



**HAL**  
open science

# Dynamique réactionnelle dans des environnements restreints

Calin Gabriel Floare

► **To cite this version:**

Calin Gabriel Floare. Dynamique réactionnelle dans des environnements restreints. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2005. Français. NNT: . tel-00011550

**HAL Id: tel-00011550**

**<https://theses.hal.science/tel-00011550>**

Submitted on 7 Feb 2006

**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.

# THÈSE

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ JOSEPH-FOURIER - GRENOBLE 1**

(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

**Spécialité : Physique**

présentée et soutenue publiquement par

**Călin Gabriel Floare**

Le 18 novembre 2005

## **Dynamique réactionnelle dans des environnements restreints**

### **Composition du jury :**

Rapporteurs :	F. Guillaume
	H. Port
Examineurs :	O. Isnard
	M. Johnson
Directeurs de thèse :	S. Astilean
	H. P. Trommsdorff



# Remerciements

Cette thèse a été effectuée en co-tutelle à Grenoble, au Laboratoire de Spectrométrie Physique et à l'Institut Laue-Langevin et à Cluj-Napoca (Roumanie) à L'Université Babes-Bolyai et à l'Institut National de Technologie Isotopique et Moléculaire. Je suis très reconnaissant envers toutes les personnes avec lesquelles j'ai pu travailler de m'avoir bien accueilli et de m'avoir fait bénéficier de leurs conseils et de leur expérience.

Je remercie Hans Peter Trommsdorff et Simion Astilean pour avoir dirigé cette thèse, pour leur investissement dans ce travail, leurs conseils et leur soutien dans les moments difficiles.

Je voudrais remercier particulièrement Mark Johnson pour m'avoir bien accueilli dans son groupe à l'Institut Laue Langevin et pour la qualité de son encadrement. Je remercie aussi Marie Plazanet pour tout son aide le long (et après) de ce stage.

Je suis reconnaissant à François Guillaume et Helmut Port pour avoir accepté la charge de rapporteurs et à Olivier Isnard d'avoir accepté d'être président du jury de ma thèse. Je le remercie pour la qualité de leurs observations.

Je remercie Mircea Bogdan et Onuc Cozar pour leur aide et leur soutien tout au long de mon travail de thèse.

Je remercie Gheorghe Borodi et David Djurado pour leur aide regardant la diffraction des rayons X et pour leur soutien.

Je remercie l'ensemble du groupe SPMO. J'aimerais particulièrement mentionner Michel Bouriau pour son aide précieuse et indispensable dans des nombreuses questions pratiques. De même, je veux mentionner M. D. Block, M. R. Casalegno, Mme A. Corval, C. Rambaud, M. Pierre.

Je n'oublie pas M. Jean Michel Castejon pour les travaux de verrerie et Gérard Commandeur pour la chimie. Je remercie aussi les personnes de l'atelier de mécanique et de la chaudronnerie qui ont construit ou modifié les pièces nécessaires aux montages expérimentaux.

Une pensée spéciale aux thésards et stagiaires du LSP : Armin, Irène, Isabelle, Jef, Lamia, Maria-Luisa, Michael, Nicoleta, Sophie, Sylvie, Titus, Yannick.

Merci Carmen.

Je remercie mes parents pour leur soutien et leur patience.



---

## Table des matières

---

<b>Introduction</b>	<b>v</b>
<b>I Introduction bibliographique</b>	<b>1</b>
<b>1 Les Cyclodextrines</b>	<b>3</b>
1.1 Introduction . . . . .	3
1.2 Propriétés des cyclodextrines . . . . .	5
1.2.1 Propriétés structurales . . . . .	5
1.2.2 Propriétés physico-chimiques . . . . .	6
a) Propriétés en solution . . . . .	6
b) Propriétés à l'état solide . . . . .	7
1.3 Les complexes d'inclusion . . . . .	9
1.3.1 Préparation . . . . .	9
1.3.2 Le mécanisme de formation . . . . .	10
1.4 Méthodes expérimentales d'analyse . . . . .	11
1.4.1 Méthodes de résonance magnétique nucléaire (RMN) . . . . .	12
1.4.2 Méthodes optiques . . . . .	12
1.4.3 Détermination de la constante d'association . . . . .	14
<b>2 Techniques expérimentales</b>	<b>17</b>
2.1 Spectroscopie optique . . . . .	17
2.1.1 La diffusion Raman . . . . .	17
2.1.2 La spectroscopie d'absorption et d'émission (UV/vis) . . . . .	20
2.2 Spectroscopie de diffusion neutronique . . . . .	22

---

<b>3</b>	<b>La dynamique moléculaire</b>	<b>29</b>
3.1	Équations de mouvement . . . . .	30
3.2	Interactions moléculaires . . . . .	30
3.2.1	Interactions intra-moléculaires . . . . .	30
3.2.2	Interactions inter-moléculaires . . . . .	31
3.2.3	Affinement des paramètres . . . . .	32
3.3	L'algorithme de la dynamique moléculaire . . . . .	32
3.3.1	Le calcul de la force . . . . .	33
3.3.2	Les algorithmes d'intégration temporelle . . . . .	33
3.3.3	Conditions aux limites périodiques . . . . .	35
3.4	Analyse des résultats . . . . .	36
3.5	D'autres ensembles statistiques . . . . .	40
3.6	Transitions de phase . . . . .	41
<b>II</b>	<b>Les molécules photochromes</b>	<b>43</b>
<b>4</b>	<b>Les molécules photochromes</b>	<b>45</b>
4.1	Introduction . . . . .	45
4.2	Étude bibliographique sur les molécules étudiées . . . . .	46
4.2.1	Le ThioIndigo . . . . .	46
4.2.2	Le SalicylideneAniline . . . . .	47
4.2.3	Le Dinitrobenzyle-pyridine . . . . .	47
4.3	Échantillons et appareillage utilisés . . . . .	49
4.4	Résultats et Discussions . . . . .	49
4.4.1	Le Thiondigo . . . . .	49
4.4.2	Le SalicylideneAniline . . . . .	53
4.4.3	Le Dinitrobenzyle-pyridine . . . . .	57
4.5	Conclusions et Perspectives . . . . .	60
<b>III</b>	<b>Le système <math>\alpha</math>-cyclodextrine/4-méthyl-pyridine</b>	<b>63</b>
<b>5</b>	<b>Analyse préliminaire</b>	<b>65</b>
5.1	Introduction . . . . .	65
5.2	Préparation des échantillons . . . . .	66
5.3	La transition de phase . . . . .	66
5.4	Analyse par spectroscopie Raman . . . . .	67

<b>6</b>	<b>Diffusion des neutrons</b>	<b>73</b>
6.1	Caractéristiques des spectromètres IN5 et IN16 . . . . .	73
6.2	Traitement des données brutes de diffusion des neutrons . . . . .	75
6.3	Échantillons . . . . .	76
6.4	Analyse des résultats . . . . .	77
6.4.1	Le Vanadium . . . . .	77
6.4.2	Les 'fixed-window scans' . . . . .	78
	a) IN16 . . . . .	78
	b) IN5 . . . . .	80
6.4.3	Les scans élastiques . . . . .	83
	a) IN16 . . . . .	83
	b) IN5 . . . . .	85
6.5	Conclusions . . . . .	92
<b>7</b>	<b>Dynamique Moléculaire sur le système <math>\alpha</math>CD/4MP</b>	<b>95</b>
7.1	Préparation initiale du système . . . . .	95
7.2	Simulations DM . . . . .	98
7.2.1	Simulations préliminaires . . . . .	98
7.2.2	Simulations avec la même structure de départ . . . . .	101
7.3	Conclusions et Prospectives . . . . .	107
	<b>Article 1</b>	<b>108</b>
	<b>Conclusions</b>	<b>113</b>
	<b>ANNEXE</b>	<b>115</b>
<b>A</b>	<b>Analyse du complexe solide <math>\alpha</math>CD/4MP</b>	<b>115</b>
A.1	Préparation des l'échantillons . . . . .	115
A.2	Essai d'affinement des données de diffraction sur poudre . . . . .	116
A.3	Analyse des résultats . . . . .	118
	<b>Bibliographie</b>	<b>120</b>





La chimie et la physique des systèmes supra-moléculaires concernent les liaisons intermoléculaires. Selon J. M. Lehn, lauréat du prix Nobel de Chimie en 1987, le plus important mécanisme qui fait fonctionner de tels systèmes est l'effet de reconnaissance mutuelle, caractérisée par la complémentarité chimique, physique et géométrique entre les molécules qui interagissent [1].

L'étude des composés d'inclusion, où une molécule 'invitée' est abritée dans le réseau cristallin ou dans la nano-cavité d'une autre molécule appelé 'hôte', est un domaine en plein essor de la chimie et de la physique des systèmes supramoléculaires.

Parmi les différents composés d'inclusion identifiés, ceux des cyclodextrines (CD) occupent une place à part dû principalement au fait que, dans ce cas, le composé est formé par l'inclusion directe de la molécule 'invitée' dans la nano-cavité moléculaire de la cyclodextrine. De ce fait, les complexes d'inclusion de la CD peuvent se former (et ont été identifiés) aussi bien à l'état liquide qu'à l'état cristallin.

Les réactions réversibles photoinduites de molécules, dont le spectre optique change de façon significative lors de la réaction (photochromisme), sont des phénomènes également très étudiés ces dernières années en vue de leurs applications potentielles pour les mémoires et les commutateurs optiques. Comme on peut l'imaginer, au cours de ces réactions, tous les mouvements moléculaires de grande amplitude en particulier les processus intramoléculaires d'*isomérisation* ou de *tautomérisation*, sont fortement influencés par l'environnement.

Le but de la première partie de ce travail est de caractériser ces processus dans les environnements bien définis que sont les cages moléculaires des CD.

Dans la continuité d'un travail systématique sur les molécules photochromes réalisé dans notre groupe, concrétisé par plusieurs thèses (A. Corval [2], K. Kuldová [3], K. Tsyganenko [4], O. Ziane [5]), nous nous sommes intéressés aux molécules étudiées antérieurement au laboratoire pour déterminer leurs capacités de former des complexes

avec les CD. Les molécules étudiées sont le thio-indigo (TI), le salicylidene-aniline (SA) et le 2-(2',4'-dinitrobenzyl)pyridine ( $\alpha$ -DNBP). Au-delà de l'aspect de recherche fondamentale, une des applications potentielles mentionnées ci-dessus, est la possibilité d'incorporer ces molécules dans un environnement protégé, où leurs propriétés sont bien définies, permettant la réalisation de matériaux maniables (e.g. par incorporation du complexe dans une matrice polymère).

La deuxième partie de ce travail est centrée sur l'étude du système  $\alpha$ -cyclodextrine/4-méthyle-pyridine ( $\alpha$ CD/4MP). Au départ le choix de ce système était motivé par des questions analogues à celles posées par l'étude des molécules photochromes, à savoir l'influence d'un environnement restreint sur des mouvements moléculaires. L'idée a été d'utiliser la mesure de la dynamique du groupement méthyle de 4MP comme sonde de la surface d'énergie potentielle de la cavité de  $\alpha$ CD. Une approche analogue a déjà été utilisée dans des cristaux purs et mixtes au cours des thèses de M. Neumann [6] et M. Plazanet [7].

Au cours de la préparation du complexe solide  $\alpha$ CD/4MP, un comportement très inattendu a été découvert, une transition de phase réversible liquide-solide qui apparaît en chauffant la solution de 4MP contenant des CDs. Cette découverte a justifié une étude plus approfondie, et nous a préoccupé jusqu'à la fin de notre travail.

Pour analyser ce phénomène inhabituel deux types de spectroscopies ont été utilisées, la spectroscopie Raman pour vérifier la reproductibilité du processus, et la diffusion quasi-élastique des neutrons pour le caractériser en détail. Un ample travail de simulations de dynamique moléculaire a également été effectué, en essayant de cerner les mécanismes moléculaires pertinents.

Dans le premier chapitre nous présentons des informations bibliographiques sur les propriétés physico-chimiques et structurales des CDs, et sur les méthodes les plus utilisées pour analyser leurs complexes d'inclusion. Les techniques expérimentales utilisées au cours de notre travail sont décrites dans le chapitre 2, alors que le chapitre 3 présente les méthodes numériques en insistant sur la méthode de dynamique moléculaire. Dans le 4ème chapitre sont rassemblés tous les résultats obtenus sur des complexes d'inclusion de la CD avec les molécules photochromes. À partir du chapitre 5 nous commençons l'analyse du système  $\alpha$ CD/4MP. Le chapitre 5 contient l'analyse préliminaire de la transition de phase, la préparation des échantillons et l'analyse par spectroscopie Raman. Les chapitres 6 et 7 présentent les expériences de diffusion des neutrons et les résultats obtenus à partir des simulations de dynamique moléculaire. Pour ne pas interrompre la continuité de notre exposé, les résultats obtenus lors de l'analyse du complexe cristallin  $\alpha$ CD/4MP à basses températures sont rassemblés dans l'Annexe A.

# Première partie

## Introduction bibliographique



## 1.1 Introduction

Les CD sont des oligosaccharides cycliques formées par l'association de 6, 7, 8 ou plus d'unités glucopyranose, les unités de glucose étant liées par liaisons glycosidiques de type  $\alpha$ -1,4 (Figure 1.1). Au cours du temps elles ont reçu différents noms. Par exemple, Schardinger  $\alpha$ -dextrin, cyclohexaglucon, cyclohexaamylose,  $\alpha$ -cyclodextrine, ACD, C6A, désignent tous la CD contenant six unités de glucose.

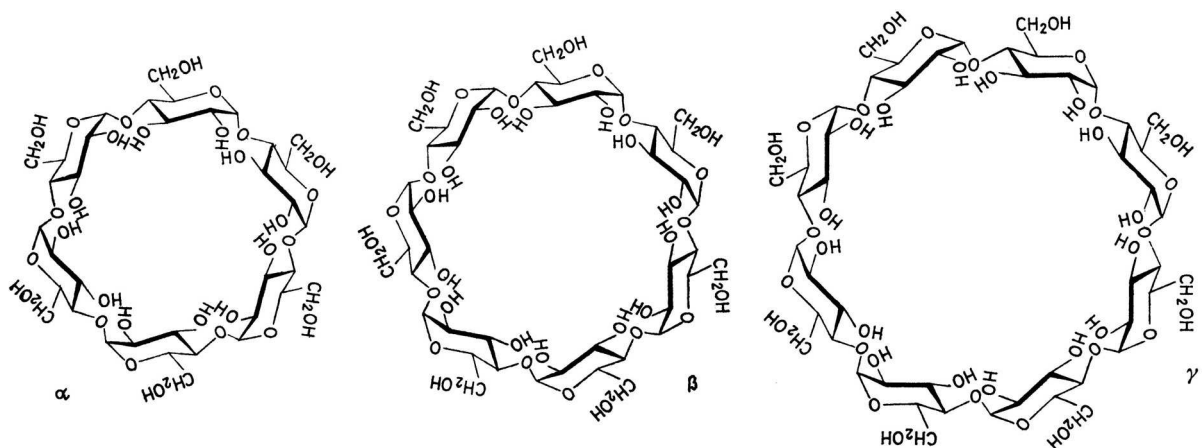


FIG. 1.1: Les structures chimiques de  $\alpha$ -,  $\beta$ - et  $\gamma$ -cyclodextrine.

Les CD peuvent être produites de façon relativement simple par fermentation de l'amidon en présence de l'enzyme CGT (cyclodextrine trans-glycolase). Par des calculs d'énergie de conformation, Sundararajan et Rao [8] ont démontré que les CD ayant

moins de 6 unités de glucose ne sont pas formés pour des raisons stériques. Des homologues plus grandes, i.e.  $\delta$ -,  $\epsilon$ -,  $\zeta$ - et  $\eta$ -CD ont été préparés par Pulley et French [2].

Les CD ont une forme de tronc de cône (v. Figure 1.2). Tous les groupes hydroxyles secondaires (ceux liés aux atomes C-2 et C-3) sont situés d'un côté de l'anneau, tandis que les groupes primaires (liés aux atomes C-6) sont situés de l'autre côté. Comme les groupes hydroxyles se trouvent à l'extérieur de l'anneau, les CD sont solubles dans l'eau. L'intérieur de la cavité est légèrement apolaire.

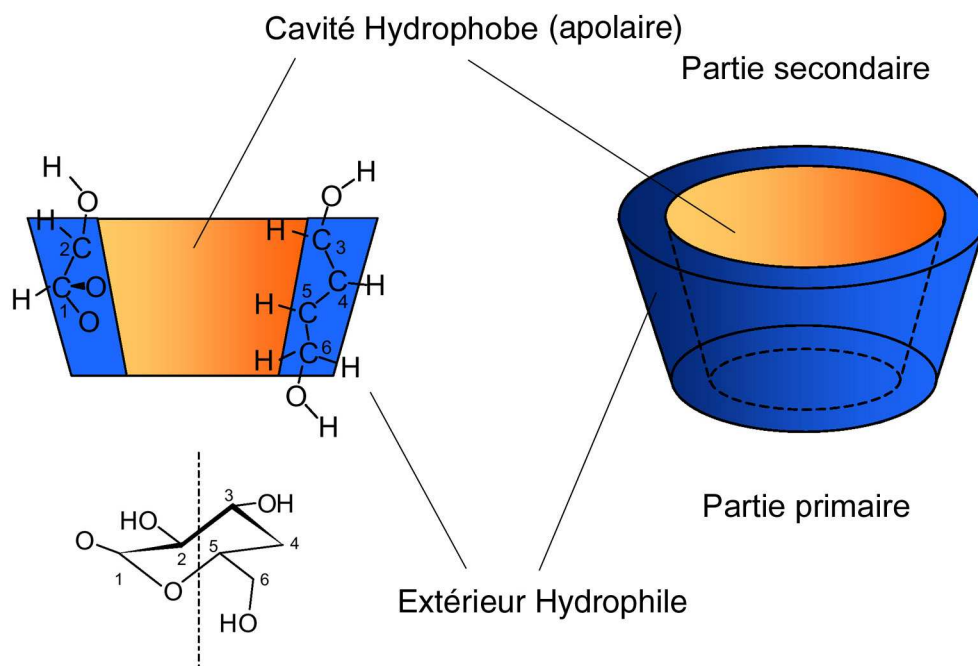


FIG. 1.2: Structure 3-dimensionnelle de la cyclodextrine.

La cavité du cône est relativement hydrophobe tandis que sa face externe est hydrophile.

Ce caractère antagoniste ainsi que la structure géométrique permet aux CD dissoutes dans l'eau d'abriter une grande variété des molécules ayant la taille d'un ou deux anneaux de benzène. Ces complexes d'inclusion peuvent être cristallisés. Les propriétés physico-chimiques des molécules abritées dans la cavité peuvent être considérablement modifiées et l'étude de l'influence de ce milieu restreint (confiné) est devenu un domaine de recherche actif. Par ailleurs, la possibilité de solubiliser et de transporter à leur destination des molécules pharmacologiques via des CD, qui ne sont pas toxiques, a ouvert des applications importantes pour l'industrie pharmaceutique (v. [9]).

Dans les pages qui suivent nous résumons des propriétés physico-chimiques des CD et de leurs complexes d'inclusion, qui nous seront utiles par la suite. Des informations exhaustives se trouvent dans divers livres de référence [10–14] et dans un volume

de Chemical Reviews [vol. 98 (1998)], ainsi que dans notre rapport bibliographique préparé après la première année de thèse.

## 1.2 Propriétés des cyclodextrines

### 1.2.1 Propriétés structurales

Les groupes hydroxyles secondaires forment des liaisons d'hydrogène qui stabilisent la molécule. Une étude par RMN de l'échange hydrogène - deutérium des groupes hydroxyle (Casu et col., [15]) donne des constantes d'équilibre pour les groupes hydroxyles secondaires de 0.75 pour  $\alpha$ CD et 0.65 pour  $\beta$ CD. Ces valeurs sont plus faibles que la valeur correspondant pour amylose 0.85, indiquant que la liaison hydrogène intramoléculaire rend les groupes hydroxyles secondaires plus résistantes à un échange des hydrogènes. Les hydroxyles liés aux atomes de carbone C-2 et C-3, présentent des réactivités différentes : les hydroxyles liés aux atomes C-2 sont moins résistants que ceux liés aux atomes C-3, car les premiers forment une liaison hydrogène avec l'oxygène O-3 appartenant à l'unité de glucose adjacente. Nous allons voir dans la section suivante comment une modification de l'anneau des CD avec l'augmentation du nombre d'unités de glucose, qui conduit donc à un changement de l'intensité des liaisons hydrogène inter-unités, influence la solubilité des CD dans l'eau. D'après des calculs de Sundararjan et Rao [8], la liaison d'hydrogène entre les groupes hydroxyles C-2 et C-3 stabilise l' $\alpha$ -CD de 20 kcal/mole (= 83.7 kJ/mole) et le  $\beta$ CD de 30 kcal/mole (= 125 kJ/mole).

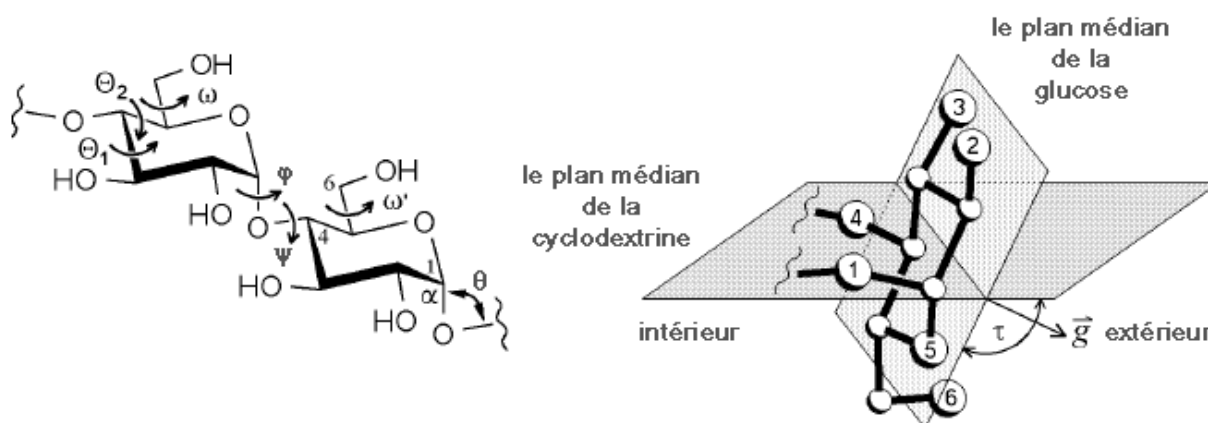


FIG. 1.3: La structure d'une di-saccharide et ses angles correspondants [16].

Pour mieux comprendre la structure des CD nous analysons la conformation d'une disaccharide. Comme la conformation et toutes les dimensions du monomère sont



connues il suffit de considérer les rotations autour la liaison glycosidique entre les deux unités (v. Figure 1.3). Pour des raisons d'empêchement stérique, non seulement les angles  $\varphi$  et  $\psi$ , mais aussi l'angle  $\theta$ , C1-O4'-C4', dépendent de la dimension de l'anneau de CD. Des études structurales de différents oligomères de glucose montrent que l'angle  $\theta$  est compris entre  $113^\circ$  et  $119^\circ$ .

Sundararajan et Rao [1] donnent les valeurs suivantes pour les CD :  $\alpha$ CD  $\varphi = -11^\circ$ ,  $\psi = 9^\circ$ ,  $\theta = 119^\circ$  ;  $\beta$ CD  $\varphi = -10^\circ$ ,  $\psi = 8^\circ$ ,  $\theta = 110^\circ$  ;  $\gamma$ CD  $\varphi = 10^\circ$ ,  $\psi = -7^\circ$  et  $\theta = 110^\circ$ .

## 1.2.2 Propriétés physico-chimiques

### a) Propriétés en solution

La solubilité de  $\alpha$ -,  $\beta$ - et  $\gamma$ CD dans l'eau dépend des contraintes dans les anneaux, et de l'orientation et de l'intensité des liaisons hydrogène. Dans la Figure 1.4 nous présentons la dépendance en fonction de la température des solubilités, en indiquant entre parenthèses les valeurs à la température ambiante.

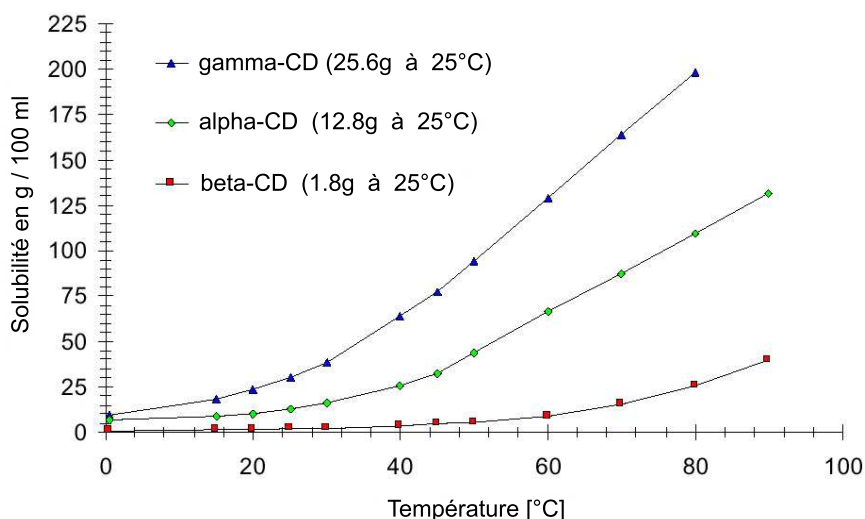


FIG. 1.4: La dépendance en fonction de température de la solubilité dans l'eau des cyclodextrines (Wacker Biochem).

Le Tableau 1.1 contient les solubilités des  $\beta$ CD dans quelques solvants organiques à la température ambiante ( $25^\circ\text{C}$ ).

La solubilité des complexes d'inclusion des CD peut varier considérablement en fonction de la molécule invitée. L'ordre des solubilités peut être très différent de celui des CD non-complexées. Ainsi quelques composés forment des complexes peu solubles ou même insolubles dans l'eau, tandis que d'autres complexes sont parfois plus solubles que les CD non-complexées.

Solvant	Solubilité, %
Diméthylsulfoxyde (DMSO)	41.0
Dyméthylformamide (DMF)	28.3
N-Méthyl pyrrolidone	14.8
Ethylène glycol	7.0
Pyridine	3.5
Propylène glycol	0.5
Tetrahydrofuran	0
Méthyl isobutyl cétone	0
Méthyl isopropyl cétone	0
Acetone	0
Alcools	0

TAB. 1.1: *Les solubilités de  $\beta$ CD dans différents solvants [17].*

Bien que la solubilité de la CD soit plus grande dans certains solvants que dans l'eau, parfois le complexe ne se forme pas, car l'affinité de la molécule invitée est plus grande pour le solvant que pour la CD.

En regardant le Tableau 1.1 nous observons que  $\beta$ CD n'est pas soluble dans la plupart des solvants organiques. Pourtant, elle est soluble dans quelques mélanges solvant/eau. Si généralement, pour la majorité des solvants, la solubilité des CD diminue avec l'augmentation de la concentration du solvant non-aqueux, dans l'éthanol, le propanolol et l'acétonitrile il existe un maximum dans la courbe concentration-solubilité à une concentration de 20 - 30% de solvant organique [18,19].

Craig et Pulley, en étudiant la diffusion des CD dans des membranes de cellulose acétylée (Wisking) à 40°C, ont observé des temps de diffusion deux fois plus longs en passant d'une CD à l'autre (6 heures pour  $\alpha$ CD, 12 heures pour  $\beta$ CD et 23 heures pour  $\gamma$ CD), en bon accord avec le changement du diamètre de 11% pour chaque unité de glucose supplémentaire [20]. Puisqu'il s'agit d'une augmentation presque linéaire, ils ont considéré que la distorsion de l'anneau n'est pas significative même pour  $\gamma$ CD.

La viscosité des solutions aqueuses des CD de concentrations mM diffère très peu de celle de l'eau [21].

## b) Propriétés à l'état solide

Comme les CD commencent à se décomposer à partir de 200°C leur point de fusion n'est pas bien défini. Cristallisées à partir d'une solution aqueuse, leurs cavités contiennent des molécules d'eau.

Les structures des CD ont été déterminées par diffraction des rayons X et des neutrons [22,23]. La Fig. 1.5 présente les diagrammes de diffraction X pour  $\alpha$ -,  $\beta$ - et  $\gamma$ CD, et le Tab. 1.2 rassemble leurs caractéristiques physico-chimiques les plus importantes.

	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
<b>Formule chimique</b>	$C_{36}H_{60}O_{30}$	$C_{42}H_{70}O_{35}$	$C_{48}H_{80}O_{40}$
<b>Poids molaire</b>	972.87	1135.01	1297.1
<b>No. des unités de glucose</b>	6	7	8
<b><math>[\alpha]_D</math> à 25 ° C</b>	150±0.5	162.5±0.5	177.4±.5
<b>Diamètre de la cavité, Å</b>	4.7-5.3	6.0-6.5	7.5-8.3
<b>Le diamètre extérieur, Å</b>	14.6±0.4	15.4±0.4	17.5±0.4
<b>Hauteur du torus, Å</b>	7.9±0.1	7.9±0.1	7.9±0.1
<b>Volume de la cavité approximatif, Å<sup>3</sup></b>	174	262	427
<b>La forme des cristaux (obtenus de l'eau)</b>	plaques hexagonales	parallélogrammes monocliniques	prismes quadriques
<b>Solubilité dans l'eau, g/100 ml, 25°C</b>	12.8	1.8	25.6
<b>Molécules dans la maille</b>	4	2	6
<b>No. des molécules d'eau de cristallisation</b>	6	12	17
<b>L'eau de cristallisation, %</b>	10.2	13.2-14.5	8.13-17.7
<b>La constante de diffusion à 40°C [20]</b>	3.443	3.224	3.000

TAB. 1.2: *Propriétés physico-chimiques des cyclodextrines [26].*

La structure de  $\alpha$ CD est orthorhombique (groupe d'espace  $P2_12_12_1$ ,  $Z=4$ ), et la maille élémentaire contient 24 unités de glucose et 24 molécules d'eau, deux molécules d'eau se trouvant à l'intérieur de la cavité de chaque cyclodextrine. Les dimensions de la maille obtenues par P. C. Manor et W. Saenger sont  $a=14.858$ ,  $b=33.991$ ,  $c=9.517$  Å [22] et la densité calculée est de  $1.493$  g cm<sup>-3</sup> en bon accord avec la valeur mesuré.  $\beta$ CD et  $\gamma$ CD cristallisent dans le groupe d'espace monoclinique  $P2_1$ ,  $Z=2$ , et contiennent dans la maille deux molécules de CD et respectivement 21 et 28 molécules d'eau [24, 25].

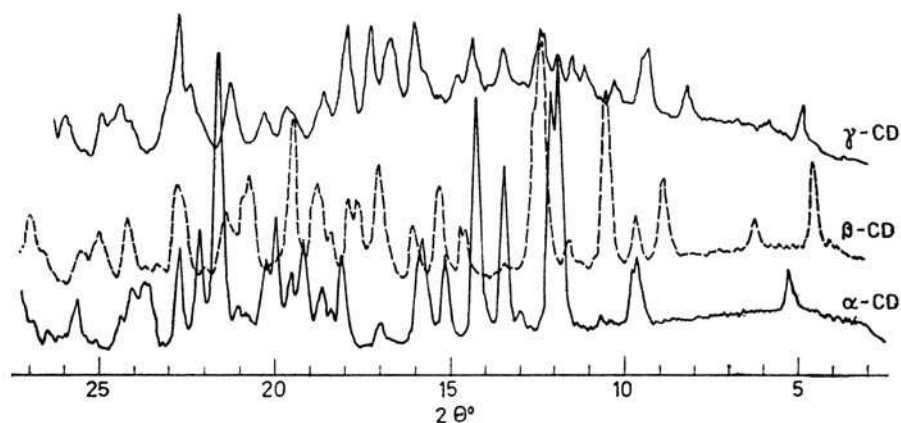


FIG. 1.5: *Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des cyclodextrines cristallisées dans l'eau [11].*

L'élimination de l'eau de cristallisation par séchage entraîne une décroissance des raies de diffraction et la structure finale devient amorphe. Une revue bibliographique

sur les caractéristiques cristallographiques des CD et de leurs dérivées trouve dans la référence [27].

Les spectres infrarouges et Raman d'amylose et des CDs ont été étudiés par Casu et Regianni [28, 29] et par Cael et col. [30]. Le V-amylose, ayant une structure hélicoïdale, a une bande d'absorption à  $946\text{ cm}^{-1}$ . Dans B-amylose, avec une structure hélicoïdale similaire, mais dans laquelle des molécules d'eau sont insérées entre deux retours adjacents de l'hélice, la même bande est déplacée à  $936\text{ cm}^{-1}$ . Comme dans la  $\alpha$ -D-glucopyranose et dans le maltose aucune bande d'absorption n'a été observée dans le domaine  $914 - 998\text{ cm}^{-1}$ , alors que des bandes sont présentes dans les spectres de  $\alpha$ CD à  $949\text{ cm}^{-1}$  et de  $\beta$ CD à  $945\text{ cm}^{-1}$ , elles ont été attribuées aux vibrations du squelette moléculaire dans lesquelles la liaison glycosidique  $\alpha$ -1,4 a une contribution importante. Actuellement, la majorité des bandes des CD ont été attribuées (voir [11]).

## 1.3 Les complexes d'inclusion

Parmi la grande variété des complexes d'inclusion où généralement la molécule "invitée" est incluse dans l'espace vide du réseau cristallin de la molécule "hôte" (e.g. intercalés, clathrates), ceux où l'inclusion se fait à l'intérieur de la molécule "hôte" occupent une place à part, car dans ce cas la complexation peut aussi avoir lieu en solution. Les CDs sont les molécules les plus connues présentant cette propriété et dans ce qui suit nous présentons les méthodes de préparation et les mécanismes à la base du processus d'inclusion.

### 1.3.1 Préparation

Il y a deux méthodes de préparation des complexes d'inclusion : à partir d'une phase liquide ou en phase solide. La méthode courante est d'agiter une solution aqueuse de cyclodextrine (froide ou chaude, neutre ou acide) avec la molécule invitée ou avec sa solution.

La molécule invitée s'ajoute, le plus souvent, dans la solution chaude de CD. L'équilibre est atteint par agitation intense et refroidissement lent pendant quelques heures. Pour obtenir le complexe en phase solide, après que l'équilibre ait été atteint, l'eau est enlevée par séchage à froid ou utilisant un spray.

Une autre méthode de préparation du complexe est le pétrissage en phase solide (en anglais, 'kneading'). Dans ce cas les CD ne sont pas dissoutes ; elles se mélangent avec une petite quantité d'eau dans laquelle la substance 'invitée' a été rajouté préalablement. Grâce au fait que le complexe CD-eau est habituellement moins favorable que celui avec la molécule invitée et, parce que leurs structures cristallines sont différentes, la réaction d'inclusion peut avoir lieu.

### 1.3.2 Le mécanisme de formation

Les CD sont capables de former des complexes d'inclusion avec une grande variété de composés [31]. Bien que la formation des complexes a été observée aussi dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) et le diméthylformamide (DMF) [32], l'eau joue en général un rôle très important dans le mécanisme qui amène à la formation du complexe. En analysant la structure des CD et comme leur solubilité dans l'eau augmente si on rajoute une petite quantité d'un solvant apolaire, on conclue que leur cavité a un faible caractère hydrophobe. Ainsi dans l'eau, la formation du complexe d'inclusion résulte de l'interaction favorable entre la molécule 'invitée' apolaire et une cavité hydrophobe pas assez bien solubilisée. Bien-sûr au cours de ce processus les modifications d'entropie et d'enthalpie jouent aussi un rôle. Dans la figure 1.6 nous présentons un schéma du mécanisme de formation d'un complexe d'inclusion dans de l'eau.

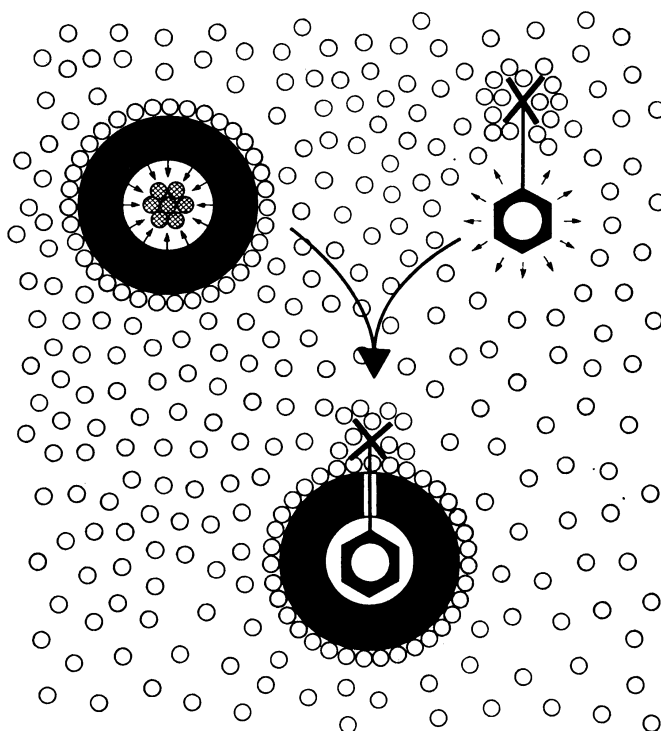


FIG. 1.6: Schéma présentant la formation du complexe d'inclusion dans l'eau [11].

Ici, les petits cercles représentent les molécules d'eau et les anneaux, les CD. La surface extérieure de l'anneau de CD est hydratée, mais les molécules à l'intérieur de la cavité se trouvent dans une position énergétique défavorable. De façon analogue, la partie hydrophile de la molécule 'invitée' potentielle est hydratée, alors que sa partie apolaire repousse les molécules d'eau. Au cours de la formation du complexe la partie hydrophobe de la molécule 'invitée' rentre à l'intérieur de la cavité, réalisant une inter-

action apolaire-apolaire favorable, alors que sa partie hydrophile reste à l'extérieur en retenant son coquillage hydraté.

Un comportement un peu différent a été observé pour les complexes cristallins [33]. Dans ce cas les molécules 'invitées' peuvent être abritées non seulement à l'intérieur des cavités, mais aussi dans l'espace inter-moléculaire formé par le réseau cristallin. Par conséquent, les complexes cristallins ont souvent une composition stœchiométrique. En solution, le rapport molaire est généralement de 1 :1 ou 2 :1, si la molécule invitée est trop grande pour être complètement accommodée dans une cavité, et l'autre partie de la molécule invitée a aussi un caractère apolaire.

Pour les complexes à l'état solide différents types d'empilement sont possibles. Les plus communs étant présentés dans la Figure 1.7.

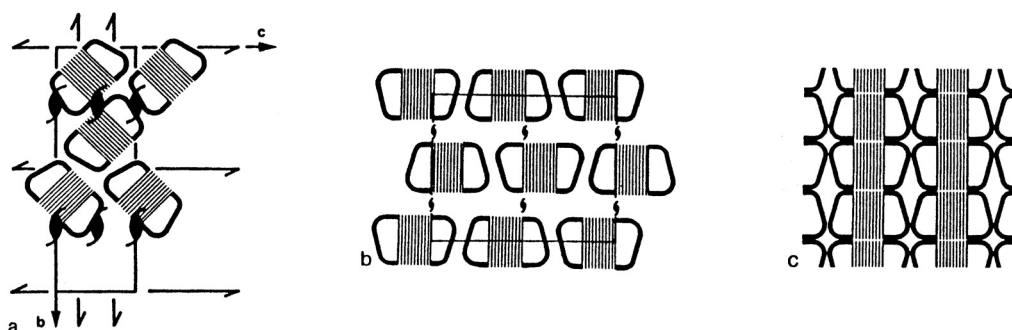


FIG. 1.7: *Empilements possibles pour les complexes d'inclusion cristallisés des cyclodextrines : type 'en chevrons' (en anglais, 'herring-bone') (a); type 'briques' (b); type 'canal' tête-tête (ou tête-bêche) (d) [34, 35].*

En analysant dans la base de données 'Cambridge Crystallographic Database' des structures cristallographiques des CD avec une grande variété des molécules, nous avons observé que généralement, si la molécule invitée n'est pas trop grande, le complexe cristallise dans le même groupe d'espace que la molécule de CD 'vide', c'est-à-dire  $P2_12_12_1$  pour les complexes de  $\alpha$ CD et  $P2_1$  pour ceux de  $\beta$ CD. Des différences apparaissent surtout quand la molécule 'invitée' a des grandes dimensions.

## 1.4 Méthodes expérimentales d'analyse

La mise en évidence de la formation des complexes se fait par une série des méthodes. Si la spectrométrie de résonance magnétique nucléaire constitue l'outil le plus utilisé [36,37], pour les composés qui présentent une activité dans le domaine UV/VIS, les spectroscopies d'absorption [11] et de fluorescence sont aussi employées [38]. Les modifications des propriétés vibrationnelles des molécules après l'inclusion sont analysées également en utilisant la spectrométrie infra-rouge ou Raman [39–42].

Parmi d'autres méthodes qui ont été utilisées, on doit mentionner la résonance paramagnétique électronique de spin (RPE), la polarographie, les méthodes chiroptiques (l'effet Cotton, le dichroïsme circulaire) et la chromatographie en phase liquide.

Nous présentons dans la suite les informations qui peuvent être obtenues par RMN et spectrométrie optique.

#### 1.4.1 Méthodes de résonance magnétique nucléaire (RMN)

La spectrométrie RMN est devenue la méthode la plus importante pour l'élucidation de la structure des composés organiques, particulièrement à l'état liquide. Son utilisation pour l'étude des complexes d'inclusion des CD repose sur l'idée suivante : si la molécule 'invitée' a pénétré dans la cavité de CD, les atomes d'hydrogène situés à l'intérieur de la cavité (H-3 et H-5) seront considérablement perturbés, tandis que ceux qui se trouvent sur la surface externe (H-2, H-4 et H-6) ne sentent pas d'influence.

En guise d'exemple, dans la figure 1.8, nous présentons le comportement des raies correspondant aux protons H-3 et H-5 au cours de la titration RMN du complexe  $\alpha$ CD - *p*-iodophénolate.

Comme la conversion entre l' $\alpha$ CD complexée et non-complexée est très rapide et réversible on n'observe que des signaux moyens pour H-3 et H-5. Le déplacement chimique du proton H-3 est moins grand que celui du proton H-5, ce qui est un signe que la molécule a pénétré profondément dans la cavité, le proton H-5 se trouvant dans la partie plus étroite de la cavité. À partir du déplacement chimique  $\delta$  de ces deux protons en fonction de la concentration de CD la constante d'association  $K_a$  caractérisant la stabilité du complexe peut être calculée.

Les méthodes  $^{13}\text{C}$ -RMN et celles bi-dimensionnelles (2D-RMN) sont capables de fournir des informations plus précises sur l'orientation de la molécule invitée dans la cavité.

#### 1.4.2 Méthodes optiques

Souvent, la formation du complexe produit des modifications dans le spectre d'absorption dans le domaine UV/visible de la molécule 'invitée' sous la forme d'un déplacement et d'un élargissement de bande. Ce déplacement, peut être attribué au changement d'environnement (effet de solvant).

Les changements spectraux produits par l'addition de  $\alpha$ CD dans une solution aqueuse  $1 \times 10^{-4}$  M de *p*-*t*-butylphénole sont illustrés dans la figure 1.9. La similitude des spectres obtenus en solution aqueuse de CD et en solution de dioxane indique que le chromophore aromatique est 'abrité' dans la cavité apolaire de la cyclodextrine.

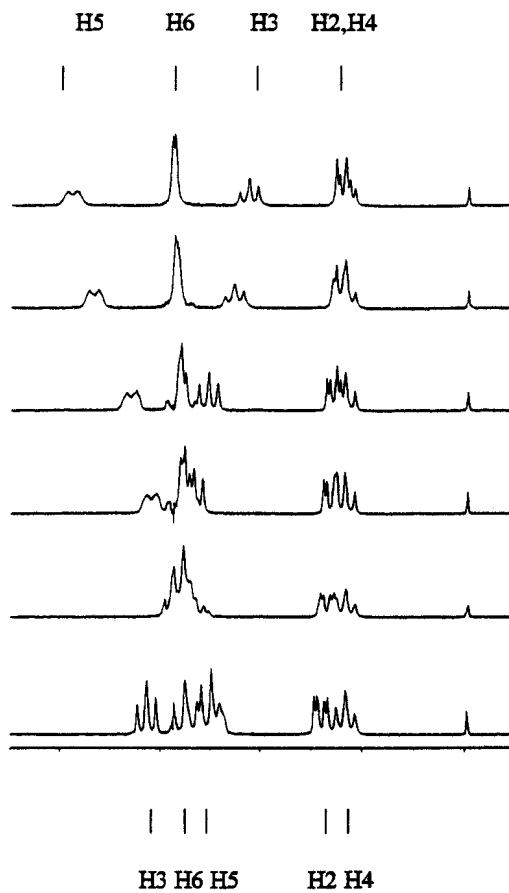


FIG. 1.8: *Titration RMN du complexe  $\alpha$ CD - p-iodophénolate dans  $D_2O$ .*

Les raies correspondant aux protons H-5 se déplacent vers des valeurs du champ plus faibles (déplacement chimique  $\delta$  plus grand), tandis que celles dues aux protons H-3 se déplacent vers des valeurs plus grandes du champ [36].

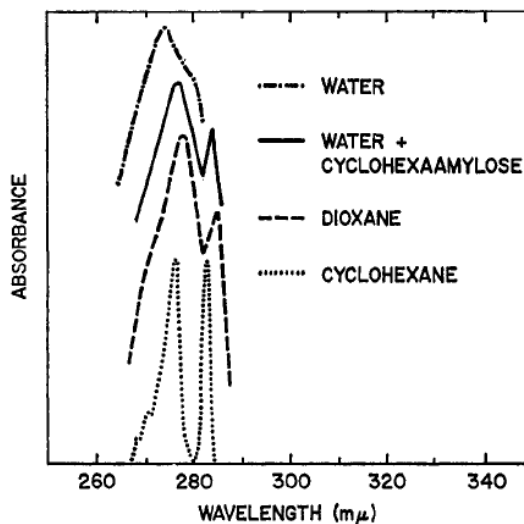


FIG. 1.9: *Le spectre d'absorption UV du p-t-butylphénole ( $10^{-4}M$ ) dans de l'eau, eau contenant 25 mM  $\alpha$ CD, dioxane et cyclohexane [43].*



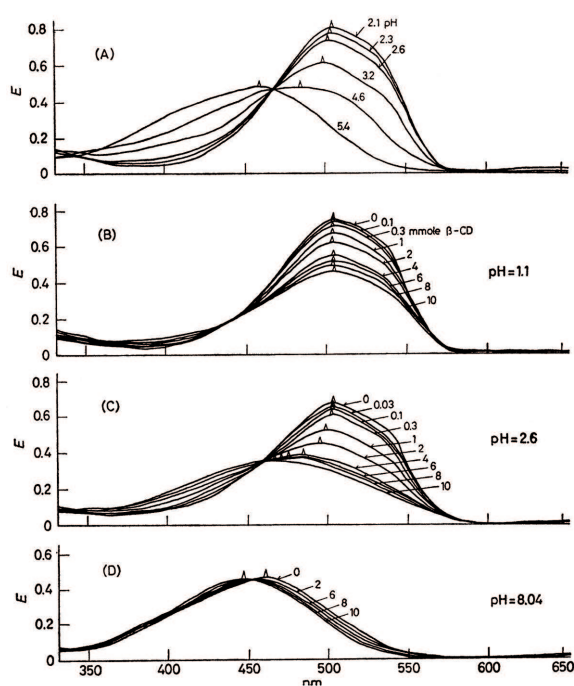


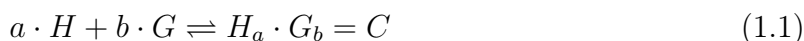
FIG. 1.10: Spectres d'absorption des solutions  $2 \times 10^{-5}$  M Méthyle Orange : (A) aux différentes valeurs du pH ; (B) dans une solution 0.08 N HCl (pH=1.1), en présence de 0-10 mM  $\beta$ CD ; (C) dans une solution tampon "phosphate" à pH=2.6 en présence de 0-10 mM  $\beta$ CD ; (D) dans une solution tampon Sørensen à un pH=8.04 [11].

L'effet de la complexation des molécules de colorants par CD produit des changements spectraux analogues à ceux des indicateurs acide-base. Ce fait est illustré dans la figure 1.10.

Si on rajoute des CD à une solution acide de méthyle orange (MO), le maximum d'absorption reste inchangé à 505 nm, mais l'absorbance décroît de façon significative, parce que l'équilibre entre la forme ammonium protonée et une forme incolore est considérablement perturbé (Fig. 1.10 (b)). Avec l'augmentation du pH de la solution on obtient aussi le complexe entre les CD et les espèces azonium déprotonées (Fig. 1.10 (c) et (d)). On observe aussi que pour un pH de 2.6 l'augmentation de la concentration des CD a le même effet que l'augmentation du pH dans une solution de MO sans CDs (Fig. 1.10 (a)). Évidemment, à l'intérieur de la cavité de CD, la forme MO azonium et une forme incolore protonée sont favorisées.

### 1.4.3 Détermination de la constante d'association

Le degré de formation d'un complexe d'inclusion peut être rendu quantitatif en déterminant la constante d'association ( $K$ ). Les équations à la base de cette détermination sont les suivantes :



$$K = \frac{[C]}{[H]^a [G]^b} \quad (1.2)$$

$$[H]_t = [H] + a \cdot [C] \quad (1.3)$$

$$[G]_t = [G] + b \cdot [C] \quad (1.4)$$

où  $H$  est le hôte ;  $G$ , l'invité ;  $C$ , le complexe :  $H_a \cdot G_b$  ;  $a$ ,  $b$ , la stœchiométrie montrée dans l'équation 1.1 ;  $[H]_t$ ,  $[G]_t$  les concentrations totales de l'hôte et de l'invité dans l'état initial ;  $[H]$ ,  $[G]$ ,  $[C]$ , les concentrations de l'hôte, de l'invité et du complexe dans l'état final, à l'équilibre. À partir de ces équations nous obtenons pour  $K$  :

$$K = \frac{[C]}{([H]_t - a \cdot [C])^a \cdot ([G]_t - b \cdot [C])^b}, \quad (1.5)$$

les paramètres étant classifiés comme suit : constantes :  $K$ ,  $a$ ,  $b$  ( $a$  et  $b$  sont des nombres entiers égaux ou plus grands que 1) ; variables qui sont déterminés par les conditions expérimentales :  $[H]_t$ ,  $[G]_t$  ; variables dépendantes de chaque équilibre :  $[H]$ ,  $[G]$ ,  $[C]$ . Même si la concentration du complexe  $[C]$  ne peut pas être mesurée directement, elle peut être remplacée par une variable proportionnelle à  $[C]$  : le déplacement chimique  $\delta$  mesuré par RMN et correspondant aux protons H-3 ou H-5 des CD, ou encore les densités optiques mesurés par la spectrométrie UV-visible. La stœchiométrie du complexe est déterminée généralement en utilisant la méthode de la variation continue, appelée aussi la méthode de Job [44].

Au cours du temps a été développée une grande variété des méthodes pour la détermination de la constante d'association d'un complexe hôte-invité. Elles peuvent être classées en deux catégories : les méthodes de linéarisation et les méthodes utilisant un ajustement non-linéaire des données expérimentales.

Les *méthodes de linéarisation* sont conçues pour produire une dépendance linéaire entre la variation de la propriété observée et  $K_a$ . Les trois méthodes graphiques dans l'ordre de leur précision sont la méthode Benesi-Hildebrand [45], la méthode Scatchard (Foster-Fyfe) [46,47] et la méthode Rose-Drago [48].

Les *méthodes utilisant un ajustement non-linéaire* n'exigent aucune approximation et permettent de traiter une distribution presque sans restriction des points expérimentaux. Elles permettent d'obtenir des mesures les plus fiables et les plus précises de  $K_a$ . Des nombreux programmes sont actuellement disponibles et à la disposition des chercheurs. Les références [49–51] contiennent une analyse détaillée des ces méthodes.



Dans ce chapitre sont présentées les techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail, la spectroscopie optique et la diffusion des neutrons.

Les propriétés de diffusion ou d'absorption des photons par des molécules dans différentes régions du spectre électromagnétique apportent des informations importantes sur les divers processus moléculaires (rotations, vibrations ou transitions électroniques).

La diffusion inélastique des neutrons, complémentaire à la spectroscopie IR et Raman, rend possible l'observation des excitations tunnel supérieures à  $1 \mu\text{eV}$  ( $8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ), ainsi que les excitations de très basse fréquence du réseau cristallin (phonons). La diffusion quasi-élastique des neutrons produit un élargissement du pic élastique associé aux neutrons diffusés avec un faible transfert d'énergie, qui interagissent avec des particules diffusant ou se réorientant sur des échelles de temps de  $10^{-9}$ - $10^{-12}$  s.

Les méthodes de diffraction des rayons X et des neutrons sont des outils très importants pour l'étude structurale de la matière condensée, l'image diffractée étant la transformée de Fourier de la distribution spatiale des positions atomiques.

## 2.1 Spectroscopie optique

### 2.1.1 La diffusion Raman

La diffusion Raman est un processus de diffusion inélastique de photons, ayant à la base la modulation de la polarisabilité moléculaire due aux mouvements nucléaires de vibrations et de rotations internes de la molécule. Elle se manifeste dans les spectres par l'apparition, en plus de la diffusion élastique (diffusion de Rayleigh), de raies dont

la différence par rapport à la raie élastique correspond à une transition entre deux états quantiques différents des molécules de l'échantillon.

Si une onde électromagnétique monochromatique de fréquence,  $\nu_0$ , ayant le vecteur électrique  $\vec{E}$ ,

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2.1)$$

induit sur une molécule (ou un atome) un dipôle oscillant à la même fréquence de moment électrique dipolaire :

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} = \alpha \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2.2)$$

où  $\alpha$  est le tenseur de polarisabilité de la molécule.

Si la molécule vibre sa polarisabilité électronique change fonction de la distance entre les noyaux et le moment dipolaire induit sera modulé à la fréquence de vibration  $\nu_{vib}$ . Si on développe la polarisabilité en série de Taylor par rapport à la distance  $R$  entre 2 noyaux autour de leur valeur  $R_0$  à l'équilibre,

$$\alpha(R) = \alpha(R_0) + \frac{d\alpha}{dR}(R - R_0) + \text{termes d'ordre supérieur}, \quad (2.3)$$

et on tient compte que la distance  $R$  dépend du temps

$$R = R_0 + q \cos(2\pi\nu_{vib} t), \quad (2.4)$$

$q$  étant l'amplitude de la vibration, le moment dipolaire s'écrit :

$$\vec{\mu}(t) \approx \left[ \alpha(R_0) + \frac{d\alpha}{dR} q \cos(2\pi\nu_{vib} t) \right] \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t). \quad (2.5)$$

En utilisant maintenant la formule trigonométrique

$$2 \cos x \cos y = \cos(x + y) + \cos(x - y) \quad (2.6)$$

le dipôle induit peut finalement être écrit de cette manière

$$\alpha(R_0) \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \frac{d\alpha}{dR} q \vec{E}_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_{vib})t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_{vib})t] \}. \quad (2.7)$$

Par conséquent, quand la molécule vibre avec la fréquence  $\nu_{vib}$ , il apparaît un rayonnement dipolaire non seulement à la fréquence  $\nu_0$  mais aussi aux fréquences  $\nu_0 - \nu_{vib}$  et  $\nu_0 + \nu_{vib}$ , appelés fréquences *Stokes* et *Anti-Stokes*. Avec des intensités plus faibles des raies d'ordre supérieur, aux fréquences  $\nu_0 \pm 2\nu_{vib}$ ,  $\nu_0 \pm 3\nu_{vib}$ , sont visibles.

Cependant, la théorie classique brièvement décrite ci dessus, si elle prévoit correctement l'apparition des raies Stokes et Anti-Stokes, mène à un rapport incorrect de leurs intensités. Pour dépasser cette difficulté, une description quantique de l'effet Raman est nécessaire. Placzek [52], en tenant compte de l'équilibre de Boltzmann entre

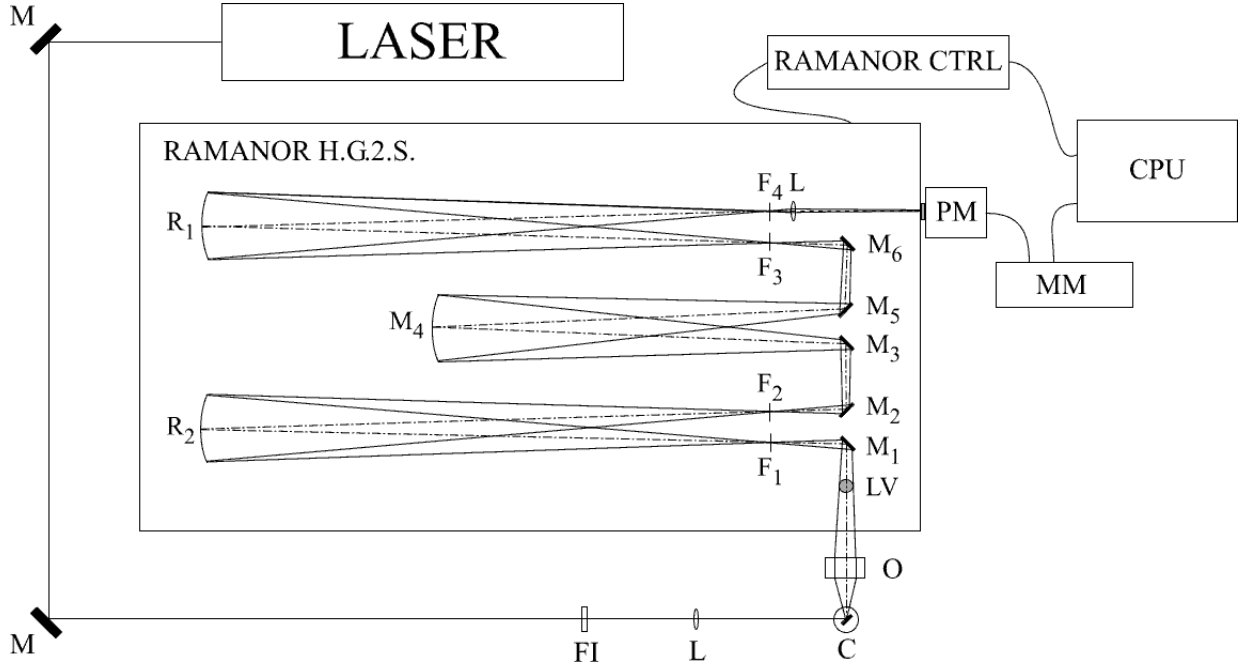


FIG. 2.1: Schéma optique du montage Raman avec : miroirs plans (M1, M2, M3, M5, M6), miroir concave F 500 (M4), filtre interférentiel (FI), lentille (L), échantillon (C), objectif (O), lunette de vise (LV), fentes (F1, F2, F3, F4), réseaux holographiques concaves (R1, R2), photomultiplicateur (PM), multimètre (MM), ordinateur (CPU) et unité de contrôle du monochromateur (RAMANOR CTRL).

les populations de l'état fondamental et des états vibrationnelles excités, obtient en considérant la vibration harmonique ( $\Delta v_{ij} = \pm 1$ ),

$$\frac{I_{anti-Stokes}}{I_{Stokes}} = \left( \frac{\nu_0 + \nu_{vib}}{\nu_0 - \nu_{vib}} \right)^4 \frac{\sum_{\rho\sigma} |(\alpha_{\rho\sigma})_{v_i-1, v_i}|^2}{\sum_{\rho\sigma} |(\alpha_{\rho\sigma})_{v_i+1, v_i}|^2} \exp(-h\nu_{vib}/k_B T), \quad (2.8)$$

$(\alpha_{\rho\sigma})_{BA}$  représentant l'élément sur la ligne  $\rho$  et sur la colonne  $\sigma$  du tenseur polarisabilité  $\alpha_{BA}$ , caractéristique à la transition  $A \rightarrow B$ .

Comme les deux premiers facteurs dans (2.8) sont approximativement égaux à l'unité puisque  $\nu_k \ll \nu_0$ , et la somme des carrés des éléments du tenseur polarisabilité ne diffère pas beaucoup pour les transitions  $1 \rightarrow 0$  et  $0 \rightarrow 1$ , cette expression exprime bien la réalité physique.

Au cours de notre travail nous nous sommes intéressés uniquement aux raies Stokes, et dans la figure 2.1 nous présentons le schéma expérimental utilisé.

L'échantillon est éclairé avec la raie verte (514.5 nm, 0.5 à 1 W ; polarisation verticale) d'un laser Argon Coherent Innova 90C-A5. Perpendiculairement, la lumière diffusée est analysée par un spectromètre (Jobin-Yvon, RAMANOR HG2S) équipé d'un double monochromateur à réseaux holographiques concaves. L'intensité est détectée à la sortie par un photo-multiplicateur (type 9658A de EMI Electronics Ltd.) ayant une tension d'accélération de 900 V.

### 2.1.2 La spectroscopie d'absorption et d'émission (UV/vis)

À la différence de la spectroscopie Raman, les spectroscopies d'absorption et d'émission dans le domaine UV/visible, caractérisent des transitions entre les états électroniques du système. Toutefois, chaque transition électronique est toujours accompagnée de transitions simultanées, vibrationnelles et rotationnelles, d'énergie plus faible.

Conformément à la loi de Beer-Lambert, l'intensité d'une radiation électromagnétique en passant à travers un milieu absorbant présente une décroissance exponentielle, exprimée par :

$$I = I_0 e^{-\alpha c l} = I_0 10^{-\varepsilon c l}, \quad (2.9)$$

où  $\alpha$  est le coefficient népérien d'absorption molaire exprimé dans  $cm^{-1}mole^{-1}l$ ,  $c$  est la concentration de molécules (exprimé en,  $mole\ l^{-1}$ ), et  $\varepsilon = \alpha / \ln 10$  est le coefficient d'extinction molaire. Dans cette relation,  $\alpha$  ou  $\varepsilon$  caractérisent une propriété moléculaire fondamentale et ne dépendent pas de la concentration  $c$  de la solution. Ces grandeurs sont fonctions de la fréquence de la radiation incidente  $\varepsilon = \varepsilon(\nu)$  ou  $\alpha = \alpha(\nu)$ .

De façon alternative la relation 2.9 peut s'écrire :

$$A(\nu) = D.O. = \log \frac{I_0}{I} = -\log T(\nu) = \varepsilon(\nu) c l \quad (2.10)$$

où le produit sans dimension  $\varepsilon c l$  est appelé "absorbance" de l'échantillon à une fréquence donnée (ou "densité optique" - D.O.) et  $T$  est la "transmission" de la solution. Cette relation est à la base des toutes les spectrophotométries modernes qui produisent la dépendance de la densité optique (de l'absorbance) en fonction de la longueur d'onde (ou de la fréquence) de la lumière.

Parce que l'absorption des molécules s'étend sur un grand domaine de nombres d'onde, la seule considération du coefficient d'extinction au maximum de la bande ( $\varepsilon_{max}$ ) ne peut pas donner un indication globale sur les propriétés d'absorption des molécules. C'est pour ça que le coefficient d'absorption intégré  $\tilde{A}$  a été défini, et représente l'intégrale pour la bande entière :

$$\tilde{A} = \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}. \quad (2.11)$$

L'absorption associée à une transition est caractérisée par sa force d'oscillateur  $f$ , qui est le rapport entre l'efficacité de la transition dipolaire électrique observée et ce qu'elle serait si le système noyau-électron se comportait comme un oscillateur harmonique tri-dimensionnel :

$$\begin{aligned} f &= \left[ \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \right]_{obs.} / \left[ \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \right]_{oscill.harm.} = \frac{2303 m_e c}{\pi N e^2} \frac{9 n_0}{(n_0^2 + 2)^2} \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \\ &= 4.319 \times 10^{-9} \frac{9 n_0}{(n_0^2 + 2)^2} \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \end{aligned} \quad (2.12)$$

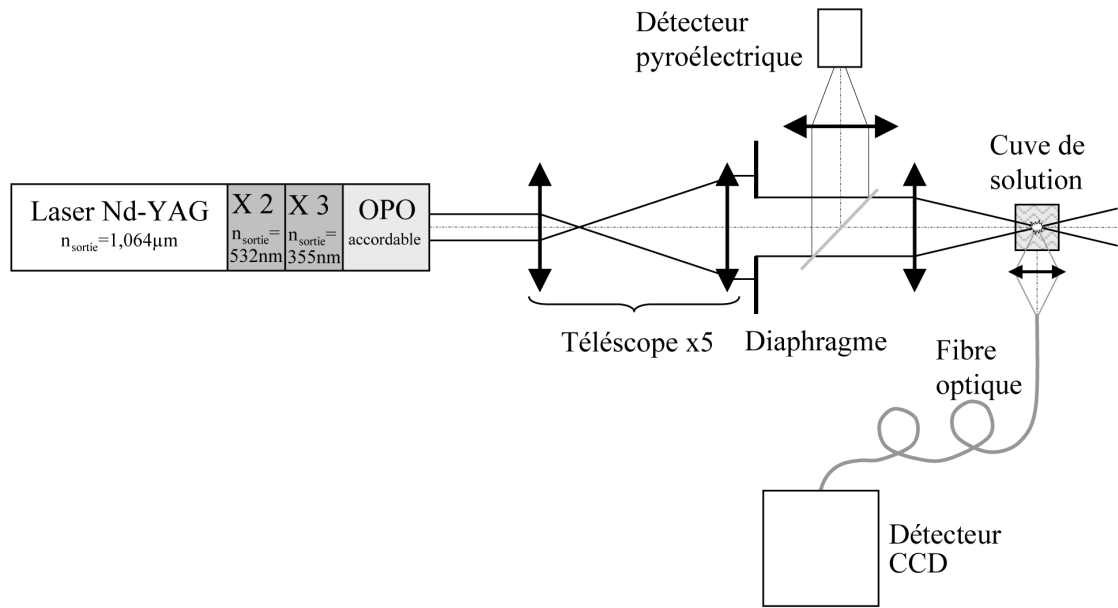


FIG. 2.2: Montage utilisé dans les mesures de fluorescence [53, 54].

où  $m_e$  est la masse de l'oscillateur (l'électron, dans notre cas),  $N$  le nombre d'Avogadro,  $n_0$  l'index de réfraction du milieu dans lequel la molécule absorbante est dissoute,  $\varepsilon$  l'extinction molaire et  $\tilde{\nu}$  le nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ .

Dans notre travail les spectres d'absorption des molécules en solution, ont été enregistrés en utilisant un spectromètre Perkin-Elmer  $\lambda 9$ . La longueur d'onde de ce spectromètre varie de 700 nm (et au delà) à 200 nm.

Un *spectre d'émission* est une représentation de l'intensité émise,  $I_e$  (à une intensité d'absorption fixe) en fonction de fréquence  $\nu$  ou de la longueur d'onde  $\lambda$ . Les paramètres principaux d'un spectre d'émission sont sa "forme" (c.-à-d.,  $I_e$  en fonction de  $\lambda$ ), son rendement quantique  $\Phi_e$  ( $I_e$  relatif à l'intensité absorbée  $I_a$ ) et sa durée de vie,  $\tau_e$  ( $I_e$  en fonction du temps).

Pour mesurer les spectres de fluorescence nous avons utilisé le montage développé durant la thèse de Yannick Morel [53]. Un faisceau issu d'un laser Nd-YAG (durée d'impulsion : 2,6 ns ; fréquence de répétition : 10 Hz ; énergie par impulsion : 200 mJ) est envoyé dans un module doubleur puis tripleur de fréquence, afin d'obtenir un faisceau dans l'UV. La sortie du tripleur à  $\lambda = 355 \text{ nm}$  est utilisée comme pompe pour un OPO (Oscillateur Paramétrique Optique). Deux longueurs d'onde sont générées simultanément par l'OPO : le *signal* et l'*idler*, avec  $\omega_{pompe} = \omega_{signal} + \omega_{idler}$ . En faisant tourner par un moteur continu l'angle des cristaux non linéaires, nous pouvons balayer la longueur d'onde du *signal* de 450 à 650 nm, et de l'*idler* de 750 à 1200 nm. Avec un système de télescope et en ne sélectionnant que la partie centrale de la distribution spatiale d'intensité, nous obtenons un faisceau relativement homogène et un éclairage qui varie



peu d'une impulsion à l'autre. Le faisceau est finalement focalisé dans l'échantillon qui se présente sous la forme d'une cuve 4 faces polies (longueur 1 cm) contenant la solution étudiée. Le signal de fluorescence est collecté par une lentille de focale 10 mm, focalisé dans une fibre optique ayant un diamètre de coeur 200  $\mu\text{m}$ . La fibre transporte le signal jusqu'à un spectromètre à barrette CCD Ocean Optics qui permet l'acquisition des spectres. Pour mesurer l'énergie du faisceau incident, le détecteur pyroélectrique Molelectron est employé.

## 2.2 Spectroscopie de diffusion neutronique

Les neutrons sont un outil très important pour les études de la matière. La valeur de leur masse fait que la longueur d'onde de de Broglie des neutrons thermiques est de l'ordre des distances interatomiques dans les solides et liquides. Du fait qu'ils n'ont pas de charge électrique et qu'ils ont un moment magnétique, les neutrons peuvent facilement pénétrer l'échantillon en interagissant principalement avec les noyaux par l'intermédiaire des forces nucléaires et magnétiques. La diffusion inélastique des neutrons est très utilisée pour l'étude de la dynamique des groupements méthyles, et la diffusion quasi-élastique renseigne sur les mouvements de diffusion des molécules et atomes. La diffraction des neutrons est utilisée pour les études structurales concernant en particulier la position des atomes d'hydrogène. Une description plus détaillée que celle qui va suivre se trouve dans les ouvrages de référence [55–57].

Lors de l'interaction neutron-noyau deux phénomènes peuvent se produire, le neutron peut être absorbé ou diffusé. Comme l'interaction nucleon-nucleon est de très courte portée, la diffusion peut être considérée comme isotrope, caractérisée par un seul paramètre  $b$  appelé longueur de diffusion. Généralement, les longueurs de diffusion ont une valeur différente non seulement pour chaque type atomique mais aussi pour chaque isotope et dépendent de l'état de spin du neutron et du noyau. Pour une espèce chimique donnée, la moyenne  $\langle b_i \rangle$  des longueurs de diffusion sur les différents isotopes et sur tous les états de spin est appelée *la longueur de diffusion cohérente*,  $\langle b_i \rangle_{coh}$ , alors que l'écart quadratique moyen de  $b_i$  à  $\langle b_i \rangle$  définit *la longueur de diffusion incohérente*. Au cas où il n'existe aucune corrélation entre les valeurs  $b$  des différents noyaux on peut écrire :

$$\langle b_i b_j \rangle = \langle b \rangle^2 + \delta_{ij} (\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) \quad (2.13)$$

où

$$b_{coh} \equiv \langle b \rangle \equiv N^{-1} \sum_{i=1}^N b_i \quad \text{et} \quad \langle b^2 \rangle \equiv N^{-1} \sum_{i=1}^N b_i^2. \quad (2.14)$$

Le tableau 2.1 donne les longueurs de diffusion et les sections efficaces ( $\sigma_{coh} = 4\pi b^2$ ,  $\sigma_{inc} = 4\pi |\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2|$ ) des éléments utilisés dans ce travail. Les sections efficaces de

	Z	A	Spin	Abondance relative	$b^{coh}$ [ $\times 10^{-15} m$ ]	$b^{inc}$ [ $\times 10^{-15} m$ ]	$\sigma_{coh}$ [barns]	$\sigma_{inc}$ [barns]	$\sigma_{tot}$ [barns]	$\sigma_{abs}$ [barns]
<b>H</b>	1				-3.7409		1.7586	79.90	81.66	0.3326
		1	1/2	99.985	-3.7423	25.217	1.7599	79.91	81.67	0.3326
		2	1	0.015	6.674	4.033	5.597	2.04	7.64	0.00051
<b>C</b>	6				6.6484		5.554	0.001	5.555	0.0035
		12	0	98.9	6.6535	0	5.563	0	5.563	0.00353
<b>N</b>	7				9.36		11.01	0.49	11.50	1.90
		14	1	99.63	9.37	1.98	11.03	0.49	11.52	1.91
<b>O</b>	8				5.805		4.235	0	4.235	0.00019
		16	0	99.762	5.805	0	4.235	0	4.235	0.00010
<b>V</b>	23				-0.3824		0.0184	5.187	5.205	5.08
		51	-7/2	99.750	-0.4024	6.419	0.0203	5.178	5.198	4.9

TAB. 2.1: Longueurs et sections efficaces de diffusion neutronique pour les principaux éléments et isotopes utilisés dans ce travail [57].

l'hydrogène et du deutérium sont très différentes ce qui fait de la diffusion de neutron un outil privilégié pour l'étude des composés hydrogénés.

Au cours d'un processus de diffusion des neutrons deux quantités sont mesurées, le transfert d'énergie  $\hbar\omega$  et le transfert de moment  $\hbar\mathbf{Q}$  :

$$\hbar\omega = E_d - E_i = \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k}_d^2 - \mathbf{k}_i^2) \quad (2.15)$$

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k}_d - \mathbf{k}_i$$

où  $(E_i, \mathbf{k}_i)$  et  $(E_d, \mathbf{k}_d)$  sont les énergies et les vecteurs d'onde du neutron incident et diffusé et  $m$  la masse du neutron.

L'intensité mesurée est liée à la section efficace différentielle, représentant la probabilité qu'un neutron, arrivant sur un ensemble de  $N$  diffuseurs avec l'énergie incidente  $E_i$  et un vecteur d'onde  $\mathbf{k}_i$  soit diffusé avec le vecteur d'onde  $\mathbf{k}_d$  dans l'élément d'angle solide  $d\Omega$  autour de la direction de  $\mathbf{k}_d$  et avec une énergie comprise entre  $E$  et  $E + \hbar d\omega$  [55,56] :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{\mathbf{k}_d}{\mathbf{k}_i} \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle b_{\alpha} b_{\beta} e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{\alpha}(0)} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{\beta}(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt, \quad (2.16)$$

$\langle \dots \rangle$  représentant la moyenne thermique de l'opérateur compris entre parenthèses, qui dans notre cas porte sur les positions  $\mathbf{r}_{\alpha}(0)$  et  $\mathbf{r}_{\beta}(t)$  des noyaux de l'échantillon.

En simplifiant cette expression, on peut séparer la contribution de la diffusion cohérente de celle de la diffusion incohérente, qui ont une nature profondément différente :

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} &= \frac{\sigma_{coh}}{4\pi} \frac{\mathbf{k}_d}{\mathbf{k}_i} \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{\alpha}(0)} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{\beta}(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \\ &+ \frac{\sigma_{inc}}{4\pi} \frac{\mathbf{k}_d}{\mathbf{k}_i} \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{\alpha}(0)} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{\alpha}(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt, \end{aligned} \quad (2.17)$$

et on peut écrire,

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{coh} + \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{inc}. \quad (2.18)$$

Pour avoir accès à la signification physique des termes qui apparaissent dans la relation 2.18 ont été définies la *fonction de diffusion intermédiaire* et celle d'*auto-corrélation* :

$$I(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \langle e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{\alpha}(0)} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{\beta}(t)} \rangle; \quad I_{inc}(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \langle e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{\alpha}(0)} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{\alpha}(t)} \rangle, \quad (2.19)$$

leurs transformées de Fourier représentant les *fonctions de diffusion* :

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I(\mathbf{Q}, t) e^{-i\omega t} dt \quad \text{et} \quad S_{inc}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I_{inc}(\mathbf{Q}, t) e^{-i\omega t} dt, \quad (2.20)$$

directement déterminables dans une expérience de diffusion de neutrons. La section efficace de diffusion s'écrit finalement :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{1}{4\pi} \frac{\mathbf{k}_d}{\mathbf{k}_i} [\sigma_{coh} S(\mathbf{Q}, \omega) + \sigma_{inc} S_{inc}(\mathbf{Q}, \omega)]. \quad (2.21)$$

Les deux contributions à la diffusion fournissent différentes informations sur le système :

- La partie cohérente dépend des corrélations entre les positions des différents noyaux et représente une information collective, c'est-à-dire les interférences entre les ondes parvenant des différents noyaux ;
- La partie incohérente dépend des corrélations entre les positions d'un seul noyau à des temps différents et fournit une information sur leurs mouvements individuels (translations, rotations, vibrations).

Dans notre travail la partie incohérente de la diffusion nous intéresse le plus, c'est celle que nous traiterons par la suite. À partir de la fonction de diffusion incohérente  $S_{inc}(\mathbf{Q}, \omega)$  nous avons accès à une séparation des différents types de mouvement du noyau diffuseur. En général la position instantanée d'un noyau est déterminée par trois vecteurs liés à des mouvements avec des temps caractéristiques différents : les

vibrations moléculaires internes rapides ( $10^{-15}$  -  $10^{-14}$  s), les réorientations des groupes chimiques où de la molécule entière ( $10^{-12}$  -  $10^{-11}$  s) et les déplacements à longue distance de la molécule à laquelle il appartient ( $10^{-10}$  -  $10^{-9}$  s). Nous pouvons alors écrire :

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{T}(t) + \mathbf{R}(t) + \mathbf{V}(t), \quad (2.22)$$

$\mathbf{T}(t)$  représentant la translation de la molécule dans son ensemble,  $\mathbf{R}(t)$  sa rotation et  $\mathbf{V}(t)$  tient compte du déplacement du diffuseur sous l'effet des vibrations moléculaires internes.

Dans l'hypothèse de l'absence de tout couplage entre les mouvements intervenant sur des échelles de temps différents, la fonction de diffusion incohérente peut être exprimée comme un produit de convolution entre les fonctions de diffusion correspondant à chaque type de mouvement :

$$S_{inc}(\mathbf{Q}, \omega) = S_{inc}^T(\mathbf{Q}, \omega) \otimes S_{inc}^R(\mathbf{Q}, \omega) \otimes S_{inc}^V(\mathbf{Q}, \omega). \quad (2.23)$$

Expérimentalement, les vibrations apparaissent dans la région inélastique du spectre au delà de 100 meV, les librations produites par les phonons (dans le cas d'un échantillon cristallin) entre 1 et 10 meV, et les rotations et les translations qui sont à la base de l'élargissement quasi-élastique du pic élastique entre 1 et 100  $\mu$ eV.

Pour un échantillon liquide présentant des translations de longue-portée, nous pouvons en conséquence écrire :

$$S_{inc}(\mathbf{Q}, \omega) = e^{-\langle u^2 \rangle \mathbf{Q}^2} [S_{inc}^T(\mathbf{Q}, \omega) \otimes S_{inc}^R(\mathbf{Q}, \omega) + S_{inc}^I(\mathbf{Q}, \omega)], \quad (2.24)$$

et pour un solide,

$$S_{inc}(\mathbf{Q}, \omega) = e^{-\langle u^2 \rangle \mathbf{Q}^2} [S_{inc}^R(\mathbf{Q}, \omega) + S_{inc}^I(\mathbf{Q}, \omega)], \quad (2.25)$$

le terme  $e^{-\langle u^2 \rangle \mathbf{Q}^2}$  représentant le facteur Debye-Waller,  $\langle u^2 \rangle$  est le déplacement moyen quadratique des atomes et  $S_{inc}^I(\mathbf{Q}, \omega)$  est le terme inélastique.

La fonction d'auto-corrélation de van Hove [58],  $G_s(\mathbf{r}, t)$ , représentant la probabilité de trouver un atome dans la position  $\mathbf{r}$  au moment  $t$ , s'il est à l'origine au moment  $t = 0$ , s'écrit :

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} I_{inc}(\mathbf{Q}, t) e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{Q} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} S_{inc}(\mathbf{Q}, \omega) e^{-i(\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} d\mathbf{Q} d\omega. \quad (2.26)$$

Si l'on considère maintenant un noyau diffusant de façon isotrope dans tout l'espace, la fonction  $G_s(\mathbf{r}, t)$  satisfait la loi de Fick :

$$D\nabla^2 G_s(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial}{\partial t} G_s(\mathbf{r}, t), \quad (2.27)$$

qui a pour solution :

$$G_s(\mathbf{r}, t) = (4\pi Dt)^{-3/2} e^{-r^2/4Dt}, \quad (2.28)$$

et le déplacement moyen quadratique,  $\langle r^2(t) \rangle = \int |r|^2 G_s(\mathbf{r}, t) dr = 6Dt$ , correspond à la loi de la diffusion brownienne d'Einstein. Les transformation de Fourier dans l'espace et dans temps de (2.28) nous conduisent finalement à la fonction de diffusion intermédiaire

$$I_{inc}(\mathbf{Q}, t) = \int G_s(\mathbf{r}, t) e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = e^{-D\mathbf{Q}^2 t}, \quad (2.29)$$

et à la loi de diffusion :

$$S_{inc}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-D\mathbf{Q}^2 t} e^{-i\omega t} dt = \frac{1}{\pi} \frac{D\mathbf{Q}^2}{\omega^2 + (D\mathbf{Q}^2)^2}. \quad (2.30)$$

Il résulte que le spectre en énergie des neutrons diffusés est une lorentzienne avec une augmentation parabolique de sa demi-largeur à mi-hauteur,  $\Gamma$ , en fonction du transfert de moment :

$$\Gamma(\mathbf{Q}) = D\mathbf{Q}^2. \quad (2.31)$$

Pourtant ce comportement est valable seulement quand les interactions inter-particules sont très faibles et a été effectivement observé pour l'argon liquide, où la diffusion incohérente de neutrons fournit une détermination directe du coefficient de diffusion. De façon générale, des déviations systématiques de cette loi apparaissent quand les interactions inter-particules augmentent et en particulier aux grandes valeurs de  $Q$ , puisque sur des distances de quelques diamètres moléculaires l'environnement n'est plus continu, et des mécanismes microscopiques interviennent.

Au cours des années, une grande diversité de modèles plus élaborés ont été développés essayant de décrire les comportements observés dans différents systèmes. On trouvera un compte-rendu de ces méthodes dans les livres de référence mentionnés plus haut.

Du point de vue pratique, à cause de la résolution finie des instruments, le pic élastique n'est pas infiniment étroit, et a souvent une forme triangulaire, sa largeur limitant le domaine temporel sur lequel les mouvements sont observables. Par exemple, le temps caractéristique des mouvements analysés par un spectromètre de retrodiffusion (en anglais : 'backscattering' - BS) est de  $10^{-9}$  -  $10^{-10}$  s, alors que les spectromètres de temps de vol (en anglais : 'time-of-flight' - TOF) analysent des mouvements dans le domaine  $10^{-11}$ - $10^{-12}$  s. Des mouvements trop lents ou trop rapides seront hors de portée de l'instrument. Par exemple, les mouvements lents de translation d'une grande molécule dans un liquide, analysés avec un spectromètre TOF, seront cachés au-dessous du pic élastique, alors que l'élargissement quasi-élastique nous permet d'obtenir les temps caractéristiques des mouvements rapides de rotation des molécules autour de

leurs centre de masse quasi-immobile. L'analyse du même système avec un spectromètre BS, par contre, peut nous révéler le fait qu'il y a un élargissement du pic élastique dû aux mouvement de translation, alors que la contribution des mouvements de rotation est trop large et apparaît comme un fond plat.

Au cours de notre travail nous avons utilisé les spectromètre IN16 (BS) et IN5 (TOF), de l'Institut Laue Langevin, pour analyser la transition de phase liquide-solide réversible découverte dans la solution de 4-méthyle-pyridine (4MP) contenant  $\alpha$ -cyclodextrine ( $\alpha$ CD), et le complexe d'inclusion  $\alpha$ CD/4MP à état cristallin à basse température. Les résultats obtenus sont présentés dans le Chapitre 6 et dans l'Annexe A.



---

### La dynamique moléculaire

---

Comprendre la relation entre la structure et les propriétés est un sujet d'importance fondamentale qui est abordé par une combinaison de méthodes expérimentales et théoriques.

Le traitement théorique des problèmes du domaine des matériaux demande des simplifications considérables pour les rendre solubles analytiquement. L'utilisation des ordinateurs de plus en plus performants a changé cette situation en rendant possible l'*expérience numérique*. Dans ce cas l'ordinateur est utilisé comme un *laboratoire virtuel* où le système est étudié. Les propriétés macroscopiques (les observables) sont déterminées en évaluant par des méthodes numériques le comportement d'un système moléculaire microscopique théorique et en appliquant les méthodes de la mécanique statistique.

Le terme générique *simulation moléculaire* est utilisé généralement pour décrire les méthodes *Monte-Carlo* (MC) et de *dynamique moléculaire* (DM). Les simulations MC utilisent une stratégie stochastique pour étudier les systèmes en équilibre thermique, la dynamique étant intrinsèquement absente. Les simulation DM constituent une voie vers les propriétés dynamiques du système : les coefficients de transport, les réponses aux perturbations dépendantes du temps, les propriétés rhéologiques et le spectre vibrationnel.

Dans ce chapitre nous présentons la méthode de *dynamique moléculaire* utilisée pendant notre travail. Des plus amples informations peuvent être trouvées dans les ouvrages de référence [59–61].



### 3.1 Équations de mouvement

Les simulations de dynamique moléculaires reposent sur une intégration numérique, pas à pas, des équations du mouvement classiques, qui dans le cas le plus simple d'un système atomique s'écrivent :

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}_i \quad \mathbf{f}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} U. \quad (3.1)$$

Les forces  $\mathbf{f}_i$  qui s'appliquent sur les atomes doivent être calculées à partir d'une fonction de potentiel  $U(\mathbf{r}^N)$ , où  $\mathbf{r}^N = (r_1, r_2, \dots, r_N)$  représente le jeu complet de  $3N$  coordonnées atomiques.

### 3.2 Interactions moléculaires

Un champ de force moléculaire prend en compte les interactions entre atomes liés, souvent représentées par des constantes de force, et les interactions inter-moléculaires de type van der Waals ou coulombiennes.

#### 3.2.1 Interactions intra-moléculaires

La partie du potentiel caractérisant les liaisons covalentes d'une molécule générique contient plusieurs termes représentant l'élongation des liaisons, les déformations d'angles entre les atomes voisins et les déformations de torsion. Le cas d'une molécule chaîne simple est présenté dans la figure 3.1, et les premiers termes du potentiel, développé en fonction des coordonnées internes sont :

$$U_{\text{intramoléculaire}} = \frac{1}{2} \sum_{\text{liaisons}} k_{ij}^r (r_{ij} - r_{\text{eq}})^2 \quad (3.2)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{\text{angles} \\ \text{pliage}}} k_{ijk}^\theta (\theta_{ijk} - \theta_{\text{eq}})^2 \quad (3.3)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{\text{angles} \\ \text{torsion}}} \sum_m k_{ijkl}^{\phi, m} (1 + \cos(m\tau_{ijkl} - \gamma_m)), \quad (3.4)$$

$k$  étant les constantes de force. L'élongation d'une liaison est caractérisée par l'écart entre la distance instantanée entre deux atomes adjacents  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  et la distance à l'équilibre  $r_{\text{eq}}$ . Les déformations des angles de valence,  $\theta_{ijk}$ , s'écrivent :

$$\cos \theta_{ijk} = \hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{jk} = (\vec{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \vec{\mathbf{r}}_{jk}) / (r_{ij} r_{jk}) \quad (3.5)$$

Le développement du potentiel est limité aux termes harmoniques en ce qui concerne les longueurs de liaison et les angles de valence. Les angles de torsion  $\tau_{ijkl}$  sont définis en

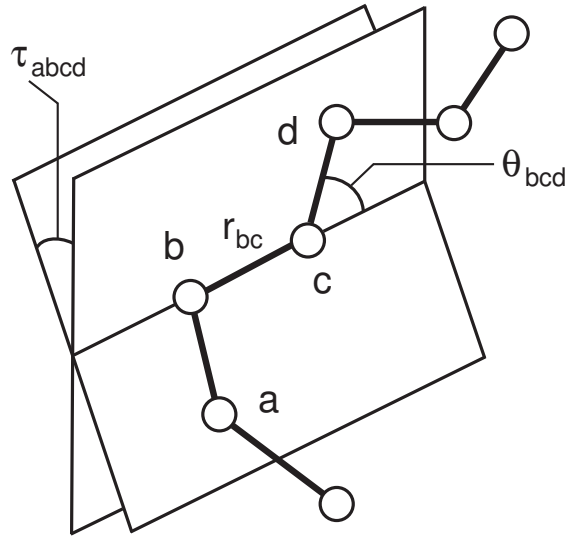


FIG. 3.1: La géométrie d'une molécule simple illustrant les coordonnées internes : la distance inter-atomique  $r_{bc}$ , l'angle de pliage  $\theta_{bcd}$  et l'angle de torsion  $\tau_{abcd}$ .

tenant compte des trois liaisons successives, et représentent l'angle entre les vecteurs unités perpendiculaires aux plans définis par chaque paire de liaisons :

$$\cos \tau_{ijkl} = \hat{n}_{ijk} \cdot \hat{n}_{jkl} = (\hat{r}_{ij} \times \hat{r}_{jk}) \cdot (\hat{r}_{jk} \times \hat{r}_{kl}) / (\sin \phi_{ijk} \sin \phi_{jkl}), \quad (3.6)$$

le terme correspondant dans le potentiel est développé en série de Fourier.

En plus des termes 3.2-3.4 le potentiel doit inclure des termes croisés décrivant le couplage entre les différentes coordonnées.

### 3.2.2 Interactions inter-moléculaires

Les contributions inter-moléculaires au potentiel total peuvent être divisées en termes dépendant des coordonnées des atomes individuels, des paires, des triplets etc. :

$$U_{\text{intermoléculaire}} = \sum_i u_1(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2(r_i, r_j) + \dots \quad (3.7)$$

$u_1(r)$  décrit l'effet d'un champ externe sur le système. Les autres termes caractérisent les interactions inter-particules et dans la majorité des cas un potentiel des paires est suffisant pour décrire la physique essentielle du problème.

Le plus connu potentiel des paires pour décrire les interactions de type van der Waals entre particules non-chargées est le potentiel Lennard-Jones 12-6 :

$$u^{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (3.8)$$

contenant un terme attractif  $-(1/R^6)$  dominant aux grandes distances de séparation entre particules et un autre qui tient compte de la répulsion de courte distance  $1/R^{12}$  causée par la superposition d'orbitales électroniques. Dans cette relation,  $\varepsilon$  représente la profondeur du puits de potentiel,  $\sigma$  définit le domaine d'action, c'est-à-dire la distance pour laquelle  $u(r) = 0$ . Ces paramètres sont obtenus pour chaque paire d'atomes soit à la suite des calculs *ab initio* soit à partir des données expérimentales du deuxième coefficient viriel,  $B_{2V}(T)$  [62].

Si le système contient des particules chargées, leurs interactions sont décrites par un potentiel de type Coulomb :

$$u^{\text{Coulomb}}(r_{ij}) = \frac{Q_i Q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}, \quad (3.9)$$

$Q_i, Q_j$  étant les charges partielles attribuées aux atomes  $i$  et  $j$ , et  $\varepsilon_0$  la constante diélectrique du milieu.

### 3.2.3 Affinement des paramètres

Il existe une grande diversité des champs de force disponibles actuellement dans la monde scientifique qui se distinguent par trois principaux aspects :

- la forme du potentiel utilisé ;
- les termes croisés pris en compte ;
- la méthode par laquelle ses paramètres ont été affinés (expérimentale ou par calculs *ab initio*).

Certains sont simplifiés au maximum pour pouvoir être utilisés pour des systèmes de grande taille, tels que les protéines (e.g. AMBER [63], CHARMM [64]). D'autres ont été affinés pour reproduire des propriétés plus sensibles aux interactions, comme le spectre vibrationnel ou des propriétés thermophysiques, et incluent plusieurs termes croisés (e.g. MM3 [65], MM4 [66]).

Dans notre travail nous avons utilisé essentiellement le champ de force **Compass**. **Compass** (Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies) [67] est le meilleur champ de force disponible actuellement. La majorité de ses paramètres ont été obtenus à partir des calculs *ab initio* et de dynamique moléculaire et ont été affinés pour reproduire différentes propriétés (structurelles, vibrationnelles, thermophysiques) pour une grande variété de molécules organiques, dans la classe des alcanes ou du benzène, en phase condensée ou en phase vapeur.

## 3.3 L'algorithme de la dynamique moléculaire

L'algorithme générale d'un programme de dynamique moléculaire (DM) est très simple. Il contient trois parties essentielles :

- Dans un premier temps il a besoin d'une formulation initiale du système qui sera simulé, qui doit reproduire le mieux possible les observations expérimentales. Les positions  $r$  et les vitesses  $v$  pour tous les atomes sont spécifiées, ainsi que le champs des forces  $U$ .
- De ces données initiales les forces s'appliquant sur chaque atome sont calculées.
- Finalement le mouvement des atomes est calculé en résolvant numériquement les équations du mouvement.

Pour obtenir la trajectoire, les deux dernières étapes sont répétées, et pour chaque nouvelle configuration obtenue, en fonction de l'ensemble statistique dans lequel la simulation est effectuée, les paramètres qui varient (énergie, température, pression etc.) sont calculés. En général, après quelques pas, le système arrive à l'équilibre et une grande diversité de propriétés et de comportements peut être analysée.

La suite de cette section décrit les détails d'une simulation DM typique.

### 3.3.1 Le calcul de la force

La force s'appliquant sur chaque atome une fois le potentiel  $U(r^N)$  spécifié,

$$f_i = -\frac{\partial}{\partial r_i} U(r^N), \quad (3.10)$$

est obtenue en calculant la force entre les paires d'atomes non-liées :

$$f_i = -\sum_j f_{ij}. \quad (3.11)$$

à laquelle on rajoute les forces dues aux interactions entre les atomes liés, et celles dues aux contraintes et/ou aux champs externes. Comme la majeure partie du temps de calcul dans une simulation DM est utilisée pour le calcul des forces, elles doivent être spécifiées analytiquement. La force associée au potentiel Lennard-Jones  $u^{LJ}(r)$  est :

$$f_{ij} = \frac{48\varepsilon}{r_{ij}^2} \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \frac{1}{2} \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \vec{r}_{ij}. \quad (3.12)$$

Les forces correspondant à la partie intra-moléculaire sont également faciles à calculer, quelques exemples étant donnés dans l'Annexe C de la référence [59].

### 3.3.2 Les algorithmes d'intégration temporelle

De la grande variété des méthodes numériques pour intégrer les équations de mouvement [68], les plus utilisées dans les simulations DM sont les algorithmes de Verlet et les algorithmes 'prédicteur-correcteur' (PC). Alors que les méthodes Verlet, très simples, stables, rapides et ayant besoin d'un espace mémoire minimale, sont adaptées

pour simuler les systèmes de grandes dimensions, les méthodes PC, plus précises, sont utilisées pour les problèmes complexes, comme dans le cas des simulation des corps rigides ou dans la dynamique avec contraintes, ou si les équations du mouvement contiennent des forces qui dépendent de la vitesse.

### L'algorithme de Verlet.

L'idée de base de l'algorithme de Verlet [69] est de développer en série de Taylor les coordonnées des particules  $\mathbf{r}(t)$ , autour du temps  $t$

$$\begin{aligned}\mathbf{r}(t + \Delta t) &= \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}\mathbf{b}(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \\ \mathbf{r}(t - \Delta t) &= \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}\mathbf{b}(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4),\end{aligned}\tag{3.13}$$

$\mathbf{v}$  représentant les vitesses,  $\mathbf{a}$  les accélérations et  $\mathbf{b}$  les troisièmes dérivés de  $\mathbf{r}$  par rapport au temps  $t$ . En faisant la somme de ces deux équations il résulte

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \frac{f(t)}{m}\Delta t^2 + O(\Delta t^4),\tag{3.14}$$

la forme de base d'algorithme Verlet, où  $\mathbf{a}(t)$  est la force divisée par la masse, et la force, à son tour, est une fonction des positions  $\mathbf{r}(t)$ .

On peut voir que, l'estimation de la nouvelle position contient une erreur de l'ordre de  $\Delta t^4$ , où  $\Delta t$  est le pas de temps dans la simulation, et les vitesses ne sont pas utilisées dans ce calcul. En général, toutefois, les vitesses sont indispensables pour évaluer l'énergie cinétique  $K$  et la température instantanée, et peuvent être obtenues en connaissant la trajectoire, par l'expression :

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t^2).\tag{3.15}$$

En pratique, dans les simulations, sont utilisées deux versions dérivées de l'algorithme Verlet original appelées : l'algorithme Verlet 'leapfrog' et l'algorithme Verlet vitesse.

Dans l'algorithme Verlet *leapfrog* :

$$\begin{aligned}\mathbf{v}(t + \Delta t/2) &= \mathbf{v}(t - \Delta t/2) + \mathbf{a}(t)\Delta t \\ \mathbf{r}(t + \Delta t) &= \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t + \Delta t/2)\Delta t \\ \mathbf{a}(t + \Delta t) &= f(t + \Delta t)/m.\end{aligned}\tag{3.16}$$

les vitesses et les positions calculées sont asynchrones avec un demi-pas temporel (d'où provient aussi le nom de la méthode) et, en conséquence, l'énergie totale ne peut pas être calculée directement.

La méthode Verlet *vitesse*, corrige ce fait, les positions et les vitesses étant calculées en même temps :

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t + \Delta t) &= \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t) (\Delta t)^2 \\ \mathbf{v}(t + \Delta t) &= \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}[\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t + \Delta t)] \Delta t \\ \mathbf{a}(t + \Delta t) &= f(t + \Delta t) / m. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Comme on peut voir dans l'équation (3.15), l'erreur dans le calcul des vitesses et de l'ordre  $\Delta t^2$  plutôt que de l'ordre  $\Delta t^4$ , d'autres méthodes équivalentes Verlet, qui calculent les vitesses avec plus de précision ont été développées. La méthode de Beeman [70] est un exemple.

### L'algorithme prédictor-correcteur.

Les algorithmes prédictor-correcteur (PC) sont des *méthodes à valeurs multiples*, dans le sens où elles utilisent les données calculées dans plusieurs itérations antérieures. Dans le pas '*prédictor*' ces données sont extrapolées pour *prédire* la valeur qui sera produite dans l'itération suivante. Dans le pas '*correcteur*' cette valeur est utilisée dans une intégration de type Simpson pour évaluer la partie droite de l'équation différentielle.

La méthode PC la plus populaire est celle appelée Adams-Bashforth-Moulton. Nous n'insistons pas sur ces méthodes, car elles sont traitées en détail dans livres de référence [71–73].

### 3.3.3 Conditions aux limites périodiques

Pour minimiser les effets dus à la dimension finie du système qui peut être effectivement simulé, la méthode classique est d'utiliser des *conditions aux limites périodiques*.

L'utilisation des conditions aux limites périodiques implique que chaque atome de la boîte de simulation interagit non seulement avec les autres atomes de la boîte, mais aussi avec leurs images. Même si apparemment le nombre d'interactions augmentent énormément, elles sont limitées par le rayon d'action du potentiel utilisé. De plus, si le *critère d'image minimale* est employé seulement l'image la plus proche sera candidate pour des interactions, les autres étant négligées. En général, une grande variété de systèmes est convenablement décrite dans la limite de ces approximations. Toutefois, pour les systèmes dans lesquels les interactions de longue portée jouent un rôle important, elles ne sont pas appropriées, et dans ces situations une sommation de type Ewald [74,75] est utilisée.

### 3.4 Analyse des résultats

À partir d'une simulation de dynamique moléculaire, différentes propriétés macroscopiques du système peuvent être obtenues. Leur calcul ressemble à une mesure réelle, et comme les résultats sont affectés de fluctuations statistiques ils doivent être traités avec les méthodes statistiques utilisées couramment dans l'analyse des expériences réelles. Cette section présente les principales quantités mesurables dans une simulation DM.

#### La caractérisation de l'équilibre

Un aspect important dans une simulation MD est la caractérisation de l'équilibre, avant d'effectuer n'importe quelle mesure, le système doit s'équilibrer. Sa caractérisation n'est pas facile, particulièrement pour les systèmes de petite taille, avec des fluctuations importantes. En général, toutefois, les quantités physiques s'approchent exponentiellement en temps de leurs valeurs moyennes, même si le temps de relaxation peut différer d'une quantité à l'autre.

Une indication simple de l'équilibrage est le taux avec lequel la distribution des vitesses converge vers l'expression classique de la distribution Maxwell des vitesses. L'équilibre est caractérisé globalement par la fonction  $H$  de Boltzmann :

$$H(t) = \int f(\mathbf{v}, t) \ln f(\mathbf{v}, t) d\mathbf{v}, \quad (3.18)$$

pour laquelle il peut être démontré que  $\langle dH/dt \rangle \leq 0$ , l'égalité ayant lieu seulement quand  $f(\mathbf{v})$  est la distribution de Maxwell [76].

#### L'énergie potentielle

Quand les forces sont calculées, l'énergie potentielle pour chaque terme de l'interaction est calculée aussi. L'énergie potentielle totale instantanée est la somme entre les différentes contributions, telles que Lennard-Jones, Coulomb et celles dues aux interactions intra-moléculaires.

#### L'énergie cinétique et la température

L'énergie cinétique instantanée se calcule simplement en utilisant la formule :

$$E_{cinét.} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2. \quad (3.19)$$

La température est liée à l'énergie cinétique par la formule bien connue d'équipartition, qui attribue une énergie cinétique moyenne  $k_B T/2$  à chaque degré de liberté :

$$\frac{3}{2} N k_B T = E_{cinét.} \quad (3.20)$$

### La pression et le viriel

La mesure de la pression dans une simulation DM est basée sur l'équation du viriel de Clausius :

$$PV = Nk_B T + \frac{1}{d} \left\langle \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right\rangle, \quad (3.21)$$

qui dans le cas d'un potentiel pair devient

$$P = \rho k_B T + \frac{1}{dV} \left\langle \sum_i \sum_{j>i} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{f}(\mathbf{r}_{ij}) \right\rangle, \quad (3.22)$$

$d$  étant la dimensionalité du système (2 ou 3), et  $\mathbf{f}(\mathbf{r}_{ij})$  la force entre les particules  $i$  et  $j$  à une distance  $\mathbf{r}_{ij}$ . En tenant compte de l'expression (3.20) entre la température et l'énergie cinétique des atomes, la pression peut s'écrire aussi :

$$P = \frac{\rho}{3N} \left\langle 2E_{cinét.} + \sum_i \sum_{j>i} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij} \right\rangle. \quad (3.23)$$

### La courbe calorique

La mesure de l'énergie totale  $E = E_{cinét.} + U$  du système (appelée aussi énergie interne) dans plusieurs simulations effectuées à des températures  $T$  différentes, permet de construire la *courbe calorique*  $E(T)$ . Cette dépendance peut être un outil important pour déterminer l'apparition d'une transition de phase, impliquant un saut dans  $E(T)$  pour des transitions de premier ordre, ou dans la dérivée de  $E(T)$  pour les transitions d'ordres supérieurs. En général, la température de la transition de phase, liquide-solide ou solide-liquide, par exemple, seront sous- ou sur-estimées, parce qu'un centre de cristallisation, ou de phase liquide, doit apparaître de façon spontanée, en absence des impuretés.

### La diffusion et le déplacement moyen carré

La diffusion est un processus où un système avec une concentration initiale non-uniforme (e.g., une goutte d'encre dans l'eau) s'homogénéise en absence de l'écoulement (sans agitation), à cause du mouvement moléculaire des particules. Dans un système continu, la loi macroscopique qui décrit la diffusion est la loi de Fick, qui affirme que le flux  $\mathbf{j}$  de l'espèce qui diffuse est proportionnel au gradient de la densité (concentration) de cette espèce :

$$\mathbf{j} = -D\nabla\rho, \quad (3.24)$$

où  $D$ , la constante de proportionnalité, est le *coefficient de diffusion*.

Si nous considérons l'équation de continuité exprimant la conservation de la quantité totale du matériel diffusant :

$$\frac{\partial\rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (3.25)$$



l'évolution temporelle de  $\rho$  est donné par l'équation :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \nabla^2 \rho, \quad (3.26)$$

qui s'applique pour l'auto-diffusion d'une seule espèce, et aussi pour la diffusion des espèces différentes l'une dans l'autre.

Dans une simulation DM d'un système contenant  $N$  particules discrètes  $\rho$  est simplement :

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)) \quad \text{avec} \quad \int \rho(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = N, \quad (3.27)$$

et  $D$  se calcule en utilisant l'expression d'Einstein :

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6Nt} \sum_{i=1}^N |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2, \quad (3.28)$$

où le terme  $\langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle$  représente le *déplacement moyen carré* (en anglais : '*mean square displacement*' - MSD) des atomes. Pratiquement,  $D$  s'obtient à partir de la pente du déplacement moyen carré en fonction de temps, et cette dépendance peut aussi être utilisée pour discriminer entre un liquide et un solide. En effet, si le système est solide le MSD se sature à une valeur finie, alors que pour un liquide il augmente linéairement avec le temps.

Une autre expression pour calculer le coefficient de diffusion  $D$ , impliquant la *fonction d'auto-corrélation de la vitesse*, est présentée dans la section suivante.

### Corrélations des fluctuations

L'analyse des corrélations spatiales et temporelles des quantités fluctuantes de l'espace de phases, dans une simulation DM, est un domaine très riche en informations structurales et dynamiques. Dans les deux paragraphes qui suivent nous présentons une courte introduction dans ce domaine.

#### a) Corrélations dans l'espace réel et réciproque

Même si l'état liquide est caractérisé par l'absence d'une structure permanente, il contient, néanmoins, des corrélations structurales bien définies, reflétant l'organisation moléculaire moyenne. Ces corrélations sont accessibles expérimentalement (directement ou indirectement) et fournissent un lien important avec le calcul. Les fonctions de corrélation dans l'espace réel ont généralement la forme :

$$\langle A(\mathbf{0})A(\mathbf{r}) \rangle_{\text{ens}} \quad (3.29)$$

et peuvent être obtenues directement par dynamique moléculaire.

Un exemple de fonction de corrélation de l'espace réel est la *fonction de corrélation des paires*  $g(\mathbf{r})$ , qui représente la probabilité de trouver une paire d'atomes séparés d'une

distance  $r$ , par rapport à la probabilité attendue pour une distribution aléatoire uniforme avec la même densité. Dans le cas d'un système isotrope, seule la séparation relative est significative :

$$g(r) = \frac{2V}{N^2} \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \delta(r - r_{ij}) \right\rangle, \quad (3.30)$$

et le résultat représente la *fonction de distribution radiale* (en anglais : '*radial distribution function* - RDF'), décrivant l'organisation locale moyenne autour des atomes. Pour un solide, où les molécules sont arrangées dans un ordre répétitif régulier, la RDF présente une série des pics situés aux positions correspondant à la structure cristalline (fcc, bcc, etc.). Pour un liquide,  $g(\mathbf{r})$  présente un pic dominant caractéristique à la distance atomique moyenne et oscille avec des pics qui décroissent exponentiellement aux grandes distances. Dans tous les cas,  $g(\mathbf{r})$  disparaît au dessous d'une certaine distance, où la répulsion atomique ne permet pas aux atomes de se rapprocher plus, et le facteur de normalisation assure que  $g(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 1$ .

Une quantité calculée souvent à partir de  $g(r)$  est le nombre moyen d'atomes situés entre les sphères de rayons  $r_1$  et  $r_2$  d'un atome donné,

$$\rho \int_{r_1}^{r_2} g(r) 4\pi r^2 dr \quad \text{ou} \quad \rho = N/V, \quad (3.31)$$

ce qui représente un moyen de définir des nombres de coordination même en présence d'un désordre.

Des informations structurales peuvent être obtenues aussi en travaillant dans l'espace réciproque. Une quantité d'intérêt est la transformée de Fourier spatiale de la densité locale,  $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$  :

$$\rho(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N e^{-\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i}. \quad (3.32)$$

où  $\mathbf{k}$  est le vecteur d'onde qui, pour une boîte de simulation cubique est  $\mathbf{k} = (2\pi/L)(n_x, n_y, n_z)$ ,  $L$  étant la longueur de la boîte et  $n_x, n_y, n_z$  des nombres entiers. Les fluctuations de  $\rho(\mathbf{k})$  sont liées au *facteur de structure statique*  $S(\mathbf{k})$  :

$$S(\mathbf{k}) = N^{-1} \langle \rho(\mathbf{k}) \rho(-\mathbf{k}) \rangle, \quad (3.33)$$

qui est mesurable expérimentalement par diffraction de neutrons et de rayons X.

La fonction de corrélation des paires est liée au facteur de structure  $S(\mathbf{k})$  par transformé de Fourier [77], dans le cas général, non-isotrope,

$$S(\mathbf{k}) = 1 + \rho \int g(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.34)$$

et pour les liquides isotropes

$$S(k) = 1 + 4\pi\rho \int \frac{\sin kr}{kr} g(r)r^2 dr. \quad (3.35)$$

### b) Corrélations temporelles

La grande puissance de la dynamique moléculaire par rapport aux autres méthodes de simulation réside dans le fait que l'évolution temporelle du système est calculée et donne des informations sur la dynamique du système.

Une *fonction de corrélation temporelle*  $\langle A(t_0)B(t_0+t) \rangle$  lie deux quantités de l'espace de phase calculées à un intervalle temporel  $t$  l'une de l'autre. Si  $A = B$  la fonction est appelé d'*auto-corrélation*, et pour un système à l'équilibre elle est indépendante du choix de l'origine du temps et peut être écrite  $\langle A(0)A(t) \rangle$ . Les intégrales temporelles (de  $t = 0$  à  $t = \infty$ ) de ces fonctions sont généralement associées aux coefficients de transport macroscopiques, l'exemple classique étant la relation Green-Kubo, où le coefficient de diffusion  $D$  est exprimé en fonction de la fonction d'auto-corrélation de la vitesse :

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle v(0) \cdot v(t) \rangle dt. \quad (3.36)$$

En considérant les transformées de Fourier des fonctions de corrélation nous arrivons à une description plus détaillée des phénomènes, les expressions du type (3.36) représentant seulement la limite à fréquence zéro de quantités plus générales [76].

Si nous généralisons l'équation (3.33) en tenant compte aussi de la variation temporelle de la densité on obtient la *fonction de diffusion intermédiaire*  $I(\mathbf{k}, t)$  :

$$I(\mathbf{k}, t) = N^{-1} \langle \rho(\mathbf{k}, t) \rho(-\mathbf{k}, 0) \rangle \quad \text{avec} \quad I(\mathbf{k}, 0) = S(\mathbf{k}). \quad (3.37)$$

Cette quantité s'obtient facilement dans une simulation DM, et sa transformée de Fourier temporelle est le *facteur de structure dynamique incohérent*  $S_{inc}(\mathbf{k}, t)$ , qui, comme on a vu dans la Section 2.2, peut être obtenu dans une expérience de diffusion inélastique des neutrons. La transformée de Fourier spatiale de  $I(\mathbf{k}, t)$  représente la fonction de corrélation de van Hove  $G(\mathbf{k}, t)$ , une généralisation de  $g(r)$  qui mesure la probabilité de trouver un atome dans la position  $\mathbf{k}$  au temps  $t$ , s'il était à l'origine à  $t = 0$ .

## 3.5 D'autres ensembles statistiques

La dynamique moléculaire conventionnelle, basée sur l'intégration temporelle des équations de Newton, diffère de la majorité des études expérimentales par le fait que c'est l'énergie et le volume qui sont fixés, plutôt que la température et la pression. En termes de la mécanique statistique, la dynamique moléculaire standard correspond à

l'ensemble microcanonique (NVE), alors que les expériences effectuées à une température constante correspondent à l'ensemble canonique (NVT) et, quand la pression est aussi constante (comme c'est généralement le cas pour la majorité des expériences effectuées dans le laboratoire), c'est l'ensemble isotherme-isobare (NPT) qui est obtenu.

Même si, à première vue, il paraît impossible d'effectuer des simulations DM dans d'autres ensembles que le microcanonique, heureusement c'est n'est pas le cas. Des méthodes pour simuler des tels ensembles existent, basées sur une reformulation des équations du mouvement de Lagrange du système. Nous donnerons quelques exemples à la suite.

H. C. Andersen [78] proposait une méthode pour simuler l'ensemble isoenthalpic-isobare (NPH), en introduisant un nouveau degré de liberté, le volume de la boîte de simulation, qui devient une variable dynamique. La pression est maintenue constante en variant de façon isotrope le volume du conteneur. Dans ce cas, le paramètre qui se conserve c'est l'enthalpie  $H = E + PV$ .

M. Parinello et A. Rahman [79–81] ont développé une variante dans laquelle la forme de la boîte varie aussi, en obtenant une simulation dans l'ensemble isotherme-isobare (NPT). Cette méthode permet l'étude des transitions de phase structurales (surtout à l'état solide) en fonction de la pression ou de la température, où, par exemple, le système abandonne une certaine structure cristalline en faveur d'une autre.

À la suite, S. Nosè et W. Hoover [82, 83] ont développé une méthode pour simuler l'ensemble canonique (NVT) en introduisant un terme de friction dépendant de temps, l'évolution temporelle étant obtenue en essayant de ramener l'énergie cinétique instantanée à l'énergie cinétique moyenne  $(3N/2)k_B T$  en utilisant une méthode de rétroaction (en anglais : 'feedback').

### 3.6 Transitions de phase

Un domaine en plein essor au cours des dernières années est le développement des méthodes fiables et systématiques pour étudier les phénomènes critiques par simulation [61]. Dans ces recherches une place importante est occupée par l'analyse des transitions de phase de premier ordre. Même si expérimentalement, ces transitions peuvent être facilement localisées (à une densité et température appropriée, un système initialement homogène se scinde en deux phases distinctes, séparées par une interface), dans une simulation, elles sont difficilement analysables en raison de la dimension limitée du système étudié, qui fait que la majorité des particules se trouvent dans ou très proche de l'interface divisant les deux phases.

Néanmoins, un moyen existe pour étudier les transitions de phase de premier ordre vapeur-liquide ou liquide-liquide dans la *méthode de l'ensemble de Gibbs* développée par A. Z. Panagiotopoulos pour les simulations de type Monte-Carlo [84].

Par contre, il n'y a aucune méthode numérique efficace pour simuler la coexistence entre les phases liquide et solide dans un système multi-composant, même si la *méthode de l'ensemble semi-grand* de D.A. Kofke et E.D. Glandt [85] facilite considérablement l'étude de ces équilibres.

Dans notre travail une tentative d'analyser la transition de phase réversible liquide-solide découverte dans le système contenant  $\alpha$ CD dissoute dans 4-méthyle-pyridine a été effectuée par dynamique moléculaire dans l'ensemble isotherme-isobare de M. Parinello et A. Rahman et en utilisant le champ de forces **Compass**. Les simulations et l'analyse des résultats obtenus sont présentées dans le Chapitre 7.

## Deuxième partie

### Les molécules photochromes



## 4.1 Introduction

Le développement des matériaux photochimiques et photophysiques à base de molécules photochromes est motivé par les nouvelles applications de la lumière dans les domaines du transfert, traitement et stockage d'informations. Dans ces matériaux, la réaction photochimique, induite par excitation optique, conduit à un changement réversible de la couleur et à la formation d'un ou plusieurs photoproduits dont la stabilité dépend des paramètres intrinsèques de la molécule, de son environnement et de la température de l'échantillon. Le mécanisme de photochromisme est induit par différents processus : par isomérisation *cis-trans*, par électrocyclisation, et par tautomérisation résultant d'un transfert de proton le long des liaisons hydrogène. En conséquence, le phénomène de photoconversion est accompagné d'une redistribution de la densité électronique et d'un changement de conformation de la molécule qui est plus ou moins important selon le type du processus à la base de la réaction de photocoloration.

Il est envisageable que l'inclusion dans les cages des cyclodextrines peut améliorer la photostabilité des molécules 'invitées'. Après la formation du complexe des processus photochimiques (par exemple, l'isomérisation) peuvent diminuer, stabilisant la molécule et favorisant la désactivation par fluorescence.

Dans ce chapitre nous présentons les résultats obtenus à la suite de l'analyse des complexes d'inclusion de la cyclodextrine avec trois molécules photochromes étudiées auparavant dans notre groupe à l'état non-complexé [2-5].



## 4.2 Étude bibliographique sur les molécules étudiées

### 4.2.1 Le ThioIndigo

Le thioindigo,  $C_{16}H_8O_2S_2$  (p.m. = 296.36 ; p.f. = 365°C), de couleur rouge sombre, fait partie du groupe des colorants indigoïdes. L'indigo, un colorant bleu foncé avec des reflets violets ou rougeâtres est connu depuis l'antiquité. Obtenu primitivement à partir de l'indican (extrait d'indigotier, un arbre originaire d'Inde) est actuellement fabriqué par synthèse. La structure de base de ces composés est présentée dans la figure (4.1) - I, où X peut être NH, NCH<sub>3</sub>, S, Se, ou O, les composés correspondants étant respectivement l'indigo, le N,N'-diméthyleindigo, le thioindigo, le sélénindigo et l'oxindigo.

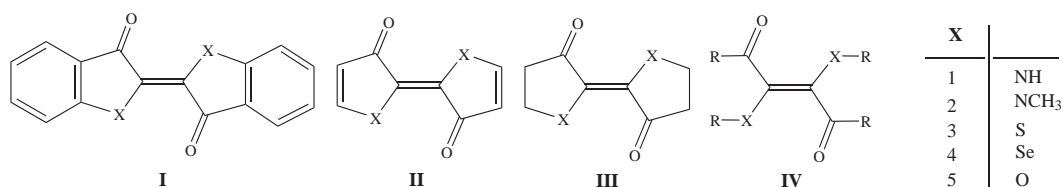


FIG. 4.1: Les structures de base du groupe des composés indigoïdes [86], avec le chromophore systématiquement dégradé, et leurs substituants habituels.

Deux isomères, le *cis* et le *trans*, obtenus par une rotation de 180° d'une partie de la molécule autour de la liaison double ont été observés pour de nombreux colorants indigoïdes. Ces isomères se transforment l'un en l'autre lorsqu'on les irradie sélectivement dans leur première bande d'absorption. Pour chacun d'eux, un seul isomère, en général l'isomère *trans*, est stable.

Pour indigo (X = NH) cette isomérisation n'est pas observée à cause de la stabilisation par liaisons hydrogène de la forme *trans* [87]. Par contre, le thioindigo (X = S) s'isomérisse rapidement avec un bon rendement quantique, quand il est irradié dans le visible, et revient, dans le noir, à sa structure la plus stable.

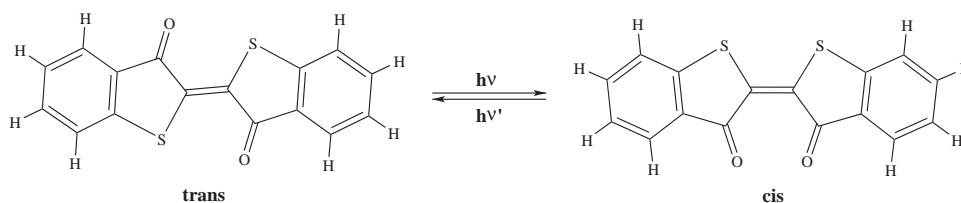


FIG. 4.2: La photo-isomérisation "cis-trans" réversible du thio-indigo.

L'étude de cette propriété et de ses applications potentielles dans les mémoires optiques a alimenté des recherches menées par différentes techniques de spectroscopie, même à l'état liquide ou en matrice solide (voir [2]).

Concernant des études antérieures sur l'inclusion des composés indigoides dans des zéolites et cyclodextrines, nous citons R. Hoppe [88] et E. L. Roberts [89].

#### 4.2.2 Le SalicylideneAniline

L'anil de l'aldéhyde salicylique, ou N-SalicylideneAniline (SA),  $C_{13}H_{11}NO$  (p.m. = 197.24, p.f.=48-49°C), est une molécule photochrome mettant en jeu un 'transfert de proton intramoléculaire' (PIPT, 'photoinduced intramolecular proton transfer') du groupe *o*-hydroxy à un atome d'azote proche, la forme métastable ayant une longue durée de vie (de la  $\mu$ s dans les alcanes, jusqu'à quelques heures en phase cristalline) [90]. L'irradiation dans l'UV de cristaux purs ou mixtes (D. Higelin, [91]), de verres et de solutions (M. Ottolenghi, 1967 [92]), conduit à une coloration rouge typique due à l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption située autour de 480 nm. Cette coloration disparaît, après l'irradiation avec de la lumière dans le visible, ou par voie thermique, en chauffant les cristaux.

Le mécanisme du photochromisme, proposé par Cohen, est celui présenté dans la Figure 4.3.

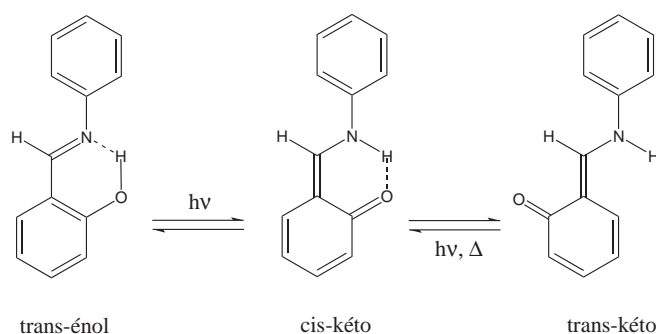


FIG. 4.3: Le mécanisme du photochromisme du SA.

Un étude bibliographique détaillé sur le SA et l'analyse spectroscopique de 2-(2'-Salicylidene-Aminophenyl)-Benzimidazole (SABI), une nouvelle molécule synthétisée par l'équipe du Prof. J.-M. Lehn, peuvent être trouvées dans la thèse de K. Kuldová [3].

#### 4.2.3 Le Dinitrobenzyle-pyridine

La 2-(2',4'-Dinitrobenzyle)pyridine ou  $\alpha$ -DNBP,  $C_{12}H_9N_3O_4$  (p.m.=259.218), est une autre molécule photochrome présentant un 'transfert de proton intramoléculaire', sous l'effet d'une excitation optique dans le proche-U.V.. Un hydrogène de l'atome de carbone du groupe méthylène, qui devient plus acide dans l'état excité, est transféré vers les sites accepteurs (groupement *ortho*-nitro ou l'azote de pyridine) qui deviennent plus basiques.

Le photochromisme du  $\alpha$ -DNBP, connu depuis 1925, a été observé pour la première fois en phase cristalline par Tschitschibabin [93]. L'effet est visible à l'oeil nu si, par exemple, on laisse au soleil pour quelques secondes une poudre d' $\alpha$ -DNBP. Elle prend alors une couleur bleu foncé et revient après quelques heures (dans l'obscurité) à la couleur initiale, jaune pâle. En 1960, Hardwick [94] a montré que cette propriété existe aussi en solution et que à la température ambiante la forme métastable a une courte durée de vie.

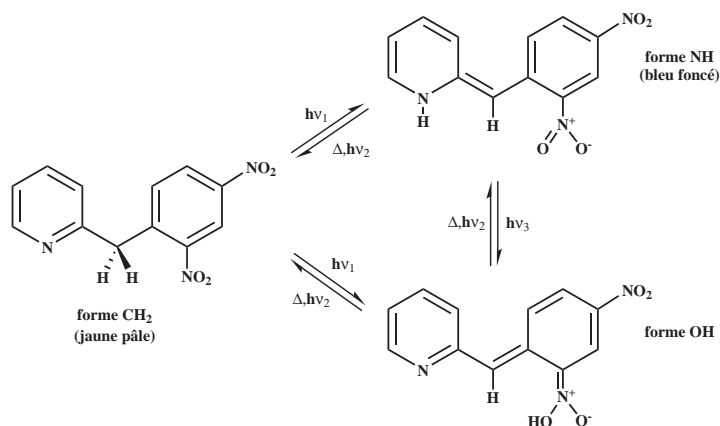


FIG. 4.4: Mécanisme du photochromisme de la molécule  $\alpha$ -DNBP.

À la suite beaucoup d'études ont été entreprises pour identifier la nature des tautomères impliqués dans la photoréaction. Des expériences utilisant des techniques pompe-sonde à grande résolution temporelle, l'absorption transitoire (Klemm E. [95], Takeda J. [96]) et le Raman de résonance (Yokoyama K. [97], Takahashi H. [98]), ont démontré l'existence de deux photoproduits, un composé de courte durée de vie ( $\sim 1\mu\text{s}$ ,  $\lambda_{max} \sim 420\text{ nm}$ ) attribué à la forme aci-nitro OH, qui relaxe thermiquement vers la forme quinoïde NH absorbant autour du  $\lambda_{max} \sim 570\text{ nm}$ . L'attribution de la forme colorée à l'isomère NH a été confirmée par A. Corval et al. [99] en 1996, en utilisant les méthodes spectroscopiques d'absorption infrarouge/visible et RMN du proton.

L'existence de l'isomère aci-nitro OH a montré que la présence de l'anneau pyridine, n'est pas indispensable au transfert de proton, et que l'effet de photochromisme peut être réalisé avec d'autres substituants. Toutefois, la présence du groupement nitro en position *ortho* est une condition nécessaire pour le photochromisme des dérivés nitrotoluènes [100–103] et nitrobenzyles [104]. À la suite de ces recherches, le mécanisme proposé pour le photochromisme du  $\alpha$ -DNBP est celui présenté dans la figure 4.4.

Dans des solvants polaires (éthanol, acétonitrile) un autre photoproduit a été mis en évidence (Takahashi [98], Kimura H. [105]) avec un maximum d'absorption à  $\lambda_{max} \sim 480\text{-}490\text{ nm}$ . Ce photoproduit est attribué à l'anion de l'isomère OH par comparaison avec le spectre de ce composé préparé soit chimiquement (Mosher H. S. [106]) soit photochimiquement (Klemm D. [107], Klemm E. [108]). Cette forme anionique se trouve en

équilibre soit avec sa forme acide OH, soit avec la forme colorée NH, et cet équilibre se déplace vers l'une ou l'autre forme, selon la nature du solvant utilisé et la température de l'échantillon.

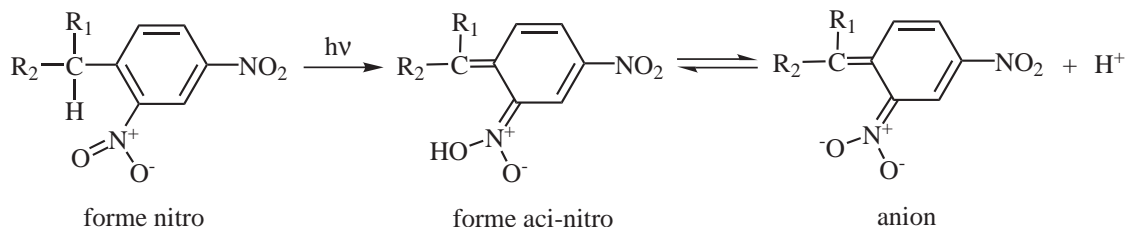


FIG. 4.5: Le phototautomère aci-nitro OH et sa forme anionique. ( $R_1=R_2=H$  pour le dinitrotoluène et  $R_1=C_5H_5N$  pour le  $\alpha$ -DNBP)

La première partie de la thèse de K. Kuldová [3] contient une étude très ample du photochromisme du  $\alpha$ -DNBP et de quelques uns de ses dérivés. La thèse de O. Ziane [5] est également entièrement dédiée à la caractérisation spectroscopique du photochromisme de la molécule  $\alpha$ -DNBP à l'état solide.

### 4.3 Échantillons et appareillage utilisés

Le *thioindigo* utilisé dans nos expériences a été préparé et purifié par W. Lüttke, de l'Université de Göttingen. Le *salicylideneaniline* et le  $\alpha$ -DNBP ont été achetés de Lancaster et ont été purifiés par recristallisation dans éthanol. Les *cyclodextrines* ( $\alpha$  et  $\beta$ ) ont été achetés d'Acros Organics et utilisées telles quelles.

Les solvants utilisés sont de pureté spectroscopique, ceux hygroscopiques étant séchés sur tamis moléculaire activé. L'eau a été déminéralisée.

Les spectres d'absorption dans U.V.-visible ont été enregistrés avec le spectrophotomètre Perkin-Elmer  $\lambda 9$ . Pour la fluorescence, nous avons utilisé le montage développé au cours de la thèse de Yannick Morel présenté à la fin de la Section 2.1.2.

## 4.4 Résultats et Discussions

### 4.4.1 Le Thiondigo

Comme la majorité des colorants indigoïdes, le thio-indigo est insoluble dans l'eau et assez peu soluble dans la plupart des solvants courants, les concentrations maximales obtenues dans les meilleurs solvants étant de  $10^{-4}$  à  $10^{-3}$  moles/litre. Ce fait a été un inconvénient pour la préparation et l'analyse de son complexe d'inclusion avec les cyclodextrines.

Nous avons d'abord collecté des informations spectroscopiques détaillées sur les deux isomères du thioindigo et ensuite essayé de réaliser le complexe avec les cyclodextrines et de le caractériser.

Dans une première partie nous avons enregistré le spectre d'absorption du thioindigo-*trans* dans différents solvants. Les concentrations utilisées ont toujours été très faibles ( $\approx \mu\text{M}$ ), afin d'éviter la saturation de l'absorption.

L'absorption dans la région visible du *trans*-thioindigo est caractérisée par une bande d'absorption correspondant à l'excitation  $S_0 \rightarrow S_1$  autour de 530 – 560 nm [109, 110], accompagnée d'une épaule attribuée par T. Karstens [111] à un bande vibrationnelle (cf. Fig. 4.6). Le maximum de la fluorescence est déplacé de plus de  $1500 \text{ cm}^{-1}$  par rapport à celui de la bande d'absorption.

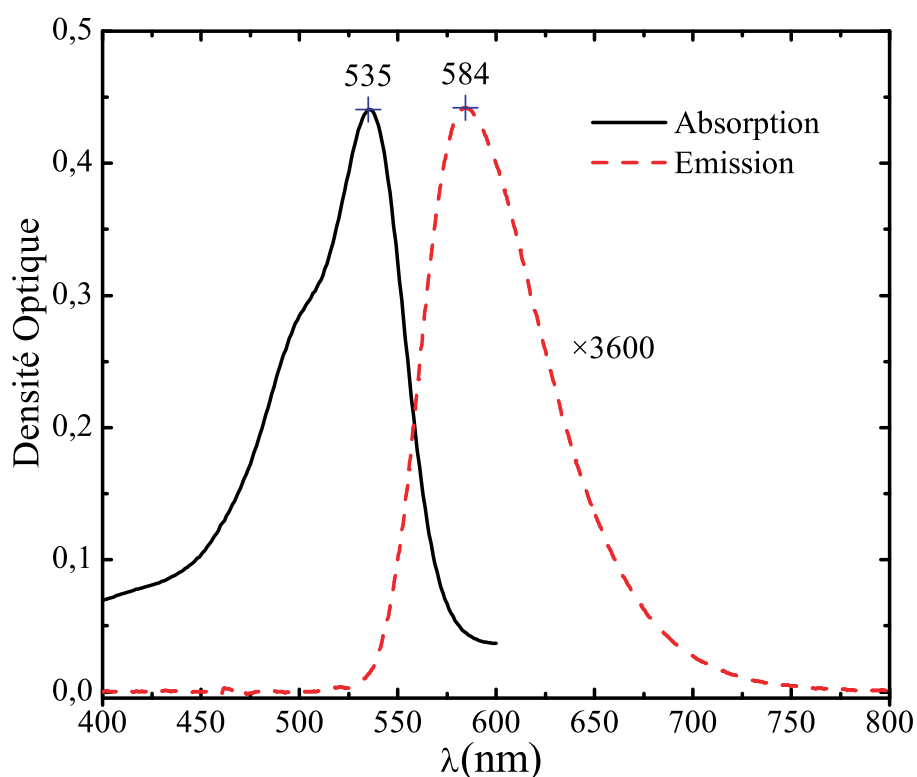


FIG. 4.6: Spectres d'absorption et d'émission du thioindigo dans le dioxane.

Dans une étape suivante, pour obtenir l'isomère *cis*, nous avons irradié pendant une minute la solution en utilisant la longueur d'onde  $\lambda = 532 \text{ nm}$  d'un laser Nd-YAG, dont le faisceau a été élargi à l'aide d'un système télescope. Les spectres de la solution avant, immédiatement après l'excitation, et l'évolution vers la forme *trans* sont représentés dans la figure 4.7.

Nous observons une dynamique à l'échelle de plusieurs jours du processus de retour vers la forme stable. En conséquence, une étude qui aurait comme but de déterminer l'augmentation de ce temps à cause de la formation du complexe avec les cyclodextrines n'est pas simple.

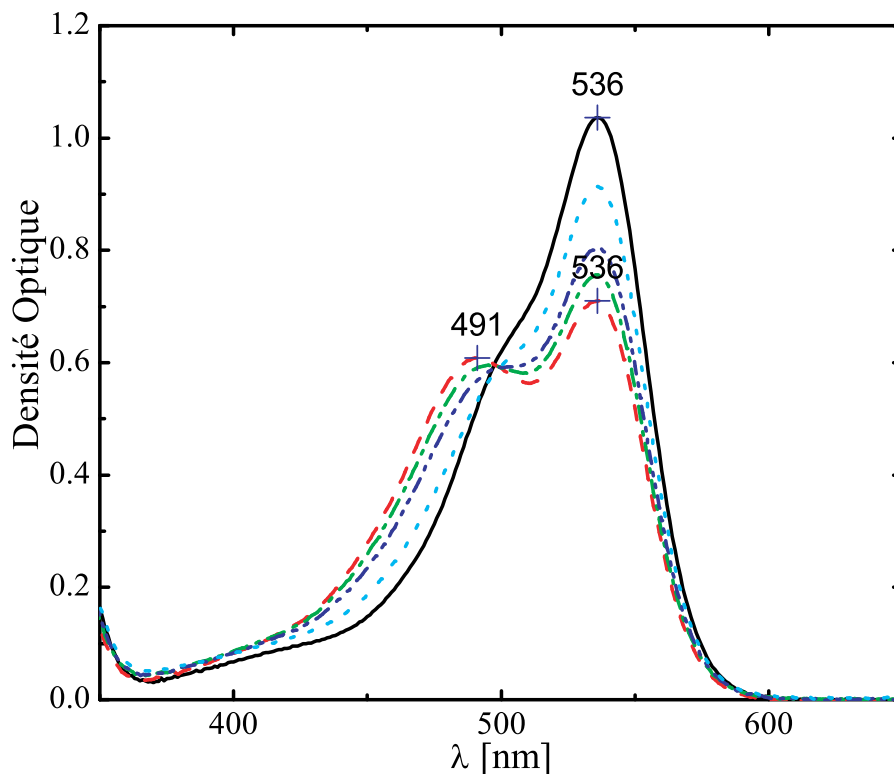


FIG. 4.7: Le processus d'isomérisation  $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$  du thio-indigo ( $\approx 0.13 \mu\text{M}$ ) en 2ml dioxane, après l'excitation de la solution avec un laser ( $\lambda=532 \text{ nm}$ ) : le spectre de la solution initiale (-), immédiatement après l'excitation (- -), et 0.76 j. (-.-), 2.8 j. (-.-.) et respectivement 10.7 j. (...) après l'excitation.

Une alternative pour circonvenir la très faible solubilité des cyclodextrines dans le dioxane a été d'utiliser un mélange dioxane-eau. Le dioxane est un solvant apolaire aprotique de constante diélectrique 2.2, alors que l'eau est un solvant polaire protique avec la constante diélectrique 78. Ces caractères antagonistes des deux solvants nous offre une gamme de variation très large pour la polarité du mélange.

Nous avons commencé l'étude en utilisant  $\beta\text{CD}$ , qui a une dimension de cavité la plus approprié pour inclure une molécule de la taille du thioindigo. Deux solutions étalon ont été préparées, la première contenant le thioindigo dans du dioxane de molarité  $13.5 \mu\text{M}$  et la deuxième contenant le  $\beta$ -cyclodextrine dans de l'eau déminéralisée de molarité 10 mM.

Après l'enregistrement des spectres d'absorption de ces deux échantillons en utilisant comme référence le solvant approprié, 2 ml de la solution de thioindigo dans dioxane et 1 ml solution aqueuse de  $\beta\text{CD}$  ont été mélangés dans un bain ultrason. En parallèle, une autre solution contenant 2 ml de thioindigo dans dioxane et 1 ml d'eau a été préparé de manière similaire. Les spectres d'absorption de ces mélanges ont été pris après 24 (et respectivement 48 heures), en utilisant comme référence un mélange dioxane - eau de rapport volumique 2 :1. Les résultats obtenus ont été reproductibles.

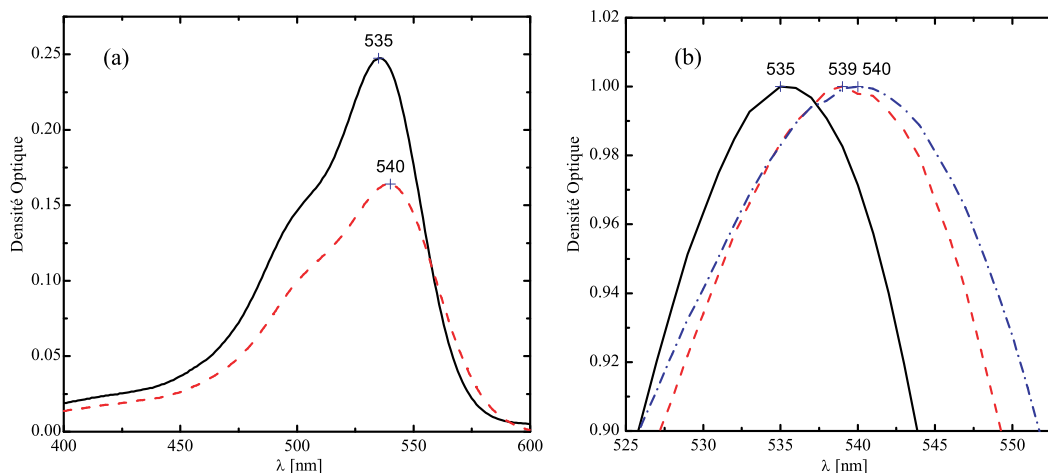


FIG. 4.8: Spectre d'absorption de la solution de thioindigo dans 2 ml de dioxane (-) et de même solution dans laquelle nous avons rajouté : 1 ml eau (a) (- -); 1 ml solution aqueuse d' $\alpha$ CD (b) (- . -); 1 ml solution aqueuse de  $\beta$ -cyclodextrine (b)(- -). Pour mieux voir le décalage spectral, les courbes dans (b) sont normalisées par rapport au maximum de leur densité optique.

Les mêmes étapes ont été suivies en employant une solution étalon d' $\alpha$ CD de la même concentration.

Tous les spectres obtenus sont rassemblés dans les figures 4.8 : de la solution contenant du thioindigo dans le dioxane (traits continus) (a et b), de celle dans laquelle nous avons rajouté de l'eau seulement (a) et des solutions aqueuses des cyclodextrines (b) (traits pointillés).

Dans la figure 4.8 (a) on observe le déplacement bathochromique du maximum de la bande d'absorption causé par l'augmentation de la polarité du solvant, et une diminution de l'intensité due au fait que le volume de la solution augmente.

Par l'ajout de l' $\alpha$ CD, on produit aucune modification visible du spectre si on le compare avec celui de la solution sans cyclodextrines. Cette observation n'est pas inattendue, car la cavité d' $\alpha$ CD est trop petite pour pouvoir inclure le thioindigo.

Un comportement différent apparaît pour la solution contenant  $\beta$ CD, où on observe une différence de 1 nm dans les position du maximum de la bande d'absorption. Il semble qu'en présence de  $\beta$ CD le thioindigo est protégé de l'action polaire du milieu.

Dans une deuxième tentative nous avons utilisé comme solvant commun pour les deux molécules, le diméthylesulfoxyde (DMSO). Dans ce cas, à une solution de 60  $\mu$ M de thioindigo dans DMSO, on a rajouté successivement  $\beta$ CD, en quatre étapes, jusqu'à une molarité de 100 mM.

La figure 4.9 montre la variation du spectre de thioindigo en fonction de la quantité de  $\beta$ -cyclodextrine rajouté. Comme nous le voyons, à part une décroissance de l'in-

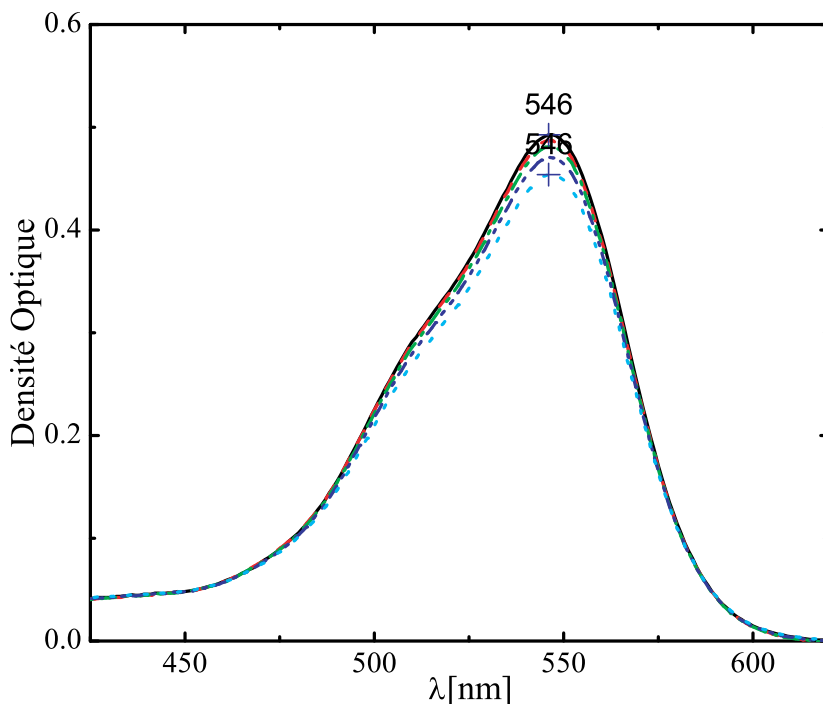


FIG. 4.9: L'évolution du spectre d'absorption d'une solution contenant 0.06 mM thioindigo dans diméthylesulfoxyde (-), à laquelle nous avons rajouté jusqu'à 100 mM (...)  $\beta$ CD.

tensité du spectre, il n'y a aucune modification de sa forme ou de la position de son maximum.

En conclusion un faible effet d'inclusion est visible dans le mélange dioxane-eau. Nous pensons qu'une recherche plus approfondie permettra de trouver des solvants plus favorables. La résonance magnétique nucléaire sera un outil important pour nous donner des informations plus précises concernant la constante de stabilité du complexe obtenu.

#### 4.4.2 Le SalicylideneAniline

Un travail analogue a été fait pour le complexe d'inclusion de cyclodextrine avec le salicylideneaniline.

Au début nous avons utilisé comme solvants des alcools (méthanol et éthanol), les spectres d'absorption et d'émission, d'une solution  $5 \times 10^{-5}$  M de SA dans méthanol, étant présentés dans la figure suivante :

Comme nous le voyons, le maximum de la fluorescence (541 nm,  $18484 \text{ cm}^{-1}$ ) est déplacé de plus de  $10000 \text{ cm}^{-1}$  vers le rouge par rapport à l'absorption ( $336 \text{ nm}$ ,  $29761 \text{ cm}^{-1}$ ), le rendement quantique étant relativement faible ( $0,6 \times 10^{-3}$  dans acétonitrile d'après K. Kownacki, [112]). L'origine de cette émission, associée initialement, comme dans le cas du méthyle-salicylate, à l'état excité du tautomère kéto [113, 114], a été



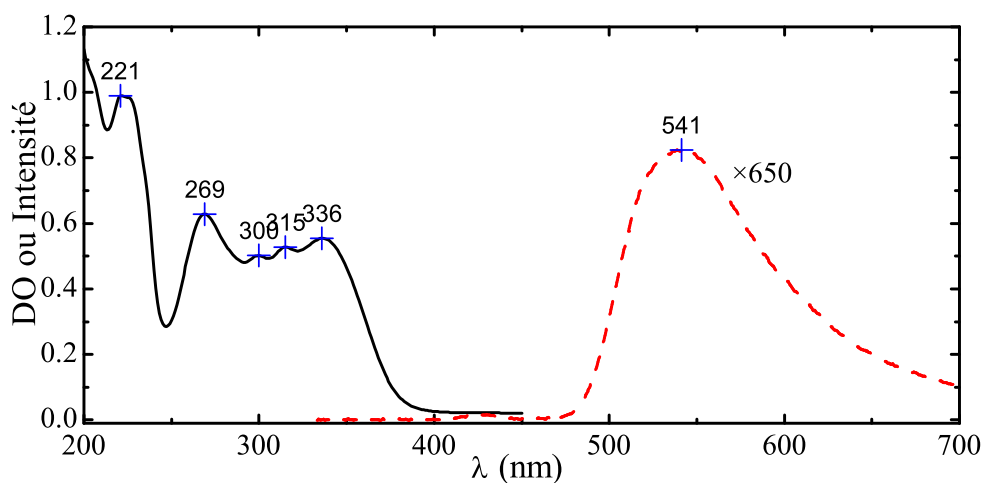


FIG. 4.10: L'absorption (-) et l'émission (- -) du SA dans le méthanol.

finaleme nt attribuée par P. F. Barbara [115] aux deux formes du tautomère *cis*-kéto excité.

Comme le salicylidene-aniline n'est pas soluble dans l'eau, et les cyclodextrines ne sont pas solubles dans les alcools, nous avons dû recourir, comme nous l'avons fait aussi pour le thio-indigo, à un mélange de solvants.

L'étude préliminaire de l'absorption d'une solution  $5 \times 10^{-5}$  M de SA dans du méthanol (9 ml) à laquelle nous avons rajouté 1 ml d'eau déminéralisée est présentée dans la figure 4.11.

Avec une dynamique très lente (le dernier spectre étant enregistré après 3 jours) on observe une décroissance graduelle de l'intensité des bandes situés à 336, 315, 300, 269 et 227 nm, un déplacement vers le bleu du maximum de la bande situé à 336 nm et l'émergence d'une autre bande à 252 nm. Ce comportement, découvert ici indépendamment, a déjà été observé par Ottolenghi [92], qui attribue ce phénomène à la rupture d'une liaison hydrogène intra-moléculaire O-H...N du salicylideneaniline en présence de l'eau. Le fait que l'activité photochimique du SA disparaisse en solution aqueuse est en accord avec cette interprétation.

Cet effet de l'eau reflète le fait que les liaisons hydrogène intermoléculaires avec les alcools sont plus faibles que celles avec des molécules d'eau [116, 117]. Selon l'échelle solvolithique Y développée par Winstein et Grunwald (M. J. Kamlet, [118]), le pouvoir d'ionisation des mélanges de MeOH/eau croît avec le pourcentage d'eau, de  $Y = -1.09$  pour 0.0% d'eau à  $Y = 3.279$  pour 90% d'eau. Nous supposons donc que le SA dissout dans un mélange de ce type va former des complexes soluté/solvant en compétition avec la liaison hydrogène intramoléculaire du SA.

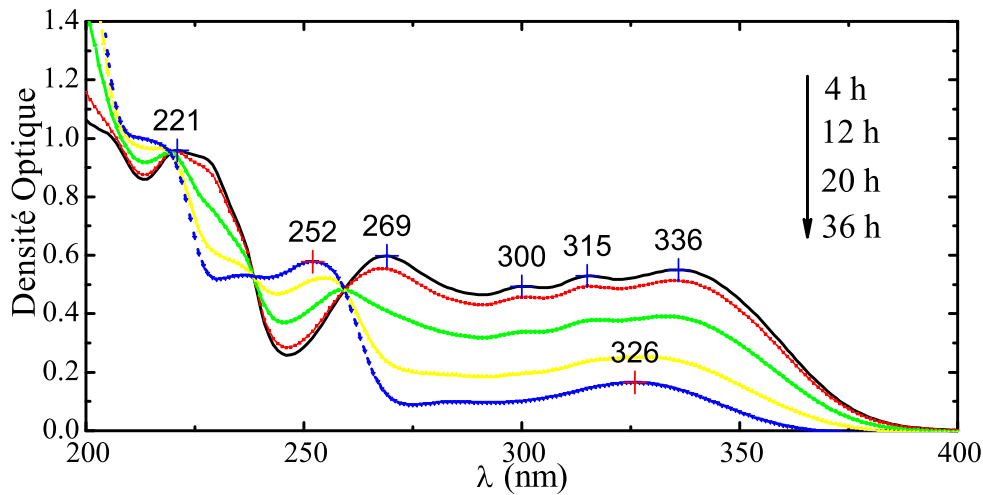


FIG. 4.11: Variation temporelle du spectre d'absorption de salicylidèneaniline dans un mélange contenant 9 ml méthanol et 1 ml eau.

L'introduction de cyclodextrines ( $\alpha$  ou  $\beta$ ) dans cet ensemble, par inclusion du SA dans leurs cavités hydrophobiques, devrait avoir une influence, sur cet équilibre. L'idée de pouvoir rétablir les propriétés photochromiques initiales du SA dans un milieu aqueux a été un motif de plus pour continuer cette recherche.

Dans cette étape de notre recherche nous avons utilisé l'éthanol comme solvant pour le salicylidèneaniline, mais nous pensons que des résultats similaires peuvent être obtenus pour le méthanol.

Les échantillons ont été préparés en dissolvant 1 ml solution 1mM de salicylidèneaniline dans l'éthanol, dans un mélange contenant 18 ml eau et 1 ml éthanol. La solution finale de 20 ml de SA dans ce mélange eau-éthanol avait, en conséquence, une molarité de  $5 \times 10^{-5}$  M.

Deux autres échantillons avec des cyclodextrines ont été préparés de façon analogue, en remplaçant l'eau par des solutions aqueuses d' $\alpha$ - et de  $\beta$ -cyclodextrine. La concentration en cyclodextrines dans les solutions finales était 10 mM. Après agitation dans un bain à ultrasons pendant quelques minutes, nous avons laissé les échantillons se stabiliser pendant 3 jours avant d'enregistrer les spectres. À ce moment, les 3 solutions paraissaient homogènes et claires. Dans les échantillons contenant des cyclodextrines le rapport molaire entre les composants était de  $0.5 \mu\text{moles SA} / 0.1 \text{mmoles } \alpha\text{- ou } \beta\text{CD} / 0.017 \text{ moles éthanol (1 ml)} / 0.498 \text{ moles eau (9 ml)}$ , c'est-à-dire pour chaque molécule de SA nous avons 200 cyclodextrines,  $3.5 \times 10^4$  molécules d'éthanol et  $9.9 \times 10^5$  molécules d'eau.

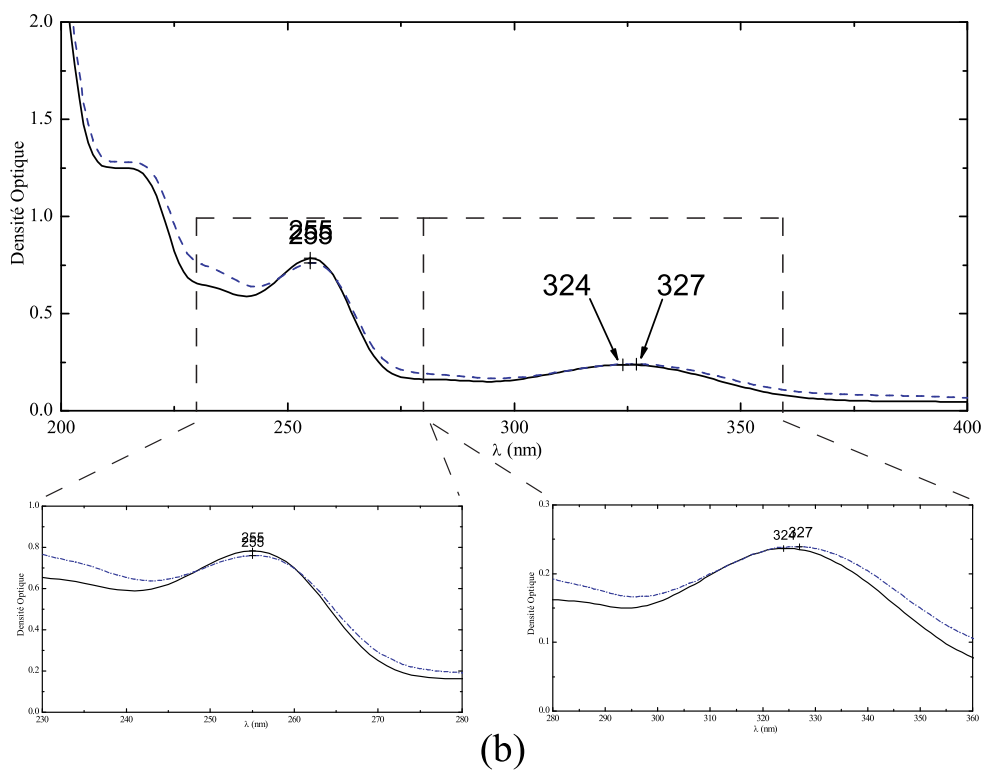
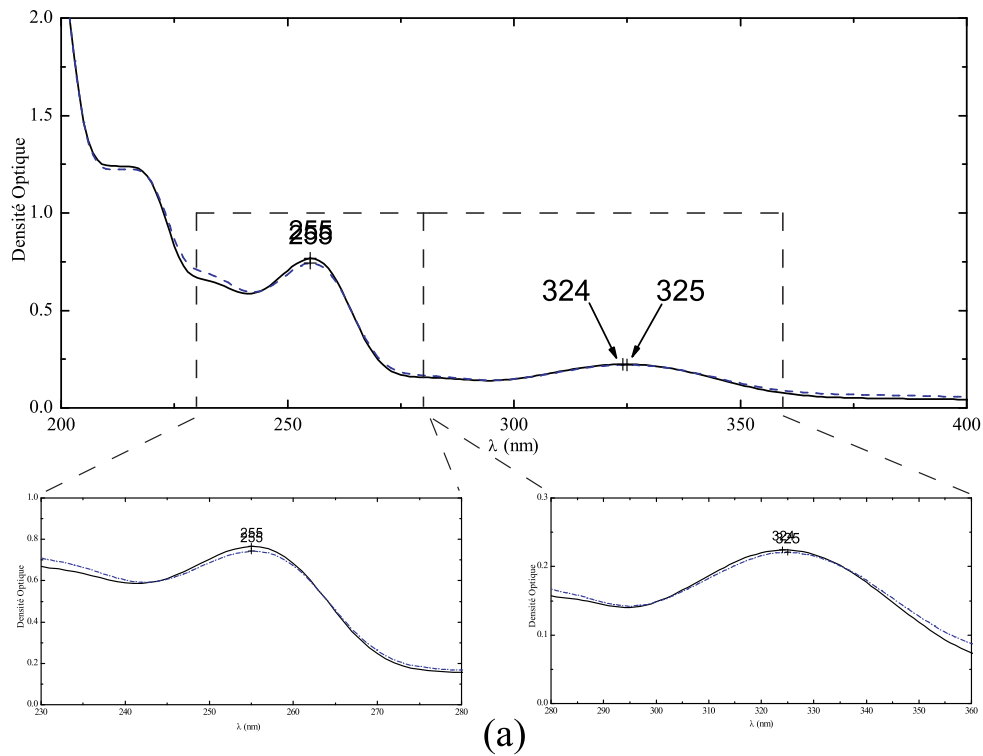


FIG. 4.12: Spectres d'absorption des solutions contenant  $5 \times 10^{-7}$  moles SA dans un mélange de 1 ml/9 ml, éthanol/eau (-), et dans lesquelles nous avons rajouté 0.1 mmoles de cyclodextrines (- -) :  $\alpha$ CD (a) et  $\beta$ CD (b).

La figure 4.12 montre le spectre de la solution sans cyclodextrines comparé aux spectres des solutions contenant  $\alpha$ - (a) ou  $\beta$ CD (b). Tous ces spectres ont été enregistrés en utilisant des cuvettes en quartz identiques et ayant comme référence une solution contenant 9 ml méthanol et 1 ml d'eau.

Nous observons que le maximum de la bande situé à 324 nm pour une solution sans cyclodextrines, se déplace de 1 nm vers le rouge dans le cas de l'échantillon contenant  $\alpha$ CD, et de 3 nm pour l'échantillon contenant  $\beta$ CD. De même, l'intensité de la bande située à 255 nm décroît dans les deux cas, alors que pour la solution contenant  $\beta$ -cyclodextrine, l'intensité aux autres longueurs d'onde augmente.

Si nous comparons ce comportement avec celui présenté dans la figure 4.11, il semble qu'en présence de cyclodextrines le spectre du SA tend à revenir vers sa forme dans l'alcool pur.

#### 4.4.3 Le Dinitrobenzyle-pyridine

Pour le complexe d'inclusion du  $\alpha$ -DNBP dans les cyclodextrines nous avons utilisé comme solvants l'éthanol, un mélange éthanol-eau et le diméthylesulfoxyde.

Comme le spectrophotomètre utilisé nécessitait un temps minimal de l'ordre de la minute pour enregistrer un spectre dans la gamme spectrale [200-800 nm], son utilisation a été limitée à l'analyse des échantillons non-irradiés, c'est-à-dire de l'isomère stable  $\text{CH}_2$  du  $\alpha$ -DNBP et de son anion. En effet la durée de vie de la forme colorée en éthanol est de 4.7 s à la température ambiante [119].

Dans la figure 4.13 nous présentons le spectre d'absorption d'une solution 77  $\mu\text{M}$   $\alpha$ -DNBP dans de l'éthanol (0.02 mg/ml).

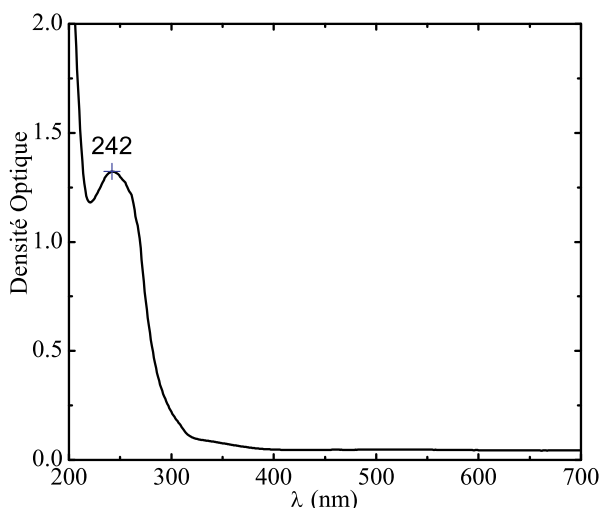


FIG. 4.13: Spectre d'absorption de la molécule  $\alpha$ -DNBP dans éthanol (forme stable  $\text{CH}_2$ ).

Pour déterminer l'influence des cyclodextrines, nous avons suivi la même démarche à celle utilisée auparavant. À partir d'une solution étalon d' $\alpha$ -DNBP dans de l'éthanol 19.3 mM (5 mg/ml) nous avons préparé deux solutions contenant 0.1 ml de la solution de  $\alpha$ -DNBP et 9.9 ml eau. Dans une de ces solutions nous avons rajouté 180 mg  $\beta$ -cyclodextrine. Les concentrations des deux solutions ont été donc de 0.19  $\mu$ moles  $\alpha$ -DNBP/ml et 16  $\mu$ moles/ml  $\beta$ CD pour d'une d'entre elles. Après homogénéisation, aucun précipité visible à l'oeil n'est observé. Les spectres des deux solutions enregistrés trois jours après leur préparation sont présentés dans la figure 4.14.

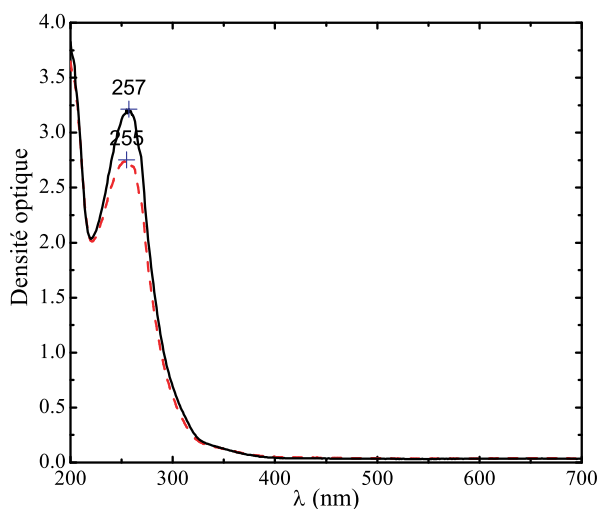


FIG. 4.14: Spectres d'absorption d'une solution 0.19 mM de  $\alpha$ -DNBP dans un mélange contenant 1% éthanol et 99% eau, sans (-) et avec  $\beta$ CD (- -).

Le premier effet à remarquer est le déplacement bathochrome de 15 nm de la bande d'absorption du  $\alpha$ -DNBP, dans la solution contenant 99% eau et 1% éthanol, par rapport à la position de la même bande dans l'éthanol pur.

Dans la solution contenant des cyclodextrines on observe un déplacement de seulement 13 nm. Ce comportement est comparable à celui observé pour le salicylidèneaniline : dans la solution contenant des cyclodextrines le spectre du  $\alpha$ -DNBP est plus proche de celui mesuré dans l'éthanol.

Pour avoir une idée sur l'équilibre dynamique dans un tel système nous avons calculé les rapports molaires entre composants : 1.93  $\mu$ moles  $\alpha$ -DNBP / 0.135 mmoles  $\beta$ -cyclodextrine / 0.551 moles eau (9.9 ml) / 1.76 mmoles éthanol (0.1 ml). Pour chaque molécule de  $\alpha$ -DNBP nous avons approximativement 70 molécules de  $\beta$ -cyclodextrine, 911 molécules d'éthanol et 284900 molécules d'eau.

En partant de l'hypothèse que l'inclusion du  $\alpha$ -DNBP dans la  $\beta$ CD n'a pas lieu et que chaque molécule de  $\beta$ CD s'entoure de 100 molécules d'eau (représentant presque 5 fois le nombre de liaisons hydrogène qu'elle peut former) et qu'autour de chaque molécule d'éthanol nous avons 20 molécules d'eau, ils reste encore plus de 250000

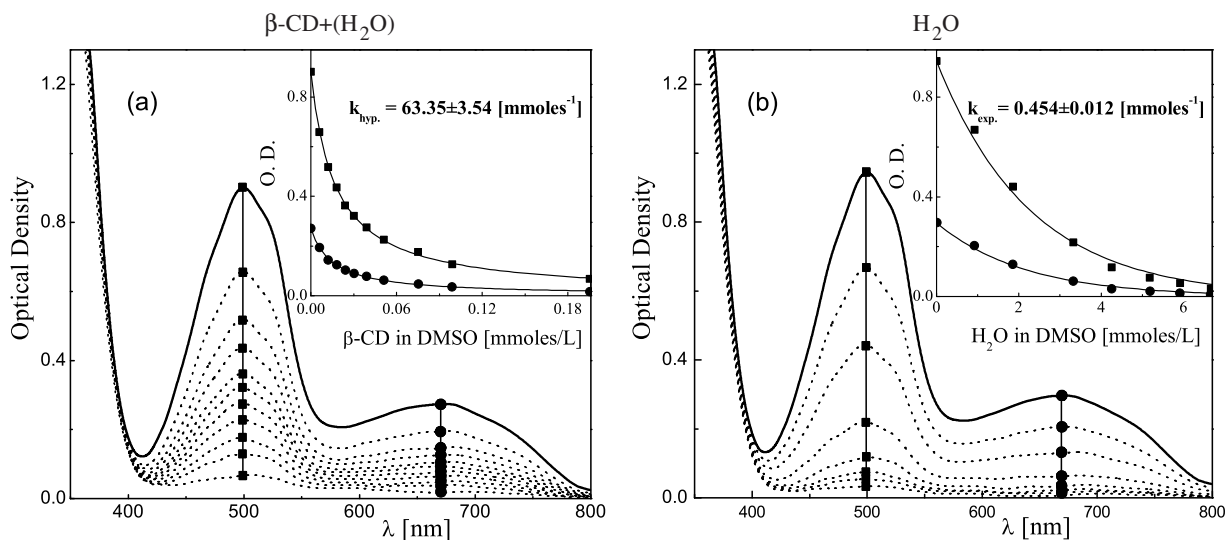


FIG. 4.15: Évolution du spectre d'absorption de l'anion du  $\alpha$ -DNBP dans diméthylesulfoxyde après l'ajout du  $\beta$ -cyclodextrine (a) ou de l'eau (b). Dans les petites fenêtres sont présentés les ajustements hyperboliques (a) respectivement exponentielles (b) pour les longueurs d'onde 498 nm (carrés) et 670 nm (cercles).

molécules d'eau pour chaque molécule de  $\alpha$ -DNBP. Sans interaction entre l' $\alpha$ -DNBP et les  $\beta$ CD, le spectre devrait donc être insensible à l'addition des cyclodextrines. La décroissance en intensité peut être associée au fait qu'après l'ajout de cyclodextrines le nombre des molécules d'eau dans la solution (donc son volume) augmente.

À la suite nous avons utilisé le diméthylesulfoxyde (DMSO), C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, comme solvant commun des deux composés. Le DMSO est un solvant aprotique fortement polaire (moment dipolaire, 3.9 debye) dissolvant les cyclodextrines jusqu'à une concentration de 35 g/100ml à 25°C, ayant une grande affinité pour les cations et plus particulièrement pour les protons (H<sup>+</sup>). Le spectre d'absorption du  $\alpha$ -DNBP dans DMSO présente une bande ayant son maximum dans le visible à 498 nm attribué à l'anion déprotoné (voir K. Kuldová [3] p. 37 pour un spectre similaire de l'anion produit photochimiquement dans acétonitrile).

L'ajout des cyclodextrines dans cette solution modifie visiblement l'équilibre entre la forme anionique et les autres isomères de  $\alpha$ -DNBP. En effet, la solution initialement violette devient transparente, ce qui traduit la disparition de l'anion lorsque la concentration en  $\beta$ CD augmente.

Comme  $\beta$ CD contient de l'eau de cristallisation, qui peut facilement former des liaisons hydrogène avec les molécules de DMSO, l'influence de l'eau a également été étudiée.

Dans la figure 4.15 est présentée l'évolution de l'absorption du  $\alpha$ -DNBP dans DMSO en fonction de la concentration de  $\beta$ CD (a) ou de l'eau (b). Le déclin observé est cor-

rectement décrit par un processus bimoléculaire, ce qui est attendu pour la réaction de recombinaison de l'anion. Dans le premier cas quand nous avons utilisé  $\beta$ CD, deux processus sont en concurrence avec la disparition de l'anion, la formation de liaisons hydrogène entre DMSO et l'eau, ainsi qu'avec les groupements hydroxyle du  $\beta$ CD. La dépendance est hyperbolique :

$$c_{anion}(c_{\beta CD}) = c_{anion}(0)/(1 + k_{hyp}c_{\beta CD}) \quad (4.1)$$

où  $c_{anion}$  est la concentration de l'anion,  $c_{\beta CD}$  la concentration de  $\beta$ CD et  $k_{hyp}$  la constante de réaction. Dans le deuxième cas quand nous avons rajouté seulement de l'eau, le déclin est exponentiel :

$$c_{anion}(c_{H_2O}) = c_{anion}(0)exp(-k_{exp}c_{H_2O}). \quad (4.2)$$

Les deux constantes de réaction obtenues par ajustement sont :  $k_{hyp} = 63.35 \pm 3.5$  mmoles<sup>-1</sup> et  $k_{exp} = 0.45 \pm 0.01$  mmoles<sup>-1</sup>.

L'hypothèse d'une inclusion de l' $\alpha$ -DNBP dans la cavité de  $\beta$ CD n'est pas confirmée par cette expérience : il n'y a aucune variation de la position des bandes d'absorption avec l'augmentation de la quantité de  $\beta$ CD.

## 4.5 Conclusions et Prospectives

Les principaux résultats de cette étude sont :

- Pour les trois molécules photochromes étudiées nous avons mis en évidence un effet faible, mais visible, provoqué par la présence des cyclodextrines dans une solution aqueuse d'éthanol (ou dioxane). Tout se passe comme si les cyclodextrines protègent les molécules photochromes de l'action de l'eau, parce que leurs bandes d'absorption déplacées de plusieurs nanomètres avec l'addition de l'eau, tendent à retrouver leur positions initiales, après l'ajout des cyclodextrines.
- Nous avons mis en évidence que les cyclodextrines, comme l'eau, contribuent à la disparition de l'anion de  $\alpha$ -DNBP dans le diméthylesulfoxyde.

Pour continuer cette recherche nous présentons quelques suggestions de problématiques pouvant être abordées par la suite :

- Tout d'abord on peut explorer une voie de préparation par évaporation du solvant.
- *L'absorption du colorant en solution*, où on agite une poudre d' $\alpha$ - ou de  $\beta$ CD dans une solution concentrée contenant la molécule photochrome dans du toluène ou benzène est une autre méthode à envisager.
- Comme l'eau joue un rôle très important dans le processus de formation du complexe d'inclusion, des méthodes qui solubilisent la molécule photochrome dans

ce solvant peuvent avoir de grandes chances de succès. Une idée est d'utiliser une méthode analogue à celle employée dans l'industrie textile où, par exemple, les colorants indigoïdes, jouent un rôle à part depuis bien longtemps. Ces colorants, insolubles dans l'eau, sont réduits dans un milieu alcalin où ils se transforment en leurs leucombinaisons (du gr. leukos «blanc»), et forment un sel de sodium soluble. Ces sels sont extraits sur les fibres végétales ou animales. En laissant les tissus imprégnés avec la solution d'indigo blanc dans l'air, le sel de sodium d'indigo blanc interagit avec le dioxyde de carbone et avec l'oxygène, et le colorant précipite sur la fibre. Pour l'indigo les réactions sont présentées dans la Figure 4.16.

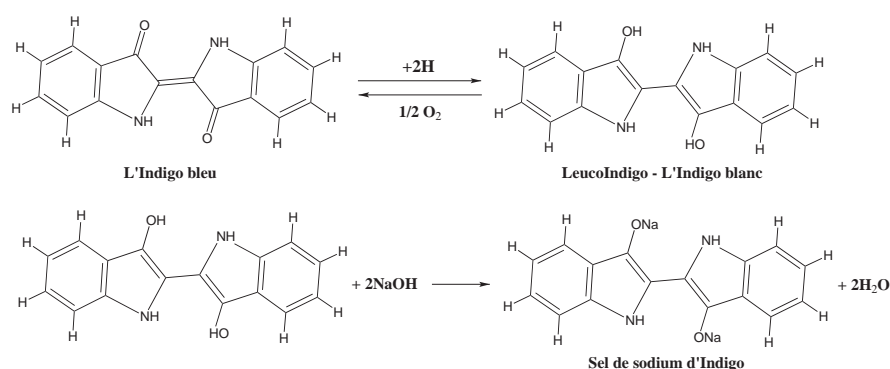


FIG. 4.16: Les réactions conduisant à un composé soluble dans l'eau à partir d'indigo insoluble.

L'idée proposée est de former et d'analyser le complexe entre le sel de sodium du thioindigo et  $\beta$ CD, dans une solution alcaline d'eau. En laissant s'évaporer la solution, dans une atmosphère neutre d'argon ou d'azote on doit obtenir son complexe cristallin. Dans l'air, le sel devra s'oxyder vers le thiondigo. Toujours dans le même ordre d'idées nous pouvons synthétiser le dérivé sulfoné du thioindigo, similaire à l'indigo carmine, qui sera soluble dans l'eau.

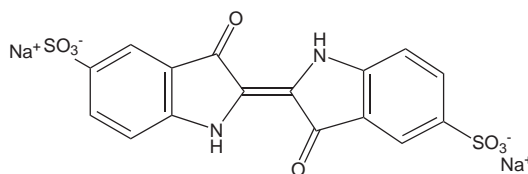


FIG. 4.17: Indigo carmine.

- Puisque parmi les trois molécules photochromes étudiées le  $\alpha$ -DNBP est la plus prometteuse, une recherche plus approfondie s'impose en utilisant l'absorption transitoire, la fluorescence et la RMN.





## Troisième partie

### Le système

### $\alpha$ -cyclodextrine/4-méthyl-pyridine



## 5.1 Introduction

Ce chapitre est consacré au système  $\alpha$ -cyclodextrine/4-méthyle-pyridine ( $\alpha$ CD/4MP), pour lequel un comportement très inattendu a été observé, une transition de phase réversible liquide-solide en augmentant la température. Cette découverte a justifiée une étude particulière, décrite ci-dessous et dans les chapitres qui suivent.

Au départ, le choix de ce système était motivé par les mêmes questions que l'étude des molécules photochromes, à savoir l'influence d'un environnement restreint sur des mouvements moléculaires. La rotation du groupement méthyle du 4-méthyle-pyridine (4MP), appelé aussi  $\gamma$ -picoline, est presque libre dans la molécule isolée. Dans le cristal, l'éclatement tunnel, qui caractérise le potentiel qui gêne la rotation, est parmi les plus grands ( $512 \mu\text{eV}$  [120]) proche de la valeur d'un rotateur libre.

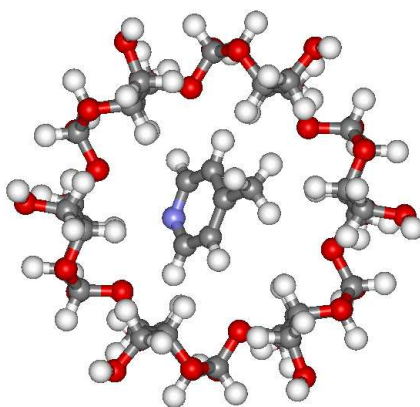


FIG. 5.1: *Structure possible du complexe  $\alpha$ -cyclodextrine/4-méthyle-pyridine.*

Ce cristal de 4MP a déjà étudié au laboratoire (thèses de M. A. Neumann [6] et de M. Plazanet [7]), et l'idée était d'utiliser la mesure de l'éclatement tunnel de 4MP comme sonde de la surface d'énergie potentielle de la cavité de  $\alpha$ CD.

La Fig. 5.1 montre que les dimensions de 4MP sont telles que cette molécule peut être facilement englobée dans la cavité de  $\alpha$ CD. De plus, à la température ambiante, le  $\alpha$ CD est soluble dans 4MP jusqu'à des concentrations de plus de 300 mM, suggérant que le complexe pourra être préparé facilement par la simple évaporation du solvant 4MP en excès. Au cours de cette préparation, la découverte de la transition de phase a été faite. Pour ne pas interrompre la continuité de l'exposé, les résultats se référant à l'objectif initial de l'étude sont présentés dans l'Annexe A.

La suite de ce chapitre décrit la préparation des échantillons et l'analyse de la transition de phase. Les chapitres suivants présentent des expériences de diffusion des neutrons ainsi que des résultats de simulations de dynamique moléculaire.

## 5.2 Préparation des échantillons

4MP (Aldrich, masse molaire 93.13, densité 0.96, point de fusion 3.6°C, point d'ébullition 145.4°C) a été distillé et séché sur  $K_2CO_3$  anhydre et stocké sur du tamis moléculaire 4Å activé.  $\alpha$ CD (Sigma Aldrich, masse molaire 972.9) contient 6 molécules d'eau de cristallisation par molécule de  $\alpha$ CD. Une solution composée de 200g de  $\alpha$ CD (hydraté) dans 1 l de 4MP contient donc  $\alpha$ CD,  $H_2O$  et 4MP dans des rapports molaires de 1 :6 :56. À la température ambiante, on peut dissoudre jusqu'à 300g/l de  $\alpha$ CD dans le 4MP. Lors de la préparation, la solution est agitée et/ou soumise à un bain ultrason pour accélérer la dissolution.

Des échantillons partiellement deutérés au niveau des groupements OH de  $\alpha$ CD ( $\alpha$ CD- $D_{18}H_{42}$ ) ont été préparés par trois échanges successives de 25 g de  $\alpha$ CD dans 25 ml de  $D_2O$ , en les séchant sous vide après chaque étape. Le produit final (degré de deutération 99%) a été séché pendant un jour sous vide primaire et a été gardé dans une bouteille fermée sous atmosphère d'argon.

Une étude par spectroscopie Raman de la deutération du  $\alpha$ CD a été faite par A. M. Amado [121].

## 5.3 La transition de phase

En chauffant des solutions de  $\alpha$ CD dans 4MP on observe la précipitation d'un solide, qui se redissout après refroidissement. Pour des concentrations supérieures à 200g/l, ce phénomène conduit à une solidification complète de la solution. La température de transition diminue quand la concentration augmente. Nous avons donc

entrepris une étude quantitative de ce phénomène pour déterminer la variation de la température de transition avec la concentration de  $\alpha$ CD et la reproductibilité du phénomène au cours des cycles successives de chauffage-refroidissement. Pour cela, nous avons utilisé 5 solutions avec des concentrations de 100, 150, 200, 250, et 300 g/l de  $\alpha$ CD/4MP. Ces solutions ont été enfermées dans des flacons en verre et chauffées dans un bain d'huile. La température du bain a été mesurée et augmentée à une vitesse d'approximativement  $5^\circ/\text{min}$ .

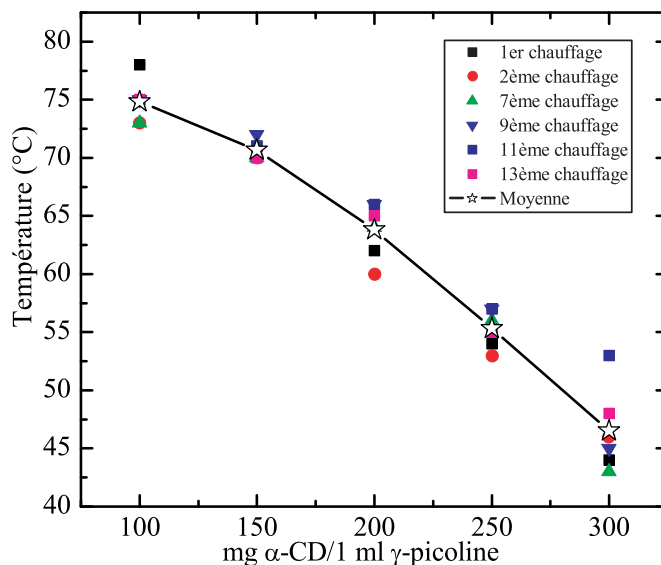


FIG. 5.2: Les températures de solidification des solutions  $\alpha$ CD/4MP en fonction de la concentration d' $\alpha$ CD, au cours de plusieurs cycles successifs de chauffage.

La température,  $T_B$ , à laquelle la solution initialement transparente commence à devenir opaque a été enregistrée. L'erreur maximale de la mesure des températures  $T_B$  est de  $2-3^\circ$ . La Fig. 5.2 représente la variation de  $T_B$  observée au cours de plusieurs cycles chauffage-refroidissement, en fonction de la concentration de  $\alpha$ CD. Après chaque cycle on attendait jusqu'à ce que la solution redevienne transparente suite à la dissolution complète du solide. Comme on peut voir dans la figure, la température  $T_B$  ne varie pas de façon significative au cours des cycles chauffage-refroidissement successifs.

Des transitions de phase analogues ont également été observées pour la pyridine et la 2,6-di-méthyle pyridine comme solvants.

## 5.4 Analyse par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été utilisée pour vérifier la réversibilité du processus de transition de phase. Des effets irréversibles devraient se manifester dans le spectre vibrationnel de la solution rééquilibrée après des cycles de chauffage-refroidissement. Pour enregistrer le spectre entier entre 0 et  $3500\text{ cm}^{-1}$ , une vitesse de  $100\text{ cm}^{-1}/\text{min}$  et

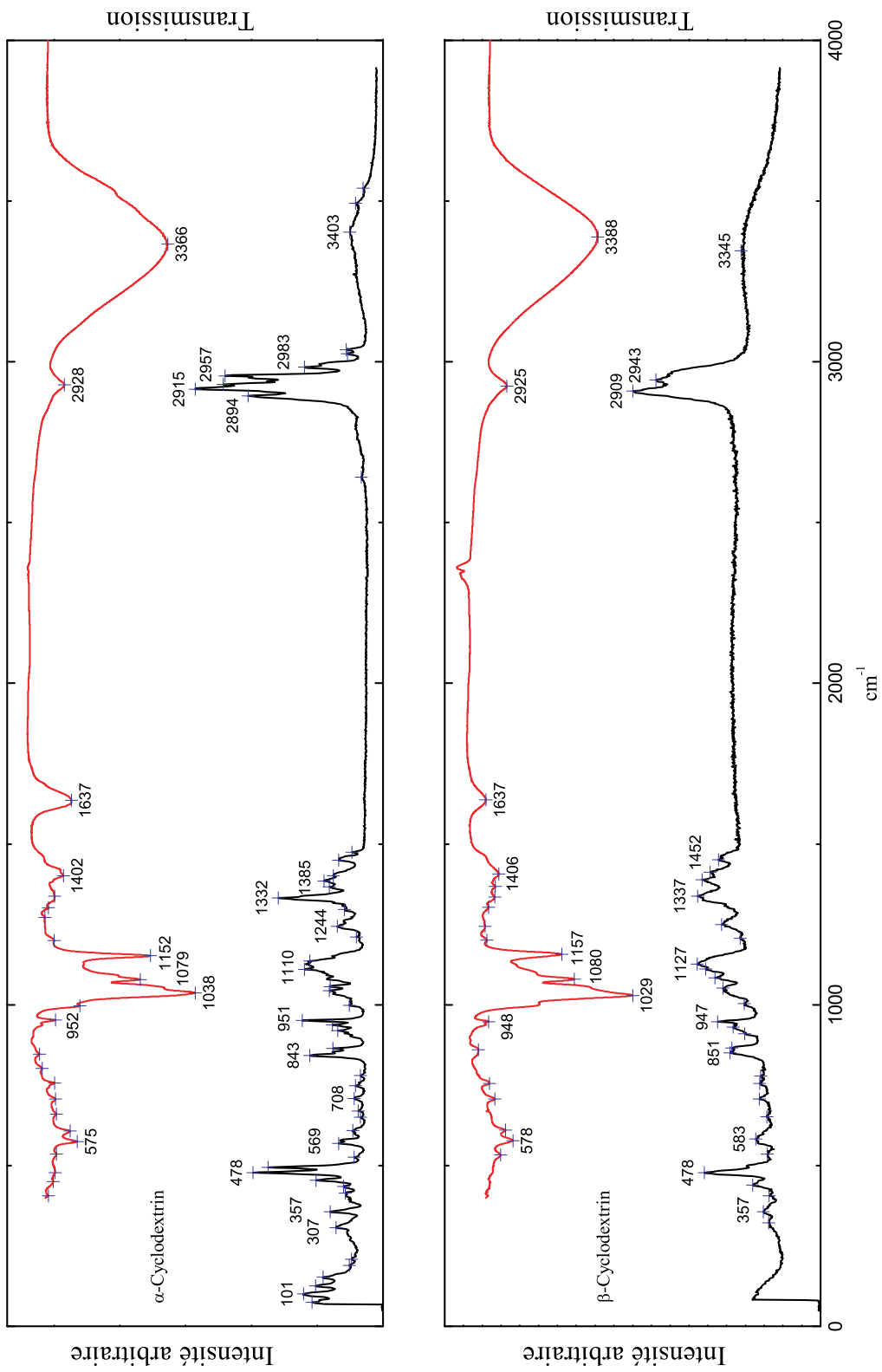
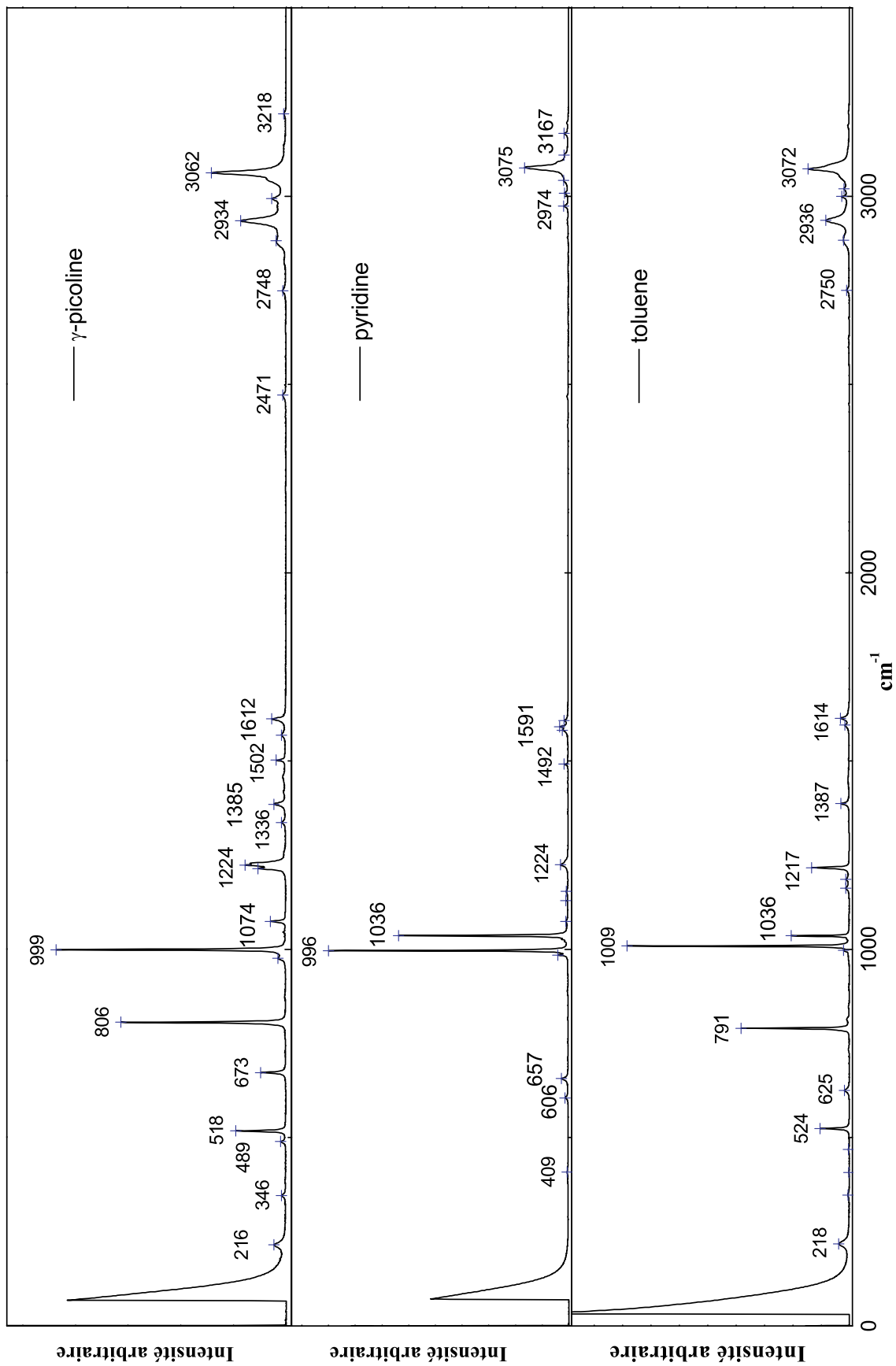


FIG. 5.3: Les spectres IR et Raman de  $\alpha$ - et de  $\beta$ -cyclodextrine (poudre).

FIG. 5.4: Les spectres Raman de  $\gamma$ -picoline, pyridine et toluene.



un temps d'intégration de 500 ms ont été utilisés. Des "zoom" sur différentes raies, ont été enregistrés à la vitesse de  $50 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$  avec un temps d'intégration de 100 ms. Le monochromateur a été utilisé avec des fentes correspondant à une résolution de  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

En vue d'une analyse vibrationnelle et pour mieux comprendre des modifications spectrales dans les solutions, des spectres Raman et infrarouges de  $\alpha\text{CD}$  et  $\beta\text{CD}$  ont été enregistrés ainsi que les spectres Raman de 4MP, de pyridine et de toluène.

Les spectres Raman des  $\alpha\text{CD}$  et  $\beta\text{CD}$  ont été enregistrés à partir d'échantillons solides (poudre), parce que dans l'eau les spectres ont des intensités très faibles et sont dominés par les bandes caractéristiques de l'eau. Les spectres infrarouges ont été enregistrés dans une pastille de KBr. La Fig. 5.3 présente les spectres Raman et infrarouges de  $\alpha\text{CD}$  et  $\beta\text{CD}$  et la Fig. 5.4 les spectres Raman de 4MP, de pyridine et de toluène.

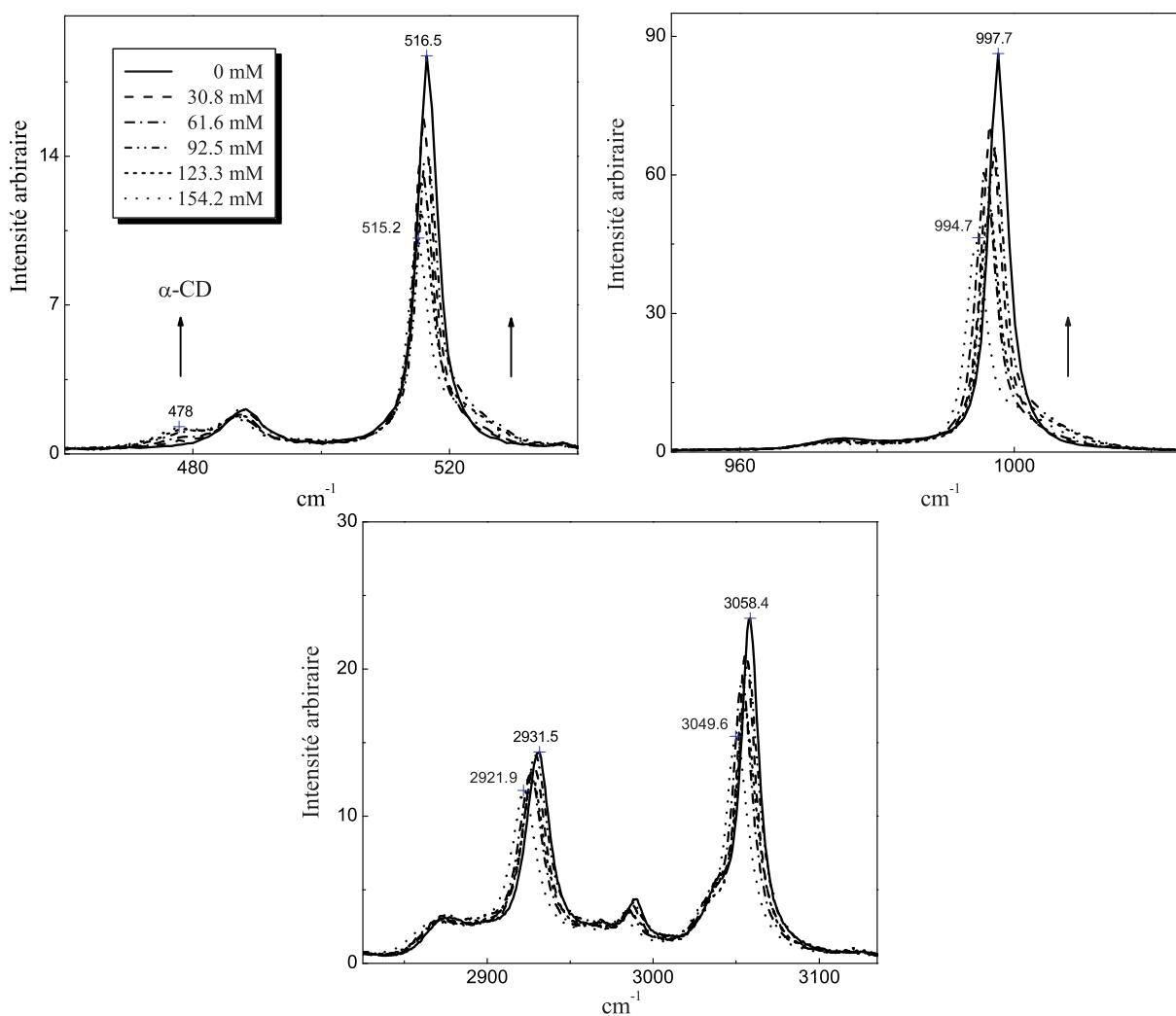


FIG. 5.5: Raies Raman de la 4-méthyle-pyridine pure et contenant différentes quantités de  $\alpha$ -cyclodextrine.

Des spectres Raman de 5 solutions de 4MP contenant 30, 60, 90, 120 et 150 g/l  $\alpha$ CD ont été enregistrés, et les raies de 4MP qui sont le plus sensibles à la présence de  $\alpha$ CD sont représentées dans la Fig. 5.5. On remarque l'émergence d'une raie à  $478\text{ cm}^{-1}$  dont l'intensité augmente avec la concentration de  $\alpha$ CD ainsi qu'un élargissement et l'apparition d'une épaule vers des grands nombres d'onde pour les raies situées autour de  $516$  et  $997\text{ cm}^{-1}$ .

La raie à  $478\text{ cm}^{-1}$  correspond à une raie Raman de  $\alpha$ CD enregistrée sur poudre (cf. Figure 5.3). Les différences observées pour les deux raies à  $516$  et  $997\text{ cm}^{-1}$ , n'ont pas de correspondance dans le spectre Raman de  $\alpha$ CD, et reflètent donc l'influence de  $\alpha$ CD sur des vibrations de 4MP. Les déplacements des raies, visibles dans les Figs. 5.5 a, b et c, sont attribués à une dérive du spectromètre.

Pour vérifier la réversibilité du processus de la transition de phase liquide-solide, les spectres Raman d'une solution de 100 g/l de  $\alpha$ CD/4MP ont été enregistrés, après trois cycles successifs de chauffage-refroidissement. Le spectre de la solution initiale et les trois autres enregistrés après chaque cycle sont quasiment identiques. La Fig. 5.6, présente à titre d'exemple les raies situées à  $518$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$ .

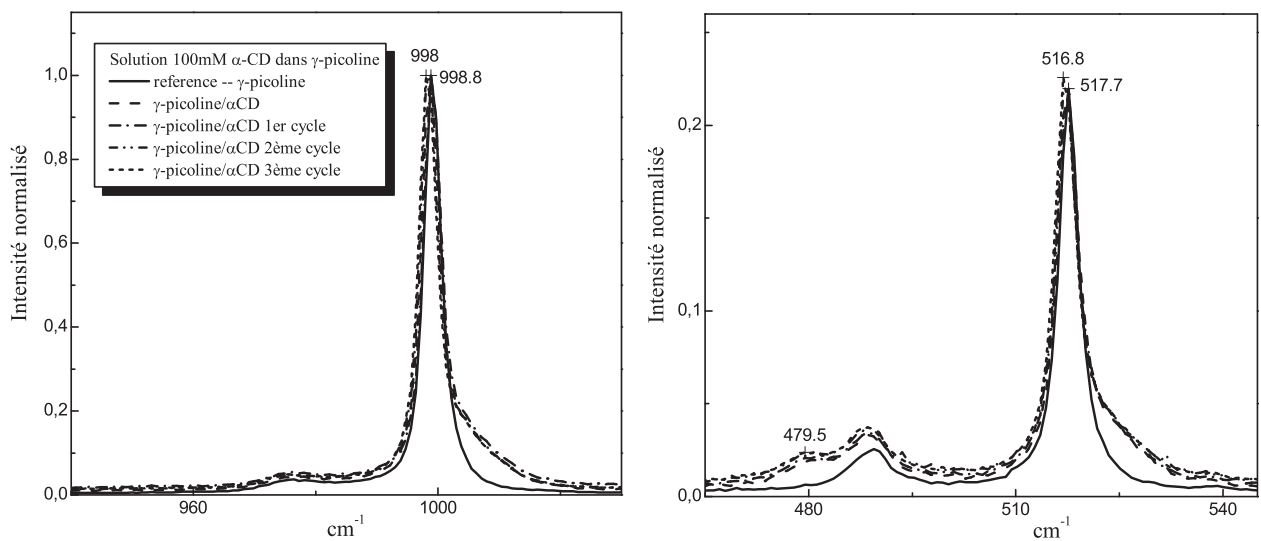


FIG. 5.6: Raies Raman après trois cycles de "chauffage-refroidissement-équilibre". Pour mieux comparer les spectres, elles ont été normalisés.

Nous en concluons que la solution refroidie et rééquilibrée est inchangée et que la transition de phase est entièrement réversible. Les résultats de diffusion quasi-élastique de neutrons, présentés dans le chapitre suivant, sont en accord avec cette conclusion.

Comme perspective, nous pensons que des informations importantes pourraient être obtenues en utilisant la spectroscopie vibrationnelle Raman et IR pour analyser des modifications qui surviennent dans la solution au cours du chauffage en passant la transition de phase. À cause du manque de temps ces expériences n'ont pas pu être réalisées.



Pour étudier comment la transition de phase liquide-solide des solutions de  $\alpha$ CD/4MP affecte les mouvements moléculaires, des expériences de diffusion quasi-élastique de neutrons ont été faites à l'Institut Laue-Langevin (ILL). En utilisant des instruments avec des résolutions différentes on peut accéder à des mouvements s'effectuant sur des échelles de temps différentes (voir Section 2.2). Des mouvements lents, de l'ordre de quelques nanosecondes, sont observés avec des spectromètres à haute résolution (à rétrodiffusion e.g. IN16 ou IN10) alors que les mouvements rapides, à l'échelle de la picoseconde, sont observés avec des spectromètres à temps de vol (IN5). Comme les sections efficaces de diffusion du proton et du deutéron diffèrent considérablement, l'échange isotopique hydrogène-deutérium permet d'exposer la structure ou la dynamique de différentes parties des molécules.

Au cours du travail présenté dans cette thèse, nous avons seulement utilisé les spectromètres IN5 et IN16, mais nous faisons parfois référence au travail fait par la suite et concrétisé dans l'Article 1, où le spectromètre IN10 et les diffractomètres D11 et D16 ont également été utilisés.

## 6.1 Caractéristiques des spectromètres IN5 et IN16

IN5 est un spectromètre à temps de vol (voir Fig. 6.1). La première partie de l'instrument sélectionne une bouffée des neutrons mono-énergétiques ( $1.8 \leq \lambda_0 \leq 20 \text{ \AA}$ ) à partir du faisceau 'blanc' initial. Cette fonction est remplie par six disques hacheurs, recouverts d'un matériau absorbant pour les neutrons (en général, de l'oxyde de ga-

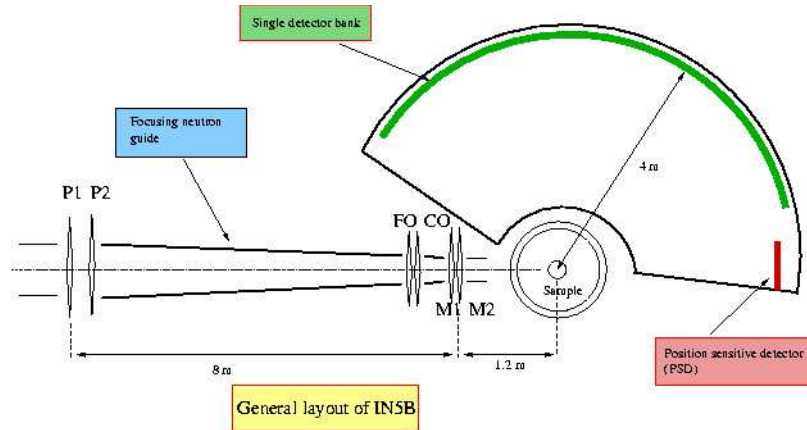


FIG. 6.1: Schéma du spectromètre à temps de vol IN5 à l'ILL.

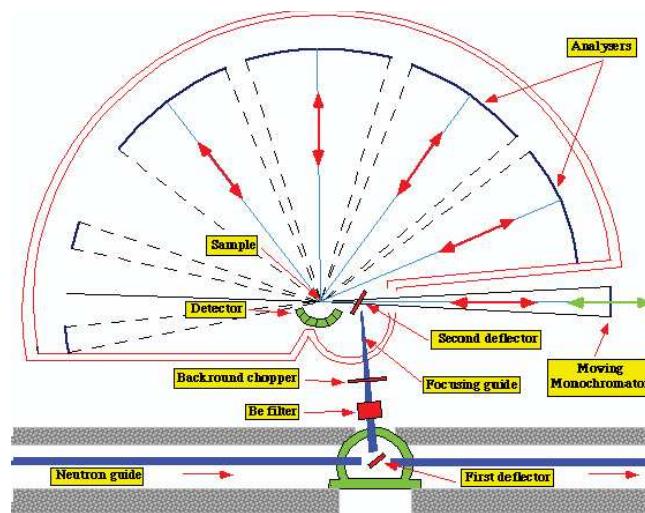


FIG. 6.2: Schéma du spectromètre à rétrodiffusion IN16 à l'ILL.

dolinium) présentant une fente et tournant à contre-sens (déphasage de  $2\pi$ ) à haute vitesse (de 2000 à 20000 r.p.m.).

Les neutrons diffusés dans l'échantillon, traversant une enceinte remplie d'argon, sont détectés dans une gamme angulaire variant de  $11$  à  $135^\circ$  grâce à 552 détecteurs cylindriques à  $^3\text{He}$ , placés à approximativement 4 m de l'échantillon, avec un retard  $t_0$  par rapport à un temps  $t = 0$  défini par un disque hacheur. Les neutrons diffusés aux petits angles ( $<11^\circ$ ) traversent, quant à eux, un tube sous vide et sont détectés par un multi-détecteur bi-dimensionnel à  $\text{BF}_3$ . L'énergie des neutrons est déterminée en mesurant le temps mis par le neutron pour parcourir la distance entre l'échantillon et les détecteurs. Cet instrument permet d'effectuer des mesures de diffusion quasi-élastique et inélastique sur des solides ou des liquides avec un transfert d'énergie allant de  $-10$  à  $250$  meV, et un transfert de moment de  $0.06$  à  $5.69 \text{ \AA}^{-1}$ .

**IN16** est un spectromètre destiné aux expériences de diffusion inélastique et quasi-élastique nécessitant une très haute résolution et des transferts de moment relativement modérés (voir Fig. 6.2). Afin de minimiser la largeur spectrale le faisceau incident est réfléchi sur un cristal monochromateur avec une incidence quasi-normale (d'où la rétrodiffusion). La longueur d'onde des neutrons, qui dépend du type de monochromateur utilisé, a été pendant notre expérience de  $6.27 \text{ \AA}$ . Pour les mesures en énergie, elle est modifiée par effet Doppler, en déplaçant rapidement un monochromateur, le transfert d'énergie variant en conséquence entre  $-15 \mu\text{eV}$  et  $15 \mu\text{eV}$ , avec une résolution de  $0.9 \mu\text{eV}$ . Une autre technique disponible sur ce spectromètre est celle appelé "**fixed window scan**". Cette technique consiste à mesurer, en fonction de la température, l'intensité collectée dans une fenêtre fixe en énergie centrée sur le pic élastique. En général, la perte d'intensité du pic élastique au-delà d'une certaine température, au profit d'une composante quasi-élastique, est signe de l'excitation thermique d'une dynamique de l'échantillon. La fenêtre a une largeur de  $1 \mu\text{eV}$ .

## 6.2 Traitement des données brutes de diffusion des neutrons

Les spectres de diffusion de neutrons,  $S(\mathbf{Q}, \omega)$ , représentent l'intensité diffusée,  $S$ , en fonction du transfert du moment,  $\mathbf{Q}$ , et du transfert d'énergie,  $\hbar\omega$ . Ces spectres sont obtenus par un traitement des données brutes : nombre de coups enregistrés en fonction de l'angle de diffusion et du temps de vol (IN5) ou du changement de longueur d'onde (IN16). Pour pouvoir faire ce traitement il faut enregistrer des spectres de référence. Comme la cellule qui contient l'échantillon contribue à la diffusion, on fait également des mesures d'une cuvette vide, et pour calibrer la réponse du spectromètre on remplace l'échantillon par du vanadium, un diffuseur élastique, isotrope et incohérent.

Ci-dessous nous résumons les étapes du traitement des données :

- \* Les spectres bruts sont d'abord normalisés en divisant l'intensité par l'intensité incidente, déduite du flux mesuré par le moniteur.
- \* Le spectre de la cellule vide, multiplié par un facteur qui tient compte de l'atténuation du flux de neutrons à travers l'échantillon plein, est soustrait des spectres.
- \* Le spectre du vanadium est utilisé pour calibrer la réponse des détecteurs et la fonction de résolution du spectromètre.
- \* Le temps de vol (IN5) ou le changement de longueur d'onde (IN16) est transformé en transfert d'énergie et l'angle de diffusion en transfert de moment.

Pour effectuer ces traitements il existe à l'ILL différents programmes. Le logiciel **LAMP** [122], comprenant une série des fonctions prédéfinies, permet une visualisation aisée et une analyse rapide au cours de l'expérience. Les programmes **S.Q.W.** [123] et **I.N.X.** [124] transforment les données brutes en spectres  $S(\mathbf{Q}, \omega)$  en utilisant les spectres de référence. Une décomposition des spectres en somme de Gaussiennes ou Lorentziennes, convoluées par la fonction de résolution du spectromètre, peut être faite par le logiciel **PROFIT**.

### 6.3 Échantillons

Toutes les mesures ont été réalisées avec des solutions ayant des rapports molaires de  $\alpha$ -CD/4MP = 1/55 pour lesquels la température de transition de phase se situe autour de 65° C. Pour minimiser les effets de diffusion multiple, l'épaisseur de l'échantillon doit être choisie tel que 90 % des neutrons incidents soient transmis.

Le Tableau 6.1 contient toutes les informations requises pour la préparation des solutions et le calcul de leur épaisseur. Les sections efficaces d'absorption de tous les éléments entrant dans la composition de nos échantillons peuvent être négligées dans ce calcul. Avec une densité spécifique des solutions de 1.1, l'épaisseur trouvée pour l'échantillon protoné est de 0.24 mm et de 0.26 mm pour l'échantillon deutérié.

Nom	Formule chimique	Masse molaire [g/mol]	$\sigma^{diff.}$ [barns]	$\sigma^{abs.}$ [barns]
$\alpha$ CD protonée	$C_{36}H_{60}O_{30}$	972.8	5247.996	20.088
$\alpha$ CD deutériée	$C_{36}D_{18}H_{42}O_{30}$	990.9	3909.864	14.109
<b>4MP</b>	$C_6H_7N$	93.13	618.956	4.249
Eau	$H_2O$	18.01	168.272	0.665
Eau deutériée	$D_2O$	20.03	19.52	0.001
<b><math>\alpha</math>CD protonée cristallisée</b>	$C_{36}H_{60}O_{30} + 6^*H_2O$	1080.91	6257.63	24.08
<b><math>\alpha</math>CD deutériée cristallisée</b>	$C_{36}D_{18}H_{42}O_{30} + 6^*D_2O$	1111.14	4026.94	14.12

TAB. 6.1: *Masses molaires et sections efficaces de diffusion et d'absorption des molécules présentes dans notre échantillon.*

En caractères gras sont les composés qui ont été effectivement utilisés pour préparer les échantillons. L' $\alpha$ -CD avec les 18 groupements hydroxyle deutériés a été préparé par la méthode décrite dans la Section 5.2, et on a supposé que ce produit contient le même nombre des molécules d'eau que  $\alpha$ CD protoné.

Pour les expériences sur IN16, les porte-échantillons disponibles avaient la forme de deux cylindres creux concentriques, l'espace entre les deux cylindres étant occupé par la solution. Ces porte-échantillons présentaient un défaut d'étanchéité entre les

deux cylindres quand le liquide était chauffé. En plus, l'épaisseur du liquide était trop grande. Ainsi des nouvelles cuves étanches ont été construites pour les mesures sur IN5, qui étaient programmées plus tard. Ces cuvettes en aluminium ont une forme rectangulaire de dimensions utiles de  $30 \times 40$  mm et d'épaisseur variable. Leur étanchéité était testée en mesurant l'évolution du poids des cuvettes remplies. Après plusieurs jours et des cycles de chauffage, la perte de liquide restait inférieure à 1%. Dans toutes les expériences, le cryostat standard "Orange cryostat" de l'ILL, permettant de travailler à température variable jusqu'à  $100^\circ\text{C}$ , était utilisé.

## 6.4 Analyse des résultats

### 6.4.1 Le Vanadium

Nous commençons cette section en présentant le spectre du vanadium, diffuseur isotrope et purement élastique, enregistré sur le spectromètre IN5 et IN16, à une température de 300 K.

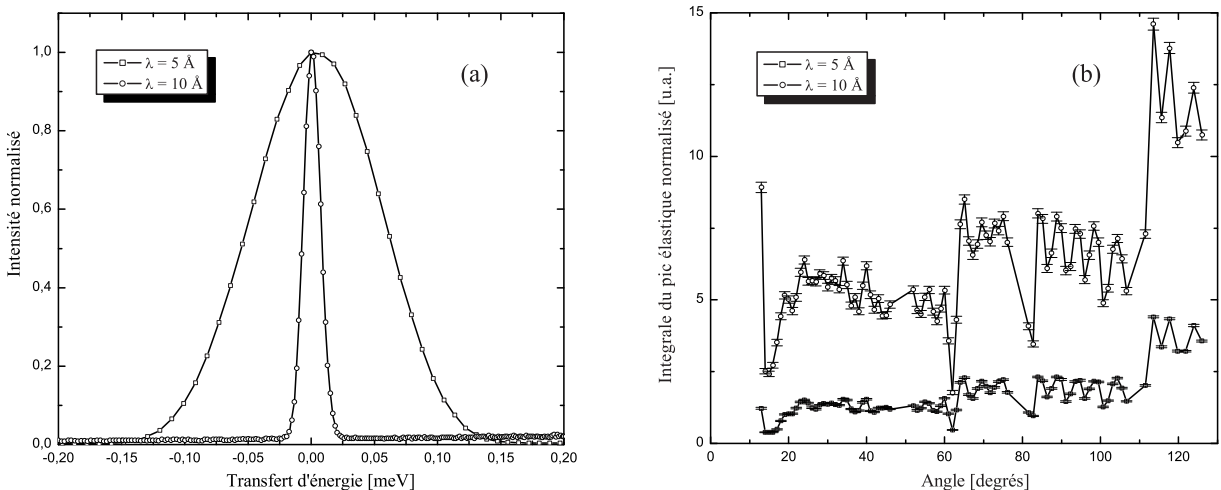


FIG. 6.3: Les spectres du vanadium sur le spectromètre **IN5** pour les deux longueurs d'onde employées (a) et les fonctions de réponse en  $2\theta$  correspondantes (b).

La dépendance en énergie présente la somme de tous les spectres du vanadium enregistrés au cours de trois heures, intégrés sur tous les détecteurs. Les largeurs à mi-hauteur (FWHM) de ces fonctions de résolution sont de  $103 \mu\text{eV}$  (pour IN5 -  $\lambda_0 = 5 \text{ \AA}$ ),  $16.4 \mu\text{eV}$  (pour IN5 -  $\lambda_0 = 10 \text{ \AA}$ ) et de  $0.92 \mu\text{eV}$  (pour IN16 -  $\lambda_0 = 6.27 \text{ \AA}$ ), respectivement. Pour une meilleure comparaison les spectres ont été normalisés.

Pour obtenir la dépendance en  $\theta$  les mêmes spectres ont été intégrés sur les 1023 canaux.



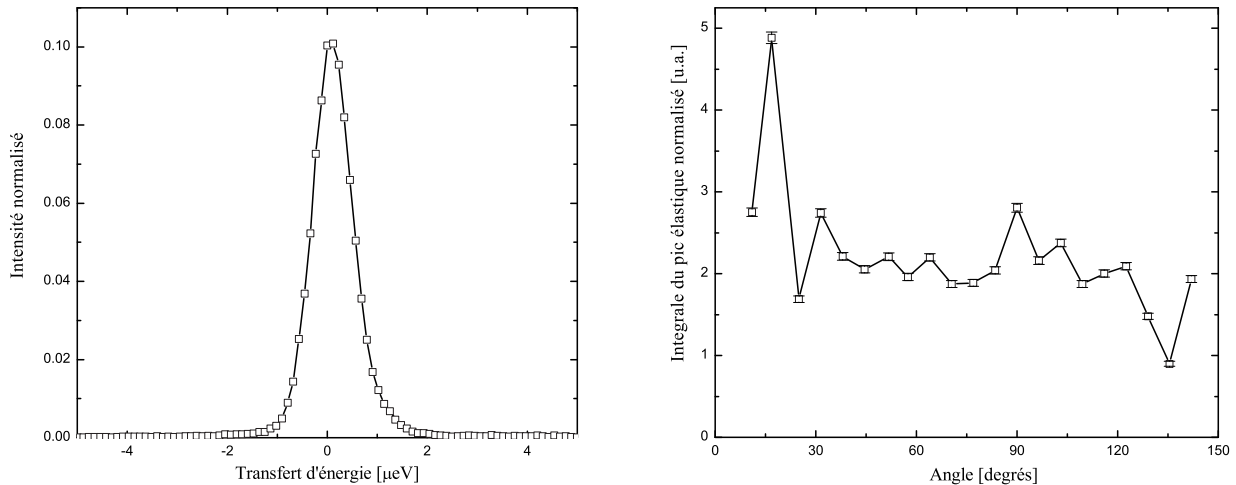


FIG. 6.4: Le spectre du vanadium (a) et l'intensité élastique diffusée en  $2\theta$  sur **IN16** (b).

### 6.4.2 Les 'fixed-window scans'

#### a) IN16

Sur ce spectromètre trois mesures ont été effectuées sur un échantillon protoné et sont représentés dans la Figure 6.5, où les flèches indiquent le sens de variation de la température de l'échantillon et les nombres, l'ordre des enregistrements effectués : (1) l'échantillon a été chauffé à partir de 27°C jusqu'à 107°C, avec un taux de 20°/heure, (2) la température a été baissée en une heure à 27°C, (3) l'échantillon étant chauffé de 47°C à 82°C, avec un taux de 2.8°C/heure. Le temps d'intégration a toujours été de 120 secondes.

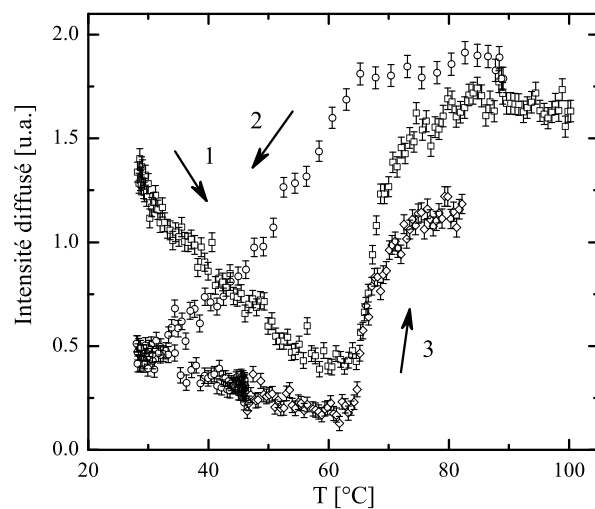


FIG. 6.5: La dépendance en fonction de température de l'intensité diffusée dans une fenêtre d'énergie de 1  $\mu\text{eV}$  autour du zéro transfert d'énergie.

Pour ce domaine de température, dans un échantillon classique, dû au fait que les mouvements moléculaires s'accroissent avec l'augmentation de la température, l'intensité diffusée dans une fenêtre d'énergie fixe de  $1 \mu\text{eV}$  centré sur  $\omega = 0$ , décroît de façon monotone, étant transféré aux ailes du spectre quasi-élastique. Dans notre échantillon, pourtant, on observe une brusque augmentation de l'intensité, à la température de la transition de phase, indiquant un ralentissement des mouvements moléculaires. Pour identifier les molécules responsables, on peut utiliser des échantillons deutériés. Ce type de mesures a été effectué ultérieurement sur le spectromètre IN10 (voir dans l'Article 1), et ont montré que toutes les molécules d' $\alpha\text{CD}$  sont stationnaires à l'échelle de temps de l'ordre de la nanoseconde, au dessus la transition de phase. En-dessous de la transition de phase toute l'intensité diffusée provient essentiellement du porte-échantillon, les mouvements des molécules étant trop rapides ( $< 650 \text{ ps}$ ) pour cette fenêtre d'énergie.

Dans la Fig. 6.5, on observe qu'à la fin de la descente en température (courbe 2) toute l'intensité diffusée de l'échantillon initial n'est pas récupérée, dû à une perte d'échantillon déjà mentionné.

Pour vérifier la reproductibilité et la dynamique du phénomène on a chauffé encore une fois l'échantillon, beaucoup plus lentement. L'allure de la courbe 3, ayant la transition de phase toujours à la même température indique que ce phénomène est reproductible. Les pentes des deux courbes (1 et 3), dans le domaine  $64^\circ$  à  $70^\circ\text{C}$ , sont à-peu-près les mêmes.

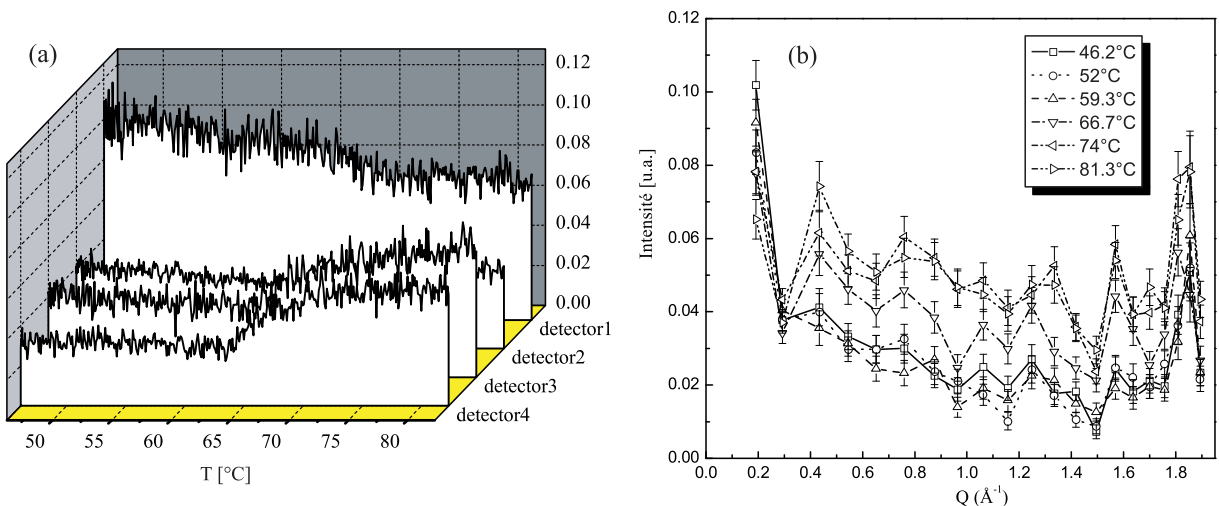


FIG. 6.6: La dépendance en température de l'intensité diffusée dans la fenêtre d'énergie de  $1 \mu\text{eV}$  pour les premiers 4 détecteurs (a), et la dépendance en  $Q$  de l'intensité diffusée à six températures différentes (b).

Pour avoir une idée comment chaque détecteur contribue à l'intensité diffusée totale au cours du dernier 'scan', où le taux d'augmentation de la température a été de

2.8°C/heure, dans les Figs. 6.6 (a) et (b) nous présentons *la dépendance en température* du signal enregistré par les premiers quatre détecteurs et *la dépendance en Q* de l'intensité diffusé pour six températures le long de la transition de phase. Nous mentionnons que tout le traitement des données a été effectué dans **LAMP**, l'intensité dans chaque détecteur pour chaque température étant normalisée avec celle enregistré par le même détecteur pour le vanadium.

Dans la Fig. 6.6 (a) on peut remarquer que le signal enregistré par le premier détecteur, situé au plus petit angle, n'a pas la même dépendance que le signal enregistré par tous les autres détecteurs (de 2 à 21). L'intensité enregistrée par ce détecteur est presque toujours beaucoup plus grande que celle enregistrée par les autres détecteurs, et l'allure de la courbe diffère aussi considérablement. Si pour les détecteurs situés aux grands angles les courbes diffèrent très peu, pour le deuxième détecteur toutefois, après la transition de phase, l'intensité est plus faible.

La Fig. 6.6 (b) contient une représentation de l'intensité du signal mesuré par chaque détecteur situé à un angle différent (les points sur les courbes), à une température donnée. Ici on observe qu'avant la transition de phase, en phase liquide, le signal du premier détecteur a une grande intensité, et celui enregistré par les détecteurs situés au grand Q est faible. Après la transition de phase, par contre, en phase solide, le signal dans les premier détecteur diminue, alors que celui des détecteurs situés aux grands angles augmente.

## b) IN5

Sur IN5 deux longueurs d'onde pour les neutrons incidents ont été utilisés, pour analyser l'échantillon protoné et celui deutérié comme suit : échantillon protoné ( $\lambda = 5$  Å), échantillon deutérié ( $\lambda = 5$  Å, 10 Å). Les paramètres instrumentaux sont rassemblés dans le Tableau 6.2.

longueur d'onde $\lambda_0$ [Å]	5	10
vitesse des choppers [r.p.m.]	10000	10000
ratio $N$	3	4
Résolution approx. [ $\mu\text{eV}$ ]	100	15
Domaine en $Q$ [ $\text{Å}^{-1}$ ]	0.3-2.3	0.15-1.15
Flux [ $n/cm^2/s$ ]	$3.289 \times 10^5$	$3.874 \times 10^4$

TAB. 6.2: Paramètres instrumentaux de IN5 utilisés.

Pour comparer les résultats obtenus avec ce spectromètre avec ceux obtenus à partir de l'analyse 'fixed-window' effectué sur IN16, nous avons intégré la somme du signal sur tous les détecteurs dans une fenêtre correspondant à la fonction de résolution, pour observer l'évolution de l'intensité dans ce domaine.

Comme l'intégration se fait sur un domaine d'approximativement  $100 \mu\text{eV}$  et de respectivement  $15 \mu\text{eV}$ , alors que sur IN16, l'intégration a été faite sur un domaine de  $1 \mu\text{eV}$ , le comportement peut être très différent.

Effectivement, dans le premier cas, quand nous avons intégré sur  $100 \mu\text{eV}$  autour du  $\omega = 0$  les spectres à  $\lambda_0 = 5 \text{ \AA}$  des deux échantillons contenant  $\alpha\text{CD}$  protoné et deutérié, l'intensité décroît presque linéairement en augmentant la température. Par contre, pour l'échantillon deutérié analysé avec des neutrons ayant  $\lambda_0 = 10 \text{ \AA}$ , après la transition de phase, un petite torsion vers l'horizontale de l'intensité intégré de cette manière est observée après une grande descente.

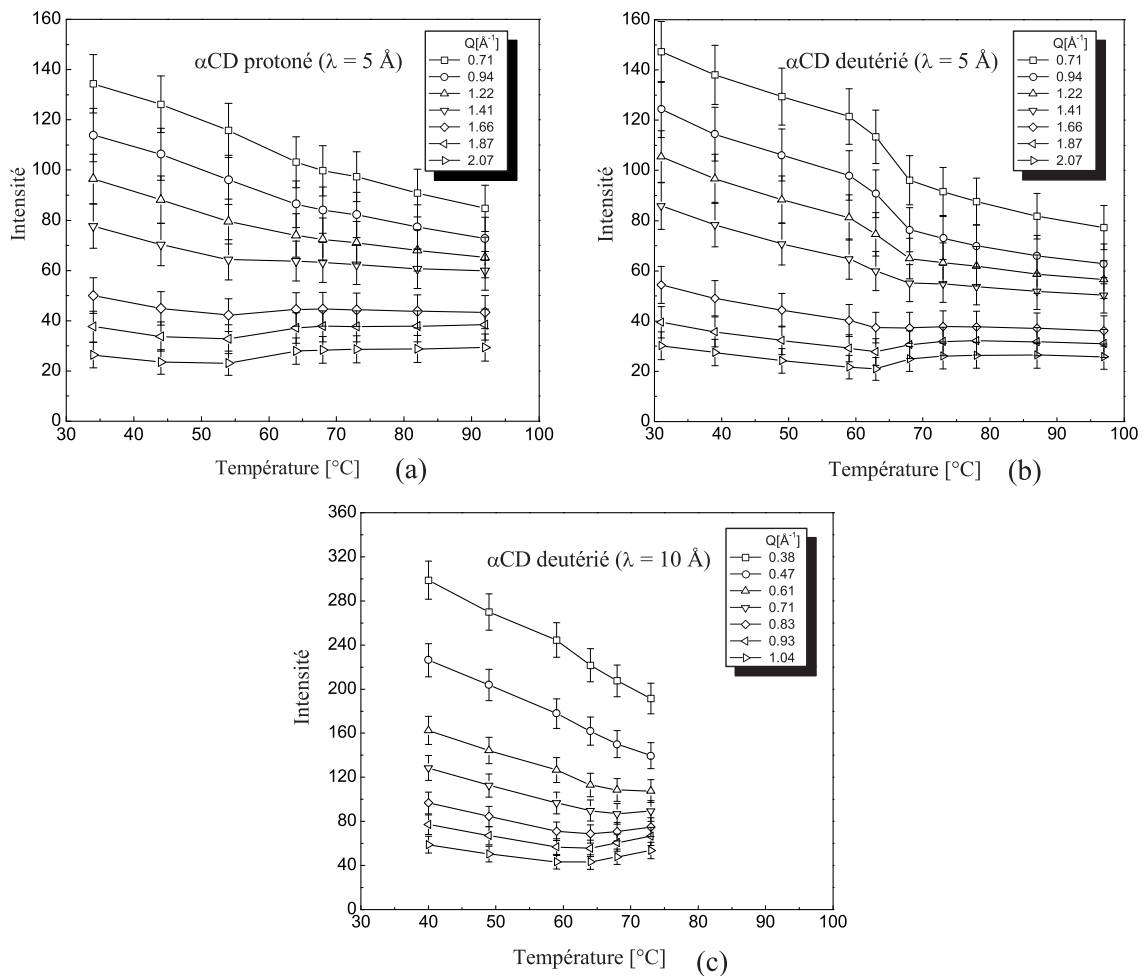


FIG. 6.7: Dépendance en fonction de la température et en  $Q$  de l'intensité intégrée dans une fenêtre d'énergie correspondant à la fonction de résolution, centré sur le pic élastique pour l'échantillon contenant  $\alpha\text{CD}$  protoné (a) et  $\alpha\text{CD}$  deutérié (b) analysés avec  $\lambda_0 = 5 \text{ \AA}$ , et pour l'échantillon deutérié analysé avec  $\lambda_0 = 10 \text{ \AA}$  (c).

Pour sonder plus en détail ce comportement, nous avons intégré les spectres sur des domaines d'angles, et en conséquence de transfert de moment. À partir du 18ème

détecteur situé à petit angle (petit  $Q$ ) jusqu'à 90ème situé au grand  $Q$  on définit sept groupes : 18-28, 28-38, etc. La somme de tous les spectres obtenus à la même température, normalisée avec le moniteur et avec le vanadium, a été intégrée sur chaque domaine des détecteurs mentionnés. Les spectres quasi-élastiques obtenus ont été après intégrés sur dix canaux correspondant à-peu-près à la largeur de la fonction de résolution du vanadium, du 560 à 570 quand nous avons utilisé  $\lambda = 5 \text{ \AA}$ . Comme le pic élastique du vanadium est situé autour du canal 785 quand  $\lambda_0 = 10 \text{ \AA}$  nous avons intégré dans ce cas entre le canal 780 et 790. La Fig. 6.7 présente les résultats de cette analyse.

Pour  $\lambda=5 \text{ \AA}$  et  $Q > 1.66 \text{ \AA}^{-1}$ , on observe l'augmentation de l'intensité du pic élastique, après la transition de phase, pour  $Q < 1.66 \text{ \AA}^{-1}$  la transition de phase est visible comme une marche dans la décroissance monotone de l'intensité. Ce comportement nous dit qu'après la transition, les mouvements avec un temps de corrélation  $\tau_c > 15 \text{ ps}$  de grande amplitude diminuent, alors que les mouvements de petite amplitude, toujours avec  $\tau_c > 15 \text{ ps}$ , augmentent. Ce comportement reflète la solidification de l'échantillon. Le fait que la transition de phase soit plus visible dans l'échantillon deutérié que dans celui protoné au petit  $Q$  indique que les molécules contribuant plus au signal sont les 4-méthyle-pyridines et les molécules d'eau.

Dans la Fig. 6.7 (c) le comportement est clair : la marche à petit  $Q$  à la transition n'est plus visible, car en intégrant sur un domaine de  $15 \mu\text{eV}$  une grande partie des mouvements plus rapides que  $\approx 10^{-10} \text{ s}$  a été exclu. De plus, l'augmentation de l'intensité est visible à partir d'un  $Q > 0.61 \text{ \AA}^{-1}$ .

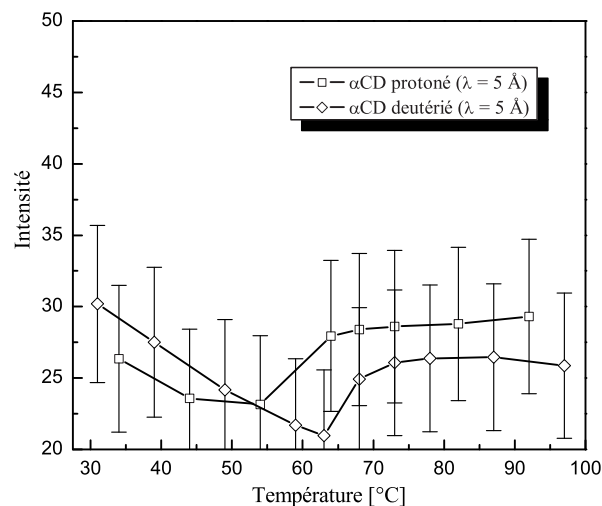


FIG. 6.8: Dépendance en fonction de température de l'intensité dans une fenêtre d'énergie d'approximativement  $100 \mu\text{eV}$  autour du pic élastique, dans les détecteurs situés au plus grand transfert de moment pour les échantillons contenant  $\alpha\text{CD}$  protoné et deutérié.

Pour comparer la dynamique de la transition de phase dans l'échantillon protoné et deutérié, nous présentons dans la Fig. 6.8 les deux spectres correspondant au plus grand transfert de moment ( $Q=2.07 \text{ \AA}$ ) présentés aussi dans les Figs. 6.7 (a) et (b).

Nous observons que dans l'échantillon contenant  $\alpha$ CD deutérié la transition de phase a lieu à une température plus élevée que dans l'échantillon protoné. Parce que les échantillons ont été préparés de façon stoechiométrique, peut être à cause de la masse plus grande du deutérium une plus grande énergie est nécessaire, pour produire le même effet.

### 6.4.3 Les scans élastiques

#### a) IN16

Comme nous avons vu dans la Section 2.2, à partir des spectres  $S(Q,\omega)$  nous avons accès à une description des mouvements de diffusion atomiques et moléculaires. Dans la fenêtre d'énergie du spectromètre IN16 avec la fonction de résolution de  $0.9 \mu\text{eV}$ , on peut discerner les mouvements lents ayant un temps de corrélation de l'ordre de  $10^{-9}$ s.

Pour sonder la dynamique de notre échantillon à travers la transition de phase, des spectres ont été enregistrés, pour les températures de  $61^\circ\text{C}$ ,  $65^\circ\text{C}$ ,  $69^\circ\text{C}$ ,  $81^\circ\text{C}$ ,  $51^\circ\text{C}$  et  $44^\circ\text{C}$ , dans cette ordre. Pour chaque température l'échantillon a été laissé se stabiliser pour une heure et quart avant d'effectuer l'acquisition. Ensuite, avec une seule exception, pour avoir une bonne statistique, nous avons enregistré à chaque température, six spectres chacun d'une heure. À  $81^\circ\text{C}$  seulement trois spectres ont été enregistrés.

Dans une première étape, nous avons intégré pour chaque spectre la somme du signal obtenu sur tous les détecteurs, dans la fenêtre d'énergie  $-15 \mu\text{eV}$  à  $15 \mu\text{eV}$ . Si au cours du chauffage l'intensité intégrée reste constante, pour les deux dernières températures, quand l'échantillon est refroidi une décroissance accentuée d'intensité apparaît. Ce comportement indique que dans ce type de porte-échantillon l'on perd d'échantillon. L'analyse a donc été limitée aux données obtenus avant la perte d'échantillon.

Pour tous les spectres enregistrés à un  $Q > 0.29 \text{ \AA}^{-1}$  et pour toutes les températures la fonction de diffusion est égale à la raie élastique. Aucun élargissement quasi-élastique du spectre n'est observable. Cette observation associée au fait que l'intensité du pic élastique augmente brusquement lors de la solidification indique que les mouvements sur de petites distances de corrélation (grand  $Q$ ) sont trop rapides pour la fenêtre d'énergie (ou pour la résolution) du spectromètre.

Une contribution quasi-élastique apparaît dans les premiers deux détecteurs situés aux petits angles. L'ajustement de ces spectres, présenté dans la Fig. 6.9, a été réalisé avec le logiciel **PROFIT**, en utilisant la fonction de résolution du vanadium et une lorentzienne. Pour avoir une bonne statistique, la somme de tous les spectres à la même température a été faite.

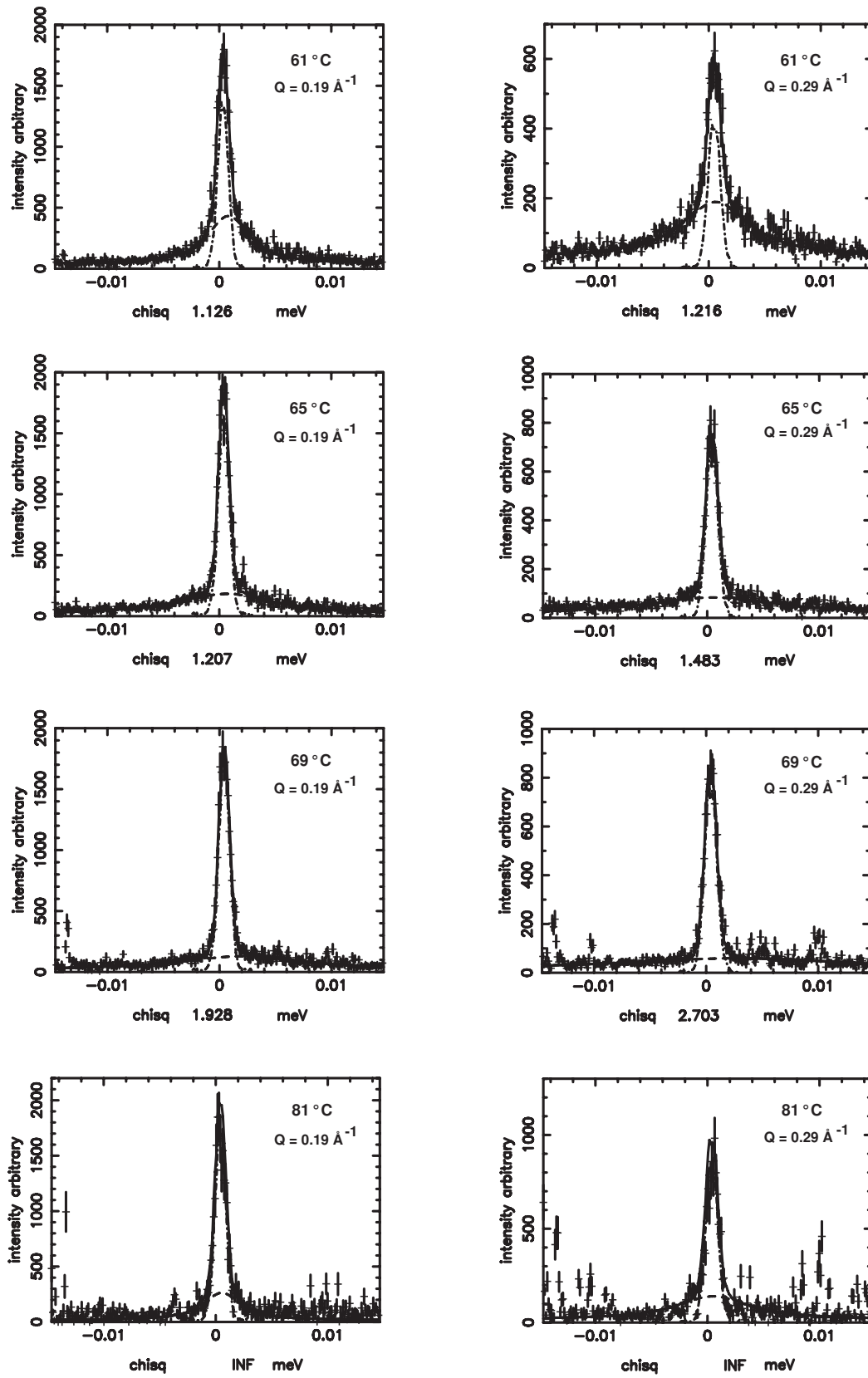


FIG. 6.9: Spectres quasi-élastiques obtenus dans les premiers deux détecteurs de IN16 à différentes températures. L'ajustement (tirets) utilise une fonction  $\delta$  et une lorentzienne.

Pour ces deux détecteurs on observe que la lorentzienne s'élargit avec l'augmentation de la température, indiquant une accélération des mouvements moléculaires. En même temps, l'intensité du pic élastique augmente après la transition de phase. Parce que l'augmentation du pic élastique est moins visible dans le premier détecteur, le signal est dû essentiellement aux molécules de 4MP et de l'eau, pour lesquelles les mouvements de grande distance de corrélation s'effectuant pendant  $10^{-9} < \tau_c < 10^{-10}$  s deviennent plus rapides quand la température augmente.

## b) IN5

La gamme de transfert d'énergie accessible sur ce spectromètre permet d'accéder à des temps de corrélation de l'ordre de  $10^{-12}$  s.

Pour ces mesures des nouvelles cuvettes étanches ont été utilisées (voir Section 6.3). Les températures des mesures, choisies de façon à couvrir au mieux la transition de phase, sont données dans le Tableau 6.3.

Échantillon contenant ... ( $\lambda_0$ )	Températures [°C]
$\alpha$ CD protoné (5 Å)	34, 44, 54, 64, 68, 73, 82, 92
$\alpha$ CD deutérié (5 Å)	31, 39, 49, 59, 63, 68, 73, 78, 87, 97
$\alpha$ CD deutérié (10 Å)	40, 49, 59, 64, 68, 73

TAB. 6.3: Températures d'acquisition des spectres.

Pour contrôler d'éventuelles dérives de la température, six spectres à 15 minutes chacun ont été enregistrés quand nous avons utilisé neutrons avec  $\lambda_0 = 5$  Å. Pour  $\lambda_0 = 10$  Å, où le flux est approximativement dix fois moins intense, nous avons enregistré cinq spectres d'une demi-heure chacun.

Toutes les corrections initiales des données ont été faites avec le logiciel I.N.X. [124], dédié aux traitements des données de temps de vol (TOF). Avec ce programme, pour améliorer la statistique et réduire la quantité des données, les spectres ont été groupés sur des domaines d'angles, chaque fichier après le traitement, contenant 12 spectres correspondant aux détecteurs et aux angles présentés dans le Tableau 6.4.

No. Détect.	Angle moyen [degrés]	No. Détect.	Angle moyen [degrés]	No. Détect.	Angle moyen [degrés]
14-15	16.5	34-39	38.5	58-63	67.85
16-21	20.5	40-45	45.33	64-69	75.17
22-27	26.5	46-51	55.5	80-85	97.7
28-33	32.5	52-57	61.5	86-90	104.3

TAB. 6.4: Le groupage des détecteurs sur des domaines d'angles et les angles moyens correspondantes.



Contrairement aux mesures avec le spectromètre IN16, où une contribution quasi-élastique apparaît seulement dans les premiers deux détecteurs situés à petit angle, sur ce spectromètre, pour toutes les températures et tous les détecteurs un élargissement quasi-élastique est observé. Une partie des mouvements dans nos échantillons ont donc un temps de corrélation de l'ordre des  $10^{-12}$  s, à ces températures.

La décomposition des spectres a été réalisée, avec le programme **PROFIT**. Dans un premier essai la fonction de résolution du vanadium et une Lorentzienne ont été utilisées. Par manque de temps, pour chaque fichier traité avec I.N.X. correspondant à une température de l'échantillon, de l'ensemble de douze spectres (voir le Tableau 6.4), nous avons choisi six, de façon à couvrir la gamme entière d'angles. Dans le Tableau 6.5 nous présentons les six angles choisies, et leurs valeurs en  $Q$ , à chaque longueur d'onde utilisé.

$2\theta$	$\lambda_0 = 5 \text{ \AA}$ (IN5)	$\lambda_0 = 10 \text{ \AA}$ (IN5)
20.5	0.447	0.224
32.5	0.703	0.352
45.33	0.968	0.484
61.5	1.285	0.643
75.17	1.533	0.766
104.3	1.985	0.992

TAB. 6.5: Angles pour lesquelles les déconvolutions des spectres quasi-élastiques ont été réalisés et leurs valeurs en  $Q$  correspondant aux différentes longueurs d'onde des neutrons utilisées.

Au cours de ce dépouillement on a remarqué que nous n'arrivons pas à bien reproduire les spectres. À titre d'exemple, dans la Fig. 6.10, nous présentons deux exemples des meilleurs résultats obtenus à  $39^\circ\text{C}$  pour l'échantillon deutérié, spectres enregistrés avec une résolution de  $103 \mu\text{eV}$ .

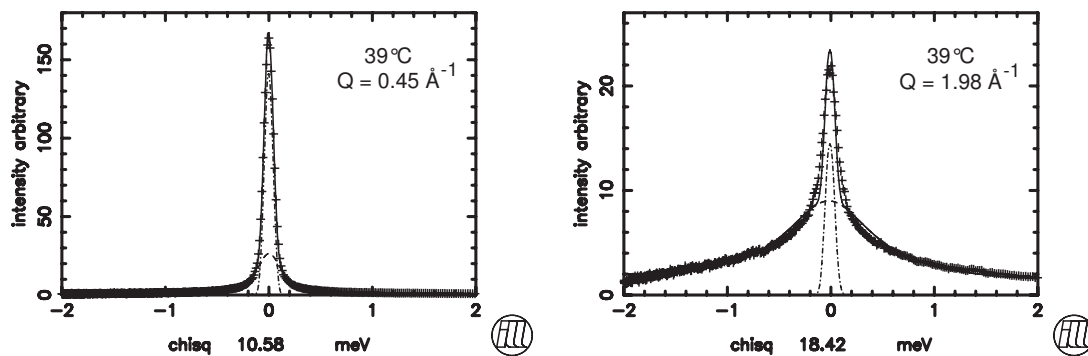


FIG. 6.10: Déconvolutions des spectres de l'échantillon deutérié à  $39^\circ\text{C}$  obtenus au  $Q = 0.447$  et  $1.985 \text{ \AA}^{-1}$ , en utilisant une fonction  $\delta$  et une Lorentzienne.

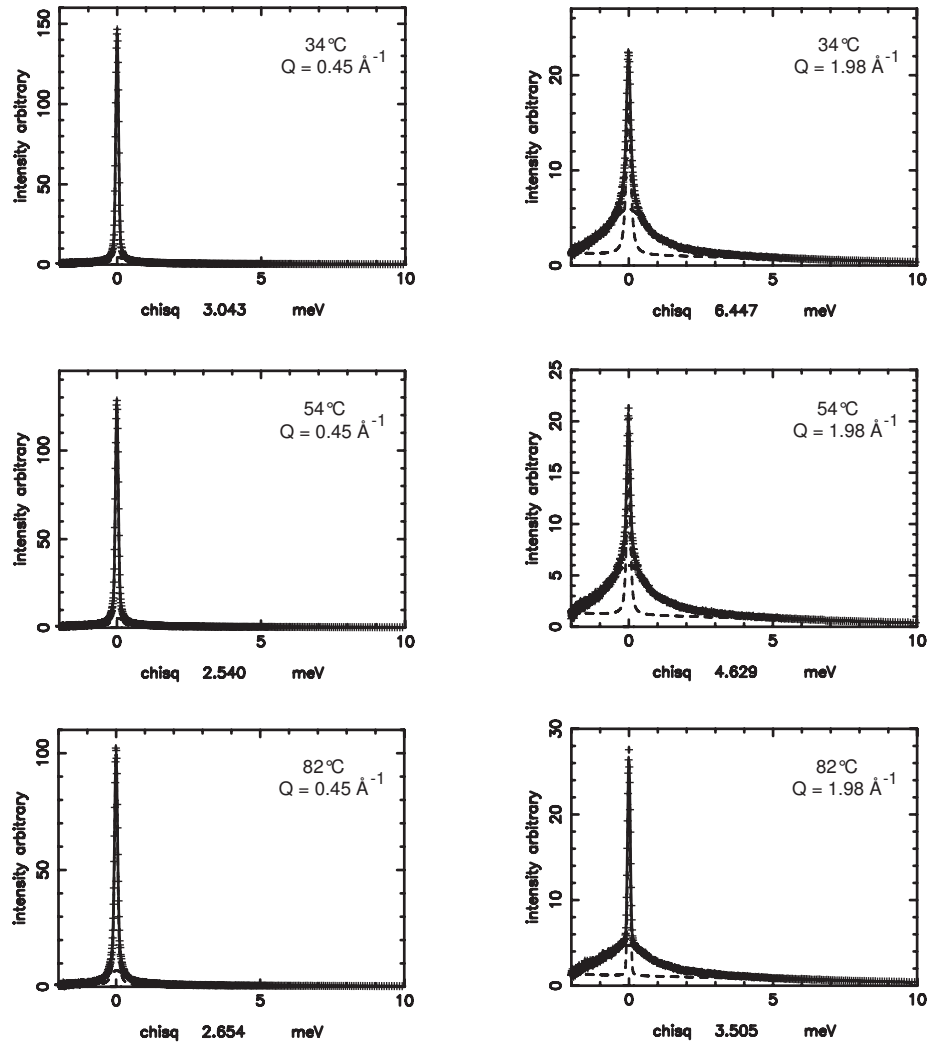


FIG. 6.11: Ajustement des spectres par deux Lorentziennes pour l'échantillon contenant  $\alpha$ CD protoné ( $\lambda=5\text{\AA}$ ) aux températures 34°C, 54°C et 82°C, pour petit et grand angle de diffusion.

À cause de ça et parce que dans la littérature nous avons observé que pour l'ajustement des spectres quasi-élastiques de molécules biologiques de grandes dimensions, enregistrés à température ambiante, deux Lorentziennes ont été utilisées (voir les références [125, 126]), un ample travail de fit utilisant deux fonctions de ce type a été démarré.

Dans les Figs. 6.11 et 6.12 nous présentons les résultats obtenus pour des échantillons contenant  $\alpha$ CD protoné et deutérié, enregistrés avec une longueur d'onde de neutrons,  $\lambda_0 = 5\text{\AA}$ . On a analysés les spectres situés au petit et grand Q à trois températures différentes.

Nous observons que l'ajustement est bien meilleur et la valeur de  $\chi^2$  est raisonnable. Nous mentionnons que tous les ajustements ont été effectués sur un domaine en énergie très large de -2 à 10 meV.

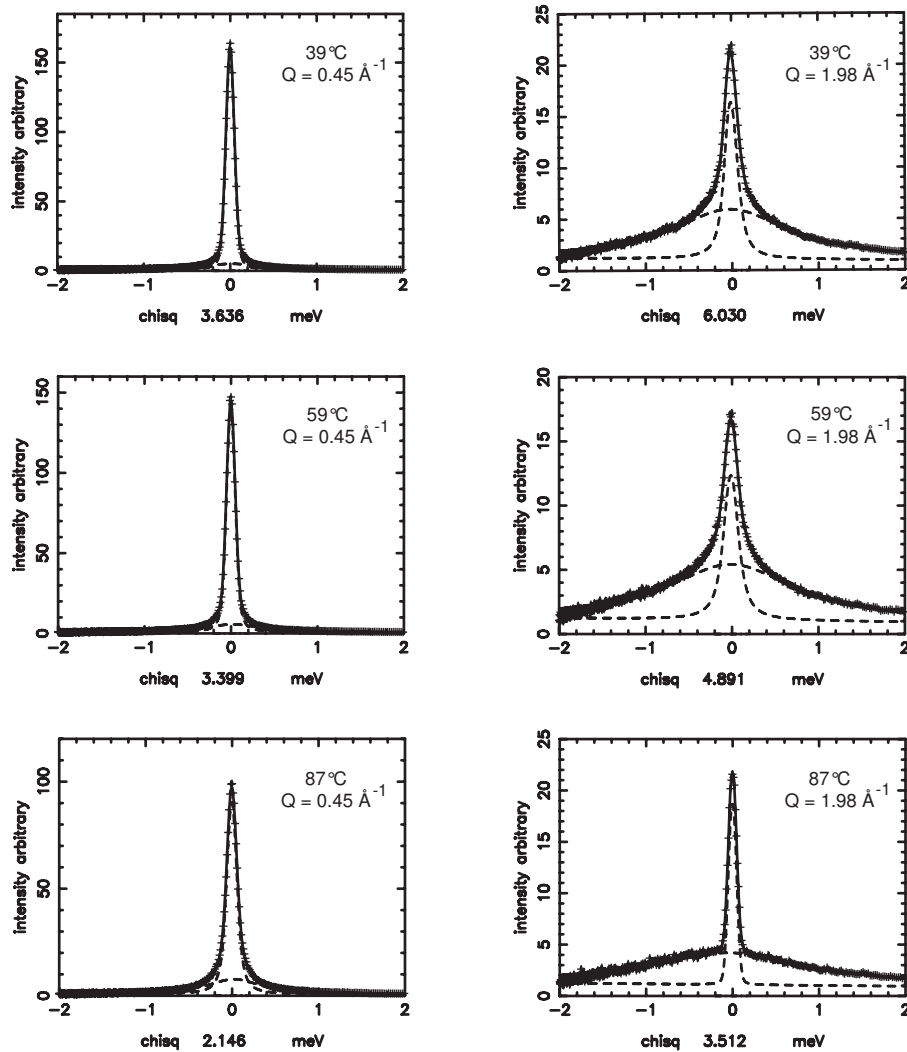


FIG. 6.12: Déconvolutions réalisés avec deux Lorentziennes pour échantillon contenant  $\alpha$ CD deutérié ( $\lambda=5\text{\AA}$ ) aux températures  $39^\circ\text{C}$ ,  $59^\circ\text{C}$  et  $87^\circ\text{C}$ , pour petit et grand angle de diffusion.

Dans ce fit, nous avons du inclure deux paramètres décrivant le fond plat et en pente, car les spectres ne sont pas symétriques.

En regardant les spectres présentés dans les Figs. 6.11 et 6.12 on peut tirer déjà quelques conclusions :

- ▷ l'intensité du pic élastique dans les détecteurs situés aux petits angles décroît en fonction de la température ;
- ▷ au grand  $Q$ , l'intensité du pic élastique descend initialement alors que, après la transition de phase le pic devient plus fin et son intensité augmente ;
- ▷ l'effet de deutération est visible si on compare les spectres à plus de  $80^\circ\text{C}$ , au grand  $Q$ . L'augmentation de l'intensité du pic est beaucoup plus accentuée dans l'échantillon contenant  $\alpha$ CD protoné que dans celui contenant  $\alpha$ CD deutérié et,

on peut donc dire qu'elle est due en grand partie aux molécules d' $\alpha$ CD, qui s'arrêtent à une échelle de  $10^{-9}$  s (cf. l'analyse effectuée sur le spectromètre IN16).

Pour avoir une idée sur la qualité du fit effectué, dans la Fig. 6.13 (a), nous avons représenté la dépendance de  $\chi^2$  en fonction de  $Q$  et en fonction de la température. Pour comparaison, la Fig. 6.13 (b) montre cette dépendance pour une décomposition en une fonction  $\delta$  et une Lorentzienne.

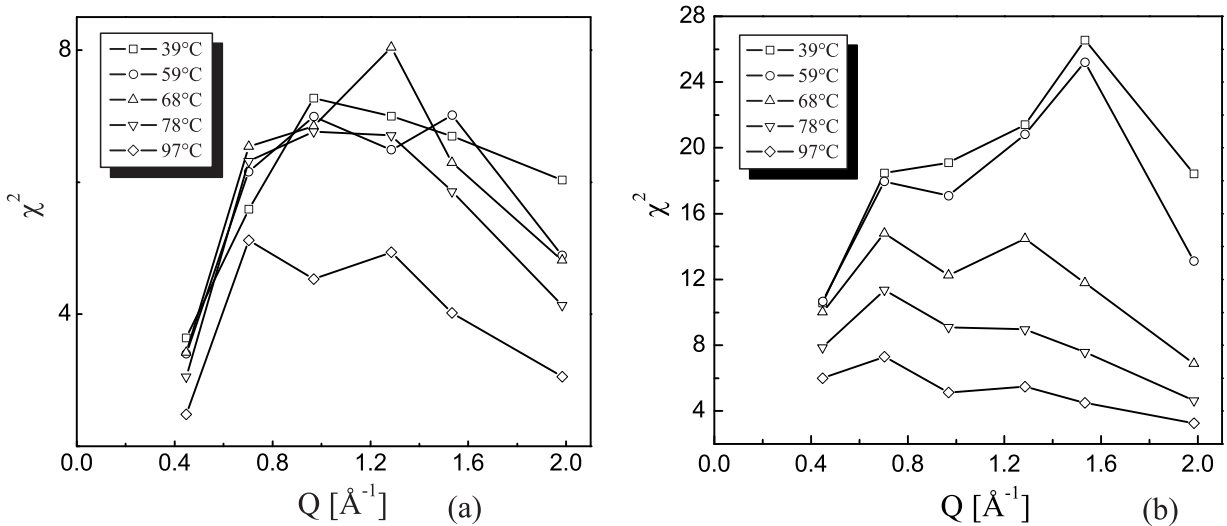


FIG. 6.13: La variation du moindre carré des différences entre calcul et mesure,  $\chi^2$ , pour les ajustements des spectres quasi-élastiques aux angles et aux températures différentes, effectués avec deux Lorentziennes (a) ou avec une Lorentzienne et une fonction  $\delta$  (b).

Nous observons que les décompositions marchent mieux pour les valeurs extrêmes de  $Q$ , et surtout aux températures élevées, où notre échantillon est solide. Autour de la transition de phase les fits sont les moins bons. La décomposition en deux Lorentziennes est toujours meilleure que dans une fonction de Dirac  $\delta$  et une Lorentzienne.

Par manque de temps, seulement les données sur l'échantillon deutérié ( $\lambda_0 = 5 \text{ \AA}$ ) ont pu être dépouillées complètement et ces résultats sont présentés ici.

La Fig. 6.14 représente la dépendance des intensités et des demi-largeurs à mi-hauteur (HWHM) des deux Lorentziennes en fonction du transfert de moment pour différentes températures et dans la Fig. 6.15 ces mêmes données sont tracées en fonction de la température pour différentes valeurs de  $Q$ .

Notre analyse de la dépendance en fonction de  $Q$  est basée sur l'hypothèse que les sauts de grande amplitude, visibles au petit  $Q$ , sont dûs essentiellement aux molécules de 4MP et d'eau, de dimensions plus faibles, qui peuvent bouger plus facilement sur des grandes distances. En revanche, les sauts de faible amplitude (au grand  $Q$ ) sont dominés par le signal de l' $\alpha$ CD.

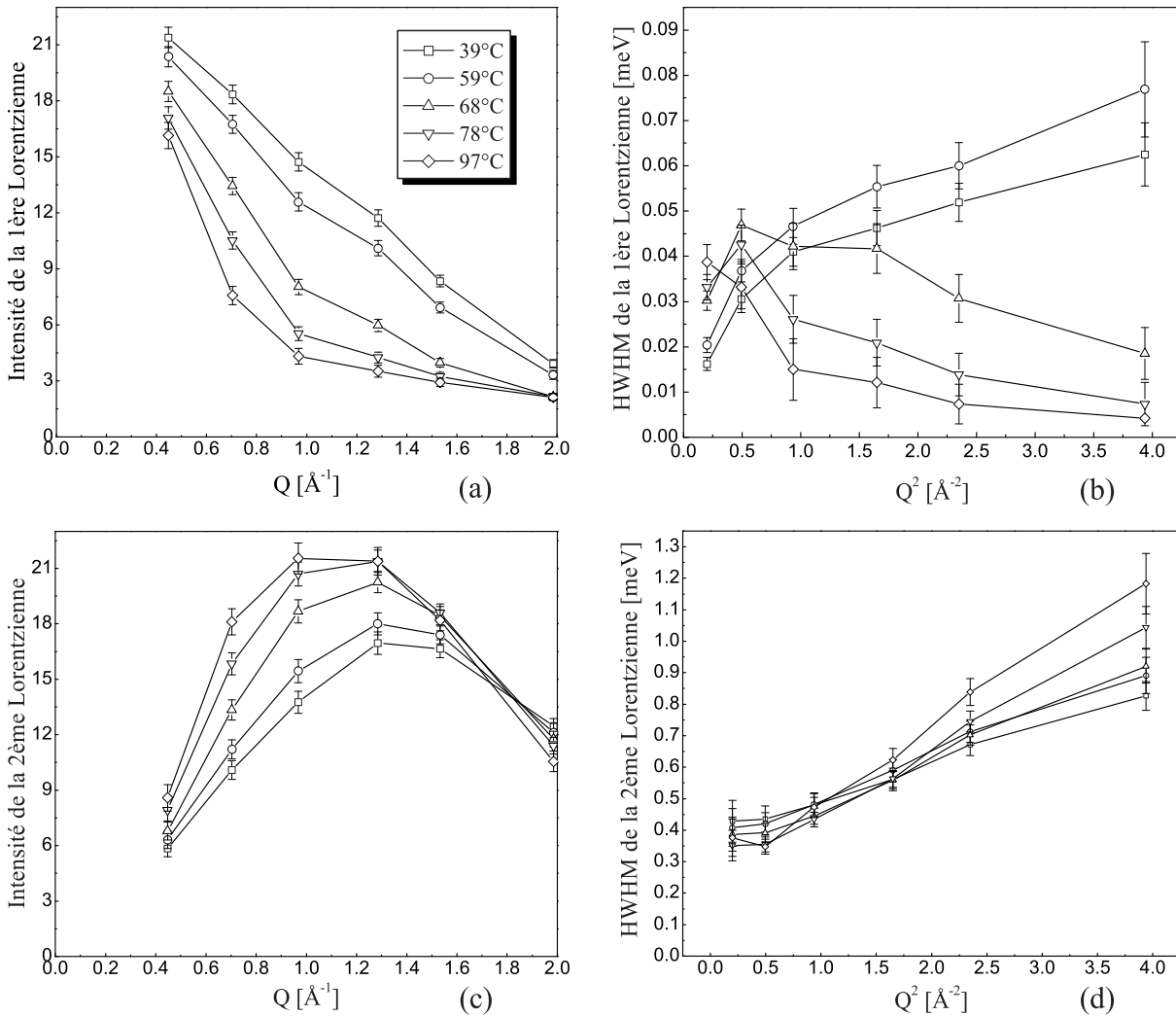


FIG. 6.14: La dépendance en  $Q$  et respectivement  $Q^2$  de l'intensité et de la largeur de la première (a, b) et de la deuxième (c, d) Lorentzienne, utilisées dans le fit des spectres QENS pour l'échantillon deutérié ( $\lambda_0 = 5 \text{ \AA}$ ) aux différentes températures.

La Fig. 6.14 montre que pour les deux premières températures, où l'échantillon est encore à l'état liquide, l'intensité de la première Lorentzienne (la plus étroite) décroît presque linéairement avec le transfert de moment  $Q$ , alors que sa largeur augmente, un comportement normal pour un liquide. L'augmentation de la largeur de cette Lorentzienne en fonction de  $Q^2$  pour des valeurs petites de  $Q$  est plus forte à 59°C que à 39°C, indiquant que les molécules diffusent plus vite à 59°C. Après la transition de phase, pour les trois dernières températures, la dépendance en  $Q$  de l'intensité de la première Lorentzienne devient de plus en plus parabolique, alors que sa largeur change complètement le comportement, étant la plus étroite à la plus haute température. L'échantillon est devenu solide.

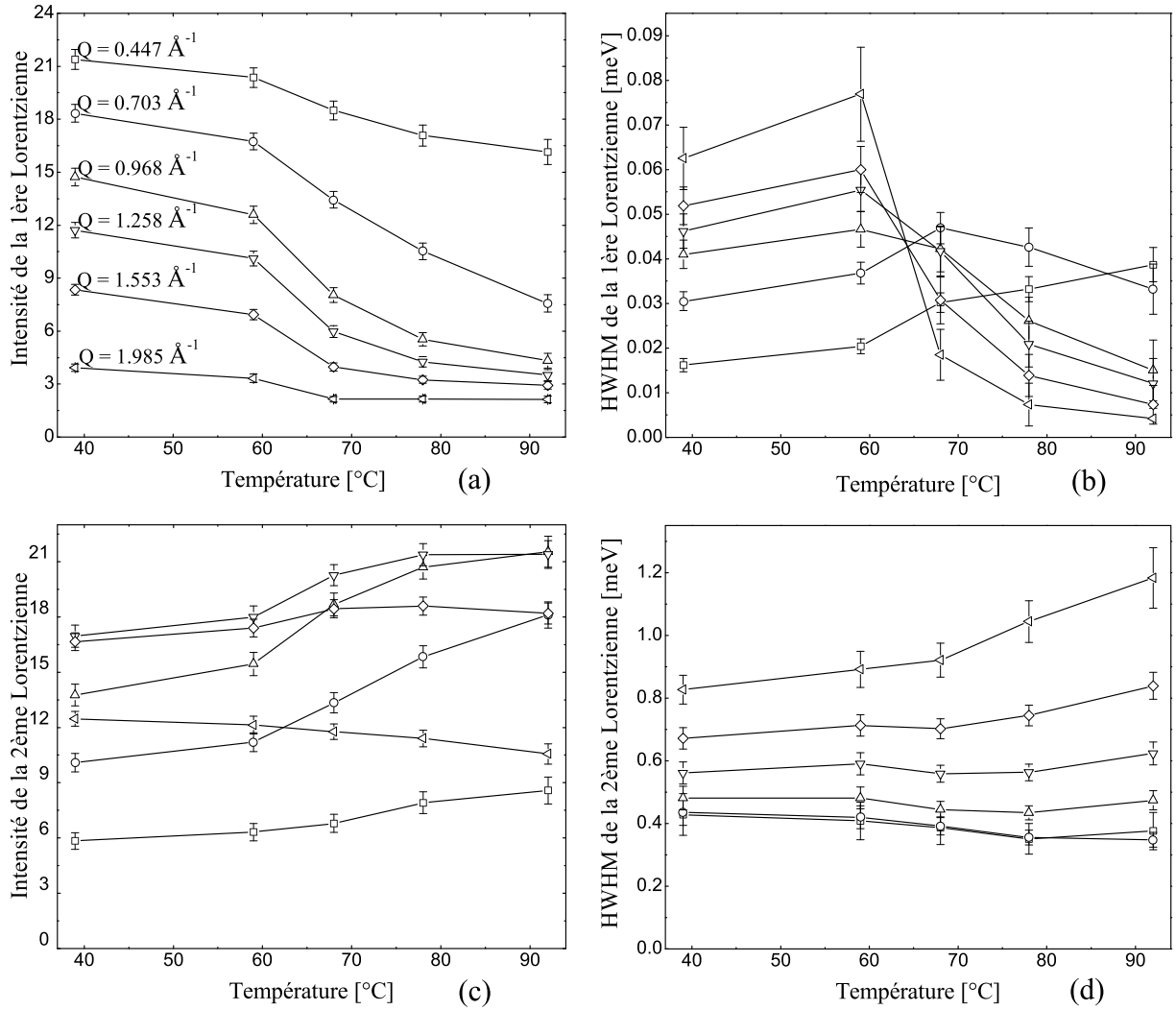


FIG. 6.15: La dépendance en fonction de température de l'intensité et de la largeur de la première (a, b) et de la deuxième (c, d) Lorentzienne, utilisées dans le fit des spectres QENS pour l'échantillon deutérié ( $\lambda_0 = 5 \text{ \AA}$ ), aux différentes valeurs de  $Q$ .

La Fig. 6.14 (c) montre que l'intensité de la Lorentzienne la plus large, de façon opposé et complémentaire, croît pour des valeurs de  $Q$  plus petites que  $1.28 \text{ \AA}^{-1}$  : les mouvements de grande amplitude (c'est-à-dire en grande partie ceux du 4MP, l'eau étant deutérié dans cet échantillon) deviennent plus rapides avec l'augmentation de la température.

Dans les deux derniers détecteurs le comportement est différent, l'intensité commençant à décroître. Ici les mouvements de l' $\alpha$ CD dominent. Alors que, après la transition de phase, les cyclodextrines s'arrêtent et contribuent à l'augmentation du pic élastique, les autres mouvements deviennent plus rapides.

Ce comportement est mieux visible dans la Fig. 6.14 (d), où la largeur de cette Lorentzienne a une dépendance presque linéaire en fonction de  $Q^2$ , pour toutes les températures, la pente augmentant avec la température.

À partir de ces dépendances on aperçoit le fait que les mouvements des molécules d' $\alpha$ CD sont plus visibles au grand  $Q$  et dans la Lorentzienne la plus étroite, alors que les mouvements des 4MP contribuent plus à l'évolution de la Lorentzienne la plus large pour des valeurs de  $Q$  faibles.

Si nous analysons maintenant les évolutions en fonction de la température (Fig. 6.15) du signal obtenu dans les détecteurs situés à différents angles, on voit que la variation de l'intensité de la Lorentzienne la plus étroite est analogue à celle du signal intégré dans la fenêtre de  $100 \mu\text{eV}$  centré sur le pic élastique (voir Fig. 6.8 (b)). Toutefois, au grand  $Q$ , l'augmentation de l'intensité après la transition de phase est moins visible. Cette analyse montre clairement la diminution de la largeur de cette Lorentzienne après la transition de phase, dans tous les détecteurs situés aux grands angles de diffusion, alors qu'elle augmente dans les premiers détecteurs. Au grand  $Q$ , l'intensité de la Lorentzienne la plus large diminue, pendant que sa largeur augmente avec la température. À faible  $Q$ , par contre, l'intensité augmente et la largeur reste presque constante. Soulignons encore que cet échantillon est deutérié et le signal aux petites valeurs de  $Q$ , dans la Lorentzienne la plus large est essentiellement dû aux molécules de 4-méthyle-pyridine protonées.

À la suite de notre travail, une analyse structurale a été effectuée en utilisant les diffractomètres D11 et D16, à l'Institut Laue-Langevin, en utilisant 4MP entièrement deutérié pour minimiser la contribution de la diffusion incohérente. Après la transition de phase des pics de diffraction apparaissent et prouvent que la phase solide est cristalline. En augmentant encore la température cette structure fond au dessus de  $95^\circ\text{C}$ . Plus d'informations se trouvent dans l'Article 1.

## 6.5 Conclusions

L'analyse des résultats de diffusion quasi-élastique des neutrons peut être résumé comme suit :

- 1) Après la transition de phase, aux températures élevées, on observe sur le spectromètre IN16, une augmentation du pic élastique, attribué au fait que les CDs et peut-être une partie des 4-méthyle-pyridines s'arrêtent à l'échelle de temps de  $10^{-9}$  s.
- 2) Les spectres enregistrés sur IN5, au grand  $Q$ , montrent en parallèle avec l'augmentation de l'intensité du pic élastique, une augmentation avec la température de la largeur de la composante quasi-élastique. Cette observation est attribué à des mouvements plus rapides de la majorité des molécules de 4MP en parallèle avec un ralentissement des mouvements d' $\alpha$ CD.

- 3) Les mouvements de diffusion des molécules de 4MP et de l'eau s'effectuent à l'échelle de  $10^{-9}$  -  $10^{-12}$  s. Ils sont visibles à petit  $Q$  sur les deux spectromètres (IN5 et IN16) et deviennent plus nombreuses ou s'accélèrent avec l'augmentation de la température.
- 4) Comme les mouvements des molécules dans l'échantillon impliquent des échelles de temps très différentes et parce que  $\alpha$ CD est une molécule de grande taille, la dynamique peut être décrite par deux Lorentziennes seulement dans la déconvolution des spectres.





---

## Dynamique Moléculaire sur le système $\alpha$ CD/4MP

---

Dans ce chapitre, nous présentons les simulations de dynamique moléculaire (DM) effectuées en vue d'accéder aux mécanismes microscopiques qui amènent à la transition de phase liquide-solide dans le système  $\alpha$ CD/4MP.

Tous les calculs qui suivent ont été effectués à l'Institut Laue Langevin, pendant deux stages dans le groupe 'Computing for Science', en utilisant le logiciel **Cerius<sup>2</sup>** v4.6 (MSI, Accelrys), disponible sur plusieurs stations de travail Silicon Graphics.

Dans une première étape nous présentons la préparation initiale du système, et puis, les résultats obtenus à la suite des nos simulations.

### 7.1 Préparation initiale du système

Le premier pas de toute simulation de dynamique moléculaire est la construction de la structure initiale du système. Comme on a pu voir dans le chapitre 3, elle est faite dans une boîte périodique 3-dimensionnelle avec une composition moléculaire qui doit reproduire le mieux possible les composantes du système réel.

Dans un premier temps la faible quantité d'eau de cristallisation a été négligée et le système étudié est un cube avec une molécule d' $\alpha$ -cyclodextrine et 50 molécules de 4-méthyle-pyridine, 826 atomes au total.

La structure cristallographique de l' $\alpha$ -cyclodextrine [22] (fichier CHXAMH de la base des données cristallographiques de l'Université de Cambridge) a été choisi comme structure de départ, après une optimisation avec le logiciel **GAUSSIAN 98** [127] en utilisant la méthode Hartree-Fock restreinte (RHF) et la base STO-3G. Cette structure a

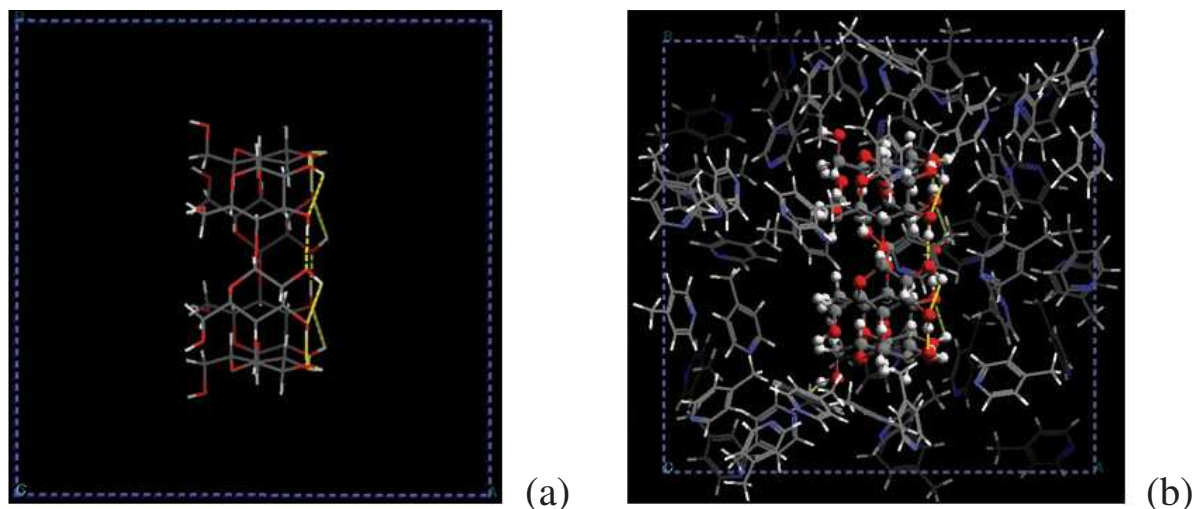


FIG. 7.1:  $L'\alpha CD$  dans la boîte de simulation, seule (a) et avec 50 molécules de 4MP (b).

une symétrie  $C_6$ . Pour la molécule de 4-méthyle-pyridine une optimisation de structure analogue a été effectuée.

Avec nos moyens de calcul, pour un système contenant 826 atomes, seule une approche numérique par champs de force est possible. Parmi les champs de force disponibles dans le paquet 'Cerius<sup>2</sup> Open Force Field (OFF)', nous avons choisi **COMPASS** [67] le champ de force le plus complet et le plus précis à l'heure actuelle. Ce champ de force a été affiné pour reproduire des données expérimentales et des calculs *ab-initio* d'une variété de molécules, en phase condensée et en phase vapeur.

Dans la Figure 7.1 nous présentons des exemples des structures de départ des simulations. Les étapes accomplies pour créer une telle structure ont été les suivantes :

- 1) nous avons re-optimisé les structures d' $\alpha$ CD et 4MP, en utilisant l'utilitaire *Minimizer* avec le champ de force COMPASS ;
- 2) avec l'utilitaire *Build Crystal*, une maille périodique de symétrie P1 a été créée. Il s'agit d'une boîte cubique avec les dimensions initiales  $24\text{\AA} \times 24\text{\AA} \times 24\text{\AA}$ , dans laquelle nous avons placé au milieu une molécule d' $\alpha$ CD (voir la Figure 7.1 (a)) ;
- 3) à la suite, 50 molécules de 4MP ont été introduites dans cette maille en utilisant l'utilitaire *Sorption* (option "Fixed Loading"), à une température égale à la température à laquelle la dynamique moléculaire sera réalisée ;
- 4) à la fin, nous avons relaxé le système en utilisant encore une fois l'outil *Minimizer*, afin d'éviter que la simulation n'aboutisse à une trajectoire aberrante si les forces initiales sont trop grandes. Au cours de cette minimisation les dimensions de la maille et les positions des atomes d' $\alpha$ CD ont été maintenues fixes, en optimisant seulement les positions des molécules de 4MP.

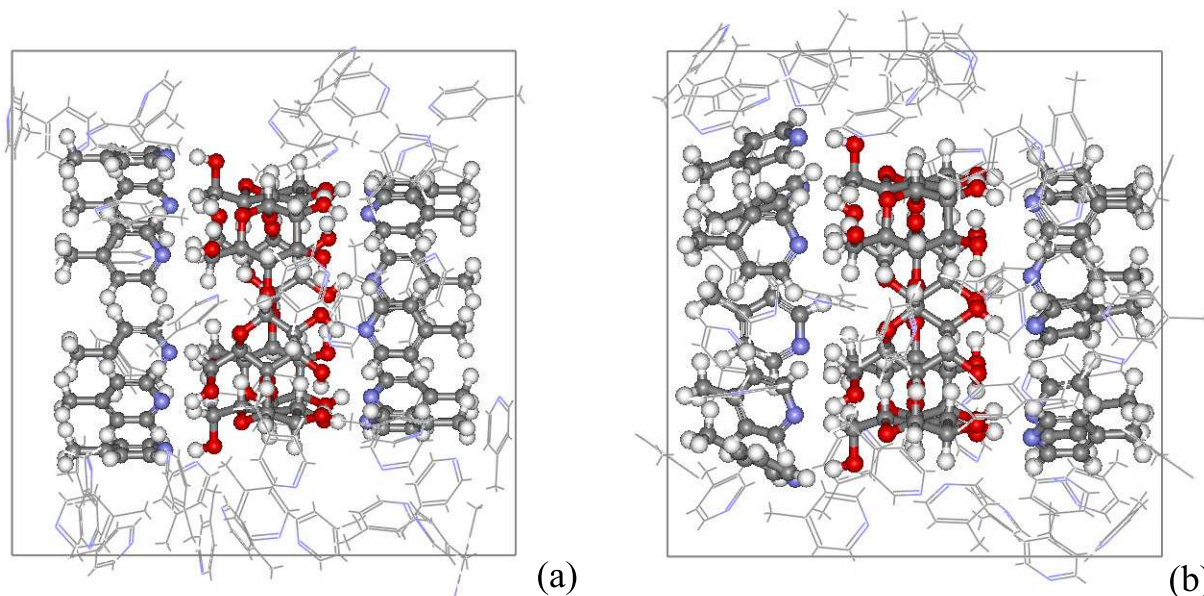


FIG. 7.2: La structure de départ dans laquelle nous avons accroché de chaque côté de l' $\alpha$ CD aux groupements hydroxyles six molécules de 4MP : structure avant (a) et après (b) optimisation.

En suivant ces 4 étapes, 5 structures ont été créées chacune à une température différente, 300, 350, 400, 450 et 500 K, structures qui ont été ensuite utilisées pour les simulations DM aux mêmes températures.

Dans une étape ultérieure des simulations DM ont été effectuées en utilisant une même structure de départ pour toutes les températures, car nous avons observé que les trajectoires, calculées sur des temps relativement courts 50 ou 100 ps, dépendent fortement de la structure initiale.

Pour favoriser du début la formation des liaisons hydrogène entre  $\alpha$ CD et les molécules de 4MP, dans cette structure, nous avons accroché de chaque côté de l' $\alpha$ CD, 6 molécules de  $\gamma$ -picoline, situées à une distance de 1.4 Å des groupements hydroxyles OH-3 et OH-6 des unités glucopyranoses (voir Figure 7.2 (a)). Pour des raisons stériques du côté de l' $\alpha$ CD où se trouvent les groupements hydroxyles OH-2 et OH-3, formant un réseau de liaisons hydrogène intra-moléculaire, ont été accrochés seulement 6 molécules de 4MP près des groupements hydroxyles OH-3 qui sont beaucoup plus réactifs que les groupements OH-2 (voir dans le Chapitre 1, Section 1.2.1). En suivant les quatre étapes présentées précédemment, nous avons obtenu une maille ayant les dimensions 24 Å  $\times$  24 Å  $\times$  24 Å et contenant également un total de 50 molécules de 4MP et une molécule d' $\alpha$ CD (Figure 7.2 (a)). Pourtant, cette structure a une densité de 0.67 g/cm<sup>3</sup> ce qui diffère de la valeur en phase liquide à 20°C (environ 1.1 g/cm<sup>3</sup>). Pour obtenir une structure avec une densité plus raisonnable, nous avons optimisé les

positions des molécules de 4MP toujours avec l'outil *Minimizer* à la température 350 K, en laissant les dimensions de la maille varier, mais en gardant ses angles orthogonaux.

La structure obtenue, présentée dans la Figure 7.2 (b), est celle qu'on a utilisé comme départ pour toutes les simulations réalisées dans la suite. Les dimensions finales de la maille, après l'optimisation, sont :  $a = 21.134 \text{ \AA}$ ,  $b = 21.566 \text{ \AA}$ ,  $c = 21.515 \text{ \AA}$ , et nous sommes arrivés à une densité de  $0.953 \text{ g/cm}^3$ . Dans la Figure 7.3 nous présentons la variation de l'énergie et de la densité au cours de cette optimisation.

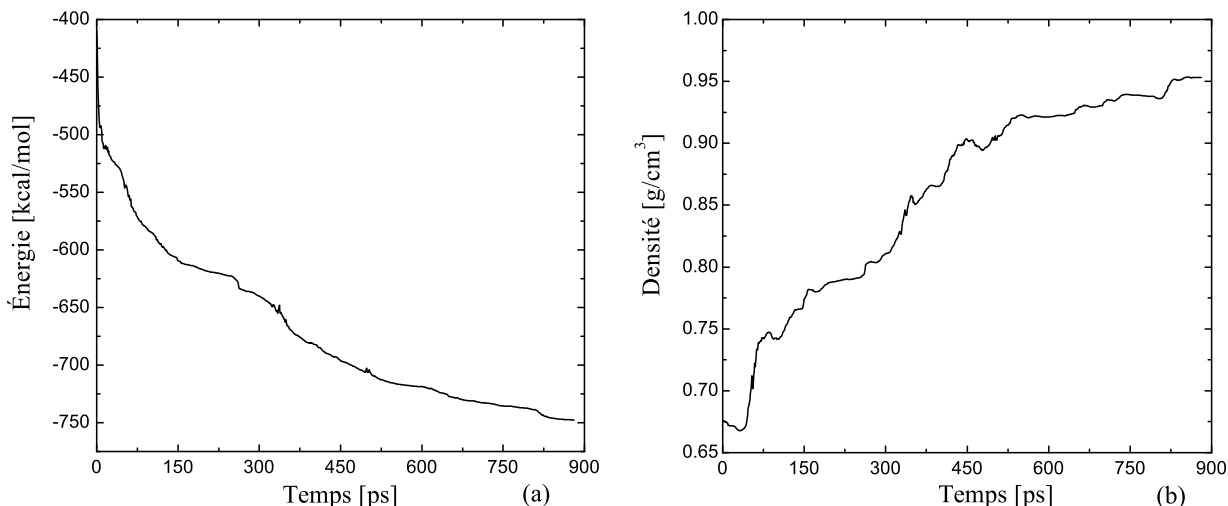


FIG. 7.3: La variation de l'énergie (a) et de la densité (b), au cours de la minimisation de la structure présentée dans la Figure 7.2 (a).

Comme on peut le voir, nous ne sommes pas vraiment arrivés à une limite même si la minimisation a duré 900 picosecondes. Comme cette structure a été utilisée pour effectuer des simulations DM à des températures supérieures et inférieures à 350 K, nous avons choisi de ne pas aller plus loin.

Nous présentons dans les deux sections qui suivent les conclusions que l'on peut tirer de ces deux types de simulations DM effectuées en utilisant des structures de départ différentes ou identiques.

## 7.2 Simulations DM

### 7.2.1 Simulations préliminaires

L'ensemble isotherme-isobare (NPT) (voir Section 3.5) est le plus approprié pour mettre en évidence des transitions de phase structurelles en fonction de la température ou de la pression et a été utilisé dans toutes nos simulations. Pour cet ensemble la pression est maintenue constante, alors que le volume de la maille varie au cours de la

simulation (la méthode Parinello-Rahman [80]). De même, la température thermodynamique est maintenue constante, en permettant au système d'échanger avec un bain thermique. Parmi les trois méthodes disponibles pour faire ce travail, Nosé [82, 128], Nosé-Hoover [83], et Berendsen [129], nous avons utilisé cette dernière dans nos simulations, implicite dans le paquet du **Cerius<sup>2</sup>**, *Dynamics Simulation*, et dénommé 'T\_DAMPING'.

Dans la première partie de notre travail, les simulations ont été effectuées pour cinq températures (300 K, 350 K, 400 K, 450 K et 500 K), car nous ne savions pas dans quelle région la transition de phase pourrait apparaître. Comme la dynamique moléculaire est une méthode statistique, nous avons utilisé les cinq structures de départ différentes pour tester la reproductibilité des résultats.

Comme notre système est assez grand, tous les calculs ont été effectués pour une durée de 50 picosecondes, avec un pas temporel de 1 femtoseconde. Parmi les 50000 structures calculées, une structure sur 10 a été enregistré, la trajectoire finale contenant en conséquence, 5000 structures.

Une fois la trajectoire enregistrée, en utilisant le paquet **Cerius<sup>2</sup>.Analysis**, la variation d'une gamme très large de propriétés du système le long de la trajectoire peut être déterminée. Parmi les plus importants paramètres sont la température, l'énergie, le volume de la maille et la densité, à partir desquels on peut connaître l'arrivée à l'équilibre. Un autre paramètre très important, qui peut donner des informations pertinentes sur une transition de phase éventuelle liquide-solide est le *déplacement moyen carré*, qui est aussi utilisé pour la détermination de la constante d'auto-diffusion. La formule utilisée est :

$$MSD(m) = \langle |r(t) - r|^2 \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |r(m+i) - r(i)|^2 \quad (7.1)$$

où  $0 < m + n = k$ ,  $k$  étant le nombre de structures dans la trajectoire,  $m$  est le nombre des structures pour le calcul du MSD, implicitement égal à  $k/2$ , et  $n$ , le nombre de structures utilisées pour la moyenne.

La température, l'énergie, le volume et la densité de notre système au cours de 50 ps de simulation sont représentés dans la figure 7.4.

En analysant ces paramètres on constate :

- 1) nous pouvons parler d'un système proche de l'équilibre seulement à partir de la 20ème ps de simulation ;
- 2) le volume de  $24\text{\AA} \times 24\text{\AA} \times 24\text{\AA}$  de la boîte de simulation est surestimé (la densité étant en conséquence sous-estimée), car les Figures 7.4 (c) et (d) montrent que le volume diminue d'environ 15% à 500 K et de 30% à 300 K, la densité augmentant dans les mêmes proportions.

Par la suite nous avons calculé le *déplacement moyen carré* (MSD) des atomes évoluant aux cinq températures mentionnées. L'outil *Analysis* nous offre la possibilité de

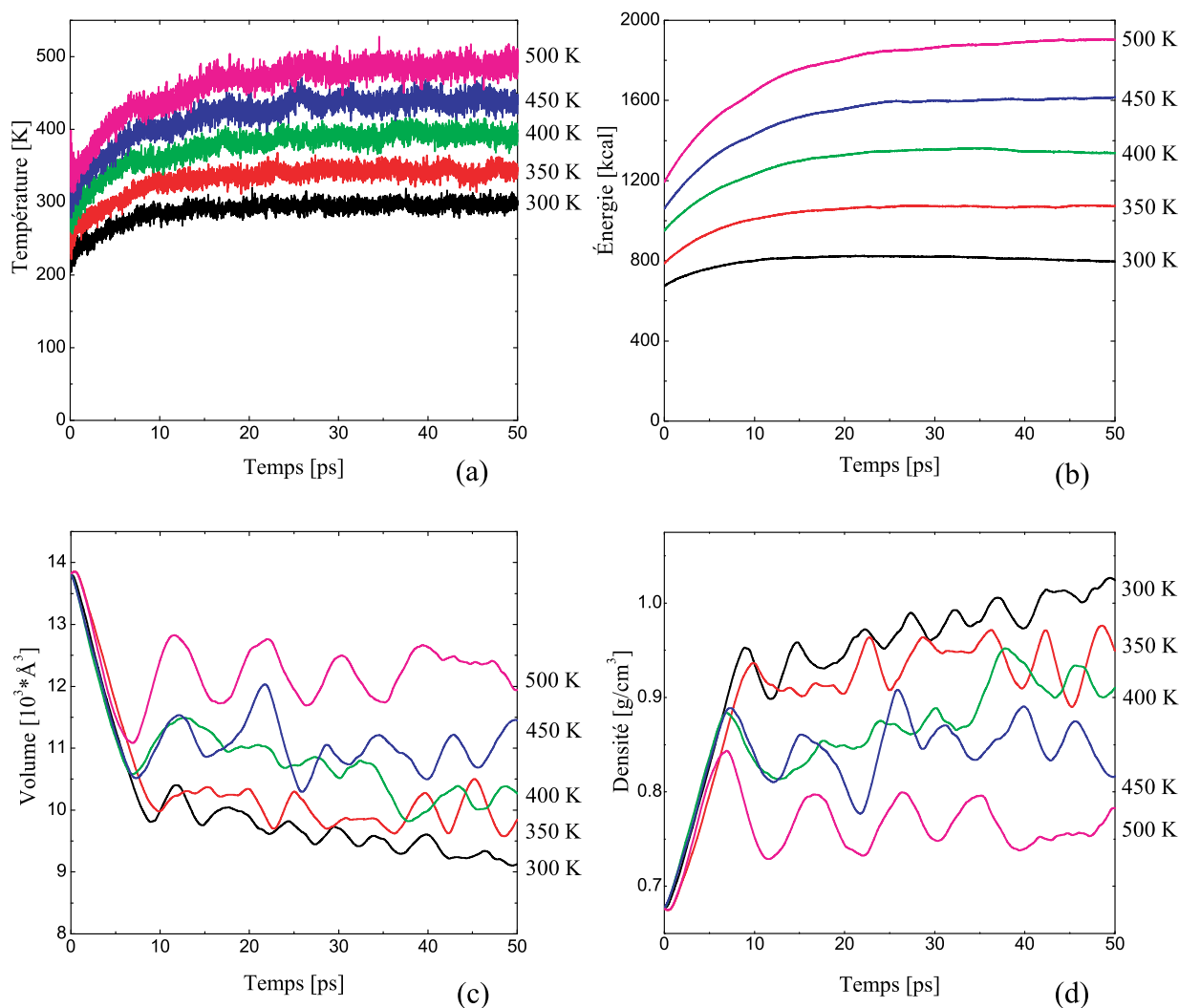


FIG. 7.4: La température (a), l'énergie (b), le volume (c) et la densité (d) du système contenant une molécule d' $\alpha$ CD et 50 molécules de 4MP évoluant pendant 50 ps, au cours des 5 simulations DM.

le calculer, pour toutes les molécules du système, ou seulement pour quelques molécules sélectionnées. La Figure 7.5 (a, b) représente le MSD pour tous les atomes de notre système et pour ceux appartenant aux molécules de 4MP seulement.

En analysant ces courbes un comportement inhabituel apparaît aux températures de 400 K et 450K. Les molécules dans le système à 450 K semblent diffuser moins que celles du système à 400 K, parce que le MSD dans le premier cas a une pente moins accentuée que dans le deuxième. Un tel comportement était effectivement recherché dans notre système. Mais nous avons eu quelques doutes, car ce phénomène apparaît à une température assez élevée, et pour un temps de simulation assez court.

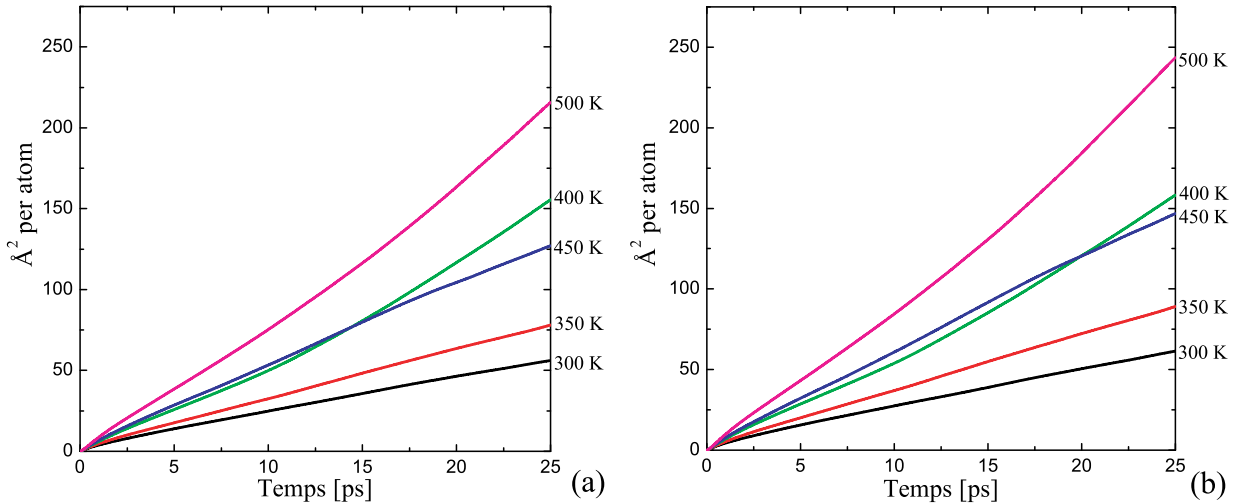


FIG. 7.5: Le déplacement moyen carré (MSD) pour tous les atomes (a), et pour les atomes appartenant à la  $\gamma$ -picoline seulement (b), évoluant aux cinq températures différentes.

Pour vérifier sa reproductibilité nous avons recalculé les MSD pour d'autres trajectoires NPT toujours à 400 K et 450 K, mais en partant cette fois de structures de départ différentes, et ce comportement n'a plus été observé.

On voit donc bien que les résultats obtenus à partir des simulations de dynamique moléculaire pour des trajectoires courtes dépendent fortement, de la structure de départ. Pour améliorer les résultats nous devons augmenter le temps de simulation, pour avoir une meilleure statistique, et utiliser si possible des structures de départ identiques. C'est ce qu'on a fait par la suite.

## 7.2.2 Simulations avec la même structure de départ

Pour contourner l'influence de la structure de départ sur l'évolution du système, dans cette partie de notre travail nous avons utilisé une structure initiale identique dans toutes les simulations effectuées, et en même temps on a laissé le système évoluer pour une durée 2 fois plus longue qu'auparavant, c'est-à-dire pendant 100 ps.

Ce calcul a été effectué pour les températures : 50 K, 250 K, 300 K, 350 K et 450 K, en utilisant la structure de départ présentée dans la Figure 7.2 (b). Les évolutions de température, énergie, volume et densité au cours de ces simulations sont présentées dans la Figure 7.6.

En analysant ces courbes nous pouvons remarquer qu'à 350 K (courbe bleue), température à laquelle nous avons optimisé la structure de départ, le système exécute des oscillations autour des valeurs initiales du volume et de la densité, pour les autres trajectoires ces valeurs étant sous- ou sur-estimées. À 50 K, le système est gelé et exé-



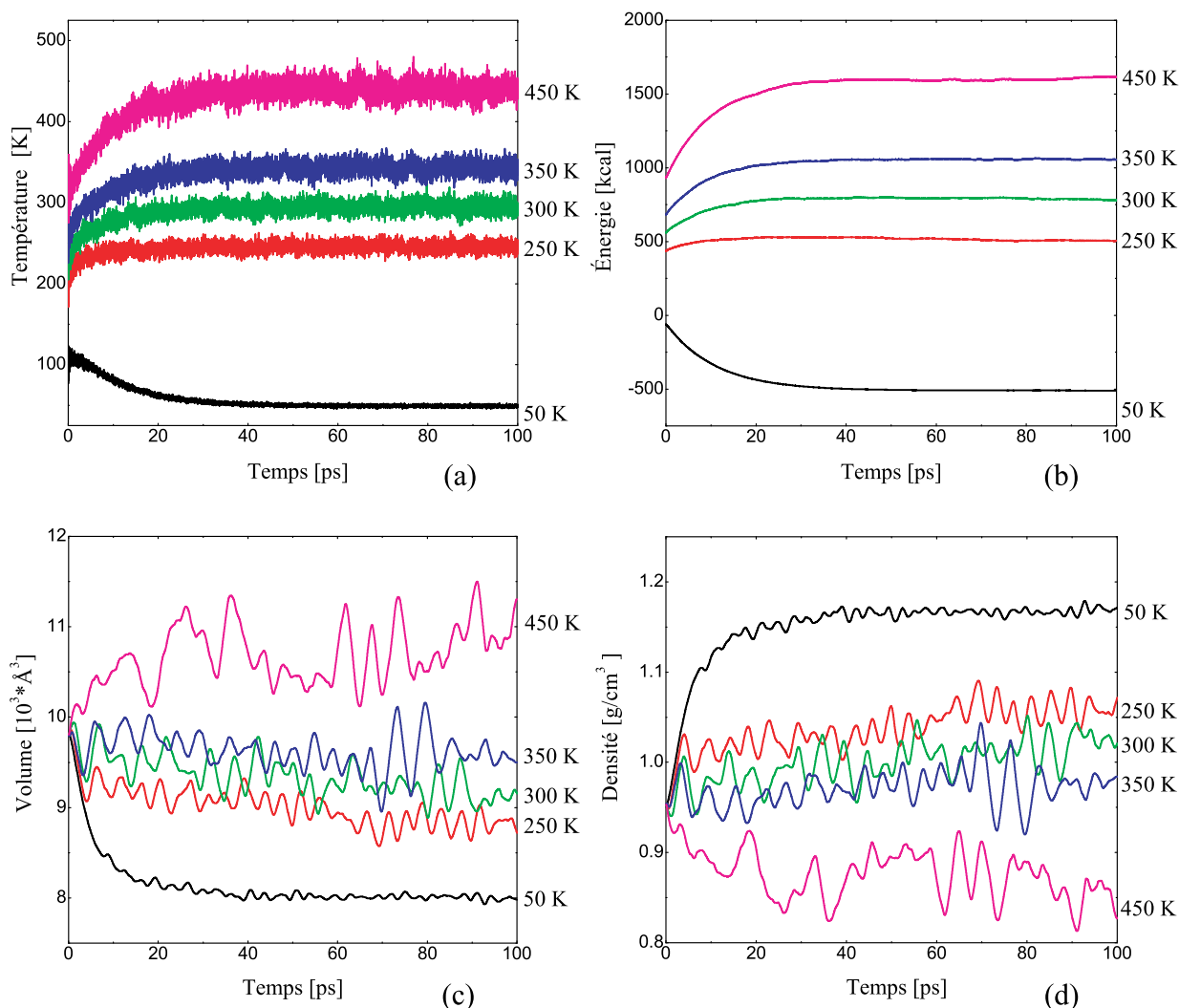


FIG. 7.6: Température (a), énergie (b), volume (c) et densité (d) de notre système, au cours de 5 simulations MD-NPT aux différentes températures, en utilisant une structure de départ identique.

cute des très petits oscillations. Ces oscillations s'accroissent avec l'augmentation de la température.

Le déplacement moyen carré (MSD) pour toutes les molécules de  $\gamma$ -picoline a été calculé sans tenir compte des vingt premières picosecondes pour lesquelles notre système n'est pas encore équilibré. Les résultats sont présentés dans la Figure 7.7.

À 50 et 250 K le système est solide, il commence à diffuser à partir de 300 K, et se vaporise à 450 K. Aucun comportement inhabituel dans l'évolution des pentes des courbes n'est observé. L'augmentation est progressive avec la température.

Pour avoir une idée plus pertinente sur l'évolution du système nous avons calculé le MSD, pour chaque molécule de 4MP. Dans la Figure 7.8 nous présentons les courbes

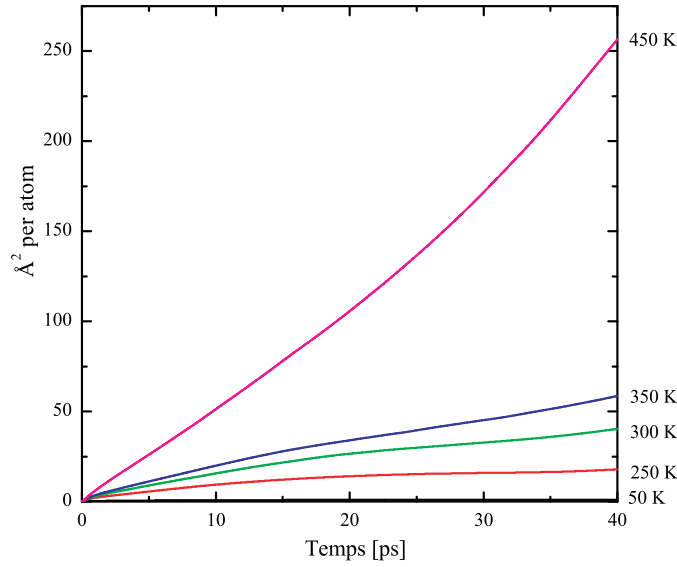


FIG. 7.7: Le déplacement moyen carré (MSD) pour toutes les molécules de  $\gamma$ -picoline.

obtenues quand notre système a évolué aux températures de 250 K et 350 K, en trait continu étant représentés les MSD pour les 12 molécules de 4MP accrochées initialement aux hydroxyles d' $\alpha$ CD, et en trait pointillé les MSD des autres 38 molécules de 4MP.

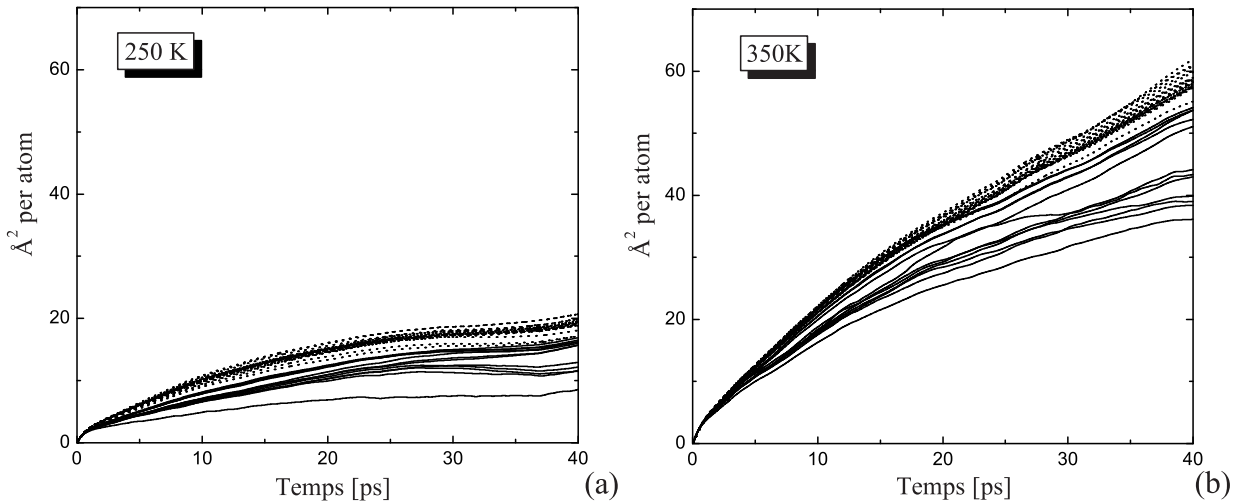


FIG. 7.8: Le déplacement moyen carré pour chaque molécule de 4MP à 250 K et 350 K. En trait continu sont les 12 molécules accrochées initialement aux hydroxyles d' $\alpha$ CD, et en trait pointillé sont les 38 autres.

On voit donc que l'augmentation des MSD des molécules accrochées est toujours plus petite que pour les autres molécules. Leurs positions de départ ont donc une grande influence sur leurs trajectoires à cette échelle de temps.

Avec l'aide d'un script écrit dans le langage **Cerius<sup>2</sup>·TCL**, nous avons calculé la distance entre chaque molécule de 4MP et le centre de la cavité d' $\alpha$ CD. Dans la Figure 7.9 nous présentons la distance moyenne pendant toute la simulation et sa déviation standard, calculée pour les trajectoires à 250 K et 450 K.

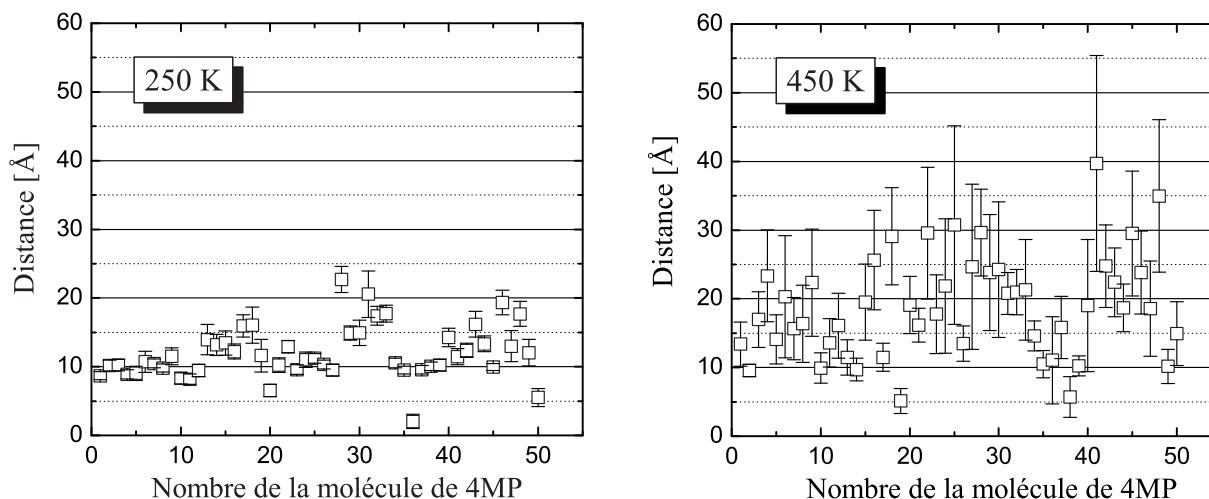


FIG. 7.9: La distance moyenne et la déviation standard pour chaque molécule de 4MP du centré de la cavité d' $\alpha$ CD, pour deux températures.

Dans ces figures, les douze premières molécules sont celles qui ont été accrochées initialement aux groupements hydroxyle d' $\alpha$ CD, et on voit bien que généralement elles restent proche de leurs positions initiales, pendant les 100 ps simulés, même si à 450 K elles commencent à bouger plus. Une autre information intéressante que l'on peut tirer à partir d'une telle représentation est que dans la cavité d' $\alpha$ CD il existe toujours une molécule de 4MP ou deux molécules d'un côté et d'autre qui essaient d'y entrer. À 250 K c'est la molécule 36 qui est à l'intérieur, les molécules 20 et 50 se trouvant d'un côté et de l'autre de la cavité. Par contre, à 450 K alors que les molécules bougent davantage, il n'y a aucune molécule à l'intérieur, seules les molécules 19 et 48 se trouvent d'un côté et de l'autre de la cavité.

Pour déterminer le temps de vie et analyser les caractéristiques géométriques des liaisons hydrogène formées par chaque groupement hydroxyle de l' $\alpha$ CD, nous avons préparé un autre script. Si la distance entre l'atome d'hydrogène appartenant à un groupement hydroxyle d' $\alpha$ CD et un atome d'azote appartenant à n'importe quelle molécule de 4MP est inférieure à 2.5 Å, ce script enregistre la distance O-N, l'angle O-H-N et le numéro de l'atome d'azote, caractérisant de façon unique la molécule de 4MP, au cours de la simulation. De même, il tient compte du fait qu'à cause de la diffusion et de la périodicité du système, une molécule de 4MP, en s'éloignant de la maille initiale, peut former une liaison hydrogène avec la molécule d' $\alpha$ CD qui se trouve dans une maille voisine. En conséquence, l'algorithme analyse les molécules de 4MP appar-

tenant jusqu'à deux mailles plus loin de la maille de départ, qui fait un total de 125 mailles pour chaque structure de la trajectoire.

À cause de l'abondance des données obtenues, dans la Figure 7.10 nous ne présentons que l'analyse des liaisons hydrogène formées par un groupement hydroxyle OH-3 situé sur la partie secondaire d' $\alpha$ CD, pour les températures 250 K, 300 K, 350 K et 450 K.

Dans les trois premières colonnes, nous présentons l'évolution au cours du temps de la distance O-N, de l'angle O-H-N et le nombre de l'atome d'azote appartenant à la molécule de 4MP liée.

Dans **Cerius**<sup>2</sup> les structures périodiques sont construites en reproduisant la maille d'origine de façon identique dans toutes les directions. La cellule initiale a les coordonnées (0,0,0), et les cellules voisines sont caractérisées par des coordonnées de type (a,b,c), où a, b et c sont des entiers. La dernière colonne dans la Figure 7.10 contient les coordonnées a, b et c de la cellule à laquelle appartient la molécule de 4MP liée.

En analysant cette figure, mais aussi les autres données obtenues, nous sommes arrivés aux conclusions suivantes :

- 1) À basse température, la molécule de 4MP initialement liée reste liée jusqu'à la fin de la simulation, conséquence naturelle du fait que le système est gelé.
- 2) La longueur moyenne de la liaison hydrogène formée N-O est d'approximativement  $2.9 \pm 0.5 \text{ \AA}$ , alors que l'angle N-H-O est de  $150^\circ \pm 30^\circ$ .
- 3) Avec l'augmentation de la température, une dynamique de plus en plus accentuée apparaît. Les liaisons hydrogène peuvent se rompre et se reformer avec des molécules différentes, parce que l'énergie du système augmente. Ce phénomène est mieux visible dans la 3ème colonne.
- 4) À haute températures et à la fin de la simulation on observe que les molécules de 4MP qui ont diffusées des cellules voisines, forment aussi des liaisons hydrogène, avec l' $\alpha$ -CD qui se trouve dans la maille d'origine (voir la 4ème colonne).
- 5) Toujours à haute température le groupement hydroxyle reste parfois libre, sans former une liaison hydrogène. Ce comportement est dû au fait que l'énergie des molécules et le volume du système s'accroissent, et on passe vers la phase gazeuse.
- 6) Finalement, en analysant le groupe hydroxyle OH-2, qui se trouve sur la partie secondaire de l' $\alpha$ CD, et qui forme une liaison hydrogène forte entre deux unités glucopyranoses, nous avons observé que ce groupement est beaucoup moins disponible pour former des liaisons hydrogène avec les molécules de 4MP. Au contraire, les OH-6, de la partie primaire d' $\alpha$ CD forment toujours et très facilement des liaisons hydrogène.

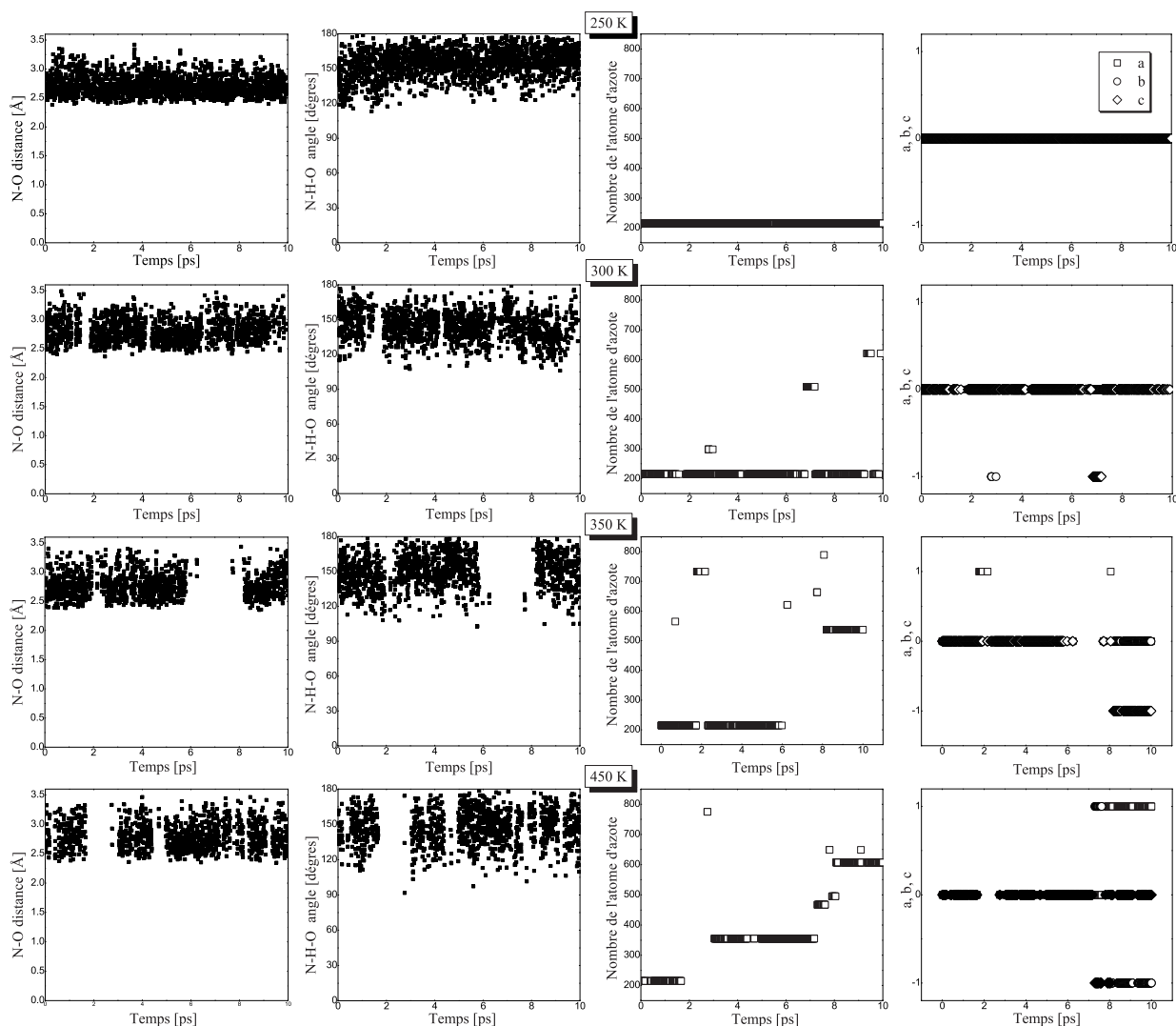


FIG. 7.10: Analyse des liaisons hydrogène formées par un groupement hydroxyle OH-3 situé sur le côté secondaire d' $\alpha$ CD avec les molécules de 4MP, aux différentes températures du système. La distance O-N, l'angle de la liaison H, le numéro de l'atome d'azote lié et les paramètres caractérisant la maille (a,b,c) à laquelle il appartient.

Comme on a pu le voir, malgré le fait qu'on ait utilisé des outils parmi les plus performants à l'heure actuelle et malgré les précautions prises, cette analyse n'a pas permis de mettre en évidence une transition de phase liquide-solide.

On considère que les causes de ce résultat, sont les suivantes :

- 1) Notre modèle peut être très loin du système réel, car les molécules d'eau n'ont pas été prises en compte. Des résultats plus récents ont montré que l'échantillon se solidifie seulement partiellement si l' $\alpha$ CD est séché sous vide (voir Article 1).
- 2) La reproduction de l'effet de solidification dépend très fortement de la validité du champ de force utilisé.

- 3) Comme la dynamique moléculaire est une méthode affectée par les fluctuations statistiques, des temps de simulation de plus 600 ps, jusqu'à 2 ns, sont généralement utilisés. Des telles durées de simulation permettent aussi de s'affranchir de façon naturelle de la dépendance de la structure de départ.

## 7.3 Conclusions et Perspectives

La transition de phase liquide-solide observée dans le système  $\alpha$ CD/4MP/eau, qui est clairement due à un réarrangement des liaisons hydrogène avec l'augmentation de la température, s'avère être un phénomène plus subtil pour être expliqué à l'aide d'une approche simple. Néanmoins, pendant notre travail, un progrès important a été réalisé dans l'analyse de ce système, les outils nécessaires pour l'étudier en détail étant généralement développés.

Puisque, à la suite des observations ultérieures il semble que les molécules d'eau jouent un rôle essentiel dans ce phénomène, les futures simulations de dynamique moléculaire devront inclure de façon impérative les molécules d'eau.

Comme perspective, nous considérons qu'un test très rapide de la validité du champ de force COMPASS pour décrire ce phénomène, peut être réalisé en simulant un système contenant dans la maille,  $\alpha$ CD, 4MP et eau, dans des rapports molaires de 1 :37 :6, rapport qui est valable pour la solution contenant 300 mg  $\alpha$ CD per mL 4MP, et en augmentant éventuellement le nombre de molécules d'eau.

Nous mentionnons enfin, qu'une analyse des modes normaux effectuée après notre travail a montré des modes de vibration correspondant à une rotation des groupements hydroxyle d' $\alpha$ CD dans un domaine de fréquence jusqu'à  $300 \text{ cm}^{-1}$ . Cette fréquence correspond à l'énergie thermique de la température de solidification. La structure 'fermée', ayant 12 liaisons hydrogène internes sur le côté secondaire de la cyclodextrine, est plus stable, mais la structure 'ouverte' a une plus grande contribution vibrationnelle à l'entropie (cf. Article 1).

## Article 1. - J. Chem. Phys. 121 (Septembre 2004)

JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS

VOLUME 121, NUMBER 11

15 SEPTEMBER 2004

## COMMUNICATIONS

## Freezing on heating of liquid solutions

M. Plazanet

Institut Laue-Langevin, B.P. 156X, 38042 Grenoble Cedex, France

C. Floare<sup>a)</sup>

Laboratoire de Spectrométrie Physique, Université J. Fourier Grenoble—CNRS (UMR 5588), BP 87, 38402 St. Martin d'Hères Cedex, France

M. R. Johnson and R. Schweins

Institut Laue-Langevin, B.P. 156X, 38042 Grenoble Cedex, France

H. P. Trommsdorff<sup>b)</sup>

Laboratoire de Spectrométrie Physique, Université J. Fourier Grenoble—CNRS (UMR 5588), BP 87, 38402 St. Martin d'Hères Cedex, France

(Received 29 June 2004; accepted 28 July 2004)

We report a *reversible* liquid–solid transition upon heating of a simple solution composed of  $\alpha$ -cyclodextrine ( $\alpha$ CD), water, and 4-methylpyridine. These solutions are homogeneous and transparent at ambient temperature and solidify when heated to temperatures between 45° and 75°. Quasielastic and elastic neutron scattering show that molecular motions are slowed down in the solid and that crystalline order is established. The solution “freezes on heating.” This process is fully reversible, on cooling the solid melts. A rearrangement of hydrogen bonds is postulated to be responsible for the observed phenomenon. © 2004 American Institute of Physics.  
[DOI: 10.1063/1.1794652]

The laws of thermodynamics impose that energy and entropy of any system increase with increasing temperature. As a consequence, solids generally melt, and the liquid finally vaporizes. Well-known exceptions are systems where heating leads to *irreversible* chemical changes, such as polymerization, for example. The reversible gelation of polymer solutions upon heating is also well known,<sup>1</sup> but the observation, reported here, of a *reversible* liquid–solid transition upon heating of a liquid composed of relatively small and rigid molecules is highly unusual and unexpected at first sight. This behavior is exhibited by liquid solutions composed of  $\alpha$ -cyclodextrine ( $\alpha$ CD), water, and 4-methylpyridine (4MP) with molar ratios in the range of 1:6:(30–100), respectively.

Cyclodextrines are the cyclic association 6, 7, or 8 glucose units ( $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -cyclodextrines, see Fig. 1), and form readily inclusion compounds with a wide variety of molecules. In preparing the inclusion complex of 4MP in  $\alpha$ CD, hydrated  $\alpha$ CD was dissolved in 4MP. At ambient temperature, up to 300 g/l of  $\alpha$ CD can be dissolved in 4MP, and the resulting solution is homogeneous and transparent. When this solution was heated it turned into a milky-white solid. Upon cooling back to ambient temperature, the original homogeneous solution was recovered after some time and the

process could be repeated indefinitely. The temperature at which the solution solidifies decreases with increasing concentration of  $\alpha$ CD in 4MP (see Fig. 2). Commercial  $\alpha$ CD is always hydrated, and when a solution was prepared with  $\alpha$ CD dried in a desiccator under vacuum and 4MP dried over a molecular sieve, the resulting solution solidified only partially and formed a slurry, while solutions, in which 1 g/l of water was added, completely solidified. Photomicrographs of the solid phase (see Fig. 2 inset) show inhomogeneous structure, which explains the strong light scattering and milky aspect of the solid phase. Analogous observations of “freezing on heating” were made for other methyl-pyridines and pyridine as well as for other cyclodextrines, but a detailed characterization was made here only for the system of  $\alpha$ CD in 4MP as described below.

In order to characterize the structure and molecular motions across the phase transition, neutron scattering experiments were performed at the Institute-Laue-Langevin (ILL).<sup>2</sup> Since the scattering cross section of protons and deuterons differ considerably, neutron scattering has the advantage that isotopic hydrogen–deuterium replacement can be used as a contrast variation method to reveal the structure as well as the dynamics of different molecular components separately. Unless otherwise specified, the concentration of the samples used in all these measurements was 200 g  $\alpha$ CD in 11 of 4MP, corresponding to a molecular ratio of 1/50 and a transition temperature of 64 °C.

Quasielastic neutron scattering with instruments of different energy resolution (IN5, IN10, IN16) probes the dynamics at different time scales. Indeed, the broadening of the

<sup>a)</sup>Permanent address: National Institute for Research and Development of Isotopic and Molecular Technologies, P.O. Box 700, 400293, Cluj-Napoca 5, Romania.

<sup>b)</sup>Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: hans-peter.trommsdorff@ujf-grenoble.fr

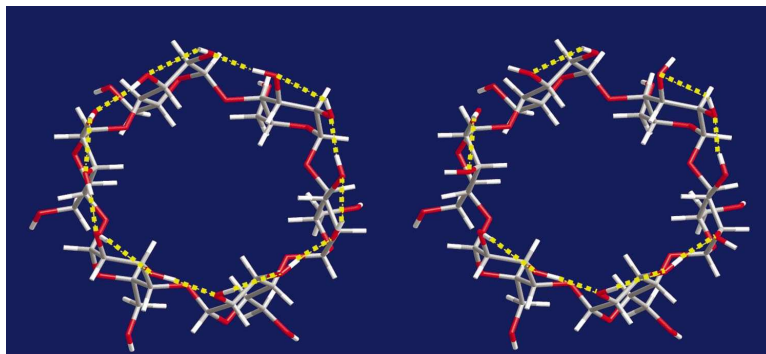


FIG. 1. (Color) Molecular structures  $\alpha$ CD: minimum energy structure with 12 intramolecular hydrogen bonds and structure in which 4 of the 12 hydrogen bonds are broken.

energy distribution of scattered neutrons (so-called quasielastic broadening) is proportional to the rate of decay of the position–position correlation function of the scattering nuclei, while information about the geometry of the motions is obtained from the intensity dependence as a function of the scattering vector (the difference between the wave vector of the incoming and scattered neutrons).<sup>3</sup> Motions on the nanosecond time scale are observed with the high energy resolution spectrometers IN10 and IN16. Figure 3(a) shows the result of a so-called fixed window scan, measured on IN10, in which the intensity within an energy resolution window of 1  $\mu$ eV around zero energy transfer is recorded as a function of temperature. The scans with temperature increasing and decreasing at a rate of 6°/hour show significant hysteresis. As the rate of molecular motions increases with increasing temperature, the broadening of the quasielastic line results in a transfer of scattered intensity from the center to the wings of the energy spectrum, and consequently to a loss of intensity within this window. In normal liquids and solids, this decrease is always monotonic, while in the present sample, a sharp increase is observed at the phase transition, dramatically demonstrating the slowing down of motions at a molecular level. From measurements of different isotopic samples, it is clear that all  $\alpha$ CD is stationary on a nanosecond timescale. The measured scattering just below the phase transition temperature is essentially due to the sample holder,

all dynamics being too fast (<650 ps) for the energy window. The spectrum at lower resolution, recorded with IN5 [Fig. 3(b)] over a wider range of energy transfer, reveals motions on the picosecond and sub-picosecond time scale and demonstrates the different behavior of the different molecular components. The signal from  $\alpha$ CD is unresolved from the resolution function at all temperatures. In going from the liquid at 27 °C to the solid at 74 °C, the intensity at the center of the line increases, while simultaneously the width of a quasielastic component also increases: As the motion of  $\alpha$ CD slows down, some of the 4MP molecules are incorporated into the solid structure and slow down, while the motions of the majority of 4MP molecules become more rapid, as expected for a normal liquid.

Structural changes accompanying the phase transitions were characterized by neutron diffraction (coherent elastic scattering) at the instruments D16 and D11 using fully deuterated 4MP to minimize the contribution of incoherent scattering. In the liquid phase, no sharp structure is evident and no evolution upon heating of the liquid diffraction was observed at D11, while above the phase transition, in the solid phase, a diffraction pattern appears. Figure 4 shows the diffractogram measured at 70 °C with D16. Additional measurements with D11 did not reveal any diffraction peaks at smaller angles. The first 5 prominent diffraction peaks correspond to lattice spacings of 44.8, 22.5, 20.4, 15.0, and 11.9 Å. A higher concentration sample with 300 g  $\alpha$ CD in 11 of 4MP was measured at D11 and showed the first peak at the same position. When these samples are further heated, the diffraction rings disappear again above ca. 95 °C, indicating the melting of this structure. While a unique indexing was not achieved, all possible structures have unit cell volumes in the range of 15000 Å<sup>3</sup>. The unit cell probably contains an even number of  $\alpha$ CD (2,4,8) molecules with the corresponding number of 4MP molecules per  $\alpha$ CD to fill the cell at the measured density of 1.1 gcm<sup>-3</sup> (ca. 35, 15, and 8 molecules respectively). For 2  $\alpha$ CD per unit cell it is difficult to envisage how a solid framework based mainly on  $\alpha$ CD molecules could form by establishing a network of hydrogen bonds, especially since a small number of water molecules appear to play a crucial role. For 8  $\alpha$ CD per unit cell so few of the 4MP molecules are incorporated into the structure that the excess of 4MP molecules in the liquid phase would surely

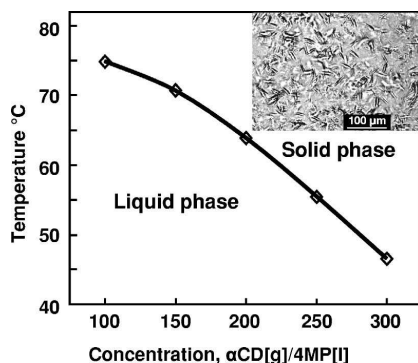


FIG. 2. Temperature of solidification of  $\alpha$ CD/4MP solutions as a function of  $\alpha$ CD concentration. Inset: photomicrograph of the solid phase.



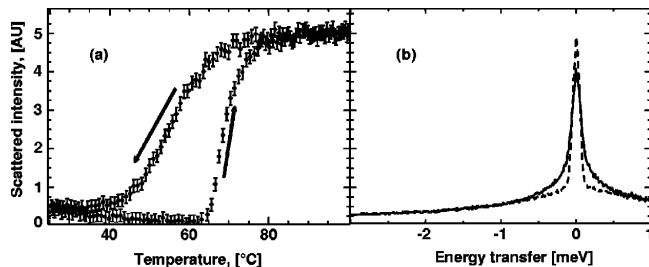


FIG. 3. (a) Scans as a function of temperature (heating and cooling as indicated) of the scattered intensity within a window of  $1 \mu\text{eV}$  around zero energy transfer. (b) Quasielastic spectra at  $27^\circ\text{C}$  (full line) and  $74^\circ\text{C}$  (dashed line).

lead to a macroscopic liquidlike phase. Thus, without more precise crystallographic information, a structure with 4  $\alpha\text{CD}$  per unit cell is favored.

The cell volume of  $15\,000 \text{ \AA}^3$ , as well as the lattice constant of  $44.8 \text{ \AA}$  is significantly larger than any unit cell parameter previously reported for cyclodextrine inclusion compounds. The crystal structure of a  $\beta$ -cyclodextrine-pyridine-water compound with molecular ratios of 1:8:3 has been reported,<sup>4</sup> and the volume per cyclodextrine is in this case larger than in any other cyclodextrine inclusion compound but is still significantly smaller than the volume per  $\alpha\text{CD}$  of the solid phase observed here.

The ensemble of observations indicates that the solid phase represents a sol-gel system in which a hydrogen bonded  $\alpha\text{CD}$ -water-4MP network forms an ordered structure filled with liquid 4MP. The probable composition of the unit cell is 4  $\alpha\text{CD}$ , 60 4MP, plus the water molecules present in the initial solution, leaving about two thirds of the 4MP rejected from the structure and therefore free to diffuse as in a normal liquid. The instability of this structure at lower temperatures is attributed to the establishment of intramolecular hydrogen bonds in  $\alpha\text{CD}$ , which prevent the formation of an extended network through intermolecular hydrogen bonds. Molecular dynamics simulations have been performed on a  $\alpha\text{CD}$  molecule in vacuum using the Compass force field<sup>5</sup> in the Cerius2 molecular simulations package.<sup>6</sup> They reveal a significant distortion of the  $\alpha\text{CD}$  ring, breaking of the intramolecular hydrogen bonds and rotation of the O-H bonds towards the outside of the molecule at temperatures in the vicinity of the solidification temperature. Normal mode analysis shows a number of vibrational modes with significant rotation of the O-H bonds in the frequency range

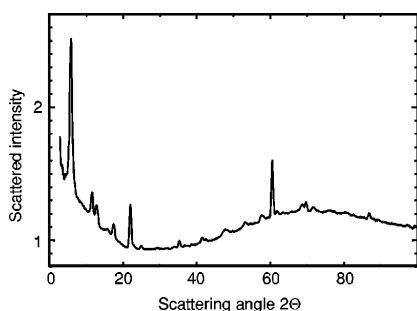


FIG. 4. Diffractogram of the solid phase at  $70^\circ\text{C}$ , the neutron wavelength is  $4.54 \text{ \AA}$ .

around  $300 \text{ cm}^{-1}$ , which are thermally activated at the solidification temperature. Thus the “closed” structure, with 12 internal hydrogen bonds, is energetically more stable and stiffer regarding OH bending motions as compared to the “open” structure, which therefore has a larger vibrational contribution to the entropy.

Condensed phase, molecular dynamics calculations, including  $\alpha\text{CD}$ , 4MP and water, will give great insight into this hydrogen-bonding driven, solidification phenomenon, extensive and accurate simulations being required to understand the critical role of such small amounts of water and the hydrogen bonds that they form with  $\alpha\text{CD}$  and 4MP. Reproducing the solidification effect in simulations will depend critically on the validity of the force field. In this way, this relatively simple molecular system will be a very useful benchmark system to test the validity of molecular mechanics/dynamics calculations, calculations that can not be tested in such detail for more complex biological systems.

The observation of this phenomenon of solidification upon heating in a number of cyclodextrine/pyridine systems suggests that other solutions could be found with analogous behavior. In a search for such systems, the solubility, the ability to establish intra- and intermolecular hydrogen bonds, and the competition between these will be crucial factors.

Even though we are not aware of any liquid solution exhibiting this unusual effect of “freezing on heating,” there are a number of systems, which show a behavior which is evocative of the one reported here. Most notably, polymer systems can be designed to have increased viscosity or even form gels at higher temperature, but in such cases the conformational flexibility of polymers acts as source of enthalpy and entropy and the systems evolve obviously according to their free energy. The stability of protein structures over a limited temperature range, denaturing above and below this range, can also be evoked here.<sup>7,8</sup> In terms of molecular systems, recent observations concern the precipitation of crystals from solutions of different substituted  $\beta$ -cyclodextrines in water, where the solubility decreases with increasing temperature.<sup>9–12</sup> This is analogous to the well known example of  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  in water, where the solubility of the salt decreases between  $0^\circ\text{C}$  and  $100^\circ\text{C}$  from  $36$  to  $31 \text{ g/l}$ .<sup>13</sup> In a more general context, the phenomenon observed here falls into the category of re-entrant phase transitions, where a closed loop phase diagram defines a limited zone of stability of one phase of a multicomponent system.<sup>14</sup> The formation of solid interfaces near liquid-liquid critical points in binary mixtures of a number of simple organics with water,<sup>15</sup> as

5034 J. Chem. Phys., Vol. 121, No. 11, 15 September 2004

Plazanet *et al.*

well the slowing down of the dynamics and an increase of the correlation lengths in one of these systems (3-methylpyridine/water),<sup>16</sup> were recently reported. All of these observations demonstrate the importance of the subtle equilibrium of intermolecular forces and hydrogen bonds in regulating structure and dynamics of molecular systems and leading to the remarkable observation reported here: freezing on heating leading to a complete solidification of a liquid.

We thank Isabelle Colombier for help in taking the photomicrographs and colleagues at ILL (Bruno Deme, Giovanna Fragneto, Miguel Gonzalez) for their contributions in various test experiments.

<sup>1</sup>K. Loyen, I. Iliopoulos, R. Audebert, and U. Olsson, *Langmuir* **11**, 1053 (1995).

<sup>2</sup><http://ill.fr/YellowBook>

<sup>3</sup>R. E. Lechner (Editor), *Chem. Phys.* **292**, 119 (2003).

<sup>4</sup>C. de Rango, P. Charpin, J. Navaza, N. Keller, I. Nicolis, F. Villain, and A. W. Coleman, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 5475 (1992).

<sup>5</sup>H. Sun, *J. Phys. Chem.* **102**, 7738 (1998).

<sup>6</sup>See <http://www.accelrys.com>

<sup>7</sup>G. Caldarelli and P. De Los Rios, *J. Biol. Phys.* **27**, 229 (2001).

<sup>8</sup>O. Collet, *Europhys. Lett.* **53**, 93 (2001).

<sup>9</sup>J. J. Stezowski, W. Parker, S. Hilgenkamp, and M. Gdaniec, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 3919 (2001).

<sup>10</sup>E. B. Starikov, K. Brasicke, E. W. Knapp, and W. Saenger, *Chem. Phys. Lett.* **336**, 504 (2001).

<sup>11</sup>J. Frank, J. F. Holzwarth, and W. Saenger, *Langmuir* **18**, 5974 (2002).

<sup>12</sup>S. Filippone, F. Heimann, and A. Rassat, *Chem. Commun. (Cambridge)* **2002**, 1508.

<sup>13</sup>J. A. N. Friend, *J. Chem. Soc.*, 2330 (1929).

<sup>14</sup>I. V. Brovchenko and A. V. Oleinikova, *J. Chem. Phys.* **106**, 7756 (1997).

<sup>15</sup>J. Jacob, M. A. Anisimov, J. V. Sengers, A. Oleinikova, H. Weingärtner, and A. Kumar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 829 (2001).

<sup>16</sup>A. Maira-Vidal, M. A. Gonzalez, C. Cabrillo, F. J. Bermejo, M. Jimenez-Ruiz, M. L. Saboungi, T. Otomo, F. Fayon, E. Enciso, and D. L. Price, *Chem. Phys.* **292**, 273 (2003).



---

## CONCLUSIONS

---

Le but principal de ce travail était d'étudier les processus de transfert de proton intra-moléculaire et d'isomérisation à l'intérieur des nano-cavités moléculaires des cyclodextrines. Trois molécules photochromes ont été étudiées en utilisant la spectroscopie d'absorption UV/vis : le thio-indigo, le salicylidene-aniline et le 2-(2',4'-dinitrobenzyl)pyridine. La plus grande difficulté rencontrée a été la faible solubilité de ces molécules dans l'eau, ce qui nous a obligé à utiliser des solutions aqueuses des solvants dans lesquels la molécule photochrome est soluble. Malgré cette complication, dans les trois cas, des déplacements de bandes d'absorption ont pu être associés à la formation des complexes d'inclusion avec les cyclodextrines. À l'aide des méthodes d'analyse plus sensibles, comme le sont la résonance magnétique nucléaire, l'absorption et la fluorescence transitoire, le mécanisme de complexation et son effet sur les temps de vie des différents tautomères pourront être étudiés plus en détail.

Pour répondre aux mêmes questions qui ont motivé l'analyse des complexes entre les molécules photochromes et les cyclodextrines, à savoir l'influence d'un environnement restreint sur les mouvements moléculaires, la deuxième étape de notre travail a été consacré à l'étude du système  $\alpha$ -cyclodextrine/4-méthyle-pyridine ( $\alpha$ CD/4MP). L'idée initiale était d'utiliser la mesure de l'éclatement tunnel du groupement méthyle de 4MP comme une sonde quantitative sensible de la surface d'énergie potentielle (SEP) de la cavité de  $\alpha$ CD. Même si cette voie a été suivie dans une première expérience de diffusion inélastique des neutrons sur un complexe  $\alpha$ CD/4MP cristallin à basse température, une grande partie de notre travail a été dédiée à l'analyse de la transition de phase réversible liquide-solide découverte dans la solution de 4MP contenant différentes quantités de  $\alpha$ CD, en augmentant la température dans le domaine 40 - 70°C.

Comme la diffusion des neutrons permet de tirer profit de l'échange isotopique hydrogène-deutérium pour exposer la structure ou la dynamique de différentes parties

des molécules,  $\alpha$ CD deutéré au niveau des groupements OH ( $\alpha$ CD - D<sub>18</sub>H<sub>42</sub>) a été préparée.

La spectroscopie Raman a été utilisée pour vérifier la réversibilité du processus de transition de phase après plusieurs cycles de chauffage-refroidissement.

Par diffusion quasi-élastique des neutrons sur des échantillons contenant  $\alpha$ CD protoné et deutéré nous avons montré qu'après la transition de phase les cyclodextrines sont stationnaires sur une échelle de temps de l'ordre de la nanoseconde. En même temps, la majorité des molécules de 4MP bougent plus rapidement quand la température augmente.

Une analyse de diffraction des neutrons, effectuée ultérieurement, a montré que la phase solide est cristalline avec un volume de la maille d'approximativement 15000 Å<sup>3</sup>, valeur qui est beaucoup plus grande que celle de n'importe quel complexe d'inclusion de la cyclodextrine déterminé antérieurement (voir Article 1).

Les simulations de dynamique moléculaire effectuées dans un ensemble isotherme-isobare, le plus approprié pour étudier les transitions de phase en fonction de la température, et l'observation qu'une solution de 4MP contenant des cyclodextrines préalablement séchées se solidifie seulement partiellement, justifient la conclusion que l'eau, même dans une très faible concentration, joue un rôle essentiel dans ce phénomène.

En ce qui concerne le complexe cristallin  $\alpha$ CD/4MP analysé à basses températures, aucune contribution inélastique due à la dynamique du groupement méthyle n'a pas pu être mise en évidence dans la fenêtre d'énergie du spectromètre IN16. Pourtant il est très probable qu'il soit possible de l'observer dans une fenêtre plus large en énergie. Comme dans le cristal chaque groupement méthyle cristallographiquement non-équivalent évolue sur une surface d'énergie potentielle différente et donne lieu à un éclatement tunnel distinct, les cristaux doivent être préparés avec un grand soin.

Les applications des complexes d'inclusion des molécules photochromes sont nombreuses. Parmi les plus intéressantes est l'effet d'antenne observé dans un complexe d'inclusion d'une cyclodextrine multichromophorique avec une mérocyanine [130]. Dans ce système un transfert de l'énergie d'excitation vers l'espèce incluse dans la cavité a été mis en évidence, puisque après l'excitation à 300 nm, la fluorescence des chromophores naphthoates des cyclodextrines est totalement éteinte au profit de l'émission de la mérocyanine à une longueur d'onde beaucoup plus grande ( $\approx$ 600 nm). Une conversion de longueur d'onde de la lumière a été ainsi réalisée avec une efficacité remarquable.

D'autre part, l'effet de solidification observé dans la solution de 4MP contenant des cyclodextrines avec l'augmentation de la température nous relève la grande importance que peuvent avoir les détails des liaisons inter-moléculaires et des liaisons hydrogène dans la dynamique des systèmes moléculaires.

---

## Analyse du complexe solide $\alpha$ CD/4MP

---

Cette annexe contient les résultats obtenus à partir de l'analyse du complexe cristallin  $\alpha$ CD/4MP sur le spectromètre IN16, effectué pour sonder l'influence de l'environnement restreint de la cavité de  $\alpha$ -cyclodextrine sur la dynamique du groupement méthyle du 4-méthyle-pyridine.

### A.1 Préparation des l'échantillons

4MP (Aldrich) a été distillé et séché sur  $K_2CO_3$  anhydre et stocké sur tamis moléculaire 4Å activé.  $\alpha$ CD (Sigma Aldrich) contient 6 molécules d'eau de cristallisation par molécule de  $\alpha$ CD. Les complexes cristallins  $\alpha$ CD/4MP ont été préparés en utilisant  $\alpha$ CD protoné ou partiellement deutérié au niveau des groupements OH ( $\alpha$ CD- $D_{18}H_{42}$ ), en séchant la solution de rapport molaire 1 : 55 : 6,  $\alpha$ CD/4MP/eau, sous vide préliminaire pendant quelques jours. En faisant la différence entre le poids final du complexe solide et le poids initial d' $\alpha$ CD, nous avons déterminé la quantité de  $\gamma$ -picoline (4MP) se trouvant encore dans le complexe. Généralement après trois jours sous vide, nous sommes arrivés à un rapport molaire 1 : 5 ( $\alpha$ CD/4MP). Puisque la solution de départ a eu un minimum de 6 molécules d'eau pour chaque  $\alpha$ CD, il est possible que le composé final contienne aussi dans la maille élémentaire quelques molécules d'eau.

Le porte échantillon utilisé au cours de cette expérience était une cuvette rectangulaire en aluminium, dont les dimensions utiles sont 30×40×0.7 mm.

## A.2 Essai d'affinement des données de diffraction sur poudre

La cristallinité du complexe  $\alpha$ CD/4MP solide protoné a été déterminée par diffraction sur poudre sur la station de "Cristallographie Macromoléculaire" ID14-1 de l'ESRF [131]. Ce diffractomètre utilise une longueur d'onde  $\lambda = 0.934 \text{ \AA}$  et il est équipé d'un détecteur CCD, MAR 345 mm.

L'échantillon consistait en un tube capillaire en verre rempli jusqu'à une hauteur de 15 mm environ avec de la poudre de notre composé. L'image bi-dimensionnelle obtenue a été intégrée le long des cercles autour du faisceau principal en utilisant le logiciel FIT2D [132]. Les cinq premiers pics de diffraction correspondent aux distances inter-réticulaires 19.2, 16.6, 11.9, 8.2, 6.9  $\text{\AA}$ .

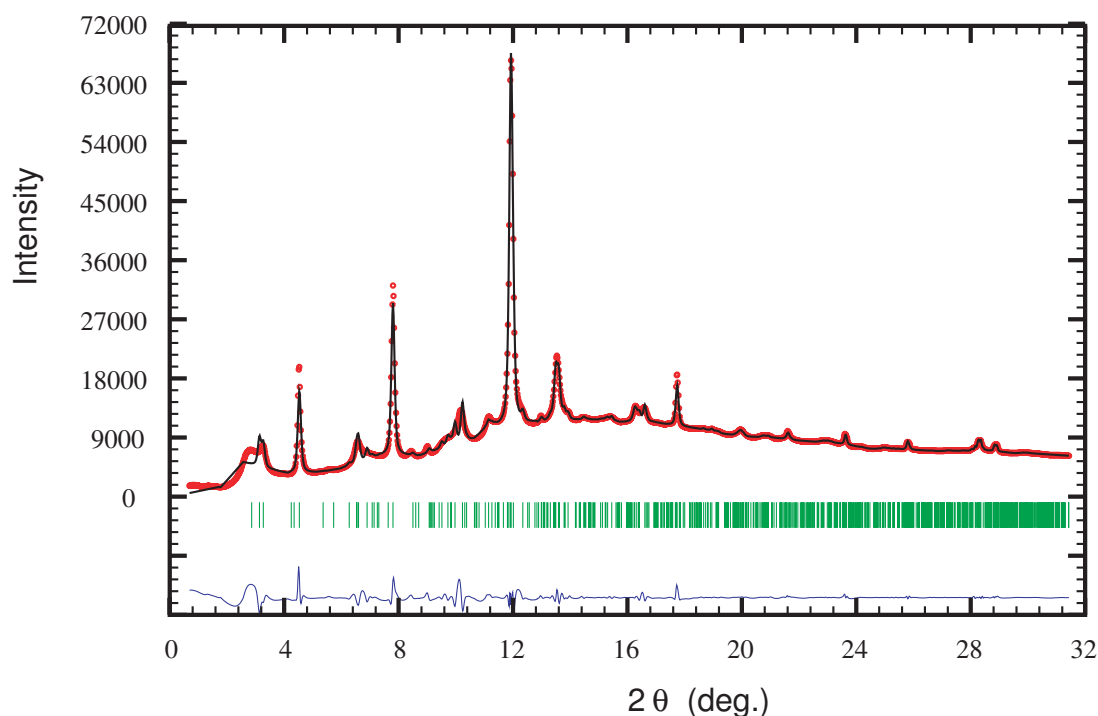


FIG. A.1: Diffractogramme du complexe  $\alpha$ CD/4MP protoné mesuré sur ID14 à l'ESRF. Les données expérimentales sont représentées par des cercles, superposées au diffractogramme calculé. Les traits verticaux en dessous représentent les positions des raies de diffraction. La courbe tout en bas est la différence entre mesure et le diffractogramme calculé.

Le profil intégré, présenté dans la figure 1.5, diffère de façon significative de celui de l' $\alpha$ CD pure indiquant que notre composé a une structure cristallographique différente.

Bien que le diffractogramme ne soit pas bien résolu, un travail pour l’indexer a été effectué en supposant que l’échantillon était constitué d’une seule phase. Des complexes d’inclusion d’ $\alpha$ CD avec des molécules d’une taille similaire au 4-méthyle-pyridine, cristallisent dans des structures appartenant aux groupes d’espace orthorombique  $P2_12_12_1$  ou monoclinique  $P2_1$  (cf. Section 1.3).

L’indexation du profil intégré a été réalisé en utilisant le logiciel WinPlotR [133], interface graphique du programmes de type Rietveld, FullProf [134, 135], et d’autres logiciels utilisés couramment dans l’analyse des données de diffraction sur poudre (ex : DicVol, Treor, Ito).

Dans une première étape, avec les logiciels utilisant des méthodes "essai/erreur" DicVol91 et Treor90 [136], à partir des positions des pics de diffraction, nous avons effectué des indexations pour obtenir une estimation initiale de la maille élémentaire (groupe d’espace et paramètres  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ). Nous avons obtenu une série de solutions possibles principalement dans les groupes d’espaces hexagonal  $P 6/m$ , orthorombique  $P 2 2 2$  et monoclinique  $P 2_1$ . À la suite, toutes ces solutions ont été affinées avec le programme FullProf.

Le meilleur résultat a été celui obtenu pour le groupe d’espace orthorombique  $P 2 2 2$ . La figure A.1 montre le diffractogramme expérimental (cercles) et théorique après l’affinement (trait continu). Les positions des pics de diffraction sont indiquées par des petits traits verticaux. La courbe de différence entre données expérimentales et calculées est tracée en bas.

Les paramètres optimisés de la maille sont :  $a = 18.686 \text{ \AA}$ ,  $b = 17.065 \text{ \AA}$ ,  $c = 16.365 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , correspondant à un volume  $V = 5218.48 \text{ \AA}^3$ . Le paramètre de Rietveld pondéré, paramètre de Rietveld  $R$  et le moindre carré des différences entre calcul et mesure  $\chi^2$  sont, 24.2, 21.8 et 29.79, valeurs obtenues sans aucun modèle structural, l’affinement étant fait seulement pour les paramètres de la maille.

Un bon test pour vérifier si une maille déterminée est viable est le calcul de la densité théorique et sa comparaison avec la valeur expérimentale. Bien que nous n’ayons pas mesuré la densité de notre échantillon, en général, pour les composés d’inclusion des molécules similaires elle se trouve dans le domaine  $1.4 - 1.6 \text{ g/cm}^3$ . Théoriquement elle peut être calculée avec la formule  $\rho [\text{g/cm}^3] = 10 \times N \times \mu_{unit.asym} / (6.023 \times V)$ ,  $N$  étant la multiplicité du groupe d’espace,  $\mu_{unit.asym}$  est le poids molaire de l’unité asymétrique et  $V$  est le volume de la maille élémentaire exprimé en  $\text{Å}^3$ .

Un calcul approximatif, en considérant que l’unité asymétrique contient une molécule d’ $\alpha$ CD, quatre molécules de 4MP et trois molécules d’eau, conduit à une densité théorique  $\rho_{theor.} = 1.78$ , valeur nettement grande et sortant du domaine acceptable. En conclusion, cette ‘meilleure’ solution est probablement incorrecte.

Notre objectif principal, prouver la formation d’un complexe d’inclusion cristallin, est atteint, mais la détermination de sa structure demande un travail plus approfondi.



### A.3 Analyse des résultats

L'objectif de cette étude a été d'utiliser l'éclatement tunnel des groupements méthyles de 4MP, comme sonde de la surface d'énergie potentielle (SEP) de la cavité de  $\alpha$ CD. Cet éclatement est très sensible à toutes les interactions atome-atome de l'environnement proche, coulombiennes ou van der Waals [137] et dépend de l'état vibrationnel ou électronique du système. Dans un cristal, chaque méthyle cristallographiquement inequivalent évolue sur une SEP différente et donne lieu à un éclatement tunnel distinct.

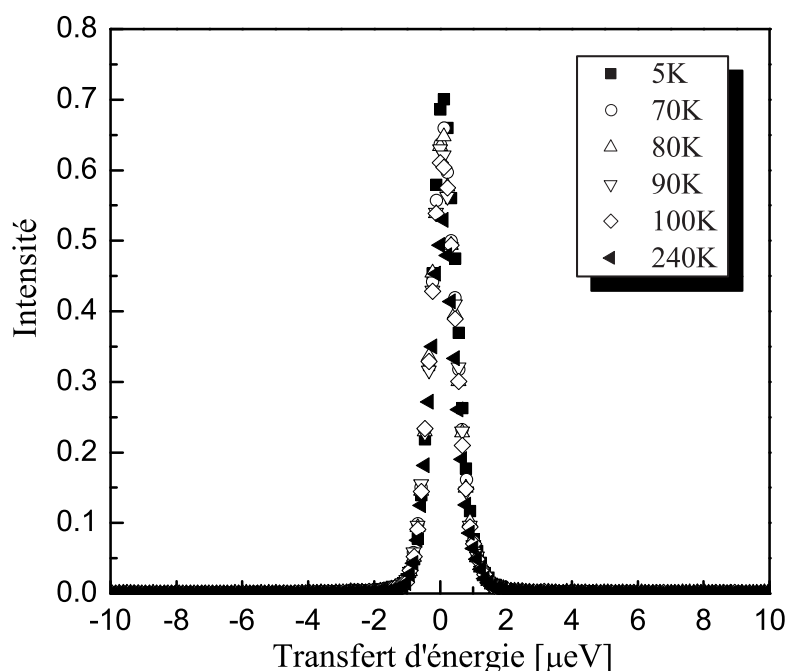


FIG. A.2: Spectres élastiques à basses températures du complexe cristallin  $\alpha$ CD/4MP, dans la fenêtre d'énergie du spectromètre IN16.

Au début de notre travail des spectres ont été enregistrés sur le spectromètre IN16, pour les températures 5K, 70K, 80K, 90K, 100K et 240K (voir Fig. A.2).

On remarque qu'aucune contribution inélastique n'apparaît dans les spectres, où l'on constate seulement une décroissance normale de l'intensité du pic élastique avec l'augmentation de la température. Comme l'éclatement tunnel du  $\gamma$ -picoline est parmi les plus grands dans le cristal pur (512  $\mu$ eV [120]), il est possible que celui correspondant au complexe, soit situé en dehors du domaine accessible par IN16.

En parallèle avec cette étude quatre mesures 'fixed-window' ont été effectués. La température de l'échantillon a été varié, dans cet ordre, dans les domaines : 300  $\rightarrow$  5 K, 240 K  $\rightarrow$  348 K, 352 K  $\rightarrow$  305 K et 10  $\rightarrow$  335 K. Les résultats sont présentés dans la Fig. A.3.

Ces courbes montrent :

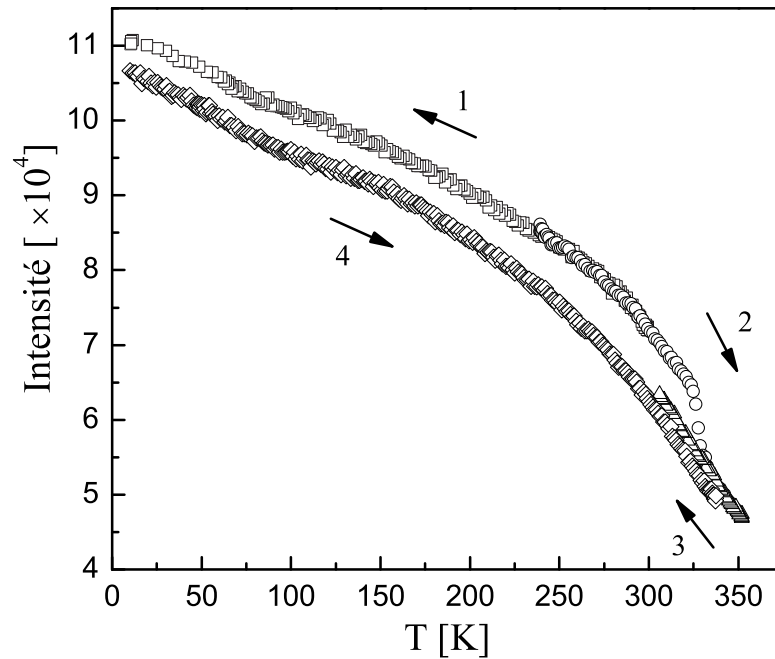


FIG. A.3: Les 4 'fixed-window scans' effectués pour le complexe cristallin  $\alpha$ CD/4MP. Les flèches indiquent le sens de variation de la température, et les nombres, l'ordre des analyses effectuées.

- 1) La descente rapide de l'intensité qui apparaît dans la courbe 2, autour de la température de 325 K, est associée à une perte d'échantillon par évaporation du 4MP, car l'intensité du signal n'est récupérée ultérieurement pendant les analyses 3 et 4.
- 2) Une faible inflexion des courbes 1 et 4 est observée dans le domaine de températures 75 - 100 K. Elle est éventuellement due à la suppression ou l'activation d'un mouvement.

Au vu de ces résultats, des mesures sur l'échantillon deutérié n'ont pas été effectués sur ce spectromètre, et tout le temps disponible ainsi que le temps sur IN5 a été consacré à l'étude de la transition de phase liquide-solide.



---

## Bibliographie

---

- [1] J.-M. Lehn. *Supramolecular Chemistry : Concepts and perspectives*. VCH Publishers, New York, 1995.
- [2] A. Corval. *Spectroscopie des Isomeres CIS et TRANS du ThioIndigo - Dynamique des Etats Excites*. PhD thesis, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 1989.
- [3] K. Kuldová. *Photochromisme par transfert de proton : mécanismes réactionnels et stabilité des formes colorées*. PhD thesis, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 1997.
- [4] K. Tsyganenko. *Photochromisme par électrocyclisation : étude de Sprooxazines et de Diaryléthènes*. PhD thesis, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 1998.
- [5] O. Ziane. *Caractérisation spectroscopique du processus de photochromisme dans la molécule  $\alpha$ -DNBP à l'état solide*. PhD thesis, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2000.
- [6] M.A. Neumann. *Le groupement méthyle - sonde de l'énergie potentielle*. PhD thesis, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 1999.
- [7] M. Plazanet. *Structure et dynamique quantique de cristaux moléculaires : spectroscopie et modélisation numérique*. PhD thesis, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2000.
- [8] P.R. Sundararajan and V.S. Rao. Conformational studies on cycloamyloses. *Carbohydr. Res.*, 13 :351, 1970.
- [9] K. H. Frömring and J.Szejtli. *Cyclodextrins in Pharmacy*. Kluwer, Dordrecht, 1994.
- [10] M. L. Bender and M. Komiyama. *Cyclodextrin Chemistry*. Springer Verlag, Berlin, 1978.
- [11] J. Szejtli. *Cyclodextrins and Theirs Inclusion Complexes*. Akadémiai Kiado, Budapest, 1982.
- [12] J. Szejtli. *Cyclodextrins Technology*. Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 1988.

- [13] D. Duchene. *Cyclodextrins and Their Industrial Uses*. Editions de Santé, Paris, 1987.
- [14] D. Duchene. *New Trends in Cyclodextrins and Derivatives*. Editions de Santé, Paris, 1991.
- [15] B. Casu, G. G. Gallo, M. Reggiani, and A. Vigevani. *Die Stärke*, 20 :387, 1968.
- [16] S. Immel. *Computer Simulation of Chemical and Biological Properties of Saccharides : Sucrose, Fructose, Cyclodextrins, and Starch*. PhD thesis, Darmstadt University of Technology, 1995.
- [17] W. J. Shieh and A. R. Hedjes. Properties and applications of cyclodextrins. *J.M.S. - Pure Appl. Chem.*, A33(5) :637–683, 1996.
- [18] A. K. Chatjigakis, C. Donze, A. W. Coleman, and P. Cardot. Solubility behavior of  $\beta$ -cyclodextrin in water/cosolvent mixtures. *Anal. Chem.*, 64 :1632, 1992.
- [19] W. Schlenk and D.M. Sand. The association of  $\alpha$ - and  $\beta$ -cyclodextrins with organic acids. *J. Am. Chem. Soc.*, 83 :2312, 1961.
- [20] L. C. Craig and A. O. Pulley. Dialysis studies. IV. Preliminary experiments with sugars. *Biochemistry*, 1 :89, 1962.
- [21] K. Flohr, R. M. Patton, and E. T. Kaiser. Interactions of spin-labeled substrates with chymotrypsin and with cycloamyloses. *J. Am. Chem. Soc.*, 97 :1209, 1975.
- [22] P. C. Manor and W. Saenger. Topography of cyclodextrin inclusion complexes. III. Crystal and molecular structure of cyclohexaamylose hexahydrate, the water dimer inclusion complex. *J. Am. Chem. Soc.*, 96 :3630, 1974.
- [23] B. Klar, B. Hingerty, and W. Saenger. Topography of cyclodextrin inclusion complexes. XII. Hydrogen bonding in the crystal structure of [ $\alpha$ ]-cyclodextrin hexahydrate : the use of a multicounter detector in neutron diffraction. *Acta Cryst.*, B36 :1154, 1980.
- [24] T. Steiner and G. Koellner. Crystalline  $\beta$ -cyclodextrin hydrate at various humidities : Fast, continuous, and reversible dehydration studied by X-ray diffraction. *J. Am. Chem. Soc.*, 116 :5122, 1994.
- [25] K. Harata. The structure of the cyclodextrin complex. 20. Crystal-structure of uncomplexed hydrated  $\gamma$ -cyclodextrin. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60 :2763, 1987.
- [26] J. Szejtli. Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry. *Chem. Rev.*, 98 :1743–1753, 1998.
- [27] K. Harata. Structural aspects of stereodifferentiation in the solid state. *Chem. Rev.*, 98 :1803–1827, 1998.
- [28] B. Casu and M. Reggiani. *J. Polymer. Sci.*, C7 :171, 1964.
- [29] B. Casu and M. Reggiani. *Die Stärke*, 7 :218, 1966.

- [30] J. J. Cael, J. L. Koenig, and J. Blackwell. Infrared and Raman spectroscopy of carbohydrates : Part III : Raman spectra of the polymorphic forms of amylose. *Carbohydr. Res.*, 29 :123, 1973.
- [31] F. Cramer and H. Hettler. Inclusion compound of cyclodextrins. *Naturwiss.*, 54 :625, 1967.
- [32] B. Siegel, A. Pitner, and R. Breslow. Synthesis of cycloheptaamylose 2-, 3-, and 6-phosphoric acids, and a comparative study of their effectiveness as general acid or general base catalysts with bound substrates. *J. Am. Chem. Soc.*, 99 :2309, 1977.
- [33] J. N. Lammers. *Die Stärke*, 19 :70, 1967.
- [34] W. Saenger and T. Steiner. Cyclodextrin inclusion complexes : Host-Guest interactions and hydrogen bonding networks. *Acta Cryst.*, A54 :798–805, 1998.
- [35] W. Saenger, J. Jacob, K. Gessler, T. Steiner, D. Hoffmann, H. Sanbe, K. Koizumi, S.M. Smith, and T. Takeda. Structures of the common cyclodextrins and their larger analogues - Beyond the doughnut. *Chem. Rev.*, 98 :1787–1802, 1998.
- [36] H.-J. Schneider, F. Hacket, V. Rüdiger, and H. Ikeda. NMR studies of cyclodextrins and cyclodextrin complexes. *Chem. Rev.*, 98 :1755–1785, 1998.
- [37] Y. Inoue. NMR studies of the structure and properties of cyclodextrins and their inclusion complexes. *Ann. Rep. NMR Spectrosc.*, 27 :59–101, 1993.
- [38] F. Cramer, W. Saenger, and H. C. Spatz. Inclusion compounds. XIX. The formation of inclusion compounds of  $\alpha$ -cyclodextrin in aqueous solutions. Thermodynamics and kinetics. *J. Am. Chem. Soc.*, 89 :14, 1967.
- [39] L. D. Baron, A. R. Gargaro, Z. Q. Wen, D. D. MacNicol, and C. Butters. Vibrational Raman Optical Activity of Cyclodextrins. *Tetrahedron : Asymmetry*, 1(8) :513–516, 1990.
- [40] A. M. Amado, A. M. M. da Silva, P. J. A. Ribeiro-Claro, and J. J. C. Teixeira-Dias. Meta-substituted styrene molecules included in cyclodextrin : a Raman spectroscopic study. *J. Raman Spectrosc.*, 25 :599–605, 1994.
- [41] P. J. A. Ribeiro-Claro, A. M. Amado, and J. J. C. Teixeira-Dias. Substituted styrene molecules included in cyclodextrin : a Raman spectroscopic study, Part II. *J. Raman Spectrosc.*, 27 :155–161, 1996.
- [42] J. W. M. Nissink, H. Boerrigter, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, and J. H. van der Maas. Determination of the association constant of strongly bonded host-guest systems by multivariate regression of infrared spectroscopic data. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, pages 1671–1675, 1998.
- [43] R. L. Van Etten, J. F. Sebastian, G. A. Colwes, and M. L. Bender. Acceleration of phenyl ester cleavage by cycloamyloses. A model for enzymic specificity. *J. Am. Chem. Soc.*, 89 :3242, 1967.

- [44] P. Job. Formation and stability of inorganic complexes in solution. *Ann. Chim.*, 9 :113–203, 1928.
- [45] H. A. Benesi and J. H. Hildebrand. A spectrophotometric investigation of the interaction of Iodine with aromatic hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.*, 71 :2703, 1949.
- [46] R. Foster and C. A. Fyfe. Interaction of electron acceptors with bases. Part 15. Determination of association constants of organic charge-transfer complexes by N.M.R. spectroscopy. *Trans. Faraday Soc.*, 61 :1626–1631, 1965.
- [47] R. Foster and C. A. Fyfe. Fluorine nuclear magnetic resonance determination of the association constant of an organic electron-donor-acceptor complex. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 24 :642, 1965.
- [48] N. J. Rose and R. S. Drago. Molecular addition compounds of iodine. I. An absolute method for the spectroscopic determination of equilibrium constants. *J. Am. Chem. Soc.*, 81 :6138, 1959.
- [49] K. Hirose. A practical guide for the determination of binding constants. *J. Incl. Phenom.*, 39 :193–209, 2001.
- [50] L. Fielding. Determination of association constants ( $K_a$ ) from solution NMR data. *Tetrahedron*, 56 :6151–6170, 2000.
- [51] D. J. Leggett. *Computational Methods for the Determination of Formation Constants*. Plenum, New York, 1985.
- [52] G. Placzek. In E. Marx, editor, *Handbuch der Radiologie*, volume VI. Akademische Verlagsgesellschaft, 1934.
- [53] Y. Morel. *Optimisation de matériaux organiques absorbant à deux photons pour la protection laser dans le visible*. PhD thesis, Université Joseph Fourier Grenoble I, 2000.
- [54] I. Wang. *Matériaux organiques microstructurés et optique non linéaire : 1) Nanocristaux organiques en matrice sol-gel pour l'optique quadratique ; 2) Polymérisation initiée par absorption à deux photons pour la microfabrication 3D*. PhD thesis, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2002.
- [55] G.L. Squires. *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering*. Dover Publications, Mineola, New York, 1978.
- [56] S. Lovesey. *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*. Oxford University Press, Oxford, 1986.
- [57] M. Bée. *Quasielastic Neutron Scattering*. Adam Hilger, Bristol and Philadelphia, 1988.
- [58] L. Van Hove. Correlations in space and time and Born approximation scattering in systems of interacting particles. *Phys. Rev.*, 95 :249, 1954.

- [59] M.P. Allen and D.J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, Oxford, 1987.
- [60] D.C. Rapaport. *The Art of Molecular Dynamics Simulations*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1995.
- [61] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulations*. Academic Press, San Diego, USA, 1996.
- [62] D.A. McQuarrie and J.D. Simon. *Physical Chemistry - A Molecular Approach*. University Science Books, Sausalito, California, 1997.
- [63] W.D. Cornell, P. Cieplak, C.I. Bayly, I.R. Gould, K.M. Merz, D.M. Ferguson, D.C. Spellmeyer, T. Fox, J.W. Caldwell, and P.A. Kollman. A 2nd generation force-field for the simulation of proteins, nucleic-acids and organic molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, 117 :5179–5197, 1995.
- [64] B.R. Brooks, R.E. Bruccoleri, B.D. Olafson, D.J. States, S. Swaminathan, and M. Karplus. CHARMM - A program for macromolecular energy minimization and dynamics calculations. *J. Comput. Chem.*, 4 :187–217, 1983.
- [65] N.L. Allinger, Y.H. Yuh, and J.-H. Lii. Molecular mechanics - the MM3 force-field for hydrocarbons 1. *J. Am. Chem. Soc.*, 111 :8551–8566, 1989.
- [66] N.L. Allinger, K.S. Chen, and J.-H. Lii. An improved force-field (MM4) for saturated hydrocarbons 1. *J. Comput. Chem.*, 17 :642–668, 1996.
- [67] H. Sun. COMPASS : An ab initio Force-Field optimized for Condensed-Phase applications - Overview with details on alkane and benzene compounds. *J. Phys. Chem.*, 102 :7338, 1998.
- [68] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, and B.R. Flannery. *Numerical Recipes in C : The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, Cambridge, 2nd edition, 1992.
- [69] L. Verlet. Computer "Experiments" on classical fluids I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Phys. Rev.*, 159 :98, 1967.
- [70] D. Beeman. Some multistep methods for use in molecular dynamics calculations. *J. Comput. Phys.*, 20 :130, 1976.
- [71] F.S. Acton. *Numerical Methods That Work*. Harper and Row, New York, 1970.
- [72] C.S. Gear. *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations*. Englewood Cliffs, Prentice-Hall, New York, 1971.
- [73] J. Stoer and R. Burlisch. *Introduction to Numerical Analysis*. Springer-Verlag, New York, 1980.
- [74] J.M. Ziman. *Principles of the Theory of Solids*. Cambridge University Press, Cambridge, 1972.



- [75] P. Ewald. Die Berechnung Optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. *Ann. Phys.*, 64 :253–87, 1980.
- [76] D.A. McQuarrie. *Statistical Mechanics*. Harper and Row, New York, 1976.
- [77] B.E. Warren. *X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley, 1969.
- [78] H. C. Andersen. Molecular dynamics at constant pressure and/or temperature. *J. Chem. Phys.*, 72 :2384, 1980.
- [79] M. Parrinello and A. Rahman. Crystal structure and pair potentials : A Molecular-Dynamics study. *Phys. Rev. Lett.*, 45 :1196, 1980.
- [80] M. Parrinello and A. Rahman. Polymorphic transitions in single crystals : A new molecular dynamics method. *J. Appl. Phys.*, 52 :7182, 1981.
- [81] M. Parrinello and A. Rahman. Strain fluctuations and elastic constants. *J. Chem. Phys.*, 76 :2662, 1982.
- [82] S. Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *J. Chem. Phys.*, 81 :511, 1984.
- [83] W. Hoover. Canonical dynamics : Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev.*, A(31) :1695, 1985.
- [84] A.Z. Panagiotopoulos. Direct determination of fluid phase equilibria by simulation in the Gibbs ensemble : A review. *Mol. Sim.*, 9 :1, 1992.
- [85] D.A. Kofke and E.D. Glandt. Monte Carlo simulation of multicomponent equilibria in a semigrand canonical ensemble. *Mol. Phys.*, 64 :1105, 1988.
- [86] H. Bauer, K. Kowski, H. Kuhn, W. Lüttke, and P. Rademacher. Photoelectron spectra and electronic structures of some indigo dyes. *J. Mol. Struct.*, 445 :277–286, 1998.
- [87] W. R. Brode, E. G. Pearson, and G. M. Wyman. The relation between the absorption spectra and the chemical constitution of dyes. XXVII. cis-trans isomerism and hydrogen bonding in Indigo dyes. *J. Am. Chem. Soc.*, 76 :1034, 1954.
- [88] R. Hoppe, G. Schultz-Ekloff, D. Wöhrle, C. Kirschhock, and H. Fuess. Synthesis, location, and photoinduced transformation of zeolite-encaged thioindigo. *Langmuir*, 10 :1517, 1994.
- [89] E. L. Roberts, S. Burguieres, and I. M. Warner. Spectroscopic studies of Indigo Carmine dye in organized media. *Appl. Spectrosc.*, 52(10) :1305, 1998.
- [90] M. D. Cohen, Y. Hirschberg, and G. M. J. Schmidt. Topochemistry. Part VII. The photoactivity of anils of salicylaldehydes in rigid solutions. *J. Chem. Soc.*, page 2051, 1964.
- [91] D. Higelin and H. Sixl. Spectroscopic studies of the photochromism of N-salicylideneaniline mixed crystals and glasses. *Chem. Phys.*, 77 :391, 1983.

- [92] M. Ottolenghi and D. S. McClure. Photochromism. I. The spectroscopy and energy levels of salicylideneaniline. *J. Chem. Phys.*, 46 :4613, 1967.
- [93] A. E. Tschitschibabin, B. M. Kuindshi, and S. W. Benewolenskaja. *Ber. Dstch. Chem. Ges.*, 58 :1580, 1925.
- [94] R. Hardwick, H. Mosher, and P. Passailaigue. Photochromotropic behaviour of 2-(2',4'-dinitrobenzyl)-pyridine. *Trans. Faraday Soc.*, 56 :44, 1960.
- [95] E. Klemm, D. Klemm, A. Garness, and J. Kleinschmidt. Investigation of photochromism of 2-(2',4'-dinitrobenzyl)-pyridine by Nanosecond Laser Absorption Spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 55 :113, 1978.
- [96] J. Takeda, D. D. Chung, J. Zhou, and K. A. Nelson. Intramolecular proton transfer of a 2-(2',4'-dinitrobenzyl)pyridine studied by Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 290 :341, 1998.
- [97] K. Yokoyama and T. Kobayashi. Photochromism of 2-(2',4'-dinitrobenzyl)pyridine in solution studied by Time-resolved Resonance Raman Spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 85 :175, 1982.
- [98] H. Takahashi, S. Hirukawa, S. Suzuki, Y. Torii, and H. Isaka. Time-resolved resonance Raman spectra of transient species of photochromic 2-(2',4'-dinitrobenzyl)pyridine. *J. Mol. Struct.*, 146 :91, 1986.
- [99] A. Corval, K. Kuldová, Y. Eichen, Z. Pikramenou, J.-M. Lehn, and H. P. Trommsdorff. Photochromism and thermochromism driven by Intramolecular Proton Transfer in dinitrobenzylpyridine compounds. *J. Phys. Chem.*, 100 :19315, 1996.
- [100] G. Wettermark. *Nature*, 194 :677, 1962.
- [101] B. B. Craig, S. K. Chatopadhyay, and J. C. Miaocq. In *Ultrafast Phenomena V*, page 334. Springer Verlag, 1986.
- [102] S. J. Atherton and B. B. Craig. Laser photolysis of 2,6-dinitrotoluene in solution. *Chem. Phys. Lett.*, 127(1) :7, 1986.
- [103] S. K. Chatopadhyay and B. B. Craig. Picosecond transient absorption studies of dinitrotoluenes in solution. *J. Phys. Chem.*, 91 :323, 1987.
- [104] J. D. Margerum, L. J. Miller, E. Saito, M. S. Brown, H. S. Mosher, and R. Hardwick. Phototropism of ortho-NitroBenzyl derivatives. *J. Phys. Chem.*, 66 :2434, 1962.
- [105] H. Kimura, K. Sakata, and H. Takahashi. Time-resolved resonance Raman and absorption studies of orthonitrobenzyl compounds : Primary process of photochromic reaction. *J. Mol. Struct.*, 293 :1, 1993.
- [106] H. S. Mosher, E. R. Hardwick, and D. Ben-Hur. Flash-photolysis studies of  $\alpha$ - and  $\gamma$ -(2,4-dinitrobenzyl)pyridine. *J. Chem. Phys.*, 37 :904, 1962.
- [107] D. Klemm and E. Klemm. *J. Prakt. Chem.*, 321(3) :404, 1979.

- [108] E. Klemm and D. Klemm. *J. Prakt. Chem.*, 321(3) :407, 1979.
- [109] G. M. Schwab and E. Schneck. *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)*, 18 :206, 1958.
- [110] G. S. Egerton. *Nature*, 183 :389, 1959.
- [111] T. Karstens. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 86 :315, 1982.
- [112] K. Kownacki, L. Kaczmarek, and A. Gabrowska. Single versus double proton transfer in the photochromic Schiff bases. Electronic spectroscopy and synthesis of model compounds. *Chem. Phys. Lett.*, 210 :373, 1993.
- [113] R. S. Becker and W. F. Richey. Photochromic anils. Mechanisms and products of photoreactions and thermal reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 89 :1298, 1967.
- [114] W. F. Richey and R. S. Becker. Spectroscopy and mechanisms of the photo- and thermal reactions of photochromic anils. *J. Chem. Phys.*, 49 :2092, 1968.
- [115] P. F. Barbara, P. M. Rentzepis, and L. E. Brus. Photochemical kinetics of salicylideneaniline. *J. Am. Chem. Soc.*, 102(8) :2786, 1980.
- [116] G. C. Pimentel. Hydrogen bonding and electronic transitions : The role of the Franck-Condon principle. *J. Am. Chem. Soc.*, 79 :3323, 1957.
- [117] G. C. Pimentel and A. L. McClellan. *The Hydrogen Bond*. W. H. Freeman and Co., San Francisco, Calif., 1960.
- [118] M. J. Kamlet, J. L. M. Abboud, and R. W. Taft. An examination of linear solvation energy relationship. In R. W. Taft, editor, *Progress in Physical Organic Chemistry*, vol. 13, pages 485–623. Interscience, New York, 1981.
- [119] Y. Eichen, J.-M. Lehn, M. Scherl, D. Haarer, R. Casalegno, A. Corval, K. Kuldová, and H. P. Trommsdorff. Long-lived photoinduced proton transfer processes. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, page 713, 1995.
- [120] M. Prager and A. Heidemann. Rotational Tunelling and Neutron Spectroscopy : A compilation. *Chem. Rev.*, 97 :2933–2966, 1997.
- [121] A. M. Amado and P. J. A. Ribeiro-Claro. H/D and D/H exchange rates in  $\alpha$ -cyclodextrin and  $\alpha$ -cyclodextrin inclusion compounds. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93(14) :2387–2390, 1997.
- [122] D. Richard, D. Kearley, and M. Ferrand. LAMP. [http://ill.fr/YellowBook/toflamp/LAMP\\_TOF.html](http://ill.fr/YellowBook/toflamp/LAMP_TOF.html).
- [123] O.G. Randl. SQW - A Comprehensive User Manual. *ILL96RA07T*, 1996.
- [124] Inx user's guide.
- [125] A. Paciaroni, A. Orechinni, S. Cinelli, G. Onori, R.E. Lechner, and J. Pieper. Protein dynamics on the picosecond timescale as affected by the environment : a quasielastic neutron study. *Chem. Phys.*, 292 :397–404, 2003.

- [126] M. Bée. Localized and long-range diffusion in condensed matter : state of art of QENS studies and future prospects. *Chemical Physics*, 292 :121–141, 2003.
- [127] Gaussian 98, revision a.7. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [128] S. Nosé. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molec. Phys.*, 52 :255, 1984.
- [129] H.J.C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J. Chem. Phys.*, 81 :3684, 1984.
- [130] L. Jullien, J. Canceill, B. Valeur, E. Bardez, J.-P. Lefèvre, J.-M. Lehn, V. Marchi, and R. Pansu. *J. Am. Chem. Soc.*, 118 :5432, 1996.
- [131] [http://www.esrf.fr/exp\\_facilities/ID14-1](http://www.esrf.fr/exp_facilities/ID14-1).
- [132] A. P. Hammersley. FIT2D, v. 10.132. Reference manual v1.6. *ESRF Internal Report, EXP/AH/95-01*.
- [133] T. Roisnel and J. Rodriguez-Carvajal. WINPLOTR, a graphic tool for powder diffraction. <http://www-llb.cea.fr/fullweb/winplotr/win-plotr.htm>.
- [134] J. Rodriguez-Carvajal. "fullprof" a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis. *Abstract for satellite Meeting on powder Diffraction, Toulouse, France*, page 127, 1990.
- [135] J. Rodriguez-Carvajal. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B*, 192 :55, 1993.
- [136] P. E. Werner, L. Ericsson, and M. Westdahl. TREOR, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries. *J. Appl. Cryst.*, 18 :367, 1985.
- [137] M. Neumann and M.R. Johnson. Methyl group tunneling - A quantitative probe of atom-atom potentials. *J. Chem. Phys.*, 107(6) :1725–1731, 1997.





---

## RÉSUMÉ

Le but principal de ce travail était d'étudier les processus de transfert de proton intra-moléculaire et d'isomérisation à l'intérieur des nano-cavités moléculaires des cyclodextrines. Trois molécules photochromes ont été étudiées en utilisant la spectroscopie d'absorption UV-vis : le thioindigo, le salicylidene-aniline et le 2-(2',4'-dinitrobenzyl)pyridine. Dans des solutions aqueuses des solvants dans lesquels la molécule photochrome est soluble, déplacements de bandes d'absorption ont pu être associés à la formation des complexes d'inclusion avec les cyclodextrines. Dans une deuxième étape, pour répondre aux mêmes questions, à savoir l'influence d'un environnement restreint sur les mouvements moléculaires, notre travail a été consacré à l'étude du système  $\alpha$ -cyclodextrine/4-méthyle-pyridine ( $\alpha$ CD/4MP). L'idée initiale était d'utiliser la mesure de l'éclatement tunnel du groupement méthyle de 4MP comme une sonde quantitative sensible de la surface d'énergie potentielle (SEP) de la cavité de  $\alpha$ CD. Cette voie a été suivie dans une première expérience de diffusion inélastique des neutrons sur un complexe  $\alpha$ CD/4MP cristallin à basse température. Toutefois, pour ce système, une grande partie de notre travail a été dédiée à l'analyse de la transition de phase réversible liquide-solide découverte dans la solution de 4MP contenant différentes quantités de  $\alpha$ CD, en augmentant la température dans le domaine 40 - 70 °C.

---

## ABSTRACT

The main purpose of this work was to study the intra-molecular proton transfer and isomerisation inside nano-cavities. Three photochromic molecules have been studied using absorption UV-vis spectroscopy : the thioindigo, the salicylidene-aniline and the 2-(2',4'-dinitrobenzyl)pyridine. In aqueous solutions of solvents in which the photochromic molecule is soluble shifts of the absorption bands have been associated to the inclusion complex formation with cyclodextrins. In the second part of this work, to answer to the same questions, to know the influence of a restricted environment on the molecular movements, we studied the system  $\alpha$ -cyclodextrin/4-methyl-pyridine ( $\alpha$ CD/4MP). The initial idea was to use the measurement of the tunneling splitting of the methyl group of 4MP as a highly sensitive probe of the potential energy surface (PES) of the  $\alpha$ CD cavity. This approach was followed in an early inelastic neutron scattering experiment on the crystalline complex  $\alpha$ CD/4MP at low temperatures. However, for this system, the major part of our work was dedicated to the analysis of the reversible liquid-solid phase transition discovered in the solution of 4MP containing different quantities of  $\alpha$ CD, with the increase of the temperature in the domain 40 - 70 °C.

---

DISCIPLINE : Physique

---

## MOTS-CLÉS

cyclodextrine, nano-cavités, photochromisme, diffusion inélastique et quasi-élastique des neutrons, dynamique moléculaire

---