



HAL
open science

Caractérisation de la liaison hydrogène dans des systèmes moléculaires d'intérêt biologique par diffusion de neutrons

François Cavillon

► **To cite this version:**

François Cavillon. Caractérisation de la liaison hydrogène dans des systèmes moléculaires d'intérêt biologique par diffusion de neutrons. Physique [physics]. Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille I, 2004. Français. NNT: . tel-00286946

HAL Id: tel-00286946

<https://theses.hal.science/tel-00286946v1>

Submitted on 10 Jun 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université des Sciences et Technologies de Lille

Thèse de l'école doctorale :
Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Spécialité :
Sciences des Matériaux

Présentée par :
Fabrice CAVILLON

En vue de l'obtention du grade de docteur de l'université de LILLE 1

Sujet de la thèse :

« Caractérisation de la liaison hydrogène dans
des systèmes moléculaires d'intérêt biologique
par diffusion de neutrons »

Sous la direction de Pierre DAMAY Directeur de recherches au C.N.R.S.

Soutenue le 01 octobre 2004, devant le jury composé de :

Madame Marie-Claire BELLISSENT-FUNEL, Directeur de recherches
(Laboratoire Léon Brillouin, CEA Saclay)

Rapporteur

Madame Françoise LECLERCQ-HUGEUX, Directeur de recherches
(Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, école des Hautes Etudes d'Ingénieurs de Lille)

Monsieur Adrian BARNES, Professeur
(H.H. Wills Physics Laboratory, Université de Bristol, UK)

Monsieur Pierre DAMAY, Directeur de recherches
(Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, école des Hautes Etudes d'Ingénieurs de Lille)

Monsieur Marc DESCAMPS, Professeur
(Laboratoire de Dynamique et Structures des Matériaux Moléculaires, Université de Lille 1)

Président

Monsieur Henry FISCHER, Professeur
(Institut Laue-Langevin, Grenoble, et Université de Paris Sud, Orsay)

Rapporteur

A ma femme, à ma fille, à mes parents.

Sommaire

Introduction

Chapitre I : La liaison hydrogène

<i>Introduction</i>	13
1) <i>Mise en évidence de l'existence de la liaison hydrogène</i>	14
a) Variations anormales des constantes physiques.....	14
b) Formation d'édifices particuliers.....	15
c) Par méthodes spectroscopiques.....	15
2) <i>Nature de la liaison hydrogène</i>	16
a) Interaction dipôle-dipôle.....	16
b) Energie de la liaison.....	16
3) <i>Propriétés de la liaison hydrogène</i>	17
a) Contraction de la distance entre l'atome donneur et l'atome accepteur.....	17
b) directivité de la liaison.....	18
c) processus coopératif.....	18
4) <i>Spectroscopies de la liaison hydrogène</i>	18
a) spectroscopie infra-rouge.....	18
b) Spectroscopie Raman.....	19
c) Spectroscopie RMN.....	21
5) <i>Effets de la deutération</i>	21
<i>Bibliographie</i>	22

Chapitre II : La diffusion des neutrons

<i>Introduction</i>	24
<i>Aspect théorique</i>	25
1) <i>Le neutron</i>	25

2) <i>Intérêt des neutrons.</i>	26
3) <i>Diffusion des neutrons par un atome.</i>	26
4) <i>Diffusion élastique et inélastique.</i>	28
5) <i>Diffusion cohérente et incohérente.</i>	29
6) <i>Diffusion par une assemblée d'atomes.</i>	30
7) <i>La fonction de distribution de paires.</i>	32
8) <i>La fonction de corrélation de van Hove.</i>	33
9) <i>Le facteur de structure dynamique.</i>	35
10) <i>Approximation statique.</i>	36
a) <i>La section efficace différentielle.</i>	36
b) <i>Facteur de structure statique.</i>	38
c) <i>Le facteur de structure statique, un « cliché » du système diffuseur</i>	39
d) <i>Cas d'un système homogène, isotrope.</i>	40
11) <i>Cas d'un liquide moléculaire constitué de plusieurs espèces atomiques, dans le cadre de l'approximation statique.</i>	41
<i>Aspect instrumental.</i>	45
1) <i>Le spectromètre D4c, spectromètre de type « 2 axes ».</i>	45
a) <i>Production des neutrons thermiques.</i>	45
b) <i>Monochromateur.</i>	46
c) <i>Moniteur.</i>	47
d) <i>Diffraction sur l'échantillon.</i>	47
e) <i>Détection.</i>	48
f) <i>Profil expérimental du spectre de diffraction d'un liquide.</i>	48
2) <i>Le spectromètre SANDALS, spectromètre à temps-de-vol.</i>	50
a) <i>Production des neutrons.</i>	50
b) <i>Diffraction sur l'échantillon.</i>	51
c) <i>Détection.</i>	52
d) <i>Profil expérimental du spectre de diffraction d'un liquide.</i>	52
<i>Bibliographie</i>	53

Chapitre III : Analyse des données

<i>Introduction</i>	56
<i>Corrections des données</i>	57
1) <i>Calibration de la longueur d'onde et de l'angle incident</i>	57
2) <i>Soustraction du bruit de fond</i>	57
3) <i>Diffusion multiple</i>	57
4) <i>Correction de l'approximation statique</i>	59
a) <i>Correction du terme d'autocorrélation</i>	59
b) <i>Correction du terme d'interférence</i>	59
<i>Ajustement du facteur de forme de la molécule aux grands transferts de moment</i>	61
1) <i>Fonction d'ajustement</i>	61
2) <i>Diminution du nombre de paramètres ajustables</i>	61
3) <i>Méthode de composition des déviations quadratiques moyennes</i>	62
4) <i>Etude des déviations quadratiques moyennes angulaires dans le cas d'un groupement méthyle</i>	64
5) <i>Etude des déviations quadratiques moyennes angulaires dans le cas de trois liaisons coplanaires à un atome commun</i>	65
6) <i>Détermination de la zone d'ajustement</i>	66
7) <i>Passage de l'espace réciproque à l'espace direct</i>	67
8) <i>Substitution isotopique</i>	67
9) <i>Avantage de notre méthode</i>	68
<i>Bibliographie</i>	70

Chapitre IV : L'ammoniac

<i>Introduction</i>	72
1) <i>Caractérisation de la liaison H par ajustement du facteur de forme de la molécule aux grands transferts de moment</i>	75
2) <i>Caractérisation de la liaison H par la méthode de substitution isotopique</i>	81
<i>Conclusion</i>	85
<i>Bibliographie</i>	86

Chapitre V : La N^o-méthylformamide

<i>Introduction</i>	88
1) <i>Modélisation de la molécule</i>	90
2) <i>Représentation des contributions des distances intramoléculaires au facteur de structure, et prédétermination de la plage d'ajustement du facteur de forme intramoléculaire</i>	91
3) <i>Détermination des paramètres et de la conformation de la molécule par ajustement du facteur de structure</i>	93
4) <i>Caractérisation de la liaison hydrogène</i>	97
<i>Conclusion</i>	102
<i>Bibliographie</i>	103

Chapitre VI : La N^o-méthylacétamide

<i>Introduction</i>	106
1) <i>Modélisation de la molécule</i>	108

2) *Simulation des contributions des distances intramoléculaires au facteur de structure.* 108
Conclusion 114
Bibliographie 115

Conclusion

Tables des illustrations

Annexe I 125
Annexe II 129
Annexe III 137
Annexe IV 140

Introduction

Ce travail de thèse s'est déroulé au sein du LASIR (Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman) et plus exactement dans la partie rattachée à l'Ecole des Hautes Etudes d'Ingénieurs (HEI) située à Lille. L'équipe qui m'a accueilli est composée de Pierre Damay et de Françoise Leclercq. Elle est reconnue pour l'utilisation de la technique de diffraction de neutrons et étudiée, entre autres, depuis plusieurs années, l'ammoniac et les solutions de métaux et sels dans l'ammoniac liquide.

Elle a en particulier mis au point une méthode d'analyse des spectres de diffusion de neutrons sur les liquides moléculaires, qui consiste à ajuster aux grands transferts de moment le facteur de forme de la molécule, et de le soustraire du spectre total, de sorte à isoler la contribution des interactions intermoléculaires telles que la liaison hydrogène.

L'objet de ce travail de thèse a été d'appliquer cette méthode sur différents systèmes moléculaires, et de confronter les résultats avec ceux obtenus par d'autres méthodes, comme par exemple celle de la substitution isotopique.

Trois systèmes moléculaires ont été étudiés par cette méthode. Tout d'abord l'ammoniac (NH_3), en raison de l'expérience que l'équipe a de cette molécule et de résultats préliminaires concernant la liaison H en désaccord avec la littérature. Puis la N-méthylformamide (H-CO-NH-CH_3) et la N-méthylacetamide ($\text{H}_3\text{C-CO-NH-CH}_3$). Ces deux derniers systèmes ont été choisis en raison du grand intérêt porté à la liaison H qu'ils forment, pour la modélisation de celle des molécules biologiques et de leur structure tertiaire. Nous verrons dans les introductions des chapitres consacrés à chacune de ces molécules, que des interprétations scientifiques controversées concernant ces systèmes ont également guidé ce choix.

La structure de ce rapport est la suivante.

Le premier chapitre présente la liaison hydrogène de façon générale.

Le deuxième chapitre traite de la diffusion des neutrons sur des systèmes désordonnés. Il débute par une présentation de la diffraction de neutrons en nous inspirant d'ouvrages généraux. Nous y présentons ensuite un formalisme plus spécifique utilisé lors de nos études, et terminons par une présentation des aspects expérimentaux rencontrés lors de cette thèse.

Nous exposerons dans le troisième chapitre les méthodes utilisées pour la correction des données expérimentales et le traitement des données. Nous y présenterons les outils mathématiques et informatiques que nous avons dû développer pour notre travail, et qui ont contribué au développement de la méthode et à son utilisation.

Les trois chapitres suivants sont consacrés aux différents systèmes moléculaires étudiés. On y présentera les résultats obtenus et les discussions qui en découlent. Nous verrons que si nous obtenons de bons résultats pour l'ammoniac, les résultats sont plus difficiles à interpréter pour les molécules complexes. Cela nous amènera à proposer de nouvelles manipulations.

Pour la bibliographie, nous avons choisi un système d'indexation commençant par une lettre qui indique rapidement la nature de la source (**L**ivre, **P**ublication, **C**onférence, **T**hèse, rapport de **DEA**, **R**apport technique ou site **I**nternet), et suivi par un numéro d'ordre. Nous avons

choisi de donner la bibliographie concernant un chapitre à la fin de celui-ci. Pour les deux premiers chapitres, qui exposent des faits généraux résumant parfois plusieurs ouvrages, les références seront données au début de chaque paragraphe.

Chapitre I

La liaison hydrogène

Introduction. *(L1, L2, L3, L4, I1)*

Un cas particulier de liaison non covalente, la liaison hydrogène, est d'une grande importance en chimie et biochimie. Elle est particulièrement connue pour être responsable de la structure 3D de la glace et de l'environnement d'une molécule d'eau liquide. Elle est également responsable des propriétés remarquables de la glace et de l'eau (diminution du volume à la fusion, densité maximale à 3,984°C). Notons qu'elle influence également la dynamique des liquides par sa propre durée d'existence.

La liaison hydrogène joue un rôle central dans les processus biologiques au niveau moléculaire, ne serait-ce que par son implication dans les propriétés de l'eau qui est le solvant biologique universel. Elle détermine également la structure et les propriétés de beaucoup de molécules et macromolécules biologiques. En particulier, elle retient les différents segments d'une protéine, lui donnant ainsi sa forme et par la même ses fonctions, et stabilise l'ADN en reliant les deux brins. C'est d'ailleurs lorsque James D. Watson et Francis H. Crick découvrirent que c'est la liaison hydrogène qui couple les bases (couples adénine-thymine et cytosine-guanine), qu'ils se mirent sur la piste de la configuration en double hélice de l'ADN. Tout cela vaut quelquefois à la liaison hydrogène le nom de « liaison de la vie », tout comme l'eau est la « molécule de la vie ».

Ce chapitre débute par la présentation succincte de quelques faits expérimentaux ayant mis la liaison hydrogène en évidence. Nous nous intéresserons ensuite à la nature de la liaison ainsi qu'à ses propriétés, de sorte à la modéliser du mieux possible. Nous étudierons également les résultats de spectroscopie la concernant, afin de les relier aux déviations quadratiques moyennes que nous rencontrerons lors de nos études. Enfin, utilisant des molécules deutérées lors de nos études, nous nous interrogerons sur l'effet d'une telle substitution de l'hydrogène sur la longueur et la rigidité de la liaison hydrogène.

1) Mise en évidence de l'existence de la liaison hydrogène.

Nous présentons ici quelques phénomènes physiques qui ont amené les scientifiques à s'interroger sur l'existence d'une liaison chimique particulière, mettant en jeu l'hydrogène et quelques atomes fortement électronégatifs. Les phénomènes en question sont la variation anormale des constantes physiques, la formation d'édifices particuliers et certaines anomalies spectrales.

a) Variations anormales des constantes physiques.^(L1, L5)

La règle selon laquelle les constantes physiques (températures d'ébullition et de fusion, chaleurs latente de changement d'état,...) augmentent avec la masse molaire (en raison des forces de London), connaît une exception en ce qui concerne les composés hydrogénés des colonnes Va (azotides), VIa (sulfurides) et VIIa (halogènes) du tableau périodique des éléments (tableau 1). La comparaison des chaleurs de changement d'état montre les mêmes anomalies. Ces écarts montrent l'existence d'interactions importantes entre les molécules NH₃, H₂O et HF qui sont dues à un type de liaison plus énergétique que les liaisons de Van der Waals, entre les atomes d'azote (d'oxygène ou de fluor), et un d'hydrogène d'une molécule voisine.

IV	CH ₄	SiH ₄	GeH ₄	SnH ₄
t _{éb} (°C)	-164	-111,8	-88,5	-52
constantes physiques				
Va	NH ₃	PH ₃	AsH ₃	SbH ₃
t _{éb} (°C)	-33,35	-87,7	-55	-17,1
constantes physiques				
VIa	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
t _{éb} (°C)	+100	-61	-42	-2
constantes physiques				
VIIa	HF	HCl	HBr	HI
t _{éb} (°C)	+19,54	-84,9	-67	-35,38
constantes physiques				

tableau 1 : Températures d'ébullition (*Handbook of Chemistry and Physics 63rd edition*) et variations des constantes physiques pour les composés hydrogénés des colonnes IV, Va, VIa et VIIa du tableau périodique des éléments.

b) Formation d'édifices particuliers.^(L1, L5)

Les méthodes de diffraction des rayons X et des neutrons ont permis de prouver, par mesures d'angles et de longueurs de liaisons, l'existence d'assemblages moléculaires comme ceux provenant de la dimérisation des acides carboxyliques (liaison intermoléculaire), ou du phénomène de chélation pour certains dérivés du phénol (liaison intramoléculaire).

L'étude de la structure de l'eau à l'état solide a mis en évidence que l'oxygène d'une molécule était au centre d'un tétraèdre régulier de quatre autres oxygènes (figure 1), et d'un tétraèdre irrégulier de quatre hydrogènes. Cet édifice a trouvé une explication grâce à la liaison hydrogène entre molécules d'eau, en attribuant à l'oxygène deux liaisons hydrogène intermoléculaires en plus de deux liaisons covalentes.

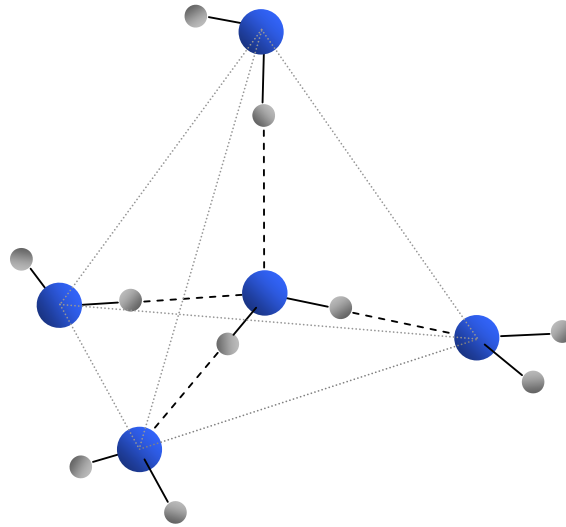


figure 1 : Coordination tétraédrique de l'eau solide par des liaisons hydrogène.

c) Par méthodes spectroscopiques.^(L2, L5)

La liaison hydrogène provoque une élongation de la liaison X-H, entraînant une diminution de quelques centaines de cm^{-1} le nombre d'onde de la vibration d'étirement, ainsi qu'une augmentation importante de l'intensité. Nous avons par exemple lors de la formation d'une liaison hydrogène avec le proton de la fonction alcool, affaiblissement de la liaison O-H et par conséquent une diminution du nombre d'onde en spectroscopie infrarouge, qui dans le cas d'une fonction alcool non associée par liaison H est de 3600 cm^{-1} , et qui en fonction du degré d'association, peut atteindre 3300 cm^{-1} . La liaison hydrogène influence également le spectre Raman par un glissement des fréquences de vibrations intramoléculaires et l'apparition de bandes d'absorption correspondant aux vibrations intermoléculaires.

En spectrométrie de résonance magnétique nucléaire, la formation de la liaison hydrogène réduit la densité électronique autour des protons, entraînant un déplacement du signal RMN vers les basses fréquences de quelque ppm.

2) **Nature de la liaison hydrogène.** ^(L2, L3, L4)

La liaison hydrogène est une interaction attractive entre un atome d'hydrogène lié de façon covalente à un atome donneur fortement électronégatif tels que l'azote ($\chi = 3$), l'oxygène ($\chi = 3,5$) et le fluor ($\chi = 4$), et un atome accepteur similaire faisant partie ou non de la même molécule que celle du donneur. La longueur de la liaison hydrogène est définie comme la distance entre les centres de ces deux atomes (figure 2).

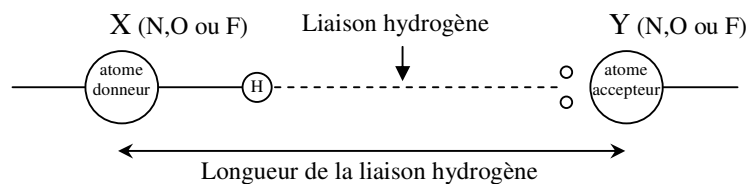


figure 2 : Représentation schématique de la liaison hydrogène.

a) **Interaction dipôle-dipôle.** ^(L1, L2, L3, L4, L5)

La liaison hydrogène est modélisée par une interaction de type dipôle-dipôle, comme c'est le cas pour les liaisons de Van der Waals. L'atome donneur X (N, O ou F) fortement électronégatif et la tendance qu'a l'hydrogène de se polariser positivement, favorise la délocalisation des électrons de la liaison vers l'atome donneur. Le noyau d'hydrogène et l'atome X forme alors un moment dipolaire fort. L'atome accepteur Y porteur d'un doublet non liant (polarisabilité très forte), est polarisé par le champ créé par le dipôle précédent. L'interaction électrostatique résultante entre les deux dipôles sera d'autant plus forte que l'atome Y pourra s'approcher de X-H. Cela est facilité par la petite taille de H et par une dimension modeste de X et de Y (ligne n=2 du tableau périodique des éléments). L'hydrogène reste donc lié de façon covalente à l'atome électronégatif d'origine, et sa distance à l'autre atome est réellement supérieure.

b) **Energie de la liaison.** ^(L2, L3, II)

L'énergie de liaison compte quatre contributions attractives et une contribution répulsive. La contribution attractive majoritaire (pour au moins 2/3 de l'énergie de liaison) est électrostatique et correspond à l'interaction coulombienne entraînant les dipôles de molécules voisines à s'aligner selon le principe d'énergie minimale. Les autres sont dues, à la polarisation d'une molécule sous l'influence du champ créé par sa voisine, au transfert de charge due à la délocalisation intermoléculaire des électrons, et à la corrélation de phase entre

les déplacements instantanés des électrons qui stabilise la liaison. La contribution répulsive est une conséquence du principe d'exclusion.

L'énergie d'une liaison hydrogène est de quelques dizaines de kiloJoules par mole, alors qu'une liaison de Van der Waals a une énergie entre 1 et 4 kJ/mol, pour plusieurs centaines de kJ pour les liaisons covalentes. L'énergie de la liaison hydrogène est d'environ 22,5 kJ/mol pour un dimère d'eau.

Cette énergie de liaison hydrogène est de l'ordre de celles mises en jeu dans les fluctuations thermiques à la température ambiante (300 K), ce qui explique son rôle essentiel dans les processus biologiques dont la réactivité est souvent conditionnée par l'évolution dynamique du réseau de liaisons hydrogène.

3) Propriétés de la liaison hydrogène.

a) Contraction de la distance entre l'atome donneur et l'atome accepteur. ^(L2, L3, L4)

La distance entre l'atome d'hydrogène et l'atome accepteur est bien plus petite que pour une liaison de Van der Waals, les molécules se rapprochant beaucoup plus que ne le permet la somme des rayons de Van der Waals. La distance entre X et Y, est alors approximativement égale à la somme des rayons de Van der Waals des atomes X et Y. La distance H-----O est par exemple d'environ 1,9 Å dans le complexe >N-H-----O=C<, alors que la somme des rayons de Van der Waals des atomes d'hydrogène et d'oxygène est de 2,6 Å. La liaison covalente H-O est par contre d'environ 1,0 Å. Dans les molécules biologiques les longueurs de liaisons hydrogène sont comprises entre 2,8 et 3,1 Å (tableau 2).

	distance X-----Y (Å)	
-O-H-----O<	2,8 ± 0,1	Liaison H dans l'eau
-O-H-----O=C<	2,8 ± 0,1	Liaison H entre molécule et l'eau
>N-H-----O<	2,9 ± 0,1	Liaison H entre molécule et l'eau
>N-H-----O=C<	2,9 ± 0,1	Liaison H très importante dans la structure des molécules biologiques.
>N-H-----N≡	3,1 ± 0,2	Liaison H très importante dans la structure des molécules biologiques.

tableau 2 : Fréquentes longueurs de liaisons hydrogène dans les molécules biologiques.

b) directivité de la liaison.^(L3, II)

L'angle de liaison est proche de 180° . Le proton pointe directement vers le doublet électronique non liant de l'atome accepteur. Cette directionnalité est une conséquence des 2 contributions attractives majeures que sont la contribution électrostatique et le transfert de charge, toutes deux hautement directionnelles. Elle est d'une très grande importance dans l'architecture moléculaire de la glace ou de l'eau à courte distance, ou encore dans l'organisation des structures biologiques régulières telles que les protéines (comme celle de l'hélice α) ou l'ADN.

c) processus coopératif.^(L2, L3)

La formation d'une liaison hydrogène entre deux molécules augmente la polarité de chacune d'elles. Cela a pour effet d'accroître la propriété d'autres atomes de la molécules, non encore engagés dans une liaison hydrogène, à être donneur ou accepteur de proton, et à favoriser ainsi la formation d'une deuxième liaison, et ainsi de suite. L'énergie de dissociation d'un trimère de $\text{N}\equiv\text{C}-\text{H}$ pour former un monomère et un dimère est par exemple environ 20% supérieur à celle du dimère. Celle d'un polymère $(\text{HCN})_n$ pour donner $(\text{HCN})_{n-1} + (\text{HCN})$ est environ 30% plus élevé que pour le dimère. Pour obtenir $(\text{HCN})_{n-k}$ et $(\text{HCN})_k$ à partir du polymère, l'énergie de dissociation augmente avec k .

Le moment dipolaire électrique augmente de façon similaire pour un dimère, trimère, etc... Nous avons par exemple pour un dimère d'eau $\mu = 2,6 \text{ D}$ au lieu de $1,85 \text{ D}$ si nous avons fait une simple somme des moments dipolaires des deux monomères.

4) Spectroscopies de la liaison hydrogène.

a) spectroscopie infra-rouge.^(L2, L3, L6)

La liaison hydrogène provoque une élongation de la liaison X-H due au transfert de charge, entraînant un affaiblissement et un déplacement vers les basses fréquences de la vibration. Nous allons présenter quelques résultats obtenus lors d'études de la liaison O-H...O, et dont les résultats sont qualitativement similaires à ceux d'un système X-H...Y. La figure 3 présente le déplacement de la fréquence de vibration de la liaison O-H (ν_{OH}) en fonction de la distance O...O.

Ce glissement est accompagné d'une variation du profil de la bande spectroscopique ainsi que de son intensité. Nous avons résumé dans le tableau 3 les différentes catégories d'associations avec leurs distances O...O, leurs énergies de liaison, ainsi que leurs positions et profils de bandes.

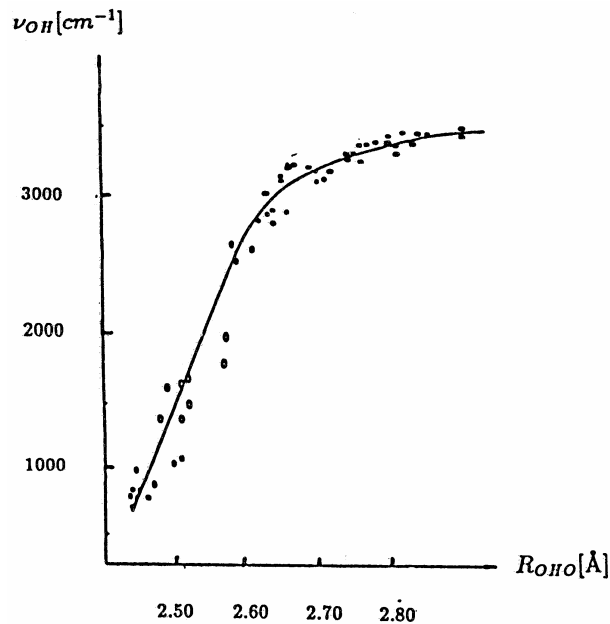


figure 3 : Résultats expérimentaux reliant la fréquence de vibration de la liaison O-H à la distance O...O.
 (issue de « Properties of H-bonding in the infrared spectral range, S.Bratos, H.Ratajczak and P.Viot,
 Hydrogen-bonded liquids, J.C.Dore and J.Teixeira Ed, (1991) 221-233 »
 d'après « A.Novak, Struct. Bonding, 18 (1974) 177 »)

b) Spectroscopie Raman.^(L3)

La liaison hydrogène est caractérisée en diffusion Raman par un glissement des fréquences de vibrations intramoléculaires et l'apparition de bandes d'absorption correspondant aux vibrations intermoléculaires. L'intensité de ces dernières reflète le nombre des proches molécules voisines dont les oscillations de liaison se couplent et se mettent en phase. Dans l'exemple de l'eau liquide, les spectres de diffusion Raman font apparaître une bande d'absorption d'intensité croissante lorsque la température est abaissée, due au couplage et à la mise en phase des oscillateurs intermoléculaires constitués par les liaisons O-H...O. L'intensité de la résonance ainsi produite est très sensible au nombre d'oscillateurs couplés, donc à l'ordonnement local qui reflète l'abondance et le regroupement des molécules. Les expériences de spectroscopie Raman permettent ainsi de suivre le renforcement de l'effet de résonance en fonction de l'abaissement de la température jusque dans le domaine de surfusion où le caractère collectif s'affirme de plus en plus.

intensité de la liaison	distance O...O (Å)	énergie de la liaison H (kcal/mol)	position et profil de la bande spectroscopique de la liaison O-H ν_{OH} (cm ⁻¹)	Profil de la courbe d'énergie potentiel en fonction de la longueur de la liaison OH.
molécules libres	∞			
faible	2.9-2.8	5-6		
moyenne à forte	2.8-2.6	6-9		
forte (asymétrique)	2.6-2.5	9-15		
forte (quasi symétrique)	2.5-2.47	15-20		
très forte (symétrique)	2.45			

Tableau 3 : Caractéristique des différentes catégories de liaisons hydrogènes.
 (issue de « Properties of H-bonding in the infrared spectral range, S.Bratos, H.Ratajczak and P.Viot, Hydrogen-bonded liquids, J.C.Dore and J.Teixeira Ed, (1991) 221-233)

c) Spectroscopie RMN.^(L2, L3, L5)

En pratique, on observe que l'absorption d'un proton varie selon son environnement dans la molécule. Le champ magnétique extérieur est en effet modifié localement par un champ magnétique induit dû aux mouvements électroniques de l'atome et de ses voisins. La formation de la liaison hydrogène réduit ainsi le bouclier magnétique moyen du proton, entraînant un déplacement du champ faible de quelque ppm. De plus, on met en évidence un effet d'anisotropie (d'environ 20 ppm) au niveau du bouclier magnétique du proton.

5) Effets de la deutération.^(L2, L6)

La deutération d'une liaison hydrogène faible a pour effet de diminuer le déplacement vers les basses fréquences de la bande de vibration de la liaison X-H, ainsi que son intensité et sa largeur à mi-hauteur. Ces trois paramètres décroissent d'un facteur $\sqrt{2}$ caractéristique d'une vibration harmonique. Alors que ce résultat favorise la formation de liaison-H par rapport à la liaison-D, la grande amplitude de déformation angulaire de la liaison-H par rapport à la liaison-D fait de cette dernière une liaison plus solide.

Sur des liaisons hydrogène fortes, l'effet de la deutération est anormal, avec une diminution plus importante de l'intensité, comprise entre 3 et 4, et un déplacement moindre de la bande de vibration X-D représenté sur la figure 4. C'est alors toujours la liaison-D qui est plus solide, et qui est trouvée majoritairement dans des mélanges comme (HF, DF ; Dyke, Howard et Klemperer (1972)), (HCN, DCN ; Buckingham et Liu (1981)) ou encore (H₂O, D₂O, HDO ; Engdahl et Nelander (1987)).

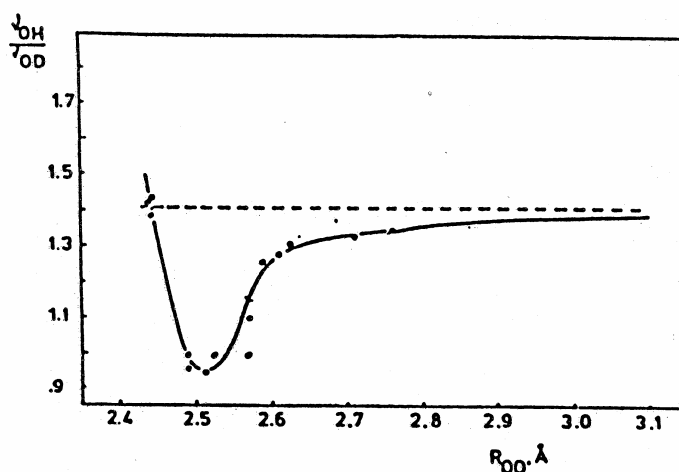


figure 4 : Variation du rapport entre la fréquence de vibration de la liaison O-H et celle de la liaison O-D, en fonction de la distance O...O .

(issue de « Properties of H-bonding in the infrared spectral range, S.Bratos, H.Ratajczak and P.Viot, Hydrogen-bonded liquids, J.C.Dore and J.Teixeira Ed, (1991) 221-233 »)

Bibliographie

Livres :

- L1 : Chimie générale, *Mc Quarrie, Rock*, De Boeck Université, troisième édition (1992).
- L2 : The hydrogen bond : an electrostatic interaction ?, *A.D.Buckingham*, Theoretical treatments of hydrogen bonding, D.Hadži Ed. (1997), 1-12.
- L3: Liaisons intermoléculaires, *A.Gerschel*, InterEditions/CNRS Editions, (1995).
- L4 : Biochemistry, *C.K.Mathews, K.E.Van Holde, K.G.Ahern*, Hardcover, troisième édition (2001).
- L5 : Chimie, *P.Grécias, J.P.Migeon*, Tec&Doc, quatrième édition (2001).
- L6 : Properties of H-bonding in the infrared spectral range, *S.Bratos, H.Ratajczak, P.Viot*, Hydrogen-bonded liquids, J.C.Dore and J.Teixeira Ed, (1991) 221-233

Sites Internet :

- I1 : « La liaison hydrogène », Y.Maréchal.
<http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doseau/decouv/proprie/liaisonHydro.html>, (mars 2003)

Chapitre II

La diffusion des neutrons

Introduction.

Le but de ce chapitre est de présenter les outils, tout d'abord théoriques puis expérimentaux, utilisés lors de ce travail.

Après avoir présenté succinctement le neutron et son intérêt comme outil d'investigation de la matière condensée (§1 et 2), nous étudierons la diffusion des neutrons. Dans un premier temps, par un seul atome (§3), en caractérisant les diffusions élastique et inélastique (§4), ainsi que les diffusions cohérente et incohérente (§5). Nous enchaînerons par l'étude de la diffusion d'un neutron par une assemblée d'atomes isotopiquement identiques (§6), en définissant la section efficace différentielle partielle, qui est la probabilité qu'un neutron incident de vecteur d'onde \vec{k}_i et d'énergie E entrant en interaction avec le système, d'être diffusé avec un vecteur d'onde \vec{k}_d et une énergie E' . Notons que c'est à cette section efficace différentielle partielle que nous accédons expérimentalement.

Nous présenterons ensuite, et de façon indépendante de ce qui précède, les fonctions de distribution de paires (§7) et de corrélation de van Hove (§8) pour un fluide monoatomique. Ces deux fonctions permettent d'exprimer respectivement les corrélations entre atomes distincts à un instant donné et les corrélations entre atomes à des instants différents (incluant l'auto-corrélation).

Nous montrerons ensuite (§9) comment les données expérimentales donnent accès à la fonction de corrélation de van Hove par l'intermédiaire d'une fonction appelée facteur de structure dynamique.

Nous intéressant à la structure, et non à la dynamique des systèmes étudiés, nous nous placerons (§10) dans le cadre de l'approximation statique, qui consiste à faire la somme du facteur de structure dynamique sur les échanges d'énergies. Les données expérimentales, qui donnent le nombre de neutrons diffusés dans une même direction qu'ils aient ou non même énergie, permettront alors d'avoir accès à la fonction de distribution de paires, par l'intermédiaire du facteur de structure dit « statique ».

Nous arrivons enfin (§11) au cas d'un système moléculaire à plusieurs espèces atomiques. Nous y présenterons les fondements de la méthode d'analyse développée dans l'équipe, ainsi que ses avantages par rapport à d'autres traitements, comme par exemple la méthode « reverse Monte Carlo ». Nous développerons le formalisme utilisé dans les chapitres suivants.

Nous présenterons ensuite les aspects expérimentaux (source de neutrons, diffractomètres,...), rencontrés au cours de ce travail.

Aspect théorique.

1) Le neutron. (LI,PI,CI,II)

C'est en 1930 que les physiciens allemands Walther Bothe et Herbert Becker mirent en évidence l'existence d'un nouveau rayonnement très pénétrant, en bombardant des particules alpha sur du béryllium. Le chercheur britannique James Chadwick émit l'idée que ce rayonnement était une onde de matière en 1932, et obtint le prix Nobel de physique en 1935 pour la découverte du neutron.

Les principales caractéristiques du neutron, qui est constitué d'un « quark up » et de deux « quarks down », sont résumées dans le tableau 4 ci-dessous.

masse	$m = 1,675 \cdot 10^{-27}$ kg $m = 1,00866$ u	
diamètre	$d \approx 10^{-15}$ m	
spin	$s = 1/2$	
moment magnétique	$\mu = -9.662 \cdot 10^{-27}$ JT ⁻¹ $\mu = -1.042 \cdot 10^{-3}$ μ_B	
désintégration	$n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}$ (anti-neutrino)	
période de désintégration	$T = 615$ s	

	description classique	description quantique
longueur d'onde		$\lambda = \frac{h}{m v}$ (v : vitesse)
vecteur d'onde		$\vec{k} \left(k = \frac{2\pi}{\lambda} \right)$
énergie	$E = 1/2 m v^2 = 3/2 k_B T$	$E = \hbar \omega \left(= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{h^2}{2m \lambda^2} \right)$
quantité de mouvement	$\vec{p} = m \vec{v}$	$\vec{p} = \hbar \vec{k}$

constante de Planck	$h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s $\hbar = 1,055 \cdot 10^{-34}$ J.s
constante de Boltzmann	$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J.K ⁻¹

tableau 4 : Caractéristiques principales du neutron et constantes utiles.

2) **Intérêt des neutrons.**^(L2,P1,P2,P3,C1,T1)

Utilisée pour la première fois par Clifford Shull en 1946 comme outil d'investigation de la matière condensée, la diffusion de neutrons est aujourd'hui reconnue comme un outil exceptionnel en raison des qualités particulières du neutron. Sa charge électrique nulle lui confère la capacité de sonder la matière en profondeur. Sa longueur d'onde et son énergie sont de l'ordre de grandeur des distances (de 1 à 2Å) et énergies caractéristiques (de 200 à 500 meV) des molécules (tableau 5). Il permet d'étudier la structure de la matière par des phénomènes d'interférence, et la dynamique par spectroscopie. Il est également possible d'accéder aux informations magnétiques dans la matière condensée en profitant du fait que le neutron porte un spin et un moment magnétique associé.

En comparant différentes techniques de diffusion de rayonnement, nous nous rendons compte qu'aucune autre ne permet d'étudier la structure et la dynamique en même temps (tableau 6).

température du neutron	Longueur d'onde	Energie
T = 25 K	$\lambda = 6,2 \text{ \AA}$	E = 2 meV
T = 300 K	$\lambda = 1,8 \text{ \AA}$	E = 25 meV
T = 3700 K	$\lambda = 0,5 \text{ \AA}$	E = 330 meV

tableau 5 : Longueur d'onde et énergie de neutrons thermalisés.

Rayonnement	Longueur d'onde	Energie
électrons	$\lambda \approx 0,06 \text{ \AA}$	E \approx 40 keV
Rayons X	$\lambda = 0,5 \text{ \AA} \text{ à } 2,5 \text{ \AA}$	E = 5 à 25 keV
UV-visible	$\lambda = 0,1 \text{ à } 0,8 \text{ \mu m}$	E = 1,5 à 12,5 eV
IR	$\lambda = 1 \text{ à } 10^3 \text{ \mu m}$	E = 10^{-3} à 1 eV

tableau 6 : Valeurs caractéristiques d'autres techniques de diffusion de radiation.

3) **Diffusion des neutrons par un atome.**^(L3,P1,C1)

Un neutron interagit avec un noyau par l'intermédiaire de forces nucléaires et magnétiques. La portée des interactions nucléaires étant de 100 à 1000 fois inférieure à la longueur d'onde du neutron incident, l'approximation de Born nous permet d'écrire le potentiel d'interaction sous la forme d'un pseudo-potentiel de Fermi :

$$V(\vec{r}) = \frac{2\pi \hbar^2}{m} b \delta(\vec{r} - \vec{R}) \quad (1)$$

\vec{r} désignant un point de l'espace, m la masse du neutron, \vec{R} la position du noyau et b la longueur de diffusion associée au noyau.

On associe au neutron incident une onde plane d'équation : $\psi(\vec{z}, t) = e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{z} - \omega t)}$

La diffusion se fait sous la forme d'une onde sphérique (figure 5) caractérisée par la longueur de diffusion b qui est un nombre complexe.

L'onde sphérique diffusée a pour équation : $\psi(\vec{r}, t) = -\frac{b}{r} e^{i(\vec{k}_d \cdot \vec{r} - \omega t)}$

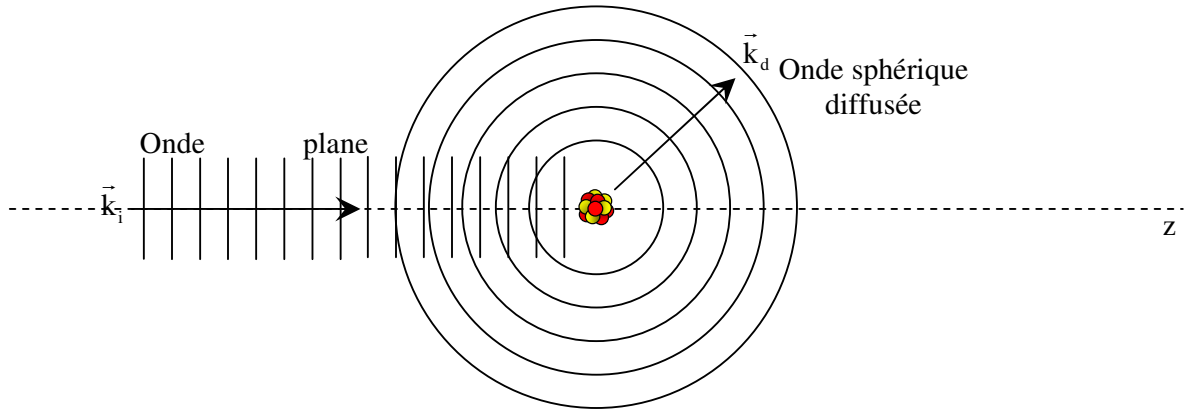


figure 5 : Diffusion sphérique d'une onde plane incidente par un noyau. On peut noter qu'un détecteur placé à une assez grande distance du noyau diffuseur voit l'onde comme étant plane.

La partie imaginaire de la longueur de diffusion correspond à l'absorption du neutron, et la partie réelle à la diffusion. Cette partie réelle est positive ou négative selon que l'interaction est attractive ou répulsive, et varie comme l'inverse de la vitesse du neutron. Cependant, loin du seuil d'absorption, parties réelle et imaginaire peuvent être considérées constantes, et b comme une grandeur réelle indépendante de la longueur d'onde du neutron.

En définissant la section efficace de diffusion σ comme le nombre de neutrons diffusés par seconde divisé par le flux incident de neutrons, nous obtenons dans le cas d'un atome lié pour lequel la diffusion est toujours élastique :

$$\sigma = \frac{\left| \left(\frac{b}{r} \right) e^{i(\vec{k}_d \cdot \vec{r} - \omega t)} \right|^2}{\frac{\left| e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{z} - \omega t)} \right|^2}{4\pi r^2}} \Rightarrow \sigma = 4\pi b^2 \quad (2)$$

L'unité usuelle de la section efficace est le barn ($1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$).

Les sections efficaces de diffusion sont données dans des tables pour les atomes liés (exemple : les tables de Sears) mais ces valeurs sont plus faibles si ces noyaux sont libres. Soit σ_{libre} la section efficace pour un noyau libre (par exemple pour un gaz) et $\sigma_{\text{lié}}$ celle pour un noyau fixe, nous avons :

$$\sigma_{\text{libre}} = \left(\frac{A}{A+1} \right)^2 \sigma_{\text{lié}} \quad (A = \text{masse du noyau} / \text{masse du neutron}) \quad (3)$$

Si la différence est rapidement négligeable pour des noyaux lourds, il n'en est rien pour les noyaux légers. Cela nous donne par exemple un rapport de quatre dans le cas de l'hydrogène. Des corrections sont alors nécessaires lors de l'analyse d'expériences dont les échantillons comportent des noyaux légers.

4) Diffusion élastique et inélastique.

La diffusion d'un noyau par un neutron peut se faire sans perte d'énergie. Il y a alors diffusion élastique et le module du vecteur d'onde est conservé. La diffusion avec changement d'énergie dite inélastique est due au fait que les neutrons thermiques sont sensibles aux énergies très faibles de déplacement des noyaux.

Nous avons dans les deux cas de figure un changement de direction du vecteur d'onde, et le vecteur transfert de moment \vec{Q} est défini comme la différence entre le vecteur d'onde incident \vec{k}_i et le vecteur d'onde diffusé \vec{k}_d .

$$\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_d \quad (4)$$

Les cas de figures possibles pour les chocs élastiques et inélastiques sont représentés schématiquement sur la figure 6.

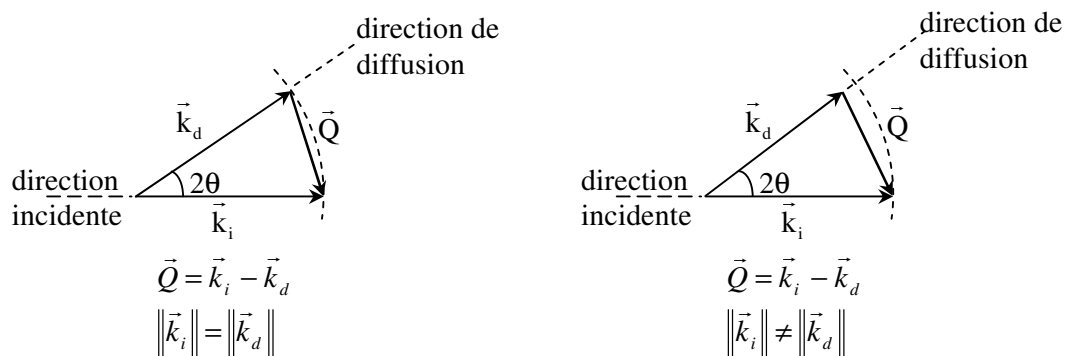


figure 6 : représentation schématique de processus élastique et inélastique de diffusion d'un neutron par un noyau.

L'angle 2θ , appelé angle de diffusion, nous permet d'écrire dans tous les cas :

$$\begin{aligned}\vec{Q} &= \vec{k}_i - \vec{k}_d \\ \|\vec{Q}\|^2 &= (\vec{k}_i - \vec{k}_d) \cdot (\vec{k}_i - \vec{k}_d) \\ \|\vec{Q}\|^2 &= \|\vec{k}_i\|^2 + \|\vec{k}_d\|^2 - 2\vec{k}_i \cdot \vec{k}_d \\ Q^2 &= k_i^2 + k_d^2 - 2k_i k_d \cos(2\theta)\end{aligned}\quad (5)$$

Dans le cas particulier d'une diffusion élastique, $k_i = k_d = k$, nous avons :

$$Q = 2k \sin \theta = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (6)$$

Dans le cas d'une diffusion inélastique, nous déterminons l'énergie échangée entre le neutron et le système diffuseur par :

$$\Delta E = \hbar \omega = -\frac{\hbar^2}{2m} (k_d^2 - k_i^2) \quad (7)$$

comptée par convention positivement lorsque le neutron perd de l'énergie.

5) Diffusion cohérente et incohérente. ^(L3,T1,T2)

En considérant le spin S du noyau et en le combinant avec le spin $\frac{1}{2}$ du neutron, nous obtenons deux spins possibles qui sont $S+\frac{1}{2}$ et $S-\frac{1}{2}$. Halpern et Johnson ont associé en 1939 deux longueurs de diffusions distinctes à ces solutions, qui sont notées b_+ et b_- . De plus, pour les spins $S+\frac{1}{2}$ et $S-\frac{1}{2}$, le nombre d'orientations possibles est respectivement $2S+2$ et $2S$, ce qui donne à la longueur de diffusion b_+ un poids $w_+ = (S+1)/(2S+1)$, et donne à la longueur de diffusion b_- un poids $w_- = S/(2S+1)$.

Pour un système à plusieurs noyaux isotopiquement identiques, on appelle longueur de diffusion cohérente la moyenne de toutes les longueurs de diffusion. Cette longueur notée b_{coh} aura alors pour expression :

$$b_{\text{coh}} = \langle b \rangle = w_+ b_+ + w_- b_- \quad (8)$$

et nous permet de définir la section de diffusion cohérente, qui a pour expression dans le cas d'une diffusion élastique :

$$\sigma_{\text{coh}} = 4\pi b_{\text{coh}}^2 = 4\pi (w_+ b_+ + w_- b_-)^2 \quad (9)$$

Avec l'expression de la section efficace totale :

$$\sigma_{\text{tot}} = 4\pi \langle b^2 \rangle = 4\pi (w_+ b_+^2 + w_- b_-^2) \quad (10)$$

nous pouvons finalement déduire l'expression de la section efficace de diffusion incohérente :

$$\sigma_{\text{inc}} = \sigma_{\text{tot}} - \sigma_{\text{coh}} \quad (11)$$

$$\sigma_{\text{inc}} = 4\pi \left\{ (w_+ b_+^2 + w_- b_-^2) - (w_+ b_+ + w_- b_-)^2 \right\}$$

$$\sigma_{\text{inc}} = 4\pi \left\{ w_+ b_+^2 + w_- b_-^2 - w_+^2 b_+^2 - w_-^2 b_-^2 - 2 w_+ b_+ w_- b_- \right\}$$

$$\sigma_{\text{inc}} = 4\pi \left\{ w_+ (1 - w_+) b_+^2 + w_- (1 - w_-) b_-^2 - 2 w_+ b_+ w_- b_- \right\}$$

Puisque par définition $w_+ + w_- = 1$, nous obtenons :

$$\sigma_{\text{inc}} = 4\pi \left\{ w_+ w_- (b_+^2 + b_-^2) - 2 w_+ b_+ w_- b_- \right\}$$

$$\sigma_{\text{inc}} = 4\pi \left\{ w_+ w_- (b_+ - b_-)^2 \right\} \quad (12)$$

La partie cohérente de la diffusion est donc celle qui correspond à une valeur moyenne de longueur de diffusion attribuée à tous les atomes et à tout instant. Chaque diffusion par un noyau sera alors cohérente avec celles des autres noyaux et nous aurons formation d'interférences constructives qui nous renseigneront sur la structure de la matière.

La diffusion incohérente est liée à l'écart à la moyenne des longueurs de diffusion, et engendrera des interférences destructives. Elle ne contient aucune information structurale mais renseigne sur les mouvements individuels des atomes.

$$\text{Nous pourrions également écrire } \sigma_{\text{inc}} = 4\pi b_{\text{inc}}^2 \text{ en posant } b_{\text{inc}}^2 = \langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2. \quad (13)$$

Notons que pour un système constitué d'une espèce atomique donnée, la contribution incohérente sera également due à la distribution isotopique.

6) Diffusion par une assemblée d'atomes. (L4,L5,P1,C1,T1,T2)

L'équation de base de la diffusion de neutrons par un système est l'expression de la section efficace différentielle partielle qui représente la probabilité qu'un neutron incident de vecteur d'onde \vec{k}_i et d'énergie E entrant en interaction avec un système dans l'état ζ , d'être

diffusé dans un angle solide $d\Omega$ autour du vecteur d'onde \vec{k}_d avec une énergie comprise entre E' et $E'+dE'$, en faisant passer le système diffuseur à l'état ζ' :

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E'} \right)_{\substack{\vec{k}_i \rightarrow \vec{k}_d \\ \zeta \rightarrow \zeta'}} = \frac{k_d}{k_i} \left(\frac{m}{2\pi \hbar^2} \right)^2 \left| \langle \vec{k}_d \zeta' | V | \vec{k}_i \zeta \rangle \right|^2 \delta((E_{\zeta'} - E_{\zeta}) - \hbar \omega) \quad (14)$$

Lors d'une expérience de diffusion de neutrons, il nous est impossible de nous limiter à un état initial ζ et à un état final ζ' . L'information mesurée est en fait une double somme : tout d'abord, pour un état initial donné, sur tout les états finaux possibles, puis sur les états initiaux pondérés de leur probabilité d'existence p_{ζ} . Notons que cette probabilité dépend de l'état

thermique du système d'après l'équation $p_{\zeta} = \frac{e^{-\frac{E_{\zeta}}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{E_{\zeta_i}}{k_B T}}}$.

L'expression du pseudo-potentiel de Fermi pour un système à N centres diffuseurs $V(\vec{r}) = \frac{2\pi \hbar^2}{m} \sum_{j=1}^N b_j \delta(\vec{r} - \vec{r}_j)$, et le fait que la moyenne thermique à une température T de l'opérateur A est tel que $\langle A \rangle = \sum_{\zeta} p_{\zeta} \langle \zeta | A | \zeta' \rangle$, nous amènent à l'équation :

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E'} \right)_{\vec{k}_i \rightarrow \vec{k}_d} = \frac{1}{2\pi \hbar} \frac{k_d}{k_i} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{ij} \langle b_i^* b_j \rangle \langle e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i(0)} \cdot e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (15)$$

(le développement détaillé du calcul est donné en annexe I intitulée « Calcul de l'expression simplifiée de la section efficace différentielle partielle »)

Afin de simplifier les équations qui vont suivre, nous allons revenir au cas d'un système mononucléaire (un seul type d'atome et un seul type d'isotope). Il n'y a alors généralement pas de corrélation entre les longueurs de diffusion et les positions des atomes. En prenant en compte le fait que c'est la partie réelle de la longueur de diffusion qui entre en jeu pour la diffusion, l'équation de la section efficace différentielle partielle devient :

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E'} \right)_{\vec{k}_i \rightarrow \vec{k}_d} = \frac{1}{2\pi \hbar} \frac{k_d}{k_i} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{ij} \langle b_i b_j \rangle \langle e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i(0)} \cdot e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (16)$$

En utilisant les expressions (8) et (13), la section efficace différentielle partielle peut donc s'écrire comme étant la somme d'un terme caractéristique de la diffusion cohérente et d'un terme caractéristique de la diffusion incohérente.

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E'} \right)_{\text{coh}} = \frac{1}{2\pi \hbar} \frac{k_d}{k_i} b_{\text{coh}}^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{ij} \left\langle e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i(0)} \cdot e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j(t)} \right\rangle e^{-i\omega t} dt \quad (17)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E'} \right)_{\text{inc}} = \frac{1}{2\pi \hbar} \frac{k_d}{k_i} b_{\text{inc}}^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_i \left\langle e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i(0)} \cdot e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i(t)} \right\rangle e^{-i\omega t} dt \quad (18)$$

Remarquons que le terme cohérent comprend aussi bien les interactions entre paires d'atomes que les corrélations d'un noyau avec lui-même, tandis que le terme incohérent ne comprend que les interactions d'un noyau avec lui-même. Il faut donc distinguer ces expressions des sections efficaces « distincte » et « self » pour lesquelles nous avons respectivement $i \neq j$ et $i = j$. La combinaison des équations (17) et (18) donne :

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E'} \right)_{\text{distincte}} = \frac{1}{2\pi \hbar} \frac{k_d}{k_i} b_{\text{coh}}^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{i \neq j} \left\langle e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i(0)} \cdot e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j(t)} \right\rangle e^{-i\omega t} dt \quad (19)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E'} \right)_{\text{self}} = \frac{1}{2\pi \hbar} \frac{k_d}{k_i} \underbrace{(b_{\text{coh}}^2 + b_{\text{inc}}^2)}_{\langle b^2 \rangle} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_i \left\langle e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i(0)} \cdot e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i(t)} \right\rangle e^{-i\omega t} dt \quad (20)$$

7) La fonction de distribution de paires. ^(P4, C2)

Soit un fluide monoatomique constitué de N atomes dans un volume V. On définit la fonction densité à 1 particule dépendante du temps, en \vec{r} et à l'instant t, en utilisant la fonction δ :

$$\rho^{(1)}(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) \quad (21)$$

où $\vec{r}_i(t)$ est la position instantanée du centre de masse d'un atome i à l'instant t. $\rho^{(1)}(\vec{r}, t)$ est alors égale à 1 s'il y a un atome en \vec{r} à l'instant t, et égale à 0 dans le cas contraire.

La fonction densité de particule, ou fonction de distribution à une particule, s'écrit comme la moyenne sur le temps de la fonction densité dépendant du temps :

$$\rho^{(1)}(\vec{r}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho^{(1)}(\vec{r}, t) dt \quad (22)$$

la probabilité moyennée sur le temps de trouver un atome dans un volume élémentaire $d\vec{r}$ étant alors égale à $\rho^{(1)}(\vec{r}) d\vec{r}$.

($d\vec{r}$ étant un élément de volume élémentaire centré en \vec{r} , et égal à $dx.dy.dz$ dans un repère cartésien et à $r^2.\sin\theta.dr.d\theta.d\varphi$ en coordonnées sphériques)

On définit de même les fonctions densité de paires dépendante et indépendante du temps, par :

$$\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^{N-1} \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_i(t)). \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_j(t)) \quad (23)$$

$$\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) dt \quad (24)$$

Ainsi $\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$ est la probabilité moyenne de trouver en même temps un atome dans le volume $d\vec{r}_1$ et un autre dans $d\vec{r}_2$. Mais si les volumes $d\vec{r}_1$ et $d\vec{r}_2$ sont proches, la probabilité de trouver un atome en $d\vec{r}_2$ peut dépendre de la probabilité d'occupation de $d\vec{r}_1$. Dans ce cas :

$$\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \neq \rho^{(1)}(\vec{r}_1). \rho^{(1)}(\vec{r}_2) \quad (25)$$

et nous définissons la fonction de distribution de paires $g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ telle que :

$$\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho^{(1)}(\vec{r}_1). \rho^{(1)}(\vec{r}_2). g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (26)$$

Si le système est homogène, nous avons $\rho^{(1)}(\vec{r}_1) = \rho^{(1)}(\vec{r}_2) = \rho_0 = N/V$, et nous pouvons prendre n'importe quel point comme origine. Si nous choisissons \vec{r}_1 comme origine, nous pouvons remplacer \vec{r}_1, \vec{r}_2 par $\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$, et l'expression précédente devient :

$$\rho^{(2)}(\vec{r}) = \rho_0^2 . g^{(2)}(\vec{r}) \quad (27)$$

Enfin, pour un système isotrope, nous pouvons utiliser le module de \vec{r} :

$$\rho^{(2)}(r) = \rho_0^2 . g(r) \quad (\text{L'exposant (2) est oublié par commodité}) \quad (28)$$

8) La fonction de corrélation de van Hove.^(C2)

Nous avons, dans le paragraphe précédent, étudié les corrélations entre les positions d'atomes distincts à un instant donné. Pour faire une étude plus complète de la dynamique d'un système, Van Hove a introduit une nouvelle fonction, appelée fonction de corrélation spatio-temporelle, donnant la probabilité de trouver un atome en \vec{r}_1 à l'instant t_1 s'il y avait un atome en \vec{r}_0 à l'instant t_0 . Si le système est homogène, isotrope et à l'équilibre thermodynamique,

seule la distance $\vec{r} = \vec{r}_i - \vec{r}_0$ entre les atomes et l'intervalle de temps $t = t_1 - t_0$ sont des variables pertinentes. La fonction sera alors notée $G(\vec{r}, t)$ et telle que :

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{ij} \int \langle \delta(\vec{r}' - \vec{r}_i(0)) \cdot \delta(\vec{r}' + \vec{r} - \vec{r}_j(t)) \rangle d\vec{r}' \quad (29)$$

et plus simplement :

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{ij} \langle \delta(\vec{r} + \vec{r}_i(0) - \vec{r}_j(t)) \rangle \quad (30)$$

On distingue alors facilement le cas $i = j$ qui caractérise l'auto-corrélation, c'est à dire la position d'un même atome au cours du temps, du cas $i \neq j$ caractérisant les mouvements corrélés d'atomes différents. Nous noterons alors

$$G(\vec{r}, t) = G_s(\vec{r}, t) + G_d(\vec{r}, t) \quad (31)$$

avec les indices s pour « self » et d pour « distinct ».

Remarquons que pour $t = 0$, nous nous trouvons dans le cas du paragraphe précédent, c'est-à-dire celui d'une étude du système à un instant donné, et que nous devons alors pouvoir relier les différents résultats. Pour G_s nous obtenons, en utilisant l'équation (30) :

$$G_s(\vec{r}, 0) = \frac{1}{N} \sum_i \langle \delta(\vec{r} + \vec{r}_i - \vec{r}_i) \rangle = \delta(\vec{r}) \quad (32)$$

traduction mathématique du fait qu'un atome ne peut pas se trouver à deux endroits au même instant. Pour le terme « distinct », nous avons, en utilisant (29) :

$$G_d(\vec{r}, 0) = \frac{1}{N} \sum_{i \neq j} \int \langle \delta(\vec{r}' - \vec{r}_i) \cdot \delta(\vec{r}' + \vec{r} - \vec{r}_j) \rangle d\vec{r}' \quad (33)$$

L'ordre de sommation n'intervenant pas en mécanique classique :

$$G_d(\vec{r}, 0) = \frac{1}{N} \int \sum_{i \neq j} \langle \delta(\vec{r}' - \vec{r}_i) \cdot \delta(\vec{r}' + \vec{r} - \vec{r}_j) \rangle d\vec{r}'$$

et d'après les expressions (26) et (27) de la fonction densité de paires :

$$G_d(\vec{r}, 0) = \frac{1}{N} \int \rho^{(2)}(\vec{r}', \vec{r}' + \vec{r}) d\vec{r}'$$

ou encore, en choisissant \vec{r}' comme origine :

$$G_d(\vec{r}, 0) = \frac{1}{N} \int \rho^{(2)}(\vec{r}) d\vec{r}' \quad (34)$$

En remarquant que $\frac{1}{N} \int \rho^{(2)}(\vec{r}) d\vec{r}' = \frac{1}{N} \rho^{(2)}(\vec{r}) \int d\vec{r}' = \frac{V}{N} \rho^{(2)}(\vec{r}) = \frac{\rho^{(2)}(\vec{r})}{\rho_0}$, et en utilisant les équation (30) et (31) pour un système homogène et isotrope, nous obtenons :

$$G_d(r, 0) = \rho_0 \cdot g(r) \quad (35)$$

Notons que nous avons maintenant ρ_0 , et non plus ρ_0^2 comme c'était le cas dans l'équation (28), ceci étant dû au fait que nous sommes maintenant certain d'avoir un atome à l'origine.

9) Le facteur de structure dynamique.^(C1,C2,T2)

Le facteur de structure dynamique $S(\vec{Q}, \omega)$ est par définition la double transformée de Fourier (spatiale et temporelle) de la fonction de corrélation de van Hove $G(\vec{r}, t)$.

$$S(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi \hbar} \iint G(\vec{r}, t) e^{i(\vec{Q} \cdot \vec{r} - \omega t)} d\vec{r} dt \quad (36)$$

En utilisant l'expression de $G(\vec{r}, t)$ donnée par l'équation (30), nous pouvons écrire :

$$S(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi \hbar} \frac{1}{N} \iint \left[\sum_{ij} \langle \delta(\vec{r} + \vec{r}_i(0) - \vec{r}_j(t)) \rangle \right] e^{i(\vec{Q} \cdot \vec{r} - \omega t)} d\vec{r} dt$$

$$S(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi \hbar} \frac{1}{N} \int \left[\int \sum_{ij} \langle \delta(\vec{r} + \vec{r}_i(0) - \vec{r}_j(t)) \rangle e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \right] e^{-i\omega t} dt$$

et finalement :

$$S(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi \hbar} \frac{1}{N} \int \sum_{ij} \langle e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i(0)} \cdot e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (37)$$

En définissant le facteur de structure dynamique incohérent $S_{inc}(\vec{Q}, \omega)$ tel que,

$$S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{1}{N} \int \sum_i \left\langle e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}_i(0)} \cdot e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}_i(t)} \right\rangle e^{-i\omega t} dt \quad (38)$$

nous pouvons relier les sections efficaces différentielles partielles définies par les équations (17) et (18), aux facteurs de structures dynamiques total et incohérent :

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E'} \right)_{\text{coh}} = \frac{k_d}{k_i} b_{\text{coh}}^2 N S(\vec{Q}, \omega) \quad (39)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E'} \right)_{\text{inc}} = \frac{k_d}{k_i} b_{\text{inc}}^2 N S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega) \quad (40)$$

C'est donc au facteur de structure dynamique que nous accédons par une expérience de diffusion de neutrons, et qui nous donnera ensuite par double transformée de Fourier la fonction de corrélation spatio-temporelle.

10) Approximation statique. ^(P4,P5,P6,C2,T2,T3,D1)

Considérons maintenant la diffusion par des atomes ayant des positions fixes, dans le cadre de l'approximation statique qui est satisfaite lorsque les transferts d'énergie $\hbar\omega$ sont négligeables devant l'énergie des neutrons incidents. Rappelons que dans ces conditions $k_d = k_i$ et $Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$, et que cette condition sera difficilement réalisable dans le cas de noyaux légers.

a) La section efficace différentielle.

Soit $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)$ la section efficace différentielle représentant la quantité de neutrons diffusés dans un angle solide $\partial\Omega$. Elle s'écrit par définition :

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right) = \int_{-\infty}^{E_i} \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} \right) dE \quad (41)$$

avec E_i l'énergie du neutron incident, et en considérant comme infinie l'énergie que peut céder le système.

L'intégrale de l'équation (41) effectuée à transfert de moment constant et l'expression (15) de la section efficace différentielle partielle vont nous permettre de trouver l'équation maîtresse de la diffusion de neutrons dans le cadre de l'approximation statique :

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right) = \int_{-\infty}^{E_i} \left(\frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{ij} \langle b_i b_j e^{-i\bar{Q}\cdot\bar{r}_i(0)} \cdot e^{i\bar{Q}\cdot\bar{r}_j(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \right) dE \quad (42)$$

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{E_i} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{ij} \langle b_i b_j e^{-i\bar{Q}\cdot\bar{r}_i(0)} \cdot e^{i\bar{Q}\cdot\bar{r}_j(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt d\omega$$

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right) = \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{ij} \langle b_i b_j e^{-i\bar{Q}\cdot\bar{r}_i(0)} \cdot e^{i\bar{Q}\cdot\bar{r}_j(t)} \rangle \delta(t) dt$$

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right) = \sum_{ij} \langle b_i b_j e^{-i\bar{Q}\cdot\bar{r}_i(0)} \cdot e^{i\bar{Q}\cdot\bar{r}_j(0)} \rangle$$

Nous voyons alors que la section efficace différentielle donne une représentation du système à un instant $t = 0$, ce que nous retrouverons plus loin, lorsque nous relierons le facteur de structure à la fonction de distribution de paire.

Enfin, en posant $\bar{r}_{ij} = \bar{r}_j(0) - \bar{r}_i(0)$ nous obtenons l'expression :

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right) = \sum_{ij} \langle b_i b_j e^{-i\bar{Q}\cdot\bar{r}_{ij}} \rangle \quad (43)$$

Si nous nous replaçons maintenant dans le cadre d'une seule espèce atomique, et en remarquant que $\sum_i \langle e^{-i\bar{Q}\cdot\bar{r}_i} \rangle = N$, nous pouvons réécrire les équations (17) à (20) pour les sections efficaces, cohérente, incohérente, distincte et self :

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)_{\text{coh}} = b_{\text{coh}}^2 \sum_{ij} \langle e^{-i\bar{Q}\cdot\bar{r}_{ij}} \rangle \quad (44)$$

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)_{\text{inc}} = b_{\text{inc}}^2 N \quad (45)$$

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)_{\text{distinct}} = b_{\text{coh}}^2 \sum_{i \neq j} \langle e^{-i\bar{Q}\cdot\bar{r}_{ij}} \rangle \quad (46)$$

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)_{\text{self}} = \langle b^2 \rangle N \quad (47)$$

et nous remarquons que les parties, incohérente et self sont des constantes. Seule la partie cohérente du terme distinct est non constante. Nous pouvons alors faire une représentation schématique d'un spectre de liquide en diffusion élastique (figure 7).

Nous indiquons également sur la représentation l'ordonnée à l'origine qui dépend de la diffusion incohérente et de la valeur à l'origine $S(0)$ du facteur de structure statique défini dans le paragraphe suivant. Notons que cette limite aux petits vecteurs de diffusion du facteur de structure rend compte de la thermodynamique du système. Un calcul utilisant le théorème de compressibilité et dont le détail peut être trouvé dans la thèse de Françoise Leclercq^(T4), aboutit en effet à $S(0) = \rho k_B T \chi_T$, avec k_B la constante de Boltzmann, T la température et χ_T la compressibilité isotherme.

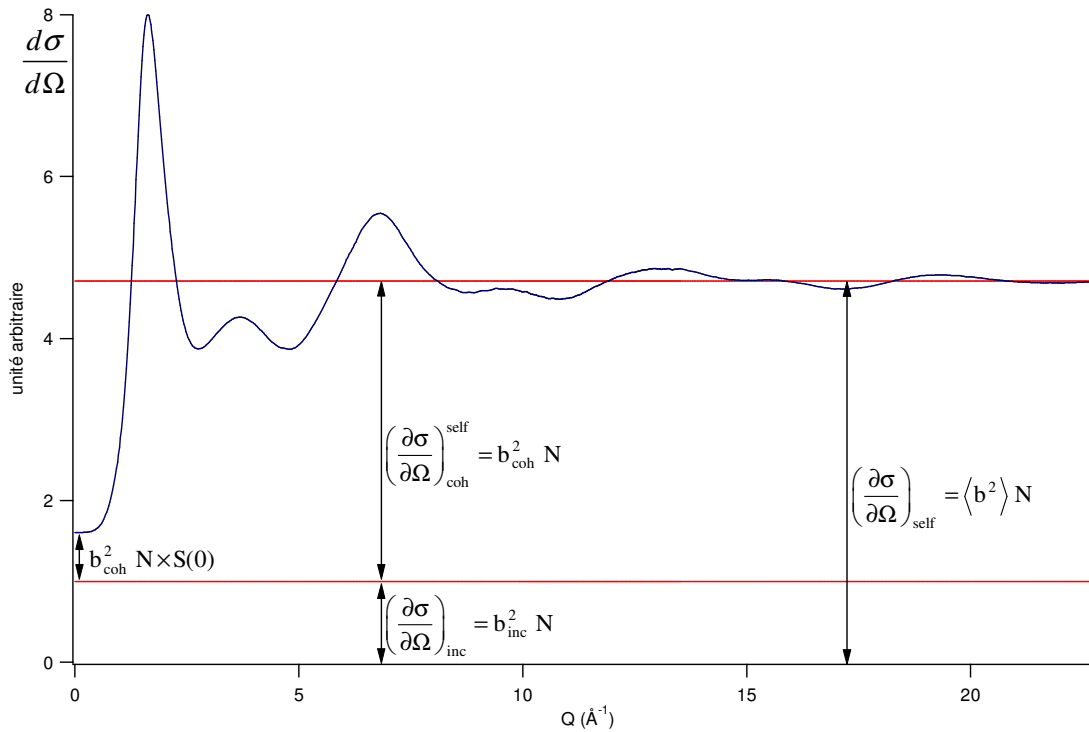


figure 7 : Schéma d'un spectre de liquide atomique en diffusion élastique.

b) Facteur de structure statique.

En définissant le facteur de structure statique $S(\vec{Q})$ (que nous appellerons plus simplement facteur de structure par la suite) comme la somme du facteur de structure dynamique sur les échanges d'énergies, un développement identique à celui aboutissant à l'équation (43) nous permet de déterminer une expression de $S(\vec{Q})$ à partir de l'expression (37) :

$$S(\vec{Q}) = \frac{1}{N} \sum_{ij} \langle e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{ij}} \rangle \quad (48)$$

et la décomposition de la section efficace différentielle en un terme cohérent et un terme incohérent aura pour expression simple dans le cas d'un système monoatomique :

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right) = N (b_{\text{coh}}^2 S(\vec{Q}) + b_{\text{inc}}^2) \quad (49)$$

(Nous retrouvons l'ordonnée à l'origine $N (b_{\text{coh}}^2 S(0) + b_{\text{inc}}^2)$ indiquée sur la figure 7)

Si nous voulons maintenant décomposer la section efficace différentielle en un terme distinct et un terme self, remarquons que le facteur de structure peut s'écrire

$$S(\vec{Q}) = 1 + \frac{1}{N} \sum_{i \neq j} \langle e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{ij}} \rangle \quad (50)$$

où nous voyons que la limite de $S(\vec{Q})$ à l'infini est égale à 1.

Le second terme de la somme (50), correspondant au phénomène d'interférences cohérentes entre des noyaux distincts, est appelé fonction d'interférence.

Dans le cadre d'une étude pour laquelle le spectre en énergie des neutrons diffusés n'est pas accessible, c'est donc la section efficace différentielle et par conséquent le facteur de structure statique qui sera mesuré.

c) Le facteur de structure statique, un « cliché » du système diffuseur.

Par définition du facteur de structure, nous avons à transfert de moment constant :

$$S(\vec{Q}) = \int_{-\infty}^{E_i} S(\vec{Q}, \omega) dE \quad (51)$$

En remplaçant $S(\vec{Q}, \omega)$ par sa définition (36) puis en utilisant à nouveau la forme intégrale de la fonction δ , nous obtenons :

$$S(\vec{Q}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} G(\vec{r}, t) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}} \delta(t) dt d\vec{r} \quad (52)$$

et :

$$S(\vec{Q}) = \int G(\vec{r}, 0) e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \quad (53)$$

Nous voyons à nouveau, par l'intermédiaire de la fonction de corrélation spatio-temporelle avec $t = 0$, que le facteur de structure nous fournit un « cliché » du système diffuseur.

d) Cas d'un système homogène, isotrope.

Si le système est homogène, les équations (32) et (35) nous permettent de réécrire l'équation (53) :

$$S(\vec{Q}) = \int (\delta(\vec{r}) + \rho_0 \cdot g(\vec{r})) e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \quad (54)$$

$$S(\vec{Q}) = 1 + \rho_0 \int g(\vec{r}) e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \quad (55)$$

$$S(\vec{Q}) = 1 + \rho_0 \int (g(\vec{r}) - 1) e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} + \rho_0 \delta(\vec{Q}) \quad (56)$$

Le second terme de la somme représente l'écart à la densité atomique moyenne et est à l'origine de la diffusion. Le dernier terme représente la densité atomique moyenne dont l'intensité diffusée à $\vec{Q} = \vec{0}$ est confondue avec le faisceau incident. N'étant de ce fait pas accessible expérimentalement, il ne sera pas pris en compte dans ce qui suit.

Pour un système isotrope, une moyenne sur toutes les orientations nous amène à un système à symétrie sphérique pour lequel $d\vec{r} = 4\pi r^2 dr$ et $\langle e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} \rangle = \frac{\sin(Qr)}{Qr}$.

Dans le cadre de l'approximation statique et de l'étude d'un système homogène et isotrope, nous pouvons donc simplifier l'expression du facteur de structure statique et le lier à la fonction de distribution de paires par transformée de Fourier :

$$S(Q) = 1 + \frac{4\pi\rho_0}{Q} \int_0^{+\infty} r (g(r) - 1) \sin(Qr) dr \quad (57)$$

$$\begin{array}{l} \text{transformée de} \\ \Rightarrow \\ \text{Fourier inverse} \end{array} \quad g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho_0 r} \int_0^{+\infty} Q (S(Q) - S(\infty)) \sin(Qr) dQ \quad (58)$$

Une expérience de diffusion de neutrons pour laquelle le spectre en énergie n'est pas accessible nous donne donc accès à la fonction de distribution de paires par l'intermédiaire des équations (49) et (58).

11) Cas d'un liquide moléculaire constitué de plusieurs espèces atomiques, dans le cadre de l'approximation statique. ^(P6,13)

Dans le cas où il existe entre les atomes des liaisons chimiques, la diffusion des neutrons ne s'en trouve pas affectée, et l'ensemble des développements précédents reste valable. Par contre, le résultat de ces développements devrait mettre en évidence les caractéristiques moléculaires que sont les longueurs de liaisons et les modes de vibrations intramoléculaires.

L'étude d'un liquide revient à se placer dans le cadre de systèmes homogènes et isotropes. Les développements précédents resteront donc valables. Par contre, dans le cas d'un système polyatomique, nous ne pouvons plus échapper à la corrélation entre la position d'un atome et sa longueur de diffusion ; Simplification que nous avons faite dès l'équation (16) dans le développement général, puis à partir de l'équation (43) dans le cadre de l'approximation statique.

D'après Powles le facteur de structure moléculaire, qui correspond au facteur de structure pour un liquide atomique, s'écrit :

$$S_m(\bar{Q}) = \frac{1}{N_m} \frac{\sum_{i,j}^{N_m * N} \langle b_i b_j e^{-i\bar{Q} \cdot \bar{r}_{ij}} \rangle}{\left(\sum_i^N \langle b_i \rangle \right)^2} \quad (59)$$

avec N_m le nombre de molécules et N le nombre d'atome par molécule. Il peut alors s'exprimer comme la somme d'un facteur de structure intermoléculaire ($D_m(\bar{Q})$) et d'un facteur de structure intramoléculaire qui s'écrit :

$$f_1(\bar{Q}) = \frac{\sum_{i,j}^N \langle b_i b_j e^{-i\bar{Q} \cdot \bar{r}_{ij}} \rangle}{\left(\sum_i^N \langle b_i \rangle \right)^2} \quad (60)$$

ou encore pour un liquide moléculaire isotrope :

$$f_1(\bar{Q}) = \frac{\sum_{i,j} \langle b_i \rangle \langle b_j \rangle \frac{\sin(Q r_{ij})}{Q r_{ij}} \cdot e^{-\frac{1}{2} \langle (\delta r_{ij})^2 \rangle Q^2}}{\left(\sum_i \langle b_i \rangle \right)^2} \quad (61)$$

avec $\langle (\delta r_{ij})^2 \rangle$ la déviation quadratique moyenne de la distance intramoléculaire entre les atomes i et j . Ce terme est aussi appelé terme de Debye-Waller, et nous le noterons parfois DW.

Les contributions des distances intermoléculaires sont plus rapidement amorties que celles des distances intramoléculaires. Leurs distributions sont en effet plus larges car elles sont moins « rigides » que les distances intramoléculaires, et nous faisons en fait une moyenne des différentes longueurs engendrées par des orientations moléculaires différentes. Elles sont alors négligeables aux grandes valeurs de transfert de moment, comme le montre l'exemple de la figure 8, et nous pouvons représenter de façon schématique les zones de prépondérances des différentes contributions sur la

figure 9. Ainsi, dans un domaine de transfert de moment supérieur à 6 \AA^{-1} , nous avons accès aux informations concernant la structure intramoléculaire. Pour le domaine $0,2 < Q < 6 \text{ \AA}^{-1}$, se superposent à l'intramoléculaire les informations concernant l'ordre local incluant les agrégats, les hétérogénéités, etc. On y étudie typiquement, après avoir retranché les contributions intramoléculaires, le nombre et la distance des premiers voisins à la molécule considérée. Dans le domaine $0,0001-0,3 \text{ \AA}^{-1}$, s'ajoutent à ce qui précède les informations concernant la thermodynamique ou les fluctuations de densité.

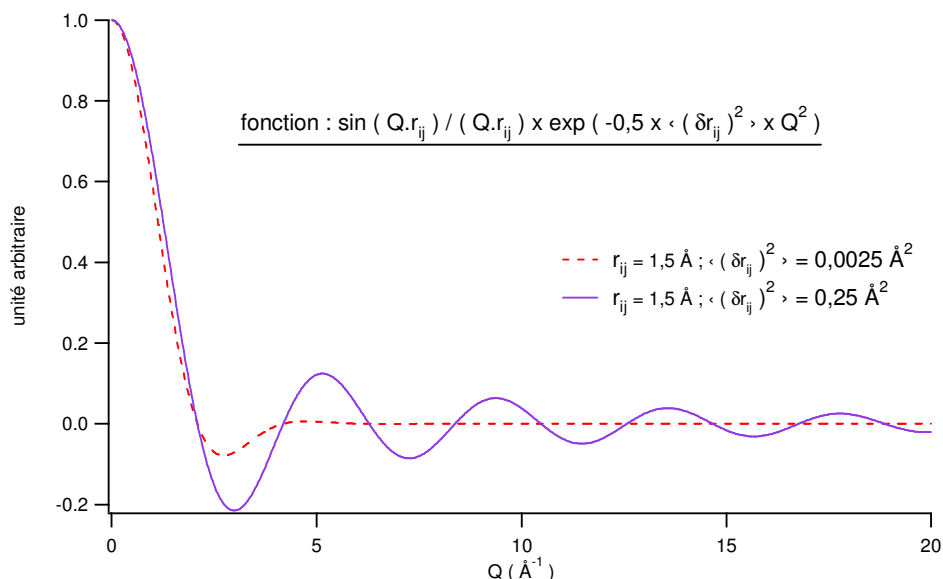


figure 8 : Exemple d'amortissement, aux grandes valeurs de transfert de moment, de la contribution d'une distance en fonction du déplacement quadratique moyen qui lui est affecté.

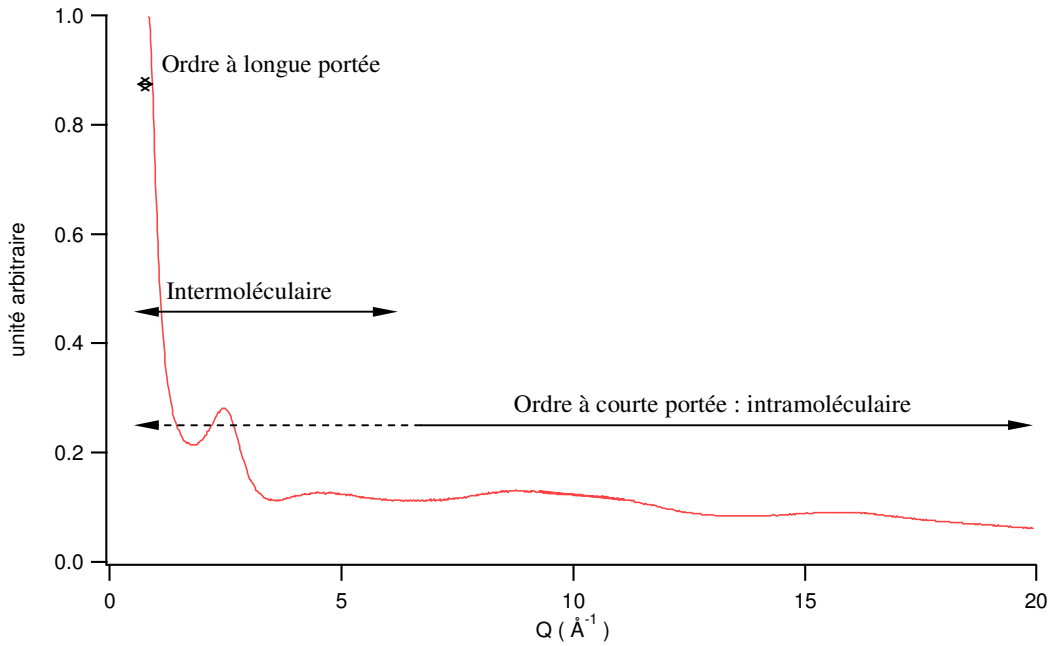


figure 9 : Schéma des domaines caractéristiques des différentes contributions et des domaines d'études structurales.

La fonction de distribution de paires totale est obtenue par transformée de Fourier du facteur de structure moléculaire par une relation à rapprocher de l'équation (58).

$$g_m(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho_m r} \int_0^{+\infty} Q (S_m(Q) - S_m(\infty)) \sin(Qr) dQ \quad (62)$$

(Où ρ_m est la densité moléculaire. Les équations (59) et (60) donnent

$$S_m(\infty) = f_1(\infty) = \frac{\sum_i \langle b_i^2 \rangle}{\left(\sum_i \langle b_i \rangle \right)^2}$$

Nous pouvons également écrire :

$$r(g_m(r) - 1) = \frac{S_m(\infty)}{2\pi^2 \rho_m} \int_0^{+\infty} Q (S'_m(Q) - 1) \sin(Qr) dQ \quad (63)$$

avec comme normalisation $S'_m(Q) \xrightarrow{Q \rightarrow +\infty} 1$, c'est à dire $S'_m(Q) = \frac{S_m(Q)}{S_m(\infty)}$.

Nous utiliserons plus particulièrement cette dernière équation lors de nos analyses, après avoir séparé les contributions intra et intermoléculaire de la façon suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} r g_{\text{intra}}(r) = \frac{S_m(\infty)}{2\pi^2 \rho_m} \int_0^{+\infty} Q (f'_1(Q) - 1) \sin(Qr) dQ \\ r(g_{\text{inter}}(r) - 1) = \frac{1}{2\pi^2 \rho_m} \int_0^{+\infty} Q D_m(Q) \sin(Qr) dQ \end{array} \right. \quad (64)$$

$$(65)$$

avec comme normalisation $f'_1(Q) \xrightarrow{Q \rightarrow +\infty} 1$, c'est à dire $f'_1(Q) = \frac{f_1(Q)}{f_1(\infty)}$.

Outre la fonction de distribution de paires donnée par l'équation (62), deux représentations sont couramment utilisées. La fonction de densité totale et la fonction de distribution radiale. La première qui s'écrit

$$D_m(r) = 4\pi \rho_m r (g_m(r) - 1) = \frac{2}{\pi} S_m(\infty) \int_0^{+\infty} Q (S'_m(Q) - 1) \sin(Qr) dQ \quad (66)$$

permet grâce à la pente ($-4\pi \rho_m r$) aux petites valeurs de transfert de moment d'obtenir une mesure directe de la densité. Notons que nous pouvons également accéder à cette donnée par la représentation graphique de la transformée de Fourier dont la pente à l'origine est ($-2\pi^2 \rho_m r$).

La fonction de distribution radiale (RDF(r)) est donnée par

$$\text{RDF}(r) = 4\pi \rho_m r^2 g_m(r) = 4\pi \rho_m r^2 + \frac{2r}{\pi} S_m(\infty) \int_0^{+\infty} Q (S'_m(Q) - 1) \sin(Qr) dQ \quad (67)$$

et oscille autour de ($4\pi \rho_m r^2$). La mesure de la surface sous la courbe entre deux bornes r_1 et r_2 donne directement le nombre de molécules dans une coquille sphérique entre ces bornes.

Aspect instrumental.

Certains spectromètres permettent une analyse en énergie des neutrons diffusés. Ces spectromètres « 3 axes » ou à « temps de vol » permettent d'accéder aux données d'inélasticité, et par conséquent à la dynamique du système. Mais comme nous l'avons dit précédemment, ce type d'appareil n'a pas été utilisé dans les travaux que nous exposons ici. C'est pour cela que nous n'en détaillerons pas le principe dans ce qui suit.

Deux types de sources sont utilisés pour produire des neutrons. Des sources à flux continu, pour lesquels les neutrons sont produits par fission (c'est le cas du réacteur de l'Institut Laue-Langevin (ILL) de Grenoble, ou du réacteur Orphée du Laboratoire Léon Brillouin (LLB) de Saclay), et des sources dites « pulsées » pour lesquelles les neutrons sont produits par des réactions de spallation (c'est le cas au Laboratoire Rutherford Appleton (ISIS) en Grande-Bretagne). Nous avons rencontré ces deux types de sources lors de nos travaux, et allons exposer dans ce qui suit les principes des instruments D4 (dont nous étions les premiers utilisateurs de la version c) de l'ILL et SANDALS de ISIS. Nous montrerons dans chaque cas la méthode d'obtention des spectres bruts correspondant à nos échantillons, la partie traitement des données (correction et exploitation) faisant l'objet du prochain chapitre.

1) Le spectromètre D4c, spectromètre de type « 2 axes ».

a) Production des neutrons thermiques.^(L5,D1,II)

Lors d'une réaction de fission libérant une énergie de 180 MeV, un neutron thermique (50 meV) réagit avec un noyau d'uranium-235 pour produire deux noyaux de fission, ainsi qu'une moyenne de 2,5 neutrons d'énergie comprise entre 1 et 2 MeV (figure 10).

Parmi ces neutrons, un va produire une nouvelle fission, 0,5 sera absorbé par la matière, et l'un d'entre eux pourra être extrait du réacteur. L'ILL dispose d'un réacteur d'une puissance de 57 MW correspondant à $2 \cdot 10^{18}$ fissions par seconde, et par conséquent à autant de neutrons « utilisables ». Ces neutrons de trop grande énergie pour interagir utilement avec la matière doivent être ralentis. Pour cela, ils sont thermalisés grâce à un modérateur constitué d'eau lourde. Les énergies de ces neutrons appelés « thermiques » ($E < 200$ meV) sont réparties sur une courbe de Maxwell-Boltzmann autour d'une valeur théorique de $(5/2)kT$, où T est la température du modérateur (figure 11). Cette température est en réalité toujours inférieure à celle du modérateur de taille finie. A l'ILL, le flux de neutrons thermiques est d'environ $17 \cdot 10^{13}$ neutrons/cm².s. Parmi ces neutrons, certains seront encore refroidis (neutrons « froids ») ou au contraire réchauffés (neutrons « chauds »), avant de pénétrer dans des guides les amenant jusqu'aux 51 différents spectromètres de l'ILL. Ce sont des neutrons « chauds » qui sont collimatés jusqu'au spectromètre D4c.

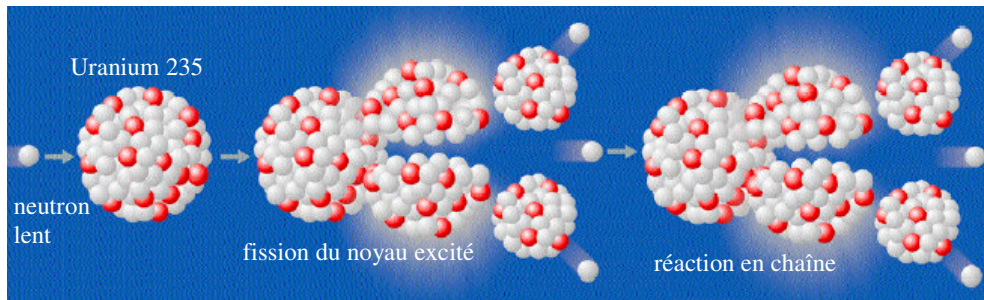


figure 10 : Représentation schématique d'une réaction de fission.
(issue de : plaquette « projet ESS », volume 1)

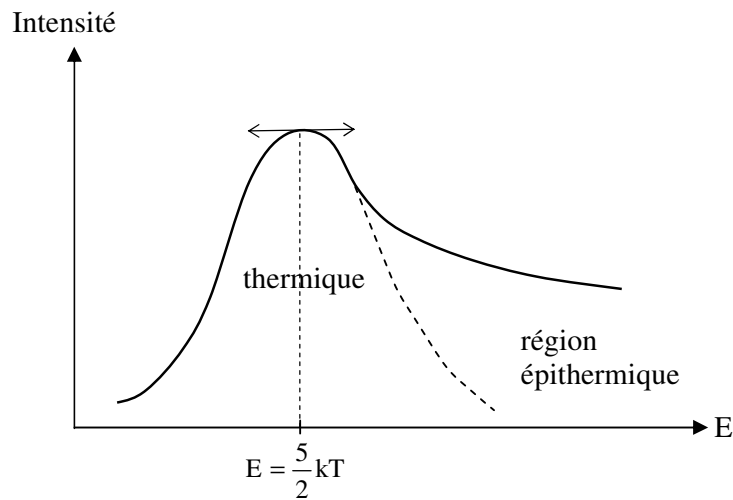


figure 11 : Distribution de Maxwell-Boltzmann des neutrons thermiques. Pour les grandes valeurs en énergie, la distribution des neutrons suit une lente décroissance dans une région dite épithermique.

b) Monochromateur.⁽¹¹⁾

Le spectromètre D4C est doté d'un choix de 3 monochromateurs constitués de monocristaux de cuivre sélectionnant les longueurs d'onde par diffraction de Bragg (figure 12). Les longueurs d'ondes usuellement utilisées correspondent aux maxima d'amplitudes obtenus à un angle $2\theta_M$ qui varie entre 20° et 25° en fonction du monochromateur. Les valeurs des longueurs d'onde et des flux correspondants sont données dans le tableau 7.

Nous remarquons dans ce tableau que pour des longueurs d'onde petites, le flux peut-être divisé par 20. Un compromis est alors à trouver entre la valeur de transfert de moment maximale, la statistique, et, par conséquent, la durée d'acquisition des données.

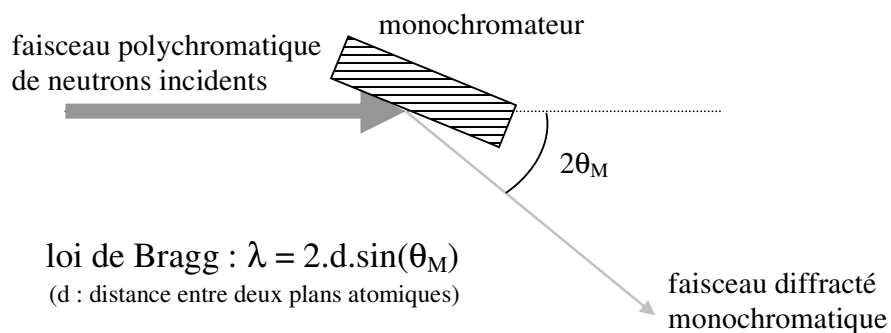


figure 12 : schéma de principe de la monochromation et loi de Bragg.

monocristal	longueur d'onde (Å)	flux (neutrons cm ⁻² s ⁻¹)
Cu 200	0,7 (167 meV)	4,0.10 ⁷
Cu 220	0,5 (327 meV)	1,6.10 ⁷
Cu 331	0,35 (668 meV)	0,2.10 ⁷

tableau 7 : monocristaux et caractéristiques des neutrons diffractés.

c) Moniteur.^(RI,II)

Avant d'être diffractés par l'échantillon, les neutrons sont comptés par un moniteur constitué d'une feuille d'²³⁵U, ce qui permet de corriger les variations de flux incident sur la durée nécessaire à l'acquisition. Pour une longueur d'onde de 0,7 Å et sans source chaude, le nombre de neutrons est typiquement compris entre 7500 et 8000 par seconde.

d) Diffraction sur l'échantillon.^(II)

L'environnement de l'échantillon est fonction de la température souhaitée qui peut varier de 2 à plus de 2000 K. Les dimensions du container, généralement cylindrique, dépendront des cryostats ou fours utilisés, mais seront de toute façon inférieures à un diamètre de 20 mm et à une hauteur de 50 mm. Pour des températures ambiantes et des pressions « normales », le container sera généralement en vanadium qui interagit avec les neutrons de façon pratiquement totalement incohérente, et donc de façon isotrope.

Dans le cas d'un liquide ou d'un échantillon sous forme de poudre, la diffusion étant à symétrie sphérique, nous obtenons toutes les informations grâce à une série de détecteurs disposés en arc de cercle (on dit couramment en « banane ») sur le demi-plan (xy) avec x > 0 (figure 13).

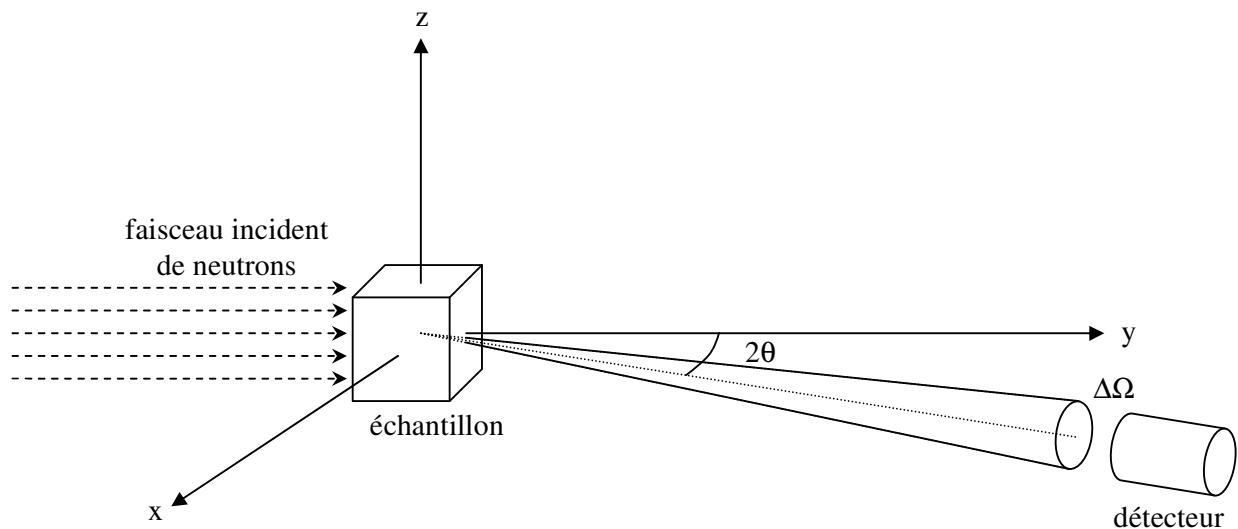


figure 13 : Après interaction des neutrons avec la matière, le détecteur positionné à l'angle 2θ dans le plan xOy compte le nombre de neutrons diffusés dans l'angle solide $\Delta\Omega$.

e) Détection.^(P7,11)

Nous voyons sur la figure 14 que la « banane », placée à un rayon de 1146 mm du centre de l'échantillon, est composée de 9 détecteurs d'une dimension angulaire de 8° , avec un angle de séparation de $7,5^\circ$. L'ensemble de la banane a donc une dimension angulaire de 132° , mais peut se déplacer pour atteindre un angle de mesure 2θ maximum de 140° . L'angle de la mesure est également limité par un « beam stop », absorbant les neutrons non déviés, qui impose une valeur minimale de $1,25^\circ$. Chaque détecteur, dont les dimensions sont de 100 mm de haut pour 160 mm de large, est composé de 64 cellules à ionisations, sous 15 bars de ^3He . On remarquera surtout que l'acquisition du spectre de diffraction sur une plage angulaire comprise entre $1,25$ et 140° se fera en utilisant plusieurs positions (au minimum deux séparées de $7,5^\circ$, ou plus si l'on veut palier à d'éventuelles mauvaises cellules de détection), ce qui est une des raisons de l'utilité du moniteur, le flux de neutrons incidents pouvant varier dans le temps.

f) Profil expérimental du spectre de diffraction d'un liquide.^(T1)

Après des corrections de temps mort, d'efficacité, d'effet parapluie aux petits angles, et de normalisation par le moniteur, les données sont regroupées pour former le spectre brut. Sur le spectre brut de la NMA deutérée (figure 15) obtenu par le diffractomètre D4c (figure 14), nous remarquons à $\theta \approx 10^\circ$ (c'est-à-dire dans un domaine $2 < Q < 3 \text{ \AA}^{-1}$) le « pic du liquide » qui est caractéristique de l'ordre à longue portée du liquide. En effet, la distance d moyenne des premiers voisins d'une molécule de référence est évaluée à partir de sa position Q_{liq} par $d = 2\pi / Q_{\text{liq}}$. Pour les grandes valeurs de transfert de moment, le profil expérimental est

affecté d'une chute d'intensité dite d'« inélasticité », qui augmente avec la valeur du transfert de moment. Cette chute d'intensité est due à un transfert d'énergie entre le neutron et le noyau diffuseur, ce qui augmente alors la probabilité de diffusion du neutron aux petits angles. Nous voyons ici une limite des spectromètres 2 axes : celui-ci intègre le facteur de structure dynamique à angle de diffusion constant et non à transfert de moment constant. Des corrections sont donc nécessaires dans le cadre de l'approximation statique, et seront présentées dans le chapitre suivant sous le nom de « corrections de Placzek ». Signalons que Placzek a montré qu'à l'ordre 1 le facteur de structure n'est pas affecté par cette inélasticité. L'expression (50) du facteur de structure n'est donc pas beaucoup affectée.

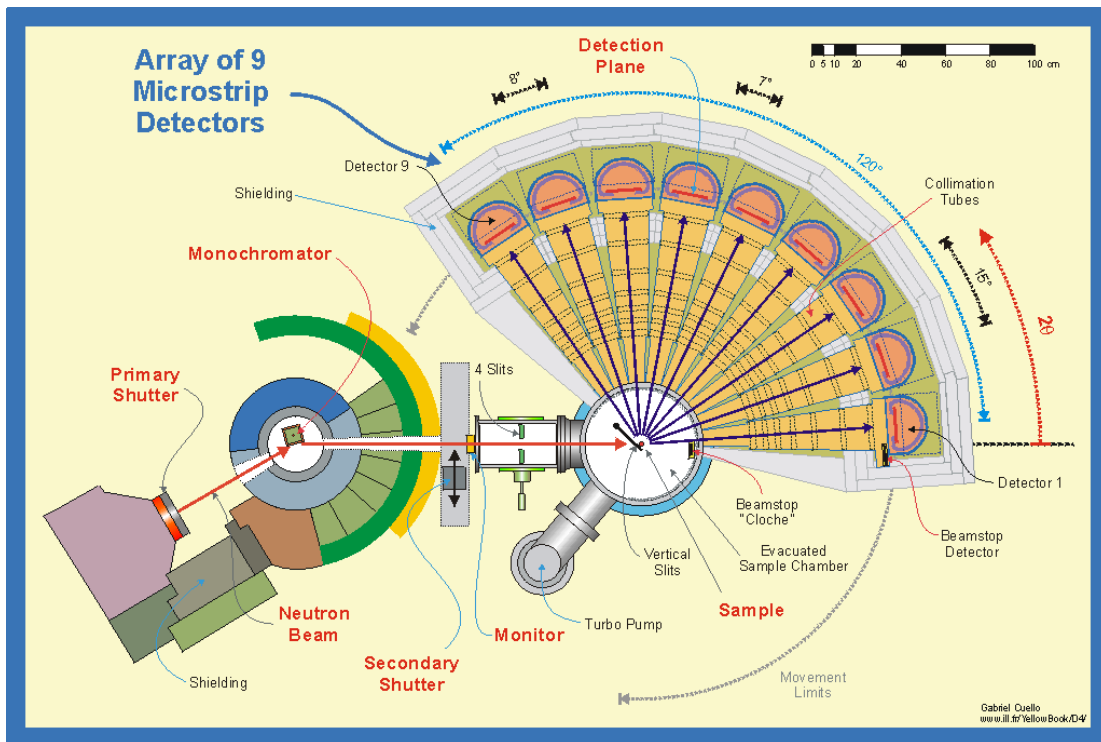


figure 14 : schéma général du diffractomètre D4 version C. (vue du dessus)
(issue de la référence II)

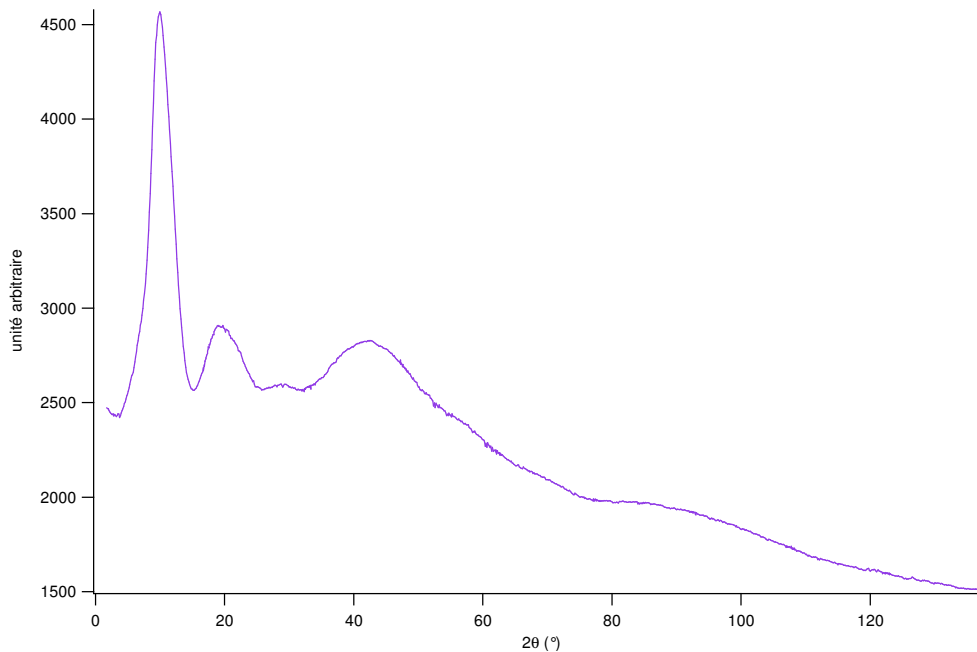


figure 15 : spectre brut de la NMA deutérée obtenu sur le diffractomètre D4c.

2) Le spectromètre SANDALS, spectromètre à temps-de-vol.

a) Production des neutrons.^(L7,R2,I2)

Des atomes d'hydrogène sont produits en faisant circuler des molécules de dihydrogène dans un tube chaud de nickel. Ces atomes d'hydrogène sont injectés dans une vapeur de césium aux bornes de laquelle on applique une différence de potentiel de 665 kV durant 0,5 ms, créant un courant de 40 mA. Les atomes d'hydrogène se transforment alors en ions hydrures H⁻, et sont injectés dans un accélérateur linéaire (linac) de 70 MeV, produisant un courant de 22 mA en salve de 0,5 ms toutes les 20 ms (50 Hz). A la sortie du linac, les ions hydrures traversent une feuille d'oxyde d'aluminium de 0,3 μm d'épaisseur les dépouillant de leurs électrons. Les protons ainsi produits pénètrent dans un synchrotron de 330 mètres de long. Les protons, au nombre d'environ $2,8 \cdot 10^{13}$, y effectuent approximativement 10000 révolutions et atteignent une énergie d'environ 800 MeV, avant d'être déviés dans un guide de 80 m de long vers la cible en tantale (¹⁸¹Ta).

Des réactions de spallation ont alors lieu (figure 16), dans lesquelles un proton de forte énergie rencontre un noyau de tantale. Un premier neutron est éjecté lors d'une cascade intranucléaire, laissant le noyau de tantale dans un état hautement excité (plusieurs centaines de MeV). Le noyau évacue cette énergie d'excitation en évaporant des particules légères (neutrons, protons, deutons, hélium-3, tritium ou particules alpha) dont une moyenne de 15 neutrons.

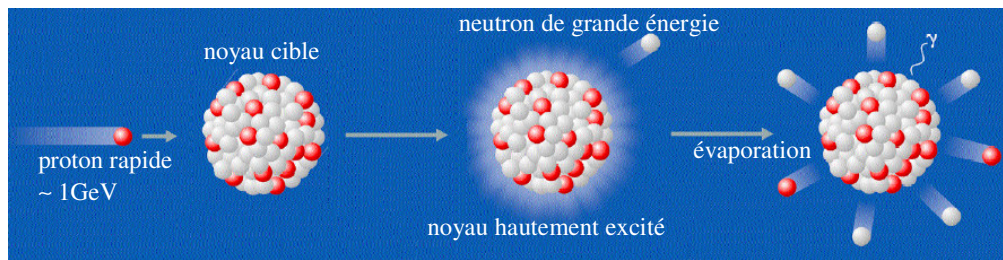


figure 16 : Représentation schématique d'une réaction de spallation.
(issue de : plaquette « projet ESS », volume 1)

Les neutrons qui sont ainsi produits ont une très grande énergie, et sont ralentis par des modérateurs entourant la cible, et dont la température détermine le profil spectral des neutrons. ISIS dispose de 3 types de modérateurs : à eau et température ambiante (43 °C), à méthane liquide (100 K), ou encore à hydrogène liquide (20 K). Pour le spectromètre SANDALS, c'est un modérateur à méthane liquide qui est utilisé. Le profil du spectre du nombre de neutrons en fonction de l'énergie peut encore être divisé en deux régions. La première est une « bosse » de type Maxwell-Boltzmann, moins prononcé que dans le cas de l'ILL, dont le sommet est en relation avec la température du modérateur. La seconde est une région dite épithermique, où la courbe décroît en $1/E$.

Les neutrons sortent du modérateur avec une longueur d'onde comprise entre 0,05 et 4,5 Å, puis pénètrent dans des collimateurs les amenant jusqu'aux échantillons. Dans le cas de SANDALS, le collimateur a une longueur de 11 m, et le faisceau polychromatique incident est cylindrique, avec un diamètre maximal de 32 mm. Notons que pour avoir une bonne résolution, la largeur en temps du pulse doit être très petite devant le temps de vol. Il faut donc un compromis entre un modérateur qui thermalise bien mais qui n'élargisse pas trop le pulse en temps de vol.

b) Diffraction sur l'échantillon.^(R3,I2)

Comme c'est le cas pour le spectromètre D4c, l'environnement de l'échantillon dépend des conditions expérimentales souhaitées. La cellule contenant l'échantillon peut-être carrée et plate (5 cm x 5 cm x 0,348 cm) ou cylindrique. Selon la température souhaitée, elle sera placée dans un cryostat ou un four, permettant d'atteindre des températures de 2 K à plus de 1300 K. Des cellules spécialement conçues pour SANDALS permettent également de travailler à des pressions de 3 ou 5 kbar.

Contrairement au cas d'une source continue, c'est maintenant un faisceau polychromatique de neutrons qui arrive sur l'échantillon. Cela entraîne deux différences fondamentales dans la technique de détection. Tout d'abord, chaque détecteur doit être couplé à un système mesurant le temps-de-vol de chaque neutron y entrant. Dans l'approximation quasi-statique, ce temps-de-vol permet de déterminer l'énergie, et donc la longueur d'onde du neutron. Dans un deuxième temps, l'équation 6 montre qu'en connaissant les longueurs d'onde des neutrons nous pouvons obtenir un spectre de diffusion en fonction du transfert de moment, en

disposant d'un seul détecteur placé à un angle donné. En cela la figure 6 reste tout à fait valable. Dans la pratique, plusieurs détecteurs sont disposés à des angles différents, permettant ainsi de couvrir différentes plages de transferts de moment.

c) Détection.^(R3,I2)

Le spectromètre SANDALS dispose de 1070 détecteurs à sulfure de zinc couvrant de façon continue un angle 2θ de $3,8^\circ$ à $33,5^\circ$. Ils sont à une distance comprise entre 0,75 et 4 m de l'échantillon, et regroupés pour le traitement des données en 14 groupes. Notons que 4 autres groupes de détecteurs doivent encore être installés à des angles supérieurs allant jusqu'à 39° , et portant le nombre de détecteurs à 1180. La plage de transfert de moment accessible sera alors de $0,10$ à 50 \AA^{-1} .

d) Profil expérimental du spectre de diffraction d'un liquide.

Le profil d'un spectre expérimental obtenu sur un instrument temps-de-vol ne sera pas différent de celui décrit pour le spectromètre D4c, à l'exception du fait que nous n'observerons pas de décroissance aux grandes valeurs de transfert de moment. En effet, le transfert d'énergie entre un neutron et le noyau diffuseur lors d'un choc inélastique ne dépend pas de l'énergie du neutron incident. Par conséquent, l'ensemble des neutrons diffusés à un angle donné est affecté de la même façon par l'inélasticité.

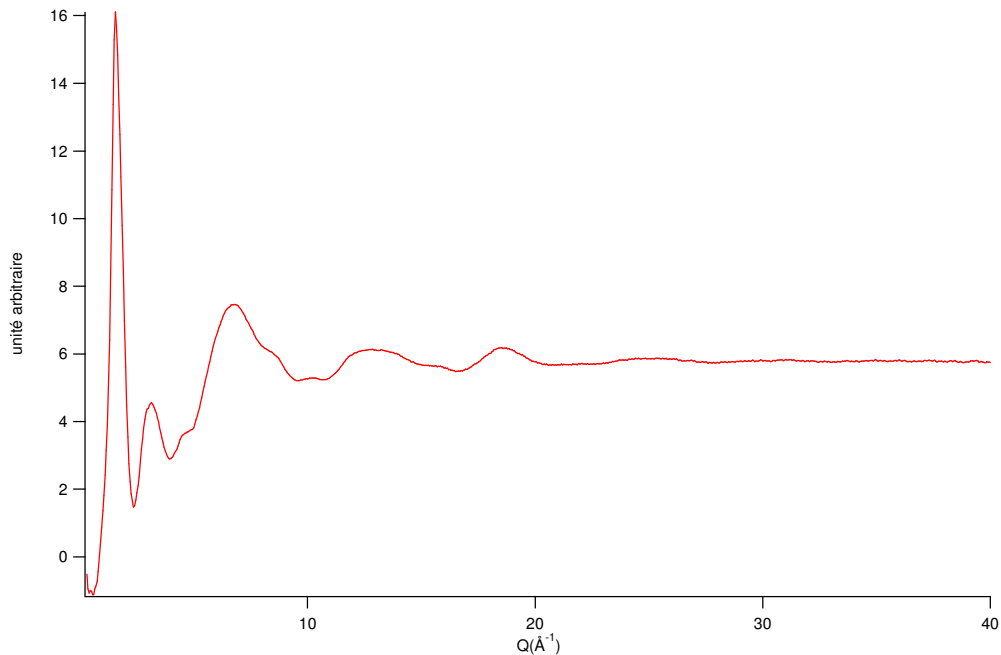


figure 17 : spectre brut de la NMA deutérée obtenu sur le diffractomètre SANDALS.

Bibliographie

Livres :

- L1 : Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter, *S.W.Lovesey*, Oxford Science Publications, *seconde édition (1986) volume 2*.
- L2: Stereochemical Applications of Gas-Phase Electron Diffraction, *I.Hargittai, M.Hargittai (édité par)*, VCH Publishers, (1988).
- L3 : Neutron Diffraction, *G. E. Bacon*, Oxford University Press, *troisième édition (1975)*.
- L4 : Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter, *S.W.Lovesey*, Oxford Science Publications, *seconde édition (1986) volume 1*.
- L5 : Chemical Applications of Thermal Neutron Scattering, *B.T.M.Willis (édité par)*, Oxford University Press, (1973).
- L6 : Interaction of Photons and Neutrons with Matter, *S-H.Chen, M.Kotlarchyk*, World Scientific Publishing, (1997).
- L7 : Neutron Data Booklet, *A-J.Dianoux, G.Lander (édité par)*, Institut Laue-Langevin, (2002).

Publications :

- P1 : La diffusion quasiélastique des neutrons ; introduction et principes généraux, *M.Bée*, Journal de physique IV, 10 (2000) 1-14.
- P2 : Molecular structure of N-méthylacetamide as studied by gas electron diffraction, *M.Kitano, T.Fukuyama, K.Kuchitsu*, Bulletin of the chemical society of Japan, 46 (1973) 384-387.
- P3 : Molecular structure of N-méthylformamide as studied by gas electron diffraction, *M.Kitano, K.Kuchitsu*, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 47 (1974) 631-634.
- P4 : Introduction to accurate structure factor measurements of disordered materials by neutron scattering, *P. Chieux*, Journal of Molecular Structure, 296 (1993) 177-198.
- P5 : Precise determination of the molecular geometry in fullerene C60 powder: A study of the structure factor by neutron scattering in a large momentum-transfer range, *F.Leclercq, P.Damay, M.Foukani, P.Chieux, M.C.Bellisent-Funel, A.Rassat, C.Fabre*, Physical Review B, 48 (1993) 2748-2758.
- P6 : The structure of molecular liquids by neutron scattering, *J.G.Powles*, Advances in Physics, 22 (1973) 1-56.
- P7 : D4c : A very high precision diffractometer for disordered materials, *H.E.Fischer, G.J.Cuello, P.Palleau, D.Feltn, A.C.Barnes, Y.S.Badyal, J.M.Simonson*, Applied Physics A, 74 (2002) 160-162.

Conférences de l'école thématique « Structure et dynamique des systèmes désordonnés », organisée par la Société Française de la Neutronique, à l'occasion des 11èmes Journées de la Diffusion Neutronique, (mai 2002) :

- C1 : Diffusion de Neutrons : Introduction, *J.Schweizer*.
- C2 : Structure et dynamique des systèmes désordonnés, *P.Damay*.
- C3 : La structure des systèmes désordonnés et sa mesure par diffraction, *A.C.Barnes*, *H.E.Fischer*, *P.S.Salmon*.

Thèses :

- T1 : Structure de liquides moléculaires « fragiles » à l'approche de la transition vitreuse par diffusion de neutrons et simulation Monte Carlo, *D.Morineau*, Université de Paris-sud centre d'Orsay, n° d'ordre 4764 (1997).
- T2 : Homogénéité des alliages soufre-tellure liquides : approche structurale et thermodynamique, *M.V.Coulet*, Université de Provence Aix-Marseille I, (1999).
- T3 : Structure et dynamique de l'eau interfaciale. Rôle de l'eau d'hydratation dans la dynamique des protéines globulaires, *J.M.Zanotti*, Université de Paris XI, (1997).
- T4 : Les solutions de métaux dans l'ammoniac liquide et leurs composés solides – Etude de la transition non métal/métal et de la région critique – Structure et dynamique des composés solides, *F.Leclercq*, Université des Sciences et Technologie de Lille, (1985).

Rapport de Diplôme d'Etudes Approfondies :

- D1 : Structure de l'adamantane deutéré par diffusion de neutrons, *C.Siat*, Université des sciences et technologies de Lille, (1995).
- D2 : Structure de fluides moléculaires par diffusion de neutrons, *X.Figard*, Université des sciences et technologies de Lille, (1999).

Rapports techniques :

- R1 : Results of the D4c prototype tests and review of the project, *H.E.Fischer*, *P.Palleau*, *D.Feltin*, ILL report No. ILL98FI15T, (1998).
- R2 : Analysis of time-of-flight diffraction data from liquid and amorphous samples, *A.K.Soper*, *W.S.Howells*, *A.C.Hannon*, ISIS Facility, Rutherford Appleton Laboratory, (1989).
- R3 : The SANDALS Manual, *C.Benmore*, *A.Soper*, (1998).

Sites Internet :

- I1 : « Institut Laue-Langevin » ; <http://www.ill.fr/>
- I2 : « ISIS Pulsed Neutron & Muon Source - No.1 in the World! » ; <http://www.isis.rl.ac.uk/>

Chapitre III

Analyse des données

Introduction

Nous allons présenter dans ce chapitre les méthodes analytiques utilisées pour cette thèse.

Nous détaillerons en premier lieu les différentes méthodes de corrections des données expérimentales.

Puis nous présenterons les équations utilisées et les outils développés pour appliquer notre méthode d'analyse du facteur de structure, aux différents systèmes étudiés.

Les méthodes de calcul permettant le passage de l'espace réciproque à l'espace direct seront discutées. Enfin l'apport des expériences utilisant la substitution isotopique sera présenté.

Corrections des données.

1) Calibration de la longueur d'onde et de l'angle incident.

L'abscisse des spectres de diffusion obtenus avec un spectromètre 2 axes est en angles. Avant d'utiliser l'équation (6) pour obtenir une échelle des abscisses en transfert de moment, nous devons déterminer avec précision la longueur d'onde et la direction du faisceau incident. Nous effectuons pour cela un étalonnage sur un échantillon de poudre de Nickel dont nous connaissons la structure (cubique faces centrées) et le paramètre de maille ($a = 3,52024 \text{ \AA}$). Chaque pic de Bragg est alors ajusté avec une gaussienne nous permettant de déterminer sa position $2\theta_{obs}$. On utilise ensuite l'équation :

$$2\theta_{obs} = f\left(\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}\right) = 2\theta_0 + 2 \arcsin\left(\frac{\lambda}{2a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}\right) \quad (68)$$

pour ajuster les valeurs de λ_0 et de $2\theta_0$. L'échelle des abscisses en Q est alors créée grâce à l'équation $Q = \frac{4\pi}{\lambda_0} \sin(\theta - \theta_0)$.

2) Soustraction du bruit de fond.

Les spectres bruts obtenus représentent non seulement la diffusion de l'échantillon mais également celle de son environnement (container, cryostat, enceinte vide). La diffusion de chaque élément dans le faisceau est de plus modifiée par la présence des autres éléments du dispositif expérimental. La procédure utilisée pour effectuer les corrections nécessaires est celle décrite par Paalman et Pings (1962) dans le cas d'une géométrie cylindrique, procédure basée sur la mesure des intensités suivantes :

$$\begin{aligned} & I_{(enceinte + cryostat)} \\ & I_{(enceinte + cryostat + cellule)} \\ & I_{(enceinte + cryostat + cellule + \text{échantillon})} \end{aligned}$$

La procédure détermine alors les coefficients permettant d'exprimer l'intensité diffusée par l'échantillon seul comme une combinaison linéaire des trois intensités mesurées.

3) Diffusion multiple.

Un neutron peut subir plusieurs diffusions avant d'être détecté. Comme il est courant de supposer que dans le cas d'un liquide l'intensité de la diffusion multiple est isotrope⁽⁷¹⁾, nous pouvons choisir d'ajuster la contribution de diffusion multiple directement à partir des données expérimentales, en l'intégrant dans le polynôme de correction du terme d'autocorrélation (voir paragraphe suivant). Nous pouvons également estimer la contribution de la diffusion multiple, en utilisant la correction standard de Blech et Averbach (1965) à

l'ordre 2, en supposant la diffusion d'ordre 1 isotrope, et dans le cas où la cellule est de géométrie cylindrique.

Nous schématisons sur la figure 18 le spectre d'un liquide moléculaire par diffusion de neutrons, après correction des termes d'absorption et de diffusion de l'environnement d'échantillon (bruit de fond), redressé aux grands angles en tenant compte des corrections d'inélasticité (cf. paragraphe suivant).

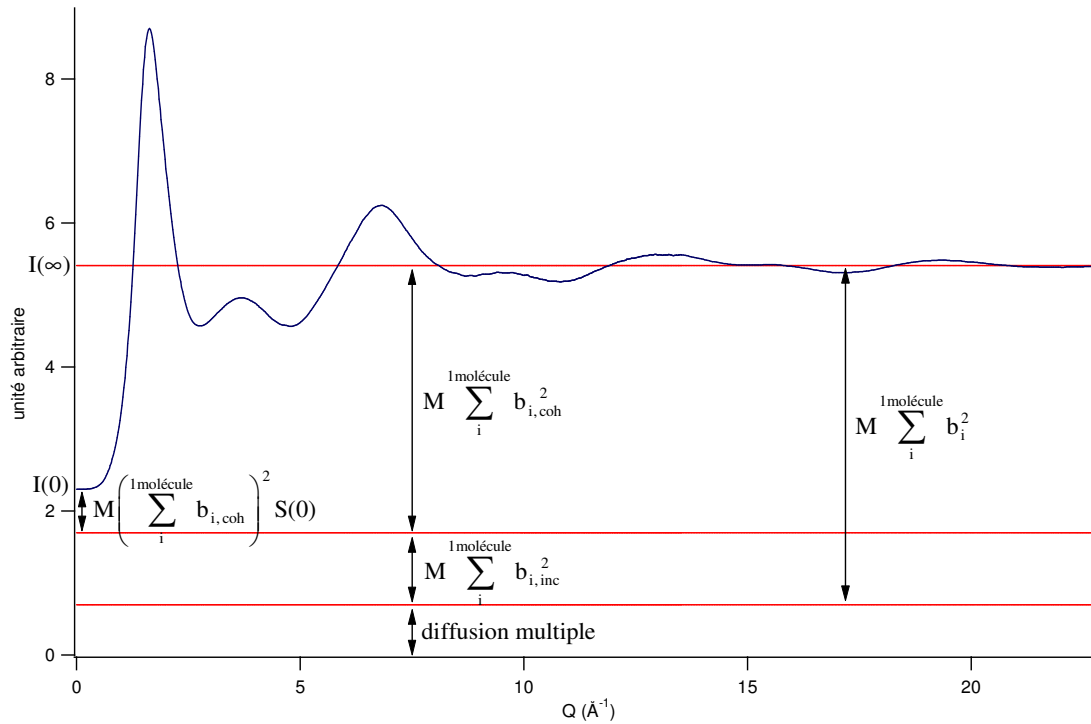


figure 18 : Schéma d'un spectre (corrigé du bruit de fond et de l'inélasticité) de liquide moléculaire par diffusion de neutron. Le facteur M est proportionnel au nombre de molécules éclairées et au nombre de neutrons diffusés. $S(0) = \rho_m k_B T \chi_T$ (voir chapitre 2 paragraphe 10). $I(0)$ et $I(\infty)$ sont les intensités respectivement à $Q = 0$ et $Q = \infty$.

Les intensités en $Q = 0$ et $Q = \infty$ nous donnent les équations :

$$\left\{ \begin{array}{l} I(0) = \text{diffusion multiple} + M \sum_i^{1\text{molécule}} b_{i,\text{inc}}^2 + M \left(\sum_i^{1\text{molécule}} b_{i,\text{coh}} \right)^2 S(0) \end{array} \right. \quad (69)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} I(\infty) = \text{diffusion multiple} + M \sum_i^{1\text{molécule}} b_i^2 \end{array} \right. \quad (70)$$

Connaissant les longueurs de diffusions et pouvant estimer la diffusion multiple et la valeur de $S(0)$, nous avons un système de deux équations aux deux inconnues M et $I(\infty)$ que nous pouvons alors évaluer. Nous ne connaissons cependant avec précision que les valeurs de $I(0)$ et des longueurs de diffusions, et la diffusion multiple ainsi que le facteur d'amplitude M feront toujours finalement l'objet d'un ajustement.

4) Correction de l'approximation statique.

L'énergie des neutrons thermiques n'étant pas infinie devant les états d'énergies de l'échantillon, on n'a pas idéalement $|k_i| = |k_f|$ et le fait que l'interaction ne soit pas purement élastique se traduit par une chute de l'intensité aux grandes valeurs de transfert de moment. Des corrections d'inélasticité dites de Placzek sont alors à apporter. La méthode de Placzek (Placzek, 1952) est basée sur un développement en série de Taylor du facteur de structure statique au voisinage du pic élastique. Ce développement limité à l'ordre 2 (Yarnell, 1973) se ramène à la soustraction d'un polynôme du type $(A + BQ^2)$ où A et B dépendent de la masse m du neutron, de la masse effective M_{eff} de l'atome diffuseur, de l'énergie et du moment du neutron incident, ainsi que de l'efficacité des détecteurs.

Dans les études que nous présentons les corrections d'inélasticité ont été apportées selon la méthode décrite par Pierre Damay et al.^(PI) qui apporte séparément des corrections d'inélasticité au terme d'autocorrélation et des corrections de l'effet de recul au terme d'interférence.

a) Correction du terme d'autocorrélation.

Les corrections d'inélasticité sur le terme d'autocorrélation sont apportées sous forme d'un polynôme en puissances paires de Q sous la forme $A_0(1 + A_1Q^2 + A_2Q^4 + \dots)$, dont le degré dépend de l'étendue du domaine de Q , et prend également en compte les corrections de diffusion multiple. Les coefficients (A_0, A_1, A_2, \dots) ne sont pas déterminés a priori, mais utilisés comme paramètres ajustés directement à partir des données expérimentales. Dans nos études, cet ajustement sera effectué en même temps que celui du facteur de structure moléculaire statique aux grandes valeurs de transfert de moment.

b) Correction du terme d'interférence.

Sachant que l'énergie de recul est $\hbar\omega = \frac{\hbar^2 Q_{eff}^2}{2M_{eff}}$, les équations (5) et (7) nous conduisent (les

détails du calcul peuvent être trouvés dans la thèse de Mohammed Foukani^(TI) à une expression du rapport entre les transferts de moment efficace Q_{eff} et mesuré Q , dont le développement limité à l'ordre 1 est :

$$\frac{Q_{eff}}{Q} = 1 - \frac{m}{M_{eff}} \left(\frac{\lambda}{4\pi} \right)^2 Q^2 \quad (71)$$

(Pour une masse effective du diffuseur 20 fois supérieure à celle du neutron, le terme d'ordre 2 est 40 fois plus faible pour des valeurs usuelles de Q_{max})

Dans le cas du spectre de l'ammoniac que nous étudions, dont la valeur de Q_{max} est de 16 \AA^{-1} , nous avons pu constater que cette correction n'était pas pertinente. Il en est alors de même pour le spectre de la NMA obtenu sur le spectromètre D4c, dont le transfert de moment maximum est de même valeur. Cette correction sera par contre prise en compte pour le spectre de la NMF dont $Q_{max} = 23 \text{ \AA}^{-1}$.

Ajustement du facteur de forme de la molécule aux grands transferts de moment.

Mise au point au laboratoire, cette méthode d'analyse des spectres de diffusion de neutrons sur des liquides moléculaires, consiste à ajuster aux grands transferts de moment le facteur de forme de la molécule et de le soustraire du spectre total, de sorte à isoler la contribution des interactions intermoléculaires telles que la liaison hydrogène.

1) Fonction d'ajustement.

Nous ajustons le signal obtenu après correction de Paalman et Pings aux grandes valeurs de transferts de moment par la somme du facteur de forme analytique de la molécule et du polynôme prenant en compte l'inélasticité, la diffusion multiple et la diffusion incohérente.

$$A_0 (1 + A_1 Q^2 + A_2 Q^4 + \dots) + M \sum_{i,j}^{1\text{molécule}} \langle b_i \rangle \langle b_j \rangle \frac{\sin(Q r_{ij})}{Q r_{ij}} \cdot e^{-\frac{1}{2} \langle (\delta r_{ij})^2 \rangle Q^2} \quad (72)$$

M est un facteur de normalisation proportionnel aux nombres de molécules éclairées et de neutrons diffusés (voir figure 18). Il pourra être estimé à partir de l'intensité à l'origine, des données thermodynamiques, des différentes longueurs de diffusion du système et du pourcentage de diffusion multiple estimé suivant la méthode de Blech et Averbach.

2) Diminution du nombre de paramètres ajustables.

L'équation (72) permet de calculer le facteur de forme des molécules à partir des distances et de leurs fluctuations quadratiques moyennes. Cela correspond à 12 paramètres pour l'ammoniac, 72 pour la NMF et 132 pour la NMA ! Afin de diminuer le nombre des paramètres du calcul, nous sommes amenés à imposer une géométrie C_{3v} à la molécule d'ammoniac ainsi qu'aux groupements méthyles de la NMF et de la NMA. Pour cette dernière molécule, les deux méthyles seront supposés avoir des géométries rigoureusement identiques. Nous supposerons également que pour chaque méthyle l'axe de révolution est confondu avec la direction de la liaison le liant à la molécule. Les nombres de paramètres indépendants diminuent alors respectivement à 4, 60 et 108 ! Si nous atteignons ainsi le plus petit nombre possible pour l'ammoniac, ce n'est pas le cas pour les amides. Nous exprimerons pour ces dernières les distances en fonction des longueurs de liaisons et des angles entre liaisons. Cela permet pour la NMF et la NMA d'exprimer respectivement 30 et 54 distances en fonction de 6 longueurs et de 5 angles, que nous représentons sur la figure 19.

Par contre, si chaque distance conserve une déviation quadratique moyenne indépendante, le nombre de paramètres ajustables reste de 46 pour la NMF et de 70 pour la NMA. Nous avons donc cherché un moyen d'exprimer ces déviations quadratiques moyennes en fonction de celles des distances et angles indiquées sur la figure 19. La méthode générale et décrite dans le paragraphe qui suit, ainsi que 2 cas particuliers étudiés dans les paragraphes 4 et 5 de ce chapitre.

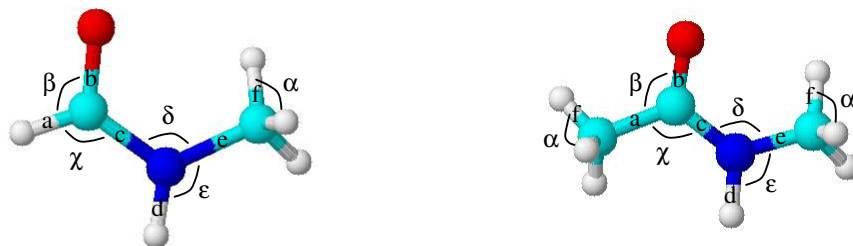


figure 19 : Représentations des molécules de NMF (HCO-NH-CH_3) et de NMA ($\text{CH}_3\text{-CO-NH-CH}_3$), et des distances et angles permettant de calculer toutes les distances intramoléculaires. Les distances indépendantes sont indiquées par les lettres de a à f, et les angles indépendants par les lettres grecques de α à ϵ .

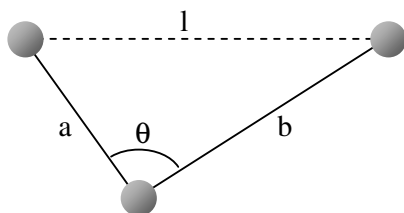
3) Méthode de composition des déviations quadratiques moyennes.

Nous avons développé une méthode de composition des déviations quadratiques moyennes inspirée d'une étude^(P2) de diffraction de neutrons sur une poudre de fullerène C60. Dans cette étude les auteurs ont considéré, du fait de la rigidité de la structure 3D du C60, que la déviation quadratique moyenne était proportionnelle (coefficient de proportionnalité négatif) à la distance et décomposable de la façon suivante :

$$\langle \delta r_{ij}^2 \rangle = \frac{\partial r_{ij}}{\partial h} \langle \delta h^2 \rangle + \frac{\partial r_{ij}}{\partial p} \langle \delta p^2 \rangle \quad (73)$$

où r_{ij} est la distance entre les atomes i et j, h la distance de la liaison simple C-C, p la distance de la liaison double C=C, et $\langle \delta r_{ij}^2 \rangle$, $\langle \delta h^2 \rangle$ et $\langle \delta p^2 \rangle$ leurs déviations quadratiques moyennes respectives. Si la rigidité de la molécule de C60 ainsi que la valeur proche de 180° des angles avait permis de négliger les déviations quadratiques moyennes sur les angles, cela n'est plus envisageable dans le cas de molécules non cycliques pour lesquels les angles sont souples.

Pour illustrer notre méthode de composition des déviations quadratiques moyennes nous allons donner l'exemple d'une molécule constituée de trois atomes et de deux liaisons. La distance l entre les atomes situés aux extrémités de la molécule peut alors être écrite comme une fonction des longueurs a et b des liaisons et de l'angle θ entre elles :



$$l = f(a, b, \theta) = \sqrt{a^2 + b^2 - 2ab \cos(\theta)}$$

L'équation aux dérivées partielles nous donne :

$$dl = \left(\frac{\partial f}{\partial a} \right) da + \left(\frac{\partial f}{\partial b} \right) db + \left(\frac{\partial f}{\partial \theta} \right) d\theta \quad (74)$$

Dans le cas des molécules les différentielles peuvent être identifiées aux écarts à la moyenne et nous pouvons remplacer la notation « d » par « δ ». En prenant maintenant le carré de chaque membre de l'égalité et en considérant les déviations δa , δb et $\delta \theta$ comme non corrélées (les moyennes des doubles produits sont alors nulles), la déviation quadratique moyenne de δl est donné par :

$$\langle \delta l^2 \rangle = \left(\frac{\partial l}{\partial a} \right)^2 \langle \delta a^2 \rangle + \left(\frac{\partial l}{\partial b} \right)^2 \langle \delta b^2 \rangle + \left(\frac{\partial l}{\partial \theta} \right)^2 \langle \delta \theta^2 \rangle \quad (75)$$

Pour de grandes molécules, les distances font intervenir plusieurs liaisons et angles intermédiaires. Dans le cas de la NMA (plus grande molécule étudiée dans ce travail), la plus grande distance, qui est celle reliant deux hydrogènes de groupements méthyles différents, peut s'exprimer en fonction de cinq longueurs de liaisons (dont les deux aux extrémités peuvent être hors du plan de la molécule) et quatre angles intermédiaires. En supposant les déviations quadratiques moyennes indépendantes les unes des autres l'équation (75) se généralise par :

$$\langle \delta r_{ij}^2 \rangle = \sum_n \left(\frac{\partial r_{ij}}{\partial p_n} \right)^2 \langle \delta p_n^2 \rangle + \sum_m \left(\frac{\partial r_{ij}}{\partial \theta_m} \right)^2 \langle \delta \theta_m^2 \rangle \quad (76)$$

(p_n : n^{ième} liaison covalente, θ_m : m^{ième} angle intermédiaire)

Nous présentons dans l'annexe II les résultats des calculs qui nous ont permis de déterminer les distances et leurs dérivées partielles dans les cas de figures nous intéressant.

Pour valider notre méthode, nous avons effectué des simulations dans le cas de deux liaisons, dont certaines sont présentées en annexe III. Nous avons également comparé les valeurs que nous obtenons pour les distances intramoléculaires de la NMF et de la NMA à celles obtenues lors d'études en diffraction de rayons X. Les résultats positifs de ces comparaisons sont présentés pour chaque molécule dans le chapitre qui leur est consacré.

4) Etude des déviations quadratiques moyennes angulaires dans le cas d'un groupement méthyle.

Nous modélisons les groupements méthyles (-CH₃) par une pyramide trigonale dont la base est constituée des atomes d'hydrogène (figure 20).

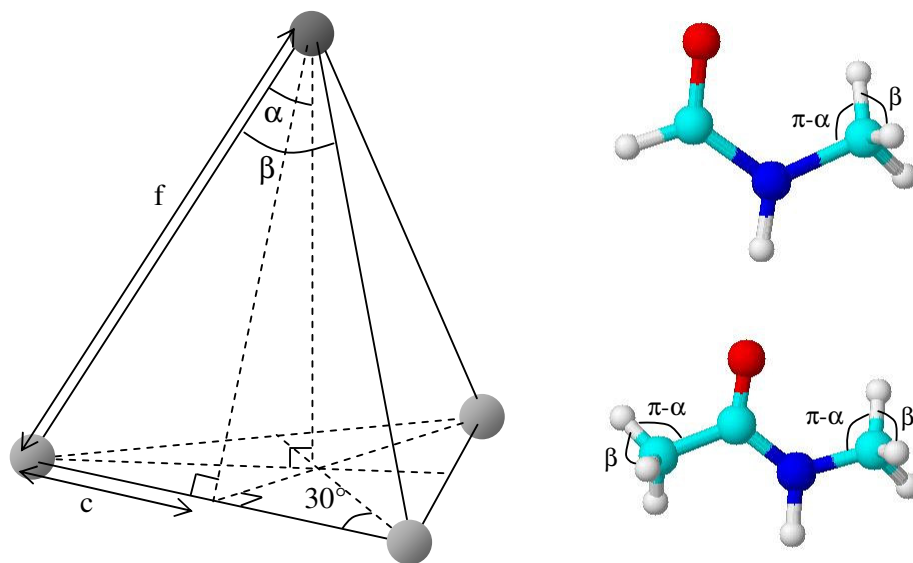


figure 20 : pyramide trigonale modélisant les groupements méthyles de la NMF et de la NMA. La symétrie C_{3v} étant imposée, les seuls paramètres de longueurs nécessaires sont c et f.

Dans le cadre de la NMF et de la NMA nous devons exprimer la corrélation entre les angles α et β , ainsi qu'entre leurs déviations quadratiques moyennes. Pour cela, nous exprimons la distance c (moitié de la distance HH) de deux façons :

$$c = f \cdot \sin(\alpha) \cdot \cos(30^\circ) = f \cdot (\sqrt{3}/2) \cdot \sin(\alpha)$$

et $c = f \cdot \sin(\beta/2)$

Nous avons alors comme relation entre α et β : $(\sqrt{3}/2) \cdot \sin(\alpha) = \sin(\beta/2)$

et $\alpha = \arcsin((2/\sqrt{3}) \cdot \sin(\beta/2))$ (77)

Exprimons maintenant la relation entre les déviations quadratiques moyennes :

$$d[(\sqrt{3}/2) \cdot \sin(\alpha)] = d[\sin(\beta/2)]$$

$$(\sqrt{3}/2).\cos(\alpha).d\alpha = 1/2.\cos(\beta/2).d\beta$$

$$d\alpha = [(1/\sqrt{3}).\cos(\beta/2)/\cos(\alpha)].d\beta$$

$$\boxed{\langle \delta\alpha^2 \rangle = [(1/\sqrt{3}).\cos(\beta/2)/\cos(\alpha)]^2.\langle \delta\beta^2 \rangle} \quad (78)$$

Ces deux égalités nous permettent de réduire encore le nombre de paramètres ajustables, et surtout d'éviter toute corrélation entre eux, ce qui nuirait considérablement à l'efficacité de l'ajustement et à la crédibilité des résultats.

5) Etude des déviations quadratiques moyennes angulaires dans le cas de trois liaisons coplanaires à un atome commun.

A l'exception de leurs groupements méthyles, les molécules de NMF et de NMA sont modélisées comme planes, ce qui donne pour chaque molécule deux sites constitués de trois liaisons coplanaires possédant un atome commun (figure 21).

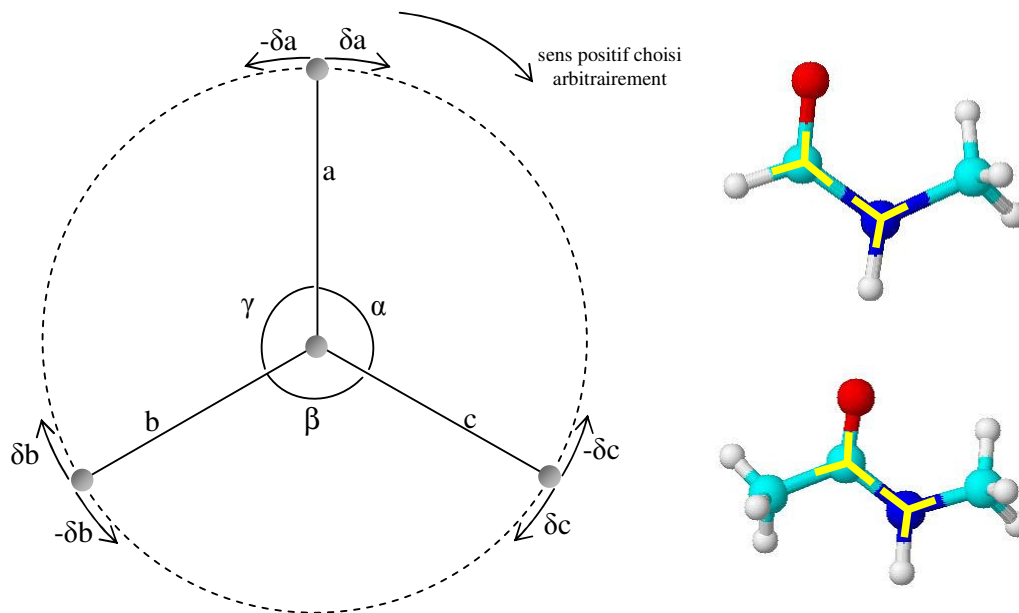


figure 21 : modélisation de trois liaisons coplanaires à un atome commun, comme dans le cas de la NMF et de la NMA.

Appelons α_0 , β_0 et γ_0 les valeurs moyennes des angles α , β et γ définis sur le schéma. S'il semble évident que ces trois angles se réduisent à deux paramètres indépendants ($\gamma = 2\pi - (\alpha + \beta)$), nous montrons qu'il n'en est pas de même pour leurs déviations quadratiques moyennes, tout du moins lorsque qu'aucune symétrie n'existe.

Considérons deux cas particuliers. Tout d'abord celui d'une molécule dont les trois liaisons sont axes de symétries. Nous avons alors immédiatement $\langle \delta\alpha^2 \rangle = \langle \delta\beta^2 \rangle = \langle \delta\gamma^2 \rangle$. Si maintenant une seule liaison est axe de symétrie, deux des déviations quadratiques moyennes angulaires (ceux répartis de part et d'autre de l'axe) sont identiques. Revenons au cas général. Si nous pouvons écrire :

$$\gamma = 2\pi - (\alpha + \beta) \Rightarrow \delta\gamma = -\delta(\alpha + \beta) \Rightarrow \langle \delta\gamma^2 \rangle = \langle \delta(\alpha + \beta)^2 \rangle \quad (79)$$

nous montrons l'impossibilité d'exprimer $\langle \delta\alpha^2 \rangle$ en fonction uniquement de $\langle \delta\beta^2 \rangle$ et de $\langle \delta\gamma^2 \rangle$. Prenons l'atome central comme point fixe du plan, et considérons l'oscillation des liaisons a, b et c, pouvant s'écarter de leurs directions moyennes d'un angle noté respectivement δa , δb et δc (voir figure 21). En choisissant un sens positif arbitraire indiqué sur le schéma, nous obtenons comme valeurs instantanées pour les angles et leurs écarts à la moyenne :

$$\begin{cases} \alpha = \alpha_0 + \delta c - \delta a \\ \beta = \beta_0 + \delta b - \delta c \\ \gamma = \gamma_0 + \delta a - \delta b \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \delta\alpha = \delta c - \delta a \\ \delta\beta = \delta b - \delta c \\ \delta\gamma = \delta a - \delta b \end{cases} \quad (80)$$

Remarquons que ces dernières égalités nous donne $\delta\gamma = -\delta\alpha - \delta\beta$, c'est-à-dire à nouveau $\langle \delta\gamma^2 \rangle = \langle (\delta\alpha + \delta\beta)^2 \rangle$. En admettant que les oscillations des liaisons ne sont pas corrélées, nous pouvons écrire :

$$\begin{cases} \langle \delta\alpha^2 \rangle = \langle \delta c^2 \rangle + \langle \delta a^2 \rangle \\ \langle \delta\beta^2 \rangle = \langle \delta b^2 \rangle + \langle \delta c^2 \rangle \\ \langle \delta\gamma^2 \rangle = \langle \delta a^2 \rangle + \langle \delta b^2 \rangle \end{cases} \quad (81)$$

ce qui nous permet d'affirmer que $\langle \delta\gamma^2 \rangle$ ne peut pas s'écrire comme une fonction dépendant uniquement des variables $\langle \delta\alpha^2 \rangle$ et $\langle \delta\beta^2 \rangle$.

Alors qu'il sera possible d'ajuster uniquement deux des angles lors de nos ajustements, nous devons par contre ajuster les trois déviations quadratiques moyennes.

6) Détermination de la zone d'ajustement.

La zone d'ajustement de la partie intramoléculaire est comprise entre Q_{\min} et Q_{\max} . Si la valeur de Q_{\max} est déterminée par le montage expérimental (longueur d'onde, angle maximal de

mesure θ_{\max} ; typiquement $Q_{\max} = 4\pi/\lambda\sin(\theta_{\max})$) le choix de la valeur de Q_{\min} fait l'objet de beaucoup d'attention. Elle doit en effet être choisie avec beaucoup de minutie et déterminée par une série d'ajustements faisant varier Q_{\min} , de façon à ce qu'à des valeurs de transferts de moment supérieures à Q_{\min} , la contribution intermoléculaire au spectre total soit négligeable. Le choix de Q_{\min} pourra être guidé par une simulation des premières contributions intermoléculaires (comme la liaison hydrogène), donnant une première idée de la borne inférieure du domaine à ajuster.

7) Passage de l'espace réciproque à l'espace direct.

A partir des résultats de l'ajustement, le signal expérimental est corrigé (voir chapitre II), puis nous normalisons le résultat de sorte à obtenir $S'_m(Q)$. Nous calculons ensuite la fonction $H(Q) = Q(S'_m(Q) - 1)$ qui par transformée de Fourier et normalisation donne la fonction $F(r) = r(g_m(r) - 1)$. Il est nécessaire de prendre quelques précautions pour effectuer la transformée de Fourier de $H(Q)$, car elle n'est généralement pas nulle à Q_{\max} pour les systèmes moléculaires. Les molécules sont en effet suffisamment rigides pour que les fonctions $S'_m(Q)$ ou $H(Q)$ ne deviennent négligeables qu'à partir de valeur de Q beaucoup plus importantes que celles de Q_{\max} généralement atteintes dans les mesures de diffraction de neutrons, à fortiori dans les mesures de diffraction X. Or, pour éviter de générer lors de la transformée de Fourier des oscillations non physiques, nous devons avoir un signal négligeable, voir nul, à Q_{\max} .

La solution que nous proposons est de prolonger analytiquement la fonction $H(Q)$ à des valeurs de Q très importantes (jusqu'à 200 \AA^{-1}) par la contribution intramoléculaire $H_{\text{intra}}(Q)$ calculée à partir des résultats de l'ajustement des paramètres de la molécule. La transformée de Fourier est alors obtenue sans difficulté. Notons que cette prolongation permet également d'obtenir un pas plus petit entre les points de la transformée de Fourier, et donc une présentation graphique de meilleure qualité. L'utilisation de la RDF pour déterminer le nombre de voisins n'en sera alors que meilleure. L'accès à la partie intermoléculaire de la fonction $F(r)$ peut alors se faire de deux façons. Soit en faisant la transformée de Fourier de la différence entre les fonctions $H(Q)$ totale et intramoléculaire (dans ce cas la différence devient pratiquement nulle pour des valeurs de Q supérieures à 10 \AA^{-1}), soit par soustraction directe des fonctions $F(r)$ totale et intramoléculaire. Nous nous appliquerons à vérifier que ces deux façons de faire donnent rigoureusement le même résultat.

8) Substitution isotopique.

Cette méthode consiste à substituer un élément par un de ses isotopes ayant un pouvoir diffusant différent. Cette méthode permet « d'éteindre » les contributions ne faisant pas intervenir le noyau substitué, et permet une détermination de facteurs de structure partiels. L'utilisation de cette méthode nous permet ainsi de diminuer le nombre de paramètres

ajustables. La substitution la plus courante est la substitution hydrogène/deutérium, particulièrement adaptée au monde biologique, où les objets sont complexes et les protons omniprésents. Notons que si notre but est de caractériser la liaison hydrogène à proprement parler notre choix se réduit à deux possibilités, la substitution de l'atome accepteur ou celle de l'hydrogène.

9) Avantage de notre méthode.

Nous avons simulé les contributions de deux paires d'atomes séparés par une même distance de 1,8 Å, mais de déviations quadratiques moyennes différentes, à 0,1 Å et 0,28 Å. Ces contributions, ainsi que leur somme, sont représentées sur la figure 22, dans l'espace réciproque (a) et dans l'espace direct (b).

On s'aperçoit que la contribution de la seconde paire d'atomes devient négligeable au dessus de 9 \AA^{-1} , à cause du fort amortissement de la sinusoïde. Il est ainsi possible d'analyser les deux contributions en effectuant l'ajustement en deux temps.

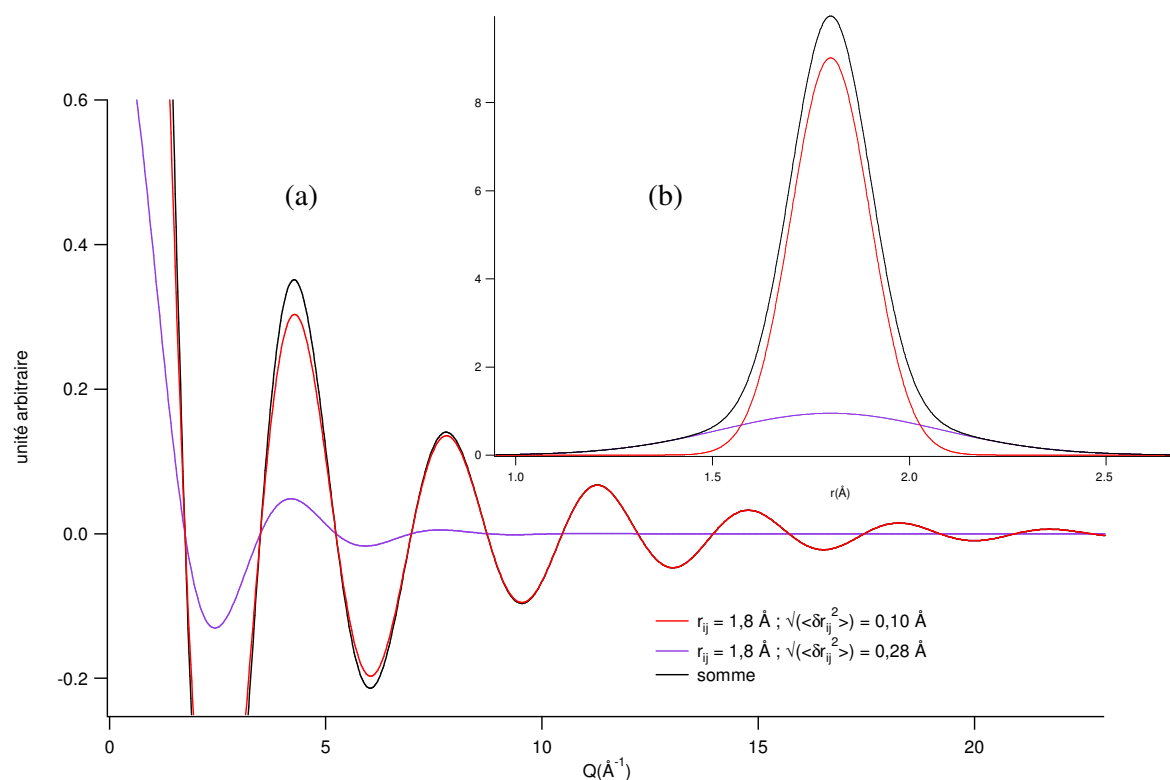


figure 22 : contributions de deux paires d'atomes, séparés par une même distance, mais de déviations quadratiques moyennes différentes. Les deux contributions, ainsi que leur somme, sont représentées dans l'espace réciproque (a) et dans l'espace direct (b).

On ajuste d'abord la première contribution dans le domaine $10 - 23 \text{ \AA}^{-1}$, selon la fonction :

$$\frac{\sin(Q r_{ij})}{Q r_{ij}} \cdot e^{-\frac{1}{2} \langle (\delta r_{ij})^2 \rangle Q^2} \quad (82)$$

nous obtenons $r_{ij} = 1,79997(1) \text{ \AA}$ et $\sqrt{\langle (\delta r_{ij})^2 \rangle} = 0,099883(8) \text{ \AA}$.

Les méthodes d'analyse effectuées dans l'espace réel (par exemple la méthode « reverse Monte Carlo ») ne permettent pas de séparer aisément les deux contributions (une gaussienne large surmontée d'une gaussienne étroite).

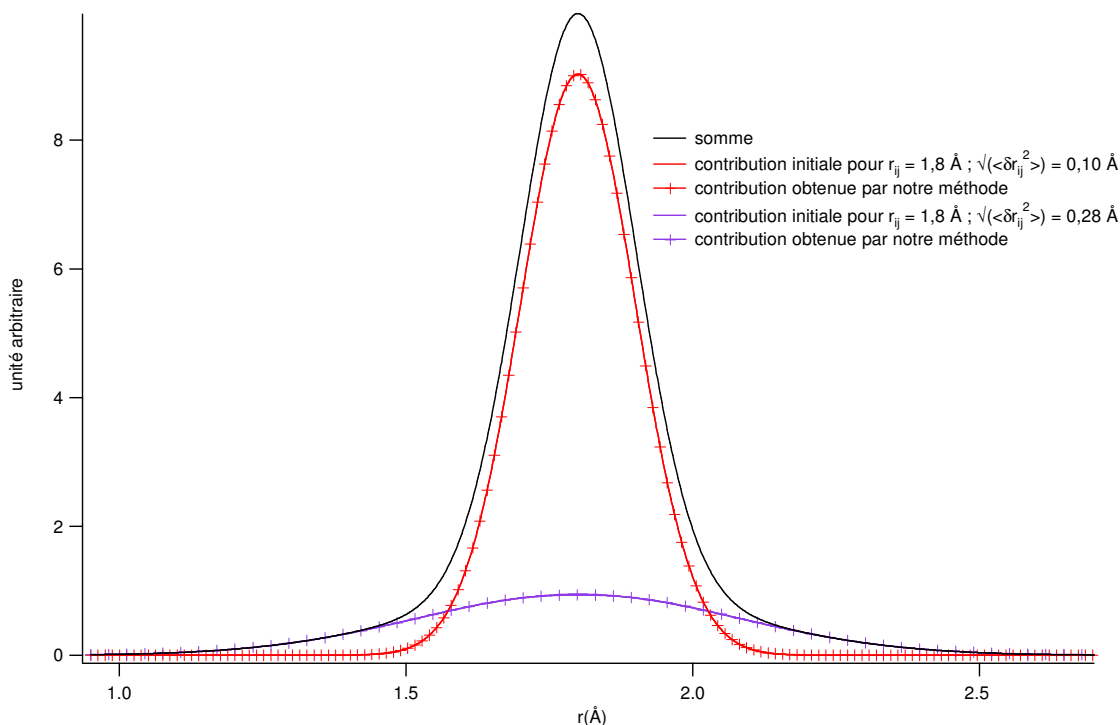


figure 23 : contributions de paires d'atomes dans l'espace direct. Les différences, entre les contributions initiales et les contributions obtenues par notre méthode, sont négligeables.

Cette simulation montre l'efficacité de notre méthode pour séparer les contributions. L'exemple choisi se rencontre dans tous les systèmes qui possèdent une liaison intramoléculaire rigide (eau, ammoniac, etc....) et un ordre intermoléculaire plus souple (type celui caractéristique des liaison H) dans le même domaine de distance.

Bibliographie

Publications :

- P1 : Geometry of the ND₃ group in a metallic Ca(ND₃)₆ compound and in solid and liquid deuterioammonia as measured by neutron scattering, *P.Damay, F.Leclercq, P.Chieux*, Physical Review B, 41, (1990) 9676-9682.
- P2 : Precise determination of the molecular geometry in fullerene C60 powder: A study of the structure factor by neutron scattering in a large momentum-transfer range, *F.Leclercq, P.Damay, M.Foukani, P.Chieux, M.C.Bellisent-Funel, A.Rassat, C.Fabre*, Physical Review B, 48 (1993) 2748-2758.

Thèses :

- T1 : Ordre et désordre dans les cristaux moléculaires. Métaux hexaammines Me(NH₃)₆ et fullrène C60. Analyse du facteur de structure total obtenu par diffusion de neutrons, *M.Foukani*, Université des Sciences et Technologie de Lille Flandre-Artois, (1994).
- T2 : Homogénéité des alliages soufre-tellure liquides : approche structurale et thermodynamique, *M.V.Coulet*, Université de Provence Aix-Marseille I, (1999).

Chapitre IV

L'ammoniac

Introduction

L'ammoniac (NH_3) est un liquide simple avec liaison hydrogène qui présente beaucoup de ressemblance avec l'eau. Il est néanmoins généralement admis que les liaisons hydrogène sont beaucoup plus faibles que dans l'eau liquide, ce qui est principalement mis en évidence par des températures de fusion et d'ébullition beaucoup plus petites que dans le cas de l'eau. La structure de l'ammoniac liquide a été déterminée par diffraction de Rayons X⁽¹⁾ et de neutrons^(2,3,4).

Les résultats de diffraction de rayons X mettent surtout en évidence les corrélations entre les atomes d'azote. La fonction de distribution de paires $g(r)$ montre un premier pic relativement étroit à 3,5 Å et deux maxima bien définis près de 6,8 et 10 Å.

Les expériences de diffraction de neutrons sont les seules à même de décrire les corrélations N-D et D-D et ainsi la liaison hydrogène. Dans une première expérience, Chieux⁽²⁾ et al. ont reporté une distance N---D pour la liaison hydrogène de 2,3 Å, distance où une bosse est bien mise en évidence sur le $g(r)$. Le pic principal est situé près de 3,5 Å comme dans le cas des RX, distance qui est en fait la distance moyenne entre les molécules d'ammoniac, calculée à partir de la densité macroscopique (3,46 Å à 240 K).

Dans une expérience plus récente⁽³⁾, Ricci et al. ont utilisé la méthode de substitution isotopique pour déterminer les fonctions de corrélations de paires partielles $g_{\text{NN}}(r)$, $g_{\text{NH}}(r)$ et $g_{\text{HH}}(r)$. La décomposition en facteur de structure partiels est réalisée à partir de trois mesures sur 3 échantillons de composition isotopique H/D différentes, c'est-à-dire ND_3 , NH_3 et $\text{NH}_{1,5}\text{D}_{1,5}$. Ce type d'expérience permet de déterminer séparément les corrélations N-H, N-N et H-H et ainsi de caractériser au mieux la liaison hydrogène N---H. La longueur de la liaison hydrogène est 2,25 Å avec moins de 2 atomes d'hydrogène liés à chaque atome d'azote.

Deux expériences de simulation par dynamique moléculaire et par méthode *ab initio* ont été récemment publiées^(5,6). Les résultats corroborent les résultats de Chieux et Ricci c'est-à-dire des liaisons H faibles et une distance N---D de l'ordre de 2,25 Å.

Ainsi même si les études sur l'ammoniac liquide sont beaucoup moins nombreuses que celle effectuées sur l'eau liquide, une image cohérente et simple semble émerger.

Pourtant, une analyse un peu plus approfondie des quelques résultats expérimentaux et des simulations montre que la situation de l'ammoniac n'est pas aussi claire qu'elle ne paraît.

La seule expérience utilisant la substitution isotopique, seule technique capable de séparer la contribution des corrélations H-H et N-D dans la région 1,5 à 2,5 Å souffre d'un préjudice important qui peut remettre en cause les résultats annoncés. En effet la réaction d'échange H/D pour la molécule d'ammoniac dans l'échantillon $\text{NH}_{1,5}\text{D}_{1,5}$ n'a pas permis de séparer rigoureusement les trois contributions partielles g_{NH} , g_{NN} et g_{HH} , mais le facteur partiel g_{NH} reste toujours pollué par une contribution de la fonction partielle g_{HH} dont l'importance n'a pu être évaluée. Ainsi dans la région 1,6 - 1,8 Å (figure 24) se trouve un pic parasite qui empêche l'analyse précise dans cette région.

Deuxième remarque. Si l'on retire le pic étroit dû à la corrélation HH dans le facteur de structure partiel g_{NH} , il reste une intensité importante et diffuse dans la région 1 - 2 Å. Or si la liaison hydrogène se situe vers 2,5 Å, l'intensité doit être rigoureusement nulle entre 1,2 et 2 Å. Par exemple, les résultats de dynamique moléculaire qui proposent une longueur de liaison hydrogène de 2,35 Å, montrent une intensité nulle entre 1,2 et 2 Å dans $g_{NH}(r)$ (figure 24).

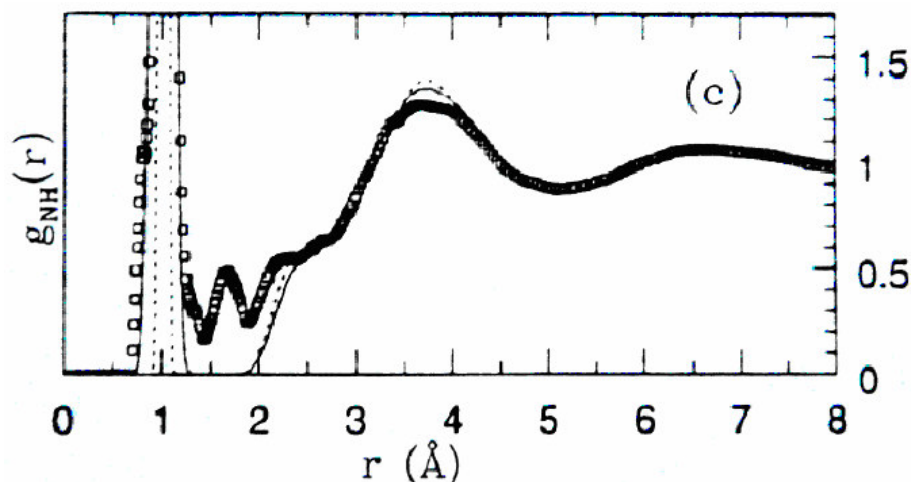


figure 24 : Comparaison entre la fonction de corrélation de paire partielle azote-hydrogène obtenue par simulation *ab initio* (ligne), par simulation empirique (pointillés), et par données expérimentales^(P3) (carrés). (issue de la référence bibliographique (P5))

L'ammoniac et les solutions de métaux et sels dans l'ammoniac liquide ont été abondamment étudiés au laboratoire. L'analyse de la structure locale de l'ammoniac liquide n'a été réalisée au laboratoire que sur des échantillons d'ammoniac lourd ND_3 . Sans utiliser la substitution isotopique, il n'est possible d'obtenir que le $g(r)$ total qui est la somme pondérée des trois facteurs de structure partiels. A courte distance la fonction de corrélation de paire présente un pic intense et étroit centré à 1 Å correspondant à la corrélation intramoléculaire N-D, un pic moins étroit centré vers 1,60 Å correspondant à la distance intramoléculaire D-D puis des massifs moins bien définis entre 2 et 10 Å correspondant aux interactions intermoléculaires. La fonction de distribution radiale (RDF) calculée à partir du $g(r)$, permet d'obtenir le nombre de proches voisins de chaque atome par intégration. Si l'intégration donne bien 3 paires N-D pour la molécule d'ammoniac, l'intégration dans le région 1,2 à 2 Å donne systématiquement une intensité supérieure de 50 % à celle attendue pour les corrélations intramoléculaires D-D ce qui peut être interprété comme la signature de la liaison hydrogène dans cette région.

Nous avons décidé de reprendre l'étude de la structure locale dans l'ammoniac liquide en utilisant deux approches complémentaires. Tout d'abord en ajustant aux grands transferts de moment le facteur de forme de la molécule deutérée, puis en utilisant le principe de la substitution isotopique.

Les détails expérimentaux sont donnés dans le tableau 8.

Données expérimentales			
Echantillons :	Formules brutes :	$^{14}\text{ND}_3$	$^{15}\text{ND}_3$
	% d'hydrogène (déterminé par évaluation de la diffusion incohérente)	0,3	1,5
	Volume :	1,3 cm ³	
	Densité :	0,7	
	Masse :	0,89 g	
	Nombre de moles :	5,22 10 ⁻²	
Cellules :	Matériau :	Vanadium	
	Géométrie :	Cylindrique	
	Diamètre intérieur :	0,48 cm	
Spectromètre :	7C2		
Longueur d'onde :	0,7 Å		
Hauteur de faisceau :	50 mm		
Température :	240 K		
Pression :	≈ 1 atm		

tableau 8 : Données expérimentales pour les expériences sur $^{14}\text{ND}_3$ et $^{15}\text{ND}_3$.

1) Caractérisation de la liaison H par ajustement du facteur de forme de la molécule aux grands transferts de moment.

Nous avons suivi pour cette étude le protocole décrit au chapitre 3. Le facteur de forme analytique pour la molécule d'ammoniac deutérée s'écrit :

$$b_N^2 + 3b_D^2 + 6b_N b_D \frac{\sin(Q r_{ND})}{Q r_{ND}} \cdot e^{-\frac{1}{2} \langle (\delta r_{ND})^2 \rangle Q^2} + 6b_D^2 \frac{\sin(Q r_{DD})}{Q r_{DD}} \cdot e^{-\frac{1}{2} \langle (\delta r_{DD})^2 \rangle Q^2} \quad (83)$$

Une valeur optimale de $Q_{\min} = 8,5 \text{ \AA}^{-1}$ a été trouvée pour l'ammoniac.

L'équation d'ajustement comprend 8 termes ajustables, un paramètre d'amplitude, les distances D-D et N-D et leurs déviations quadratiques moyennes ainsi que les trois termes A_0 , A_1 , A_2 qui prennent en compte l'inélasticité, la diffusion multiple et la diffusion incohérente.

Un spectre de l'ammoniac liquide obtenu sur le spectromètre 7C2 du LLB ($\lambda = 0,69 \text{ \AA}$, 243 K) est représenté sur la figure 25, le spectre ajusté entre Q_{\min} et Q_{\max} ainsi que le résidu sont représentés sur la figure 26.

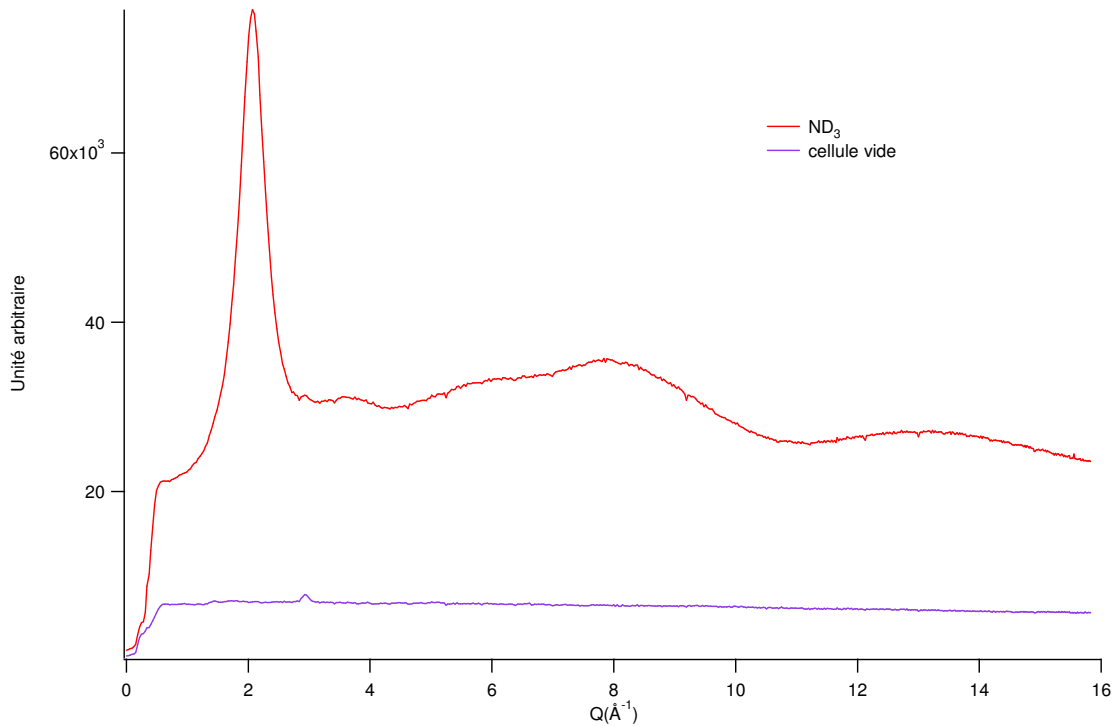


figure 25 : Spectre de l'ammoniac liquide (intensité en fonction de Q) obtenu à 243 K en utilisant une longueur d'onde de 0,7 Å et spectre de la cellule vide.

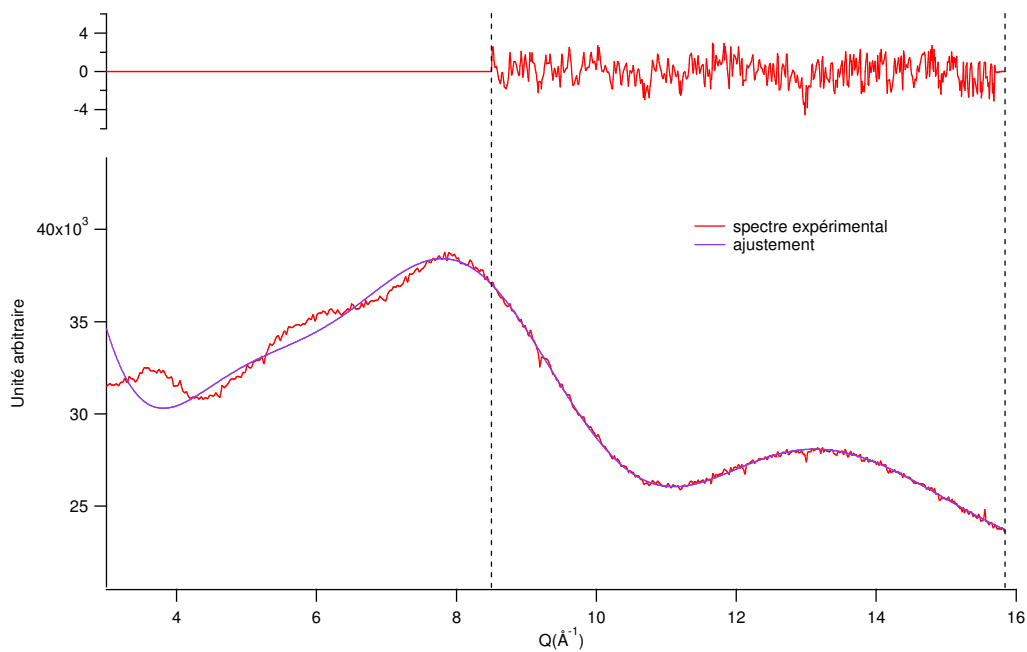


figure 26 : Ajustement du facteur de forme moléculaire de ND_3 dans un domaine de transfert de moment allant de 8,5 à 16 Å et résidu normalisé.

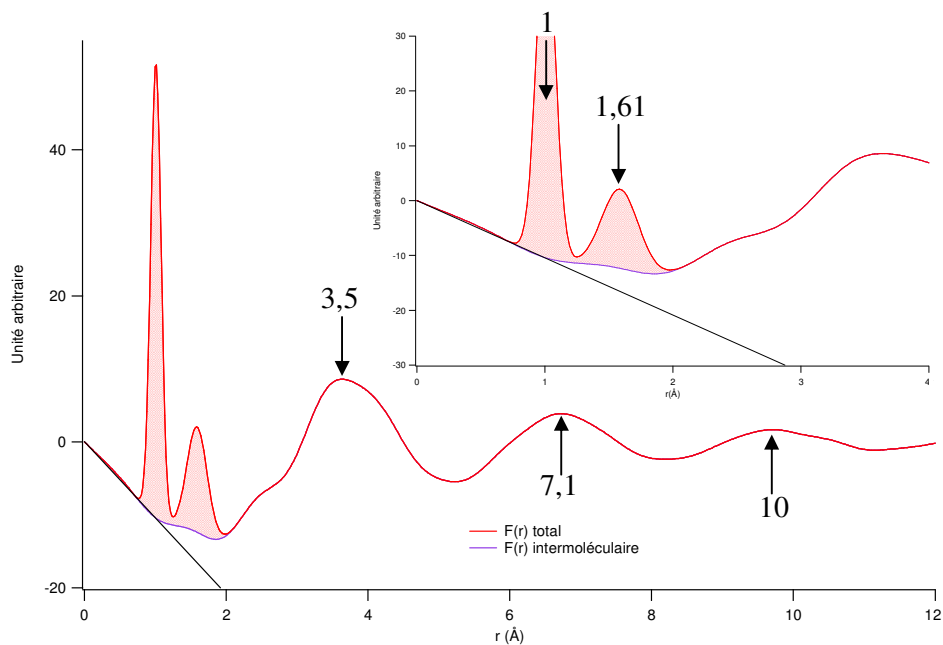


figure 27 : Fonction $F(r) = r(g_m(r)-1)$. Les deux pics étroits à 1,00 Å et 1,61 Å correspondent respectivement aux distances ND et DD intramoléculaires. On note qu'il subsiste une intensité très importante entre 1,2 et 2 Å.

De l'intensité mesurée corrigée de l'inélasticité, de la diffusion cohérente et de la diffusion multiple, nous calculons la fonction $H(Q) = Q(S'_m(Q) - 1)$ qui par transformée de Fourier donne la fonction $F(r) = r(g_m(r) - 1)$ normalisée. La fonction $F(r)$ est reportée sur la figure 27. Nous distinguons bien sur cette figure les 2 pics correspondant à la molécule avec $r_{ND} = 1,00 \text{ \AA}$ et $r_{DD} = 1,61 \text{ \AA}$. La structure intermoléculaire est décrite par plusieurs oscillations correspondant aux couches de molécules successives situées à des distances moyennes de 3,5, 7,1 et 10 \AA . Les oscillations se noient dans le bruit vers 20 \AA . Nous voyons sur la première oscillation un épaulement bien défini vers 2,3 \AA , épaulement qui a été attribué à la liaison H par Ricci et al. Dans la région comprise entre 1,2 \AA et 2 \AA , nous remarquons une intensité importante sous le pic r_{DD} intramoléculaire. Cette intensité irréductible, dont la surface est égale à 50 % de celle du pic r_{DD} est également présente dans tous les résultats reportés dans la littérature. Simplement cette intensité est difficile à mettre en évidence en raison de la présence du pic intramoléculaire D---D.

La seule attribution vraisemblable pour cette intensité est la liaison hydrogène à environ 1,7 \AA avec une grande déviation quadratique moyenne.

Pour aller plus loin dans l'interprétation du spectre dans la région de 1 à 3 \AA , nous supposons que la contribution de la liaison hydrogène au facteur de forme peut s'écrire comme pour une liaison covalente sous la forme :

$$n b_N b_D \frac{\sin(Q r_{N...D})}{Q r_{N...D}} \cdot e^{-\frac{1}{2} \langle (\delta r_{N-D})^2 \rangle Q^2} \quad (84)$$

avec n un nombre variable correspondant au nombre de liaison hydrogène par atome d'azote.

Ainsi nous reprenons l'ajustement par moindres carrés en ajoutant cette contribution à 3 paramètres ajustables (n, $r_{N...D}$ et $\langle (\delta r_{N-D})^2 \rangle$). La valeur de Q_{\min} peut alors être descendue à 6,5 \AA (figure 28).

La figure 29 reporte le $g(r)$ pour cette configuration, on voit que l'ajustement rend bien compte de toute l'intensité comprise entre 1 et 2 \AA . Ce qui correspond à environ une liaison H par atome d'azote (i.e. 2 liaisons H par molécule d'ammoniac) et une distance $r_{N...D}$ de $1,73 \pm 0,02 \text{ \AA}$.

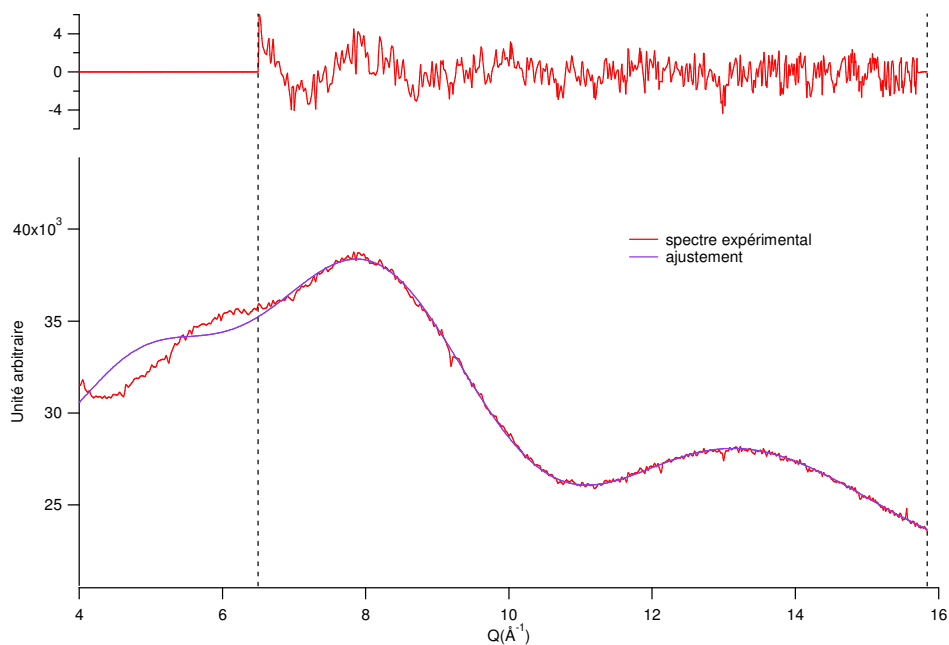


figure 28 : Ajustement de la molécule d'ammoniac plus la liaison hydrogène dans un domaine allant de 6,5 à 16 \AA^{-1} . L'ajustement n'est pas parfait entre 6,5 et 8 \AA^{-1} . Le nombre de liaison H a été fixé à 1, valeur qui produit une fonction $F(r)$ correcte (voir figure 29). La distance moyenne de la liaison H est trouvée à 1,71 \AA .

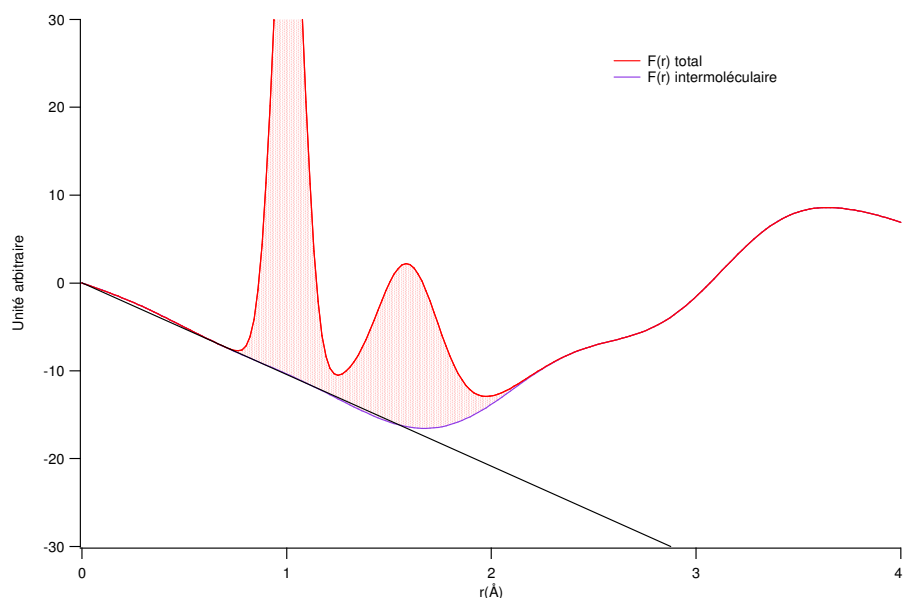


figure 29 : Fonction $F(r)$. Par comparaison avec la figure 27 on s'aperçoit que l'intensité additionnelle trouvée entre 1,2 et 2 \AA est correctement prise en compte par l'introduction d'une distance N-D de 1,71 \AA .

L'évaluation de la structure locale par des fonctions analytiques peut être poursuivie en prenant en compte la corrélation D...D entre les atomes D entrant dans la liaison hydrogène et les trois atomes de deutérium de l'autre molécule. La fonction est :

$$3n b_D b_D \frac{\sin(Q r_{D...D})}{Q r_{D...D}} \cdot e^{-\frac{1}{2} \langle (\delta r_{D-D})^2 \rangle Q^2} \quad (85)$$

Les distances $r_{D...D}$ et la déviation quadratique moyenne ne sont pas de nouveaux paramètres ajustables mais sont calculés à partir des paramètres déjà variables (r_{ND} , $\langle (\delta r_{ND})^2 \rangle$, angle, $r_{N...D}$ et $\langle (\delta r_{N-D})^2 \rangle$). On obtient un excellent ajustement en ayant abaissé la valeur de Q_{min} à 4,2 Å (figure 30). La longueur de la liaison hydrogène reste aux alentours de 1,72 Å et le nombre de liaison H par atome d'hydrogène n'est pas très bien défini à partir de l'ajustement ; en effet les valeurs de facteur de Debye-Waller et le nombre de liaison H sont très corrélés. Nous avons choisi de fixer la valeur du facteur de Debye-Waller à une valeur qui donne le meilleur résultat par transformée de Fourier. En laissant tous les paramètres libres lors de l'ajustement, le nombre $n = 1,72$ de liaisons hydrogène est trop grand pour la fonction $F(r)$ comme le montre la figure 31. Les meilleurs résultats sont obtenus pour des valeurs du facteur de Debye-Waller d'environ 0,18 et un nombre $n = 1$ de liaison hydrogène (figure 32).

On voit sur la figure 32 que l'épaule sur la première oscillation intermoléculaire est bien pris en compte par la corrélation D...N-D. L'ajout de distances supérieures comme N...D-N n'apporte pas d'amélioration car il n'était pas possible de descendre plus avant la valeur de Q_{min} , ce qui signifie que ces termes d'ordre supérieur entrent en compétition avec des termes intermoléculaires ne mettant pas en jeu la liaison hydrogène.

Ces résultats remettent en cause de manière fondamentale les interprétations trouvées dans la littérature. Notre interprétation ramène la liaison hydrogène à des distances classiques trouvées dans la littérature pour des systèmes biologiques ($r \approx 1,8$ Å).

L'ammoniac ne se distingue de l'eau que par le faible nombre de liaison hydrogène par molécule, 2 ou un peu plus de deux au lieu de 4. La structure locale de l'ammoniac se compare ainsi à celle de l'acide fluorhydrique HF qui forme des chaînes de 8 à 10 molécules liées par liaison H et non par un réseau comme dans l'eau.

Nous allons maintenant comparer ces résultats à ceux de l'analyse utilisant la substitution isotopique $^{14}\text{N} - ^{15}\text{N}$. Cette approche devrait permettre une séparation plus directe des différentes contributions puisque dans le spectre différence les contributions D-D sont éteintes, et de conforter l'analyse en termes de pondération des différentes contribution.

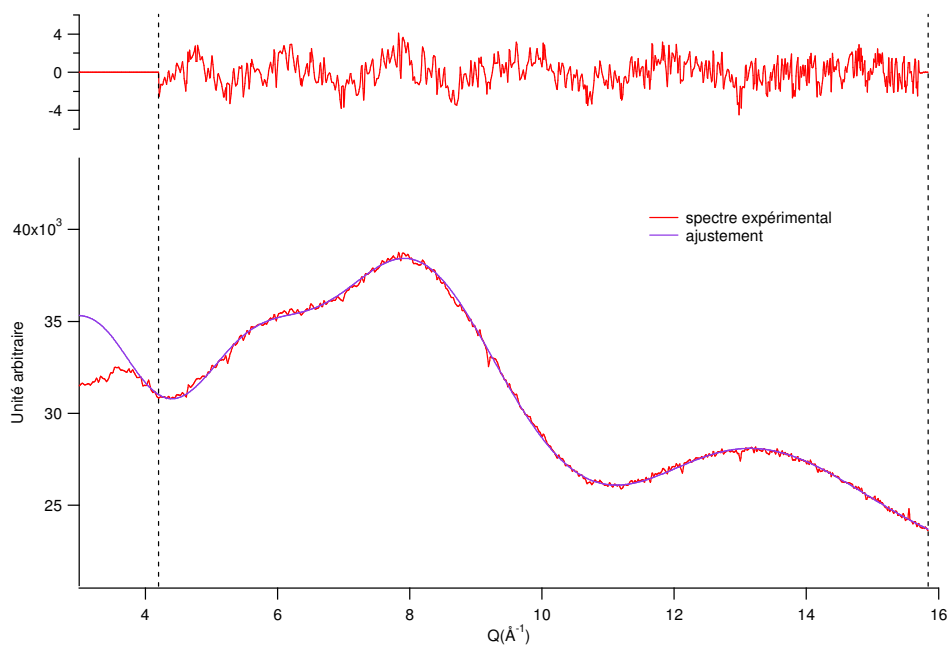


figure 30 : Ajustement du facteur de forme de la molécule, de la liaison hydrogène et des plus proches voisins DD. Le domaine de Q s'étend de $4,2$ à 16 \AA^{-1} . On note que le résidu est légèrement structuré.

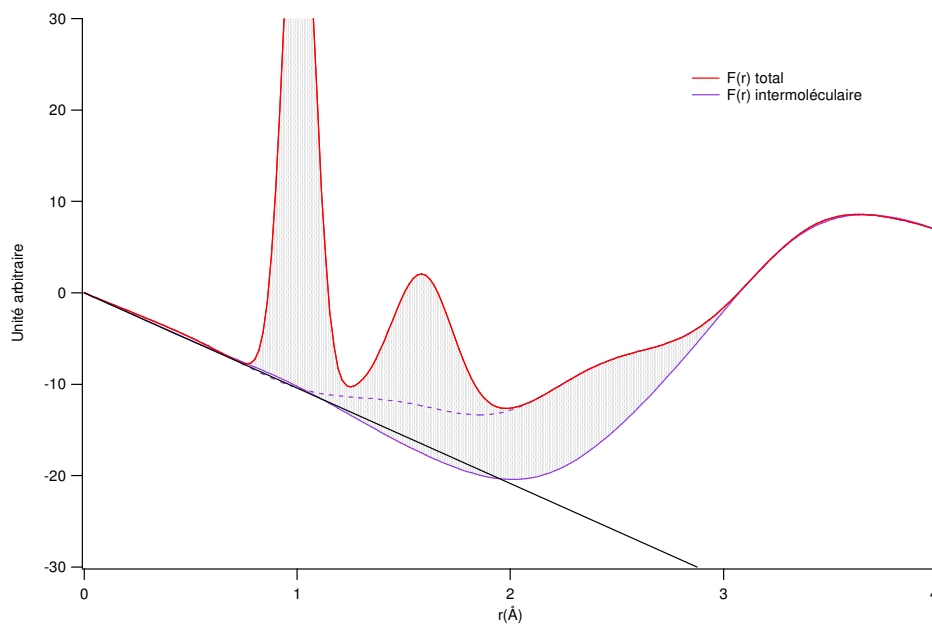


figure 31 : Fonction $F(r)$ à partir d'un ajustement où le nombre de liaison H et son facteur DW étaient libres. $n = 1,87$ et $DW = 0,25$. On voit que n est trop grand.

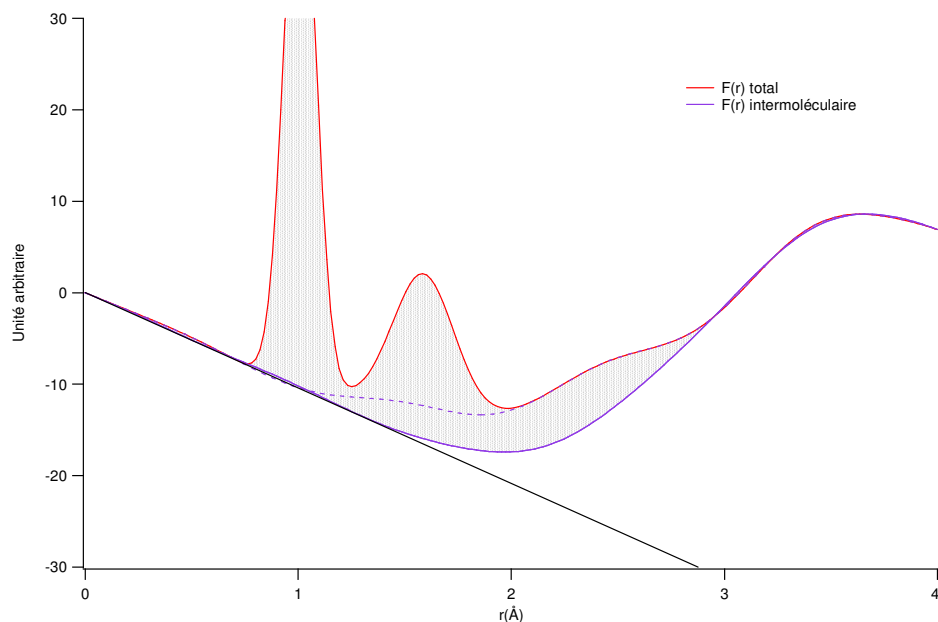


figure 32 : En fixant et diminuant la valeur du facteur DW on obtient un $F(r)$ correct avec $DW = 0,19$ et $n = 1$.

2) Caractérisation de la liaison H par la méthode de substitution isotopique.

Nous avons choisi de travailler sur les isotopes ^{14}N et ^{15}N de l'atome d'azote au lieu de la substitution H/D généralement utilisée. La substitution H/D présente en effet un inconvénient majeur lié à la diffusion incohérente extrêmement importante de l'atome d'hydrogène. De plus Ricci et al. ont montré que la détermination des trois fonctions partielles ne pouvait être menée à bien de manière nette en raison de la réaction d'échange H/D.

La différence de longueur de diffusion des atomes ^{14}N et ^{15}N est suffisamment importante (0,936 et 0,64 fm respectivement).

Les expériences ont été réalisées sur le spectromètre 7C2 au laboratoire Léon Brillouin à Saclay. Les résultats que nous reportons ici ont été obtenus à la température de 243 K. Le spectre différence ($^{14}\text{ND}_3$ - $^{15}\text{ND}_3$) est représenté sur la figure 33. Si les expériences sont effectuées dans les mêmes conditions (quantité de matière, température, même quantité d'impuretés H), les corrélations D-D disparaissent du spectre. Une première indication de la qualité des expériences est la forte atténuation de la perte d'intensité aux grandes valeurs de Q due à l'inélasticité. En effet, dans l'ammoniac ND_3 , la majeure partie des effets inélastiques est due aux atomes de deutérium et cet effet disparaît presque complètement si la contribution des atomes D est retirée.

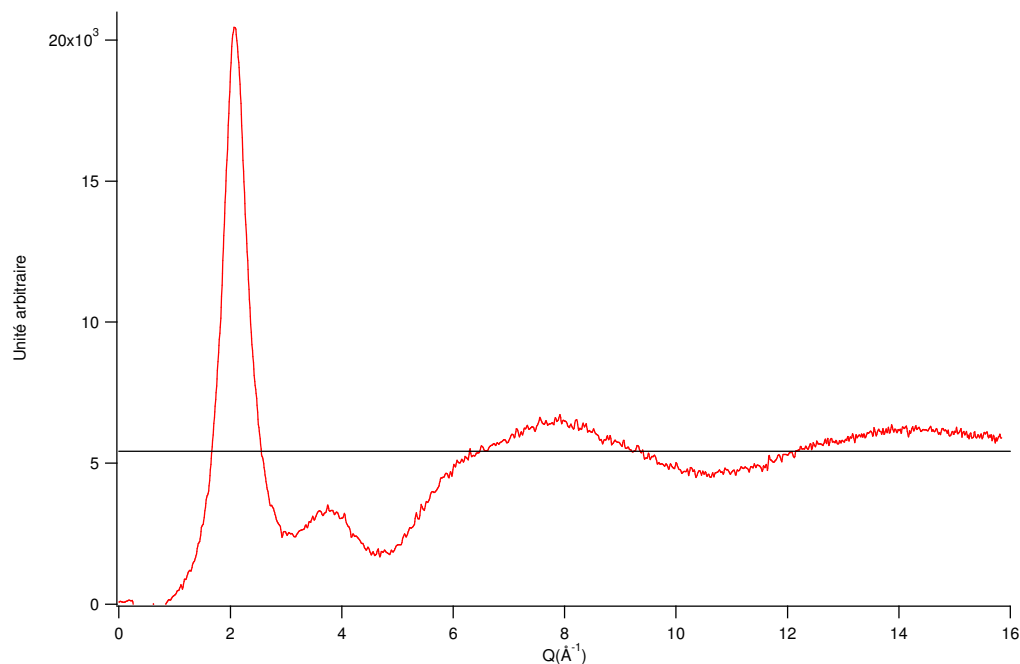


figure 33 : Spectre différence $^{14}\text{ND}_3 - ^{15}\text{ND}_3$.

Aux grandes valeurs de transfert de moment Q , la contribution intramoléculaire s'écrit :

$$\left(b_{^{14}\text{N}} - b_{^{15}\text{N}}\right)^2 + 6\left(b_{^{14}\text{N}} - b_{^{15}\text{N}}\right)b_{\text{D}} \frac{\sin(Q r_{\text{ND}})}{Q r_{\text{ND}}} \cdot e^{-\frac{1}{2}(\delta r_{\text{ND}})^2} Q^2 \quad (86)$$

Le résultat de l'ajustement est reporté sur la figure 34. On retrouve bien une distance intramoléculaire ND de 1 \AA comme dans les ajustements précédents mais la déviation quadratique moyenne est un peu supérieure ($0,09 \text{ \AA}$ au lieu de $0,073 \text{ \AA}$).

La fonction $F(r)$ du signal différence est reportée sur la figure 35 et la fonction de distribution radiale RDF(r) sur la figure 36. On remarque qu'il subsiste un signal important entre $1,2$ et 2 \AA qui ne peut être attribué à la corrélation intramoléculaire D-D mais à la liaison hydrogène. La surface sous la courbe RDF dans cette région donne un nombre de liaison hydrogène de $0,96$ ce qui confirme les résultats obtenus par la méthode d'ajustement direct.

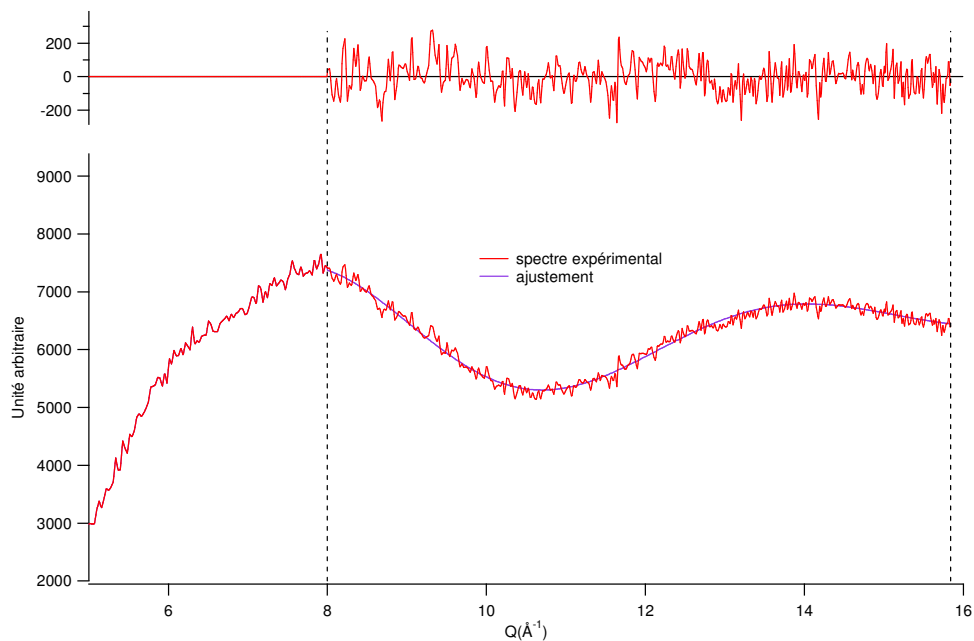


figure 34 : Ajustement du facteur de forme du spectre différence $^{14}\text{ND}_3 - ^{15}\text{ND}_3$ dans un domaine de transfert de moment allant de 8 à 16 \AA^{-1} .

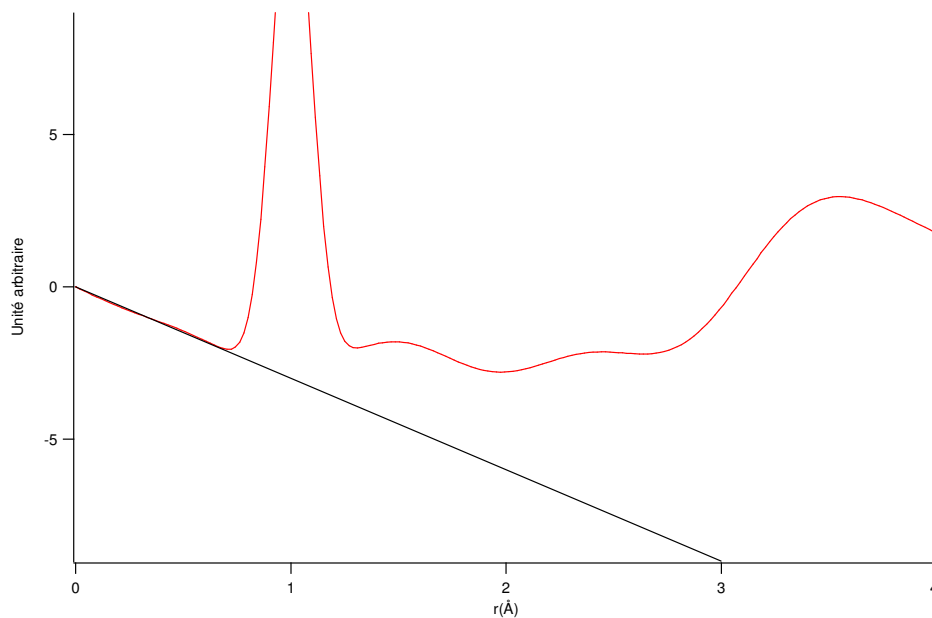


figure 35 : fonction $F(r)$ du spectre différence $^{14}\text{ND}_3 - ^{15}\text{ND}_3$.

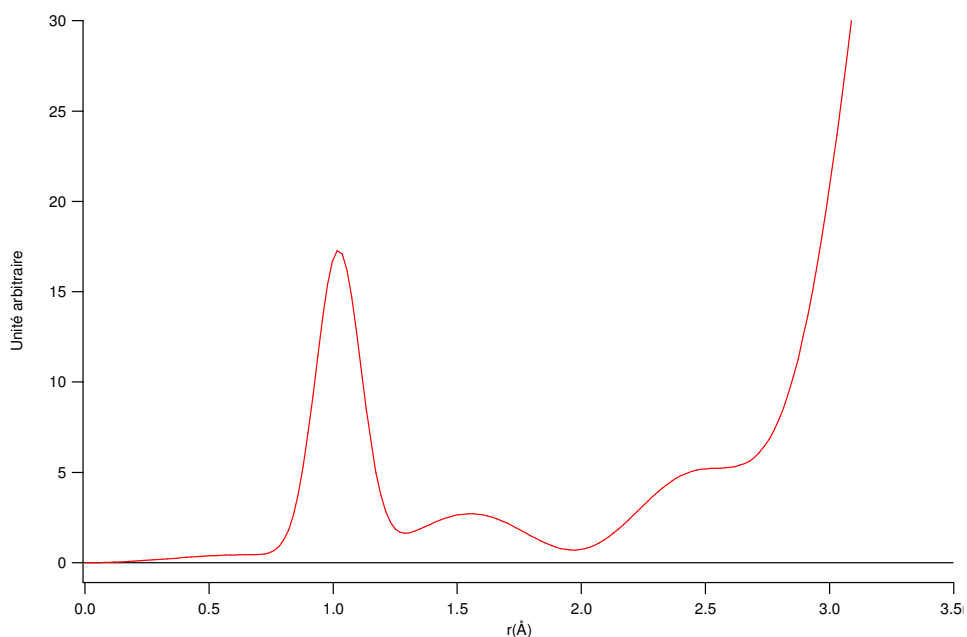


figure 36 : RDF(r) du spectre différence $^{14}\text{ND}_3 - ^{15}\text{ND}_3$.

Ces expériences confirment les nouvelles attributions des intensités trouvées dans les calculs précédents. Dans la région 2-2,6 \AA , l'intensité mesurée avait été attribuée aux corrélations entre atomes D appartenant à des molécules différentes liées par liaison H. Comme il subsiste une partie de cette intensité dans le spectre différence, ce signal doit mettre en jeu d'autres interactions ; on peut proposer des interactions N-D de molécules différentes non liées par liaison H ou des interactions N-N de 2 molécules liées par liaison H. Dans ce dernier cas on devrait supposer que la liaison hydrogène n'est pas exactement dans l'axe de la molécule (d_{NN} de 2,5 \AA au lieu de 2,73 \AA pour une liaison dans l'axe).

Les résultats utilisant la substitution isotopique permettent de comprendre pourquoi le dernier ajustement de la première méthode incluant la liaison H et les premiers voisins DD donnait un nombre de liaison H de 1,72 incompatible avec la transformée de Fourier. Cet ajustement attribue tout l'épaulement vers 2,5 \AA aux voisins DD intermoléculaires de molécules liées par liaison H alors qu'une partie de cette intensité n'appartient pas à cette corrélation.

Conclusion

Nous avons appliqué notre méthode d'analyse à l'ammoniac liquide, et avons obtenu un résultat remettant en cause les caractéristiques de la liaison hydrogène dans ce liquide. Nous trouvons en effet une distance intermoléculaire N-D d'environ 1,7 Å, et non à 2,3 Å comme admis jusqu'à présent.

Nous avons ensuite validé ce résultat, ainsi que notre méthode, par des expériences mettant en oeuvre le principe de la substitution isotopique qui permet de séparer les contributions. L'étude de la différence entre les spectres des molécules $^{15}\text{ND}_3$ et $^{14}\text{ND}_3$ a confirmé notre nouvelle attribution.

Bibliographie

Publications :

- P1 : Liquid ammonia: Molecular correlation functions from x-ray diffraction, *A.H.Narten*, The Journal of Chemical Physics, *66*, (1977) 3117-3120.
- P2 : Deuterated liquid ammonia and $^7\text{Li}.\text{ND}_3$ solution. A Neutron scattering investigation, *P.Chieux, H.Bertagnolli*, The Journal of Chemical Physics, *88*, (1984) 3726-3730.
- P3 : Microscopic structure of low temperature liquid ammonia: A neutron diffraction experiment, *M.A.Ricci, M.Nardone, F.P.Ricci, C.Andreani, A.K.Soper*, The Journal of Chemical Physics, *102*, (1995) 7650-7655.
- P4 : Structure of powder deuterioammonia between 2 and 180 K revisited: A refinement of the neutron diffraction pattern taking into account molecular reorientations; analysis of the diffuse intensity, *F.Leclercq, P.Damay, M.Foukani*, The Journal of Chemical Physics, *102*, (1995) 4400-4408.
- P5 : Simulation studies of liquid ammonia by classical *ab initio*, classical, and path-integral molecular dynamics, *M.Diraison, G.J.Martyna, M.E.Tuckerman*, The Journal of Chemical Physics, *111*, (1999) 1096-1103.
- P6 : From *ab initio* quantum chemistry to molecular dynamics: The delicate case of hydrogen bonding in ammonia, *A.D.boese, A.Chandra, J.M.L.Martin, D.Marx*, The Journal of Chemical Physics, *119*, (2003) 5965-5980.

Chapitre V

La *N*-méthylformamide

Introduction

Dans les conditions normales de pression et de température, la N-méthylformamide (H-CO-NH-CH₃) est un liquide incolore et visqueux, sans odeur ni saveur. Ses températures de fusion et d'ébullition sont respectivement de -3°C et de 180°C sous pression atmosphérique. Sa masse molaire est de 59,07 g.mol⁻¹ et sa densité de 1,011 à 20°C. Sa bonne solubilité dans l'eau prouve sa capacité à former des liaisons hydrogène intermoléculaires.

La NMF est principalement utilisée⁽¹¹⁾ comme intermédiaire de synthèse organique dans la fabrication d'insecticides, et comme solvant d'extraction sélectif des hydrocarbures aromatiques dans l'industrie du raffinage des huiles minérales. Elle est également testée comme substance anticancéreuse et fait, à ce sujet, l'objet de nombreuses publications⁽¹²⁾.

Les amides peuvent être considérées comme des modèles pour des molécules d'intérêt biologique plus complexes, car elles fournissent un modèle simple de la liaison peptidique -CO-NH-. C'est pourquoi la NMF, isolée en phase gazeuse ou en phase condensée, a été largement étudiée aussi bien expérimentalement^(P1,P2,P3,P4,P5) que théoriquement^(P6,P7,P4,P8,P9).

Alors qu'en phase gaz les études spectroscopiques^(P3) et de diffraction électronique^(P2) concluent à la présence des conformations trans et cis dans des proportions variant selon les travaux, les études en spectroscopie Raman et infrarouge montrent qu'en phase liquide^(P1) les spectres ne peuvent s'interpréter que si la molécule possède un squelette plan en conformation trans. La planéité est confirmée par calcul *ab initio*^(P7) et la conformation trans est confirmée par diffraction de rayons X^(P4) et de neutrons^(P5). La NMF a aussi fait l'objet d'autres études *ab initio*^(P4,P9) prenant en compte la conformation du groupement méthyle (dont l'orientation éclipsée ou décalée est définie par rapport à la liaison C-N de la liaison peptidique). Le classement de la conformation la plus stable à la moins stable est alors dans tous les cas : trans-décalée > trans-éclipsée > cis-éclipsée > cis-décalée.

La structure et par suite les propriétés d'une protéine dépendent étroitement des liaisons hydrogène intramoléculaires qu'elles forment. Les liaisons intermoléculaires que peut former la NMF permet aussi de modéliser la liaison hydrogène des protéines. Elle a donc également été étudiée dans l'objectif de caractériser la liaison H.

L'étude déjà citée^(P5) en diffraction de neutrons a permis de caractériser la liaison hydrogène avec une distance H---O de 1,72 Å et une quantité de liaison hydrogène par molécule a pu être estimée à 0,5. L'étude par diffraction de rayons X^(P5) a déterminé une distance N---O à 2,98 Å. Une étude *ab initio*^(P4) a permis de calculer l'énergie par liaison hydrogène dans le cas de différents dimères. Il en résulte une liaison hydrogène toujours plus forte dans le cas de dimères de molécules trans, par rapport au cas de molécules cis. Une étude par la méthode « reverse Monte Carlo »^(P10) a également donné un dimère optimisé avec des molécules trans, avec des distances H---O à 2 Å et N---O à 2,9 Å.

Une publication récente^(P11) de diffraction de rayons X sur la NMF liquide, basée sur l'ajustement du facteur de structure, remet en cause quelques uns de ces résultats. Le facteur de structure y est en effet ajusté aux grands transferts de moment de façon aussi satisfaisante pour la conformation trans que pour la conformation cis. La prolongation du facteur de forme aux plus petites valeurs de Q se superpose d'ailleurs mieux avec le $S(Q)$ expérimental dans le cas d'une conformation cis ! Les paramètres de la liaison hydrogène (distances O---H et O---N) ont également été étudiés dans les deux cas de conformation. Pour cela le facteur de structure a été ajusté soit par un trimère de molécules trans, soit par un dimère de molécules cis. Dans les deux cas, la distance O---H et sa déviation quadratique moyenne ont été fixées sans ajustement à des valeurs de 1,8 et 0,28 Å. Les facteurs de structure calculés ainsi que les fonctions de distributions de paires montrent un bien meilleur accord avec le spectre expérimental dans le cas d'un trimère de molécules trans, résultats cette fois en accord avec les études précédentes. En fonction du modèle, des valeurs différentes ont été obtenues pour la distance O---N. Sa longueur et sa déviation quadratique moyenne sont respectivement de 3,02 et 0,25 Å pour le trimère, et de 2,96 et 0,12 dans le cas du dimère. Cela est en désaccord avec l'étude *ab initio* qui calculait des liaisons H plus forte (et donc plus courte) dans le cas de molécules trans. Nous sommes de plus surpris d'une valeur de Debye-Waller plus faible pour la distance O---N que pour la distance O---H, ce qui ne pourrait s'expliquer, d'après la composition des DW, que par un angle NHO très différent de 180°. Cela remettrait alors en cause la directivité de la liaison H, mais ceci n'a pas été pris en compte par les auteurs. Enfin, le nombre moyen de liaison hydrogène par modèle a été déterminé à 1,8 dans le cas du trimère (0,6 par molécule) et à 1,1 dans le cas du dimère (0,55 par molécule).

Pour avancer dans l'étude de ces quelques différences, nous avons décidé d'appliquer notre méthode d'analyse fine du facteur de structure au spectre de diffusion de neutrons de la NMF liquide obtenu^(P5) sur le spectromètre D4b de l'Institut Laue Langevin (Grenoble). Les détails expérimentaux sont donnés dans le tableau 9.

Données expérimentales		
Echantillons :	Formules brutes :	C ₂ D ₅ NO
	% d'hydrogène (déterminé par spectrométrie de mass)	≈ 1
	Densité :	1,011
	Masse molaire :	59,07 g
Cellules :	Matériau :	Vanadium
	Géométrie :	Cylindrique
	Diamètre intérieur :	0,68 cm
Spectromètre :	D4b	
Longueur d'onde :	0,5 Å	
Hauteur de faisceau :	50 mm	
Température :	295 K	
Pression :	≈ 1 bar	

tableau 9 : Données expérimentales pour la N-méthylformamide deutéré^(P5).

1) Modélisation de la molécule.

Pour effectuer nos travaux nous avons choisi de représenter la molécule selon les conventions usuelles suivantes :

- Les atomes de la NMF sont notés de la façon indiquée sur la figure 37.
- Tous les atomes de la molécule sont dans un même plan à l'exception des hydrogènes du méthyle.
- La symétrie du groupement méthyle est C_{3v} , et son axe est confondu avec celui de la liaison N- C_m .
- La conformation cis ou trans de la molécule est définie par rapport aux liaisons C=O et N- H_a comme représenté sur la figure 38.
- La conformation éclipsée ou décalée est définie par rapport à la liaison C-N de la fonction amide (figure 39).

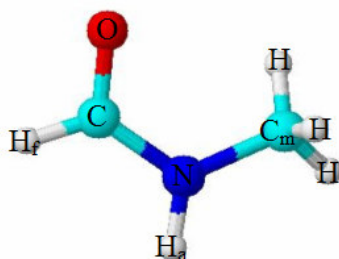


figure 37 : Molécule de NMF. Les atomes d'hydrogène sont représentés en blanc, les carbones en bleu clair, l'azote en bleu et l'oxygène en rouge. L'hydrogène relié au même carbone que l'oxygène est noté H_f , et celui relié à l'azote et noté H_a . Le carbone du méthyle est noté C_m . Les autres atomes sont indiqués par leurs symboles chimiques respectifs.

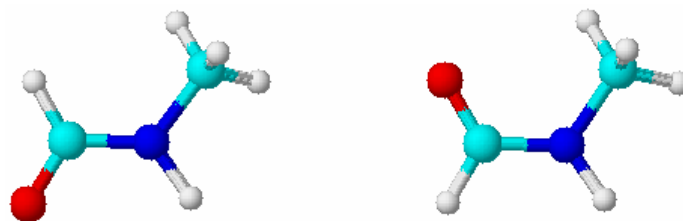


figure 38 : Conformation cis (à gauche) et trans (à droite) de la NMF.

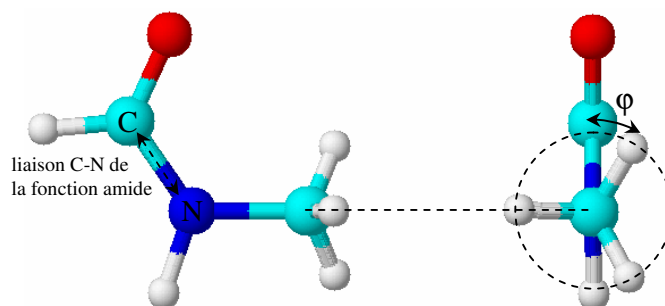


figure 39 : Conformation éclipsée ($\varphi=0^\circ$) ou décalée ($\varphi=60^\circ$) du groupement méthyle par rapport à la liaison C-N de la fonction amide

2) Représentation des contributions des distances intramoléculaires au facteur de structure, et prédétermination de la plage d'ajustement du facteur de forme intramoléculaire.

Pour nous permettre de déterminer, par ajustement du facteur de structure, les paramètres de la molécule avec précision, nous avons besoin de connaître les domaines de transferts de moment dans lesquels les différentes distances influent. Etant donné le grand nombre de liaisons, nous avons choisi d'étudier des sommes de contributions agissant sur des domaines de transferts de moment différents. Les quatre sommes choisies sont les suivantes :

- Somme des 8 contributions mettant en jeu une seule liaison
- Somme des 12 contributions mettant en jeu les seconds voisins.
- Somme des 10 contributions mettant en jeu les troisièmes voisins.
- Somme des 6 contributions mettant en jeu les quatrièmes voisins.

Pour effectuer ces simulations nous utilisons les paramètres géométriques obtenus par les neutrons^(P5). Les valeurs de déviations quadratiques moyennes, basées sur l'analyse des données infrarouge, sont prises dans la littérature^(P2), et corrigées pour la deutération.

Soient deux liaisons définissant un triangle. Notre équation de composition des DW permet de calculer le DW de l'angle formé par les liaisons à partir des trois côtés du triangle et des DW correspondants.

Toutes les contributions sont alors exprimées en fonction de 6 distances et de leur DW, de 5 angles et de 7 DW d'angle. (voir chapitre III)

La contribution de la liaison hydrogène est également simulée, selon les données proposées par la littérature^(P5,P11) (longueur d'environ 1,75 Å et DW de 0,28 Å).

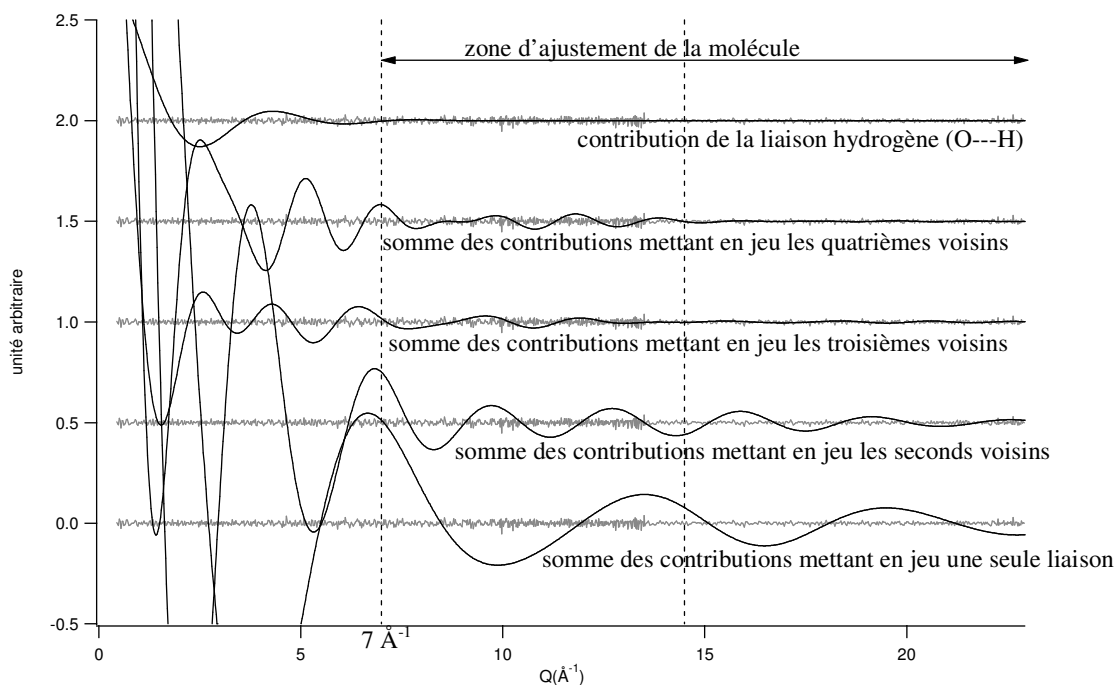


figure 40 : représentation des différentes sommes de contributions intramoléculaires et de la contribution de la liaison hydrogène (O---H). L'échelle de transferts de moment est commune. Le bruit expérimental est normé et superposé à chaque somme de contributions.

Nous voyons sur la figure 40 qu'aucun domaine de transfert de moment ne permet de rendre compte du facteur de forme des liaisons seules. Le facteur de forme le plus simple que nous puissions ajuster comportera donc également les données angulaires, c'est-à-dire un total de 24 paramètres.

Les simulations nous laissent croire que nous pouvons ajuster un facteur de forme simplifié, ne mettant en jeu que les distances les plus courtes, sur un domaine supérieur à $14,5 \text{ \AA}^{-1}$ (voir figure 40). Sur un tel domaine nous pourrions ajuster la molécule sans prendre en compte la conformation, les expressions des contributions des liaisons et les distances mettant en jeu deux liaisons et un angle n'en dépendant pas. En pratique, il ne nous a pas été possible d'ajuster un tel facteur de forme sur ce domaine. Le nombre de contributions y est en effet trop important pour une information expérimentale insuffisante.

La liaison hydrogène étant la plus rigide des corrélations intermoléculaires, nous pouvons d'après cette représentation ajuster la molécule dans un domaine de transfert de moment supérieur à 7 \AA^{-1} .

3) Détermination des paramètres et de la conformation de la molécule par ajustement du facteur de structure.

Nous avons effectué des ajustements pour huit conformations possibles de la molécule : quatre pour la conformation cis et quatre pour la conformation trans. Les quatre cas de figure caractérisent les différentes conformations du méthyle. Ce dernier a d'abord été considéré dans sa position éclipsée ou décalée. Puis une position intermédiaire a été envisagée, position suggérée par un calcul de minimisation en énergie de la molécule par le logiciel ChemSketch utilisant la méthode CHARMM^(PI2). Cette position intermédiaire est caractérisée par un angle ϕ de 30° (c'est la conformation représentée sur la figure 39). Enfin nous avons envisagé la rotation libre du méthyle.

La rotation libre est prise en compte en divisant chaque deutérium sur des sites régulièrement répartis sur un cercle dont l'axe de symétrie est confondu avec celui du méthyle. Les sites ont été choisis au nombre de 30, des tests ayant montré qu'un nombre supérieur ne changeait pas le facteur de forme.

Pour chacune des configurations, les ajustements ont été effectués sur différentes plages de transfert de moment. Ces plages diffèrent par la valeur minimale de transfert de moment Q_{\min} . Le but est alors de rechercher les configurations et les domaines donnant les meilleurs ajustements. Les équations d'ajustements comprennent toutes 16 termes ajustables qui sont un paramètre d'amplitude, les 6 distances et les 5 angles (voir chapitre III, §2), ainsi que les quatre termes A_0, A_1, A_2, A_3 qui prennent en compte l'inélasticité, la diffusion multiple et la diffusion incohérente. Seuls les facteurs de Debye-Waller ont été fixés. Les paramètres ajustables ont été libérés en suivant un protocole les libérant les uns après les autres, jusqu'à ce qu'ils soient tous ajustés simultanément.

Le nombre important des ajustements et surtout leurs durées (plusieurs heures pour un méthyle en rotation), nous ont amené à effectuer ces premiers calculs de façon quasi automatique, sans avoir à chaque instant un contrôle sur la validité des paramètres ajustés. Nous recherchons donc dans un premier temps les conformations et Q_{\min} permettant l'obtention d'un résidu non structuré, mais devons ensuite affiner chaque calcul ainsi sélectionné, afin d'en contrôler la validité.

Pour chaque conformation, nous avons représenté sur la figure 41 l'évolution du rapport entre le « chisquare » et le nombre de points de la plage d'ajustement, en fonction de la borne inférieure de la plage d'ajustement (Q_{\min}).

En observant les résidus des ajustements, nous remarquons qu'ils sont non structurés pour un rapport inférieur à environ 1,8. Une ligne horizontale a été placée à cette ordonnée pour permettre un repérage rapide de ces ajustements. Il n'y a pas eu possibilité d'obtenir d'ajustement dont le résidu soit plat pour des valeurs de Q_{\min} inférieures à 7,5 Å⁻¹, ce qui est pratiquement la borne inférieure du domaine d'ajustement déduite des simulations

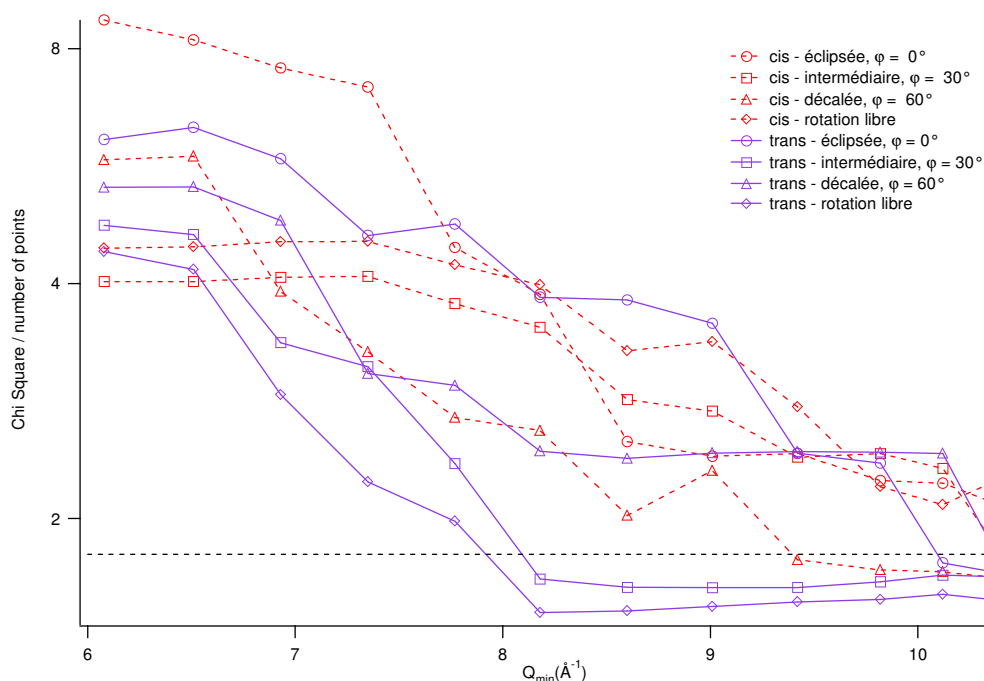


figure 41 : rapport entre le chisquare et le nombre de points de la plage d'ajustement, en fonction de la borne inférieure de la plage d'ajustement. Les ajustements dont le résidu est non structuré ont un rapport inférieur à 1,8 (ordonnée repérée par une ligne horizontale en pointillés). Les conformations trans-intermédiaire et trans-rotation libre permettent d'obtenir un tel ajustement sur un domaine dont la borne inférieure est proche de celle déterminée précédemment.

Si, pour chaque conformation, il existe un Q_{\min} permettant d'obtenir un résidu non structuré, l'étude fine de ces ajustements montre que seules les conformations trans-intermédiaire et trans-rotation libre ont permis d'obtenir à la fois un résidu non structuré, et des longueurs de liaisons qui ne diffèrent pas de plus de 5 centièmes d'Å de celles généralement admises dans la littérature.

Pour la conformations trans-intermédiaire, dont l'ajustement est représenté sur la figure 42, le Q_{\min} est supérieur à 10 \AA^{-1} , ce qui n'est pas en accord avec les conclusions précédentes à propos du domaine d'ajustement. L'ajustement dans le cas de la rotation libre du méthyle est représenté sur la figure 43. On y voit que la valeur de Q_{\min} (environ 8 \AA^{-1}) se rapproche de celle prédite, en lui étant cependant supérieure de 1 \AA^{-1} ! On remarquera dans chaque cas la bonne correspondance entre le spectre expérimental et la prolongation de l'ajustement sur un domaine de transfert de moment inférieur à la plage d'ajustement. La valeur des Q_{\min} nous montre que la conformation de méthyle est mieux prise en compte lorsqu'elle est modélisée en rotation libre.

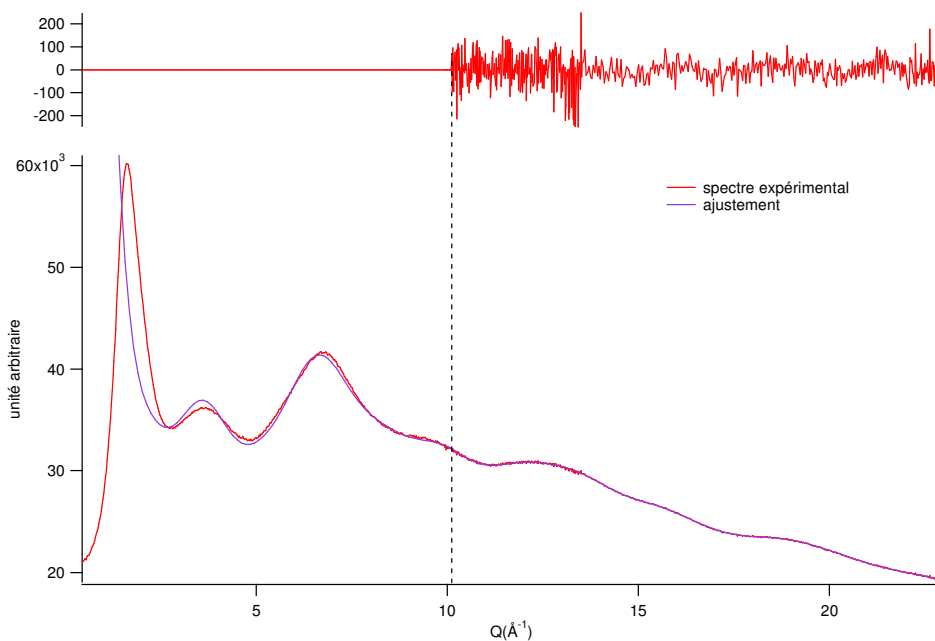


figure 42 : meilleur ajustement obtenu pour la NMF en conformation trans et pour un méthyle dit « décalé » ($\varphi = 30^\circ$). La valeur de la borne inférieure du domaine d'ajustement est de $10,1 \text{ \AA}^{-1}$.

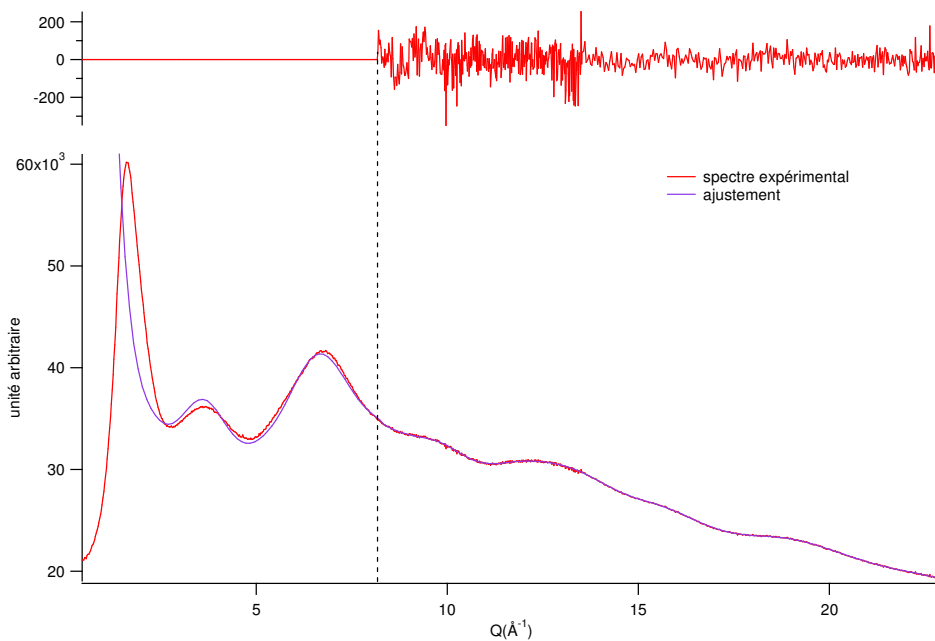
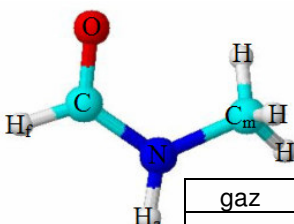


figure 43 : meilleur ajustement obtenu pour la NMF en conformation trans et pour un méthyle modélisé en rotation libre. La valeur de la borne inférieure du domaine d'ajustement est de $8,2 \text{ \AA}^{-1}$.

Les paramètres de la molécule obtenus par ajustement sont reportés dans le tableau 10. On y retrouve également les valeurs obtenues par des études *ab initio* et de diffraction en phase gaz ou liquide.



		gaz	liquide								
		diff. élec.	X-ray			neutron		<i>ab initio</i>			
		[P2]	[P4]	[P11]	[P5]	nos résultats		[P6]	[P7]	[P9]	[P10]
						$\varphi = 30^\circ$	rotation				
liaisons (Å)	CH _f	1,125	1,09		1,095	1,128(14)	1,098(8)	1,10	1,084	1,090	
	CN	1,366(8)	1,34(2)	1,316	1,294	1,311(13)	1,312(8)	1,347	1,351	1,344	
	NC _m	1,459(6)	1,44(2)	1,451	1,455	1,480(9)	1,478(5)	1,463	1,465	1,449	
	CO	1,219(5)	1,22(1)	1,230	1,267	1,276(9)	1,267(3)	1,219	1,219	1,198	
	NH _a	1,027	1,03		1,007	1,008(7)	0,989(2)	1,02	0,993	0,994	
	C _m H	1,114(25)	1,09		1,074	1,072(6)	1,077(2)	1,10	1,079	1,081	
angles (°)	HfCN	112,7			112,2	112,7(2,0)	111,7(1,1)	113,0	113,3	113,23	
	HfCO	122,7			122,5	121,2(1,4)	121,6(0,8)	123,0	124,2	124,75	
	OCN	124,6(5)	120,2		125,3	126,1	126,7	124,0	125,2	122,00	
	CNC _m	121,4(9)	125,4		124,9	123,1(0,9)	123,0(0,6)	121,0	120,2	122,12	
	CNH _a	118,7			117,2	117,0(1,3)	119,2(0,5)	121,0	120,1	118,39	
	HaNC _m	122,7			117,9	119,9	117,8	118,0	119,7	119,49	
	HC _m H	108,6			107,8	110,3(0,3)	108,6(0,3)	109,6	109,4	109,11	
liaison H	O...H			1,8	1,7						2,0
	O...N		2,98(11)	3,02(3)							2,9

tableau 10 : valeurs des longueurs de liaisons et des angles de la molécule de N-méthylformamide en conformation *trans*. Les valeurs en rouge n'ont pas été affinées. Les angles en bleu ont été calculés à partir des angles complémentaires. Nos résultats sont encadrés en gras.

On remarque que les incertitudes obtenues par nos ajustements sont systématiquement plus élevées dans le cas où $\varphi = 30^\circ$, à l'exception de l'angle HC_mH du méthyle pour lequel les incertitudes sont égales dans les deux cas.

Les longueurs obtenues dans les deux cas de configuration sont quasi identiques, à l'exception de nos distances CH_f qui diffèrent de 3 centièmes d'Å. La longueur de la liaison CH_f obtenue pour la conformation *trans*-intermédiaire semble plus en accord avec la longueur (non affinée) reportée en phase gaz, mais cependant trop grande par rapport aux longueurs de liaisons carbone-hydrogène généralement trouvées dans les tables. Dans le cas d'un méthyle en rotation, nous obtenons une valeur en accord avec celles obtenues en phase liquide et par calcul.

Les deux conformations donnent une même distance CN, en accord avec les dernières mesures en phase liquide.

Nous obtenons une longueur de liaison NC_m plus élevée que les valeurs généralement obtenues d'environ 1,45 Å. Nous rapprochons de la valeur de 1,5 Å d'une liaison azote-carbone traditionnelle. La longueur NC_m de 1,45 Å pour la NMF est expliquée par la délocalisation électronique engendrée dans toute la molécule par l'effet mésomère entre le doublet non liant de l'azote et la liaison π de la double liaison C=O, l'effet mésomère et la délocalisation électronique étant encore augmentés par la liaison hydrogène. D'après nos résultats, cette délocalisation est moins importante que ce que prévoit les études précédentes. Nos valeurs pour la longueur de liaison C=O (respectivement C_m -H) sont supérieures (respectivement inférieures) à celles de la littérature, mais de l'ordre de celle obtenue par Neufeind^(P5) et al.

Nos deux valeurs de longueur de liaison NH_a encadrent celles de la littérature.

Toutes les valeurs d'angles sont en accord avec la littérature à 1 ou 2 degrés près.

L'étude du domaine d'ajustement, ainsi que la longueur de la liaison CH_f , nous conduit à favoriser une molécule possédant un groupement méthyle en rotation. Nous allons cependant poursuivre l'étude visant à caractériser la liaison hydrogène pour les deux conformations.

L'ensemble des distances intramoléculaires, leurs Debye-Waller, et la représentation de leurs représentations dans l'espace direct, sont donnés en annexe IV.

4) Caractérisation de la liaison hydrogène.

Les fonctions $F(r)$, définies au chapitre III, sont représentées, pour la conformation trans-décalée sur la figure 44, et sur la figure 45 pour la conformation trans-rotation libre.

On remarque sur ces deux graphiques que nous n'avons pas réussi à obtenir une transformée de Fourier d'aussi bonne qualité que lors de l'étude de l'ammoniac. On voit en effet des oscillations n'ayant pas de signification physique entre 0 et 1 Å.

Nous voyons dans l'intervalle $1 < r < 1,7$ Å, correspondant aux premières distances intramoléculaires, que c'est pour la conformation trans-décalée que la molécule semble la mieux prise en compte. L'amplitude des oscillations y est en effet moindre que pour la conformation en rotation.

Si nous remplaçons ces oscillations par la pente à l'origine, et que nous effectuons la transformée de Fourier inverse, nous voyons que nous obtenons des différences entre la fonction obtenue et le spectre expérimental, dans le domaine de transferts de moment où n'a pas eu lieu l'ajustement. Nous avons alors attribué ces différences à une mauvaise prise en compte de l'inélasticité aux faibles transferts de moment et n'avons, pour l'instant, pas pu les corriger.

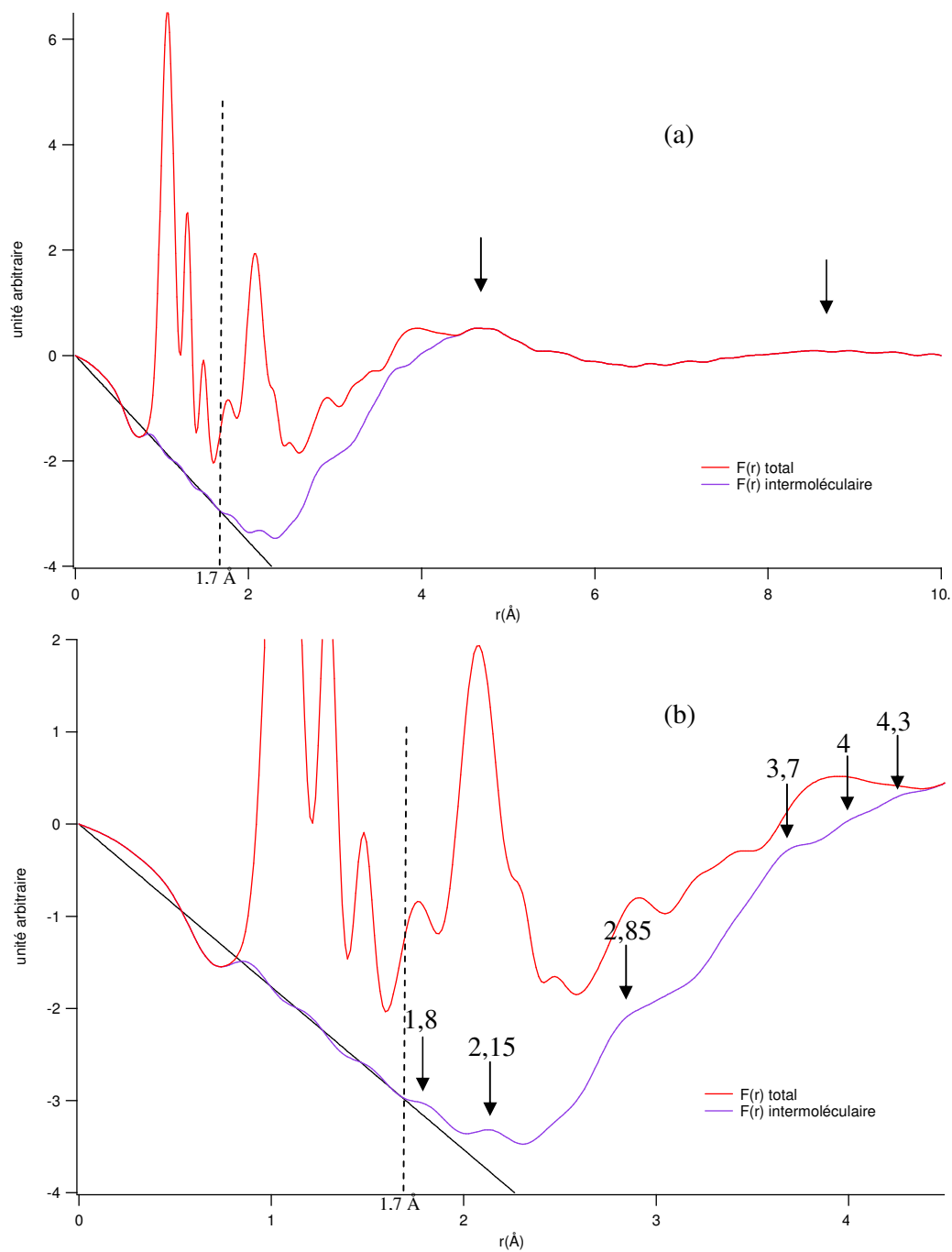


figure 44 : Fonction $F(r) = r(g_m(r)-1)$ pour $\varphi = 30^\circ$. On observe sur la fonction $F(r)$ intermoléculaire 2 épaulements indiqués par des flèches (a) et correspondant à des couches de molécules successives, et 6 épaulements sur l'agrandissement (b) qui correspondent à des paires d'atomes n'appartenant pas à la même molécule.

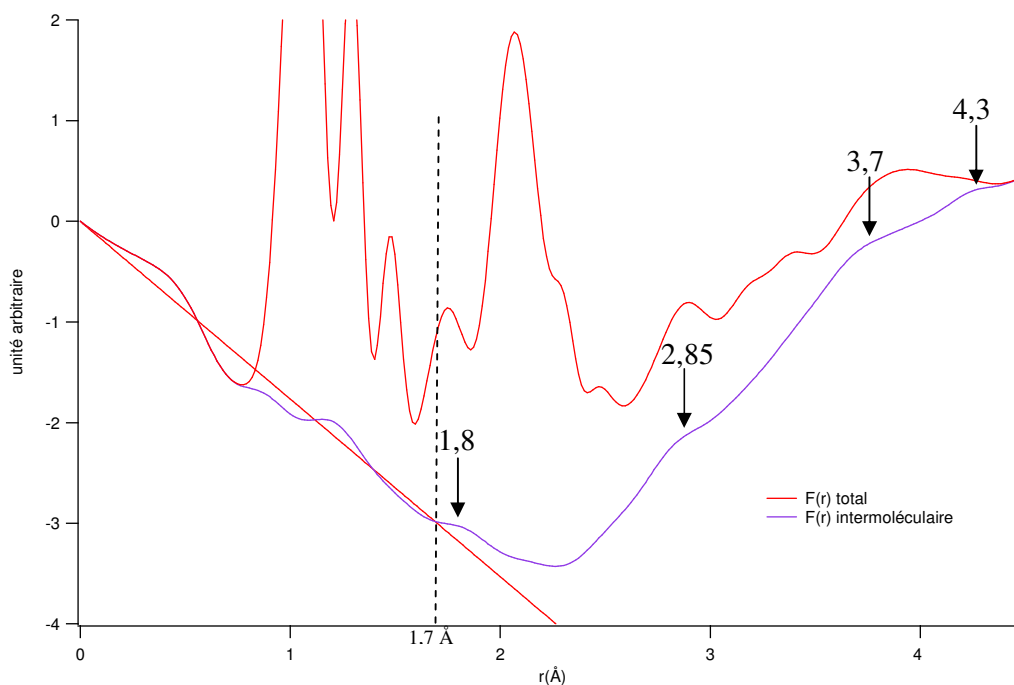
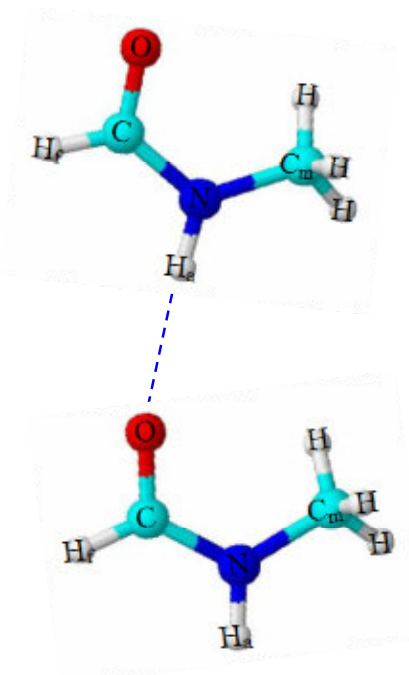


figure 45 : Fonction $F(r) = r(g_m(r)-1)$ pour un méthyle en rotation. On observe 4 épaulements, indiqués par des flèches, sur le domaine 1,7-5 Å de la fonction $F(r)$ intermoléculaire.

Les premières contributions intermoléculaires sont observées à des distances supérieures à 1,7 Å. Dans le domaine 1,7-5 Å, commun aux contributions intra et intermoléculaires, nous observons 4 épaulements (à 1,8, 2,85, 3,7 et 4,3 Å) dans le cas du méthyle en rotation et 6 (à 1,8, 2,15, 2,85, 3,7, 4 et 4,3 Å) dans l'autre cas. L'intensité à 1,8 Å ne peut pas être clairement attribuée à la liaison hydrogène dans le cas du méthyle en rotation, en raison des oscillations qui précèdent. Lorsque le méthyle est en conformation intermédiaire, cette intensité se distingue bien des oscillations précédentes. Par contre, si cette intensité est bien la liaison hydrogène, le pic à 2,15 Å ne peut correspondre à aucune corrélation intermoléculaire. C'est par conséquent une fois de plus la conformation du méthyle en rotation libre qui semble donner les meilleurs résultats, mais la poursuite de l'étude de la conformation intermédiaire nous aura permis d'attribuer à la liaison hydrogène l'intensité à 1,8 Å. La valeur de l'épaulement suivant (2,85 Å) est plus petite que les distances attribuées à la contribution $O \cdots H - N$ par diffraction de rayon $X^{(P4,P11)}$ (2,98 et 3,02 Å) ou par calcul *ab initio*^(P10) (2,9 Å). L'intensité sous cet épaulement peut cependant être attribuée en partie à cette distance, mais également à la distance $C = O \cdots H$ plus courte en raison d'un angle $C\hat{O}H$ que l'on admet généralement entre 150 et 160°. Les épaulements suivants sont attribués aux distances intermoléculaires suivantes, les oscillations aux couches de molécules successives étant situées à des distances moyennes de 4,7, 8,7 et 12,8 Å.

En vue d'ajuster le facteur de structure expérimental en y incluant les contributions associées à la liaison hydrogène, nous avons effectué des simulations de ces contributions intermoléculaires. Nous avons déjà fait celle d'une distance O...H de 1,75 Å avec un DW associé de 0,28 Å. Cette contribution est à nouveau représentée sur la figure 46 (a). Nous représentons aussi sur cette figure (e), la différence entre le spectre expérimental et le facteur de structure intramoléculaire obtenu avec le méthyle en rotation (différence que nous pourrions appeler facteur de structure intermoléculaire). Nous voyons qu'il n'existe aucun domaine de transfert de moment sur laquelle la contribution de la liaison H rend compte à elle seule du facteur de structure intermoléculaire. Il ne nous a donc pas été possible d'ajuster la liaison H d'une façon aussi simple que pour l'ammoniac.

Pour poursuivre cette étude, nous avons choisi de modéliser un dimère de NMF de la façon généralement admise, c'est à dire par deux molécules dans un même plan et orientées symétriquement comme représenté sur le dessin ci-contre. Nous avons choisi un angle OHN de 180° et un angle CÔH de 160°, puis avons calculé les contributions des distances $O \cdots H_a - N$ et $C=O \cdots H_a$ en attribuant arbitrairement aux angles un DW de 10°. Nous avons alors additionné ces deux contributions à celle de la liaison H. Cette somme est représentée sur la figure 46 (b) sous le nom de « somme d'ordre 2 ». La comparaison de cette somme avec le facteur de structure intermoléculaire n'étant pas satisfaisante, nous avons poursuivi en additionnant les cinq contributions suivantes faisant intervenir 3 liaisons et deux angles (« somme d'ordre 3 »), puis encore huit contributions faisant intervenir 4 liaisons et 3 angles (« somme d'ordre 4 »).



On voit sur le schéma ci-contre que c'est dans ce dernier cas que nous pourrions prendre en compte les contributions intermoléculaires, et ainsi caractériser la liaison H par ajustement du facteur de structure. Nous voyons également que les contributions du dimère vont jusqu'à 8,5 Å⁻¹, et nous comprenons pourquoi nous n'avons pas réussi à ajuster la molécule jusqu'à la valeur initialement prévue de 7 Å⁻¹.

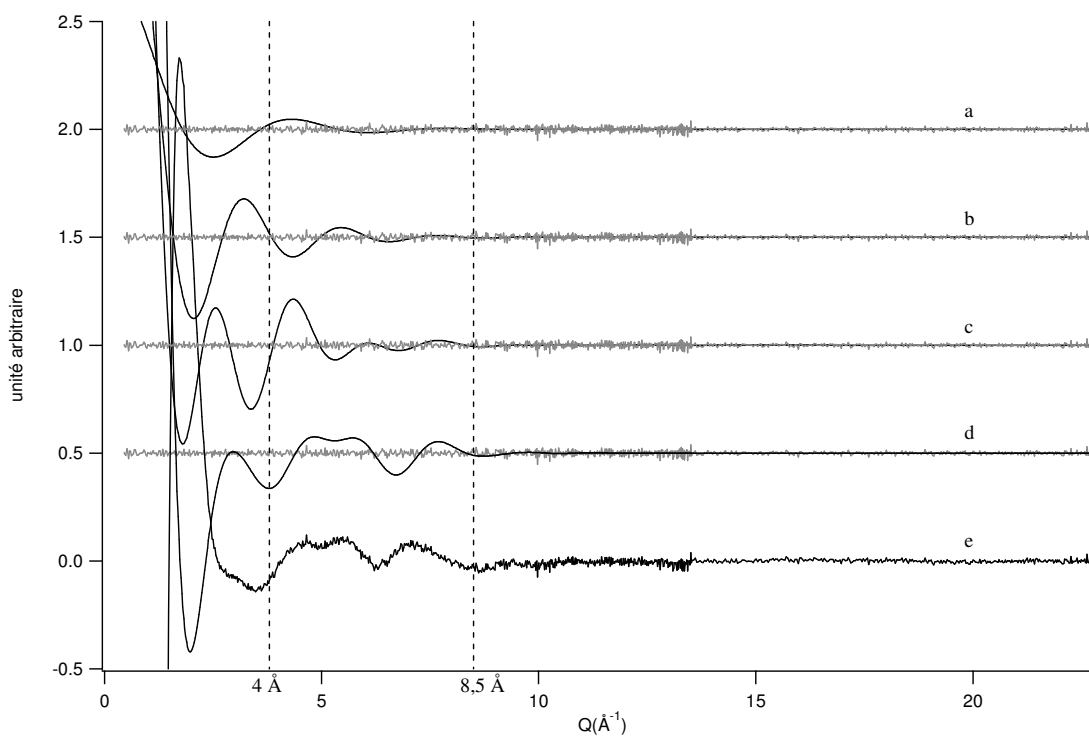


figure 46 : représentation, (a) : de la liaison hydrogène (O...H) ; et des différentes sommes de contributions intermoléculaires de la contribution, (b) : somme d'ordre 2, (c) : somme d'ordre 3, (d) : somme d'ordre 4. Le bruit expérimental est normé et superposé à chacune de ces sommes. (e) : facteur de structure intermoléculaire.

Nous pouvons maintenant soit ajuster le facteur de structure par la somme du facteur de forme moléculaire précédemment déterminé et des contributions intermoléculaires, soit ajuster le facteur de structure intermoléculaire par les contributions intermoléculaires. Dans les deux cas, la borne inférieure de la plage d'ajustement pourra être d'environ 4,5 Å.

Il ne nous a cependant pas été possible d'ajuster le facteur de structure intermoléculaire. Ce dernier dépend en effet certainement de beaucoup d'autres contributions intermoléculaires et le dimère peut présenter plusieurs configurations possibles.

Conclusion

Nous avons débuté cette étude en déterminant, par l'étude des simulations des contributions intramoléculaires et de celle de la liaison hydrogène, un domaine d'ajustement du facteur de forme intramoléculaire compris entre 7 et 23 Å⁻¹.

Nous avons envisagé quatre conformations pour la NMF cis ou trans, pour un méthyle en conformation éclipsée, décalée, dans une position intermédiaire des deux précédentes, ou en rotation libre. Pour chaque conformation, nous avons effectué des ajustements en faisant varier la borne inférieure sur le domaine 7 - 23 Å⁻¹. Deux conformations ont permis d'allier un résidu non structuré et des paramètres moléculaires en accord avec les études précédentes : la conformation trans - rotation libre pour une borne inférieure minimale de 8 Å⁻¹, et la conformation trans - intermédiaire pour une borne inférieure minimale de 10 Å⁻¹. Le spectre expérimental est donc mieux pris en compte pour une conformation trans - rotation libre. Dans les deux cas, les paramètres de la molécule sont présentés et en accord avec la littérature.

Les fonctions de corrélations de paires associées à ces deux conformations montrent dans tous les cas que les contributions intermoléculaires débutent à 1,7 Å. L'interprétation des fonctions de corrélations de paires intermoléculaires est en faveur d'une conformation en rotation des méthyles.

Il ne nous a pas été possible d'ajuster la liaison hydrogène directement sur le facteur de structure expérimental en baissant la valeur de la borne inférieure du domaine d'ajustement. Nous avons pu montrer que cela était dû au fait que des contributions intermoléculaires d'ordre supérieur entrent en compétition avec celle de la liaison H dans un domaine de transfert de moment allant jusque 8 Å⁻¹. Cette valeur est supérieure à la limite déterminée au début de l'étude, et explique pourquoi il n'a pas été possible d'ajuster la molécule, seule, sur un domaine dont la borne inférieure était plus petite que 8 Å⁻¹.

Bibliographie

Publications :

- P1 : Infrared spectra and normal vibrations of N-méthylformamides HCONHCH₃, HCONDCH₃, DCONHCH₃ and DCONDCH₃, *I.Suzuki*, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 35 (1962) 540-551.
- P2 : Molecular structure of N-méthylformamide as studied by gas electron diffraction, *M.Kitano, K.Kuchitsu*, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 47 (1974) 631-634.
- P3 : Occurrence of the cis-peptide in gaseous N-méthylformamide as revealed by rotational structure in its infrared spectrum, *Y.Sugawara, Y.Hamada, A.Y.Hirakawa, M.Tsuboi*, Chemical Physics Letters, 67 (1979) 186-188.
- P4 : The structure of liquid N-méthylformamide by Means of X-ray diffraction and ab initio LCGO-MO-SCF calculations, *H.Ohtaki, S.Itoh, B.M.Rode*, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 59 (1986) 271-276.
- P5 : Geometry and intermolecular structure of N-méthylformamide in the liquid phase as measured by neutron scattering, *J.Neuefeind, P.Chieux, M.D.Zeidler*, Molecular Physics, 76 (1992) 143-156.
- P6 : On the structure of the peptide linkage. The structures of formamide and acetamide at -165°C and an ab initio study of formamide, acetamide, and N-méthylformamide, *T.Otterssen*, Acta Chemica Scandinavica A, 29 (1975) 939-944.
- P7 : The geometry of some amides obtained from AB Initio calculations, *G.Fogarasi, P.Pulay, F.Török, J.E.Boggs*, Journal of Molecular Structure, 57 (1979) 259-270.
- P8 : Density functional studies of molecular structures of N-méthylformamide, N,N-diméthylformamide, and N,N-diméthylacetamide, *V.Renugopalakrishnan, G.Madrid, G.Cuevas, A.T.Hagler*, Indian Acad. Sci., 112 (2000) 35-42.
- P9 : Ab initio studies on geometry and vibrational spectra of N-méthylformamide and N-méthylacetamide, *G.Nandini, D.N.Sathyanarayana*, Journal of Molecular Structure (Theochem), 579 (2002) 1-9.
- P10 : C-H...O and N-H...O hydrogen bonds in liquid amides investigated by monte carlo simulation, *J.M.Marques Cordeiro*, International Journal of Quantum Chemistry, 65 (1997) 709-717.

P11 : H-bonding in liquid N-méthylformamide as studied by X-ray scattering, *F.Hammami, S.Nasr, M.Oumezzine, R.Cortès*, Biomolecular Engineering, 19 (2002) 201-205.

P12 : CHARMM: A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations, *B.R.Brooks, R.E.Bruccoleri, B.D.Olafson, D.J.States, S.Swaminathan, M.Karplus*, J. Comput. Chem. 4, 187-217 (1983).

Sites Internet :

I1 : N.Bonnard, M.T.Brondeau, S.Miraval, F.Pillière, J.C.Protois, O.Schneider. Fiche toxicologique n°244- Edition 2002. Institut National de Recherche et de Sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles [base de données en ligne]. Paris (France). Format PDF disponible sur : <http://www.inrs.fr>
[http://www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/inrs01_search_view_view/A5B24A4A0641DD79C1256CE8005B2BF9/\\$FILE/ft244.pdf](http://www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/inrs01_search_view_view/A5B24A4A0641DD79C1256CE8005B2BF9/$FILE/ft244.pdf)

I2 : National Center for Biotechnology Information [base de données en ligne]. Bethesda (États-unis). Format World Wide Web disponible sur : <http://www.ncbi.nlm.nih.gov>
[http://www.ncbi.nlm.nih.gov/entrez/query.fcgi?cmd=search&db=PubMed&term=cancer\[sb\]%20AND%20\(123-39-7\[RN\]%20OR%20"-\[MH\]](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/entrez/query.fcgi?cmd=search&db=PubMed&term=cancer[sb]%20AND%20(123-39-7[RN]%20OR%20)

Chapitre VI

La N-méthylacétamide

Introduction

La formule brute de la N-méthylacétamide est $\text{CH}_3\text{-CO-NH-CH}_3$ et se différencie donc de la NMF en substituant l'hydrogène lié au carbone par un groupement méthyle. Les températures de fusion et d'ébullition de la NMA sont respectivement 27°C et 205°C sous pression atmosphérique. Sa masse molaire est $73,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, et sa densité $0,96$ à 20°C . Sa capacité à former des liaisons hydrogène intermoléculaires est mise en évidence par une solubilité totale (en toute proportion) dans l'eau.

La NMA a fait depuis longtemps l'objet d'études spectroscopiques infrarouge et Raman^(P1,P2,P3,P4). Ces études ont permis, comme pour la NMF, la détermination d'une géométrie plane du squelette de la molécule, et s'accordent sur une très large proportion de la molécule en conformation trans.

Des études structurales par diffraction électronique en phase gaz^(P5,P6) et par diffraction de rayons X en phase solide^(P7,P8) ont également été menées. Si aucune étude de structure n'a été faite par diffraction de neutrons, ces derniers ont toutefois été utilisés en diffusion inélastique^(P9), avec pour but particulier d'étudier la dynamique du proton^(P10,P11) de la liaison H.

Les calculs *ab initio* montrent également la planéité^(P12) de la molécule, et une meilleure stabilité pour la conformation trans^(P13,P14). Ces mêmes études montrent que les méthyles sont en configuration décalée (par rapport à la liaison C-N de la fonction amide) avec de larges barrières de potentiel, ce qui contraste avec une étude^(P15) calculant un potentiel très plat pour chaque groupement méthyle.

La liaison hydrogène a également été caractérisée par calcul *ab initio*. Les molécules de NMA formant des dimères γ sont généralement modélisées dans un même plan et orientées symétriquement^(P16,P17,P18). L'une de ces études^(P18) a déterminé une longueur O---N intermoléculaire de $2,867 \text{ \AA}$. Une autre étude *ab initio*^(P19) a optimisé un dimère pour lequel les molécules sont dans des plans pratiquement perpendiculaires. Les distances intermoléculaires O---H et O---N y sont respectivement de $1,96$ et $2,96 \text{ \AA}$.

Nous avons décidé d'appliquer notre méthode d'analyse pour caractériser la structure de la NMA liquide, et de caractériser par la suite la structure de la liaison hydrogène. Nous avons, pour cela, obtenu un temps de faisceau sur le spectromètre D4c sur lequel nous avons utilisé une longueur d'onde de $0,7 \text{ \AA}$, imposée par l'absence de la source chaude. Si ce domaine de transfert de moment a permis de déterminer avec précision la géométrie de l'ammoniac, la complexité de la NMA ne permet pas de faire de même. Nous avons alors effectué une seconde expérience sur le spectromètre SANDALS de ISIS. Ce spectromètre donne accès à un transfert de moment de 40 \AA^{-1} , et doit nous permettre de déterminer avec précision la structure intramoléculaire de la molécule. Ces deux expériences ont été menées avec une température d'échantillon de 315 K .

Les détails expérimentaux sont donnés dans le tableau 11.

Notre échantillon de NMA deutéré a été préparé par Madame Marie-France Lautier au LASIR (Thiais).

Données expérimentales		
Echantillons :	Formules brutes :	C_3D_7ON
	% d'hydrogène (déterminé par évaluation de la diffusion incohérente)	≈ 1
	Densité :	0,957
	Masse molaire :	73,10 g
Cellules :	Matériau :	Vanadium
	Géométrie :	Cylindrique
	Diamètre intérieur :	0,68 cm
Spectromètre :	D4c	SANDALS
Longueur d'onde :	0,7 Å	-
Hauteur de faisceau :	50 mm	
Température :	315 K	
Pression :	Pression de vapeur saturante à 315 K	

tableau 11 : Données expérimentales pour la N-méthylacétamide deutéré.

1) Modélisation de la molécule.

Pour effectuer nos travaux nous avons choisi de représenter la molécule selon les conventions usuelles suivantes :

- Les atomes de la NMA sont notés de la façon indiquée sur la figure 47.
- Tous les atomes de la molécule sont dans un même plan à l'exception des hydrogènes des méthyles.
- Les géométries des deux méthyles sont identiques
- Les symétries des méthyles sont C_{3v} et leurs axes sont confondus avec, pour l'un la liaison N- C_m , et pour l'autre la liaison C- C_f .
- La conformation cis ou trans de la molécule est définie par rapport aux liaisons C=O et N- H_a comme pour la NMF.
- La conformation éclipsée ou décalée de chaque méthyle est définie par rapport à la liaison C-N de la fonction amide comme pour la NMF.

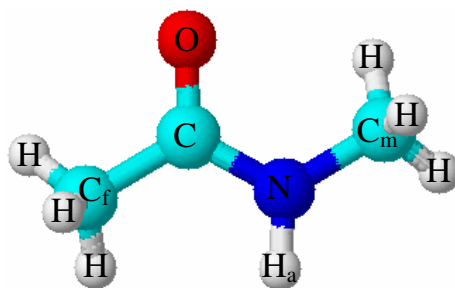


figure 47 : Molécule de NMA. Les atomes d'hydrogène sont représentés en blanc, les carbones en gris, l'azote en bleu et l'oxygène en rouge. L'hydrogène relié à l'azote est noté H_a . Le carbone du méthyle relié à l'azote est noté C_m . Le carbone du méthyle relié au même carbone que l'oxygène est noté C_f . Les autres atomes sont indiqués par leurs symboles chimiques respectifs.

2) Simulation des contributions des distances intramoléculaires au facteur de structure.

Nous commençons par étudier l'influence des différentes contributions intramoléculaires sur les domaines de transferts de moment. Nous utilisons pour cela les mêmes méthodes et convention que pour l'étude de la NMF.

Pour effectuer ces simulations nous utilisons les données de la littérature^(P6) : paramètres géométriques obtenus par diffraction électronique en phase gaz, déviations quadratiques moyennes basées sur l'analyse des données infrarouge corrigées pour la deutération.

Toutes les contributions sont exprimées en fonction de 6 distances et de leur DW, de 5 angles et de 7 DW d'angles.

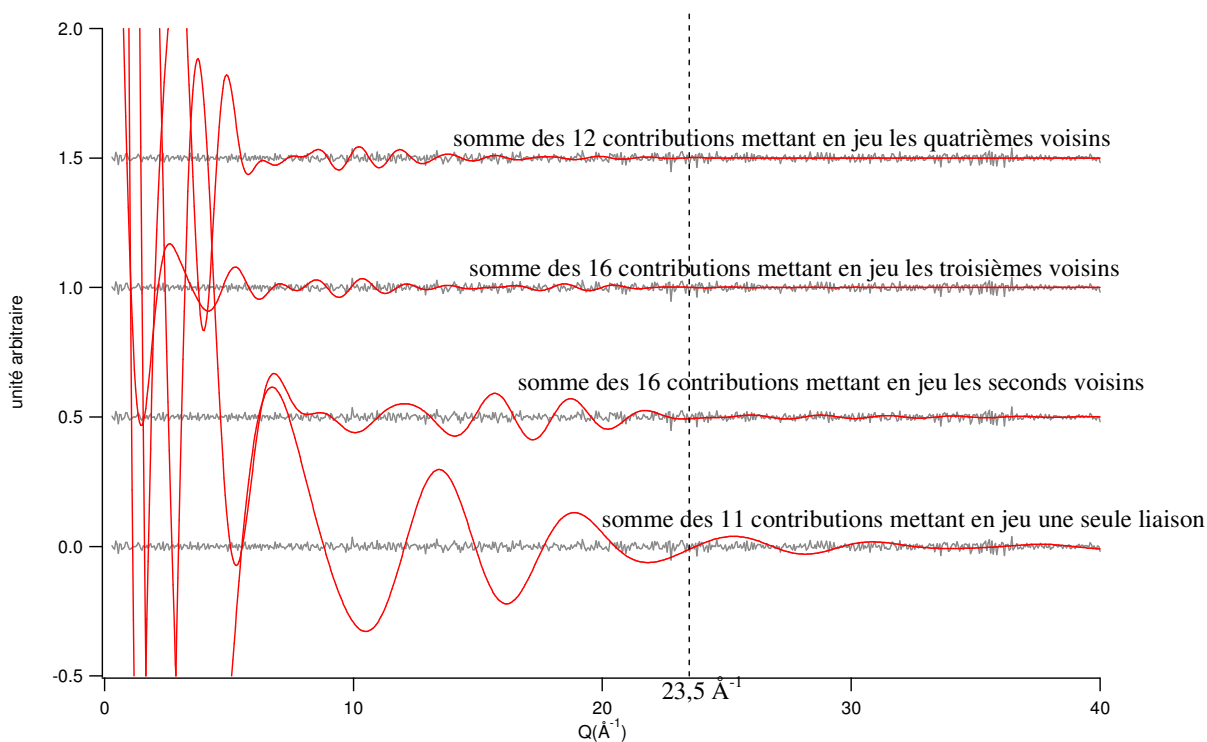


figure 48 : représentation des différentes sommes de contributions intramoléculeaires. L'échelle de transferts de moment est commune. Le bruit expérimental et normé est superposé à chaque somme de contributions.

Alors que seules les paires de voisins directs contribuent au signal sur un domaine supérieur à $23,5 \text{ \AA}^{-1}$, aucun ajustement n'a permis d'utiliser un facteur de forme aussi simple. Cela est certainement dû à l'amplitude faible du signal expérimental sur ce domaine.

Nous avons ensuite effectué les simulations de 4 facteurs de forme de la molécule, et les avons superposés au spectre expérimental. Ces simulations diffèrent par les conformations des méthyles qui sont tous deux en configuration éclipsée, intermédiaire, décalée ou en rotation libre. Elle sont représentées sur la figure 49 et comparées au spectre expérimental.

Pour un transfert de moment supérieur à 18 \AA^{-1} , le facteur de structure ne dépend pas de la conformation des méthyles. Cela correspond à ce que nous pouvons tirer des simulations, seules les contributions des paires de voisins directs et de seconds voisins contribuant entre 18 et 40 \AA^{-1} .

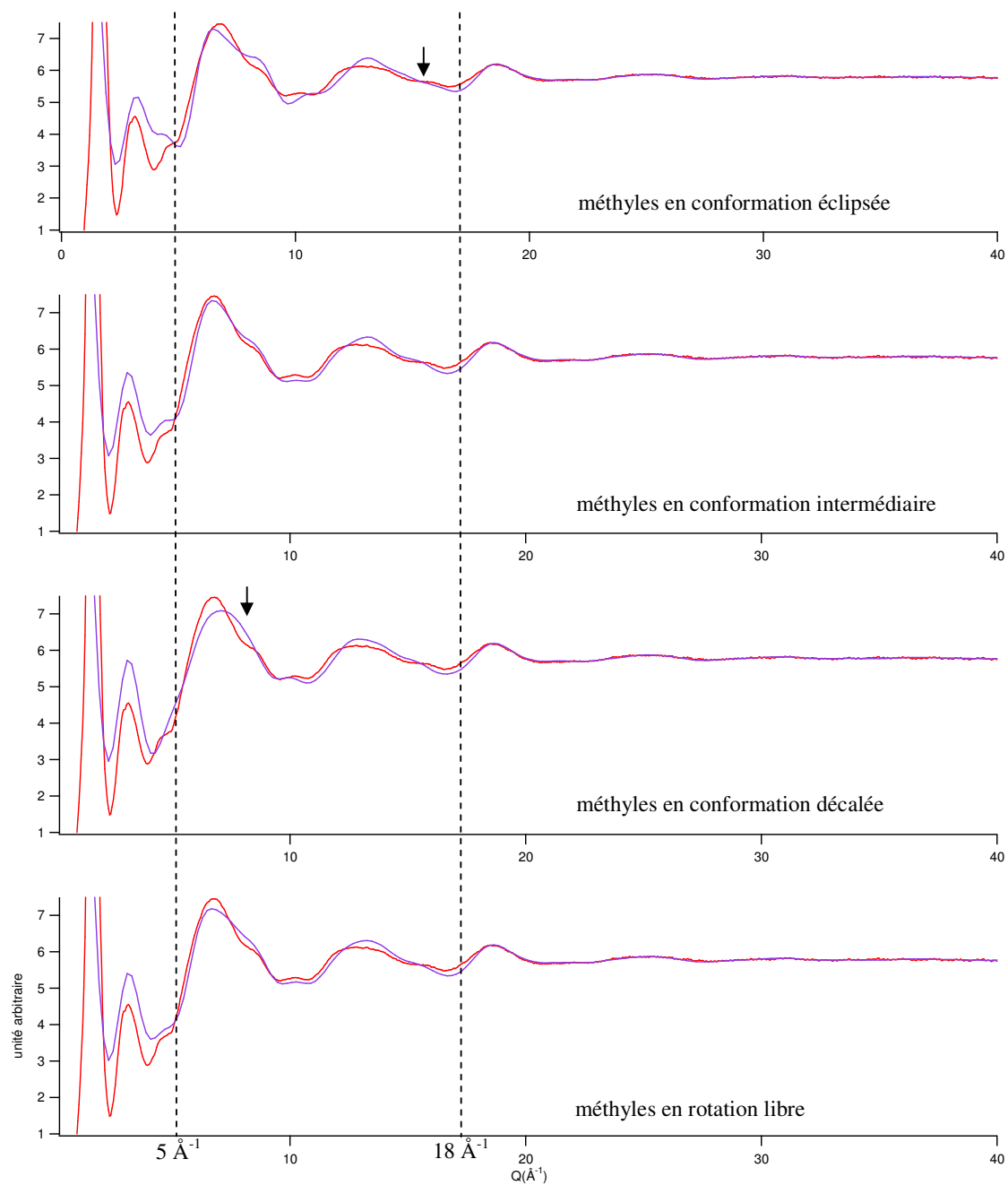


figure 49 : Spectre expérimental (en rouge) et simulation du facteur de structure de la NMA en configuration trans (en bleu) pour différentes configurations des groupements méthyles. Du haut vers la bas, les méthyles sont en position : éclipsée, intermédiaire, décalée et en rotation libre.

Les contributions qui dépendent de la configuration des méthyles modifient le facteur de forme dans une région comprise entre 5 et 18 Å⁻¹. Lorsque les méthyles sont en conformation éclipsée, l'épaule que l'on observe sur le spectre expérimental à environ 17 Å⁻¹ n'est pas pris en compte. De même l'épaule à environ 8 Å⁻¹ n'est pas pris en compte par une configuration décalée. La bosse comprise entre 11 et 14 Å⁻¹ n'est correctement prise en compte par aucune des conformations envisagées.

Ce sont les conformations intermédiaires et en rotation libre qui rendent le mieux compte du spectre expérimental. Nous avons choisi de poursuivre l'étude en ajustant le spectre expérimental par ces deux conformations, dans une région comprise entre 8 et 40 Å⁻¹, dans laquelle n'entre pas en compte les distances intermoléculaires d'après l'étude précédente sur la NMF.

Malgré le grand domaine d'ajustement, nous n'avons pas réussi à ajuster les déviations quadratiques moyennes. Les essais ont systématiquement donné une forte incertitude sur ceux des longueurs, alors que ceux des angles devenaient incohérents. Nous pensons que nous devons améliorer le modèle pour les DW angulaires de 3 angles complémentaires (chapitre 3, § 5), et permettre ainsi d'exprimer l'un d'entre eux en fonction des deux autres.

Les ajustements sont présentés, sur la figure 50 pour le cas des méthyles en conformation décalée, et sur la figure 51 lorsqu'ils sont en rotation libre. Bien que de bonne qualité, ces ajustements ne prennent pas aussi bien en compte le spectre expérimental que lors de nos études précédentes. Les paramètres obtenus sont présentés dans le tableau 12, et comparés à ceux de la littérature. On voit que nos résultats sont en accord avec ceux obtenus par d'autres techniques expérimentales et calculs *ab initio*.

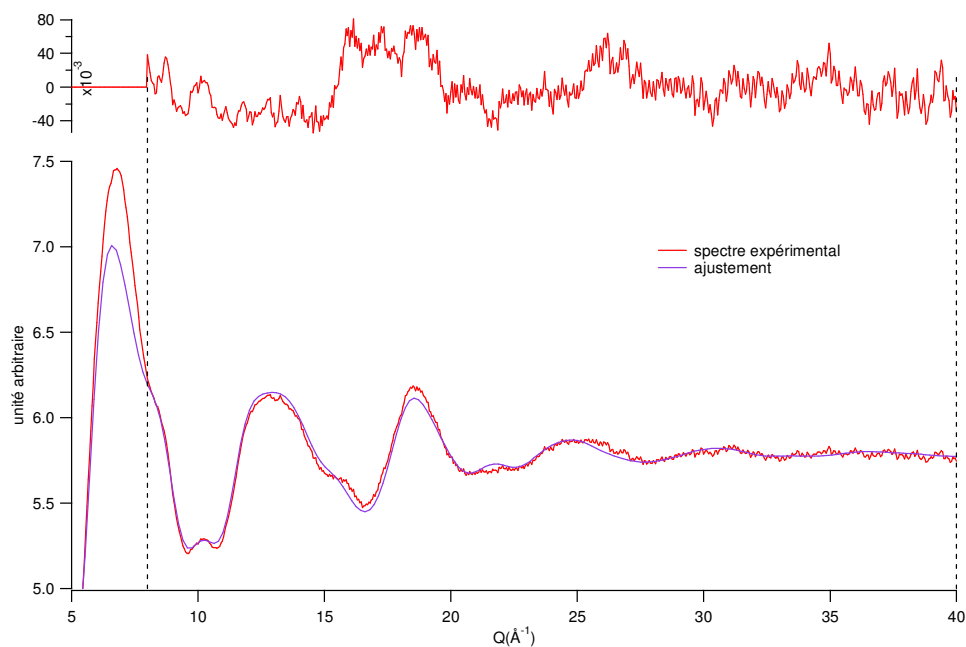


figure 50 : meilleur ajustement obtenu pour la NMA en conformation trans et pour des méthyles dit « décalés » ($\varphi = 30^\circ$). La valeur de la borne inférieure du domaine d'ajustement est de 8 \AA^{-1} . (chi-square = 0,490824)

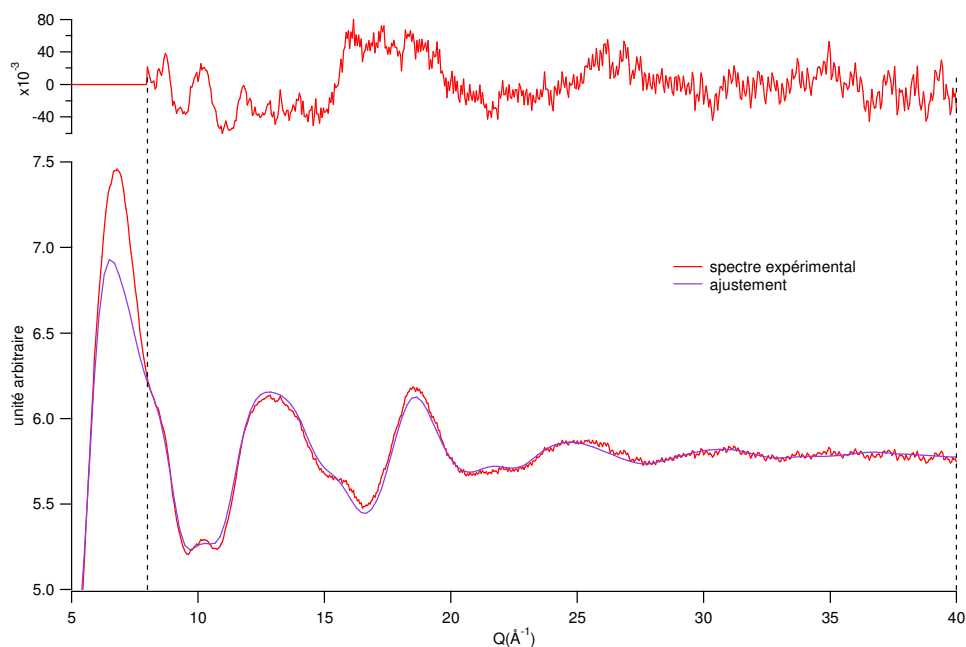
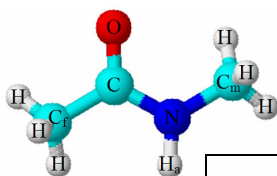


figure 51 : meilleur ajustement obtenu pour la NMA en conformation trans et pour des méthyles modélisés en rotation libre. La valeur de la borne inférieure du domaine d'ajustement est de 8 \AA^{-1} . (chi-square = 0,476966)



		gaz		liquide		solide				
		diff élec		nos résultats		X-ray		<i>ab initio</i>		
		[5304]	[7206]	$\varphi = 30^\circ$	rotation	[5905]	[9306]	[9704]	(9709)	(7904)
liaisons (Å)	CaC	1,53(3)	1,520(5)	1,528(5)	1,524(5)	1,53	1,515(3)	1,517	1,5127	1,519
	CN	1,36(2)	1,368(4)	1,359(4)	1,361(4)	1,29	1,325(3)	1,358	1,3495	1,358
	NCm	1,44(4)	1,468(6)	1,458(3)	1,460(3)	1,46	1,454(3)	1,461	1,4483	1,464
	CO	1,21(2)	1,224(3)	1,227(4)	1,229(5)	1,23	1,246(2)	1,219	1,2043	1,222
	NHa	1,02	1,002	1,022(4)	1,024(4)			0,996	0,9914	0,992
	CmH	1,09	1,106(5)	1,089(2)	1,089(2)			1,076		1,079
	angles (°)	CaCN	113,0	114,1(2)	115,8(0,5)	114,4(0,8)	116,5	116,3(6)	114,0	116,52
CaCO		122(4)	124,1	118,3(0,7)	121,2(1,1)	120,5	121,9(6)	123,0	121,38	123,3
OCN		125(3)	121,8(4)			123,0	121,7(6)	123,0	122,10	121,9
CNCm		117(5)	119,6(8)	120,3(0,5)	120,3(0,5)	120,5	121,3(6)	121,8	121,58	120,2
CNHa		136,0	110,4(5)	122,4(0,7)	121,0(0,8)			119,6	119,31	120,4
HaNCm		107	130					118,6	119,11	119,4
HCmH		109,9	110,4(2)	109,6(0,2)	109,3(0,2)					109,4

tableau 12 : valeurs des longueurs de liaisons et des angles de la molécule de N-méthylacétamide en conformation trans. Les valeurs en rouge n'ont pas été affinées. Les angles en bleu ont été calculés à partir des angles complémentaires. Nos résultats sont encadrés en gras.

Si notre détermination du facteur de structure intramoléculaire semble satisfaisante, elle ne nous permet cependant pas de poursuivre la caractérisation de la liaison hydrogène par passage dans l'espace direct. Le spectre obtenu sur SANDALS souffre en effet d'une baisse d'intensité aux faibles transferts de moment, et d'une précision statistique faible aux grands Q, ne nous permettant pas d'appliquer notre méthode avec succès.

Les paramètres moléculaires obtenus ci-dessus ne permettent pas de rendre compte du spectre obtenu sur le spectromètre D4c. Il n'y a pas superposition entre le facteur de forme ainsi calculé et le spectre expérimental. Le domaine d'ajustement des contributions intramoléculaires n'est pas assez étendu ($8 - 16 \text{ \AA}^{-1}$) pour nous permettre d'y ajuster un facteur de structure moléculaire constitué d'un aussi grand nombre de contributions.

Nous voyons ici que seule la combinaison d'une bonne précision statistique et d'un domaine d'ajustement allant au très grands transferts de moment, comme nous pouvons l'obtenir sur le spectromètre D4c allié à une nouvelle source chaude de l'ILL, nous permettra d'appliquer notre méthode sur des systèmes moléculaires aussi complexes.

Conclusion

Nous avons comparé les facteurs de formes de la NMA en conformation trans pour différentes configurations des méthyles avec le spectre expérimental obtenu sur le spectromètre SANDALS. Nous en avons déduit que les groupements méthyles étaient en conformation intermédiaires ou rotation libre, sans pouvoir trancher.

L'ajustement du facteur de structure expérimental par ces deux conformations nous donne accès aux paramètres de la molécule avec une qualité aussi bonne dans les deux cas, mais insuffisante pour faire aboutir l'étude. Il nous faut pouvoir ajuster également les déviations quadratiques moyennes, ce qui n'a pas été rendu possible par le manque de précision statistique aux grands transferts de moment.

Bibliographie

Publications :

- P1 : Structure of matrix isolated N-méthylacetamide, *F.Fillaux, C.De Lozé*, Chemical Physics Letters, 39 (1976) 547-551.
- P2 : Vibrational spectra and dynamics of conformation and hydrogen bonding of N-méthylacetamide. I. Conformational dynamics of the CH₃CONHCH₃ molecule and NH out of plane band splitting, *F.Fillaux, M.H.Baron*, Chemical Physics, 62 (1981) 275-285.
- P3 : Vibrational spectra and dynamics of conformation and hydrogen bonding of N-méthylacetamide. II. Dynamics of the NH...O hydrogen bond and NH (ND) stretching band structure, *F.Fillaux*, Chemical Physics, 62 (1981) 287-302.
- P4 : Low-frequency (20-400 cm⁻¹) vibrational spectra of N-méthylacetamide in the liquid state, *O.Faurskov Nielsen, I.J.Bigio, I.Olsen, J.-M. Berquier*, Chemical Physics Letters, 132 (1986) 502-506.
- P5 : Studies on the molecular structures of gaseous acetamide and N-méthylacetamide by electron diffraction, *M.Kimura, M.Aoki*, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 26 (1953) 429-433.
- P6 : Molecular structure of N-méthylacetamide as studied by gas electron diffraction, *M.Kitano, T.Fukuyama, K.Kuchitsu*, Bulletin of the chemical society of Japan, 46 (1973) 384-387.
- P7 : The crystal structure and polymorphism of N-méthylacetamide, *J.L.Katz, B.Post*, Acta Cryst., 13 (1960) 624-628.
- P8 : X-ray study of static disorder in N-méthylacetamide, *F.Hamzaoui, F.Baert*, Acta Cryst, C50 (1994) 757-759.
- P9 : Inelastic neutron scattering intensities and force-field calculation of partially deuterated N-méthylacetamide (CD₃CONHCD₃): normal mode versus local mode picture, *F.Fillaux, J.P.Fontaine, M.H.Baron, J.Tomkinson, G.J.Kearely*, PhysicaB, 180&181 (1992) 683-686.
- P10 : Inelastic neutron-scattering study of the proton dynamics in N-méthylacetamide at 20 K, *F.Fillaux, J.P.Fontaine, M.-H.Baron, G.J.Kearely, J.Tomkinson*, Chemical Physics 176 (1993) 249-278.

- P11 : Neutron Compton scattering study of proton-transfer dynamics in partially deuterated N-méthylacétamide : $\text{CD}_3\text{CONHCD}_3$, *F.Fillaux, M.-H.Baron, J.Mayers, J.Tomkinson*, Chemical Physics Letters, 240 (1995) 114-118.
- P12 : Structure of trans-N-méthylacétamide : planar or non-planar symmetry ?, *N.G.Mirkin, S.Krimm*, Journal of Molecular Structure (Theochem), 334 (1995) 1-6.
- P13 : Conformer of trans-N-méthylacétamide, *N.G.Mirkin, S.Krimm*, Journal of Molecular Structure, 242 (1991) 143-160.
- P14 : Conformer of cis-N-méthylacétamide, *N.G.Mirkin, S.Krimm*, Journal of Molecular Structure (Theochem), 236 (1991) 97-111.
- P15 : Ab initio studies of hydrogen bonding of N-méthylacétamide : Structure, Cooperativity, and internal rotational barriers, *H.Guo, M.Karplus*, J.Phys.Chem, 96 (1992), 7273-7287.
- P16 : Structure of liquid N-méthylacétamide : Temperature dependence of NMR chemical shifts and quadrupole coupling constants, *R.Ludwig, F.Weinhold, T.C.Farrar*, J.Phys.Chem., 101 (1997) 8861-8870.
- P17 : Quantum cluster equilibrium theory of liquids : Temperature dependence of hydrogen bonding in liquid N-méthylacétamide studied by IR spectra, *R.Ludwig, O.Reis, R.Winter, F.Weinhold, T.C.Farrar*, J.Phys.Chem.B, 102 (1998) 9312-9318.
- P18 : Effects of intermolecular hydrogen-bonding interactions on the amide I mode of N-méthylacétamide : Matrix-isolation infrared studies and ab initio molecular orbital calculations, *H.Torii, T.Tatsumi, T.Kanazawa, M.Tasumi*, J.Phys.Chem.B, 102 (1998) 309-314.
- P19 : A spectroscopically effective molecular mechanics model for the intermolecular interactions of the hydrogen-bonded N-méthylacétamide dimer, *W.Qian, N.G.Mirkin, S.Krimm*, Chemical Physics Letters, 315 (1999) 125-129.

Conclusion

Le but de ce travail était d'étudier par diffusion de neutrons la structure de liquides moléculaires de complexité croissante, présentant des liaisons hydrogène.

Nous avons mis au point une méthodologie permettant d'ajuster le facteur de structure directement dans l'espace réciproque, après avoir montré qu'elle permettait de caractériser des contributions difficiles à mettre en évidence dans l'espace direct. Cette méthode est basée sur la séparation des contributions intra et inter moléculaires, ces dernières ne participant pas à l'intensité du signal aux grands transferts de moment.

Nous avons développé et testé des équations de composition des déviations quadratiques moyennes, permettant de diminuer le nombre de paramètres ajustables, et de rendre ainsi possible les calculs d'ajustement. Les résultats obtenus lors de l'étude de la N-méthylformamide et leur confrontation à une analyse précédente effectuée dans l'espace direct ont validé notre démarche.

Les résultats obtenus sur l'ammoniac liquide démontrent l'efficacité de la méthode pour une petite entité moléculaire. La liaison hydrogène est bien mise en évidence à environ 1,75 Å, ce qui met en cause les valeurs habituellement trouvées dans la littérature (autour de 2,3 Å).

Ces résultats ont été comparés à ceux obtenus par une étude utilisant la substitution isotopique $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ de l'ammoniac. Cela a validé nos résultats, et confirmé la qualité de notre traitement.

L'ajustement du facteur de structure mesuré pour la N-méthylformamide est réalisé avec une bonne précision, ce qui permet d'obtenir une structure intermoléculaire bien résolue. Le meilleur ajustement est obtenu pour une conformation du groupement méthyle en rotation libre, ce qui est à opposer aux conformations figées habituellement envisagées.

La mise en évidence de la liaison hydrogène reste toutefois délicate. Sa caractérisation étend en effet le domaine de transfert de moments à ajuster, et il conviendrait d'améliorer la prise en compte des corrections d'inélasticité sur l'ensemble de ce domaine. Il serait également souhaitable de pouvoir affiner par ajustement les valeurs des déviations quadratiques moyennes. Enfin, il nous faut encore améliorer le modèle que nous avons mis au point pour la composition des déviations quadratiques moyennes de trois angles plans et complémentaires (voir chapitre 3, § 5).

L'étude de la molécule de NMA montre qu'il est possible d'obtenir de bons résultats avec des molécules complexes. L'étude du spectre obtenu sur SANDALS permet de déterminer que la conformation des groupements méthyles est soit en rotation libre, soit dans une conformation figée, intermédiaire entre les conformations décalée et éclipsée. La faible précision statistique obtenue pour cette mesure ne nous a cependant pas permis de caractériser la liaison hydrogène.

Pour aller plus loin dans l'étude de la NMA, il semble nécessaire de refaire des mesures en utilisant le spectromètre D4c aux très faibles longueurs d'onde ($0,5 \text{ \AA}$, voire $0,35 \text{ \AA}$) allié à la nouvelle source chaude de l'ILL, améliorant ainsi d'un ordre de grandeur la précision statistique sur les spectres expérimentaux.

Tables des illustrations

<i>tableau 1 : Températures d'ébullition (Handbook of Chemistry and Physics 63rd edition) et variations des constantes physiques pour les composés hydrogénés des colonnes IV, Va, VIa et VIIa du tableau périodique des éléments.</i>	14
<i>tableau 2 : Fréquentes longueurs de liaisons hydrogène dans les molécules biologiques.</i>	17
<i>tableau 3 : Caractéristique des différentes catégories de liaisons hydrogènes.</i>	20
<i>tableau 4 : Caractéristiques principales du neutron et constantes utiles.</i>	25
<i>tableau 5 : Longueur d'onde et énergie de neutrons thermalisés.</i>	26
<i>tableau 6 : Valeurs caractéristiques d'autres techniques de diffusion de radiation.</i>	26
<i>tableau 7 : monocristaux et caractéristiques des neutrons diffractés.</i>	47
<i>tableau 8 : Données expérimentales pour les expériences sur $^{14}\text{ND}_3$ et $^{15}\text{ND}_3$.</i>	74
<i>tableau 9 : Données expérimentales pour la N-méthylformamide deutéré (P^5).</i>	89
<i>tableau 10 : valeurs des longueurs de liaisons et des angles de la molécule de N-méthylformamide en conformation trans. Les valeurs en rouge n'ont pas été affinées. Les angles en bleu ont été calculés à partir des angles complémentaires. Nos résultats sont encadrés en gras.</i>	96
<i>tableau 11 : Données expérimentales pour la N-méthylacetamide deutéré.</i>	107
<i>tableau 12 : valeurs des longueurs de liaisons et des angles de la molécule de N-méthylacetamide en conformation trans. Les valeurs en rouge n'ont pas été affinées. Les angles en bleu ont été calculés à partir des angles complémentaires. Nos résultats sont encadrés en gras.</i>	113
<i>tableau 13 : Distances intramoléculaires et déviations quadratiques moyennes, pour la NMF en conformations trans et le méthyle en position intermédiaire ($\phi = 30^\circ$).</i>	141
<i>tableau 14 : Distances intramoléculaires et déviations quadratiques moyennes, pour la NMF en conformation trans et le méthyle en rotation libre. Pour les distances mettant en jeu un hydrogène en rotation du méthyle, on indique la distance la plus courte et la plus longue.</i>	142
<i>figure 1 : Coordination tétraédrique de l'eau solide par des liaisons hydrogène.</i>	15
<i>figure 2 : Représentation schématique de la liaison hydrogène.</i>	16
<i>figure 3 : Résultats expérimentaux reliant la fréquence de vibration de la liaison O-H à la distance O---O.</i>	19
<i>figure 4 : Variation du rapport entre la fréquence de vibration de la liaison O-H et celle de la liaison O-D, en fonction de la distance O---O</i>	21
<i>figure 5 : Diffusion sphérique d'une onde plane incidente par un noyau. On peut noter qu'un détecteur placé à une assez grande distance du noyau diffuseur voit l'onde comme étant plane.</i>	27
<i>figure 6 : représentation schématique de processus élastique et inélastique de diffusion d'un neutron par un noyau.</i>	28
<i>figure 7 : Schématisation d'un spectre de liquide atomique en diffusion élastique.</i>	38
<i>figure 8 : Exemple d'amortissement, aux grandes valeurs de transfert de moment, de la contribution d'une distance en fonction du déplacement quadratique moyen qui lui est affecté.</i>	42

<i>figure 9 : Schématisation des domaines caractéristique des différentes contributions et des domaines d'études structurale.....</i>	<i>43</i>
<i>figure 10 : Représentation schématique d'une réaction de fission.</i>	<i>46</i>
<i>figure 11 : Distribution de Maxwell-Boltmann des neutrons thermiques. Pour les grandes valeurs en énergie, la distribution des neutrons suit une lente décroissance dans une région dite épithermique.</i>	<i>46</i>
<i>figure 12 : schéma de principe de la monochromation et loi de Bragg.</i>	<i>47</i>
<i>figure 13 : Après interaction des neutrons avec la matière, le détecteur positionné à l'angle 2θ dans le plan xOy compte le nombre de neutrons diffusés dans l'angle solide $\Delta\Omega$</i>	<i>48</i>
<i>figure 14 : schéma général du diffractomètre D4 version C. (vue du dessus)</i>	<i>49</i>
<i>figure 15 : spectre brut de la NMA deutérée obtenu sur le diffractomètre D4c.</i>	<i>50</i>
<i>figure 16 : Représentation schématique d'une réaction de spallation.</i>	<i>51</i>
<i>figure 17 : spectre brut de la NMA deutérée obtenu sur le diffractomètre D4c.</i>	<i>52</i>
<i>figure 18 : Schématisation d'un spectre (corrigé du bruit de fond et de l'inélasticité) de liquide moléculaire par diffusion de neutron. Le facteur M est proportionnel au nombre de molécules éclairées et au nombre de neutrons diffusés. $S(0)=\rho_m k_B T \chi_T$ (voir chapitre 2 paragraphe 10). $I(0)$ et $I(\infty)$ sont les intensités respectivement à $Q = 0$ et $Q = \infty$</i>	<i>58</i>
<i>figure 19 : Représentations des molécules de NMF et de NMA et des distances et angles permettant de calculer toutes les distances intramoléculaires. Les distances indépendantes sont indiquées par les lettres de a à f, et les angles indépendants par les lettres grecques de α à ϵ</i>	<i>62</i>
<i>figure 20 : pyramide trigonale modélisant les groupements méthyle de la NMF et de la NMA</i>	<i>64</i>
<i>figure 21 : modélisation de trois liaisons coplanaires à un atome commun, comme dans le cas de la NMF et de la NMA.</i>	<i>65</i>
<i>figure 22 : contributions de deux paires d'atomes, séparés par une même distance, mais de déviations quadratiques moyennes différentes. Les deux contributions, ainsi que leur somme, sont représentées dans l'espace réciproque (a) et dans l'espace direct (b).</i>	<i>68</i>
<i>figure 23 : contributions de paires d'atomes dans l'espace direct. Les différences, entre les contributions initiales et les contributions obtenues par notre méthode, sont négligeables.....</i>	<i>69</i>
<i>figure 24 : Comparaison entre la RDF partielle azote-hydrogen obtenue par simulation ab initio (ligne), par simulation empirique (traits), et par données expérimentales⁽³⁾ (carrés). (issue de la référence bibliographique (5)).....</i>	<i>73</i>
<i>figure 25 : Spectre de l'ammoniac liquide (intensité en fonction de Q) obtenu à 243 K en utilisant une longueur d'onde de 0,7 Å et spectre de la cellule vide.</i>	<i>75</i>
<i>figure 26 : Ajustement du facteur de forme moléculaire de ND_3 dans un domaine de transfert de moment allant de 8,5 à 16 Å et résidu normalisé.</i>	<i>76</i>
<i>figure 27 : Fonction $F(r) = r(g_m(r)-1)$. Les deux pics étroits à 1 Å et 1,61 Å correspondent respectivement aux distances ND et DD intramoléculaires. On note qu'il subsiste une intensité très importante entre 1,2 et 2 Å.</i>	<i>76</i>
<i>figure 28 : Ajustement de la molécule d'ammoniac plus la liaison hydrogène dans un domaine allant de 6,5 à 16 Å. L'ajustement n'est pas parfait entre 6,5 et 8 Å. Le nombre de liaison</i>	

<i>H a été fixé à 1, valeur qui produit une fonction $F(r)$ correct (voir figure 29). La distance moyenne de la liaison H est trouvée à 1,71 Å.</i>	78
<i>figure 29 : Fonction $F(r)$. Par comparaison avec la figure 27 on s'aperçoit que l'intensité additionnelle trouvée entre 1,2 et 2 Å est correctement prise en compte par l'introduction d'une distance $N-D$ de 1,71 Å.</i>	78
<i>figure 30 : Ajustement du facteur de forme de la molécule, de la liaison hydrogène et des plus proches voisins DD. Le domaine de Q s'étend de 4,2 à 16 Å. On note que le résidu est légèrement structuré.</i>	80
<i>figure 31 : Fonction $F(r)$ à partir d'un ajustement où le nombre de liaison H et son facteur DW étaient libres. $n = 1,87$ et $DW = 0,25$. On voit que n est trop grand.</i>	80
<i>figure 32 : En fixant et diminuant la valeur du facteur DW on obtient un $F(r)$ correct avec $DW = 0,19$ et $n = 1$.</i>	81
<i>figure 33 : Spectre différence $^{15}ND_3 - ^{14}ND_3$.</i>	82
<i>figure 34 : Ajustement du facteur de forme du spectre différence $^{15}ND_3 - ^{14}ND_3$ dans un domaine de transfert de moment allant de 8 à 16 Å.</i>	83
<i>figure 35 : fonction $F(r)$ du spectre différence $^{15}ND_3 - ^{14}ND_3$.</i>	83
<i>figure 36 : RDF(r) du spectre différence $^{15}ND_3 - ^{14}ND_3$.</i>	84
<i>figure 37 : Molécule de NMF. Les atomes d'hydrogène sont représentés en blanc, les carbones en gris, l'azote en bleu et l'oxygène en rouge. L'hydrogène relié au même carbone que l'oxygène est noté H_β, et celui relié à l'azote et noté H_α. Le carbone du méthyle est noté C_m. Les autres atomes sont indiqués par leurs symboles chimiques respectifs.</i>	90
<i>figure 38 : Conformation cis (à gauche) et trans (à droite) de la NMF.</i>	90
<i>figure 39 : Conformation éclipsée ($\varphi=0^\circ$) ou décalée ($\varphi=60^\circ$) du groupement méthyle par rapport à la liaison C-N de la fonction amide</i>	91
<i>figure 40 : représentation des différentes sommes de contributions intramoléculaires et de la contribution de la liaison hydrogène (O---H). L'échelle de transferts de moment est commune. Le bruit expérimental est normé et superposé à chaque somme de contributions.</i>	92
<i>figure 41 : rapport entre le chisquare et le nombre de points de la plage d'ajustement, en fonction de la borne inférieure de la plage d'ajustement. Les ajustements dont le résidu est non structuré ont un rapport inférieur à 1,8 (ordonnée repérée par une ligne horizontale en pointillés). Les conformations trans-intermédiaire et trans-rotation libre permettent d'obtenir un tel ajustement sur un domaine dont la borne inférieure est proche de celle déterminée précédemment.</i>	94
<i>figure 42 : meilleur ajustement obtenu pour la NMF en conformation trans et pour un méthyle dit « décalé » ($\varphi = 30^\circ$). La valeur de la borne inférieure du domaine d'ajustement est de 10,1 Å.</i>	95
<i>figure 43 : meilleur ajustement obtenu pour la NMF en conformation trans et pour un méthyle modélisé en rotation libre. La valeur de la borne inférieure du domaine d'ajustement est de 8,2 Å.</i>	95
<i>figure 44 : Fonction $F(r) = r(g_m(r)-1)$ pour $\varphi = 30^\circ$. On observe sur la fonction $F(r)$ intermoléculaire 2 épaulements indiqués par des flèches (a) et correspondant à des</i>	

<i>couches de molécules successives, et 6 épaulements sur l'agrandissement (b) qui correspondent à des paires d'atomes n'appartenant pas à la même molécule.</i>	<i>98</i>
<i>figure 45 : Fonction $F(r) = r(g_m(r)-1)$ pour un méthyle en rotation. On observe 4 épaulements, indiqués par des flèches, sur le domaine 1,7-5 Å de la fonction $F(r)$ intermoléculaire.</i>	<i>99</i>
<i>figure 46 : représentation, (a) : de la liaison hydrogène (O--H) ; et des différentes sommes de contributions intermoléculaires de la contribution, (b) : somme d'ordre 2, (c) : somme d'ordre 3, (d) : somme d'ordre 4. Le bruit expérimental est normé et superposé à chacune de ces sommes. (e) : facteur de structure intermoléculaire.</i>	<i>101</i>
<i>figure 47 : Molécule de NMA. Les atomes d'hydrogène sont représentés en blanc, les carbones en gris, l'azote en bleu et l'oxygène en rouge. L'hydrogène relié à l'azote est noté H_a. Le carbone du méthyle relié à l'azote est noté C_m. Le carbone du méthyle relié au même carbone que l'oxygène est noté C_f. Les autres atomes sont indiqués par leurs symboles chimiques respectifs.</i>	<i>108</i>
<i>figure 48 : représentation des différentes sommes de contributions intramoléculaires. L'échelle de transferts de moment est commune. Le bruit expérimental et normé est superposé à chaque somme de contributions.</i>	<i>109</i>
<i>figure 49 : Spectre expérimental (en rouge) et simulation du facteur de structure de la NMA en configuration trans (en bleu) pour différentes configurations des groupements méthyles. Du haut vers la bas, les méthyles sont en position : éclipsé, intermédiaire, décalé et en rotation libre.</i>	<i>110</i>
<i>figure 50 : meilleur ajustement obtenu pour la NMA en conformation trans et pour des méthyles dit « décalés » ($\varphi = 30^\circ$). La valeur de la borne inférieure du domaine d'ajustement est de 8 \AA^{-1}.</i>	<i>112</i>
<i>figure 51 : meilleur ajustement obtenu pour la NMA en conformation trans et pour des méthyles modélisés en rotation libre. La valeur de la borne inférieure du domaine d'ajustement est de 8 \AA^{-1}.</i>	<i>112</i>
<i>figure 52 : Evolution de la déviation quadratique moyenne de $l = \sqrt{a^2 + b^2 - 2ab\cos(\theta)}$</i>	<i>139</i>
<i>figure 53 : Evolution de $\langle \delta l^2 \rangle$ en fonction de θ. (pour $a = 1 \text{ \AA}$, $b = 1,2 \text{ \AA}$).</i>	<i>139</i>
<i>figure 54 : contributions des distance intramoléculaires pour la NMF en conformations trans et le méthyle en position intermédiaire ($\varphi = 30^\circ$). Sont représentées en rouge les liaisons, en bleu les distances mettant en jeu les seconds voisins, en vert les distances mettant en jeu les troisièmes voisins autres que celles mettant en jeu les hydrogène du méthyle. En noir et trait plein, les distances mettant en jeu les hydrogènes du méthyle. La somme des contributions précédentes est représentée en pointillées.</i>	<i>141</i>
<i>figure 55 : contributions des distance intramoléculaires pour la NMF en conformations trans et le méthyle en rotation libre. Sont représentées en rouge les liaisons, en bleu les distances mettant en jeu les seconds voisins, en vert les distances mettant en jeu les troisièmes voisins autres que celles mettant en jeu les hydrogène du méthyle. En noir et trait plein, les distances mettant en jeu les hydrogènes du méthyle. La somme des contributions précédentes est représentée en pointillées.</i>	<i>142</i>

Annexe I

Calcul de l'expression simplifiée de la section efficace différentielle partielle

Le but de cette annexe est de donner le développement de l'équation de base de la diffusion de neutrons aboutissant à une expression simplifiée de la section efficace différentielle partielle.

Nous avons vu que l'équation de base donnant la probabilité pour un neutron incident de vecteur d'onde \vec{k}_i et d'énergie E entrant en interaction avec un système dans l'état ζ , d'être diffusé dans un angle solide $d\Omega$ autour du vecteur d'onde \vec{k}_d avec une énergie comprise entre E' et $E'+dE'$, en faisant passer le système diffuseur à l'état ζ' , est :

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E'} \right)_{\substack{\vec{k}_i \rightarrow \vec{k}_d \\ \zeta \rightarrow \zeta'}} = \frac{k_d}{k_i} \left(\frac{m}{2\pi \hbar^2} \right)^2 \left| \langle \vec{k}_d \zeta' | V | \vec{k}_i \zeta \rangle \right|^2 \delta((E_{\zeta'} - E_{\zeta}) - \hbar \omega)$$

En utilisant l'expression du pseudopotentiel de Fermi pour un système à N centres diffuseurs $V(\vec{r}) = \frac{2\pi \hbar^2}{m} \sum_{j=1}^N b_j \delta(\vec{r} - \vec{r}_j)$:

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E'} \right)_{\substack{\vec{k}_i \rightarrow \vec{k}_d \\ \zeta \rightarrow \zeta'}} = \frac{k_d}{k_i} \left| \langle \vec{k}_d \zeta' | \sum_j b_j \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) | \vec{k}_i \zeta \rangle \right|^2 \delta((E_{\zeta'} - E_{\zeta}) - \hbar \omega)$$

En utilisant les propriétés $\langle \alpha \beta | = \langle \beta | \langle \alpha |$ et $\langle \vec{p}' | F(\vec{r}) | \vec{p} \rangle = \int F(\vec{r}) e^{i(\vec{p}' - \vec{p}) \cdot \vec{r}} d\vec{r}$, nous avons :

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E'} \right)_{\substack{\vec{k}_i \rightarrow \vec{k}_d \\ \zeta \rightarrow \zeta'}} = \frac{k_d}{k_i} \left| \langle \zeta' | \int \sum_j b_j \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) e^{i(\vec{k}_i - \vec{k}_d) \cdot \vec{r}} d\vec{r} | \zeta \rangle \right|^2 \delta((E_{\zeta'} - E_{\zeta}) - \hbar \omega)$$

L'inversion des sommes donne :

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E'} \right)_{\substack{\vec{k}_i \rightarrow \vec{k}_d \\ \zeta \rightarrow \zeta'}} = \frac{k_d}{k_i} \left| \langle \zeta' | \sum_j b_j \int \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) e^{i(\vec{k}_i - \vec{k}_d) \cdot \vec{r}} d\vec{r} | \zeta \rangle \right|^2 \delta((E_{\zeta'} - E_{\zeta}) - \hbar \omega)$$

En posant le vecteur transfert de moment $\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_d$, nous obtenons :

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E'} \right)_{\substack{\vec{k}_i \rightarrow \vec{k}_d \\ \zeta \rightarrow \zeta'}} = \frac{k_d}{k_i} \left| \langle \zeta' | \sum_j b_j \int \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} | \zeta \rangle \right|^2 \delta((E_{\zeta'} - E_{\zeta}) - \hbar \omega)$$

Calcul de l'expression simplifiée de la section efficace différentielle partielle

L'intégration sur l'espace donne :

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E'} \right)_{\substack{\vec{k}_i \rightarrow \vec{k}_d \\ \zeta \rightarrow \zeta'}} = \frac{k_d}{k_i} \left| \left\langle \zeta' \left| \sum_j b_j e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j} \right| \zeta \right\rangle \right|^2 \delta((E_{\zeta'} - E_{\zeta}) - \hbar \omega)$$

En utilisant tout d'abord la propriété de la fonction delta telle que $\delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x)$, puis sa forme intégrale $\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ixt} dt$, nous obtenons :

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E'} \right)_{\substack{\vec{k}_i \rightarrow \vec{k}_d \\ \zeta \rightarrow \zeta'}} = \frac{k_d}{k_i} \left| \left\langle \zeta' \left| \sum_j b_j e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j} \right| \zeta \right\rangle \right|^2 \frac{1}{\hbar} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i \left(\frac{E_{\zeta'} - E_{\zeta}}{\hbar} - \omega \right) t} dt$$

Lors d'une expérience de diffusion de neutrons, il nous est impossible de nous limiter à un état initial ζ et à un état final ζ' . L'information mesurée est en fait une double somme : tout d'abord, pour un état initial donné et sur tous les états finaux possibles, puis sur les états initiaux pondérés de leur probabilité d'existence p_{ζ} . Notons que cette probabilité

dépend de l'état thermique du système d'après l'équation $p_{\zeta} = \frac{e^{-\frac{E_{\zeta}}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{E_{\zeta_i}}{k_B T}}}$.

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E'} \right)_{\vec{k}_i \rightarrow \vec{k}_d} = \frac{1}{2\pi \hbar} \sum_{\zeta} p_{\zeta} \sum_{\zeta'} \left[\frac{k_d}{k_i} \left| \left\langle \zeta' \left| \sum_j b_j e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j} \right| \zeta \right\rangle \right|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{i \left(\frac{E_{\zeta'} - E_{\zeta}}{\hbar} - \omega \right) t} dt \right]$$

En plaçant le module au carré du bracket dans l'intégrale, nous obtenons :

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E'} \right)_{\vec{k}_i \rightarrow \vec{k}_d} = \frac{1}{2\pi \hbar} \sum_{\zeta} p_{\zeta} \sum_{\zeta'} \left[\frac{k_d}{k_i} \int_{-\infty}^{\infty} \left| \left\langle \zeta' \left| \sum_j b_j e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j} \right| \zeta \right\rangle \right|^2 e^{i \left(\frac{E_{\zeta'} - E_{\zeta}}{\hbar} - \omega \right) t} dt \right]$$

Calcul de l'expression simplifiée de la section efficace différentielle partielle

Avec la propriété $|\langle \alpha | A | \beta \rangle|^2 = \langle \alpha | A | \beta \rangle \langle \beta | A | \alpha \rangle$ et en développant l'exponentielle :

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E'} \right)_{\bar{k}_i \rightarrow \bar{k}_d} = \frac{1}{2\pi \hbar} \sum_{\zeta} p_{\zeta} \sum_{\zeta'} \left[\frac{k_d}{k_i} \int_{-\infty}^{\infty} \left\langle \zeta \left| \sum_i b_i^* e^{-i\bar{Q} \cdot \bar{r}_i} \right| \zeta' \right\rangle \left\langle \zeta' \left| \sum_j b_j e^{i\bar{Q} \cdot \bar{r}_j} \right| \zeta \right\rangle e^{i\frac{E_{\zeta'}}{\hbar} t} \cdot e^{-i\frac{E_{\zeta}}{\hbar} t} \cdot e^{-i\omega t} dt \right]$$

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E'} \right)_{\bar{k}_i \rightarrow \bar{k}_d} = \frac{1}{2\pi \hbar} \sum_{\zeta} p_{\zeta} \sum_{\zeta'} \left[\frac{k_d}{k_i} \int_{-\infty}^{\infty} \left\langle \zeta \left| \sum_i b_i^* e^{-i\bar{Q} \cdot \bar{r}_i} \right| \zeta' \right\rangle \left\langle \zeta' \left| \sum_j b_j e^{i\frac{E_{\zeta'}}{\hbar} t} \cdot e^{i\bar{Q} \cdot \bar{r}_j} \cdot e^{-i\frac{E_{\zeta}}{\hbar} t} \right| \zeta \right\rangle e^{-i\omega t} dt \right]$$

E_{ζ} et $E_{\zeta'}$ étant respectivement les valeurs propres des états $|\zeta\rangle$ et $|\zeta'\rangle$ par le Hamiltonien H :

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E'} \right)_{\bar{k}_i \rightarrow \bar{k}_d} = \frac{1}{2\pi \hbar} \sum_{\zeta} p_{\zeta} \sum_{\zeta'} \left[\frac{k_d}{k_i} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{ij} \left\langle \zeta \left| b_i^* e^{-i\bar{Q} \cdot \bar{r}_i} \right| \zeta' \right\rangle \left\langle \zeta' \left| b_j e^{i\frac{H}{\hbar} t} \cdot e^{i\bar{Q} \cdot \bar{r}_j} \cdot e^{-i\frac{H}{\hbar} t} \right| \zeta \right\rangle e^{-i\omega t} dt \right]$$

En utilisant l'opérateur de Heisengerg dépendant du temps $\bar{R}_j(t) = e^{i\frac{H}{\hbar} t} \bar{R}_j e^{-i\frac{H}{\hbar} t}$ et en appliquant l'égalité $\sum_{\zeta'} \langle \zeta | A | \zeta' \rangle \langle \zeta' | B | \zeta \rangle = \langle \zeta | A B | \zeta \rangle$ nous obtenons :

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E'} \right)_{\bar{k}_i \rightarrow \bar{k}_d} = \frac{1}{2\pi \hbar} \sum_{\zeta} p_{\zeta} \left[\frac{k_d}{k_i} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{ij} \left\langle \zeta \left| b_i^* b_j e^{-i\bar{Q} \cdot \bar{r}_i(0)} \cdot e^{i\bar{Q} \cdot \bar{r}_j(t)} \right| \zeta \right\rangle e^{-i\omega t} dt \right]$$

inversons les sommes :

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E'} \right)_{\bar{k}_i \rightarrow \bar{k}_d} = \frac{1}{2\pi \hbar} \frac{k_d}{k_i} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{ij} \left(\sum_{\zeta} p_{\zeta} \left\langle \zeta \left| b_i^* b_j e^{-i\bar{Q} \cdot \bar{r}_i(0)} \cdot e^{i\bar{Q} \cdot \bar{r}_j(t)} \right| \zeta \right\rangle \right) e^{-i\omega t} dt$$

La moyenne thermique à une température T de l'opérateur A étant telle que $\langle A \rangle = \sum_{\zeta} p_{\zeta} \langle \zeta | A | \zeta \rangle$, nous obtenons l'équation finale :

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E'} \right)_{\bar{k}_i \rightarrow \bar{k}_d} = \frac{1}{2\pi \hbar} \frac{k_d}{k_i} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{ij} \left\langle b_i^* b_j e^{-i\bar{Q} \cdot \bar{r}_i(0)} \cdot e^{i\bar{Q} \cdot \bar{r}_j(t)} \right\rangle e^{-i\omega t} dt \quad \text{cqfd.}$$

Annexe II

Distance entre deux atomes et ses dérivées partielles,
en fonction des liaisons et angles intermédiaires.

Nous avons présenté dans le chapitre 3 une méthode permettant de diminuer le nombre de variable lors de l'ajustement d'un facteur de structure intramoléculaire. Cette méthode repose sur l'expression de la distance entre deux atomes de la molécule en fonction des liaisons et angles intermédiaires, et sur l'équation (75) de composition des déviations quadratiques moyennes nécessitant l'expression des dérivées partielles.

Nous présentons ici les résultats des calculs qui nous ont permis de déterminer les distances et leurs dérivées partielles dans les cas de figures nous intéressant.

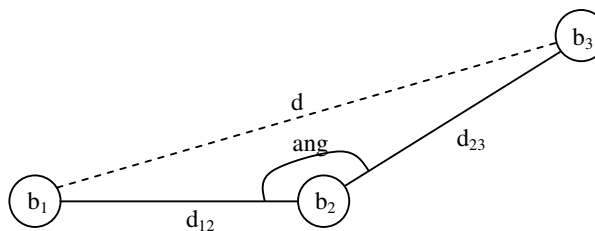
Deux liaisons intermédiaires :

$$d = \sqrt{(d_{12}^2 + d_{23}^2 - 2*d_{12}*d_{23}*\cos(\text{ang}))}$$

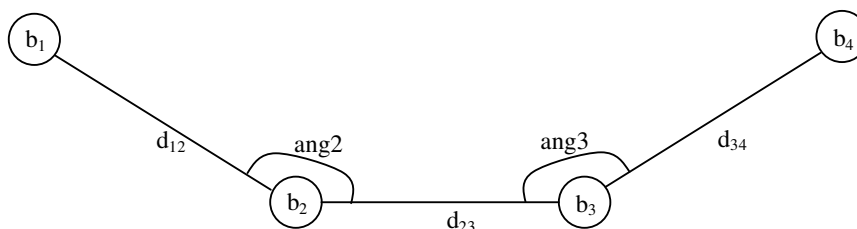
$$\delta d / \delta d_{12} = (d_{12} - d_{23} * \cos(\text{ang})) / d$$

$$\delta d / \delta d_{23} = (d_{23} - d_{12} * \cos(\text{ang})) / d$$

$$\delta d / \delta \text{ang} = (d_{12} * d_{23} * \sin(\text{ang})) / d$$



Trois liaisons intermédiaires dans un même plan :



$$d = \sqrt{(d_{12}^2 + d_{23}^2 + d_{34}^2 - 2*d_{12}*d_{23}*\cos(\text{ang}2) - 2*d_{23}*d_{34}*\cos(\text{ang}3) + 2*d_{12}*d_{34}*\cos(\text{ang}2 + \text{ang}3))}$$

$$\delta d / \delta d_{12} = (d_{12} - d_{23} * \cos(\text{ang}2) + d_{34} * \cos(\text{ang}2 + \text{ang}3)) / d$$

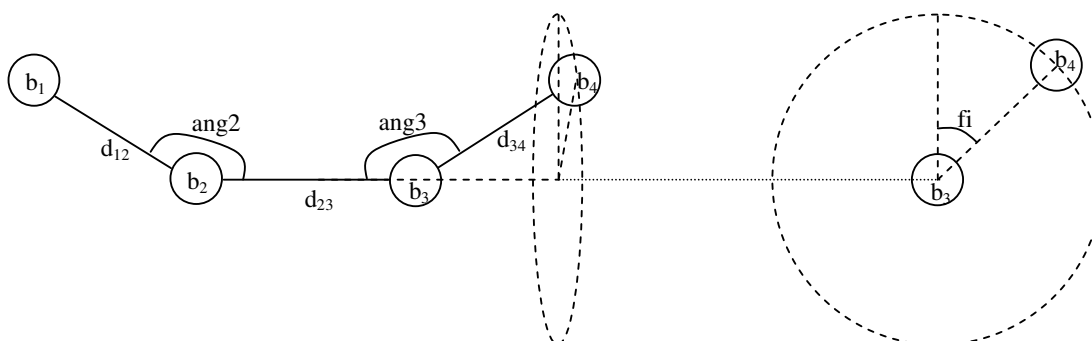
$$\delta d / \delta d_{23} = (d_{23} - d_{12} * \cos(\text{ang}2) - d_{34} * \cos(\text{ang}3)) / d$$

$$\delta d / \delta d_{34} = (d_{34} - d_{23} * \cos(\text{ang}3) + d_{12} * \cos(\text{ang}2 + \text{ang}3)) / d$$

$$\delta d / \delta \text{ang}2 = (d_{12} * d_{23} * \sin(\text{ang}2) - d_{12} * d_{34} * \sin(\text{ang}2 + \text{ang}3)) / d$$

$$\delta d / \delta \text{ang}3 = (d_{23} * d_{34} * \sin(\text{ang}3) - d_{12} * d_{34} * \sin(\text{ang}2 + \text{ang}3)) / d$$

Trois liaisons intermédiaires non coplanaires :



Annexe III

Distance entre deux atomes et ses dérivées partielles, en fonction des liaisons et angles intermédiaires.

$$d = \sqrt{(d_{12}^2 + d_{23}^2 + d_{34}^2 - 2*d_{12}*d_{23}*\cos(\text{ang2}) - 2*d_{23}*d_{34}*\cos(\text{ang3}) + 2*d_{12}*d_{34}*(\cos(\text{ang2})*\cos(\text{ang3}) - \sin(\text{ang2})*\sin(\text{ang3})*\cos(\text{fi})))}$$

$$\delta d / \delta d_{12} = (d_{12} - d_{23}*\cos(\text{ang2}) + d_{34}*(\cos(\text{ang2})*\cos(\text{ang3}) - \sin(\text{ang2})*\sin(\text{ang3})*\cos(\text{fi}))) / d$$

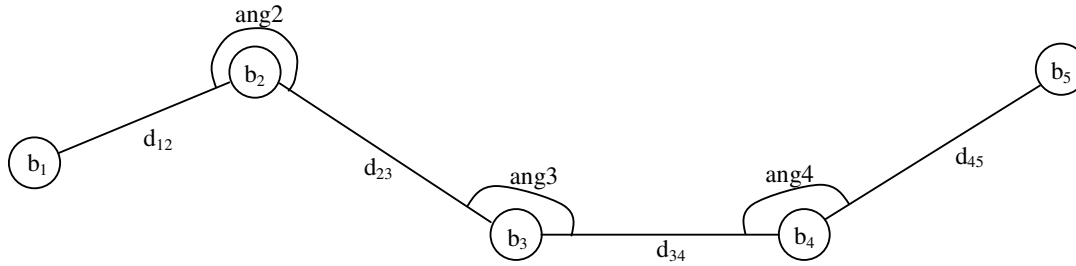
$$\delta d / \delta d_{23} = (d_{23} - d_{12}*\cos(\text{ang2}) - d_{34}*\cos(\text{ang3})) / d$$

$$\delta d / \delta d_{34} = (d_{34} - d_{23}*\cos(\text{ang3}) + d_{12}*(\cos(\text{ang2})*\cos(\text{ang3}) - \sin(\text{ang2})*\sin(\text{ang3})*\cos(\text{fi}))) / d$$

$$\delta d / \delta \text{ang2} = (d_{12}*d_{23}*\sin(\text{ang2}) - d_{12}*d_{34}*(\sin(\text{ang2})*\cos(\text{ang3}) + \cos(\text{ang2})*\sin(\text{ang3})*\cos(\text{fi}))) / d$$

$$\delta d / \delta \text{ang3} = (d_{23}*d_{34}*\sin(\text{ang3}) - d_{12}*d_{34}*(\cos(\text{ang2})*\sin(\text{ang3}) + \sin(\text{ang2})*\cos(\text{ang3})*\cos(\text{fi}))) / d$$

Quatre liaisons intermédiaires dans un même plan :



$$d = \sqrt{(d_{12}^2 + d_{23}^2 + d_{34}^2 + d_{45}^2 - 2*d_{12}*d_{23}*\cos(\text{ang2}) - 2*d_{23}*d_{34}*\cos(\text{ang3}) - 2*d_{34}*d_{45}*\cos(\text{ang4}) + 2*d_{12}*d_{34}*\cos(\text{ang2} + \text{ang3}) + 2*d_{23}*d_{45}*\cos(\text{ang3} + \text{ang4}) - 2*d_{12}*d_{45}*\cos(\text{ang2} + \text{ang3} + \text{ang4}))}$$

$$\delta d / \delta d_{12} = (d_{12} - d_{23}*\cos(\text{ang2}) + d_{34}*\cos(\text{ang2} + \text{ang3}) - d_{45}*\cos(\text{ang2} + \text{ang3} + \text{ang4})) / d$$

$$\delta d / \delta d_{23} = (d_{23} - d_{12}*\cos(\text{ang2}) - d_{34}*\cos(\text{ang3}) + d_{45}*\cos(\text{ang3} + \text{ang4})) / d$$

$$\delta d / \delta d_{34} = (d_{34} - d_{23}*\cos(\text{ang3}) - d_{45}*\cos(\text{ang4}) + d_{12}*\cos(\text{ang2} + \text{ang3})) / d$$

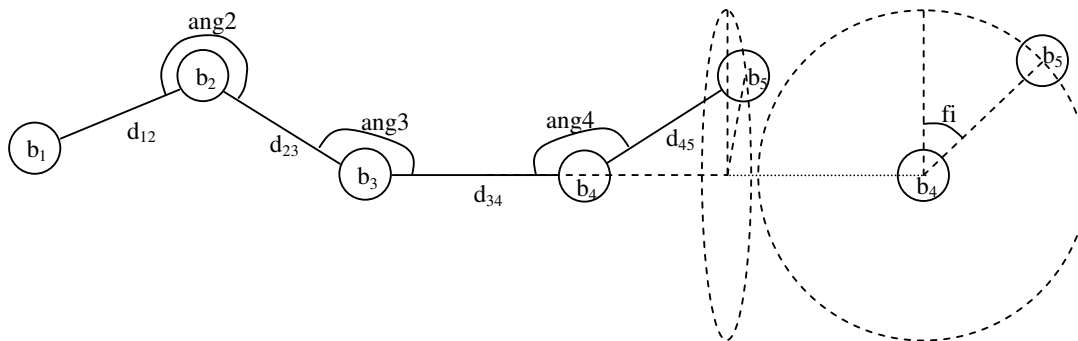
$$\delta d / \delta d_{45} = (d_{45} - d_{34}*\cos(\text{ang4}) + d_{23}*\cos(\text{ang3} + \text{ang4}) - d_{12}*\cos(\text{ang2} + \text{ang3} + \text{ang4})) / d$$

$$\delta d / \delta \text{ang2} = (d_{12}*d_{23}*\sin(\text{ang2}) - d_{12}*d_{34}*\sin(\text{ang2} + \text{ang3}) + d_{12}*d_{45}*\sin(\text{ang2} + \text{ang3} + \text{ang4})) / d$$

$$\delta d / \delta \text{ang3} = (d_{23}*d_{34}*\sin(\text{ang3}) - d_{12}*d_{34}*\sin(\text{ang2} + \text{ang3}) - d_{23}*d_{45}*\sin(\text{ang3} + \text{ang4}) + d_{12}*d_{45}*\sin(\text{ang2} + \text{ang3} + \text{ang4})) / d$$

$$\delta d / \delta \text{ang4} = (d_{34}*d_{45}*\sin(\text{ang4}) - d_{23}*d_{45}*\sin(\text{ang3} + \text{ang4}) + d_{12}*d_{45}*\sin(\text{ang2} + \text{ang3} + \text{ang4})) / d$$

Quatre liaisons intermédiaires dont une liaison terminale non coplanaire :



Annexe III

Distance entre deux atomes et ses dérivées partielles, en fonction des liaisons et angles intermédiaires.

$$d = \sqrt{(d_{12}^2 + d_{23}^2 + d_{34}^2 + d_{45}^2 - 2*d_{12}*d_{23}*\cos(\text{ang}2) - 2*d_{23}*d_{34}*\cos(\text{ang}3) - 2*d_{34}*d_{45}*\cos(\text{ang}4) + 2*d_{12}*d_{34}*\cos(\text{ang}2+\text{ang}3) + 2*d_{23}*d_{45}*(\cos(\text{ang}3)*\cos(\text{ang}4) - \sin(\text{ang}3)*\sin(\text{ang}4)*\cos(\text{fi})) - 2*d_{12}*d_{45}*(\cos(\text{ang}2+\text{ang}3)*\cos(\text{ang}4) - \sin(\text{ang}2+\text{ang}3)*\sin(\text{ang}4)*\cos(\text{fi}))}$$

$$\delta d / \delta d_{12} = (d_{12} - d_{23}*\cos(\text{ang}2) + d_{34}*\cos(\text{ang}2+\text{ang}3) - d_{45}*(\cos(\text{ang}2+\text{ang}3)*\cos(\text{ang}4) - \sin(\text{ang}2+\text{ang}3)*\sin(\text{ang}4)*\cos(\text{fi}))) / d$$

$$\delta d / \delta d_{23} = (d_{23} - d_{12}*\cos(\text{ang}2) - d_{34}*\cos(\text{ang}3) + d_{45}*(\cos(\text{ang}3)*\cos(\text{ang}4) - \sin(\text{ang}3)*\sin(\text{ang}4)*\cos(\text{fi}))) / d$$

$$\delta d / \delta d_{34} = (d_{34} - d_{23}*\cos(\text{ang}3) - d_{45}*\cos(\text{ang}4) + d_{12}*\cos(\text{ang}2+\text{ang}3)) / d$$

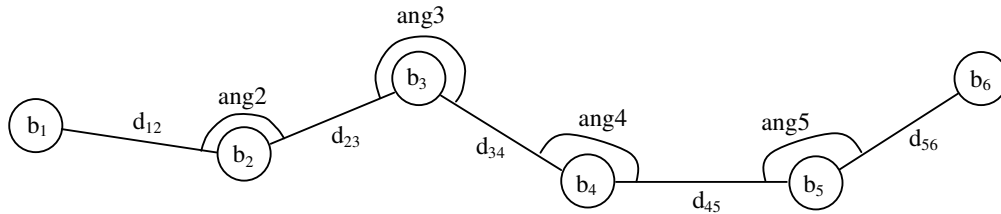
$$\delta d / \delta d_{45} = (d_{45} - d_{34}*\cos(\text{ang}4) + d_{23}*(\cos(\text{ang}3)*\cos(\text{ang}4) - \sin(\text{ang}3)*\sin(\text{ang}4)*\cos(\text{fi})) - d_{12}*(\cos(\text{ang}2+\text{ang}3)*\cos(\text{ang}4) - \sin(\text{ang}2+\text{ang}3)*\sin(\text{ang}4)*\cos(\text{fi}))) / d$$

$$\delta d / \delta \text{ang}2 = (d_{12}*d_{23}*\sin(\text{ang}2) - d_{12}*d_{34}*\sin(\text{ang}2+\text{ang}3) + d_{12}*d_{45}*(\sin(\text{ang}2+\text{ang}3)*\cos(\text{ang}4) + \cos(\text{ang}2+\text{ang}3)*\sin(\text{ang}4)*\cos(\text{fi}))) / d$$

$$\delta d / \delta \text{ang}3 = (d_{23}*d_{34}*\sin(\text{ang}3) - d_{12}*d_{34}*\sin(\text{ang}2+\text{ang}3) - d_{23}*d_{45}*(\sin(\text{ang}3)*\cos(\text{ang}4) + \cos(\text{ang}3)*\sin(\text{ang}4)*\cos(\text{fi})) + d_{12}*d_{45}*(\sin(\text{ang}2+\text{ang}3)*\cos(\text{ang}4) + \cos(\text{ang}2+\text{ang}3)*\sin(\text{ang}4)*\cos(\text{fi}))) / d$$

$$\delta d / \delta \text{ang}4 = (d_{34}*d_{45}*\sin(\text{ang}4) - d_{23}*d_{45}*(\cos(\text{ang}3)*\sin(\text{ang}4) + \sin(\text{ang}3)*\cos(\text{ang}4)*\cos(\text{fi})) + d_{12}*d_{45}*(\cos(\text{ang}2+\text{ang}3)*\sin(\text{ang}4) + \sin(\text{ang}2+\text{ang}3)*\cos(\text{ang}4)*\cos(\text{fi}))) / d$$

Cinq liaisons intermédiaires dans un même plan :



$$d = \sqrt{(d_{12}^2 + d_{23}^2 + d_{34}^2 + d_{45}^2 + d_{56}^2 - 2*d_{12}*d_{23}*\cos(\text{ang}2) - 2*d_{23}*d_{34}*\cos(\text{ang}3) - 2*d_{34}*d_{45}*\cos(\text{ang}4) - 2*d_{45}*d_{56}*\cos(\text{ang}5) + 2*d_{12}*d_{34}*\cos(\text{ang}2+\text{ang}3) + 2*d_{23}*d_{45}*\cos(\text{ang}3+\text{ang}4) + 2*d_{34}*d_{56}*\cos(\text{ang}4+\text{ang}5) - 2*d_{12}*d_{45}*\cos(\text{ang}2+\text{ang}3+\text{ang}4) - 2*d_{23}*d_{56}*\cos(\text{ang}3+\text{ang}4+\text{ang}5) + 2*d_{12}*d_{56}*\cos(\text{ang}2+\text{ang}3+\text{ang}4+\text{ang}5)}$$

$$(\delta d / \delta d_{12})_1 = d_{12} - d_{23}*\cos(\text{ang}2)$$

$$(\delta d / \delta d_{12})_2 = d_{34}*\cos(\text{ang}2+\text{ang}3)$$

$$(\delta d / \delta d_{12})_3 = -d_{45}*\cos(\text{ang}2+\text{ang}3+\text{ang}4)$$

$$(\delta d / \delta d_{12})_4 = d_{56}*\cos(\text{ang}2+\text{ang}3+\text{ang}4+\text{ang}5)$$

$$(\delta d / \delta d_{12}) = ((\delta d / \delta d_{12})_1 + (\delta d / \delta d_{12})_2 + (\delta d / \delta d_{12})_3 + (\delta d / \delta d_{12})_4) / d$$

$$(\delta d / \delta d_{23})_1 = d_{23} - d_{12}*\cos(\text{ang}2) - d_{34}*\cos(\text{ang}3)$$

$$(\delta d / \delta d_{23})_2 = d_{45}*\cos(\text{ang}3+\text{ang}4)$$

$$(\delta d / \delta d_{23})_3 = -d_{56}*\cos(\text{ang}3+\text{ang}4+\text{ang}5)$$

$$(\delta d / \delta d_{23}) = ((\delta d / \delta d_{23})_1 + (\delta d / \delta d_{23})_2 + (\delta d / \delta d_{23})_3) / d$$

$$(\delta d / \delta d_{34})_1 = d_{34} - d_{23}*\cos(\text{ang}3) - d_{45}*\cos(\text{ang}4)$$

$$(\delta d / \delta d_{34})_2 = d_{12}*\cos(\text{ang}2+\text{ang}3) + d_{56}*\cos(\text{ang}4+\text{ang}5)$$

$$(\delta d / \delta d_{34}) = ((\delta d / \delta d_{34})_1 + (\delta d / \delta d_{34})_2) / d$$

$$(\delta d / \delta d_{45})_1 = d_{45} - d_{34}*\cos(\text{ang}4) - d_{56}*\cos(\text{ang}5)$$

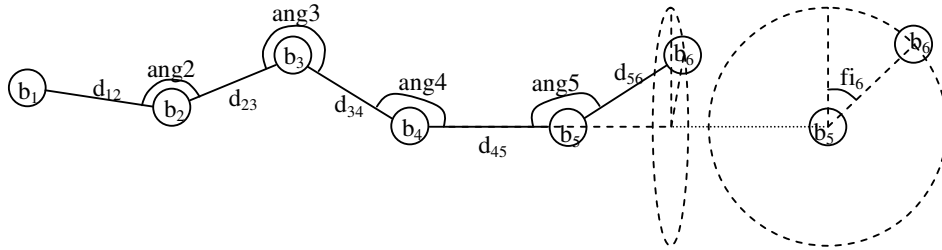
$$(\delta d / \delta d_{45})_2 = d_{23}*\cos(\text{ang}3+\text{ang}4)$$

$$(\delta d / \delta d_{45})_3 = -d_{12}*\cos(\text{ang}2+\text{ang}3+\text{ang}4)$$

Distance entre deux atomes et ses dérivées partielles,
en fonction des liaisons et angles intermédiaires.

$$\begin{aligned}
 (\delta d / \delta d_{45}) &= ((\delta d / \delta d_{45})_1 + (\delta d / \delta d_{45})_2 + (\delta d / \delta d_{45})_3) / d \\
 (\delta d / \delta d_{56})_1 &= d_{56} - d_{45} * \cos(\text{ang}5) \\
 (\delta d / \delta d_{56})_2 &= d_{34} * \cos(\text{ang}4 + \text{ang}5) \\
 (\delta d / \delta d_{56})_3 &= -d_{23} * \cos(\text{ang}3 + \text{ang}4 + \text{ang}5) \\
 (\delta d / \delta d_{56})_4 &= d_{12} * \cos(\text{ang}2 + \text{ang}3 + \text{ang}4 + \text{ang}5) \\
 (\delta d / \delta d_{56}) &= ((\delta d / \delta d_{56})_1 + (\delta d / \delta d_{56})_2 + (\delta d / \delta d_{56})_3 + (\delta d / \delta d_{56})_4) / d \\
 (\delta d / \delta \text{ang}2)_1 &= d_{12} * d_{23} * \sin(\text{ang}2) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}2)_2 &= -d_{12} * d_{34} * \sin(\text{ang}2 + \text{ang}3) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}2)_3 &= d_{12} * d_{45} * \sin(\text{ang}2 + \text{ang}3 + \text{ang}4) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}2)_4 &= -d_{12} * d_{56} * \sin(\text{ang}2 + \text{ang}3 + \text{ang}4 + \text{ang}5) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}2) &= ((\delta d / \delta \text{ang}2)_1 + (\delta d / \delta \text{ang}2)_2 + (\delta d / \delta \text{ang}2)_3 + (\delta d / \delta \text{ang}2)_4) / d \\
 (\delta d / \delta \text{ang}3)_1 &= d_{23} * d_{34} * \sin(\text{ang}3) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}3)_2 &= -d_{12} * d_{34} * \sin(\text{ang}2 + \text{ang}3) - d_{23} * d_{45} * \sin(\text{ang}3 + \text{ang}4) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}3)_3 &= d_{12} * d_{45} * \sin(\text{ang}2 + \text{ang}3 + \text{ang}4) + d_{23} * d_{56} * \sin(\text{ang}3 + \text{ang}4 + \text{ang}5) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}3)_4 &= -d_{12} * d_{56} * \sin(\text{ang}2 + \text{ang}3 + \text{ang}4 + \text{ang}5) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}3) &= ((\delta d / \delta \text{ang}3)_1 + (\delta d / \delta \text{ang}3)_2 + (\delta d / \delta \text{ang}3)_3 + (\delta d / \delta \text{ang}3)_4) / d \\
 (\delta d / \delta \text{ang}4)_1 &= d_{34} * d_{45} * \sin(\text{ang}4) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}4)_2 &= -d_{23} * d_{45} * \sin(\text{ang}3 + \text{ang}4) - d_{34} * d_{56} * \sin(\text{ang}4 + \text{ang}5) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}4)_3 &= d_{12} * d_{45} * \sin(\text{ang}2 + \text{ang}3 + \text{ang}4) + d_{23} * d_{56} * \sin(\text{ang}3 + \text{ang}4 + \text{ang}5) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}4)_4 &= -d_{12} * d_{56} * \sin(\text{ang}2 + \text{ang}3 + \text{ang}4 + \text{ang}5) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}4) &= ((\delta d / \delta \text{ang}4)_1 + (\delta d / \delta \text{ang}4)_2 + (\delta d / \delta \text{ang}4)_3 + (\delta d / \delta \text{ang}4)_4) / d \\
 (\delta d / \delta \text{ang}5)_1 &= d_{45} * d_{56} * \sin(\text{ang}5) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}5)_2 &= -d_{34} * d_{56} * \sin(\text{ang}4 + \text{ang}5) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}5)_3 &= d_{23} * d_{56} * \sin(\text{ang}3 + \text{ang}4 + \text{ang}5) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}5)_4 &= -d_{12} * d_{56} * \sin(\text{ang}2 + \text{ang}3 + \text{ang}4 + \text{ang}5) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}5) &= ((\delta d / \delta \text{ang}5)_1 + (\delta d / \delta \text{ang}5)_2 + (\delta d / \delta \text{ang}5)_3 + (\delta d / \delta \text{ang}5)_4) / d
 \end{aligned}$$

Cinq liaisons intermédiaires dont une liaison terminale non coplanaire :



$$\begin{aligned}
 d &= \sqrt{(d_{12}^2 + d_{23}^2 + d_{34}^2 + d_{45}^2 + d_{56}^2 - 2 * d_{12} * d_{23} * \cos(\text{ang}2) - 2 * d_{23} * d_{34} * \cos(\text{ang}3) - 2 * d_{34} * d_{45} * \cos(\text{ang}4) - \\
 &\quad 2 * d_{45} * d_{56} * \cos(\text{ang}5) + 2 * d_{12} * d_{34} * \cos(\text{ang}2 + \text{ang}3) + 2 * d_{23} * d_{45} * \cos(\text{ang}3 + \text{ang}4) + \\
 &\quad 2 * d_{34} * d_{56} * (\cos(\text{ang}4) * \cos(\text{ang}5) - \sin(\text{ang}4) * \sin(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_6)) - 2 * d_{12} * d_{45} * \cos(\text{ang}2 + \text{ang}3 + \text{ang}4) - \\
 &\quad 2 * d_{23} * d_{56} * (\cos(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \cos(\text{ang}5) - \sin(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \sin(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_6)) + \\
 &\quad 2 * d_{12} * d_{56} * (\cos(\text{ang}2 + \text{ang}3 + \text{ang}4) * \cos(\text{ang}5) - \sin(\text{ang}2 + \text{ang}3 + \text{ang}4) * \sin(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_6))}
 \end{aligned}$$

Annexe III

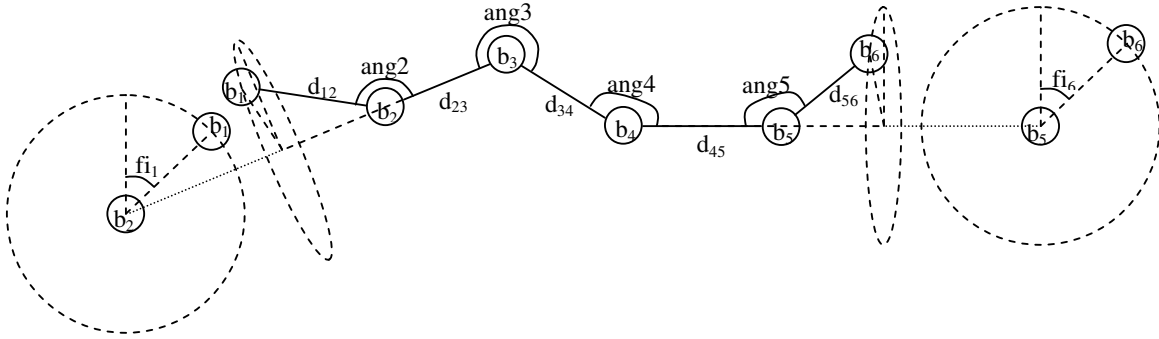
Distance entre deux atomes et ses dérivées partielles, en fonction des liaisons et angles intermédiaires.

$$\begin{aligned}
 (\delta d / \delta d_{12})_1 &= d_{12} - d_{23} * \cos(\text{ang}2) \\
 (\delta d / \delta d_{12})_2 &= d_{34} * \cos(\text{ang}2 + \text{ang}3) \\
 (\delta d / \delta d_{12})_3 &= -d_{45} * \cos(\text{ang}2 + \text{ang}3 + \text{ang}4) \\
 (\delta d / \delta d_{12})_4 &= d_{56} * (\cos(\text{ang}2 + \text{ang}3 + \text{ang}4) * \cos(\text{ang}5) - \sin(\text{ang}2 + \text{ang}3 + \text{ang}4) * \sin(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_6)) \\
 (\delta d / \delta d_{12}) &= ((\delta d / \delta d_{12})_1 + (\delta d / \delta d_{12})_2 + (\delta d / \delta d_{12})_3 + (\delta d / \delta d_{12})_4) / d \\
 (\delta d / \delta d_{23})_1 &= d_{23} - d_{12} * \cos(\text{ang}2) - d_{34} * \cos(\text{ang}3) \\
 (\delta d / \delta d_{23})_2 &= d_{45} * \cos(\text{ang}3 + \text{ang}4) \\
 (\delta d / \delta d_{23})_3 &= -d_{56} * (\cos(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \cos(\text{ang}5) - \sin(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \sin(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_6)) \\
 (\delta d / \delta d_{23}) &= ((\delta d / \delta d_{23})_1 + (\delta d / \delta d_{23})_2 + (\delta d / \delta d_{23})_3) / d \\
 (\delta d / \delta d_{34})_1 &= d_{34} - d_{23} * \cos(\text{ang}3) - d_{45} * \cos(\text{ang}4) \\
 (\delta d / \delta d_{34})_2 &= d_{12} * \cos(\text{ang}2 + \text{ang}3) + d_{56} * (\cos(\text{ang}4) * \cos(\text{ang}5) - \sin(\text{ang}4) * \sin(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_6)) \\
 (\delta d / \delta d_{34}) &= ((\delta d / \delta d_{34})_1 + (\delta d / \delta d_{34})_2) / d \\
 (\delta d / \delta d_{45})_1 &= d_{45} - d_{34} * \cos(\text{ang}4) - d_{56} * \cos(\text{ang}5) \\
 (\delta d / \delta d_{45})_2 &= d_{23} * \cos(\text{ang}3 + \text{ang}4) \\
 (\delta d / \delta d_{45})_3 &= -d_{12} * \cos(\text{ang}2 + \text{ang}3 + \text{ang}4) \\
 (\delta d / \delta d_{45}) &= ((\delta d / \delta d_{45})_1 + (\delta d / \delta d_{45})_2 + (\delta d / \delta d_{45})_3) / d \\
 (\delta d / \delta d_{56})_1 &= d_{56} - d_{45} * \cos(\text{ang}5) \\
 (\delta d / \delta d_{56})_2 &= d_{34} * (\cos(\text{ang}4) * \cos(\text{ang}5) - \sin(\text{ang}4) * \sin(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_6)) \\
 (\delta d / \delta d_{56})_3 &= -d_{23} * (\cos(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \cos(\text{ang}5) - \sin(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \sin(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_6)) \\
 (\delta d / \delta d_{56})_4 &= d_{12} * (\cos(\text{ang}2 + \text{ang}3 + \text{ang}4) * \cos(\text{ang}5) - \sin(\text{ang}2 + \text{ang}3 + \text{ang}4) * \sin(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_6)) \\
 (\delta d / \delta d_{56}) &= ((\delta d / \delta d_{56})_1 + (\delta d / \delta d_{56})_2 + (\delta d / \delta d_{56})_3 + (\delta d / \delta d_{56})_4) / d \\
 (\delta d / \delta \text{ang}2)_1 &= d_{12} * d_{23} * \sin(\text{ang}2) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}2)_2 &= -d_{12} * d_{34} * \sin(\text{ang}2 + \text{ang}3) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}2)_3 &= d_{12} * d_{45} * \sin(\text{ang}2 + \text{ang}3 + \text{ang}4) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}2)_4 &= -d_{12} * d_{56} * (\sin(\text{ang}2 + \text{ang}3 + \text{ang}4) * \cos(\text{ang}5) + \cos(\text{ang}2 + \text{ang}3 + \text{ang}4) * \sin(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_6)) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}2) &= ((\delta d / \delta \text{ang}2)_1 + (\delta d / \delta \text{ang}2)_2 + (\delta d / \delta \text{ang}2)_3 + (\delta d / \delta \text{ang}2)_4) / d \\
 (\delta d / \delta \text{ang}3)_1 &= d_{23} * d_{34} * \sin(\text{ang}3) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}3)_2 &= -d_{12} * d_{34} * \sin(\text{ang}2 + \text{ang}3) - d_{23} * d_{45} * \sin(\text{ang}3 + \text{ang}4) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}3)_3 &= d_{12} * d_{45} * \sin(\text{ang}2 + \text{ang}3 + \text{ang}4) + d_{23} * d_{56} * (\sin(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \cos(\text{ang}5) + \cos(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \sin(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_6)) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}3)_4 &= -d_{12} * d_{56} * (\sin(\text{ang}2 + \text{ang}3 + \text{ang}4) * \cos(\text{ang}5) + \cos(\text{ang}2 + \text{ang}3 + \text{ang}4) * \sin(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_6)) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}3) &= ((\delta d / \delta \text{ang}3)_1 + (\delta d / \delta \text{ang}3)_2 + (\delta d / \delta \text{ang}3)_3 + (\delta d / \delta \text{ang}3)_4) / d \\
 (\delta d / \delta \text{ang}4)_1 &= d_{34} * d_{45} * \sin(\text{ang}4) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}4)_2 &= -d_{23} * d_{45} * \sin(\text{ang}3 + \text{ang}4) - d_{34} * d_{56} * (\sin(\text{ang}4) * \cos(\text{ang}5) + \cos(\text{ang}4) * \sin(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_6)) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}4)_3 &= d_{12} * d_{45} * \sin(\text{ang}2 + \text{ang}3 + \text{ang}4) + d_{23} * d_{56} * (\sin(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \cos(\text{ang}5) + \cos(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \sin(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_6)) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}4)_4 &= -d_{12} * d_{56} * (\sin(\text{ang}2 + \text{ang}3 + \text{ang}4) * \cos(\text{ang}5) + \cos(\text{ang}2 + \text{ang}3 + \text{ang}4) * \sin(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_6)) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}4) &= ((\delta d / \delta \text{ang}4)_1 + (\delta d / \delta \text{ang}4)_2 + (\delta d / \delta \text{ang}4)_3 + (\delta d / \delta \text{ang}4)_4) / d \\
 (\delta d / \delta \text{ang}5)_1 &= d_{45} * d_{56} * \sin(\text{ang}5) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}5)_2 &= -d_{34} * d_{56} * (\cos(\text{ang}4) * \sin(\text{ang}5) + \sin(\text{ang}4) * \cos(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_6)) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}5)_3 &= d_{23} * d_{56} * (\cos(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \sin(\text{ang}5) + \sin(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \cos(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_6)) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}5)_4 &= -d_{12} * d_{56} * (\cos(\text{ang}2 + \text{ang}3 + \text{ang}4) * \sin(\text{ang}5) + \sin(\text{ang}2 + \text{ang}3 + \text{ang}4) * \cos(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_6)) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}5) &= ((\delta d / \delta \text{ang}5)_1 + (\delta d / \delta \text{ang}5)_2 + (\delta d / \delta \text{ang}5)_3 + (\delta d / \delta \text{ang}5)_4) / d
 \end{aligned}$$

Annexe III

Distance entre deux atomes et ses dérivées partielles,
en fonction des liaisons et angles intermédiaires.

Cinq liaisons intermédiaires dont les deux liaisons terminales non coplanaires :



$$d = \sqrt{(d_{12}^2 + d_{23}^2 + d_{34}^2 + d_{45}^2 + d_{56}^2 - 2*d_{12}*d_{23}*\cos(\text{ang}2) - 2*d_{23}*d_{34}*\cos(\text{ang}3) - 2*d_{34}*d_{45}*\cos(\text{ang}4) - 2*d_{45}*d_{56}*\cos(\text{ang}5) + 2*d_{12}*d_{34}*(\cos(\text{ang}2)*\cos(\text{ang}3) - \sin(\text{ang}2)*\sin(\text{ang}3)*\cos(\text{fi}_1)) + 2*d_{23}*d_{45}*(\cos(\text{ang}3 + \text{ang}4) + 2*d_{34}*d_{56}*(\cos(\text{ang}4)*\cos(\text{ang}5) - \sin(\text{ang}4)*\sin(\text{ang}5)*\cos(\text{fi}_6)) - 2*d_{12}*d_{45}*(\cos(\text{ang}2)*\cos(\text{ang}3 + \text{ang}4) - \sin(\text{ang}2)*\sin(\text{ang}3 + \text{ang}4)*\cos(\text{fi}_1)) - 2*d_{23}*d_{56}*(\cos(\text{ang}3 + \text{ang}4)*\cos(\text{ang}5) - \sin(\text{ang}3 + \text{ang}4)*\sin(\text{ang}5)*\cos(\text{fi}_6)) + 2*d_{12}*d_{56}*(\cos(\text{ang}2)*\cos(\text{ang}3 + \text{ang}4)*\cos(\text{ang}5) - \cos(\text{ang}2)*\sin(\text{ang}3 + \text{ang}4)*\sin(\text{ang}5)*\cos(\text{fi}_6) - \sin(\text{ang}2)*\sin(\text{ang}3 + \text{ang}4)*\cos(\text{ang}5)*\cos(\text{fi}_1) - \sin(\text{ang}2)*\cos(\text{ang}3 + \text{ang}4)*\sin(\text{ang}5)*\cos(\text{fi}_6)*\cos(\text{fi}_1) + \sin(\text{ang}2)*\sin(\text{ang}5)*\sin(\text{fi}_1)*\sin(\text{fi}_6))}$$

$$(\delta d / \delta d_{12})_1 = d_{12} - d_{23} * \cos(\text{ang}2)$$

$$(\delta d / \delta d_{12})_2 = d_{34} * (\cos(\text{ang}2) * \cos(\text{ang}3) - \sin(\text{ang}2) * \sin(\text{ang}3) * \cos(\text{fi}_1))$$

$$(\delta d / \delta d_{12})_3 = -d_{45} * (\cos(\text{ang}2) * \cos(\text{ang}3 + \text{ang}4) - \sin(\text{ang}2) * \sin(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \cos(\text{fi}_1))$$

$$(\delta d / \delta d_{12})_4 = d_{56} * (\cos(\text{ang}2) * \cos(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \cos(\text{ang}5) - \cos(\text{ang}2) * \sin(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \sin(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_6) - \sin(\text{ang}2) * \sin(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \cos(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_1) - \sin(\text{ang}2) * \cos(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \sin(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_6) * \cos(\text{fi}_1) + \sin(\text{ang}2) * \sin(\text{ang}5) * \sin(\text{fi}_1) * \sin(\text{fi}_6))$$

$$(\delta d / \delta d_{12}) = ((\delta d / \delta d_{12})_1 + (\delta d / \delta d_{12})_2 + (\delta d / \delta d_{12})_3 + (\delta d / \delta d_{12})_4) / d$$

$$(\delta d / \delta d_{23})_1 = d_{23} - d_{12} * \cos(\text{ang}2) - d_{34} * \cos(\text{ang}3)$$

$$(\delta d / \delta d_{23})_2 = d_{45} * \cos(\text{ang}3 + \text{ang}4)$$

$$(\delta d / \delta d_{23})_3 = -d_{56} * (\cos(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \cos(\text{ang}5) - \sin(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \sin(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_6))$$

$$(\delta d / \delta d_{23}) = ((\delta d / \delta d_{23})_1 + (\delta d / \delta d_{23})_2 + (\delta d / \delta d_{23})_3) / d$$

$$(\delta d / \delta d_{34})_1 = d_{34} - d_{23} * \cos(\text{ang}3) - d_{45} * \cos(\text{ang}4)$$

$$(\delta d / \delta d_{34})_2 = d_{12} * (\cos(\text{ang}2) * \cos(\text{ang}3) - \sin(\text{ang}2) * \sin(\text{ang}3) * \cos(\text{fi}_1)) + d_{56} * (\cos(\text{ang}4) * \cos(\text{ang}5) - \sin(\text{ang}4) * \sin(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_6))$$

$$(\delta d / \delta d_{34}) = ((\delta d / \delta d_{34})_1 + (\delta d / \delta d_{34})_2) / d$$

$$(\delta d / \delta d_{45})_1 = d_{45} - d_{34} * \cos(\text{ang}4) - d_{56} * \cos(\text{ang}5)$$

$$(\delta d / \delta d_{45})_2 = d_{23} * \cos(\text{ang}3 + \text{ang}4)$$

$$(\delta d / \delta d_{45})_3 = -d_{12} * (\cos(\text{ang}2) * \cos(\text{ang}3 + \text{ang}4) - \sin(\text{ang}2) * \sin(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \cos(\text{fi}_1))$$

$$(\delta d / \delta d_{45}) = ((\delta d / \delta d_{45})_1 + (\delta d / \delta d_{45})_2 + (\delta d / \delta d_{45})_3) / d$$

$$(\delta d / \delta d_{56})_1 = d_{56} - d_{45} * \cos(\text{ang}5)$$

$$(\delta d / \delta d_{56})_2 = d_{34} * (\cos(\text{ang}4) * \cos(\text{ang}5) - \sin(\text{ang}4) * \sin(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_6))$$

$$(\delta d / \delta d_{56})_3 = -d_{23} * (\cos(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \cos(\text{ang}5) - \sin(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \sin(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_6))$$

$$(\delta d / \delta d_{56})_4 = d_{12} * (\cos(\text{ang}2) * \cos(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \cos(\text{ang}5) - \cos(\text{ang}2) * \sin(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \sin(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_6) - \sin(\text{ang}2) * \sin(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \cos(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_1) - \sin(\text{ang}2) * \cos(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \sin(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_6) * \cos(\text{fi}_1) + \sin(\text{ang}2) * \sin(\text{ang}5) * \sin(\text{fi}_1) * \sin(\text{fi}_6))$$

Annexe III

Distance entre deux atomes et ses dérivées partielles, en fonction des liaisons et angles intermédiaires.

$$\begin{aligned}
 (\delta d / \delta d_{56}) &= ((\delta d / \delta d_{56})_1 + (\delta d / \delta d_{56})_2 + (\delta d / \delta d_{56})_3 + (\delta d / \delta d_{56})_4) / d \\
 (\delta d / \delta \text{ang}2)_1 &= d_{12} * d_{23} * \sin(\text{ang}2) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}2)_2 &= -d_{12} * d_{34} * (\sin(\text{ang}2) * \cos(\text{ang}3) + \cos(\text{ang}2) * \sin(\text{ang}3) * \cos(\text{fi}_1)) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}2)_3 &= d_{12} * d_{45} * (\sin(\text{ang}2) * \cos(\text{ang}3 + \text{ang}4) + \cos(\text{ang}2) * \sin(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \cos(\text{fi}_1)) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}2)_4 &= -d_{12} * d_{56} * (\sin(\text{ang}2) * \cos(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \cos(\text{ang}5) - \sin(\text{ang}2) * \sin(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \sin(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_6) + \\
 &\quad \cos(\text{ang}2) * \sin(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \cos(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_1) + \cos(\text{ang}2) * \cos(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \sin(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_6) * \cos(\text{fi}_1) - \\
 &\quad \cos(\text{ang}2) * \sin(\text{ang}5) * \sin(\text{fi}_1) * \sin(\text{fi}_6)) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}2) &= ((\delta d / \delta \text{ang}2)_1 + (\delta d / \delta \text{ang}2)_2 + (\delta d / \delta \text{ang}2)_3 + (\delta d / \delta \text{ang}2)_4) / d \\
 (\delta d / \delta \text{ang}3)_1 &= d_{23} * d_{34} * \sin(\text{ang}3) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}3)_2 &= -d_{12} * d_{34} * (\cos(\text{ang}2) * \sin(\text{ang}3) + \sin(\text{ang}2) * \cos(\text{ang}3) * \cos(\text{fi}_1)) - d_{23} * d_{45} * \sin(\text{ang}3 + \text{ang}4) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}3)_3 &= d_{12} * d_{45} * (\cos(\text{ang}2) * \sin(\text{ang}3 + \text{ang}4) + \sin(\text{ang}2) * \cos(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \cos(\text{fi}_1)) + \\
 &\quad d_{23} * d_{56} * (\sin(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \cos(\text{ang}5) + \cos(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \sin(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_6)) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}3)_4 &= -d_{12} * d_{56} * (\cos(\text{ang}2) * \sin(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \cos(\text{ang}5) + \cos(\text{ang}2) * \cos(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \sin(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_6) + \\
 &\quad \sin(\text{ang}2) * \cos(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \cos(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_1) - \sin(\text{ang}2) * \sin(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \sin(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_6) * \cos(\text{fi}_1)) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}3) &= ((\delta d / \delta \text{ang}3)_1 + (\delta d / \delta \text{ang}3)_2 + (\delta d / \delta \text{ang}3)_3 + (\delta d / \delta \text{ang}3)_4) / d \\
 (\delta d / \delta \text{ang}4)_1 &= d_{34} * d_{45} * \sin(\text{ang}4) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}4)_2 &= -d_{23} * d_{45} * \sin(\text{ang}3 + \text{ang}4) - d_{34} * d_{56} * (\sin(\text{ang}4) * \cos(\text{ang}5) + \cos(\text{ang}4) * \sin(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_6)) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}4)_3 &= d_{12} * d_{45} * (\cos(\text{ang}2) * \sin(\text{ang}3 + \text{ang}4) + \sin(\text{ang}2) * \cos(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \cos(\text{fi}_1)) + \\
 &\quad d_{23} * d_{56} * (\sin(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \cos(\text{ang}5) + \cos(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \sin(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_6)) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}4)_4 &= -d_{12} * d_{56} * (\cos(\text{ang}2) * \sin(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \cos(\text{ang}5) + \cos(\text{ang}2) * \cos(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \sin(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_6) + \\
 &\quad \sin(\text{ang}2) * \cos(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \cos(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_1) - \sin(\text{ang}2) * \sin(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \sin(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_6) * \cos(\text{fi}_1)) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}4) &= ((\delta d / \delta \text{ang}4)_1 + (\delta d / \delta \text{ang}4)_2 + (\delta d / \delta \text{ang}4)_3 + (\delta d / \delta \text{ang}4)_4) / d \\
 (\delta d / \delta \text{ang}5)_1 &= d_{45} * d_{56} * \sin(\text{ang}5) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}5)_2 &= -d_{34} * d_{56} * (\cos(\text{ang}4) * \sin(\text{ang}5) + \sin(\text{ang}4) * \cos(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_6)) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}5)_3 &= d_{23} * d_{56} * (\cos(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \sin(\text{ang}5) + \sin(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \cos(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_6)) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}5)_4 &= -d_{12} * d_{56} * (\cos(\text{ang}2) * \cos(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \sin(\text{ang}5) + \cos(\text{ang}2) * \sin(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \cos(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_6) - \\
 &\quad \sin(\text{ang}2) * \sin(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \sin(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_1) + \\
 &\quad \sin(\text{ang}2) * \cos(\text{ang}3 + \text{ang}4) * \cos(\text{ang}5) * \cos(\text{fi}_6) * \cos(\text{fi}_1) - \sin(\text{ang}2) * \cos(\text{ang}5) * \sin(\text{fi}_1) * \sin(\text{fi}_6)) \\
 (\delta d / \delta \text{ang}5) &= ((\delta d / \delta \text{ang}5)_1 + (\delta d / \delta \text{ang}5)_2 + (\delta d / \delta \text{ang}5)_3 + (\delta d / \delta \text{ang}5)_4) / d
 \end{aligned}$$

Annexe III

Distance entre deux atomes et ces dérivées partielles,
en fonction des liaisons et angles intermédiaires.

Pour valider notre méthode de composition des déviations quadratiques moyennes ainsi que notre programmation, nous avons effectué des simulations en créant des vecteurs \vec{a} , \vec{b} et $\vec{\theta}$ de 100000 points. Nous avons donné à \vec{a} des valeurs distribuées aléatoirement sur une gaussienne centrée sur $a_0 = 1 \text{ \AA}$, puis avons fait de même pour \vec{b} et $\vec{\theta}$ avec des gaussiennes centrées respectivement sur $b_0 = 1,2 \text{ \AA}$ et $\theta_0 = 120^\circ$. Nous avons ensuite calculé le vecteur \vec{l} , tel que chacun des $i^{\text{ème}}$ coordonnées vérifient $l_i = \sqrt{a_i^2 + b_i^2 - 2a_i b_i \cos(\theta_i)}$. La déviation quadratique moyenne est alors calculée telle que :

$$\langle \delta l^2 \rangle = \langle (l_i - l_0)^2 \rangle \quad \text{avec } l_0 = \sqrt{a_0^2 + b_0^2 - 2a_0 b_0 \cos(\theta_0)}$$

valeur que nous comparerons à celle obtenue grâce à l'équation (75). La figure 52 présente l'évolution de $\langle \delta l^2 \rangle$ obtenue des deux façons précitées, lorsque $\langle \delta a^2 \rangle$, $\langle \delta b^2 \rangle$ et $\langle \delta \theta^2 \rangle$ augmentent tous les trois tel que $\frac{\langle \delta a^2 \rangle}{a^2} = \frac{\langle \delta b^2 \rangle}{b^2} = \frac{\langle \delta \theta^2 \rangle}{\theta^2}$. Ce graphique permet de conclure à la validité du traitement.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'évolution de $\langle \delta l^2 \rangle$ en fonction de θ pour des longueurs a et b figées et une distribution gaussienne de θ de largeur standard à mi-hauteur constante égale à 20° . L'influence de la vibration de θ est alors maximale pour une valeur telle que $\cos \theta = \frac{a}{b}$ (dans le cas $a < b$), c'est-à-dire telle que le segment de longueur a et celui de longueur b soit perpendiculaire. Dans le cas où $a = b$, $\langle \delta l^2 \rangle$ est maximum pour $\theta = 0^\circ$ (pas de sens physique) ; et dans le cas où b est très grand devant a (pas de sens physique), une valeur maximale de $\langle \delta l^2 \rangle$ pour θ proche de 90° par valeur inférieure. Pour les cas qui ont physiquement un sens ($a \approx b$ et $\theta > 60^\circ$) la figure 53 nous montre que $\langle \delta l^2 \rangle$ est décroissante et tend vers zéro lorsque θ tend vers 180° .

Annexe III

Distance entre deux atomes et ces dérivées partielles,
en fonction des liaisons et angles intermédiaires.

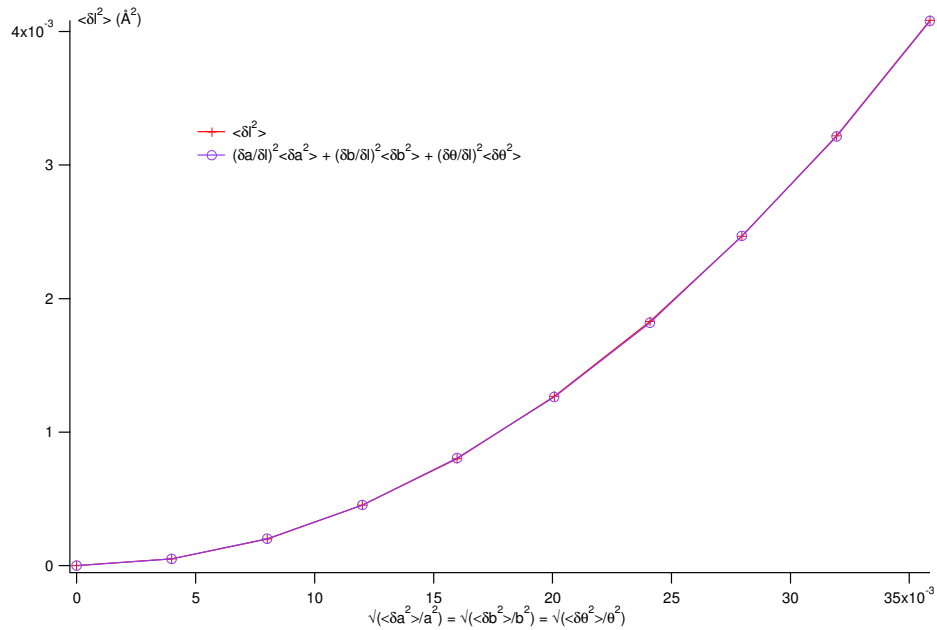


figure 52 : Evolution de la déviation quadratique moyenne de $l = \sqrt{a^2 + b^2 - 2ab\cos(\theta)}$

en fonction de $\frac{\langle \delta a^2 \rangle}{a^2} = \frac{\langle \delta b^2 \rangle}{b^2} = \frac{\langle \delta \theta^2 \rangle}{\theta^2}$

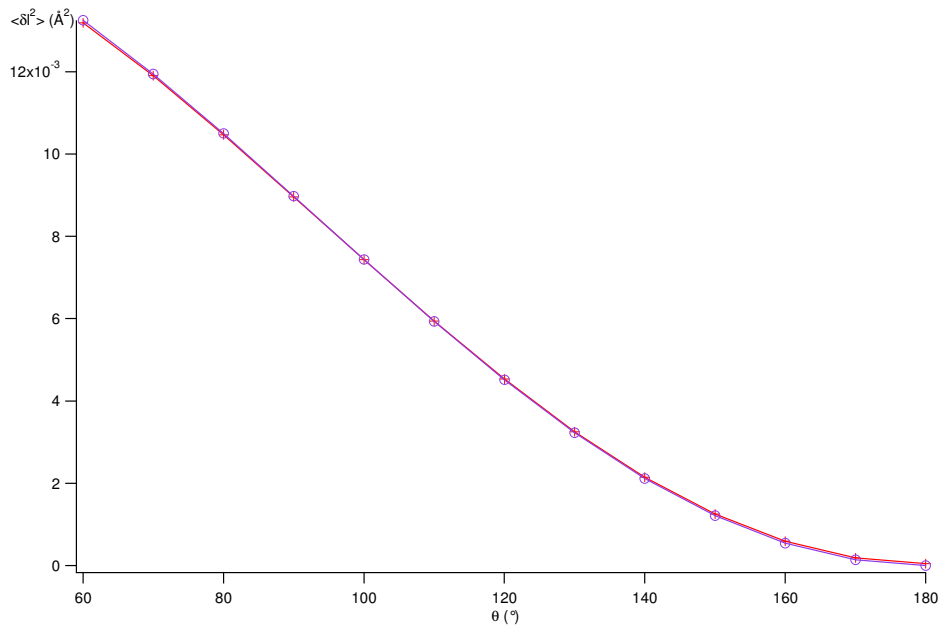


figure 53 : Evolution de $\langle \delta l^2 \rangle$ en fonction de θ (pour $a = 1 \text{ Å}$, $b = 1,2 \text{ Å}$)
et une distribution gaussienne de θ de largeur standard à mi-hauteur égale à 20

Annexe IV

Annexe IV

Distances intramoléculaires et leurs déviations quadratiques moyennes, obtenues pour la NMF en conformation trans et le méthyle en position intermédiaire ou rotation libre.

distance	longueur (Å)	DW (Å)	distance	longueur (Å)	DW (Å)
DfC	1,128	0,06	DfDa	2,210	0,12
CN	1,311	0,04	ODa	3,174	0,09
NCm	1,480	0,05	OCm	2,877	0,10
CO	1,276	0,04	CD	2,597	0,15
NDa	1,008	0,07	CD	3,257	0,11
CmD	1,072	0,06	CD	2,946	0,12
DfN	2,034	0,08	DaD	2,956	0,12
DfO	2,096	0,07	DaD	2,380	0,15
ON	2,306	0,05	DaD	2,683	0,13
CCm	2,455	0,07	DfD	3,683	0,16
CDa	1,984	0,08	DfD	4,089	0,13
DaCm	2,167	0,09	DfD	3,891	0,14
ND	2,086	0,11	OD	2,567	0,17
DD	1,759	0,10	OD	3,827	0,11
DfCm	3,424	0,09	OD	3,259	0,13

tableau 13 : Distances intramoléculaires et déviations quadratiques moyennes, pour la NMF en conformations trans et le méthyle en position intermédiaire ($\varphi = 30^\circ$).

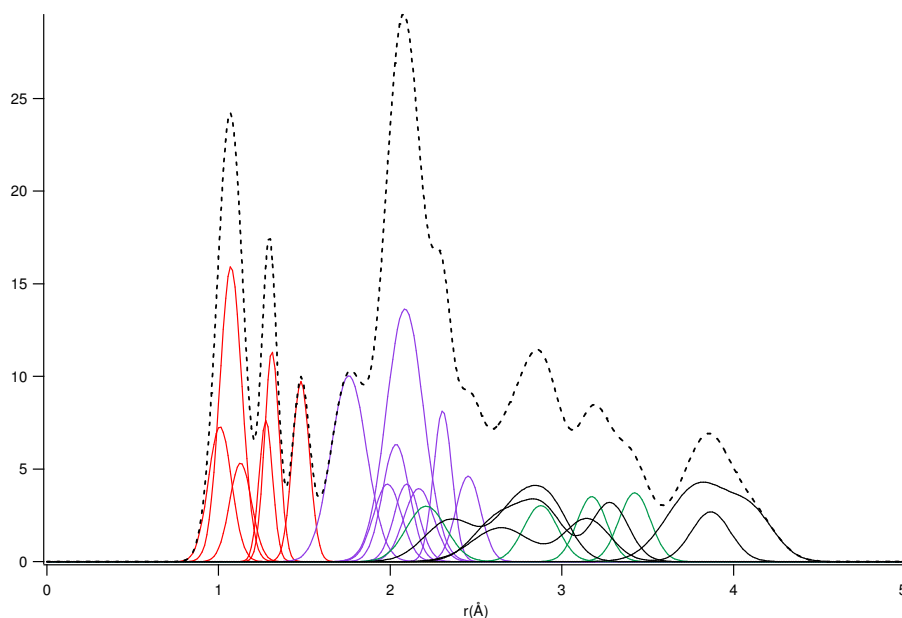


figure 54 : contributions des distances intramoléculaires pour la NMF en conformation trans et le méthyle en position intermédiaire ($\varphi = 30^\circ$). Sont représentées en rouge les liaisons, en bleu les distances mettant en jeu les seconds voisins, en vert les distances mettant en jeu les troisièmes voisins autres que celles mettant en jeu les hydrogènes du méthyle. En noir et trait plein, les distances mettant en jeu les hydrogènes du méthyle. La somme des contributions précédentes est représentée en pointillés.

Annexe IV

Distances intramoléculaires et leurs déviations quadratiques moyennes, obtenues pour la NMF en conformation trans et le méthyle en position intermédiaire ou rotation libre.

distance	longueur (Å)	DW (Å)	distance	longueur (Å)	DW (Å)
DfC	1,098	0,06	DD	1,749	0,10
CN	1,312	0,04	DfCm	3,387	0,09
NCm	1,478	0,05	DfDa	2,206	0,11
CO	1,267	0,04	ODa	3,169	0,09
NDa	0,989	0,07	OCm	2,882	0,10
CmD	1,077	0,06	CD	2,568	0,15
DfN	1,998	0,08	CD	3,323	0,10
DfO	2,067	0,07	DaD	2,985	0,11
ON	2,305	0,05	DaD	2,318	0,15
CCm	2,453	0,07	DfD	3,646	0,16
CDa	1,991	0,08	DfD	4,107	0,13
DaCm	2,128	0,09	OD	2,481	0,18
ND	2,110	0,10	OD	3,924	0,11

tableau 14 : Distances intramoléculaires et déviations quadratiques moyennes, pour la NMF en conformation trans et le méthyle en rotation libre. Pour les distances mettant en jeu un hydrogène en rotation du méthyle, on indique la distance la plus courte et la plus longue.

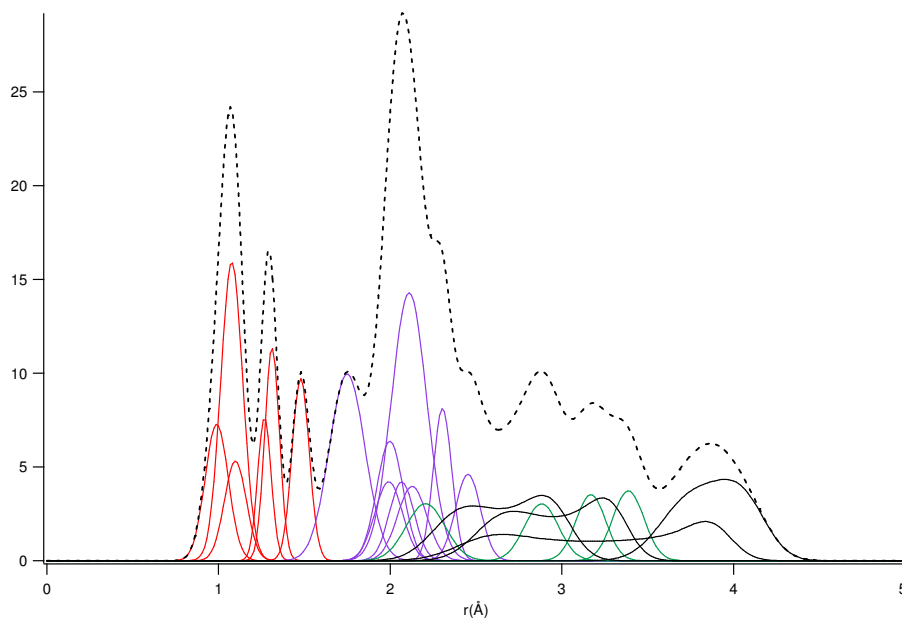


figure 55 : contributions des distances intramoléculaires pour la NMF en conformation trans et le méthyle en rotation libre. Sont représentées en rouge les liaisons, en bleu les distances mettant en jeu les seconds voisins, en vert les distances mettant en jeu les troisièmes voisins autres que celles mettant en jeu les hydrogènes du méthyle. En noir et trait plein, les distances mettant en jeu les hydrogènes du méthyle. La somme des contributions précédentes est représentée en pointillés.