       *
' *          sssss   p       eeeee   ccccc   v1.10 *
' *          *****
' *
' *          Copyright (C) 1990 Jean-Luc Brousseau *
' *
' *SPEC est un programme servant à l'acquisition de spectres venant
' *
' *          du Spectromètre à Effet Tunnel Inélastique (S.E.T.I.) *
' *Ce programme fonctionne avec une carte convertisseur A/D modèle
' *
' *DAS-8. Les trois canaux sont le 0,1 et 2. Canal 0: I, canal 1: vs1 *
' *et canal 2: vs2. Pour un I constant SPEC effectue les moyennes *
' *          de vs1 et vs2. Ce programme est autoexplicatif. *
'
*****
*

' Déclaration des sous-programmes

DECLARE SUB Quitter (C$)
DECLARE SUB Pendn (B$)
DECLARE SUB Pendn (B$)
DECLARE SUB Save (B$)
DECLARE SUB Add ()
DECLARE SUB Subs ()
DECLARE SUB Ecran ()
DECLARE SUB Texte1 ()
DECLARE SUB Texte2 ()
DECLARE SUB Intro (v$)
DECLARE SUB Couleur ()
DECLARE SUB InitVar ()

```

```

DECLARE SUB Lis (x%, y1%, y2%, fl)
DECLARE SUB Penup (B$)
DECLARE SUB Disp (x%, y1%, moy1%, y2%)
DECLARE SUB Value (x%, y1%, moy1%, moy2%)
DECLARE SUB das8 (mode%, BYVAL dummy%, flag%)

```

```
' Déclaration des vecteurs
```

```

DIM SHARED moy1%(4097), vs1%(4096), moy2%(4097), vs2%(4096)
DIM SHARED anc moy1%(4097), anc moy2%(4097)
DIM pal AS LONG
DIM SHARED D%(16)
DIM SHARED scale
COMMON SHARED D%()

```

```
' Identification des versions
```

```
v$ = "1.10"
```

' date "	4 Avril	1990"	Réalisation	v1.00
' ajout	"21 Mai		1990"	Pour carte
DAS-8 v1.05				
' ajout	"12 Juin		1990"	Inversion
pour ampli-filtre v1.07				
' ajout	"15 Sept.		1990"	Pleine
échelle v1.08				
' ajout	"19 Oct.		1990"	Sauvegarde
x calibré	v1.09			
' ajout	"24 Oct.		1990"	Sauvegarde
y calibré	v1.10			

```
' Début du programme SPEC
```

```
' Page d'introduction au programme
```

```
CALL Intro(v$)
```

```
CALL InitVar
```

```
CLS
SCREEN 12

CALL Couleur

CALL Ecran

' Initialisation des drapeaux

35  texte = 2
    plus = 2
    scale = 1
    A$ = CHR$(24)
    va$ = A$
    B$ = ""
    C$ = ""

' Boucle principale du programme

' Test principal des touches

40  SELECT CASE A$

'      Touche "flèche vers le haut", arrête l'acquisition et laisse
'      SPEC en mode "plume levée"

        CASE CHR$(24)
          va$ = A$
          CALL Penup(B$)

'      Touche "flèche vers le bas", débute l'acquisition et laisse
'      SPEC en mode "plume sur papier"

        CASE CHR$(25)
          va$ = A$
          LINE (0, 0)-(637, 368), 13, BF

          FOR i% = 0 TO 4095
```



```

vs1%(i%) = 4100
vs2%(i%) = 4100
IF scale = 2 THEN i2% = ABS(i% - 2048) * 2 ELSE i2% = i%
IF moy1%(i%) <> 0 THEN PSET (i2% / 4096 * 620 + 10,
360 - (moy2%(i%) / 4096 * 360) + 5), 15
NEXT i%

plus = 0
CALL Pendn(B$)

```

' Touche "+" (plus), additionne le spectre enregistré à la moyenne

```

CASE "+"
va$ = A$
IF plus = 0 THEN
CALL Add
plus = 1
END IF
B$ = CHR$(24)

```

' Touche "-" (moins), soustrait le spectre enregistré à la moyenne

```

CASE "-"
va$ = A$
IF plus = 1 THEN
CALL Subs
plus = 0
END IF
B$ = CHR$(24)

```

' Touche "s" minuscule et majuscule, sauvegarde les spectres additionnés

```

CASE "s"
va$ = A$
CALL Save(B$)
B$ = CHR$(24)

```

```

CASE "S"
  va$ = A$
  CALL Save(B$)
  B$ = CHR$(24)

```

- ' Touche "e" minuscule et majuscule, change l'échelle

```

CASE "e"
  va$ = A$
  IF scale = 1 THEN scale = 2 ELSE scale = 1
  B$ = CHR$(24)

```

```

CASE "E"
  va$ = A$
  IF scale = 1 THEN scale = 2 ELSE scale = 1
  B$ = CHR$(24)

```

- ' Touche "c" minuscule et majuscule, efface seulement l'écran

```

CASE "c"
  va$ = A$
  LINE (0, 0)-(637, 368), 13, BF
  B$ = CHR$(24)

```

```

CASE "C"
  va$ = A$
  LINE (0, 0)-(637, 368), 13, BF
  B$ = CHR$(24)

```

- ' Touche "a" minuscule et majuscule, change le texte aide-mémoire

```

CASE "a"
  va$ = A$
  IF texte = 1 THEN
    CALL Texte1
    texte = 2

```

```

ELSE
    CALL Texte2
    texte = 1
END IF
B$ = CHR$(24)

CASE "A"
    va$ = A$
    IF texte = 1 THEN
        CALL Texte1
        texte = 2
    ELSE
        CALL Texte2
        texte = 1
    END IF
    B$ = CHR$(24)

```

' Touche "n" minuscule et majuscule, efface tout pour l'acquisition d'un nouveau spectre

```

CASE "n"
    va$ = A$
    CALL InitVar
    CLS
    SCREEN 12
    CALL Couleur
    CALL Ecran
    texte = 1
    plus = 2
    B$ = CHR$(24)

CASE "N"
    va$ = A$
    CALL InitVar
    CLS
    SCREEN 12
    CALL Couleur
    CALL Ecran
    texte = 1
    plus = 2
    B$ = CHR$(24)

```

' Touche "escape" ou "échappe", quitte le programme

```
CASE CHR$(27)
  va$ = A$
  CALL Quitter(C$)
  B$ = CHR$(24)
```

```
CASE ELSE
  B$ = va$
```

```
END SELECT
```

' Fin du test principal

```
IF B$ = CHR$(0) + "H" THEN B$ = CHR$(24)
IF B$ = CHR$(0) + "P" THEN B$ = CHR$(25)
A$ = B$
```

```
IF C$ = "" THEN 40
```

' Fin de la boucle principale

```
CLS 1
```

```
END
```

```

'          *****
'      *   Sous-programme Add.   *
'          *****

' Additionne les spectres contenus dans vs1 et vs2 à ceux additionnés
(moy1, moy2).

SUB Add

    FOR i = 0 TO 4095
        ancroy1%(i) = moy1%(i)
        ancroy2%(i) = moy2%(i)

        IF moy1%(i) <> 0 THEN
            IF vs1%(i) <> 4100 THEN moy1%(i) = moy1%(i) * moy1%(4096)
/ (moy1%(4096) + 1) + vs1%(i) / (moy1%(4096) + 1)
            IF vs2%(i) <> 4100 THEN moy2%(i) = moy2%(i) * moy2%(4096)
/ (moy2%(4096) + 1) + vs2%(i) / (moy2%(4096) + 1)
        ELSE
            IF vs1%(i) <> 4100 THEN moy1%(i) = vs1%(i)
            IF vs2%(i) <> 4100 THEN moy2%(i) = vs2%(i)
        END IF
    NEXT i

    ancroy1%(4096) = moy1%(4096)
    ancroy2%(4096) = moy2%(4096)
    moy1%(4096) = moy1%(4096) + 1
    moy2%(4096) = moy2%(4096) + 1

' Trace à l'écran le spectre moyenné moy2.

    FOR x% = 0 TO 4095
        IF moy1%(x%) <> 0 THEN CALL Disp(x%, 4100, moy2%(x%) + 100,
4100)
    NEXT x%

' Incrémente le nombre de spectres additionnés.

    COLOR 11
    LOCATE 29, 18
    PRINT moy1%(4096);

END SUB

```

```
'          *****
'          *   Sous-programme Couleur   *
'          *****
```

' Définit les couleurs des 16 palettes disponibles.

SUB Couleur

PALETTE 0, 1315860	' gris pale
PALETTE 1, 855309	' gris foncé
PALETTE 2, 1900544	' bleu royal
PALETTE 3, 20	' rouge foncé
PALETTE 4, 63	' rouge
PALETTE 5, 16128	' vert
PALETTE 6, 4128768	' bleu
PALETTE 7, 16191	' jaune
PALETTE 8, 1310722	' rose
PALETTE 9, 5655	' vert révolution
PALETTE 10, 3355906	' turquoise
PALETTE 11, 1245205	' mauve
PALETTE 12, 1376319	' rose
PALETTE 13, 1315860	' gris pale
PALETTE 14, 0	' rien
PALETTE 15, 0	' rien

END SUB

```
'          *****
'      *   Sous-programme Disp   *
'          *****

' Imprime à l'écran, selon l'échelle, 3 points (par exemple vs1, vs2 et
' moy2)
' selon un seul l.

SUB Disp (x%, y1%, moy1%, y2%)

    IF scale = 1 THEN
        ex = x% / 4096 * 620 + 10
    ELSE
        ex = ABS(x% - 2048) / 2048 * 620 + 10
    END IF

    IF y1% <> 4100 THEN PSET (ex, 360 - (y1% / 4096 * 360) + 5), 4
    IF moy1% <> 0 THEN PSET (ex, 360 - (moy1% / 4096 * 360) + 5), 2
    IF y2% <> 4100 THEN PSET (ex, 360 - (y2% / 4096 * 360) + 5), 5

END SUB
```

```
'          *****
'      *  Sous-programme Ecran  *
'          *****
```

```
' Dessine l'écran principal ressemblant à un enregistreur X-Y, avec un
' aide-mémoire.
```

```
SUB Ecran
```

```
VIEW (1, 1)-(638, 478), 13, 2
```

```
LINE (1, 369)-(636, 369), 2
```

```
LINE (235, 369)-(235, 477), 2
```

```
LINE (355, 369)-(355, 477), 2
```

```
colr = 4
```

```
LINE (10, 380)-(20, 390), colr
```

```
LINE (20, 380)-(10, 390), colr
```

```
LINE (365, 380)-(370, 385), colr
```

```
LINE (375, 380)-(365, 390), colr
```

```
LOCATE 26, 7
```

```
PRINT "Vj="
```

```
LOCATE 28, 7
```

```
PRINT "Nombre de spectres"
```

```
LOCATE 29, 9
```

```
PRINT "additionnés: ";
```

```
LOCATE 26, 53
```

```
PRINT "vs1="
```

```
LOCATE 27, 53
```

```
PRINT "moy2="
```

```
LOCATE 28, 53
```

```
PRINT "vs2="
```

```
CALL Texte1
```

```
END SUB
```



```
'          *****  
'      *   Sous-programme InitVar   *  
'          *****
```

```
' Remet à zéro les vecteurs vs1, vs2, moy1 et moy2 ainsi que le nombre  
' de spectres additionnés.
```

```
SUB InitVar
```

```
    FOR i = 0 TO 4095  
        moy1%(i) = 0  
        vs1%(i) = 4100  
        moy2%(i) = 0  
        vs2%(i) = 4100  
    NEXT i
```

```
    moy1%(4096) = 0  
    moy2%(4096) = 0
```

```
END SUB
```

```
'          *****
'      *   Sous-programme Intro   *
'          *****
```

' Dessine un écran de présentation pour le programme SPEC.

SUB Intro (v\$)

```
SCREEN 12
CLS
PALETTE 14, 0
VIEW (0, 0)-(638, 478), 14, 14
VIEW (90, 100)-(512, 356), 0, 2
PALETTE 0, 2755840
COLOR 3
LOCATE 10, 27
PRINT "Spec. pour la S.E.T.I."
LOCATE 20, 24
PRINT "(C) 1990 Jean-Luc Brousseau"
LOCATE 22, 27
PRINT "Appuyez sur une touche      v" + v$;

PALETTE 15, 1315860
PALETTE 13, 1900544
VIEW (201, 172)-(398, 258), 15, 13
LINE (0, 66)-(196, 66), 13
LINE (80, 66)-(80, 86), 13
LINE (120, 66)-(120, 86), 13
LINE (4, 70)-(8, 74), 4
LINE (8, 70)-(4, 74), 4
LINE (124, 70)-(126, 72), 4
LINE (128, 70)-(124, 74), 4
FOR i = 1 TO 5
    LINE (90, 68 + i * 3)-(110, 68 + i * 3), 14
    LINE (110, 67 + i * 3)-(110, 68 + i * 3), 4
NEXT i
```

' Trace des spectres aléatoires.

```
RANDOMIZE TIMER
FOR j = 1 TO 16
    FOR K = 1 TO 10000
        NEXT K
```

```
LINE (1, 1)-(196, 65), 15, BF
y0 = INT(RND * 60) + 1
FOR i = 20 TO 177
  y = INT(RND * 8) - 4
  y0 = y0 + y
  IF y0 < 0 THEN y0 = 0 ELSE IF y0 > 60 THEN y0 = 60
  PSET (i, y0 + 3)
  FOR K = 1 TO 100
    IF INKEY$ <> "" THEN i = 177: j = 16
  NEXT K
NEXT i
NEXT j
CLS 0

END SUB
```

```

'          *****
'      *   Sous-programme Lis   *
'          *****

' Retourne les valeurs correspondant aux tensions sur les 3 canaux.

SUB Lis (x%, y1%, y2%, fl)

    DIM A(16), m(16)

' Vérification de la carte DAS-8

    MD% = 0: flag% = 0: NCHAN% = 8
    D%(0) = &H300
    CALL das8(MD%, VARPTR(D%(0)), flag%)
    IF flag% = 3 OR flag% = 10 THEN PRINT "DAS8 non installé, ou adresse
d'E/S inexistante.": END
    IF flag% <> 0 THEN PRINT "Erreur # "; flag%; " lors de l'initialisation de
la carte DAS8.": END

' Met la carte en mode de lecture analogique des 16 entrées possibles

    MD% = 1: D%(0) = 0: D%(1) = 2
    CALL das8(MD%, VARPTR(D%(0)), flag%)
    MD% = 4

' Lit les 3 canaux (0, 1 et 2) et garde la valeur dans le vecteur A

    FOR z% = 0 TO 2
        CALL das8(MD%, VARPTR(D%(0)), flag%)
        A(z%) = D%(0)
    NEXT z%

    cnt = 0
    m(0) = 0: m(1) = 0: m(2) = 0

' Boucle en faisant la moyenne des valeurs des 3 canaux indépendamment
' jusqu'à ce que la valeur lue par le canal 0 soit différente de plus de un
' de celle lue en premier lieu

    DO
        MD% = 1: D%(0) = 0: D%(1) = 2
        CALL das8(MD%, VARPTR(D%(0)), flag%)

```

```
MD% = 4
FOR z% = 0 TO 2
    CALL das8(MD%, VARPTR(D%(0)), flag%)
    m(z%) = m(z%) + D%(0)
NEXT z%
cnt = cnt + 1
LOOP WHILE (D%(0) >= A(2) - 1) AND (D%(0) <= A(2) + 1) AND (fl = 0)

FOR z% = 0 TO 2
    m(z%) = m(z%) / cnt
NEXT z%

x% = m(2) + 2048
y1% = m(1) + 2048
y2% = m(0) + 2048

END SUB
```

```

'          *****
'      *   Sous-programme Pendn   *
'          *****

' Emmagazine les valeurs enregistrées et les imprime à l'écran
SUB Pendn (B$)

' Active le drapeau sélectionnant le mode "crayon sur papier"
    C$ = CHR$(0) + "H"

' Pour plus de rapidité, boucle tant qu'il n'y a pas de touche pressée
    DO
        CALL Lis(x%, y1%, y2%, 0)

        vs1%(x%) = y1%
        vs2%(x%) = y2%

        CALL Disp(x%, y1%, moy1%(x%), y2%)
        CALL Value(x%, y1%, moy2%(x%), y2%)

    LOOP WHILE INKEY$ <> C$

    B$ = CHR$(24)

END SUB

```

```

'          *****
'      *   Sous-programme Penup   *
'          *****

' Imprime à l'écran les valeurs lues par la carte DAS-8

SUB Penup (A$)

' Réserve deux vecteurs pour les carrés symbolisant les plumes levées

    DIM patch1(20), patch2(20) AS INTEGER

    CALL Lis(x%, y1%, y2%, 1)

    DO
        IF scale = 1 THEN
            ex = x% / 4096 * 620 + 10
        ELSE
            ex = ABS(x% - 2048) / 2048 * 620 + 10
        END IF
        ey1% = 360 - (y1% / 4096 * 360) + 5
        ey2% = 360 - (y2% / 4096 * 360) + 5
        GET (ex, ey1%)-(ex + 4, ey1% + 4), patch1
        GET (ex, ey2%)-(ex + 4, ey2% + 4), patch2
        LINE (ex, ey1%)-(ex + 4, ey1% + 4), 4, BF
        LINE (ex, ey2%)-(ex + 4, ey2% + 4), 5, BF
        FOR i = 1 TO 300
            NEXT i
        PUT (ex, ey1%), patch1, PSET
        PUT (ex, ey2%), patch2, PSET
        CALL Lis(x%, y1%, y2%, 1)
        A$ = INKEY$
    LOOP WHILE A$ = ""

END SUB

```

```
'      *****
'      *      Sous-programme Quitter      *
'      *****
```

' Demande en attirant l'attention si vous voulez réellement quitter SPEC

' Réserve un vecteur pour conserver une partie de l'écran

```
DIM patch(4104) AS INTEGER
```

' Prend une copie de ce qui est à l'écran sous la boîte à dessiner

```
GET (138, 138)-(457, 162), patch
```

' Dessine une boîte et met le message d'avertissement

```
LINE (140, 140)-(455, 160), 12, B
```

```
LINE (138, 138)-(457, 162), 12, B
```

```
SOUND 900, .5: SOUND 700, .5
```

```
s = 0
```

```
COLOR 10
```

```
LOCATE 10, 20
```

```
PRINT "Voulez-vous vraiment quitter ? (O/N)";
```

```
RANDOMIZE TIMER
```

```
quel = INT(RND * 5.1) + 1
```

' Attire l'attention en rehaussant la couleur du message

```
SELECT CASE quel
```

```
  CASE 1
```

```
    DO
```

```
      s = s + .04
```

```
      x = INT(SIN(s * s / 6) * 16 + 47)
```

```
      PALETTE 10, x * 65536 + x * 256 + x
```

```
      C$ = INKEY$
```

```
      LOOP WHILE C$ <> CHR$(27) AND C$ <> "n" AND C$ <> "N" AND
C$ <> "o" AND C$ <> "O"
```

```
      IF C$ = "n" OR C$ = "N" THEN C$ = ""
```

```
  CASE 2
```

```
    DO
```



```

        s = s + .04
        x = INT(SIN(s) * SIN(s) * 32 + 31)
        PALETTE 10, x * 65536 + x * 256 + x
        C$ = INKEY$
        LOOP WHILE C$ <> CHR$(27) AND C$ <> "n" AND C$ <> "N" AND
C$ <> "o" AND C$ <> "O"
        IF C$ = "n" OR C$ = "N" THEN C$ = ""

CASE 3
DO
    s = s + .08
    x = INT(SIN(s) * 16 + 47)
    PALETTE 10, x * 65536 + x * 256 + x
    C$ = INKEY$
    LOOP WHILE C$ <> CHR$(27) AND C$ <> "n" AND C$ <> "N" AND
C$ <> "o" AND C$ <> "O"
    IF C$ = "n" OR C$ = "N" THEN C$ = ""

CASE 4
DO
    s = s + .07
    x = INT((SIN(s) + SIN(3 * s) / 2) * 8 + 47)
    PALETTE 10, x * 65536 + x * 256 + x
    C$ = INKEY$
    LOOP WHILE C$ <> CHR$(27) AND C$ <> "n" AND C$ <> "N" AND
C$ <> "o" AND C$ <> "O"
    IF C$ = "n" OR C$ = "N" THEN C$ = ""

CASE 5
DO
    s = s + .04
    PALETTE 10, INT(SIN(s) * 16 + 47) * 65536 + INT(SIN(1.3
* s) * 16 + 47) * 256 + INT(SIN(1.7 * s) * 16 + 47)
    C$ = INKEY$
    LOOP WHILE C$ <> CHR$(27) AND C$ <> "n" AND C$ <> "N" AND
C$ <> "o" AND C$ <> "O"
    IF C$ = "n" OR C$ = "N" THEN C$ = ""

CASE 6
DO
    FOR i = 1 TO 1800
    NEXT i

```

```
                PALETTE 10, INT(RND * 64) * 65536 + INT(RND * 64) *
256 + INT(RND * 64)
                C$ = INKEY$
                LOOP WHILE C$ <> CHR$(27) AND C$ <> "n" AND C$ <> "N" AND
C$ <> "o" AND C$ <> "O"
                IF C$ = "n" OR C$ = "N" THEN C$ = ""

                CASE ELSE

                END SELECT

' Remet le bout de l'écran sauvegardé, par-dessus le message

                PUT (138, 138), patch, PSET
                COLOR 11

END SUB
```

```

'          *****
'      *   Sous-programme Save   *
'          *****

' Sauvegarde sur unité de disque les vecteurs correspondant aux spectres
additionnés

SUB Save (B$)

    IF moy1%(4096) <> 0 THEN
        CLS 0
        VIEW (1, 1)-(638, 478), 13, 2
        COLOR 12
        LOCATE 4, 20
        PRINT "Sauveur de spectre du type 'Dummy_XY' "
        COLOR 7
        LOCATE 7, 5
        PRINT "Avez vous utilisé le canal 1 ? (o/n)"
        DO
            no1$ = INKEY$
        LOOP WHILE ((no1$ <> "o") AND (no1$ <> "O") AND (no1$ <> "n") AND
(no1$ <> "N"))

' Partie servant à sauvegarder le spectre enregistré par le canal 1, si
utilisé

        IF (UCASE$(no1$) = "O") THEN

' Partie demandant l'ordre de la dérivée

            LOCATE 8, 8
            PRINT "Ordre de la dérivée      : 2"
            K1 = 2
            LOCATE 17, 8
            PRINT "
            LOCATE 16, 8
            PRINT "Faire 'Entrée' pour garder la valeur par défaut"
            LOCATE 17, 8
            INPUT "ou entrer la valeur : ", vale$
            IF vale$ <> "" THEN
                K1 = VAL(vale$)
                LOCATE 8, 36
                PRINT STR$(K1) + " "

```

```
END IF
```

```
' Partie demandant la tension de modulation
```

```
LOCATE 9, 8
PRINT "Tension de modulation (mV) : 1.00"
Vmod1 = 1
LOCATE 17, 8
PRINT " "
LOCATE 17, 8
INPUT "ou entrer la valeur : ", vale$
IF vale$ <> "" THEN
    Vmod1 = VAL(vale$)
    LOCATE 9, 36
    PRINT STR$(Vmod1) + " "
END IF
Vmod1 = Vmod1 / 1000
```

```
' Partie demandant le gain
```

```
LOCATE 10, 8
PRINT "Gain : 100"
G1 = 100
LOCATE 17, 8
PRINT " "
LOCATE 17, 8
INPUT "ou entrer la valeur : ", vale$
IF vale$ <> "" THEN
    G1 = VAL(vale$)
    LOCATE 10, 36
    PRINT STR$(G1) + " "
END IF
```

```
' Partie demandant la résistance
```

```
LOCATE 11, 8
PRINT "Rm (ohms) : 300"
Rm1 = 300
LOCATE 17, 8
PRINT " "
LOCATE 17, 8
INPUT "ou entrer la valeur : ", vale$
IF vale$ <> "" THEN
```

```

    Rm1 = VAL(vale$)
    LOCATE 11, 36
    PRINT STR$(Rm1) + "  "
  END IF

```

' Partie demandant la sensibilité de l'amplificateur à verrouillage de phase

```

    LOCATE 12, 8
    PRINT "<<SENSITIVITY>> (mV)      : 1"
    Vsk1 = 1
    LOCATE 17, 8
    PRINT "                          "
    LOCATE 17, 8
    INPUT "ou entrer la valeur : ", vale$
    IF vale$ <> "" THEN
      Vsk1 = VAL(vale$)
      LOCATE 12, 36
      PRINT STR$(Vsk1) + "  "
    END IF
    Vsk1 = Vsk1 / 1000
  END IF

```

```

  FOR i = 1 TO 10000
  NEXT i
  FOR i = 7 TO 18
    LOCATE i, 1
    PRINT "                          "
  NEXT i

```

```

  LOCATE 7, 5
  PRINT "Avez vous utilisé le canal 2 ? (o/n)"
  DO
    no2$ = INKEY$
  LOOP WHILE ((no2$ <> "o") AND (no2$ <> "O") AND (no2$ <> "n") AND
(no2$ <> "N"))

```

' Partie servant à sauvegarder le spectre enregistré par le canal 2, si utilisé

```

  IF (UCASE$(no2$) = "O") THEN

```

' Partie demandant l'ordre de la dérivée de la courbe du canal 2

```

LOCATE 8, 8
PRINT "Ordre de la dérivée      : 2"
K2 = 2
LOCATE 17, 8
PRINT "
LOCATE 16, 8
PRINT "Faire 'Entrée' pour garder la valeur par défaut"
LOCATE 17, 8
INPUT "ou entrer la valeur : ", vale$
IF vale$ <> "" THEN
    K2 = VAL(vale$)
    LOCATE 8, 36
    PRINT STR$(K2) + " "
END IF

```

' Partie demandant la tension de modulation

```

LOCATE 9, 8
PRINT "Tension de modulation (mV) : 1.00"
Vmod2 = 1
LOCATE 17, 8
PRINT "
LOCATE 17, 8
INPUT "ou entrer la valeur : ", vale$
IF vale$ <> "" THEN
    Vmod2 = VAL(vale$)
    LOCATE 9, 36
    PRINT STR$(Vmod2) + " "
END IF
Vmod2 = Vmod2 / 1000

```

' Partie demandant le gain

```

LOCATE 10, 8
PRINT "Gain                      : 100"
G2 = 100
LOCATE 17, 8
PRINT "
LOCATE 17, 8
INPUT "ou entrer la valeur : ", vale$
IF vale$ <> "" THEN
    G2 = VAL(vale$)

```

```

        LOCATE 10, 36
        PRINT STR$(G2) + " "
    END IF

```

' Partie demandant la résistance

```

        LOCATE 11, 8
        PRINT "Rm (ohms)           : 300"
        Rm2 = 300
        LOCATE 17, 8
        PRINT "                               "
        LOCATE 17, 8
        INPUT "ou entrer la valeur : ", vale$
        IF vale$ <> "" THEN
            Rm2 = VAL(vale$)
            LOCATE 11, 36
            PRINT STR$(Rm2) + " "
        END IF

```

' Partie demandant la sensibilité de l'amplificateur à verrouillage de phase

```

        LOCATE 12, 8
        PRINT "<<SENSITIVITY>> (mV)       : 1"
        Vsk2 = 1
        LOCATE 17, 8
        PRINT "                               "
        LOCATE 17, 8
        INPUT "ou entrer la valeur : ", vale$
        IF vale$ <> "" THEN
            Vsk2 = VAL(vale$)
            LOCATE 12, 36
            PRINT STR$(Vsk2) + " "
        END IF
        Vsk2 = Vsk2 / 1000
    END IF

    FOR i = 1 TO 10000
    NEXT i
    FOR i = 7 TO 18
        LOCATE i, 1
        PRINT "                               "
    NEXT i

```

' Si l'utilisateur dit qu'il n'a utilisé ni le canal 1, ni le canal 2, sort du sous-programme

```

IF (UCASE$(no1$) = "N") AND (UCASE$(no2$) = "N") THEN
  CLS
  SCREEN 12
  CALL Couleur
  CALL Ecran
  B$ = CHR$(24)
  EXIT SUB
END IF

```

' Demande le gain de l'amplificateur pour le canal 0

```

LOCATE 8, 5
PRINT "Entrez le numéro correspondant au gain:"
LOCATE 9, 7
PRINT "Numéro Gain (Minute) Tension"
LOCATE 10, 8
PRINT " 1 0.25 0 0 a 10 V"
LOCATE 11, 8
PRINT " 2 0.50 5 0 a 5 V"
LOCATE 12, 8
PRINT " 3 5.00 10 0 a 500 mV"
LOCATE 13, 8
PRINT " 4 8.33 15 0 a 300 mV"
LOCATE 14, 8
PRINT " 5 50.0 20 0 a 50 mV"
LOCATE 15, 8
PRINT " 6 125. 25 0 a 20 mV"

DO
  LOCATE 8, 45
  INPUT Chiffre
LOOP UNTIL (Chiffre > 0) AND (Chiffre < 7)

FOR i = 8 TO 15
  LOCATE i, 1
  PRINT "
NEXT i

```

' Assigne un gain correspondant au numéro entré



```

SELECT CASE Chiffre
  CASE 1
    fm = 10
    LOCATE 15, 8
    PRINT "1    0.25    0    0 a 10 V"
  CASE 2
    fm = 5
    LOCATE 15, 8
    PRINT "2    0.50    5    0 a 5 V"
  CASE 3
    fm = .5
    LOCATE 15, 8
    PRINT "3    5.00    10    0 a 500 mV"
  CASE 4
    fm = .3
    LOCATE 15, 8
    PRINT "4    8.33    15    0 a 300 mV"
  CASE 5
    fm = .05
    LOCATE 15, 8
    PRINT "5    50.0    20    0 a 50 mV"
  CASE 6
    fm = .02
    LOCATE 15, 8
    PRINT "6    125.    25    0 a 20 mV"
  CASE ELSE
    fm = .000001
END SELECT

FOR i = 1 TO 10000
NEXT i

```

' Ecrit à l'écran un aide-mémoire sur la convention de dénomination des fichiers

```

LOCATE 15, 8
PRINT "
LOCATE 6, 8
PRINT " JLB          Serge"
LOCATE 7, 8
PRINT "Jnxyyjc       nxyyjc"
LOCATE 9, 8

```

```

PRINT "n : Ordre de la dérivée"
LOCATE 10, 8
PRINT "x : Numéro de la boîte <<Sargent-Welch>>"
LOCATE 11, 8
PRINT "y : Position dans la boîte"
LOCATE 12, 8
PRINT "j : Jonction A,B,C ou D"
LOCATE 13, 8
PRINT "c : Numéro de la courbe 1,2,3...9,a,b,c..."
LOCATE 15, 5
INPUT "Entrez le chemin (Entrée = \SC\DATA)"; ch$
IF ch$ = "" THEN ch$ = "\sc\data"
LOCATE 17, 5
INPUT "Entrez le nom des fichiers (7 car. max ,Entrée pour
sortir)"; nf$
nf$ = LEFT$(nf$, 7)
IF nf$ <> "" THEN
    LOCATE 23, 22
    PRINT "Je sauvegarde le(s) fichier(s)"
    IF (ch$ = "") OR (RIGHT$(ch$, 1) = "\") THEN
        REM
    ELSE
        ch$ = ch$ + "\"
    END IF
    IF (UCASE$(no1$) = "O") THEN
        OPEN ch$ + nf$ + "1.prn" FOR OUTPUT AS #1
    END IF
    IF (UCASE$(no2$) = "O") THEN
        OPEN ch$ + nf$ + "2.prn" FOR OUTPUT AS #2
    END IF
    IF (UCASE$(no1$) = "O") THEN
        Fk1 = 1
        FOR i = 1 TO K1
            Fk1 = Fk1 * i
        NEXT i
        IF Fk1 = 0 THEN Fk1 = 1
        FullSc1 = Fk1 * Vsk1 / (G1 * Rm1 * (Vmod1) ^ K1)
    END IF
    IF (UCASE$(no2$) = "O") THEN
        Fk2 = 1
        FOR i = 1 TO K2
            Fk2 = Fk2 * i
        NEXT i

```

```

        IF Fk2 = 0 THEN Fk2 = 1
        FullSc2 = Fk2 * Vsk2 / (G2 * Rm2 * (Vmod2) ^ K2)
    END IF

    FOR i = 0 TO 4095
        IF moy1%(i) = 0 THEN
            REM      PRINT #1, i, 0
            REM      PRINT #2, i, 0
        ELSE
            st = ((i / 409.6 - 5) / 5) * fm
            st$ = STR$(st)
            IF ABS(st) < 1 THEN
                IF LEFT$(st$, 1) <> "-" THEN
                    lex$ = "0" + RIGHT$(st$, LEN(st$) - 1)
                ELSE
                    lex$ = "-0" + RIGHT$(st$, LEN(st$) - 1)
                END IF
            ELSE
                lex$ = st$
            END IF
            IF (UCASE$(no1$) = "O") THEN
                PRINT #1, lex$, FullSc1 * (moy1%(i) / 4096) * 2
            END IF
            IF (UCASE$(no2$) = "O") THEN
                PRINT #2, lex$, FullSc2 * (moy2%(i) / 4096) * 2
            END IF
        END IF
    NEXT i
    IF (UCASE$(no1$) = "O") THEN
        CLOSE #1
    END IF
    IF (UCASE$(no2$) = "O") THEN
        CLOSE #2
    END IF
    LOCATE 23, 25
    PRINT " Sauvegarde réussie.      "
END IF

LOCATE 27, 25
PRINT "Appuyez sur une touche"
DO
LOOP WHILE INKEY$ = ""

```

' Redessiner l'écran principal ressemblant à un enregistreur X-Y

```
CLS
SCREEN 12

CALL Couleur

CALL Ecran
END IF
B$ = CHR$(24)
END SUB
```

```

'          *****
'      *   Sous-programme Subs   *
'          *****

' Soustrait le dernier spectre enregistré et additionné aux spectres

SUB Subs

' Conserve une copie des spectres enregistrés dans des vecteurs
temporaires

    FOR i = 0 TO 4097
        moy1%(i) = anc moy1%(i)
        moy2%(i) = anc moy2%(i)
    NEXT i

' Effectue le calcul de la soustraction

    FOR i = 0 TO 4095
        IF moy1%(4096) <> 1 THEN
            IF vs1%(i) <> 4100 THEN moy1%(i) = (moy1%(i) *
moy1%(4096) - vs1%(i)) / (moy1%(4096) - 1)
            IF vs2%(i) <> 4100 THEN moy2%(i) = (moy2%(i) *
moy2%(4096) - vs2%(i)) / (moy2%(4096) - 1)
        ELSE
            IF vs1%(i) <> 4100 THEN moy1%(i) = 0
            IF vs2%(i) <> 4100 THEN moy2%(i) = 0
        END IF
    NEXT i

' Décrémente le nombre de spectres additionnés

    moy1%(4096) = moy1%(4096) - 1
    moy2%(4096) = moy2%(4096) - 1

' Retracer le spectre additionné auquel on a soustrait le dernier
' spectre enregistré

    LINE (0, 0)-(637, 368), 13, BF
    FOR x% = 0 TO 4095
        IF moy1%(x%) <> 0 THEN m1% = moy1%(x%) + 100 ELSE m1% = 0
        CALL Disp(x%, vs1%(x%), m1%, vs2%(x%))
    NEXT x%

```

' Ecrit le nombre de spectres additionnés

```
COLOR 11  
LOCATE 29, 18  
PRINT moy1%(4096);
```

END SUB

```
'          *****  
' *      Sous-programme Texte1  *  
'          *****
```

```
' Ecrit le premier texte de l'aide-mémoire
```

```
SUB Texte1
```

```
    COLOR 14  
    LOCATE 25, 33  
    PRINT "Plume...."; CHR$(24)  
    LOCATE 26, 33  
    PRINT "Plume...."; CHR$(25)  
    LOCATE 27, 33  
    PRINT "Ajout....+"  
    LOCATE 28, 33  
    PRINT "Soust....-"  
    LOCATE 29, 33  
    PRINT "Autre....A";
```

```
    COLOR 3  
    LOCATE 25, 42  
    PRINT CHR$(24)  
    LOCATE 26, 42  
    PRINT CHR$(25)  
    LOCATE 27, 42  
    PRINT "+"  
    LOCATE 28, 42  
    PRINT "-"  
    LOCATE 29, 42  
    PRINT "A";  
    COLOR 11
```

```
END SUB
```

```
'          *****  
'      *  Sous-programme Texte2  *  
'          *****
```

' Ecrit le second texte de l'aide-mémoire

SUB Texte2

```
COLOR 14  
LOCATE 25, 33  
PRINT "Echelle..E"  
LOCATE 26, 33  
PRINT "Nouveau..N"  
LOCATE 27, 33  
PRINT "Sauve....S"  
LOCATE 28, 33  
PRINT "Fin....ESC"  
LOCATE 29, 33  
PRINT "Autre....A";
```

```
COLOR 3  
LOCATE 25, 42  
PRINT "E"  
LOCATE 26, 42  
PRINT "N"  
LOCATE 27, 42  
PRINT "S"  
LOCATE 28, 40  
PRINT "ESC"  
LOCATE 29, 42  
PRINT "A";  
COLOR 11
```

END SUB



```
'          *****  
'      *  Sous-programme Value  *  
'          *****
```

' Ecrit à l'écran les valeurs enregistrées en unité de division

SUB Value (x%, y1%, moy%, y2%)

```
    COLOR 11  
    LOCATE 26, 12  
    PRINT USING "####"; x%  
    COLOR 4  
    LOCATE 26, 58  
    PRINT USING "####"; y1%  
    COLOR 2  
    LOCATE 27, 58  
    PRINT USING "####"; INT(moy%)  
    COLOR 5  
    LOCATE 28, 58  
    PRINT USING "####"; y2%
```

END SUB

## ANNEXE B

### LA BASE DE DONNÉES DSPEC

#### B.1 L'explication du programme

DSPEC est un programme qui permet d'identifier les spectres enregistrés par la SETI. Les caractéristiques sont entrées lorsque l'on a fini de prendre une série de spectres. Le programme DSPEC nous permet d'informatiser les données, cette pratique nous permet de faire des recherches plus rapidement.

Lorsqu'une série de spectres a été prise, on démarre DSPEC. Le programme nous donne le choix entre "recherche de fichier", "recherche de champs" et "quitter". Lorsque l'on spécifie recherche de fichier, DSPEC nous dresse la liste des fichiers enregistrés. Pour entrer un nouveau spectre, on choisit généralement de se référer au précédent. La liste des conditions expérimentales et des caractéristiques de ce spectre nous est donnée sous forme d'un tableau (fig. B.1). Une seconde page d'information est aussi disponible en utilisant les touches "monter d'une page" ou "descendre d'une page". La seconde feuille d'information contient les informations sur l'amplificateur à verrouillage de phase utilisé ainsi que sur ses ajustements. Il faut ensuite changer les champs d'information qui diffèrent. Une fois tous les champs corrigés, on enregistre les informations sous le nom du spectre. Une extension différente y sera attribuée.

```

No de la lame.....: 0005
Dérivée.....: 2
No de la courbe....: dv2I-91-06-04-1-Jd-2.;
Identique à.....: dv2I-90-01-23-1-Ja-1_;
Date.....: 91-06-05
Heure.....: 10:33
Première électrode.: Al
Oxyde.....: AlOx
Echantillon.....: Acide Benzoïque
Seconde électrode.: Pb
Fréquence.....: 1KHz
Durée du Balayage..: 15 min
Modulation.....: 1.0 mV
Soustraction.....: Non Utilisée
Rm. (Ohms).....: 300
G.....: 100
Configuration.(pt)..: 4
Température.(K)....: 4.2
Remarques.....: Pris rapidement pour l'empreinte
Remarques.....: Tres bon spectre!
Remarques.....:
Remarques.....:

```

Figure B.1 Exemple de la première série de questions à remplir.

DSPEC permet aussi de faire une recherche sur les champs. Par exemple, si on veut retrouver un spectre fait avec une configuration 4 points et à 77 Kelvins, on inscrit les informations dans les champs correspondants. On marque les champs et DSPEC nous affichera le plus vieux spectre doté de toutes ces caractéristiques. Il nous demandera s'il faut qu'il en trouve un autre.

DSPEC peut nous donner de l'aide en tout temps en appuyant sur la touche F1. Une page d'aide apparaîtra, pour indiquer les touches permises et leur action.

## B.2 Le code QuickBasic®

```

' *****
' *
' *      DDDD      SSSS      PPPP      EEEEE      CCCC      *
' *      D  D      S        P  P      E        C        *
' *      D  D      SSSS     PPPP     EEEE     C        *
' *      D  D        S      P        E        C        *
' *      DDDD      SSSS     P        EEEEE     CCCC     v1.05 *
' *
' *              (C) 1990  Jean-Luc Brousseau *
' *
' *
' *Programme de traitement de données correspondant aux spectres *
' *enregistrés par le programme SPEC ([C] 1990 Jean-Luc Brousseau). *
' *Ce programme permet aussi de faire des recherches sur les champs. *
' *
' *
' *              Avril 1990 *
' *
' *****

```

DIM Tami(60), Rec\$(60), nom\$(10), m%(150, 2), s\$(150), Rep\$(150),  
nf\$(200)

```

ESCAPE = 27
UPARROW = -72
DOWNARROW = -80
LEFTARROW = -75
RIGHTARROW = -77
ENTER = 13
SUPPR = -83
BACKSP = 8
INSERT = -82
DEBUT = -71
FIN = -79
PAGEUP = -73
PAGEDN = -81
CLRLINE = -119      ' CTRL DEBUT

```

CLRESTE = -117 ' CTRL FIN  
 AIDE = -59 ' F1  
 UNDO = -60 ' F2  
 MARK = -61 ' F3  
 SEARCH = -62 ' F4

Incy = 3

Incx = 27

Flag = 1

Page = 0 'Valeurs possibles: 0 30 60 etc

MaxPage = 30

Inser = 0

PAGE1:

DATA 03,3,24,27,"No de la lame.....: "

DATA 04,3,24,24,"Dérivée.....: "

DATA 05,3,24,45,"No de la courbe.....: "

DATA 06,3,24,45,"Identique à.....: "

DATA 07,3,24,31,"Date.....: "

DATA 08,3,24,28,"Heure.....: "

DATA 09,3,24,25,"Première électrode.: "

DATA 10,3,24,27,"Oxyde.....: "

DATA 11,3,24,50,"Echantillon.....: "

DATA 12,3,24,25,"Seconde électrode..: "

DATA 13,3,24,30,"Fréquence.....: "

DATA 14,3,24,32,"Durée du Balayage..: "

DATA 15,3,24,34,"Modulation.....: "

DATA 16,3,24,35,"Soustraction.....: "

DATA 17,3,24,30,"Rm.(Ohms).....: "

DATA 18,3,24,30,"G.....: "

DATA 19,3,24,24,"Configuration.(pt).: "

DATA 20,3,24,28,"Température.(K)....: "

DATA 21,3,24,80,"Remarques.....: "

DATA 22,3,24,80,"Remarques.....: "

DATA 23,3,24,80,"Remarques.....: "

DATA 24,3,24,80,"Remarques.....: "

PAGE2:

```

DATA 33,3,24,34,"Lock-In utilisé.....: "
DATA 34,7,24,24,"Input.....: "
DATA 35,7,24,28,"Low-Pass.....: "
DATA 36,7,24,30,"Time Constant...: "
DATA 37,7,24,34,"Dynamic Reserve: "
DATA 38,7,24,34,"Phase.....: "
DATA 39,7,24,30,"Offset.....: "

```

PAGE3:

PAGE4:

PAGE5:

PAGE6:

```

DATA 149,149,149,149,"Dummy"

```

SCREEN (12)

```

FOR i = 1 TO 4

```

```

    m%(i, 1) = 0

```

```

    m%(i, 2) = 0

```

```

NEXT i

```

DO

```

    READ a, b, c, d, e$

```

```

    m%(a, 1) = c

```

```

    m%(a, 2) = d

```

```

    s$(a) = e$

```

```

LOOP WHILE a <> 149

```

```

FOR i = 1 TO 60

```

```

    Rec$(i) = ""

```

```

    Tami(i) = 0

```

```

NEXT i

```

```

FOR i = 1 TO 2000

```

```

NEXT i
k$ = INKEY$
IF (k$ <> "j") AND (k$ <> "J") THEN
  CLS
  nom$(1) = "DSPEC"
  NbMot = 1
  FOR h = 1 TO NbMot
    strt = 38 - INT(LEN(nom$(h)) / 2)
    FOR i = 1 TO LEN(nom$(h))
      FOR j = 80 TO strt STEP -1
        LOCATE 7 + h, strt + (i - 1)
        PRINT SPC(j - (strt + i + 1)); MID$(nom$(h), i, 1) + " "
      NEXT j
    NEXT i
  NEXT h
  LOCATE 10, 25
  PRINT "(C) 1990 Jean-Luc Brousseau"
  LOCATE 12, 35
  PRINT "v 1.05"

  COLOR 2
  n$ = "Appuyez sur une touche pour débiter"
  LOCATE 16, 38 - INT(LEN(n$) / 2)
  PRINT n$
  DO
  LOOP WHILE INKEY$ = ""
END IF

DO
  SCREEN 12
  CLS
  PALETTE 8, 1841690
  PALETTE 13, 1654575
  COLOR 4
  I = 1
  OldL = 1

```

```

StartE = 9
StepE = 5
MAXCHOIX = 3
Kya = 0
LOCATE 1, 24
PRINT "Base de donnée pour la SETI"
COLOR 3
LOCATE StartE, 27
PRINT "Recherche d'un fichier";
LOCATE StartE + StepE, 27
PRINT "Recherche de champs";
LOCATE StartE + StepE * 2, 28
PRINT "Sortir du programme";
FOR i = 1 TO MAXCHOIX
    LINE (200, ((StartE + StepE * (i - 1)) - 1) * 16 - 5)-(390, ((StartE
+ StepE * (i - 1)) - 1) * 16 + 17), 3, B
    NEXT i
    LINE (197, ((StartE + StepE * (i - 1)) - 1) * 16 - 8)-(393, ((StartE +
StepE * (i - 1)) - 1) * 16 + 20), 3, B
    OutFast = 0
    DO
        ka$ = INKEY$
        IF ka$ <> "" THEN
            Kya = ASC(RIGHT$(ka$, 1))
            Ky2a = ASC(LEFT$(ka$, 1))
            IF Ky2a = 0 THEN Kya = -Kya

            SELECT CASE Kya
                CASE UPARROW
                    OldL = I
                    I = I - 1
                    IF I < 1 THEN I = MAXCHOIX
                CASE ESCAPE
                    SOUND 900, .5: SOUND 700, .5
                    COLOR 15
                    LOCATE 25, 20

```



```

PRINT "Voulez-vous vraiment quitter ? (O/N)";
Coul = 28
Dir = 1
DO
    k$ = INKEY$
    Coul = Coul + Dir
    IF Coul < 26 OR Coul > 62 THEN Dir = -Dir
    PALETTE 15, Coul * 65536 + Coul * 256 + Coul
LOOP UNTIL k$ <> ""
IF (k$ = "o" OR k$ = "O" OR k$ = CHR$(27)) THEN
    OldL = I
    I = 3
    OutFast = 1
    Kya = ENTER
ELSE
    LOCATE 25, 18
    PRINT SPACE$(40)
END IF
CASE ENTER
    REM
CASE ELSE
    OldL = I
    I = I + 1
    IF I > MAXCHOIX THEN I = 1
END SELECT
    LINE (197, ((StartE + StepE * (OldL - 1)) - 1) * 16 - 8)-(393,
((StartE + StepE * (OldL - 1)) - 1) * 16 + 20), 0, B
    LINE (197, ((StartE + StepE * (I - 1)) - 1) * 16 - 8)-(393,
((StartE + StepE * (I - 1)) - 1) * 16 + 20), 3, B
END IF
LOOP WHILE Kya <> ENTER
IF (OutFast = 1) OR (I = 3) THEN CLS : END
IF I = 1 THEN
    CLS
    SHELL "Dir c:\data\*.dat > c:\data\Dirfile.dir"
    REM SHELL "Dir c:*. * > c:\data\Dirfile.dir"

```

```

OPEN "c:\data\Dirfile.dir" FOR INPUT AS #1
NoFic = 0
FOR i = 1 TO 4
    LINE INPUT #1, dummy$
NEXT i
FinLect = 0
DO
    NoFic = NoFic + 1
    LINE INPUT #1, nf$(NoFic)
    nf$(NoFic) = LEFT$(nf$(NoFic), 12)
    IF LEFT$(nf$(NoFic), 1) = CHR$(32) THEN
        NoFic = NoFic - 1
        FinLect = 1
    END IF
LOOP UNTIL FinLect
CLOSE #1
COLOR 8
FOR i = 0 TO INT(NoFic / 100)
    FOR j = 0 TO INT((NoFic - i * 100) / 25)
        FOR k = 0 TO 25
            IF (NoFic = i * 100 + j * 25 + k) THEN k = 25
            LOCATE k + 3, 5 + 20 * j
            PRINT nf$(i * 10 + j * 25 + k + 1);
        NEXT k
    NEXT j
NEXT i
OutFast = 0
Lox = 0
Loy = 0
AncLox = 0
AncLoy = 0

COLOR 15
tempo$ = ""
FOR i = Lox * 20 + 5 TO Lox * 20 + 17
    tempo$ = tempo$ + CHR$(SCREEN(Loy + 3, i))

```

```

NEXT i
LOCATE Loy + 3, Lox * 20 + 5
PRINT tempo$
COLOR 8

DO
  DO
    kc$ = INKEY$
  LOOP WHILE kc$ = ""
  Kyc = ASC(RIGHT$(kc$, 1))
  Ky2c = ASC(LEFT$(kc$, 1))
  IF Ky2c = 0 THEN Kyc = -Kyc
  SELECT CASE Kyc
    CASE UPARROW
      IF Loy > 0 THEN
        AncLox = Lox
        AncLoy = Loy
        Loy = Loy - 1
      END IF
    CASE DOWNARROW
      IF (Loy < 25) AND (SCREEN(Loy + 4, Lox * 20 + 5) <> 32)
        AncLox = Lox
        AncLoy = Loy
        Loy = Loy + 1
      END IF
    CASE LEFTARROW
      IF Lox > 0 THEN
        AncLox = Lox
        AncLoy = Loy
        Lox = Lox - 1
      END IF
    CASE RIGHTARROW
      IF (Lox < 3) THEN
        IF (SCREEN(Loy + 3, (Lox + 1) * 20 + 5) <> 32) THEN
          AncLox = Lox
        END IF
      END IF
  END SELECT
END DO
THEN

```

```

        AncLoy = Loy
        Lox = Lox + 1
    END IF
END IF
CASE ENTER

CASE ESCAPE
    OutFast = 1
    Kyc = ENTER
CASE ELSE
    REM
END SELECT
COLOR 8
tempo$ = ""
FOR i = AncLox * 20 + 5 TO AncLox * 20 + 17
    tempo$ = tempo$ + CHR$(SCREEN(AncLoy + 3, i))
NEXT i
LOCATE AncLoy + 3, AncLox * 20 + 5
PRINT tempo$
COLOR 15
tempo$ = ""
FOR i = Lox * 20 + 5 TO Lox * 20 + 17
    tempo$ = tempo$ + CHR$(SCREEN(Loy + 3, i))
NEXT i
LOCATE Loy + 3, Lox * 20 + 5
PRINT tempo$
COLOR 8
LOOP WHILE (Kyc <> ENTER)
IF OutFast = 1 THEN
    RUN
ELSE
    tempo2$ = ""
    FOR i = 1 TO 12
        kk$ = MID$(tempo$, i, 1)
        IF kk$ <> " " THEN
            tempo2$ = tempo2$ + kk$
        
```

```

ELSE
  DO
    i = i + 1
    LOOP WHILE MID$(tempo$, i, 1) = " "
    IF MID$(tempo$, i, 1) <> "" THEN tempo2$ = tempo2$ + "."
    i = i - 1
  END IF
NEXT i
NomFic$ = tempo2$
NomFicEcr$ = ""
FOR i = 1 TO 12
  IF MID$(NomFic$, i, 1) <> "." THEN
    NomFicEcr$ = NomFicEcr$ + MID$(NomFic$, i, 1)
  ELSE
    i = 12
  END IF
NEXT i
END IF
END IF

FOR i = 1 TO 149
  Rep$(i) = ""
NEXT i
GOSUB EcrPage
IF I = 1 THEN
  GOSUB LisRep
  GOSUB EcrRep
END IF
IF I = 2 THEN
  NomFicEcr$ = ""
  NomFic$ = ""
END IF

Intact = 1
temp = SCREEN(Incy, Incx)
LOCATE Incy, Incx

```

```

PRINT CHR$(22);

DO
  DO
    k$ = INKEY$
    d = d - 1

    IF d < 0 THEN
      d = 400
      Flag = -Flag

      IF Flag > 0 THEN
        LOCATE Incy, Incx
        PRINT CHR$(22 + Inscr);
      ELSE
        LOCATE Incy, Incx
        PRINT CHR$(temp);
      END IF
    END IF

  END IF

  LOOP WHILE k$ = ""
  Ky = ASC(RIGHT$(k$, 1))
  Ky2 = ASC(LEFT$(k$, 1))
  LOCATE Incy, Incx
  PRINT CHR$(temp);
  IF Ky2 = 0 THEN Ky = -Ky

  SELECT CASE Ky

    CASE ESCAPE
      IF Intact <> 1 THEN
        SOUND 900, .5: SOUND 700, .5
        COLOR 15
        LOCATE 29, 7
        PRINT "Sauvegarder le fichier avant de quitter ? (O/N)";

```

```

Coul = 28
Dir = 1
DO
  k$ = INKEY$
  Coul = Coul + Dir
  IF Coul < 26 OR Coul > 62 THEN Dir = -Dir
  PALETTE 15, Coul * 65536 + Coul * 256 + Coul
LOOP UNTIL k$ <> ""
IF (k$ <> "n" AND k$ <> "N") THEN
  COLOR 6
  LOCATE 29, 7
  PRINT SPACE$(60);
  LOCATE 29, 7
  PRINT "Sous quel nom :";
  COLOR 7
  LOCATE 29, 23
  PRINT NomFicEcr$;
  Locx = 23
  Locy = 29
  OutFast = 0
  DO
    DO
      Kb$ = INKEY$
      LOOP UNTIL Kb$ <> ""
      Kyb = ASC(RIGHT$(Kb$, 1))
      Ky2b = ASC(LEFT$(Kb$, 1))
      IF Ky2b = 0 THEN Kyb = -Kyb
      SELECT CASE Kyb
        CASE ESCAPE
          OutFast = 1
          Ky2b = ENTER
        CASE BACKSP, SUPPR
          Locx = Locx - 1
          LOCATE Locy, Locx
          PRINT " ";
        CASE ENTER

```

```

        REM
        CASE ELSE
            LOCATE Locy, Locx
            PRINT Kb$;
            Locx = Locx + 1
        END SELECT
        IF Locx < 23 THEN Locx = 23
        IF Locx > 29 THEN Locx = 29
    LOOP UNTIL Ky2b = ENTER

    IF OutFast <> 1 THEN
        a$ = ""
        FOR i = 23 TO 30
            a$ = a$ + CHR$(SCREEN(29, i))
        NEXT i
        NomFic$ = a$
        LOCATE 12, 12
        IF LEFT$(NomFic$, 1) <> " " THEN
            NomFic$ = NomFic$ + ".dat"
            OPEN "c:\data\" + NomFic$ FOR OUTPUT AS #1
            FOR i = 1 TO MaxPage + 30
                IF Rep$(i) <> "" THEN
                    PRINT #1, i
                    PRINT #1, Rep$(i)
                ELSE
                    PRINT #1, i
                    PRINT #1, " "
                END IF
            NEXT i
            CLOSE #1
        END IF
    END IF
END IF
END IF
END IF
END IF

CASE UPARROW, DOWNARROW

```



```

IF Ky = DOWNARROW THEN
  a$ = ""
  FOR i = m%(Incy + Page, 1) TO m%(Incy + Page, 2)
    a$ = a$ + CHR$(SCREEN(Incy, i))
  NEXT i
  Rep$(Incy + Page) = a$
  IF m%(Incy + 1 + Page, 1) <> 0 THEN
    Incy = Incy + 1
    IF Incx > m%(Incy + Page, 2) THEN Incx = m%(Incy + Page,
2)
    IF Incx < m%(Incy + Page, 1) THEN Incx = m%(Incy + Page,
1)
  END IF
  a$ = ""
  FOR i = m%(Incy + Page, 1) TO m%(Incy + Page, 2)
    a$ = a$ + CHR$(SCREEN(Incy, i))
  NEXT i
  lin$ = a$
ELSE
  a$ = ""
  FOR i = m%(Incy + Page, 1) TO m%(Incy + Page, 2)
    a$ = a$ + CHR$(SCREEN(Incy, i))
  NEXT i
  Rep$(Incy + Page) = a$
  IF m%(Incy - 1 + Page, 1) <> 0 THEN
    Incy = Incy - 1
    IF Incx > m%(Incy + Page, 2) THEN Incx = m%(Incy + Page,
2)
    IF Incx < m%(Incy + Page, 1) THEN Incx = m%(Incy + Page,
1)
  END IF
  a$ = ""
  FOR i = m%(Incy + Page, 1) TO m%(Incy + Page, 2)
    a$ = a$ + CHR$(SCREEN(Incy, i))
  NEXT i
  lin$ = a$

```

END IF

CASE RIGHTARROW, LEFTARROW

IF Ky = RIGHTARROW THEN

IF Incx + 1 <= m%(Incy + Page, 2) THEN Incx = Incx + 1

ELSE

IF Incx - 1 >= m%(Incy + Page, 1) THEN Incx = Incx - 1

END IF

CASE SUPPR

Intact = 0

a\$ = ""

FOR i = Incx + 1 TO m%(Incy + Page, 2)

a\$ = a\$ + CHR\$(SCREEN(Incy, i))

NEXT i

a\$ = a\$ + " "

LOCATE Incy, Incx

PRINT a\$;

CASE BACKSP

Intact = 0

IF Incx - 1 >= m%(Incy + Page, 1) THEN

Incx = Incx - 1

a\$ = ""

FOR i = Incx + 1 TO m%(Incy + Page, 2)

a\$ = a\$ + CHR\$(SCREEN(Incy, i))

NEXT i

a\$ = a\$ + " "

LOCATE Incy, Incx

PRINT a\$;

END IF

CASE INSERT

IF Incx + 1 <= m%(Incy + Page, 2) THEN

IF Inscr = 0 THEN Inscr = 197 ELSE Inscr = 0

END IF

CASE DEBUT

```

FOR i = m%(Incy + Page, 1) TO m%(Incy + Page, 2)
  Incx = i
  IF SCREEN(Incy, i) <> 32 THEN i = m%(Incy + Page, 2)
NEXT i

```

CASE FIN

```

FOR i = m%(Incy + Page, 2) TO m%(Incy + Page, 1) STEP -1
  Incx = i
  IF SCREEN(Incy, i) <> 32 THEN i = m%(Incy + Page, 1)
NEXT i

```

CASE PAGEUP

```

a$ = ""
FOR i = m%(Incy + Page, 1) TO m%(Incy + Page, 2)
  a$ = a$ + CHR$(SCREEN(Incy, i))
NEXT i
Rep$(Incy + Page) = a$
IF Page > 0 THEN
  Page = Page - 30
  GOSUB EcritPage
  GOSUB EcritRep
END IF
lin$ = ""

```

CASE PAGEDN

```

a$ = ""
FOR i = m%(Incy + Page, 1) TO m%(Incy + Page, 2)
  a$ = a$ + CHR$(SCREEN(Incy, i))
NEXT i
Rep$(Incy + Page) = a$
IF Page < MaxPage THEN
  Page = Page + 30
  GOSUB EcritPage
  GOSUB EcritRep

```

```
END IF
lin$ = ""
```

#### CASE ENTER

```
a$ = ""
FOR i = m%(Incy + Page, 1) TO m%(Incy + Page, 2)
  a$ = a$ + CHR$(SCREEN(Incy, i))
NEXT i
Rep$(Incy + Page) = a$
IF m%(Incy + Page + 1, 1) <> 0 THEN
  Incy = Incy + 1
  Incx = m%(Incy + Page, 1)
END IF
a$ = ""
FOR i = m%(Incy + Page, 1) TO m%(Incy + Page, 2)
  a$ = a$ + CHR$(SCREEN(Incy, i))
NEXT i
lin$ = a$
```

#### CASE CLRLINE

```
Intact = 0
LOCATE Incy, m%(Incy + Page, 1)
PRINT SPACE$(m%(Incy + Page, 2) - m%(Incy + Page, 1) + 1);
Incx = m%(Incy + Page, 1)
```

#### CASE CLRESTE

```
Intact = 0
LOCATE Incy, Incx
PRINT SPACE$(m%(Incy + Page, 2) - Incx + 1);
```

#### CASE UNDO

```
a$ = ""
FOR i = m%(Incy + Page, 1) TO m%(Incy + Page, 2)
  a$ = a$ + CHR$(SCREEN(Incy, i))
NEXT i
LOCATE Incy, m%(Incy + Page, 1)
```

```
PRINT lin$;
lin$ = a$
```

#### CASE AIDE

```
a$ = ""
FOR i = m%(Incy + Page, 1) TO m%(Incy + Page, 2)
  a$ = a$ + CHR$(SCREEN(Incy, i))
NEXT i
Rep$(Incy + Page) = a$
GOSUB EcritAide
GOSUB EcritPage
GOSUB EcritRep
lin$ = ""
```

#### CASE MARK

```
a$ = ""
FOR i = m%(Incy + Page, 1) TO m%(Incy + Page, 2)
  a$ = a$ + CHR$(SCREEN(Incy, i))
NEXT i
IF Rec$(Incy + Page) = "" THEN
  COLOR 14
  Rec$(Incy) = a$
ELSE
  Rec$(Incy) = ""
END IF
LOCATE Incy, m%(Incy + Page, 1)
PRINT a$;
COLOR 13
IF m%(Incy + Page + 1, 1) <> 0 THEN
  Incy = Incy + 1
  Incx = m%(Incy + Page, 1)
END IF
```

#### CASE SEARCH

```
Intact = 1
lin$ = ""
```

```

NombRec = 0
FOR i = 1 TO 60
  IF Rec$(i) <> "" THEN
    NombRec = NombRec + 1
    Tami(NombRec) = i
  END IF
NEXT i

SHELL "Dir c:\data\*.dat > c:\data\Dirfile.dir"
REM SHELL "Dir c:*. * > c:\data\Dirfile.dir"
OPEN "c:\data\Dirfile.dir" FOR INPUT AS #1
FOR i = 1 TO 4
  LINE INPUT #1, dummy$
NEXT i
NoFic = 0
FinLect = 0
DO
  NoFic = NoFic + 1
  LINE INPUT #1, nf$(NoFic)
  nf$(NoFic) = LEFT$(nf$(NoFic), 12)
  IF LEFT$(nf$(NoFic), 1) = CHR$(32) THEN
    NoFic = NoFic - 1
    FinLect = 1
  END IF
  tempo$ = nf$(NoFic)
  tempo2$ = ""
  FOR i = 1 TO 12
    kk$ = MID$(tempo$, i, 1)
    IF kk$ <> " " THEN
      tempo2$ = tempo2$ + kk$
    ELSE
      DO
        i = i + 1
      LOOP WHILE MID$(tempo$, i, 1) = " "
      IF MID$(tempo$, i, 1) <> "" THEN tempo2$ = tempo2$ +

```

```

""

```

```

        i = i - 1
    END IF
NEXT i
nf$(NoFic) = tempo2$
LOOP UNTIL FinLect
CLOSE #1

Sort = 0
l = 0
DO
    l = l + 1
    k = 0
    FlagF = 0
    OPEN "c:\data\" + nf$(l) FOR INPUT AS #2
    k = k + 1
    FOR j = 1 TO 60
        INPUT #2, Dumm
        INPUT #2, Cham$
        IF Tami(k) = j THEN
            IF UCASE$(Cham$) <> UCASE$(Rec$(Tami(k))) THEN
                FlagF = 1
            END IF
            k = k + 1
        END IF
    NEXT j
    CLOSE #2
    IF FlagF = 0 THEN
        NomFic$ = nf$(l)
        a$ = ""
        FOR j = 1 TO 8
            IF MID$(NomFic$, j, 1) <> "." THEN
                a$ = a$ + MID$(NomFic$, j, 1)
            ELSE
                j = 8
            END IF
        NEXT j
    END IF
NEXT l

```

```

NomFicEcr$ = a$
CLS
GOSUB EcritPage
GOSUB LisRep
GOSUB EcritRep
LOCATE 26, 1
PRINT "Continuer la recherche ? (O/N)"
Sort = 0
DO
    k$ = INKEY$
    LOOP WHILE (UCASE$(k$) <> "O") AND (UCASE$(k$) <> "N")
    IF UCASE$(k$) = "N" THEN
        I = NoFic
        Sort = 1
    END IF
    LOCATE 26, 1
    PRINT SPACE$(80)
END IF
LOOP WHILE I < NoFic
FOR j = 1 TO 60
    Rec$(j) = ""
    Tami(j) = 0
NEXT j

IF Sort = 0 THEN
    LOCATE 26, 1
    PRINT "Je ne trouve pas (ou plus) de fichier(s)
correspondant à la recherche"
    DO
        LOOP WHILE INKEY$ = ""
    END IF

CLS
GOSUB EcritPage
GOSUB LisRep
GOSUB EcritRep

```



```

CASE ELSE
  Intact = 0
  IF Ky > 31 AND Ky < 126 THEN
    IF Inscr <> 0 THEN
      a$ = CHR$(Ky)
      FOR i = Incx TO m%(Incy + Page, 2) - 1
        a$ = a$ + CHR$(SCREEN(Incy, i))
      NEXT i
      LOCATE Incy, Incx
      PRINT a$;
      IF Incx + 1 <= m%(Incy + Page, 2) THEN Incx = Incx + 1
    ELSE
      LOCATE Incy, Incx
      PRINT CHR$(Ky);
      IF Incx + 1 <= m%(Incy + Page, 2) THEN Incx = Incx + 1
    END IF
  END IF
END IF

END SELECT
temp = SCREEN(Incy, Incx)
LOCATE Incy, Incx
PRINT CHR$(22 + Inscr);

  LOOP UNTIL Ky = ESCAPE
LOOP WHILE LP <> 99
END

```

EcritPage:

```

CLS
COLOR 9
LOCATE 1, 25
PRINT "Nom du fichier : "; NomFicEcr$
LOCATE 1, 70
PRINT "F1=Aide"

```

```

COLOR 10
SELECT CASE Page
  CASE 0
    RESTORE PAGE1
  CASE 30
    RESTORE PAGE2
  CASE 60
    RESTORE PAGE3
  CASE 90
    RESTORE PAGE4
  CASE 120
    RESTORE PAGE5
  CASE 150
    RESTORE PAGE6
  CASE ELSE
END SELECT

```

```

READ a, b, c, d, e$
ra = INT(a / 30)
IF a <> 149 THEN
  Incy = a - 30 * ra
  Incx = m%(a, 1)
  DO
    LOCATE a - 30 * ra, b
    PRINT e$;
    READ a, b, c, d, e$
  LOOP WHILE INT(a / 30) = ra
END IF
RETURN

```

```

LisRep:
OPEN "c:\data\" + NomFic$ FOR INPUT AS #1
DO WHILE NOT EOF(1)
  INPUT #1, i
  INPUT #1, Rep$(i)

```

```

LOOP
CLOSE #1
RETURN

```

EcritRep:

```

COLOR 13
ra = INT(Page / 30)
FOR i = Page TO Page + 30
  IF Rep$(i) <> "" THEN
    LOCATE i - (30 * ra), m%(i, 1)
    PRINT Rep$(i);
  END IF
NEXT i
RETURN

```

EcritAide:

```

CLS
COLOR 9
LOCATE 1, 34
PRINT "Page d'aide"
COLOR 11
LOCATE 3, 1
PRINT "Utilisez      pour"
LOCATE 5, 1
PRINT "                se déplacer dans le texte."
LOCATE 6, 1
PRINT "                changer de page."
LOCATE 7, 1
PRINT "      Inser      changer de mode normal à insert à normal."
LOCATE 8, 1
PRINT "      Suppr      supprimer un caractère."
LOCATE 9, 1
PRINT "      " + CHR$(27) + "      effacer le caractère précédent."
LOCATE 10, 1

```

PRINT "                    revenir au début de la question."  
 LOCATE 11, 1  
 PRINT "            Fin            aller à la fin de la question."  
 LOCATE 12, 1  
 PRINT "            Ctrl-            effacer toute la ligne."  
 LOCATE 13, 1  
 PRINT "            Ctrl-Fin    effacer le reste de la ligne."  
 LOCATE 14, 1  
 PRINT "            F1            afficher cette page d'aide."  
 LOCATE 15, 1  
 PRINT "            F2            faire UNDO."  
 LOCATE 16, 1  
 PRINT "            F3            marquer (non-marquer) une ligne."  
 LOCATE 17, 1  
 PRINT "            F4            recherche des champs marqués."  
 LOCATE 18, 1  
 PRINT "            Entrée        changer de ligne."  
 LOCATE 19, 1  
 PRINT "            Echap        sortir et sauver."  
 LINE (4 \* 16 + 1, 4 \* 16 + 1)-(5 \* 16 - 2, 5 \* 16 - 2), 11, B  
 LINE (71, 68)-(71, 75)  
 LINE (72, 68)-(72, 75)  
 LINE (70, 69)-(73, 69)  
 LINE (70, 70)-(73, 70)  
 LINE (69, 71)-(74, 71)  
 LINE (5 \* 16 + 1, 4 \* 16 + 1)-(6 \* 16 - 2, 5 \* 16 - 2), 11, B  
 LINE (87, 68)-(87, 75)  
 LINE (88, 68)-(88, 75)  
 LINE (86, 74)-(89, 74)  
 LINE (86, 73)-(89, 73)  
 LINE (85, 72)-(90, 72)  
 LINE (6 \* 16 + 1, 4 \* 16 + 1)-(7 \* 16 - 2, 5 \* 16 - 2), 11, B  
 LINE (100, 71)-(107, 71)  
 LINE (100, 72)-(107, 72)  
 LINE (101, 70)-(101, 73)  
 LINE (102, 70)-(102, 73)

LINE (103, 69)-(103, 74)

LINE (7 \* 16 + 1, 4 \* 16 + 1)-(8 \* 16 - 2, 5 \* 16 - 2), 11, B

LINE (116, 71)-(123, 71)

LINE (116, 72)-(123, 72)

LINE (122, 70)-(122, 73)

LINE (121, 70)-(121, 73)

LINE (120, 69)-(120, 74)

LINE (4 \* 16 + 1, 5 \* 16 + 1)-(5 \* 16 - 2, 6 \* 16 - 2), 11, B

LINE (71, 68 + 16)-(71, 75 + 16)

LINE (72, 68 + 16)-(72, 75 + 16)

LINE (70, 69 + 16)-(73, 69 + 16)

LINE (70, 70 + 16)-(73, 70 + 16)

LINE (69, 71 + 16)-(74, 71 + 16)

LINE (69, 73 + 16)-(74, 73 + 16)

LINE (69, 75 + 16)-(74, 75 + 16)

LINE (5 \* 16 + 1, 5 \* 16 + 1)-(6 \* 16 - 2, 6 \* 16 - 2), 11, B

LINE (87, 68 + 16)-(87, 75 + 16)

LINE (88, 68 + 16)-(88, 75 + 16)

LINE (86, 74 + 16)-(89, 74 + 16)

LINE (86, 73 + 16)-(89, 73 + 16)

LINE (85, 72 + 16)-(90, 72 + 16)

LINE (85, 70 + 16)-(90, 70 + 16)

LINE (85, 68 + 16)-(90, 68 + 16)

LINE (4 \* 16 + 1, 9 \* 16 + 1)-(5 \* 16 - 2, 10 \* 16 - 2), 11, B

LINE (69, 149)-(74, 154)

LINE (69, 149)-(71, 151), 11, B

LINE (69, 149)-(72, 149)

LINE (69, 149)-(69, 152)

LINE (6.5 \* 16 + 1, 11 \* 16 + 1)-(7.5 \* 16 - 2, 12 \* 16 - 2), 11, B

LINE (69 + 40, 149 + 32)-(74 + 40, 154 + 32)

LINE (69 + 40, 149 + 32)-(71 + 40, 151 + 32), 11, B

LINE (69 + 40, 149 + 32)-(72 + 40, 149 + 32)

LINE (69 + 40, 149 + 32)-(69 + 40, 152 + 32)

```
LOCATE 29, 20
PRINT "Appuyez sur une touche pour continuer.";
DO
LOOP WHILE INKEY$ = ""

RETURN
```