

Femtochimie de l'eau liquide

Savo Bratos* professeur émérite, **Geoffrey M. Gale**** directeur de recherche CNRS, **Guilhem Gallot**** chargé de recherche CNRS, **Jean-Claude Leicknam*** chargé de recherche CNRS, **Stanislas Pommeret***** ingénieur CEA

Summary : Femtochemistry of liquid water

Recent advances in femtochemistry of liquid water are reviewed. Basic properties of water at these time scales are described, and experimental as well as theoretical methods employed in this field are discussed. The following topics are detailed : real time probing of hydrogen bond dynamics, coupling between molecular rotations and OH...O motions, non-monotonic decay of transient infrared absorption and spectroscopic detection of privileged molecular configurations in water. A critical appreciation of proposed relaxation times is given at the end.

Mots clés : Femtochimie de l'eau, liaison hydrogène, spectroscopie laser.

Key-words : Femtochemistry of water, hydrogen bonding, laser spectroscopy.

Existant naturellement sous une forme vapeur, liquide et solide, l'eau liquide est une des espèces les plus abondantes de la surface terrestre. 70 % de la surface de notre planète est recouverte par les océans. Les tissus vivants sont composés principalement d'eau. Les cellules, les organes et organismes sont constamment plongés dans un environnement aqueux. Sans l'eau, les systèmes biologiques ne fonctionneraient pas et la vie telle que nous la connaissons ne serait pas apparue. L'eau occupe donc pour nous une position irremplaçable.

Il n'est pas étonnant dans ces conditions que de très grands efforts aient été faits par le passé, efforts qui continuent à l'heure actuelle, pour mieux connaître ce liquide particulier si essentiel pour notre existence. Ses propriétés mécaniques, physico-chimiques et moléculaires sont de ce fait très bien connues, et ont été soigneusement décrites dans un grand nombre d'ouvrages [1-2]. Cependant, l'avènement au début des années 90 de lasers produisant des

impulsions pico- puis femtoseconde dans l'infrarouge moyen a changé la donne en ouvrant la porte à la femtochimie de l'eau liquide. C'est grâce à ces fugaces échelles temporelles que la dynamique moléculaire peut maintenant être suivie. On a même réussi à « filmer » les mouvements des liaisons hydrogène OH...O en temps réel ! C'est ce thème fascinant que nous traiterons dans ce qui suit.

Propriétés de l'eau liquide à l'échelle de la femtoseconde

Le système le plus souvent étudié est une solution diluée HDO/D₂O, variante isotopique de l'eau ordinaire. Les raisons de ce choix sont essentiellement d'ordre théorique car l'absence du transfert résonnant de l'énergie vibratoire entre les groupements OH voisins facilite l'analyse. Les interactions moléculaires étant les mêmes que dans l'eau pure, la dynamique moléculaire est à peine affectée par cette substitution isotopique. Par contre, la physico-chimie de l'eau liquide est fortement influencée par la présence de la liaison hydrogène OH...O, agissant entre le groupe polaire OH d'une molécule d'eau et l'atome d'oxygène très électro-négatif d'une autre molécule d'eau voisine [3]. Plus elle est forte et courte, plus la liaison OH interne est faible et sa fréquence de vibration Ω est basse. La relation entre Ω et la longueur R de la liaison OH...O [4], très connue et

souvent employée (figure 1), constitue un élément clef de la théorie de la liaison hydrogène. Dans l'eau liquide, à la température ambiante, R varie entre 2,70 et 3 Å ; sa valeur moyenne R_0 est égale à 2,86 Å.

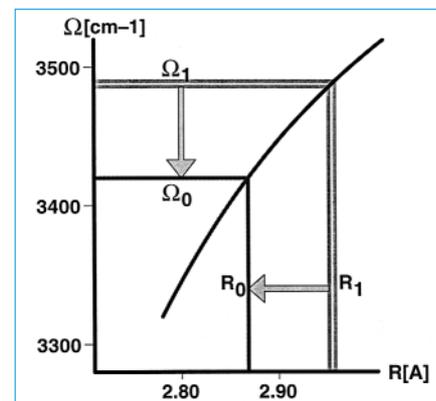


Figure 1 - Relation entre la fréquence Ω du vibreur OH et la longueur R de la liaison OH...O. Ω_0 et R_0 désignent les valeurs d'équilibre de Ω et de R dans une solution diluée HDO/D₂O.

Les niveaux d'énergie du vibreur OH de la molécule HDO sont ceux d'un vibreur légèrement anharmonique (figure 2). Ils fluctuent aléatoirement en fonction du temps, entraînés

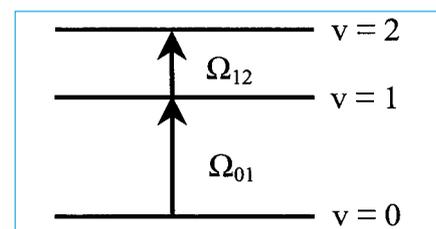


Figure 2 - Niveaux d'énergie les plus bas d'un vibreur anharmonique.

* Laboratoire de physique théorique des liquides, Université Pierre et Marie Curie, case courrier 121, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél. : 01.44.27.49.52. Fax : 01.44.27.51.00. E-mail : jcle@ppl.jussieu.fr
 ** Laboratoire d'optique quantique, École polytechnique, route de Saclay, 91128 Palaiseau Cedex. Tél. : 01.69.33.47.82. Fax : 01.69.33.30.17. E-mail : gallot@leonardo.polytechnique.fr
 *** CEA/Saclay, DSM/DRECAM/SMC/URA 331 CNRS, 91191 Gif-sur-Yvette. Tél. : 01.69.08.53.56. Fax : 01.69.08.29.33. E-mail : Stanislas.Pommeret@cea.fr

par le milieu environnant. La valeur moyenne de la fréquence Ω_{01} vaut $3\,420\text{ cm}^{-1}$; dans ce qui suit, elle sera notée par le symbole Ω_0 . Par ailleurs, la fréquence Ω_{12} vaut $3\,150\text{ cm}^{-1}$ en moyenne; la différence entre ces deux valeurs est due à l'anharmonicité du vibrateur OH. Ayant choisi le groupement OH comme sonde de la dynamique pico- et femtoseconde de l'eau liquide, la prise en considération des trois niveaux vibratoires, $v = 0, 1$ et 2 , suffit dans la plupart des cas.

La dynamique femtoseconde de l'eau liquide est contrôlée par trois temps: le temps de relaxation de population τ_p , le temps de relaxation de solvant τ_Ω et le temps de relaxation d'orientation τ_o . (i) Le premier d'entre eux, τ_p , mesure la durée de vie du groupement OH excité. Ce temps est étonnement court, de l'ordre de 1 ps. (ii) Le temps de relaxation de solvant, τ_Ω , décrit la relaxation du solvant consécutive à une excitation du vibrateur OH. En effet, les forces intermoléculaires changent faiblement lors d'une excitation de vibration, d'où la rupture de l'équilibre statistique. Les calculs de dynamique moléculaire ont proposé pour τ_Ω une valeur de 800 fs. (iii) Le temps de relaxation d'orientation, τ_o , a été déterminé par de nombreuses spectroscopies linéaires, et plus particulièrement par la RMN quadripolaire. Les valeurs ainsi trouvées se situent aux alentours de 2,5 ps. Un autre temps souvent invoqué est τ_{hb} , la durée de vie de la liaison hydrogène. Par définition, un système OH...O représente une liaison hydrogène si la distance $R(\text{OH}\dots\text{O})$ est inférieure à une valeur limite R_0 , et si l'angle entre les segments HO et H...O est suffisamment petit; des critères énergétiques ont également été utilisés. La théorie a prédit pour τ_{hb} des valeurs proches de 1 ps. Cependant, τ_{hb} est une construction théorique, inaccessible à l'expérience; il ne peut donc pas en être extrait.

Spectroscopie pompe-sonde

Il existe une multitude d'expériences en spectroscopie laser: spectroscopie pompe-sonde, échos de photons, CARS, etc.; certaines d'entre elles sont résonnantes et d'autres sont non résonnantes. Seule la spectroscopie pompe-sonde a jusqu'ici été appliquée avec succès dans

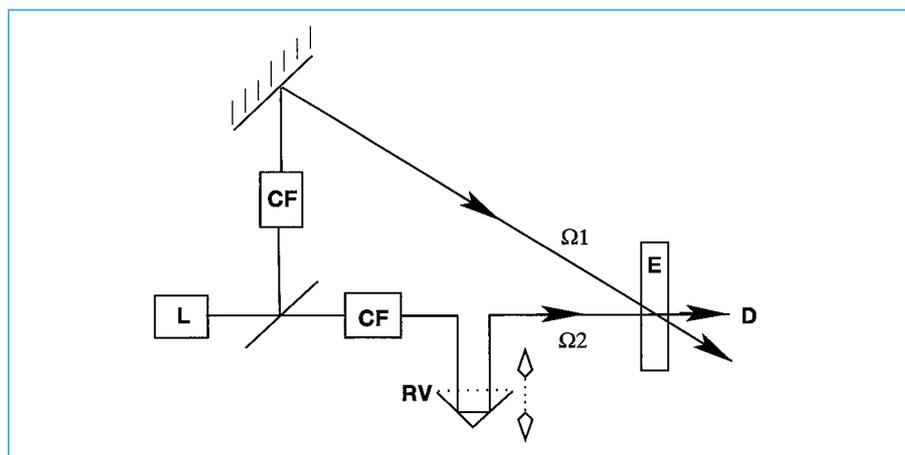


Figure 3 - Schéma d'un dispositif pompe-sonde. Les impulsions optiques issues du laser L sont séparées en impulsions pompe et impulsions sonde. Après passage au travers des convertisseurs de fréquences CF, ces impulsions sont dirigées sur l'échantillon E. La transmission de la sonde est ensuite mesurée par le détecteur D en fonction du retard τ introduit par le variateur RV du chemin optique.

ce domaine. Par exemple, on n'a jamais réussi à détecter les échos de photons, sans que l'on sache pourquoi.

Une expérience pompe-sonde est illustrée sur la figure 3. Elle consiste à soumettre un échantillon liquide à deux impulsions successives, l'impulsion pompe de fréquence Ω_1 et l'impulsion sonde de fréquence Ω_2 . L'impulsion pompe est employée pour porter des molécules d'eau dans un niveau où les vibrations de la liaison OH sont excitées. Placé dans un état instable, le système relaxe spontanément vers l'équilibre. Ce retour est étudié par l'impulsion sonde, de faible intensité et ayant un retard τ par rapport à la première. On obtient ainsi une suite de spectres infrarouges contenant des informations sur le système lors de son passage vers l'équilibre. Ce dispositif est classique, sauf sur un point essentiel: les impulsions laser requises appartiennent à l'infrarouge moyen plutôt qu'au domaine du visible; la construction de telles sources est cependant difficile. Dans le visible, la limite picoseconde a été franchie dès les années 70-80; des sources laser produisant des impulsions aussi courtes que 10 fs, de très bonne qualité optique et d'énergie suffisante, sont aujourd'hui commercialement accessibles. Il n'en est pas de même pour l'infrarouge moyen. Au début des années 90, des temps de l'ordre de 10 ps ont seulement été atteints; le cheminement ultérieur a requis un effort important. Il en résulte qu'aujourd'hui les temps de l'ordre de 100 fs sont devenus abordables. Cette percée, encore limitée, est cependant

suffisante pour rendre possible l'étude de pans entiers de la femtochimie de l'eau liquide.

Quelle est la théorie dans ce domaine? Elle a deux ingrédients, la mécanique statistique des processus optiques non linéaires et la simulation sur ordinateur. Dans la première des deux, on étudie la réponse du système à l'action de champs électriques intenses, produits par le laser. Comme celle-ci est non linéaire, il a fallu abandonner la théorie de Kubo et s'aventurer sur la terre mal explorée de la réponse non linéaire. Heureusement, les méthodes de la mécanique statistique sont suffisamment puissantes de nos jours pour pouvoir accomplir cette tâche dans de bonnes conditions. La théorie fait alors apparaître des fonctions de corrélation d'ordre supérieur; leur évolution temporelle dépend des temps τ_p , τ_Ω et τ_o déjà discutés. C'est là qu'interviennent les grands ordinateurs modernes, permettant ce calcul à l'aide des méthodes de la dynamique moléculaire classique ou quantique. Le nombre de molécules pouvant être traitées par la présente génération d'ordinateurs est de l'ordre de 10^2 à 10^4 dans le premier cas, et de 10^1 à 10^2 dans le second. Toutefois, ces estimations seront sans doute vite dépassées, vu l'amélioration remarquable des performances des ordinateurs modernes!

Femtochimie de l'eau liquide

Les techniques que nous venons de décrire ont été appliquées à l'étude de

la pico-femtochimie de l'eau liquide à partir de 1991, année où son spectre pompe-sonde a été mesuré pour la première fois ; ceci a été fait dans la région des vibreurs OH et à l'échelle de 10 ps [5]. Cette échelle s'est progressivement raccourcie pour atteindre 250 fs en 1997 [6] et 150 fs en 1999 [7]. Les dispositifs permettant l'étude de la polarisation ont été réalisés en 1990 [8]. A son tour, la théorie s'est développée, les principales contributions datant de 1994 [9] et 1995 [10]. Un savoir considérable a ainsi été accumulé, et nous en décrirons ci-après quelques éléments saillants.

Un premier succès majeur a été d'avoir pu « filmer » les mouvements des liaisons hydrogène en temps réel [7, 11], un peu comme Ahmed Zewail l'a fait pour la photodissociation de ICN gazeux [12]. Comment ceci a été possible malgré la petitesse des temps impliqués ? L'expérience est basée sur la relation entre la fréquence Ω du groupement OH et la longueur R de la liaison hydrogène, relation illustrée sur la *figure 1*. En pompant le système à la fréquence Ω_1 , on sélectionne les liaisons hydrogène OH...O d'une longueur R_1 . Le système ne reste pas hors d'équilibre et la longueur R retourne progressivement de sa valeur initiale R_1 à sa valeur d'équilibre R_0 ; conjointement, la bande OH se déplace de la fréquence pompe Ω_1 vers la fréquence d'équilibre Ω_0 . Donc, en mesurant la position de la bande OH dans le spectre pompe-sonde en fonction du retard τ , on en déduit la longueur de la liaison OH...O au même instant ; il est ainsi possible de « filmer » les mouvements de cette liaison en temps réel. Les résultats de cette expérience sont illustrés sur la *figure 4* ; la *figure 4a* montre la contraction, sans oscillation, d'une liaison hydrogène initialement étirée à 2,99 Å, et la *figure 4b* montre l'allongement d'une liaison initialement comprimée à 2,80 Å. Le solvatochromisme infrarouge, découvert à cette occasion, offre donc des possibilités très intéressantes dans ce domaine.

Une deuxième expérience notable concerne l'étude des couplages entre les rotations moléculaires et les mouvements OH...O [6, 13]. Ces mouvements sont corrélés, car l'empêchement stérique des rotations varie avec la longueur de la liaison hydrogène. Son

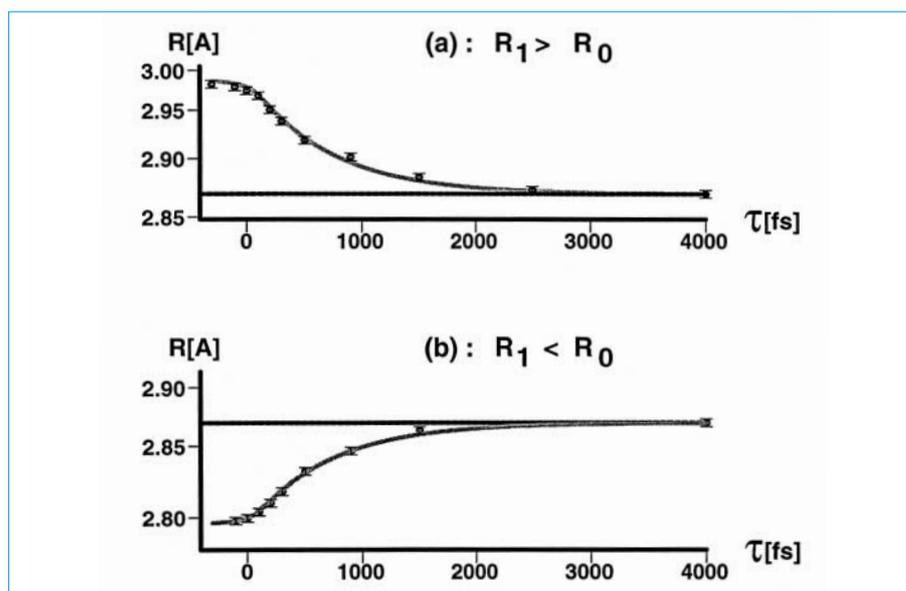


Figure 4 - Évolution de la longueur $R(\tau)$ d'une liaison hydrogène en fonction du temps τ . (a) La longueur initiale de la liaison hydrogène est égale à 2,99 Å ; elle a été sélectionnée en pompant la solution HDO/D₂O à 3 510 cm⁻¹. (b) La longueur initiale de la liaison hydrogène est égale à 2,80 Å ; elle a été obtenue en pompant la solution HDO/D₂O à 3 340 cm⁻¹.

principe est le suivant : on commence par extraire du milieu aqueux des liaisons hydrogène de longueur R souhaitée en le pompant avec une fréquence Ω_1 appropriée (*figure 1*). Les rotations moléculaires dans le sous-ensemble de liaisons hydrogène ainsi formé sont ensuite analysées en mesurant l'anisotropie $A = (S_1 - S_2)/(S_1 + 2S_2)$ où S_1 et S_2 sont les signaux pompe-sonde polarisés et dépolarisés, respectivement. Cette grandeur est un indicateur important des rotations moléculaires : en absence de couplages rotations-mouvements OH...O, $\ln(A)$ tend vers une droite unique, quels que soient Ω_1 et Ω_2 ; sa pente est égale à $1/\tau_0$, l'inverse du temps de relaxation d'orientation (*figure 5a*). Par contre, les théories récentes ont montré que, si ce couplage est présent, la droite unique éclate en une famille de droites, une par paire Ω_1, Ω_2 (*figure 5b*). Les expériences

cités ont confirmé cette prévision théorique.

Passons maintenant à l'étude de l'absorption infrarouge transitoire apparaissant après une excitation pompe [14-15]. Le plus souvent, elle décline rapidement d'une manière non exponentielle, mais parfois au contraire, elle s'amplifie avec le temps ! Le raisonnement suivant permet d'en comprendre la nature : supposons d'abord que le premier état excité du vibreur est non dégénéré et bien isolé des autres (*figure 6a*) ; le déclin de l'absorption transitoire fait alors apparaître sa durée de vie τ_p . La situation est bien différente si le vibreur possède une suite continue d'états excités (*figure 6b*). Le laser produira alors un paquet d'ondes se propageant dans le liquide aux échelles temporelles de l'ordre de τ_Ω ; le déclin de l'absorption transitoire fera apparaître les temps τ_p et τ_Ω . Admettons enfin

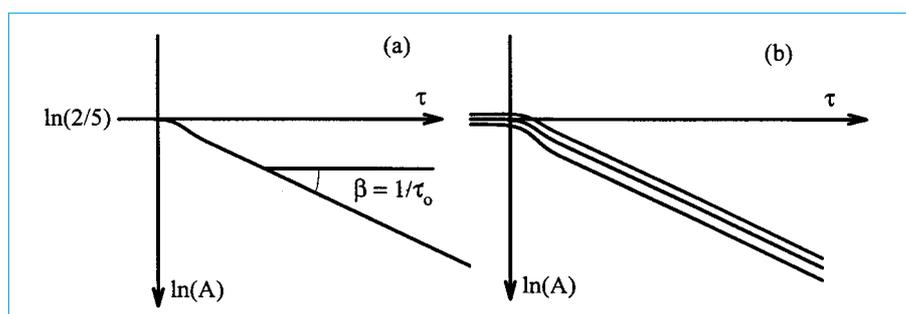


Figure 5 - Anisotropie A d'un liquide moléculaire. (a) En absence du couplage rotations-mouvements OH...O, $\ln(A)$ tend vers une droite unique, indépendante des fréquences Ω_1 et Ω_2 ; sa pente vaut $1/\tau_0$. (b) Si le couplage est présent, cette droite unique éclate en une famille de droites en fonction de Ω_1 et Ω_2 (schématisée).

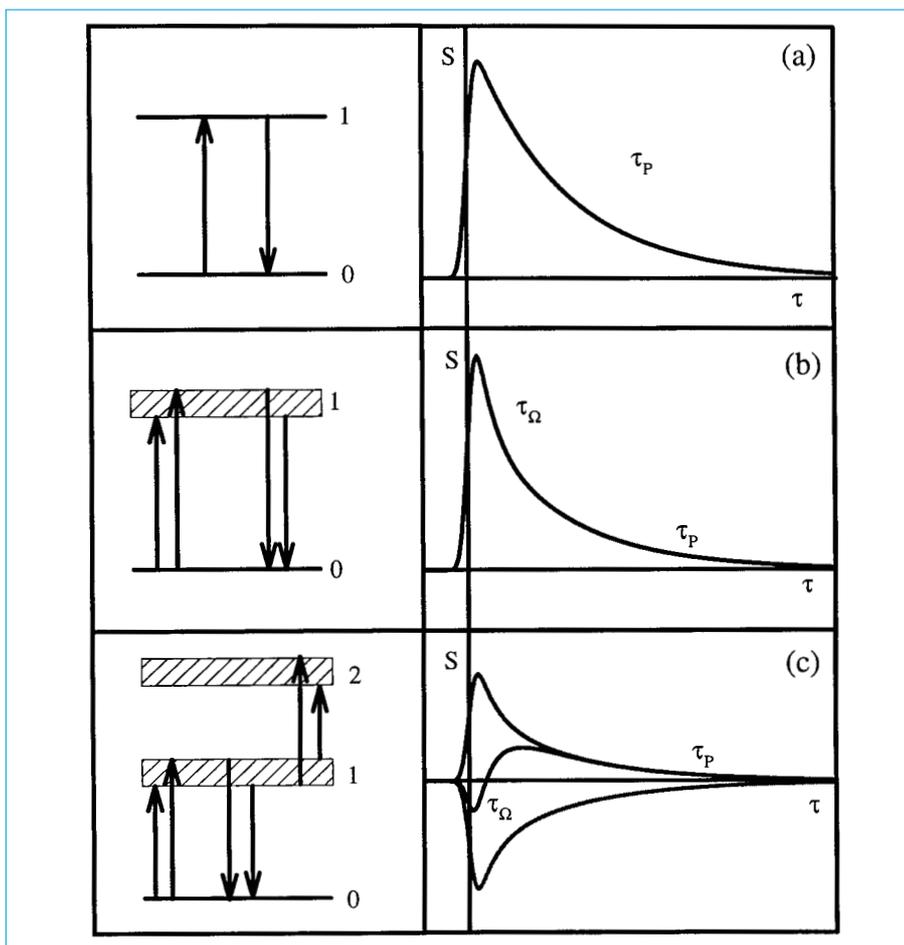


Figure 6 - Déclin de l'absorption infrarouge transitoire (théorie). (a) L'état excité est isolé : le déclin du signal S fait apparaître le temps τ_p . (b) L'état excité fait partie d'une suite continue d'états excités : le déclin du signal S met en évidence les temps τ_p et τ_Ω . (c) Il existe deux suites bien séparées d'états excités : le signal S peut, suivant le choix des fréquences Ω_1 et Ω_2 , soit décliner, soit au contraire s'amplifier avec le temps τ .

qu'il existe pour ce vibreur deux suites continues d'états excités (figure 6c). Les signaux prévus théoriquement sont alors proches de ceux qui viennent d'être décrits, mais à amplitude positive ou négative (absorption ou blanchiment) ; leur compensation partielle peut arrêter le déclin du signal ou même conduire à son amplification ! C'est cette dernière image qui s'approche le plus de la réalité expérimentale : les suites d'états excités sont celles des vibreurs OH captés dans des liaisons OH...O de différentes longueurs. Les travaux cités ont démontré l'existence de cet effet inattendu (figure 7).

Un dernier problème que nous décrivons ici est celui de la structure de l'eau liquide [5, 16-17]. La présence d'un réseau de liaisons hydrogène confère à chaque molécule un environnement où quatre liaisons OH...O forment un tétraèdre plus ou moins régulier. Cet édifice fluctue d'une manière aléatoire, mais certaines configurations molé-

culaires restent plus probables que d'autres ; elles peuvent être détectées

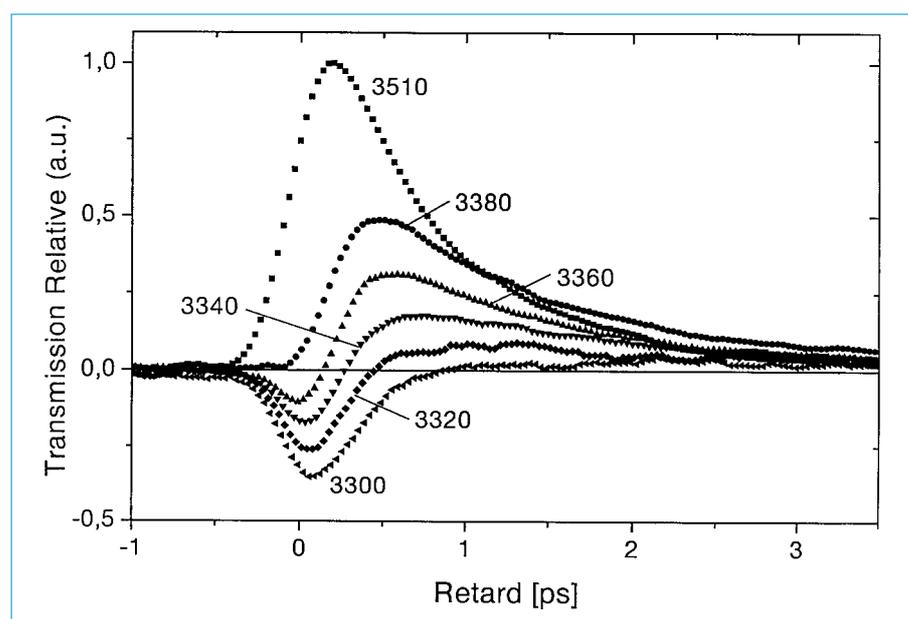


Figure 7 - Évolution temporelle de l'absorption transitoire (expérience). La fréquence Ω_1 de la pompe vaut $3\,510\text{ cm}^{-1}$, et la fréquence Ω_2 de la sonde vaut $3\,510$, $3\,380$, $3\,360$, $3\,340$, $3\,320$ et $3\,300\text{ cm}^{-1}$, respectivement.

par la diffraction de neutrons, la diffraction de rayons X, etc. Ce même problème a récemment été réexaminé à l'aide de la spectroscopie non linéaire qui permet de surcroît une résolution temporelle. La bande OH du spectre pompe-sonde a été décomposée en trois composantes de forme gaussienne ; optimisée, cette opération a été répétée sur une gamme étendue de températures. Après examen de leur comportement spectral, elles ont été attribuées à trois configurations spécifiques : une proche de celle de la glace, une autre comportant des liaisons hydrogène bifurquées et une dernière à caractéristiques intermédiaires. Bien que qualitative de par sa nature, cette approche a fréquemment été utilisée ces dernières années.

Temps de relaxation

Le présent article peut être clos par une brève discussion des temps τ_p , τ_Ω et τ_o qui régissent la dynamique pico-femtoseconde de l'eau liquide. Comment apprécier la qualité des résultats acquis ? Les commentaires suivants paraissent utiles : le temps de relaxation de population τ_p , longtemps mal mesuré, est en fait compris dans la fourchette 0,8-1,5 ps [7, 11, 16-19] ; les valeurs proposées par les simulations de dynamique moléculaire [20], d'un ordre de grandeur supérieur, sont

incompatibles avec l'expérience. Les variations inattendues de τ_p avec la température sont aussi à noter [18-19]. En ce qui concerne le temps de relaxation de solvant τ_Ω , l'expérience [7, 11] et les simulations [21] le placent vers 0,7 ps. A son tour, le temps de relaxation d'orientation τ_o est à chercher aux alentours de 2,5 ps, valeur conforme aux données de la RMN [22]. Il a récemment été affirmé que les rotations relaxent avec les temps caractéristiques de 0,7 et 12 ps [6] ; cette proposition est cependant incompatible avec les résultats de simulations, particulièrement nombreuses et soignées dans ce cas [23-24]. Enfin, la durée de vie τ_{hb} de la liaison hydrogène [25-26] ne devrait pas être trop différente de τ_Ω , mais elle ne saurait en aucun cas être assimilée à la durée de vie τ_p du vibreur OH excité !

Références

- [1] Eisenberg D., Kautzmann W., *The structure and properties of water*, Oxford University Press, New York, **1969**.
- [2] Robinson G.W., Zhu S.B., Singh S., Evans M.W., *Water in biology, chemistry and physics*, World Scientific, Singapore, **1996**.
- [3] Schuster P., Zundel G., Sandorfy C., *The hydrogen bonding*, North Holland Publishing Company, Amsterdam, **1976**.
- [4] Mikenda W., *J. Mol. Struct.* **1986**, *147*, p. 1.
- [5] Graener H., Seifert G., Laubereau A., *Phys. Rev. Lett.*, **1991**, *66*, p. 2092.
- [6] Woutersen S., Emmerichs U., Bakker H., *Science*, **1997**, *278*, p. 658.
- [7] Gale G.M., Gallot G., Hache F., Lascoux N., Bratos S., Leicknam J.-Cl., *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, *82*, p. 1068.
- [8] Graener H., Seifert G., Laubereau A., *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, *172*, p. 435.
- [9] Bratos S., Leicknam J.-Cl., *J. Chem. Phys.*, **1994**, *101*, p. 4536.
- [10] Bratos S., Leicknam J.-Cl., *J. Chem. Phys.*, **1995**, *103*, p. 4887.
- [11] Bratos S., Gale G.M., Gallot G., Hache F., Lascoux N., Leicknam J.-Cl., *Phys. Rev. E*, **2000**, *61*, p. 5211.
- [12] Dantus M., Rosker M., Zewail A., *J. Chem. Phys.*, **1987**, *87*, p. 2395.
- [13] Nienhuys H.K., van Santen R.A., Bakker H.J., *J. Chem. Phys.*, **2000**, *112*, p. 8487.
- [14] Woutersen S., Bakker H.J., *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, *83*, p. 2077.
- [15] Gallot G., Lascoux N., Gale G.M., Leicknam J.-Cl., Bratos S., Pommeret S., à paraître.
- [16] Laenen R., Rauscher C., Laubereau A., *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, *80*, p. 2622.
- [17] Laenen R., Rauscher C., Laubereau A., *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, p. 9304.
- [18] Woutersen S., Emmerichs U., Nienhuys H.K., Bakker H.J., *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, *81*, p. 1106.
- [19] Nienhuys H.K., Woutersen S., van Santen R.A., Bakker H.J., *J. Chem. Phys.*, **1999**, *111*, p. 1494.
- [20] Staib A., Hynes J., *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, *204*, p. 197.
- [21] Diraison M., Guissani Y., Leicknam J.-Cl., Bratos S., *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, *258*, p. 348.
- [22] Nakahara M., in *Physical chemistry of aqueous systems*, H.J. White Jr., J.V. Sengers, D.B. Neumann, J.C. Bellows editors, Begell House, New York, **1995**, p. 449.
- [23] Belle D.V., Froyen M., Lippens G., Wodak S., *Mol. Phys.*, **1992**, *72*, p. 239.
- [24] Svishchev I., Kusalik P., *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, p. 728.
- [25] Geiger A., Mausbach P., Schnitker J., Blumberg R.L., Stanley H., *J. Phys.*, Paris, **1984**, *45*, C7.