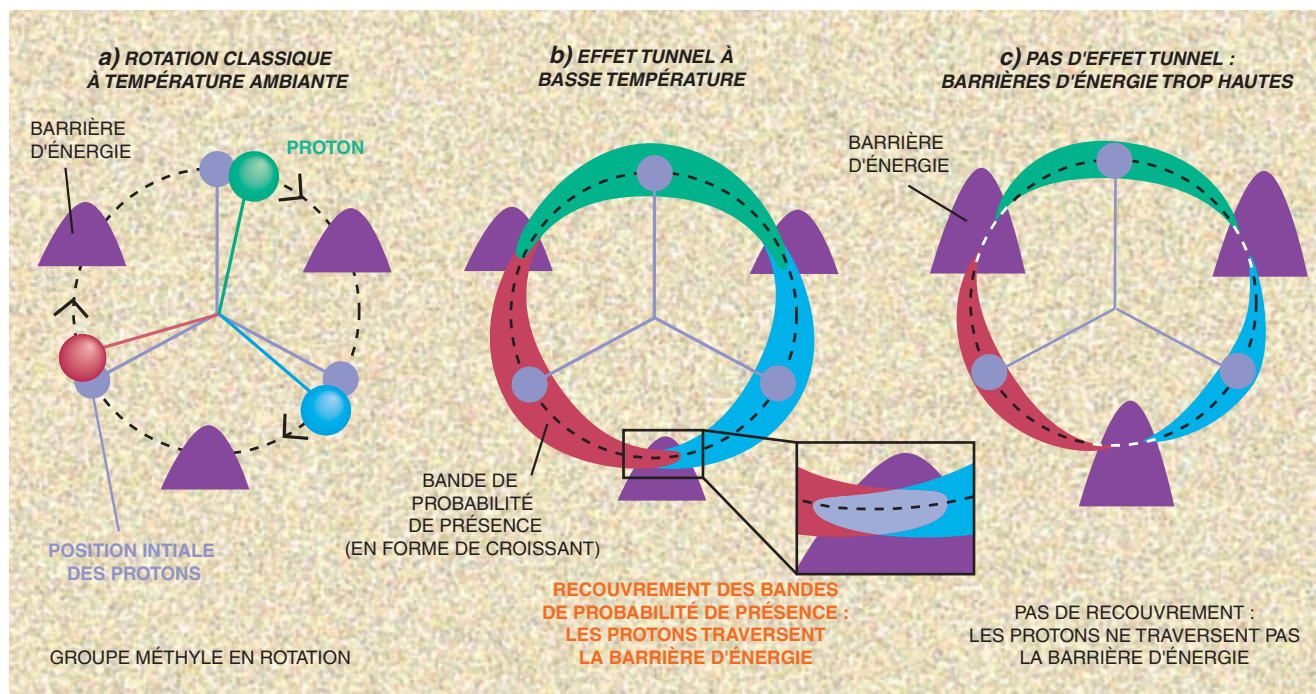




3. L'EFFET TUNNEL s'applique aux trois protons du groupe méthyle. À température ambiante (a), ils n'occupent pas une position fixe, mais changent de place, comme dans le jeu des chaises musicales. Ils escaladent les barrières d'énergie qui séparent les positions des protons grâce à l'agitation thermique. Tout se passe comme si le groupe méthyle tournait. Au zéro absolu en revanche (b), tous les atomes sont figés. Pourtant, le groupe méthyle tourne toujours. Les protons franchissent la barrière d'énergie par effet tunnel. Le groupe méthyle est un rotateur quantique. En effet, les protons occupent une bande de probabilité de présence en forme de croissant.

Si les barrières ne sont pas trop élevées, alors les croissants se recouvrent, et les protons passent d'une bande à une autre : c'est l'effet tunnel. Si les barrières sont élevées (c), alors les croissants ne se recouvrent pas, et l'effet tunnel disparaît. Les barrières d'énergie sont d'autant plus élevées que les interactions faibles entre les atomes autour du groupe méthyle sont importantes. C'est pourquoi l'effet tunnel est une sonde de l'environnement du groupe méthyle. Il reflète l'intensité des interactions faibles. Plus l'effet tunnel a une fréquence élevée (c'est-à-dire plus le rotateur quantique tourne vite), plus les interactions sont faibles.

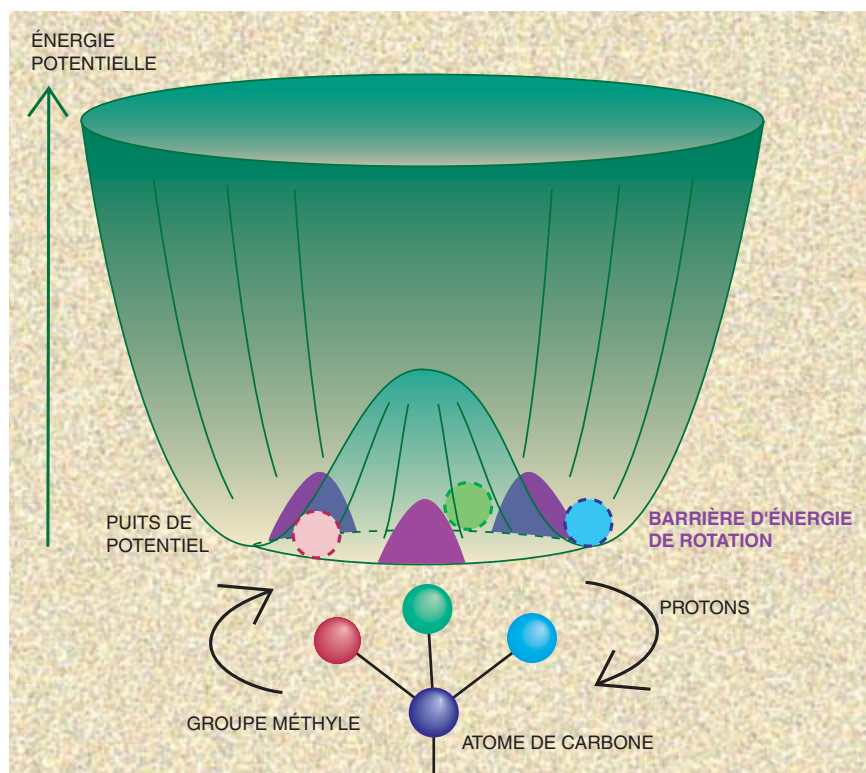
renseignent sur la hauteur de la barrière d'énergie rotationnelle, qui fournit des indications sur les interactions faibles subies par le groupe méthyle.

L'énergie de l'effet tunnel se détermine expérimentalement, par diffusion de neutrons (spectrométrie neutronique). Les neutrons ont une charge nulle et n'interagissent guère avec les électrons (comme le font les rayons X), mais avec les noyaux des atomes.

Effet tunnel dans l'aspirine

Nous avons choisi des molécules simples, telle l'aspirine (21 atomes). Elle est à l'état cristallin à la température de l'hélium liquide. Les neutrons traversent l'échantillon de cristaux d'aspirine et ils échangent de l'énergie avec les atomes (la diffusion est inélastique). Une partie de l'énergie est captée par les protons du groupe méthyle : c'est l'énergie consommée par l'effet tunnel que subit le rotateur quantique.

Nous avons mesuré l'énergie de l'effet tunnel dans l'aspirine (elle vaut 1,22 milliélectronvolt), ainsi que dans l'acide acétique, le paracétamol, l'acétanilide, etc. Les énergies valent



4. CARTE EN RELIEF : l'énergie potentielle a une surface en relief, et les atomes occupent les positions où l'énergie est la plus faible (les vallées de la carte). Ici, la surface de l'énergie du groupe méthyle ressemble à un chapeau mexicain, avec trois barrières d'énergie au fond de la vallée de rotation des trois protons.

0,6 milliélectronvolt dans les molécules qui ont des barrières d'énergie rotationnelle faibles (inférieures à 10 milliélectronvolts). Pour les molécules dont les barrières sont plus élevées, de l'ordre de 70 milliélectronvolts (les interactions y sont plus fortes), la fréquence de l'effet tunnel est très faible, et son énergie ne vaut plus que 0,0003 milliélectronvolt.

Carte en relief

Après avoir déterminé l'énergie de l'effet tunnel dans un cristal d'aspirine, nous l'évaluons à partir d'une simulation de l'aspirine. Imaginons ce modèle comme une carte en relief composée de vallées et de collines, qui représenterait l'énergie potentielle globale de la molécule (proportionnelle aux interactions entre les atomes). Les points situés le plus bas dans les vallées correspondent aux positions atomiques stables : l'état d'équilibre du cristal. La hauteur et la pente des collines correspondent à l'énergie thermique nécessaire aux atomes pour qu'ils escaladent les flancs, passent

éventuellement des cols et se retrouvent dans d'autres vallées.

Pour établir cette carte-modèle, nous déterminons d'abord les positions des atomes de l'aspirine, par diffraction de neutrons (cristallographie neutronique). Dans ce cas, la diffusion des neutrons est élastique, c'est-à-dire que les neutrons traversent la cible (l'échantillon cristallin) sans modification de leur longueur d'onde (sans échanger d'énergie avec les atomes).

Les rayons sont diffractés par les atomes selon la loi de Bragg, et l'on détermine ainsi les positions des atomes de l'aspirine (voir la figure 5). On les reporte sur la carte en relief en considérant que ces positions représentent le fond des vallées, que les atomes y sont immobiles et que l'énergie potentielle de la molécule est minimale pour ces positions.

Nous établissons ensuite les pentes et les hauteurs des collines (les barrières d'énergie) sur la carte de l'aspirine, à partir des interactions entre les atomes, décrites par le champ de forces. En pratique, nous considérons les interactions comme des ressorts plus ou moins rigides, décrits par un ou deux para-

mètres. Les charges, ou les charges partielles, attribuées aux atomes, sont aussi des paramètres ajustables.

Une fois toutes les interactions paramétrées, nous calculons l'énergie potentielle de l'aspirine. Puis nous tournons virtuellement le groupe méthyle d'une molécule d'aspirine simulée sur ordinateur dans son milieu cristallin, et l'on obtient l'énergie du cristal à mesure que la rotation s'effectue. La variation d'énergie est celle de la barrière d'énergie rotationnelle. Nous en déduisons la fréquence de l'effet tunnel. Cette fréquence de l'effet tunnel calculée est environ 10 fois inférieure à la fréquence de l'effet tunnel déterminée expérimentalement par la diffusion neutronique. En d'autres termes, le tourniquet simulé tourne plus lentement que le tourniquet réel. Ce désaccord dépend du champ de forces utilisé, mais il survient à chaque fois, pour la trentaine de molécules que nous avons étudiées.

Cette absence de cohérence entre l'observation et le calcul révèle des erreurs de paramétrage dans les interactions faibles simulées : la barrière d'énergie rotationnelle et, par conséquent, les interactions faibles dans notre modèle de l'aspirine ont été surestimées, ainsi que dans les modèles des autres molécules que nous avons étudiées.

Qu'est-ce qui ne tourne pas rond?

Les mesures des positions atomiques et de l'effet tunnel sont très fiables, les erreurs proviennent donc du calcul de l'énergie potentielle du rotateur quantique et de l'évaluation des interactions faibles dans le modèle. Le mouvement de rotation des protons du groupe méthyle est influencé par les trois interactions faibles de type torsion, Van der Waals et Coulomb. La méthode du champ de forces introduit des erreurs dans le calcul de ces trois contributions : l'interaction de torsion est représentée par une seule constante de force, tandis qu'elle devrait l'être par plusieurs paramètres.

L'interaction de Van der Waals décrit de façon trop schématique les forces de répulsion ou d'attraction entre les atomes, sans tenir compte de l'imbrication des nuages d'électrons entre les différents atomes. Enfin, les réactions de Coulomb caractérisent les forces électrostatiques, lesquelles dépendent des charges attribuées aux atomes, qui ne sont pas

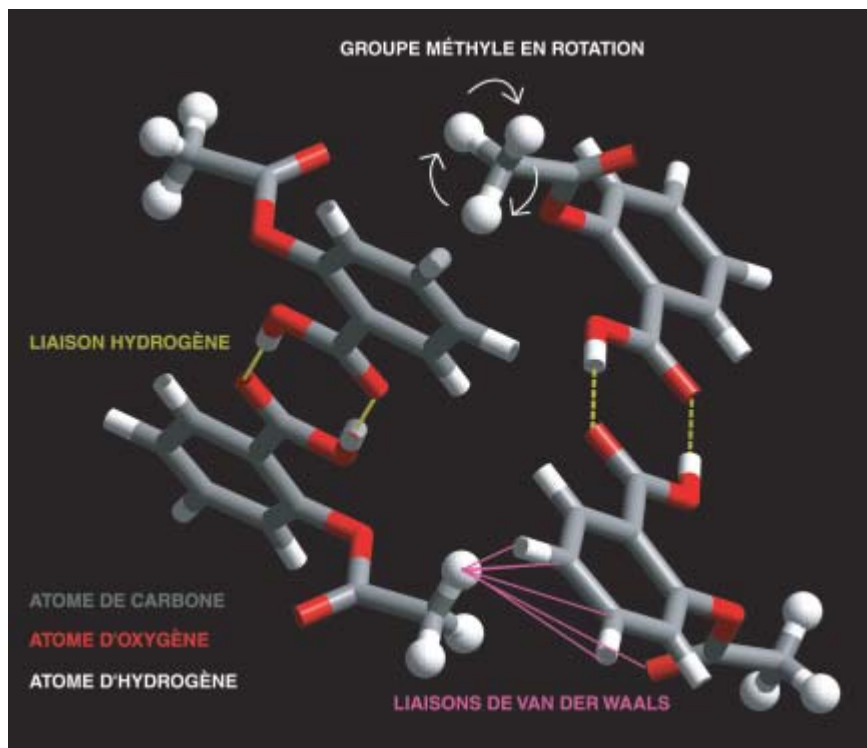


Image générée avec Cerius2 molecular modeling system

5. L'ASPIRINE est cristallisée à la température de l'hélium liquide, et le motif de répétition (la maille) du cristal contient quatre molécules. La position des atomes a été déterminée par diffraction de neutrons. Sur ce modèle, on a représenté quelques-unes des interactions entre les atomes prises en compte dans la simulation : quatre liaisons hydrogène intermoléculaires (en jaune) et des interactions de Van der Waals (en rose). L'énergie du cristal est calculée, puis un des groupes méthyle est mis virtuellement en rotation ; on calcule la nouvelle énergie du cristal, notamment l'énergie de l'effet tunnel. En comparant l'énergie de l'effet tunnel calculée et celle que l'on a déterminée expérimentalement, on vérifie que les valeurs de l'énergie des interactions faibles sont correctes.