HAL
open science

Spectroscopie infrarouge résolue en temps pour l'étude de la dynamique femtoseconde du proton en phase liquide.

Wafa Amir

To cite this version:

Wafa Amir. Spectroscopie infrarouge résolue en temps pour l'étude de la dynamique femtoseconde du proton en phase liquide.. Physique [physics]. Ecole Polytechnique X, 2003. Français. NNT : . pastel-00000700

HAL Id: pastel-00000700

https://pastel.hal.science/pastel-00000700

Submitted on 21 Jul 2010

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.

ÉCOLE POLYTECHNIQUE

THÈSE DE DOCTORAT DE PHYSIQUE

Spécialité : Laser et Matière

Présentée par

Wafa AMIR

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Spectroscopie infrarouge résolue en temps pour l'étude de la dynamique femtoseconde du proton en phase liquide.

Soutenue le 15 décembre 2003 devant le jury composé de

Mme Monique MARTIN Rapporteur

Mr Thomas GUSTAVSSON Rapporteur

Mr José TEIXEIRA Président

Mr Savo BRATOS

Mr Guilhem GALLOT

Mr François HACHE Directeur de thèse

Remerciements

Le travail de thèse décrit dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire d'Optique et Biosciences de l'Ecole Polytechnique. Les problématiques abordées dans ce laboratoire sont d'intérêt pour le CNRS et l'INSERM et sont donc conduites par deux communautés scientifiques l'une biologiste et l'autre physicienne, propulsant le LOB dans des projets à l'interface physique biologie.

Je remercie Jean-Louis Martin, directeur du laboratoire, pour m'avoir accueillie dans ses locaux et permis à travers ce laboratoire de faire partie d'une telle équipe où physiciens et biologistes planchent ensemble sur les problématiques de façon à les étudier sous tous les angles. Jean-Louis m'a confortée dans l'idée que je me faisais de la recherche en se montrant à toute heure et quel que soit le jour disponible et à l'écoute. J'ai eu l'occasion de lui dévoiler mes attraits profonds pour cette recherche et en particulier la neurophysiologie à partir de l'imagerie en temps réel.

J'aimerai ensuite remercier tous les membres de mon jury de thèse pour avoir accepté d'en faire partie. Un merci spécial à Thomas Gustavsson du laboratoire Francis Perrin au CEA Saclay de Gif-sur-Yvette et à Monique Martin du département de chimie de l'Ecole Normale Supérieure de Paris qui ont accepté d'en être les rapporteurs. Merci à José Teixeira du Laboratoire Léon Brillouin au CEA Saclay de Gif-sur-Yvette d'avoir bien voulu en être le président. L'échange scientifique a été pour moi un régal. Merci à Savo Bratos du Laboratoire de physique théorique des liquides de l'Université Pierre et Marie Curie à Paris 6 pour m'avoir permis de m'initier à la théorie non linéaire des liquides.

Tous ces remerciements ne pourraient exister sans la présence de Guilhem Gallot. Merci Guilhem pour avoir proposé ce sujet dans ce laboratoire de l'Ecole Polytechnique. J'ai beaucoup apprécié de pouvoir manipuler les photons à travers l'optique non linéaire de cette source laser femtoseconde oh combien impressionnante le premier jour... La notion de résolution temporelle a été le coup de coeur car j'avais hâte de voir comment se faisait concrètement le suivi en temps réel d'objets si petits à une échelle de temps si courte... Malgré les tracasseries administratives difficiles à oublier, j'ai pu mener à bien le projet et surtout découvrir l'eau que j'ai maintenant la chance de boire sous un autre goût. Tu as su deviner et accompagner mes interrogations face aux problématiques de cette thèse et m'amener à les comprendre à force d'explications incessantes. Ta prudence, ton calme et ta générosité ont fait que je te dois beaucoup.

Merci François Hache d'avoir accepté de diriger cette thèse. J'ai beaucoup apprécié les discussions scientifiques en ta compagnie notamment celles à Paris. Elles ont confirmé en moi une logique naissante sur la physique des liquides et des éclaircissements sur des notions de physique statistique encore parfois floues. Ta rigueur au moment de la rédaction de ce manuscrit m'a permis d'être dans les temps. Merci de m'avoir accompagnée dans cette voie et montré à quel point comment il n'est pas évident de s'y faire une place et qu'il ne suffit pas juste de travailler, d'avoir de la volonté et d'aimer ce que l'on fait au point de ne pas en dormir. Il faut, en plus du facteur "chance", savoir faire des pauses.

J'ai eu l'occasion de collaborer avec des personnes du laboratoire de physique théorique des liquides

de Paris 6 et du CEA à Gif-sur-Yvette. J'aimerai remercier Jean-Claude Leicknam et Stanislas Pommeret pour les nombreuses discussions, notamment sur les calculs d'anisotropie. Un grand merci à Rodolphe Vuilleumier pour avoir pris de son temps sans aucune hésitation pour la partie de simulation de dynamique moléculaire de cette thèse.

Cette thèse a été pour moi l'occasion de démarrer ma carrière de chercheuse dans de bonnes conditions. J'ai pu constater à travers mon passage dans ce laboratoire que la recherche se fait avant tout par des être humains de divers horizons qui échangent. Cela débouche souvent sur la communication et le partage de son savoir voire de sa passion... Et c'est bien cela qui fait avancer la science, à petits pas certes mais avancer quand même. J'ai eu la chance de côtoyer de grands noms, ceux que j'ai trouvés dans les livres universitaires que j'ai utilisés lors de mon cursus, aussi bien à l'université Louis Pasteur de Strasbourg I que l'université Pierre et Marie Curie de Jussieu Paris 6. J'ai beaucoup apprécié les personnes qui constituent ou qui ont approché de loin ou de près notre laboratoire.

Permettez moi d'écrire quelques mots pour remercier l'Ecole Polytechnique que j'ai fréquentée lors de ces années de thèse. Je voudrai saluer le monde des laboratoires, l'école doctorale en particulier Josette Moncourrier, Béatrice Simon, Fabrice Baronnet, tout le personnel de la bibliothèque oh combien riche, remercier tout le personnel de la restauration, mais aussi celui de l'hôtel de l'X.

La vie dans un endroit où l'on passe la plupart de son temps se doit d'être agréable et chaleureuse et ce fut le cas dès les premiers instants. Ainsi merci à Noelle lascoux, Christophe Voisin, Fabrice Vallée, Holger Vach, Antonello De Martino, Marc Chatelet, Natalia Del Fatti. Clin d'oeil à mes compagnons de bureau de ces 3 années : Hugues Mesnil, Nadia Belabas, Thomas Polack, Catherine Ventalon, Kevin Kubarych, Willy Supatto et tout récemment Johanne Treuffet. Je leur souhaite de se réaliser. Bonne chance.

Je tiens à remercier très profondément Ursula Liebl pour ses conseils dans tous les domaines, merci d'avoir partagé ton expérience et surtout ta sérénité communicative. Martin-Pierre Sauviat, merci infiniment pour ta disponibilité d'écoute et pour nos discussions sur les neurones et la transmission de neurotransmetteurs. Merci au spécialiste du patch clamp. J'ai eu l'occasion de voir des potentiels d'action en temps réel grâce à Antoine Mercuri et de me rappeler mes cours d'anatomie avec les grenouilles d'Antony Colas. Merci à Anny Slama-Schwok pour son grand coeur dès mon premier RER raté, son sourire, les pauses imprimantes où les discussions m'ont beaucoup apporté merci. Merci Michel Négrerie pour tes réponses claires sur le comment ça marche ou ça fonctionne. Il est devenu rare de rencontrer une personnalité comme la tienne qui fait que l'échange scientifique et autre avance solidement. Merci à Manuel Joffre pour sa disponibilité et sa simplicité dans le contact. Cela facilite le jeu de questions réponses. Merci à Sergei Kruglik pour sa vision et sa rigueur dans la recherche. Antigoni Alexandrou, merci pour ta bonne humeur et tes encouragements et conseils de toutes heures. Merci Emmanuel Beaurepaire (pour nos discussions sur la microscopie et ses applications), à Jean-Christophe Lambry, Marie-Claire

Schanne-Klein, Marten Vos, Adeline Bonvalet, Isabelle Lamarre, Noelle Yamada.

Il me tient à coeur de remercier Claude Hamel-Guigues pour tous ses conseils d'opticienne experte. Combien de fois ai-je eu à venir dans ton labo pour mes cuves, lames de saphir, quartz, BBO. Jamais je ne pourrai oublier Marcel Bierry et son ingéniosité pour les nombreuses pièces mécanique. Sa descendance est assurée par Jean-Marc Sintes si talentueux et si ouvert. Merci à André Campos l'informaticien du laboratoire pour sa disponibilité de tout instant et toutes les discussions. Merci pour m'avoir initiée à la mise en place des pages web des thésards. Merci Xavier Solinas pour tous ces amplis électroniques de détecteurs infrarouge.

Chapeau tiré bien bas pour Françoise Petrequin et Laure Lachapelle les secrétaires du Laboratoire qui ont été d'un professionnalisme exemplaire.

Merci aux thésards, ils m'ont fait vivre cette expérience entière dans une très bonne ambiance et certains n'ont pas hésité à placer leur confiance en moi. Thibault Dartigalongue a partagé ma salle de manip. Merci pour le choix du resto saveur Forster la veille de mon grand jour. Merci à Anne Colonna pour sa gentillesse ... , Adeline Darmon si spontanée, Clément Gautier le réaliste sincère avec qui il est très agréable de parler, Latifa Bouzhir et ses blagues, Jennifer Ogilvie et son grand coeur, Jie Pan et ses encouragements, Ana-Maria Pena, Emmanuel Peronne, Thierry Boulesteix, Sébastien Graziani, Gérard Lipowski, Eric Pilet et ses fichiers joints, Brandy Allen, Delphine Débarre.

Je remercie tout particulièrement James Fraser, Jennifer Ogilvie, Kevin Kubarych et Thomas Planchon d'avoir eu de la patience lors de nos discussions. Il m'était si agréable d'échanger des idées et des visions si différentes pour tenter d'expliquer un point particulier que j'en oubliais l'heure et le lieu...

Jamais je ne pourrai oublier le déplacement des Planchon, de la Lozère en passant par Paris pour arriver à l'Amphithéâtre Carnot ce lundi 15 décembre 2003. Merci pour votre élan d'humanité, caractéristique de cette famille. Le message est passé !

Mes derniers remerciements sont pour mon père Noureddine Amir et ma mère Sakina Benselama Amir et mes soeurs avec qui nous formons une famille semblable à celle des 4 filles du Docteur March...

Table des matières

Introduction **4**

1 Transfert de proton **5**

1.1 Description de la nature à une échelle de temps brève 5

1.1.1 Interaction laser / matière et réponse de la matière 5

1.1.1.1 Physique classique et quantique 5

1.1.1.2 Optique quantique 6

1.1.1.3 Optique non linéaire 7

1.1.1.4 Spectroscopie non linéaire résolue en temps 8

1.1.2 Femtochimie et femtobiologie 10

1.1.2.1 Objectif 10

1.1.2.2 Méthodes expérimentales 11

1.1.2.3 Historique et perspective 12

1.2 La liaison hydrogène 15

1.2.1 Les liaisons chimiques 15

1.2.2 Liaison hydrogène dans les systèmes biologiques 18

1.2.3 La liaison hydrogène dans l'eau 20

1.2.4 Dynamique de la liaison hydrogène 23

1.2.4.1 Diffusion spectrale de la liaison OH 24

1.2.4.2 Diffusion spectrale et Relaxation vibrationnelle 26

1.3 Transfert de proton H^+ 30

1.3.1 Concepts 30

1.3.1.1 Réaction acide base. Définition de Lewis et Brönsted . . . 30
1.3.1.2 Importance biologique du transfert de proton 31
1.3.2 Mobilité du proton dans l'eau 33
1.3.2.1 Forte mobilité du proton 33
1.3.2.2 Mécanisme de Grotthuss 34
1.3.2.3 Détail du processus de transfert de charge 36
1.3.2.4 Echelles de temps 40
1.3.3 Expérience innovante 42

2 Physique des liquides **45**
2.1 Structure et dynamique des liquides 47
2.1.1 Liquide : un des états de la matière 47
2.1.2 Dynamique des molécules dans les liquides 49
2.1.3 Les fonctions de corrélation et d'autocorrélation 50
2.2 Théorie des mouvements moléculaires dans l'eau 53
2.2.1 Théorie de la réponse non linéaire : la polarisation 53
2.2.2 Spectroscopie pompe sonde infrarouge de l'eau 57
2.2.2.1 Expression du signal théorique pompe sonde de l'eau . . . 57
2.2.2.2 Étude de l'anisotropie rotationnelle de l'eau 58
2.2.2.3 Etude du retour à l'équilibre du paquet d'onde 62
2.3 Simulation de dynamique moléculaire 65
2.3.1 Modèle EVB étendu 65
2.3.1.1 Définition et apport du modèle 65
2.3.1.2 Principe du modèle 66
2.3.1.3 Principe de la simulation de dynamique moléculaire 70
2.3.2 Dynamique du proton 71
2.3.3 Spectre du proton dans l'eau 72
2.3.4 Origine du mécanisme microscopique 74

3 Mise en oeuvre expérimentale **77**

3.1 Source laser femtoseconde 78

3.1.1 Le laser pompe de la source infrarouge femtoseconde 79

3.1.2 Source infrarouge femtoseconde accordable de 2 à 5 μm 82

3.1.2.1 Principe 82

3.1.2.2 Description du continuum **(a)** 87

3.1.2.3 Pré-amplification dans l'infrarouge proche **(b et c)** 87

3.1.2.4 Différence de fréquences dans l'infrarouge moyen **(d)** . . . 91

3.1.3 Caractérisations des impulsions 93

3.1.3.1 Mesure des profils spectraux 93

3.1.3.2 Mesure de l'énergie 96

3.1.3.3 Mesure de durée 97

3.2 Dispositif expérimental 99

3.2.1 Système d'étude 99

3.2.1.1 Préparation de l'échantillon 100

3.2.1.2 Spectre d'absorption linéaire 101

3.2.2 Expérience de hole burning résolue en temps 105

3.2.2.1 Principe du hole burning 105

3.2.2.2 Mesure temporelle et spectrale 107

3.2.2.3 Alignement et synchronisation 108

3.2.2.4 Acquisition des données 110

3.2.3 Expérience de hole burning résolue en polarisation 112

3.2.3.1 Principe des mesures de rotation : l'anisotropie 112

3.2.3.2 Dispositif expérimental 114

4 Résultats et analyse des expériences **117**

4.1 Rotation des molécules d'eau 118

4.1.1 Couplage entre les rotations des molécules et les fréquences de vibration 118

4.1.2 Visualisation en temps réel de la rotation des molécules d'eau . . . 120

4.1.3 Bilan 122
4.2 Transfert énergétique intermoléculaire dans l'eau 123
4.2.1 Introduction 123
4.2.1.1 Technique de suivi de molécules d'eau 123
4.2.1.2 Mode de libration 125
4.2.2 Pompe à 2800 cm^{-1} 129
4.2.2.1 Spectres différentiels transitoires 129
4.2.2.2 Analyse des spectres expérimentaux 131
4.2.3 Pompe à 2600 cm^{-1} 133
4.2.4 Bilan 134
4.2.5 Interprétation 135
4.2.5.1 Modèle de l'eau pure 137
4.2.5.2 Application à l'expérience 139
4.2.5.3 Transfert d'énergie résonant 141
4.2.6 Conclusion 143
4.3 Dynamique de la forme asymétrique du proton 144
4.3.1 Résultats et analyse 144
4.3.2 Interprétation 151
4.3.3 Bilan 154

Conclusion **156**

Annexes **156**

A Superposition des faisceaux infrarouge moyen **157**

B Normalisation des courbes HCl/H_2O **161**

C Potentiel intermoléculaire H_2O/H_3O^+ **171**

Bibliographie **174**

Table des figures

1.1 Echelle de temps caractéristique de processus atomiques et moléculaires [1]. 11

1.2 Surfaces d'énergie potentielle de l'état fondamental et excité d'un ion solvaté par l'eau en fonction de la coordonnée de solvatation montrant le mouvement d'orientation de l'eau [2]. 12

1.3 Formation de la liaison covalente de la molécule H_2. L'énergie de liaison vaut 434 kJ/mol [3]. 16

1.4 Formation de la liaison ionique entre Na et Cl. La représentation des orbitales externe est schématique. 16

1.5 Exemple de deux liaisons hydrogène entre des molécules d'eau. 17

1.6 Structure en hélice de l'ADN (droite) et détail des liaisons impliquées entre deux bases complémentaires des deux brins d'ADN. 18

1.7 Structure de l'hélice α de l'hémoglobine : liaison hydrogène N-H$\cdots$O [4]. 19

1.8 Deux molécules d'eau liées par liaison hydrogène (en pointillés). 20

1.9 Energie potentielle pour une liaison libre OH (trait plein) et pour une liaison OH liée (trait pointillé) [5,6]. 21

1.10 Principaux modes de vibration des molécules d'eau. 21

1.11 Fréquence de vibration en fonction de la longueur de liaison hydrogène [7]. 22

1.12 Différents systèmes utilisés pour étudier la dynamique de la liaison hydrogène. 23

1.13 Évolution de la longueur R d'une liaison hydrogène en fonction du retard τ. (a) La longueur initiale de la liaison hydrogène est égale à 2,99 Å ; elle a été sélectionnée en pompant la solution HDO/D_2O à 3510 cm^{-1}. (b) La longueur initiale est égale à 2,8 Å correspondant à une pompe à 3340 cm^{-1}. 25

1.14 Transfert de proton dans la bactériorhodopsine [8,9]. 33

1.15 Extrait de l'article de 1806 de Grotthuss dans lequel il émet l'idée de diffusion de structure appelée maintenant diffusion Grotthuss [10]. 35
1.16 Transfert de charges à travers le réseau de liaisons hydrogène [11]. 35
1.17 Environnement possible d'une molécule d'eau (a), Eigen (b), Zundel (c). 36
1.18 Suite de deux translocation de la liaison "spéciale", entre 100 et 210 fs et à 600 fs [12]. . 38
1.19 Passage d'un proton entre deux molécules d'eau [13]. 39
1.20 Passage d'une forme localisée du proton à une autre forme localisée. 40
1.21 Translocation de la liaison spéciale. 41
1.22 Forme proton hydraté Eigen et Zundel [14]. 42

2.1 Fonctions de distribution radiale de l'oxygène et de l'hydrogène de l'eau pure g_{OO} et g_{OH}. Trait plein : simulation de 108 molécules [12]. Trait pointillé : expérience de Soper [15]. 48
2.2 Système à deux niveaux baignant dans un bain et perturbé par un champ électrique. L'hamiltonien du système est : $H = H_0 + H_r$. 54
2.3 Schéma de principe d'une expérience pompe sonde dans un liquide 57
2.4 Anisotropie rotationnelle $R(\tau, \Omega_1, \Omega_2)$ calculée par la théorie complète (rond) et par une théorie qui néglige la contribution des effets cohérents (courbes en trait plein). La pompe est à $\Omega_1 = 3510 cm^{-1}$ et les fréquences de sonde Ω_2 sont égales à (a) 3510, (b) 3480, (c) 3450, (d) 3410 cm^{-1} 62
2.5 Représentation schématique des états diabatiques du modèle EVB étendu à 4 états [16]. 67
2.6 Définition des coordonnées pour une molécule $H_5O_2^+$. 69
2.7 Comparaison pour trois distances $O_1 - O_2$ des surfaces de potentiel quantique effectif de $H_5O_2^+$ issues du modèle EVB (ligne pointillé) et potentiel quantique du modèle d'intégrale de chemin (ligne solide) [17]. 69
2.8 Fonction d'autocorrélation de la fonction de spécification de $H_5O_2^+$ [17]. 71
2.9 Spectre de l'eau pure (en pointillé). Spectre d'un proton dans l'eau (en trait plein) [17]. 73
2.10 Fréquences d'élongation des liaisons OH simulées. 74
2.11 Processus adiabatique de transfert de proton : pas effet tunnel [13]. 75

3.1 Vue d'ensemble du dispositif expérimental. 77

3.2 Courbe de fluorescence et de gain du Ti :Sa [18]. 80

3.3 Principe de l'amplification à dérive de fréquence [19]. 80

3.4 Amplificateur régénératif et ensemble du laser de pompe de la source infrarouge. 81

3.5 Schéma de principe de la différence de fréquences. 83

3.6 Schéma de principe de l'amplification paramétrique. 83

3.7 Schéma de principe du doublage de fréquences (SHG). $\omega_2 = 2\omega_1$. 84

3.8 Schéma de la source laser infrarouge (R : ligne à retard variable). 86

3.9 Continuum créé par focalisation dans une lame de saphir. 87

3.10 (a) Doublage de fréquence dans le BBO (b) NOPA dans le BBO. 89

3.11 Accordabilité du BBO de 950 à 1100 nm, avec un angle d'accord de phase d'environ 30°. 90

3.12 Angle d'accord de phase dans le KTP pour une différence de fréquence avec λ_p=800 nm. 92

3.13 Angle d'accord de phase dans le KTA pour une différence de fréquence avec λ_p=800 nm. 92

3.14 Ensemble du dispositif de caractérisation. 93

3.15 Spectre d'une impulsion pompe centrée à 2800 cm^{-1}, la largeur spectrale de l'impulsion $\Delta\sigma$ est de 137 cm^{-1} ce qui correspond à une durée $\Delta\tau$ de 108 fs. La ligne pleine est un ajustement par une gaussienne des données expérimentales représentées par des carrés noirs. 94

3.16 Spectres de transmission issus de la voie sonde montrant l'accordabilité du faisceau sonde de 2000 à 3000 cm^{-1}. 95

3.17 Largeurs spectrales à mi-hauteur des impulsions de la sonde. 95

3.18 Spectre du faisceau sonde à 2700 cm^{-1}. La ligne pleine est un ajustement par une gaussienne des données expérimentales. La largeur spectrale est de 108 cm^{-1}. 96

3.19 Energie des impulsions IR_M de la sonde en fonction de la fréquence. 97

3.20 Trace de corrélation croisée entre pompe et sonde à 2800 cm^{-1} par somme de fréquence dans le GaSe (2 mm). Le trait continu est un ajustement des données expérimentales par une fonction gaussienne. 98

3.21 Transmission linéaire mesurée dans une cuve de 30 μm. 102

3.22 Coefficient d'absorption α de HCl pur (l'influence de l'eau a été extraite). 103

3.23 Sections efficaces d'absorption de HCl pur à différentes concentrations. 103

3.24 Allure d'une bande d'absorption dans laquelle un trou est creusé par la pompe. 106
3.25 Dispositif pompe sonde. 109
3.26 Photographie de l'ensemble expérimental. 110
3.27 Dispositif d'acquisition de signal. D_1, D_2 et D_3 sont les signaux mesurés par les détecteurs 1, 2 et 3. 111
3.28 Cas de molécule d'eau : la probabilité de transition est proportionnelle à $cos^2\theta$, où θ est l'angle entre le moment dipolaire de la transition initiale et celui après un instant τ. . . 113
3.29 Dispositif des mesures résolues en polarisation et en temps. 114
3.30 Effets de dérive et de décalage temporel constatés lors des acquisitions. 115

4.1 Anisotropie d'orientation en fonction du retard entre la pompe et la sonde R(τ) mesurée expérimentalement (symboles : O,carré,$\triangle$,$\diamond$), et calculée théoriquement (lignes continues) pour une fréquence pompe égale à 3510 cm^{-1}, et quatre fréquences sonde égales à 3510, 3480, 3450 et 3410 cm^{-1}. 119
4.2 "Film" en temps réel des rotations des molécules HDO dans HDO/D_2O. La quantité mesurée est l'écart quadratique moyen angulaire de la liaison OH de HDO à partir de la direction initiale de la liaison OH. Elle représente l'angle de rotation ou angle de déflexion moyen. 121
4.3 Spectre linéaire de H_20 [20]. 123
4.4 Mode de libration de l'eau selon les axes 0x, 0y et 0z. 124
4.5 Schéma illustrant la rotation bloquée de la molécule d'eau A (mode de libration). Le moment dipolaire $\mu(t)$ varie dans le réseau de liaisons hydrogène (représentées en gris) dû à la présence des molécules d'eau A' et A" [21]. 125
4.6 Relation entre les fréquences des modes de libration et les modes de vibration pour une même molécule d'eau. 127
4.7 Mode de vibration ν_{OH} des molécules d'eau en fonction de la fréquence de pompe. . . . 128
4.8 Spectre différentiel d'absorption de l'eau pour une impulsion pompe à 2800 cm^{-1} et une sonde allant de 2600 à 3000 cm^{-1}, les délais pompe sonde vont de 110 à 410 fs. 129
4.9 Spectre différentiel d'absorption de l'eau pour une impulsion pompe à 2800 cm^{-1} et une sonde allant de 2600 à 3000 cm^{-1}, les délais pompe sonde vont de -10 à 290 fs. 130

4.10 Intégrale M_0 : variation de l'énergie contenue dans le premier état excité. La pompe est à 2800 cm^{-1}. Points : données expérimentales, trait : ajustement pour différents τ_1. Un temps de relaxation de τ_1 110 fs est obtenu avec le meilleur ajustement. 132

4.11 Spectre différentiel d'absorption de l'eau pour une impulsion pompe à 2600 cm^{-1}. . . . 134

4.12 Spectre différentiel d'absorption de l'eau pour une impulsion pompe à 2600 cm^{-1}. . . . 135

4.13 Moment d'ordre 1 du paquet d'onde excité en fonction du retard pompe-sonde. Les carrés noirs et rouges correspondent aux valeurs expérimentales de l'ensemble des deux séries de mesure à une fréquence de pompe de 2800 et 2600 cm^{-1} respectivement. Les traits continus sont les ajustements obtenus à l'aide de la formule (2.40). 136

4.14 Potentiel $V_1(r, R)$ pour R fixé à la valeur équilibre 2,85 Å. Les fonctions d'onde pour $\nu_{OH} = 0$ à $\nu_{OH} = 3$ sont également indiquées. 138

4.15 Modèle énergétique de l'eau pure : fréquence des modes de vibration et libration en fonction de R_{OO}. 139

4.16 Niveaux vibrationnels d'énergie dans l'eau pure en fonction de R_{OO}. 140

4.17 Évolution temporelle de l'absorption de HCl 1% et de l'eau pour une pompe fixée à 2800 cm^{-1}. 145

4.18 Absorption relative pompe-sonde, pour une solution d'eau pure (carrés) et une solution HCl/H_2O à 1% (cercles). L'extraction du signal du proton hydraté (triangles) est obtenue avec un coefficient k=0,7. Les deux traits noirs montrent le signal extrait pour k=0,65 et k=0,75, ce qui donne une indication de la sensibilité de l'expérience avec ce paramètre. 146

4.19 Evolution temporelle de l'eau, HCl 1% et du proton pour une pompe à 2800 et 3 sondes : 3000 cm^{-1}, 2800 cm^{-1}, 2600 cm^{-1}. 147

4.20 Spectre différentiel d'absorption transitoire d' HCl à 1% pour une pompe fixée à 2800 cm^{-1}. 148

4.21 Spectre différentiel pompe sonde d'absorption résolu en temps du proton, pour quatre retards et pour une pompe fixée à 2800 cm^{-1}. Les traits continus sont obtenus à partir d'un modèle à trois niveaux du proton hydraté asymétrique, en régime de modulation rapide. 149

4.22 Intégrale montrant le transfert d'énergie de HCl. 151

4.23 Système à trois niveaux du proton hydraté forme localisée Eigen. 152

4.24 Schéma représentant à gauche une anharmonicité positive (forme Zundel) et à droite une anharmonicité négative (forme Eigen). 153

Introduction

Comprendre le vivant dans son intimité a toujours été une quête. Cette compréhension à l'échelle microscopique conduit à étudier divers domaines, en passant de la médecine à la biologie et à la physique. Parmi ces domaines, la phase liquide a toujours retenu l'attention des physiciens et biologistes car elle est la plus abondante à l'état naturel et elle intervient dans de nombreux processus chimiques et biologiques. L'existence de la vie sur Terre dépend de la présence de l'eau. En effet l'eau est un constituant majeur des cellules végétales et animales. La composition en eau du corps humain est de 70% de son volume. Elle n'est pas uniformément distribuée, par exemple les tissus nerveux en sont constitués de 84%. Il est très difficile d'élucider le rôle exact de l'eau dans les processus vivants et sa contribution à un niveau moléculaire reste encore mal connue [22].

Les premières considérations sur l'importance de l'eau ont commencé avec Aristote, philosophe grec vers 500 avant JC, qui considérait que la matière provenait de quatre éléments : l'eau, la terre, l'air et le feu. Au 18eme siècle, Lavoisier et Cavendish sont les premiers à décomposer l'eau liquide en oxygène et hydrogène. Puis en 1892, Röntgen explique qualitativement plusieurs propriétés anormales de l'eau. L'une d'elles est que l'eau est plus dense que la glace. Celle-ci flotte sur l'eau. Cette propriété est une des conséquences de l'existence d'un réseau de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau. Ce réseau a ainsi un impact énergétique non négligeable sur la structure du liquide. Une autre propriété est la forte mobilité du proton dans l'eau. Grotthuss, en 1806 [10], introduit l'idée d'un transport de charge le long de chaînes de molécules d'eau pour expliquer

cette forte mobilité.

Mon travail au Laboratoire d'Optique et Biosciences s'intéresse à la compréhension de la mobilité du proton dans l'eau. Cette question est d'ordre fondamental. Pour expliquer cette mobilité anormale de l'ion H^+, le mécanisme de Grotthuss est souvent invoqué. Deux formes limites du proton hydraté sont postulées, permettant au proton de passer en quelques femtosecondes d'une forme à l'autre. Le détail exact de ce processus fondamental fait l'objet de nombreuses recherches expérimentales et théoriques.

Les avancées actuelles dans la compréhension des interactions microscopiques (atomiques et moléculaires) lors des processus dynamiques ont pu être réalisées grâce au développement de sources laser délivrant des impulsions de durée ultra brève. Cette durée permet d'avoir accès à des résolutions temporelles inégalées. En particulier notre outil d'étude est la spectroscopie non linéaire résolue en temps. Cette technique expérimentale et son aspect théorique sont basés sur l'optique non linéaire [23]. Nous utiliserons plus particulièrement la spectroscopie d'absorption pompe sonde pour suivre en temps réel les dynamiques moléculaires dans les liquides comme le mouvement de rotation des molécules d'eau [24]. Notons que la phase condensée prend en compte un ensemble de molécules. Ainsi une connaissance de l'aspect statistique (hors équilibre) des phénomènes est nécessaire. La combinaison des méthodes de mécanique statistique avec l'optique non linéaire rend la physique des liquides extrêmement riche. Nous entrons alors dans le monde de la femtochimie pour étudier les phénomènes très brefs des processus chimiques à la base des processus du vivant. Un avenir à plus long terme serait par exemple de suivre la transmission moléculaire à travers les synapses des signaux nerveux et entrer ainsi dans le domaine de la femtobiologie d'un objet très complexe, le cerveau.

Ce manuscrit de thèse présente une démarche expérimentale basée sur la technique pompe sonde dans l'infrarouge résolue en temps pour étudier la mobilité du proton dans l'eau. Plusieurs expériences, basées sur l'observation d'un paquet d'onde excité, ont été réalisées : une sur les rotations des molécules d'eau, une sur la dynamique de l'eau et

une sur la dynamique d'une des formes de proton hydraté. Une source laser infrarouge du laboratoire a été étendue vers les basses fréquences afin de disposer d'impulsions laser femtoseconde accordables dans l'infrarouge moyen. L'étude expérimentale de la dynamique moléculaire femtoseconde du proton dans l'eau liquide, par spectroscopie infrarouge résolue en temps, est alors possible.

Le chapitre 1 introduit les concepts nécessaires pour comprendre la forte mobilité du proton dans l'eau. Après avoir rappelé l'interaction rayonnement matière et défini la femtochimie, les études déjà réalisées sur la liaison hydrogène sont évoquées, avant d'exposer les notions nécessaires à l'étude du proton et son transfert dans l'eau.

Le chapitre 2 est dédié à la physique des liquides. Il rassemble tous les aspects théoriques de la thèse. La théorie des mouvements moléculaires dans l'eau, relative à la technique du creusement de trou, est évoquée. Le principe des simulations de dynamique moléculaire, dont nous nous sommes inspiré pour accéder aux spectres d'absorption linéaire du proton dans l'eau, sont exposés.

Le chapitre 3 présente la source laser et le dispositif expérimental. La source infrarouge est l'outil principal car elle fournit le faisceau laser d'excitation et celui de lecture de l'état du système lors de l'expérience de spectroscopie vibrationnelle d'absorption résolue en temps et en polarisation. Un point important de ce type d'expérience est la détermination d'un temps de référence appelé retard zéro. **L'annexe A** explique la superposition spatiale et temporelle des faisceaux infrarouge pompe et sonde.

Le chapitre 4 expose les résultats des expériences et leur interprétation. Des mesures d'anisotropie sont réalisées pour étudier la réorientation des molécules d'eau, jouant un rôle important dans la dynamique du transfert de proton. Des mesures de spectres transitoires sur l'eau pure sont présentées pour analyser la dynamique et le transfert énergétique intermoléculaire de l'eau. Enfin, sont indiquées les premières mesures de spectres transitoires sur la forme asymétrique du proton en solution, intégrant les mesures précédentes. En effet, le signal du proton est extrait d'une solution de HCl en éliminant la contribution du signal de l'eau par l'introduction d'un coefficient dont la justification est

détaillée dans **l'annexe B**. La première observation expérimentale de la forme localisée du proton (forme Eigen) est appuyée par le calcul du potentiel présenté dans **l'annexe C**. C'est une première étape vers la résolution du mécanisme de Grotthuss et le transfert de proton dans l'eau.

Le défi futur sera la mise en évidence expérimentale du transfert de proton dans l'eau en suivant la diffusion spectrale, de cette forme limite Eigen vers la forme délocalisée du proton (forme Zundel). Ce sont les deux formes limites impliquées dans le mécanisme de Grotthuss.

Chapitre 1

Transfert de proton en phase liquide

Dans ce chapitre, nous introduisons les concepts de base nécessaires à l'étude de la dynamique femtoseconde moléculaire dans l'eau, pour comprendre la dynamique de la liaison hydrogène et celle du proton dans l'eau à cette échelle de temps.

Dans une première partie (1.1), nous avons jugé nécessaire de rappeler le point clé de la faisabilité de notre étude, c'est-à-dire l'interaction **matière rayonnement**, et de présenter ainsi la femtochimie. Dans une deuxième partie (1.2), les concepts et les études sur la **liaison hydrogène** sont rappelés pour introduire, dans la partie suivante (1.3), les notions nécessaires à **l'étude du proton et son transfert** dans l'eau.

1.1 Description de la nature à une échelle de temps brève

1.1.1 Interaction laser / matière et réponse de la matière

1.1.1.1 Physique classique et quantique

La compréhension de la nature passe par sa description macroscopique et microscopique. Le point de vue microscopique est privilégié pour l'étude des premières étapes d'un mécanisme physique. C'est dans ce cadre qu'une nouvelle physique, la physique quantique, est apparue au début du XXe siècle.

La physique quantique est l'outil le plus adapté pour une description moléculaire et atomique essentiellement basée sur l'énergie. En effet, déterminer cette dernière à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger, $H\Phi = \epsilon\Phi$, permet d'avoir accès à la surface d'énergie potentielle et donc au mouvement des atomes. L'hamiltonien H est représentatif des interactions mises en jeu dans le système d'étude. La résolution de l'équation de Schrödinger permet alors de déduire les énergies ϵ du système (valeurs propres de l'équation) et les fonctions d'onde Φ (vecteurs propres de l'équation). La connaissance de ces dernières permet d'accéder à toutes les informations du système. Cependant, elles sont difficilement mesurables alors que les énergies se déduisent par des mesures de spectroscopie. C'est sur l'énergie que nous porterons notre attention.

La spectroscopie est basée sur l'interaction entre la lumière et la matière ainsi nous mentionnons ce que représentent l'optique quantique et l'optique non linéaire dans les paragraphes suivants.

1.1.1.2 Optique quantique

Dans le cadre d'une description microscopique d'un système en interaction avec la lumière, la matière est décrite de manière quantique et le champ est traité soit de manière quantique soit de manière classique.

L'**optique quantique** est le domaine de la physique où le champ électromagnétique est décrit quantiquement. Cette **description quantique du champ** est importante par exemple pour expliquer les phénomènes liés à l'émission spontanée. Par contre, lorsque le champ est traité classiquement, nous parlons de description semi-classique. La majorité des processus en physique des lasers sont décrits sur la base de cette description. Dans le cas de nos expériences, l'intensité des lasers (et donc le nombre de photons) est toujours suffisamment grande pour que l'approximation semi-classique soit valable.

1.1.1.3 Optique non linéaire

Dans cette approche semi-classique, le champ électrique[1] E interagit avec la matière et crée une polarisation P de celle-ci, responsable à son tour de l'émission d'un champ. La mesure de la polarisation donne accès à la réponse du système perturbé par le champ E, par l'intermédiaire de la susceptibilité χ.

$$P = \chi(E)E \tag{1.1}$$

Cette formule est une écriture simplifiée permettant d'introduire la susceptibilité $\chi(E)$ pour caractériser complètement le système. Cependant, en règle générale, la dépendance de la susceptibilité par rapport à E est compliquée. En première approximation, pour un champ E faible, on suppose χ indépendante de E : c'est l'optique linéaire.

Les lasers de durées ultra brèves amènent un nombre important de photons sur une petite surface en un temps très court. L'approximation de champ faible n'est alors plus valable et nous parlons de **champ fort**. Ces lasers intenses permettent d'accéder aux effets de **l'optique non linéaire**. La quantité physique importante pour déterminer si on se trouve en optique linéaire ou non linéaire est l'éclairement (ou intensité lumineuse crête), exprimé en W/cm^2. A partir de 2,5 kW.cm^{-2}, nous sommes en optique non linéaire.

La polarisation P est alors développée en puissance du champ E, ce qui permet d'introduire [25, 26] les susceptibilités non linéaires $\chi^{(i)}$. La polarisation du système s'écrit :

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + ... + \chi^{(n)}E^n = P^{(1)} + P^{(2)} + ... + P^{(n)} \tag{1.2}$$

Détaillons les effets de l'optique non linéaire dans les milieux. Le tableau 1.1 regroupe les trois premiers termes du développement de la polarisation et leurs effets correspondants.

[1]Les effets du champ magnétique de la lumière (champ électromagnétique) sont négligés pour des matériaux dont les moments dipolaires magnétiques sont faibles.

Terme de polarisation	χ	Effet dans le milieu
$P^{(1)}$ linéaire	$P^{(1)} = \chi^{(1)} E$	propagation, absorption
$P^{(2)}$ non linéaire du 2nd ordre	$P^{(2)} = {}^{(2)} E^2$	Doublage de fréquence, rectification optique, mélange à 3 ondes
$P^{(3)}$ non linéaire du 3ème ordre	$P^{(3)} = {}^{(3)} E^3$	Génération de troisième harmonique, effet Kerr optique, mélange à 4 ondes

TAB. 1.1 – Effets physiques correspondant aux trois premiers termes du développement de la polarisation.

Pour les termes de polarisation non linéaire, nous classons les effets selon le nombre d'onde qui se "mélangent". Les effets non linéaires du second ordre (mélange à trois ondes) concernent les échanges d'énergie entre trois ondes de fréquences ω_1, ω_2 *et* ω_3 telles que $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$. Les effets non linéaires du troisième ordre concernent les échanges d'énergie existant entre quatre ondes (mélange à quatre ondes) de fréquences ω_1, ω_2, ω_3 *et* ω_4 telles que $\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$. L'optique non linéaire rend ainsi possible la réalisation de sources laser accordables en utilisant les propriétés non linéaires de cristaux, appelés par extension cristaux non linéaires. Nous reviendrons dans le chapitre 3 sur ce point.

1.1.1.4 Spectroscopie non linéaire résolue en temps

De manière générale, **la spectroscopie** concerne la production, la mesure et l'interprétation du spectre électromagnétique. En mesurant l'intensité du champ électromagnétique émis ou absorbé par le système en fonction des longueurs d'onde, nous accédons au spectre de notre système. Ce spectre fournit des informations sur les niveaux d'énergie (par la relation générale $\epsilon = h\nu$, ν étant la fréquence du rayonnement), les configurations électroniques, les géométries moléculaires et les liaisons chimiques des atomes et molécules.

Nous avons répertorié dans le tableau 1.2 les correspondances entre la fréquence du champ électromagnétique et les effets observés sur la matière. Ainsi, pour étudier les vibrations moléculaires, la fréquence du champ doit se situer dans la gamme de l'infrarouge. Inversement, un spectre électromagnétique dans l'infrarouge donne accès aux informations

concernant les vibrations moléculaires de la matière.

Région spectrale	Plage de longueur d'onde	Effet correspondant dans la matière
Rayons X	0,06 à 10^3 Å	Ionisation par électron profond
Ultraviolet	200 à 400 nm	Excitation des électrons de valence
Visible	400 à 800 nm	Excitation des électrons de valence
Proche infrarouge	0,8 à 2,5 µm	Harmonique vibrationnelle moléculaire
Infrarouge	2,5 à 50 µm	Vibration moléculaire : élongation, pliage...
Infrarouge lointain	50 à 1000 µm	Rotation moléculaire
Micro ondes	0,1 à 30 cm	Résonance des électrons
Fréquences radio	10^{-1} à 10^3 m	Résonance du noyau

TAB. 1.2 – Domaines d'étude du champ électromagnétique.

L'utilisation de lasers permet d'exploiter toutes les possibilités de la spectroscopie optique et d'augmenter la sensibilité et la résolution spectrale de la spectroscopie conventionnelle. La **spectroscopie laser** utilise la lumière laser comme outil pour manipuler la matière. Son développement particulièrement rapide a été rendu possible par les avancées technologiques des lasers et des systèmes de détection, formant ainsi une spectroscopie à haute résolution. Lorsque le champ E du laser est fort, il induit, comme décrit précédemment, des effets non linéaires porteurs d'informations sur le système [27]. Il est alors possible de sonder des effets très faibles, nous parlons alors de **spectroscopie non linéaire**.

Pour étudier les processus dynamiques d'un système, la spectroscopie non linéaire tient compte de l'aspect temporel par la technique de **spectroscopie non linéaire résolue en temps**. Cette dernière consiste à faire varier le délai temporel entre deux impulsions, qui peuvent être de même longueur d'onde ou de longueurs d'onde différentes. Des lasers accordables sont alors nécessaires. Cette nouvelle technique permet de sonder "l'infiniment petit" à des échelles de temps courtes [23] et d'étudier les phénomènes ultrarapides en physique atomique et moléculaire de la matière condensée, liquide en particulier.

Ainsi, un des domaines d'application de la spectroscopie non linéaire résolue en temps, est l'étude de réactions chimiques en solution.

1.1.2 Femtochimie et femtobiologie

Lorsque la technique pompe sonde résolue en temps à l'échelle de la femtoseconde est appliquée à la dynamique réactionnelle, nous parlons de **femtochimie** [28, 29]. Cette dynamique peut concerner le fonctionnement de macromolécules biologiques. Autrement dit, nous pouvons être amenés à identifier des mouvements de protéines (mouvement intra protéique par exemple) participant à une réaction moléculaire. Dans ce cas nous parlons de **femtobiologie**.

L'étude plus approfondie de phénomènes biologiques passe par la connaissance et la compréhension de la chimie des réactions élémentaires. Celle-ci est le point de départ des processus plus complexes du vivant. Aussi nous focaliserons notre attention dans ce paragraphe sur la femtochimie.

1.1.2.1 Objectif

Le rêve des chimistes est d'observer l'ensemble des évènements constituant une réaction chimique pour en comprendre les mécanismes. C'est ainsi que passer de l'état initial à l'état final d'une réaction demande une attention particulière sur les étapes intermédiaires. Les réactions sans barrière d'activation peuvent être extrêmement rapides. Dans le cas d'un processus activé, observer l'état de transition relève de l'infiniment bref.

Comme son nom l'indique, la femtochimie est la chimie à l'échelle de la femtoseconde. La limite actuelle des sources ultra brèves se situe dans le domaine attoseconde permettant d'envisager la chimie attoseconde, "attochimie" [30]. La figure 1.1 représente les échelles de temps de différents processus atomiques.

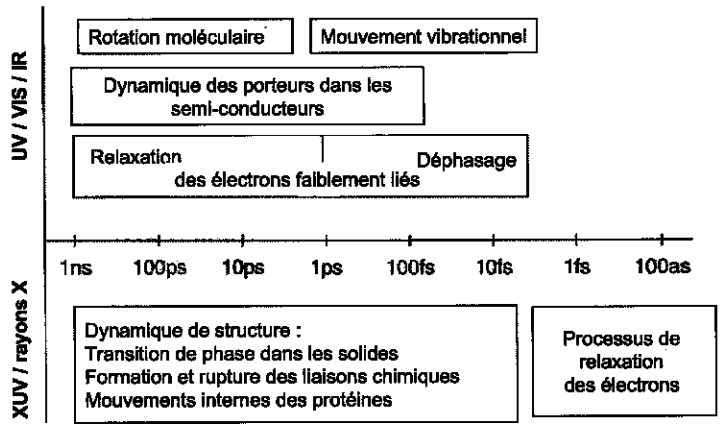


FIG. 1.1 – Echelle de temps caractéristique de processus atomiques et moléculaires [1].

La femtochimie permet de comprendre les réactions intermédiaires et ainsi de contrôler les réactions chimiques par laser (stimulation ou élimination de certaines réactions).

1.1.2.2 Méthodes expérimentales

Des techniques ont été développées pour regarder au cœur même d'une réaction et observer les dynamiques moléculaires. Les méthodes expérimentales les plus simples sont basées sur l'utilisation de deux impulsions femtoseconde. La première, appelée pompe, crée un paquet d'onde dans un état excité. Le système moléculaire est alors passé dans un autre état. Après un certain temps, la seconde impulsion, appelée sonde, analyse le changement qui s'est opéré. La mesure de la transmission de ce deuxième faisceau en fonction du délai temporel entre les impulsions pompe et sonde permet d'extraire des informations sur le système.

La variation de l'intervalle temporel entre les deux impulsions permet d'observer la vitesse de transformation de la molécule initiale. Celle-ci prend de nouvelles formes quand elle est excitée et présente un spectre spécifique qui est la source d'information.

Il est alors possible de décrire, à travers les courbes d'énergie potentielle en fonction des coordonnées de réaction, la dynamique du mouvement des atomes, la cinétique de formation du produit formé, ou l'orientation des molécules. La figure 1.2 illustre le mou-

vement de réorientation de molécules d'eau autour d'un ion par cette méthode. Le faisceau de pompe amène le système dans un état excité où l'ion central est polarisé P(0). Les molécules d'eau environnantes (couches de solvatation) ne sont alors plus en équilibre et vont se réorienter pour évoluer vers un équilibre P(∞).

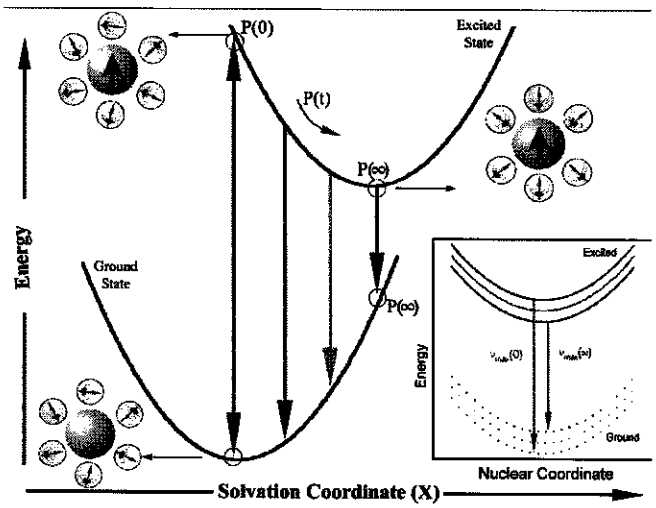


FIG. 1.2 – Surfaces d'énergie potentielle de l'état fondamental et excité d'un ion solvaté par l'eau en fonction de la coordonnée de solvatation montrant le mouvement d'orientation de l'eau [2].

Le faisceau sonde permet de suivre le retour à l'état fondamental du système excité. Pour différentes fréquences de sonde, nous avons accès à la dynamique de ce retour vers l'état fondamental.

1.1.2.3 Historique et perspective

La compréhension du déroulement des réactions chimiques est basée sur l'échange d'énergie entre réactifs pour créer des produits. Historiquement cette démarche est initiée en 1889 par Arrhénius. Celui-ci émet l'idée d'une dépendance en température de l'énergie nécessaire pour passer du réactif au produit. La vitesse de réaction est alors fonction de la température du système macroscopique [31, 32].

Une théorie sur le franchissement du stade transitoire des réactions chimiques est proposée en 1935 par Eyring ou théorie de l'Etat de transition [33]. Il considère que les

réactions microscopiques sont constituées de molécules individuelles et pose l'hypothèse d'un franchissement rapide, de l'ordre de la durée équivalente aux vibrations moléculaires, du stade transitoire de la réaction. La vitesse est alors limitée par la probabilité de trouver les molécules dans une configuration propice au passage de l'état intermédiaire.

Pour vérifier ces prédictions, de nombreuses expériences sont alors réalisées. Les premières utilisent la technique de la photolyse éclair mise en place par Georges Porter dans les années 50. Elle consiste à envoyer des éclairs de lumière brefs et intenses sur les éléments d'une réaction chimique pour obtenir par analyse spectroscopique des informations sur la structure moléculaire des produits et sur la vitesse de la réaction chimique. Celle-ci est de l'ordre de la microseconde. Cette échelle de temps est améliorée avec la naissance des lasers dans les années 60. Il est alors possible de suivre des évènements de la nanoseconde à la femtoseconde (années 80).

Les expériences de spectroscopie ultrarapide sont réalisées par technique laser pompe sonde pour observer le mouvement d'atomes d'une molécule. Ainsi Porter reçu en 1967 le prix Nobel de chimie conjointement avec Norrish et Manfred Eigen sur l'étude des réactions chimiques extrêmement rapides en perturbant l'équilibre par des impulsions très courtes. L'étude de la dissociation de NaI a donné lieu à un prix Nobel attribué à Ahmed Zewail en 1999.

Il est nécessaire de développer des modèles afin d'interpréter les spectres obtenus et pour prédire le signal d'une expérience de spectroscopie. La chimie quantique permet des simulations théoriques et numériques du comportement des molécules.

Un des enjeux actuel de la femtochimie est de trouver s'il existe un profil temporel de l'impulsion qui optimise une réaction chimique donnée. Les longueurs d'onde de l'impulsion (composantes spectrales) sont retardées les unes par rapport aux autres, soit avec un dispositif acousto-optique [34], soit avec une ligne à dispersion couplée à un modulateur de phase. Cela modifie la phase spectrale de l'impulsion, et donc son profil temporel (déduit de l'amplitude spectrale et de la phase spectrale). Comme le profil temporel optimisant la réaction n'est pas connu, il est nécessaire de tester plusieurs combinaisons de phase spectrale et de regarder le résultat de chaque forme d'impulsion sur le taux de réaction.

Un Algorithme génétique, sélectionnant les "meilleures" impulsions peut alors conduire au profil le plus adapté à la réaction chimique concernée [35].

Les domaines de recherche de l'avenir en femtochimie sont le contrôle des réactions chimiques et notamment la chimie cohérente, la dynamique des paquets d'onde dans l'état fondamental électronique et l'évolution en temps des changements de structure avec une résolution temporelle de l'ordre de la centaine de femtosecondes.

C'est dans ce cadre que nous allons étudier de plus près la dynamique moléculaire dans l'eau. Une question fondamentale, non encore élucidée, est la forte mobilité du cation hydrogène dans l'eau.

1.2 La liaison hydrogène

La dynamique moléculaire dans les liquides met en jeu des molécules et des interactions intra et intermoléculaires permettant une certaine cohésion du système. Dans le paragraphe 1.2.1, nous rappelons les principales liaisons chimiques à l'échelle moléculaire et plus particulièrement la liaison hydrogène. Nous soulignons son importance dans les systèmes biologiques dans le paragraphe 1.2.2. Les études réalisées sur la liaison hydrogène dans l'eau sont exposées dans le paragraphe 1.2.3. Nous présentons enfin les études expérimentales les plus récentes nous permettant d'obtenir des informations capitales sur la dynamique de la liaison hydrogène dans le paragraphe 1.2.4. Notre groupe s'est penché sur l'étude résolue en temps de la liaison hydrogène depuis 1999 [36, 37]. C'est sur cette base que des études sur l'eau deutérée et pure ont été menées.

1.2.1 Les liaisons chimiques

Des forces peuvent agir entre les atomes de manière à former un ensemble d'atomes ou de molécules. Il se forme alors un lien entre ces atomes (ou groupe d'atomes) appelé liaison chimique. La nature de cette liaison est différente selon les atomes et les forces impliquées. Nous présentons ci-dessous une classification selon la force de la liaison chimique : forte (covalente, ionique), faible (Van der Waals) et intermédiaire (hydrogène). Elle est caractérisée par son énergie de liaison, qui correspond à l'apport d'énergie nécessaire pour casser la liaison.

Liaisons fortes : Leur énergie de liaison E_l est comprise entre 200 et 800 kJ/mol.

La **liaison covalente** en est le représentant le plus courant. Elle se crée par la mise en commun d'électrons de valence appartenant à deux atomes différents, par exemple H_2 (cf. figure 1.3).

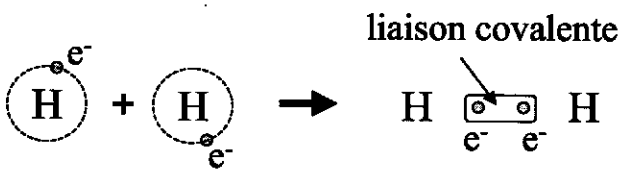


FIG. 1.3 – Formation de la liaison covalente de la molécule H_2. L'énergie de liaison vaut 434 kJ/mol [3].

Nous retrouvons ce type de liaisons entre les atomes suivants C, O, N, qui sont à la base de la chimie organique, mais aussi dans les complexes biologiques tels que les hèmes de protéines comme l'hémoglobine. Dans ces complexes ou centres actifs, l'atome central est entouré d'un édifice moléculaire appelé ligand, qui peut se lier par plusieurs liaisons au métal central. Ce sont ces liaisons entre ligand et atome métallique central qui sont de natures covalentes.

L'autre type de liaison forte est la **liaison ionique** représentée par exemple par le groupement NaCl. Le chlore (Z=17) a besoin d'un électron pour remplir sa couche de valence, alors que le sodium (Z=11) a un unique électron sur sa couche externe (cf. figure 1.4). L'électron est transféré du sodium vers le chlore, les ions résultants possèdent alors une forte attraction électrostatique.

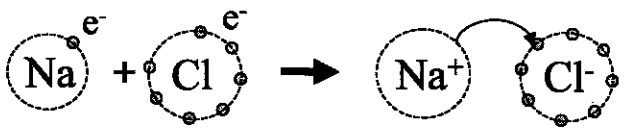


FIG. 1.4 – Formation de la liaison ionique entre Na et Cl. La représentation des orbitales externe est schématique.

Liaisons faibles : Pour expliquer la cohésion des molécules dans la phase condensée, il faut faire intervenir des liaisons plus faibles en énergie ($E_l < 5$ kJ/mol), de nature électrostatique, souvent appelées liaisons de Van der Waals. Ce sont des liaisons intermoléculaires. Entre deux molécules existent des forces (de nature dipolaire) qui sont attractives à grande distance, et répulsives à courte distance. La force de Van der Waals tient compte de ces deux types de forces et forme une force attractive globale en $1/r^6$ où r est la distance entre deux molécules.

Liaisons intermédiaires : Leur énergie de liaison est comprise entre 10 et 30 kJ/mol. La **liaison hydrogène** est le type de liaison chimique le plus représentatif. Elle combine les interactions faibles et fortes. De manière générale, une liaison hydrogène est représentée par le complexe A-H$\cdots$B, constitué d'une liaison covalente A-H entre un atome A et un atome d'hydrogène H, et d'un atome B très électronégatif (N, Cl, F, O). Les termes de donneur pour le groupe A-H et accepteur pour B sont parfois rencontrés dans la littérature. La liaison hydrogène est alors une interaction de type "donneur-accepteur", dans laquelle est impliqué un atome hydrogène. L'eau est le meilleur exemple d'un système impliquant des liaisons hydrogène (cf. figure 1.5). L'énergie d'une liaison hydrogène dans l'eau est relativement faible (25 kJ/mol), mais suffisamment importante pour jouer un rôle fondamental en chimie et biologie.

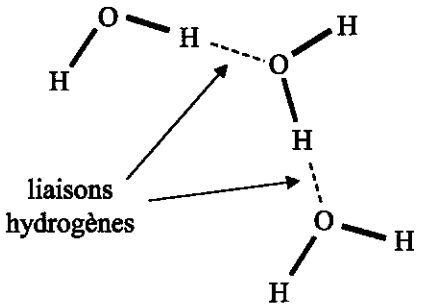


FIG. 1.5 – Exemple de deux liaisons hydrogène entre des molécules d'eau.

Nous verrons au paragraphe 1.2.3 qu'il existe différents types de liaisons hydrogène selon la distance séparant les atomes A et B. Les liaisons hydrogène sont étudiées depuis près d'un siècle. Huggins, le premier, utilise le terme de liaison hydrogène en 1919 [38] et le concept est développé dans les années 30 [4]. De manière générale, les liaisons hydrogène jouent un rôle important pour déterminer la configuration des molécules.

1.2.2 Liaison hydrogène dans les systèmes biologiques

Les liaisons hydrogène sont essentiellement présentes dans l'eau, mais également dans l'ADN [2] et dans les protéines. Elles ont un rôle important dans la structure et la fonction des molécules biologiques ou dans l'appariement des bases dans la **structure de l'ADN** [39]. Les deux brins complémentaires de l'ADN sont reliés par des liaisons hydrogène au niveau des paires de bases (cf. figure 1.6).

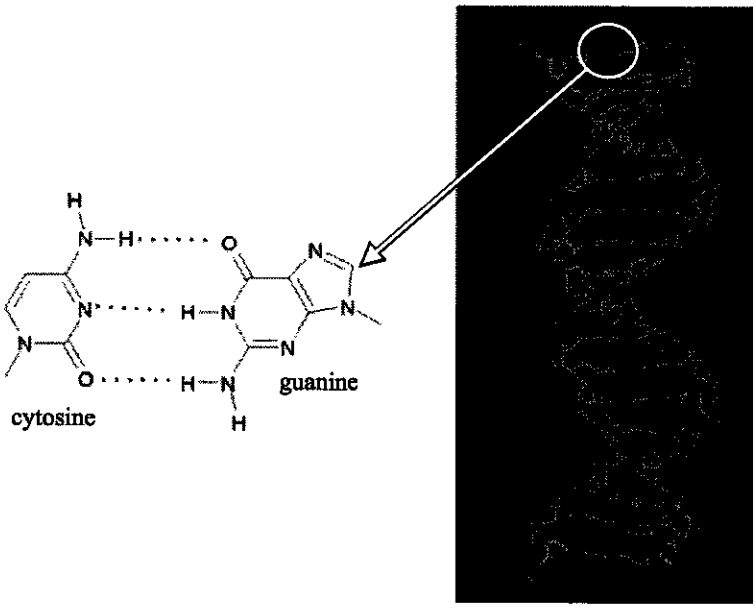


FIG. 1.6 – Structure en hélice de l'ADN (droite) et détail des liaisons impliquées entre deux bases complémentaires des deux brins d'ADN.

[2] ADN : Acide DésoxyriboNucléique

L'intérêt de la valeur plus faible de la liaison hydrogène apparaît clairement dans le cas de l'ADN. Ces liaisons peuvent être plus facilement cassées lors de la réplication ou de la transcription de l'ADN en ARN [3], étape nécessaire à la synthèse des protéines.

La structure de **l'hélice α de l'hémoglobine** (cf. figure 1.7), protéine de transport de l'oxygène dans le sang des vertébrés, est également influencée par les liaisons hydrogène qui la composent.

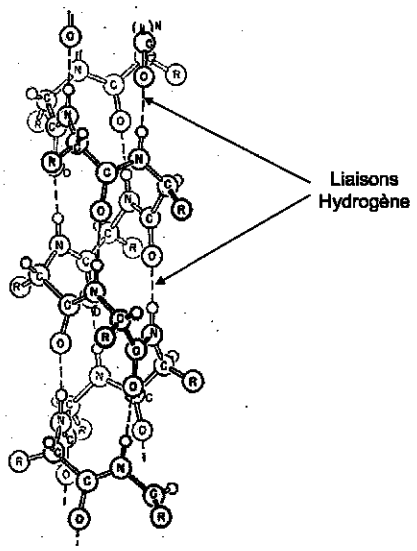


FIG. 1.7 – Structure de l'hélice α de l'hémoglobine : liaison hydrogène N-H$\cdots$O [4].

Les protéines et les acides nucléiques sont fortement hydratés [2]. **L'eau** est présente dans tous les systèmes macromoléculaires biologiques et est donc un composant essentiel de leur structure et fonction. C'est dans l'eau que l'on remarque le plus la présence de liaisons hydrogène. Elles lui confèrent des propriétés remarquables. Attardons nous sur ce troisième exemple.

[3] ARN : **A**cide **R**ibo**N**ucléique

1.2.3 La liaison hydrogène dans l'eau

Pour l'étude de la dynamique de la liaison hydrogène, il est devenu usuel de considérer la liaison covalente O-H, appelée parfois vibrateur OH (cf. figure 1.8).

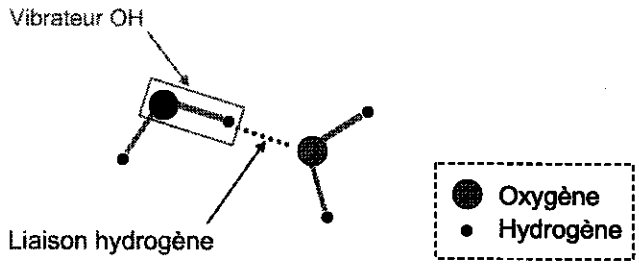


FIG. 1.8 – Deux molécules d'eau liées par liaison hydrogène (en pointillés).

Les changements de fréquences du vibrateur OH, dus à la présence de la liaison hydrogène, sont beaucoup plus riches en informations et interprétables que les changements de fréquences de la liaison hydrogène H$\cdots$O elle-même [5]. On pourrait à priori venir sonder directement la liaison hydrogène, mais la zone spectrale impliquée (quelques 100 cm^{-1}) rend les expériences beaucoup plus difficiles. Il est pour l'instant plus efficace d'étudier l'influence de la liaison hydrogène sur la liaison covalente correspondante.

Dès 1933, Wulf et al. [40] développent une méthode d'étude de la liaison hydrogène par spectroscopie d'absorption infrarouge. La région spectrale étudiée correspond aux fréquences caractéristiques des modes d'élongation des liaisons O-H. Les spectres obtenus sont appelés "bandes ν_{OH}" et représentent la signature de la liaison hydrogène [41]. Ces effets sont particulièrement visibles si on observe l'énergie potentielle d'une liaison OH libre ou liée à une liaison hydrogène. Quand la liaison OH est impliquée dans une liaison hydrogène, la courbe d'énergie potentielle devient plus large et un second minimum apparaît (cf. figure 1.9). Les spectres larges sont caractéristiques de la présence de liaisons hydrogène. Celle-ci influence donc la bande.

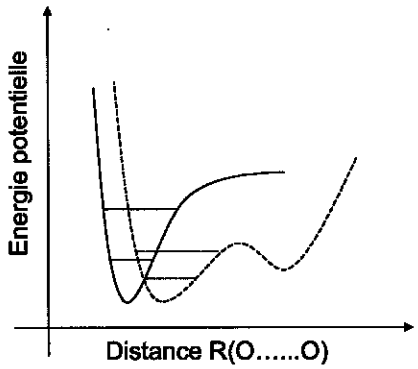


FIG. 1.9 – Energie potentielle pour une liaison libre OH (trait plein) et pour une liaison OH liée (trait pointillé) [5,6].

La liaison OH est représentative des modes de vibration de H_2O. Dans la figure 1.10, nous rappelons les différents modes de vibration possibles de la molécule d'eau. Les valeurs de fréquence à l'état gazeux sont $\nu_1 = 3650$ cm^{-1}, $\nu_2 = 1595$ cm^{-1} et $\nu_3 = 3755$ cm^{-1} [42].

FIG. 1.10 – Principaux modes de vibration des molécules d'eau.

L'essentiel des techniques d'investigation des systèmes à liaisons hydrogène passe par l'étude des vibrations moléculaires. La spectroscopie vibrationnelle est utilisée depuis plus de 70 ans [5]. Les fréquences de vibrations ci-dessus se situent dans le domaine infrarouge. Pour relier les fréquences de vibration aux modes de vibration, des tables relativement complètes ont été déduites de données expérimentales Raman et infrarouge [20,43]. Des calculs ab initio et des simulations de dynamique moléculaire, généralement complémentaires, permettent d'obtenir des informations sur les fréquences et les modes de vibration correspondants [20].

Dans une étude théorique, Rundle et Parasol [6] relient la fréquence de vibration du mode d'étirement de la molécule d'eau à la distance entre les deux oxygènes de la liaison O-H$\cdots$O. En 1974, Novak déduit de données expérimentales la correspondance entre ces deux quantités et obtient une relation entre la fréquence de A-H et la distance R (A$\cdots$B) [7]. Nous distinguons dans la figure ci-dessous trois types de liaisons hydrogène selon la longueur R de la liaison O-H$\cdots$O. Celles dont la longueur est comprise entre 2,8 et 3 Å (comme dans l'eau ou les alcools) sont appelées faibles. Elles ont des énergies de 1 à 4 kcal/mol [4]. Pour R compris entre 2,8 à 2,6 Å, les liaisons sont moyennes avec une énergie de 4 à 15 kcal/mol. Les acides faibles sont concernés par ce type de liaisons. Les liaisons dont R est inférieur à 2,6 Å sont dites fortes. Elles concernent les acides forts et ont des énergies entre 15 à 40 kcal /mol [5, 41].

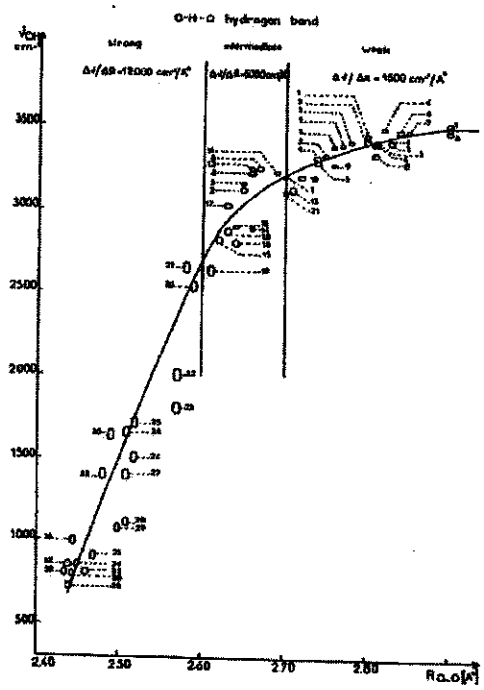


FIG. 1.11 – Fréquence de vibration en fonction de la longueur de liaison hydrogène [7].

Cette relation permet d'attribuer à chaque fréquence de vibration une longueur de liai-

[4] 1 kcal = 4,25 kJ

son moyenne. Plus la liaison est grande, c'est-à-dire quand deux molécules sont éloignées, plus la fréquence de vibration OH est importante. Cependant, cette relation a été établie dans les solides, et il ne paraît pas approprié de l'utiliser dans le cas de la phase liquide. Au premier abord, dans un composant comme l'eau, la complexité de la distribution des angles des liaisons hydrogène et le nombre de ces liaisons ne justifient pas l'existence d'une telle relation de corrélation entre les fréquences de vibration et les longueurs de liaisons. Cependant, des preuves théoriques [44,45] confirment la persistance de cette relation de corrélation dans les liquides même si des simulations de dynamique moléculaire [46] montrent une légère dispersion de cette relation. En conséquence, nous utiliserons tout de même cette correspondance entre la longueur et la fréquence de vibration à travers la relation plus récente due aux travaux de Mikenda [47].

1.2.4 Dynamique de la liaison hydrogène

Depuis l'avènement des lasers ultrarapides, il est possible de venir sonder la dynamique de la liaison hydrogène par spectroscopie infrarouge résolue en temps. Connaissant la fréquence et donc le mode de vibration des molécules d'eau, une catégorie particulière de liaisons hydrogène peut être sélectionnée. Son retour à l'équilibre est ensuite étudié.

Plusieurs équipes [44, 48–56] étudient expérimentalement et théoriquement la dynamique de cette liaison dans l'eau. Les milieux d'études sont représentés sur la figure 1.12.

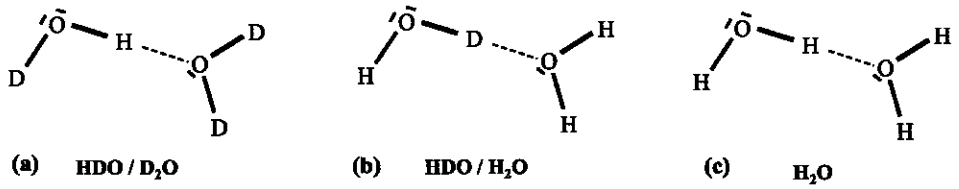


FIG. 1.12 – Différents systèmes utilisés pour étudier la dynamique de la liaison hydrogène.

L'étude de la dynamique de la liaison hydrogène est facilitée par l'utilisation de l'eau lourde (D_2O) à la place de l'eau pure (cf. figure 1.12a). On exclut ainsi les effets collectifs

des autres modes de vibration, en étudiant la vibration de l'étirement OH d'une molécule HDO diluée dans D_2O [48, 49]. Des études sont également réalisées sur HDO dans H_2O (cf. figure 1.12b), en regardant la vibration de la liaison OD [50].

Les phénomènes physiques étudiés dans H_2O ou D_2O sont différents [51]. L'eau pure (cf. figure 1.12c) est un liquide complexe et il n'est pas évident de venir sonder la dynamique de la liaison hydrogène car les résonances inter et intra-moléculaires augmentent notablement les degrés de liberté vibrationnels. Il est alors plus délicat d'isoler un mode particulier. Les expériences résolues en temps dans l'eau pure sont très récentes [52–56]. Nous présentons nos propres résultats sur l'eau pure au chapitre 4.

Ces études déterminent des temps de réorientation, de déphasage, de relaxation de population ou d'énergie, de corrélation, de diffusion. Ces temps aident à comprendre la dynamique de la liaison et en particulier la dynamique de formation et de rupture, la rotation, le transfert d'énergie et l'influence de la liaison sur les molécules d'eau de l'environnement.

1.2.4.1 Diffusion spectrale de la liaison OH

La technique de spectroscopie par creusement de trou[5] (cf. paragraphe 3.2.2) est spécifique pour l'étude des systèmes à modulation lente ou intermédiaire. Ces notions sont expliquées un peu plus loin dans §1.2.4.2.

La bande ν_{OH} est constituée de différentes fréquences de vibration correspondant à des environnements différents de molécules d'eau. Si le vibrateur OH est excité à une fréquence différente de celle correspondant au centre de la bande ν_{OH}, cette fréquence de vibration retourne vers la fréquence centrale (fréquence à l'équilibre thermodynamique). Ce déplacement en temps de la fréquence de vibration de la liaison OH est appelé **diffusion spectrale**.

Le temps caractéristique de cette diffusion, τ_Ω, a été mesuré par Gale et al. [48] en pompant la liaison OH à 3340 et 3510 cm^{-1}, la fréquence centrale étant située à 3420 cm^{-1}

[5] *Hole Burning Spectroscopy* en Anglais

(cf. figure 1.13). Le premier moment (cf. chapitre 2) correspond à la fréquence centrale de la bande ν_{OH}. Pour les deux fréquences de pompe, un recentrage du trou accompagné d'un élargissement est observé. Le temps de diffusion spectrale mesuré est de 700 fs. Cette valeur est obtenue pour HDO dans D_2O, en accord avec d'autres expériences [57, 58] et simulations [44, 59].

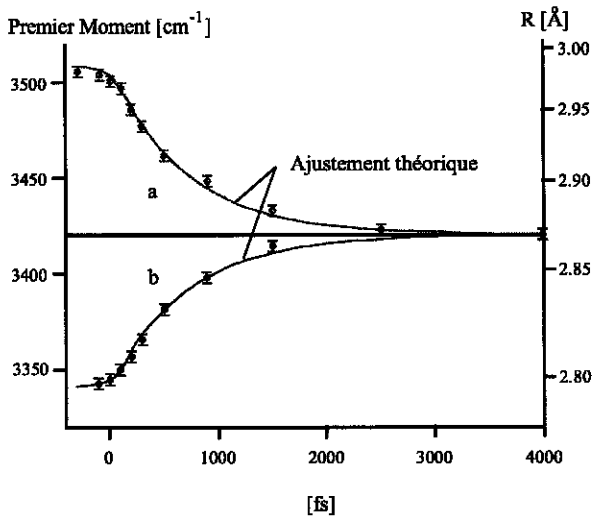


FIG. 1.13 – Évolution de la longueur R d'une liaison hydrogène en fonction du retard τ. (a) La longueur initiale de la liaison hydrogène est égale à 2,99 Å ; elle a été sélectionnée en pompant la solution HDO/D_2O à 3510 cm^{-1}. (b) La longueur initiale est égale à 2,8 Å correspondant à une pompe à 3340 cm^{-1}.

Cette diffusion spectrale est interprétée comme une variation temporelle de la longueur moyenne de la liaison hydrogène en utilisant la relation précédente de Mikenda. Ainsi, pour une pompe à 3510 cm^{-1} (respectivement à 3340 cm^{-1}), on sélectionne les liaisons hydrogène de longueurs 2,99 Å (respectivement 2,8 Å), plus longues (respectivement courtes) que la longueur à l'équilibre R_0=2,86 Å. Cette diffusion spectrale de la bande ν_{OH} caractérise donc le changement de la liaison hydrogène. La contraction des liaisons initialement allongées et l'extension des liaisons initialement compressées, sont montrées. Nous observons ainsi en temps réel le mouvement des atomes d'oxygène impliqués dans une liaison hydrogène.

Généralement, pour interpréter les expériences, une fonction de corrélation de la fréquence est calculée (cf. chapitre 2 § 2.1). Le calcul par dynamique moléculaire de cette fonction de corrélation donne une dépendance biexponentielle, d'où deux temps caractéristiques sont extraits [59] : un temps long, correspondant au temps de diffusion spectrale τ_Ω précédent, et un temps court (50 fs), qui n'est pas accessible par la technique de creusement de trou.

En revanche, ces temps courts sont accessibles à la technique de l'écho de photon. Cette méthode consiste à envoyer à des délais temporels différents dans un échantillon trois impulsions qui génèrent un signal que l'on mesure [23]. L'écho de photon permet d'accéder à une meilleure résolution temporelle et est plus sensible à la dynamique de la liaison aux temps courts. Plusieurs temps ont été déduits de ce type expérience [60–62] et les interprétations en terme de mécanisme expliquant le mouvement des liaisons ne sont pas encore toutes convergentes.

Une autre façon de comprendre ce temps de diffusion spectrale est de dire qu'il provient de la réorganisation des liaisons hydrogène [46]. Des simulations [44] confirment la validité de ces deux interprétations. Aux temps courts, les fréquences et les distances sont fortement corrélées dans les liquides et les fluctuations des fréquences correspondent plus ou moins aux fluctuations des distances. La diffusion spectrale fournit des informations sur le mouvement d'étirement de la liaison hydrogène. Aux temps longs, les fréquences étant fortement corrélées à l'environnement des liaisons hydrogène, la décroissance de la diffusion spectrale est attribuée à la dynamique de formation et rupture des liaisons hydrogène.

1.2.4.2 Diffusion spectrale et Relaxation vibrationnelle

La diffusion spectrale se traduit aussi à travers la relaxation vibrationnelle de l'énergie. Une mesure de cette relaxation vibrationnelle apporte des informations sur l'interaction du système et de son environnement. Le couplage entre l'environnement et le système (vibrations intermoléculaires des molécules d'eau) est visible à travers la modification de l'énergie potentielle du système (cf. figure 1.9). L'agitation thermique des molécules pro-

voque des interactions intermoléculaires qui induisent une variation temporelle et spatiale de l'environnement. L'effet de l'environnement sur cette énergie est mesuré à travers le temps de relaxation vibrationnelle.

Les premières descriptions de relaxation vibrationnelle ont été faites en spectroscopie **des solides et des gaz**. Elles ont permis de caractériser les systèmes par des bandes à élargissement homogène et inhomogène. Ces deux termes sont encore parfois rencontrés dans la littérature pour des systèmes liquides. La relaxation vibrationnelle est décrite en utilisant deux temps [63]. Le temps de relaxation vibrationnelle T_1 représentant la relaxation de l'énergie de l'état excité et le temps de déphasage pur T_2^* traduisant la perte de cohérence. Mathématiquement, T_1 (T_2^*) est déduit des éléments diagonaux (non diagonaux) de la matrice densité d'un système à deux niveaux. Ces temps donnent accès aux temps de déphasage (cohérence) T_2 qui permet de déduire la largeur d'une bande homogène $\Delta\nu$:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2^*} + \frac{2}{T_1} = \pi\Delta\nu \tag{1.3}$$

Récemment, les techniques d'écho de photon ont permis des mesures du temps de déphasage T_2^* [60–62] dans le cas de l'eau.

Cependant, cette description n'est pas appropriée **pour l'étude des liquides**. En effet, les notions d'élargissement homogène et inhomogène des bandes n'ont pas de sens dans les liquides [64]. Considérons un liquide porté à un état hors équilibre par une impulsion laser. Celui-ci retrouve son état d'équilibre thermodynamique au bout d'un temps τ_c. Le système a perdu la mémoire de sa perturbation. Ce phénomène est formulé à l'aide de la fonction de corrélation de la fréquence. Celle-ci traduit l'effet de l'environnement sur les fréquences de vibration moléculaire du système perturbé depuis un instant initial t=0 (départ de la perturbation) jusqu'à un instant t. Le modèle de Kubo [64] permet de montrer que les fluctuations de l'environnement liquide peuvent atteindre les deux cas limites d'élargissement, homogène et inhomogène, trouvés dans les gaz et les solides. Dans cette théorie, il s'agit de considérer le système comme un oscillateur évoluant dans un potentiel

avec une fréquence ω. Celle-ci varie dans le temps avec l'environnement. Lorsque nous mesurons l'absorption du système, nous obtenons une mesure de la fonction de corrélation en fréquence. En effet, partant de

$$< \omega(0)\omega(t) >= \Delta^2 \exp(-\frac{t}{\tau_c}) \tag{1.4}$$

où Δ^2 est une constante et τ_c le temps de corrélation caractérisant les fluctuations, nous pouvons montrer que l'absorption est reliée à la fonction $\phi(t)$:

$$\phi(t) = \exp[-\Delta^2\tau_c\{t - \tau_c(1 - \exp(-\frac{t}{\tau_c}))\}] \tag{1.5}$$

Deux cas limites sont examinés en considérant les fluctuations des molécules de l'environnement.

Pour t « τ_c (temps courts), le milieu est encore corrélé à la perturbation. Il subit une modulation (ou fluctuation) lente. L'équation (1.5) devient :

$$\phi(t) = \exp(-\frac{\Delta^2}{2}t^2) \tag{1.6}$$

Par transformée de Fourier de (1.6), nous obtenons une bande de forme gaussienne, caractéristique d'un élargissement inhomogène.

Pour t » τ_c (temps longs), les modulations de l'environnement sont rapides. Le milieu n'est plus corrélé à la perturbation, il y a eu perte de mémoire. L'équation (1.5) devient :

$$\phi(t) = \exp(-\frac{t}{T_2}) \quad \text{avec} \quad \frac{1}{T_2} = \Delta^2\tau_c \tag{1.7}$$

Par transformée de Fourier de (1.7), nous obtenons une bande de forme lorentzienne, caractéristique d'un élargissement homogène.

Nous utilisons les temps suivants pour décrire les liquides : τ_p est le temps de relaxation des populations, τ_o le temps de réorientation moléculaire, τ_Ω le temps de diffusion spectrale. La mesure de ces temps se fait, dans le cas de la spectroscopie par creusement de trou, en envoyant une pompe et une sonde à la même fréquence, permettant ainsi de suivre l'évolution temporelle pour une fréquence donnée du système. Le temps directement

mesuré est τ_1. Il tient compte, dans le cas de l'eau, du temps de réorientation moléculaire (2,5 ps) et du temps de relaxation des populations τ_p (1 ps). Les valeurs mentionnées ci-dessus sont extraites d'expériences sur HDO/D_2O [48]. Pour l'eau pure, les valeurs sont différentes.

1.3 Transfert de proton H^+

1.3.1 Concepts

Nous appelons "proton", en chimie et biologie, un atome d'hydrogène H ayant perdu son électron : H^+. Le transfert de proton est une réaction **d'échange d'un ion H^+** d'un atome à un autre dans un système intra ou inter moléculaire. Cette réaction se produit par exemple entre **un acide et une base** . Nous reviendrons dans les paragraphes ci-après sur le concept d'acidité et de basicité. Le processus durant lequel un proton est ajouté à une molécule est appelé protonation.

1.3.1.1 Réaction acide base. Définition de Lewis et Brönsted

Deux définitions pour l'acide existent. Même si nous ne sommes concernés que par une seule de ces définitions, nous introduisons ici les deux car elles sont utiles dans la description des réactions chimiques en rapport avec le transfert de proton.

Acide de Lewis : accepteur d'électron

Dans la théorie de Lewis, l'acide est considéré comme un accepteur d'électrons. Cela implique un donneur d'électrons ou base de Lewis. La réaction acide-base est donc un échange d'électrons entre acide et base sans forcément échanger de proton. Ces réactions, impliquant des **transferts d'électrons**, sont appelées réactions d'oxydation-réduction.

$$\text{Oxydant} + ne^- \underset{\text{oxydation}}{\overset{\text{réduction}}{\rightleftharpoons}} \text{Réducteur}$$

L'oxydation est définie comme la perte d'électrons par une espèce chimique (base de Lewis ou réducteur) et la **réduction** a lieu quand l'atome, la molécule ou l'ion acquiert des électrons (acide de Lewis ou oxydant).

Acide de Brönsted : donneur de proton

Brönsted, dès 1923, définit l'acide comme une substance susceptible de fournir un proton et une base une substance susceptible de fixer un proton.

L'exemple classique est la solution aqueuse de chlorure d'hydrogène HCl. Nous retrouvons les caractéristiques essentielles des réactions de transfert de proton dans la réaction des molécules HCl avec les molécules d'eau.

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^- \tag{1.8}$$

HCl dans l'eau forme l'ion hydronium[6] H_3O^+, pour lequel une molécule d'eau s'est fixée sur le cation H^+. L'ion H_3O^+ peut lui-même échanger un proton H^+ avec une autre molécule d'eau.

$$H_3O^+ + H_2O \longrightarrow H_2O + H_3O^+ \tag{1.9}$$

D'un point de vue fondamental, il se pose la question de savoir quel est le mécanisme atomique ou moléculaire gérant ce transfert de proton dans l'eau.

De manière plus générale, la réaction acide base et donc le transfert de proton est symbolisée par :

$$AH + B \longrightarrow A^- + BH^+ \tag{1.10}$$

A et B représentent les donneurs et accepteurs de protons. Souvent, l'échange a lieu entre molécules liées par liaison hydrogène.

$$AH \cdots B \longrightarrow A \cdots HB \tag{1.11}$$

C'est sous cette forme d'écriture du transfert de proton que nous focaliserons notre attention.

1.3.1.2 Importance biologique du transfert de proton

Le transfert de proton a un rôle essentiel dans le fonctionnement de l'organisme. Nous donnons ci-dessous des exemples significatifs.

La régulation de l'acidité de l'organisme est liée au transport des protons [65]. Dans les cellules, différentes réactions produisent des protons qui acidifient les milieux intracellulaires, modifiant l'équilibre acide base caractérisé par un pH proche de 7. Un tel

[6] parfois appelé ion oxonium, ion H^+ hydraté

déséquilibre est néfaste et peut conduire à la dénaturation des protéines : les protéines acceptent les protons en excès et s'agglutinent. La régulation de la concentration en protons se fait par d'autres protéines transporteurs, insérées dans la membrane cellulaire.

Les membranes sont des barrières dont la perméabilité est sélective. Elles sont constituées de protéines sous forme de canaux ou de pompes spécifiques qui régulent la composition moléculaire et ionique du milieu intra cellulaire. Les canaux et les pompes sont des systèmes de transport. Les canaux permettent aux ions de passer rapidement à travers les membranes dans une direction thermodynamique possible. Les pompes utilisent les molécules d'ATP [7] ou la lumière comme source d'énergie pour permettre le transport des ions ou molécules dans une direction thermodynamiquement défavorable.

Ainsi, la **pompe Na^+/H^+** permet le transport d'ions H^+ vers l'extérieur de la cellule en échange d'ions Na^+ entrant. Cette élimination des protons diminue l'acidité de la cellule.

Un autre exemple de pompe est celui de **l'ATP synthétase** (pompe à proton), située dans la membrane interne de la mitochondrie. Cette pompe utilise le gradient de protons pour synthétiser l'ATP nécessaire au fonctionnement de la chaîne respiratoire. Le gradient de protons créé permet de concentrer les molécules énergétiques à l'intérieur de la cellule.

La **bactériorhodopsine** est un autre exemple de protéine membranaire, effectuant un transport de proton. Cette protéine est constituée de 7 hélices et d'un chromophore central, le rétinal (cf. figure 1.14).

La pompe est activée par la lumière. L'énergie lumineuse excite le chromophore et induit des changements de conformation du rétinal, en particulier une isomérisation cis-trans de celui-ci. Cette protéine subit des changements conformationnels très rapides associés à des transferts de charges et induit un transfert de proton [8, 9].

[7] L'Adénosine Tri Phosphate est une molécule biologique importante pour le stockage de l'énergie nécessaire à la vie

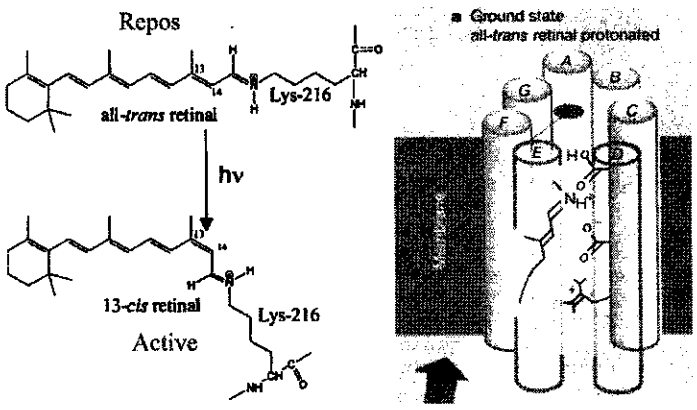


FIG. 1.14 – Transfert de proton dans la bactériorhodopsine [8,9].

1.3.2 Mobilité du proton dans l'eau

Les processus dont nous venons de parler se produisent dans l'eau. Il est donc fondamental de comprendre le **déplacement du proton dans l'eau**.

1.3.2.1 Forte mobilité du proton

Pour évaluer le déplacement d'un ion en solution, il est possible de mesurer sa conductivité k. Celle-ci est déterminée en mesurant la résistance électrique R de la solution, sur un échantillon de longueur l et de surface S.

$$k = \frac{l}{S \times R} \tag{1.12}$$

La conductivité d'une solution dépend du nombre d'ions présents. En tenant compte de la concentration molaire, nous parlons alors plutôt de conductivité molaire Λ_m. Nous définissons finalement la mobilité u de l'ion par la relation :

$$u = \frac{\Lambda_m}{zF} \tag{1.13}$$

où F est la constante de Faraday ($F = N_a e$) et z la charge électrique de l'ion.

Dans le tableau 1.3, nous avons représenté les valeurs de conductivité molaire et de mobilité pour quelques cations. En comparaison avec les autres cations, il apparaît que la mobilité du proton H^+ est très forte.

Cations	Conductivité molaire ($mS.m^2.mol^{-1}$)	Mobilité ($10^{-8}\ m^2.s^{-1}.V^{-1}$)
Ca^{2+}	11.90	6.17
Cu^{2+}	10.72	5.56
H^+	36.23	34.96
K^+	7.35	7.62
Na^+	5.01	5.19
NH_4^+	5.35	7.63
Zn^{2+}	10.56	5.42

TAB. 1.3 – Mobilité des cations dans l'eau [66].

Pour expliquer **cette mobilité anormale de l'ion H^+**, le mécanisme de Grotthuss est souvent invoqué.

1.3.2.2 Mécanisme de Grotthuss

Theodor Christian Johann Dietrich von Grotthuss (1785-1822) est l'un des premiers à proposer un modèle de conduction électrique lors de ses expériences sur les électrolytes. Il introduit, en 1806, l'idée d'un réseau puis d'un transport de charge le long de chaînes de molécules d'eau [10].

Une manière imagée de se représenter l'idée proposée par Grotthuss, est de considérer un message à transmettre à un destinataire. Notons cependant que cette image reste limitée. Deux cas sont possibles : le facteur se déplace lui-même jusqu'à la remise en main propre du document ou alors il fait passer la lettre d'un voisin à un autre se trouvant sur le chemin menant à destination. Nous comprenons que l'échange successif de cette lettre entre les différentes personnes permet au message d'arriver beaucoup plus rapidement. C'est ce concept que Grotthuss a introduit il y a bientôt deux siècles (cf. figure 1.15).

§. XIX.

Considérons maintenant une certaine quantité d'eau, composée d'oxigène représenté par le signe négatif (—), et d'hydrogène marqué par le signe positif (+). *Voy. Fig* I. Au moment qu'on établit un courant d'électricité galvanique dans cette eau, la polarité électrique se manifeste entre ses molécules élémentaires, de façon que celles-ci sembleront constituer *le complément de la pile en action*. En même temps, toutes les molécules d'oxigène, situées sur la route du courant, auront une tendance à se porter vers le pole positif, pendant que toutes les molécules d'hydrogène, situées sur la même route, tendront à parvenir au pole négatif.

Il en résulte que, lorsque la molécule d'eau représentée par *o h*, cède son oxigène *o* au fluide vitré du fil +, son hydrogène *h* se trouve sur-le-champ réoxigéné par l'arrivée d'une autre molécule d'oxigène *o* dont l'hydrogène *h'* se recombine avec *r*, etc., etc. La même chose a lieu, mais en sens contraire, relativement à la molécule d'eau Q P, laquelle, en cédant son hydrogène Q au fluide résineux du fil —, se trouve aussitôt *réhydrogénée* par l'arrivée de la molécule X; et cette succession de décomposition et de recombinaison des élémens de l'eau, continuera jusqu'à ce qu'elle soit complétement décomposée.

§. XX.

Il est clair que, dans toute cette opération les molécules d'eau, situées aux extrémités des fils conducteurs, seront seules décomposées, tandis que toutes celles placées intermédiairement échangeront réciproquement et alternativement leurs principes composans sans changer de nature. J'en déduis que, s'il étoit possible d'établir un courant d'électricité galvanique dans de l'eau, de façon qu'il décrivît dans celle-ci une ligne parfaitement circulaire, toutes les molécules du liquide, situées dans ce cercle, seroient décomposées, et à l'instant recomposées : d'où il suit que cette eau, quoique subissant l'effet de l'action galvanique, resteroit toujours eau.

FIG. 1.15 – Extrait de l'article de 1806 de Grotthuss dans lequel il émet l'idée de diffusion de structure appelée maintenant diffusion Grotthuss [10].

Revenons sur l'image scientifique de la mobilité de H^+. C'est le défaut de charge qui migre et non le proton lui-même. Ce déplacement se fait en intervertissant une liaison hydrogène faible avec une liaison covalente forte et vice et versa (cf. figure 1.16).

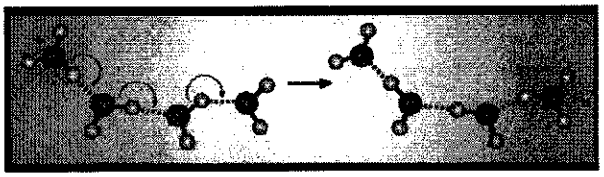


FIG. 1.16 – Transfert de charges à travers le réseau de liaisons hydrogène [11].

Le détail exact de ce processus fondamental fait l'objet de nombreuses recherches expérimentales et théoriques. Plusieurs arguments, comme le saut thermique [67], l'effet tunnel du proton causé par sa petite taille [68], les effets de solvatation (c'est-à-dire

le fait de tenir compte de l'environnement et donc des liaisons hydrogène [38]), sont invoqués pour expliquer ce mécanisme de transfert de charge à travers le réseau de liaisons hydrogène.

1.3.2.3 Détail du processus de transfert de charge

Le proton hydraté n'est jamais isolé mais il se lie à d'autres molécules d'eau. Il est important de savoir quelle est sa structure dans l'eau. Eigen [67] et Zundel [69] proposent chacun des modèles de structure du proton hydraté dans l'eau.

Manfred Eigen, en 1964, considère la forme $H_9O_4^+$ **(Eigen cation)** comme étant dominante dans l'eau. Dans cette structure, l'ion hydronium H_3O^+ central est lié par des liaisons hydrogène à trois molécules d'eau (cf. figure 1.17b). Une autre forme, $H_5O_2^+$ **(Zundel cation)**, est proposé par Georg Zundel en 1976 (cf. figure 1.17c). Ici le proton est délocalisé entre deux molécules d'eau pour former un dimère par l'intermédiaire d'une liaison "spéciale" $O \cdots H^+ \cdots O$.

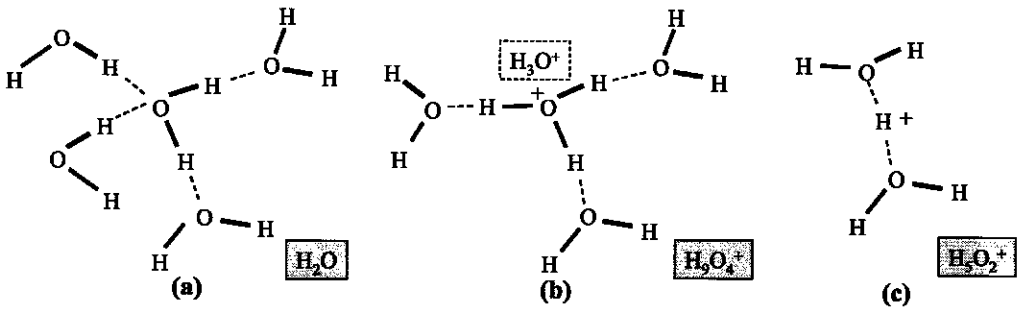


FIG. 1.17 – Environnement possible d'une molécule d'eau (a), Eigen (b), Zundel (c).

Simuler un excès de proton dans l'eau permet d'avoir une vue sur la nature microscopique de l'hydratation et de la diffusion du proton. Des simulations pour connaître la nature du proton hydraté en excès dans l'eau ont notamment été menées par le groupe de Parrinello [14]. Il en résulte que le proton hydraté peut être vu comme un défaut de charge se déplaçant dans le réseau de liaisons hydrogène en passant d'une forme Zundel

à une autre forme Zundel par l'intermédiaire de la forme Eigen[8]. Cependant, le proton hydraté n'est pas uniquement composé de l'une ou l'autre des deux formes. Il faut plutôt voir ces deux formes, Eigen et Zundel, comme des structures limites idéales [70] permettant de comprendre le processus de diffusion de charge. Le modèle utilisé, la méthode de Car-Parrinello, est limité à un petit nombre de molécules et de plus trouver la densité fonctionnelle capable de décrire les états de transition impliqués n'est pas facile.

Notre groupe collabore avec une équipe du Laboratoire de Physique Théorique des Liquides de l'université de Paris VI. Le groupe de Borgis a simulé, grâce au modèle EVB[9] étendu, la translocation de la liaison spéciale pour simuler pendant 1 ps le transfert de proton. Le modèle EVB étendu (à plusieurs états) est plus adapté aux liquides dans le sens ou il tient compte d'un plus grand nombre de molécules et donc d'une plus grande statistique. Dans le chapitre 2 de cette thèse, nous verrons plus en détail les simulations de dynamique moléculaire sur lesquelles nous basons ce travail de thèse (propriétés de structure et de dynamique d'un proton en excès dans l'eau, spectre d'absorption des formes Eigen, Zundel, temps de transfert attendu...). Nous présentons sur la figure 1.18 le résultat de leur simulation [12].

A partir de la forme Zundel $H_5O_2^+$ (t=15 fs), le proton va osciller entre les deux molécules d'eau et former une liaison spéciale. A cause de l'environnement, ce proton va se localiser préférentiellement vers une des deux molécules d'eau et former alors le cation Eigen $H_9O_4^+$ (t=45 fs). Une délocalisation de la charge entre les liaisons hydrogène de H_3O^+ conduit à préférer un des trois hydrogènes pour une nouvelle formation de liaison hydrogène avec une autre molécule d'eau de l'environnement. Il se forme alors une autre espèce Zundel (t=250 fs) et la charge s'est déplacée sans qu'il y ait eu un déplacement physique de l'ion hydrogène initial. Cette image de translocation de H_3O^+ à travers le réseau de liaisons hydrogène dans l'eau est maintenant communément acceptée.

[8] Ou inversement : des simulations ont été faites pour savoir si une forme est privilégiée ou non (§ 2.3).
[9] Empirical Valence Bond (§ 2.3).

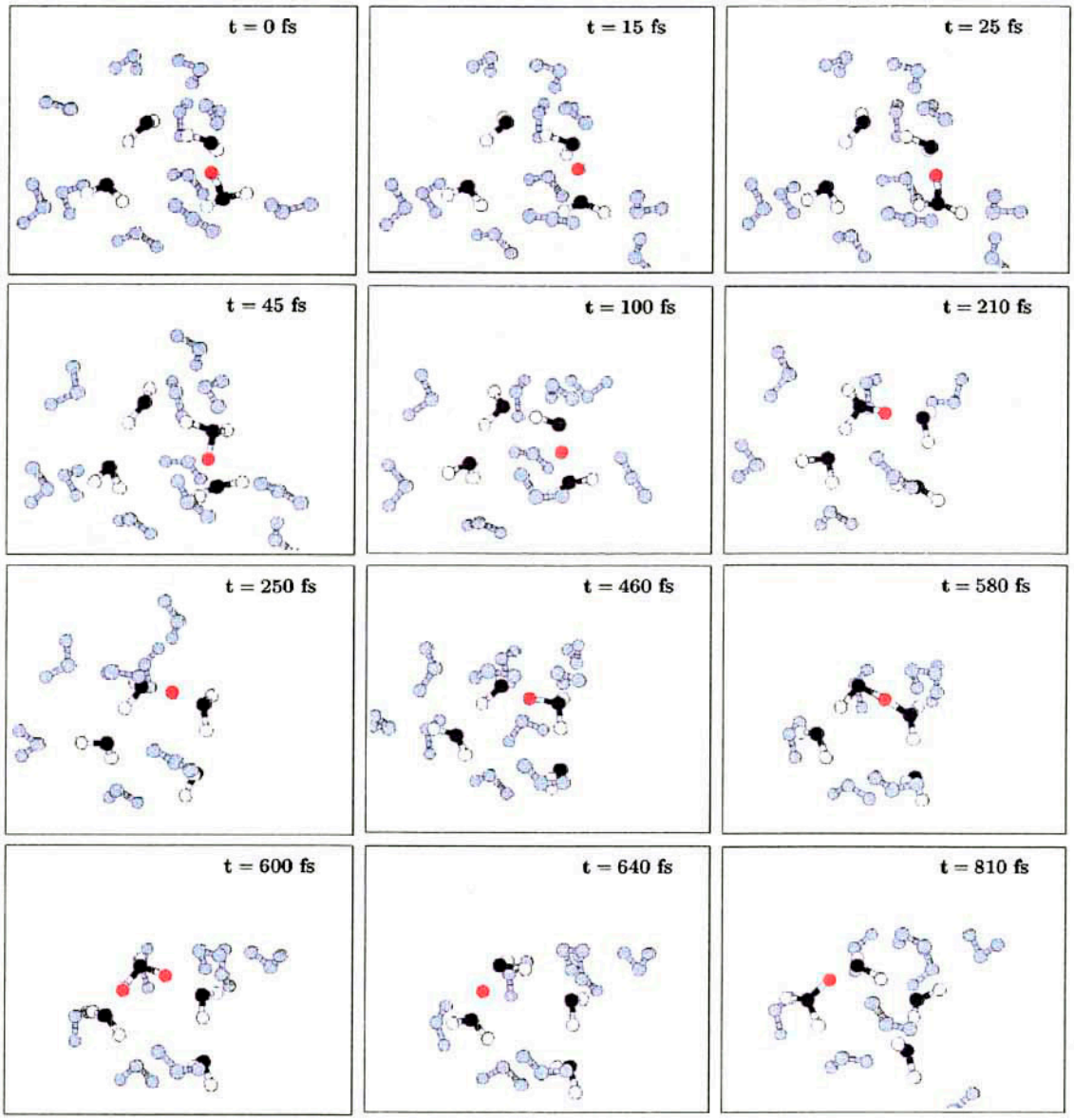


FIG. 1.18 – Suite de deux translocation de la liaison "spéciale", entre 100 et 210 fs et à 600 fs [12].

Dans cette figure, nous observons deux translocations de deux liaisons spéciales. La première translocation se produit entre 100 et 210 fs et la seconde vers 600 fs. Nous voyons qu'à t= 600 fs, nous ne pouvons pas désigner lequel des deux atomes d'hydrogène va former le dimère $H_5O_2^+$. Nous ne pouvons donc pas savoir à cet instant si la translocation va se produire sur la molécule de gauche ou si un retour vers la molécule initiale va être privilégié. Ceci montre que le temps de translocation est dépendant de l'environnement.

Le réseau de liaisons hydrogène joue un rôle fondamental dans la diffusion du proton dans l'eau [13, 71]. Pour comprendre son mouvement, il est nécessaire de rappeler qu'une molécule d'eau a la possibilité de réaliser quatre liaisons hydrogène (cf. figure 1.17a). Ainsi H_2O a un nombre de coordination[10] égal à quatre.

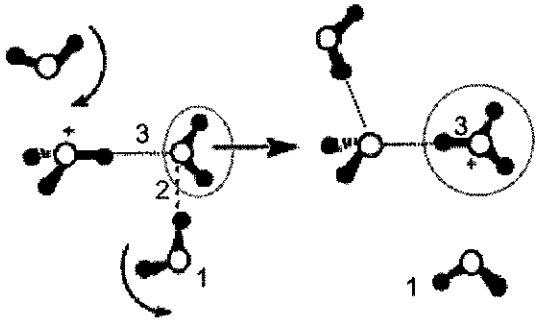


FIG. 1.19 – Passage d'un proton entre deux molécules d'eau [13].

Dans la partie gauche de la figure 1.19, la molécule d'eau entourée possède deux types de liaisons : deux liaisons covalentes et deux liaisons hydrogène. Pour que cette molécule puisse recevoir un proton de la molécule voisine H_3O^+ possédant un nombre de coordination de trois (cf. figure 1.17b), il faut que la molécule d'eau réduise son nombre de coordination à trois. Pour se faire, la rotation d'une des molécules d'eau (1) provoquée par l'environnement induit en même temps une rupture de la liaison hydrogène (2). La molécule d'eau entourée possède alors le nombre de coordination caractéristique de trois comme pour H_3O^+. L'excès de charge positive sur H_3O^+ va se déplacer à travers un transfert de proton. La liaison hydrogène (3) va changer petit à petit de nature pour former une liaison covalente.

Nous voyons que le transfert de proton s'accompagne d'un profond réarrangement du réseau de liaisons hydrogène puisque la molécule d'eau passe d'une conformation tétraédrique à quatre liaisons à une configuration plane à trois liaisons. Ce réarrangement

[10]Le nombre de coordination permet de quantifier le nombre de molécules liables à une espèce

concerne non seulement les molécules directement impliquées par le transfert, mais également la première couche de solvatation. Le transfert de proton nécessite donc la rotation des molécules d'eau du réseau de liaisons hydrogène.

Le taux de diffusion du proton va donc être limité par cette étape de réorientation des molécules. Ces rotations sont gênées par les liaisons hydrogène et c'est pourquoi il nous a paru intéressant d'étudier la rotation de molécules d'eau dans l'eau pure. Les expériences sur la rotation, basées sur des mesures pompe sonde résolues en polarisation, sont exposées dans le chapitre 4.

1.3.2.4 Echelles de temps

Nous adoptons la vision de Borgis et Vuilleumier qui explique le mécanisme de Grotthuss (diffusion de proton) comme étant la translocation d'un dimère $H_5O_2^+$ à travers le réseau de liaisons hydrogène de l'eau. Le proton se transfère très rapidement et de façon récurrente le long de la liaison centrale de ce dimère et forme ce que nous appelons une liaison spéciale. Plusieurs temps sont obtenus par simulation, mais leur association au phénomène est parfois délicate.

Le passage d'un proton localisé sur une molécule d'eau vers un proton localisé sur une autre molécule d'eau (cf. figure 1.20) dure environ **100 fs**. Pendant ce passage, le proton oscille entre les deux molécules d'eau toutes les 10 fs.

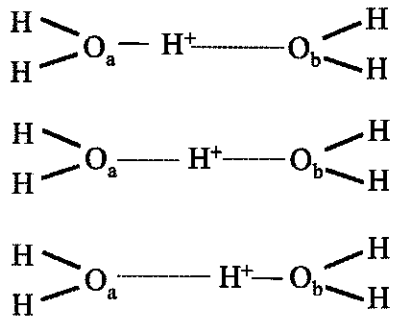


FIG. 1.20 – Passage d'une forme localisée du proton à une autre forme localisée.

De temps en temps, ce proton reste localisé sur une des deux molécules d'eau du dimère et forme alors $H_5O_2^+$ asymétrique (cf. figure 1.21b) ou forme localisée du proton appelé $H_9O_4^+$ selon le nombre de molécules d'eau voisines. Le temps de vie de cette forme est de l'ordre de **0,3 ps**. Cette forme localisée entourée de molécules d'eau possède un de ses protons qui sera à son tour engagé dans une nouvelle liaison spéciale (figure 1.21c). Le passage de (1.21a) à (1.21c) est la réaction proprement dite de translocation de la liaison spéciale. Le temps de vie du dimère est approximativement de **1 ps**.

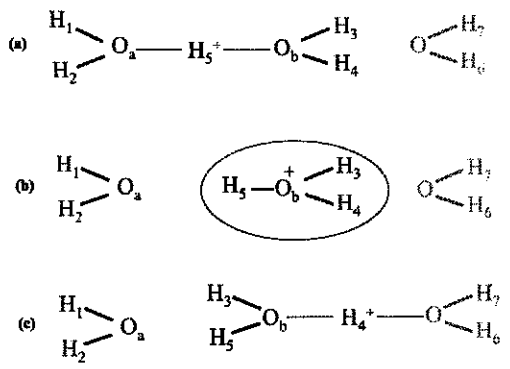


FIG. 1.21 – Translocation de la liaison spéciale.

Toutes ces valeurs de temps sont estimées à partir de simulations de dynamique moléculaire [12] permettant de suivre un proton en excès parmi 108 molécules d'eau pendant 100 ps. Durant ce temps, 2500 transferts de proton ont eu lieu.

Ces simulations ont permis de suivre le déplacement de la charge en fonction du temps et de calculer le coefficient de diffusion du proton en excès dans l'eau $D_{proton} = 6.10^{-5}\ cm^2s^{-1}$. Nous constatons que la migration de la charge est plus rapide que l'auto diffusion de l'eau $D_{eau} = 2.10^{-5}\ cm^2s^{-1}$. Les simulations et les mesures montrent que le coefficient de diffusion des molécules d'eau est inférieur à celui du proton en excès dans l'eau. La différence entre les valeurs des constantes de diffusion indiquée ci-dessus est attribuée aux réactions de transfert de charge.

La translocation de la liaison spéciale est possible en tenant compte des rotations des

molécules d'eau avoisinant la charge. Plusieurs mesures du temps de réorientation ont déjà été réalisées [37], mais elles portent à discussion. Nous avons estimé ce temps de réorientation à **2,5 ps** par une expérience résolue en temps et en polarisation (cf. chapitre 4).

Tous les temps présentés dans ce paragraphe sont encore sujets à discussion. Très peu d'expériences ont été effectuées pour le moment et aucune ne porte sur le transfert de proton en phase liquide. Un de nos objectifs est d'apporter, par nos expériences de spectroscopie résolue en temps, une réponse expérimentale sur ces échelles de temps.

1.3.3 Expérience innovante

Pour étudier expérimentalement la mobilité anormale du proton dans l'eau, nous envisageons trois expériences : une sur les **rotations des molécules d'eau**, une sur la **dynamique de l'eau pure** donnant des informations inédites et une de spectroscopie résolue en temps du cation **Eigen** tenant compte des études précédentes sur l'eau pure. La perspective offerte ici est de réaliser la première mise en évidence expérimentale du transfert de proton en phase liquide. Dans l'étude du proton en excès dans l'eau, nous comprenons qu'il n'est pas évident de connaître la nature exacte du proton hydraté. Pour savoir si nous sommes en présence de la forme Eigen ou Zundel (cf. figure 1.22), la première démarche est de connaître les signatures spectrales de ces deux formes limites.

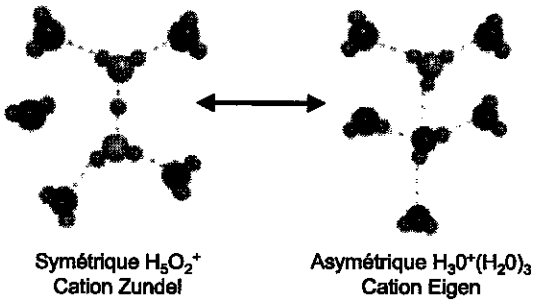


FIG. 1.22 – Forme proton hydraté Eigen et Zundel [14].

Des expériences non résolues en temps ont été menées par Kim [72] pour connaître

les spectres du proton hydraté dans des solutions HCl dans l'eau et NaCl dans l'eau. Asmis [73] a étudié le dimère Zundel à l'état gazeux. La signature spectrale se situe essentiellement autour de 2000 cm^{-1}. Mais il existe une contribution de la forme Eigen vers 2900 cm^{-1}. Associer le mode de vibration à la fréquence est encore loin d'être évident. Les simulations de dynamique moléculaire de Borgis (cf. chapitre 2) donnent une idée des signatures spectrales des formes localisées et non localisées du proton. Nous présenterons au chapitre 4 la **première étude de spectroscopie résolue en temps du cation Eigen** dont la signature spectrale est estimée autour de 2800 cm^{-1}.

Les expériences de rotation moléculaire sont introduites pour vérifier les mesures du temps de réorientation. Ce temps nous permet de plus, de confirmer le rôle de la rotation des molécules dans le mécanisme de diffusion du proton. Ces mesures démontrent le couplage entre les fréquences de OH des molécules d'eau et les rotations des molécules, et permettent de suivre la rotation des molécules en temps réel (cf. chapitre 4).

Avant de conclure, signalons les expériences résolues en temps sur le transfert de proton acide base publiées très récemment. Cohen [74] mesure le taux de transfert de proton entre HPTS[11] et une base en utilisant des impulsions pompe-sonde femtoseconde dans le visible. Nibbering [75] utilise des impulsions infrarouges pour venir provoquer et sonder le transfert du deutérium de HTPS dans D_2O vers l'acétate. Il estime ce transfert à 150 fs. Ces expériences sont bien entendu apparentées aux nôtres mais ne donnent aucune information sur le transfert de H^+ **dans l'eau**.

[11]HPTS : 8 HydroxyPyrène 1,2,6 TriSulfonate schématisé par ROH

Chapitre 2

Physique des liquides

Pourquoi étudier la phase liquide ? Elle est essentiellement la plus abondante à l'état naturel et elle intervient dans de nombreux processus chimiques ou biologiques. Dans les liquides, les possibilités d'interaction conduisent à des réactions chimiques plus aisées que dans les gaz. Nous percevons l'importance de la phase liquide par l'exemple de l'eau qui est le constituant principal du corps humain [22]. C'est un objet biologique indispensable dont l'étude est complexe mais primordiale. Pour l'étude des protéines, par exemple, la phase liquide permet de se rapprocher des conditions in vivo, contrairement au cas des protéines cristallisées.

Comment étudier la phase liquide ? Nous effleurons dans ce chapitre les méthodes expérimentales d'étude des liquides en mentionnant le creusement de trou résolu en temps qui est la technique utilisée dans cette thèse. L'interprétation des expériences en phase liquide doit prendre en compte l'aspect statistique et aléatoire des mouvements moléculaires. L'outil statistique privilégié est la fonction de corrélation. Elle permet de quantifier les notions de dépendance de molécules entre elles. Dans le cas concret de l'eau liquide, pour observer le comportement d'une molécule, nous devons tenir compte des différentes interactions avec les autres molécules d'eau de l'environnement. Pouvoir extraire du mouvement global la contribution de la molécule ciblée n'est pas simple, ceci essentiellement à cause de la présence du solvant[1].

[1]Solvant (environnement) : substance liquide qui a la capacité de dissoudre un soluté.

La complexité de la structure et de la dynamique des liquides fait qu'il est difficile de développer des théories satisfaisantes sur cet état de la matière. L'obstacle conceptuel majeur, qui empêche une description complète des liquides, est qu'ils sont sujets aux phénomènes à plusieurs corps.

Dans ce chapitre, nous présentons les aspects théoriques expliquant les mouvements des molécules d'eau mais aussi les simulations de dynamique moléculaire du proton dans l'eau. Nous introduisons dans un premier temps dans le **paragraphe 2.1**, la structure des liquides par la fonction de distribution radiale. Sa connaissance permet de comprendre et d'analyser le mouvement des molécules dans l'eau liquide. Une manière de venir étudier la dynamique aléatoire des molécules est de considérer la fonction de corrélation de quantités dynamiques comme le moment dipolaire. L'évolution temporelle de ces fonctions permet d'accéder au temps nécessaire pour qu'une molécule particulière perde la mémoire de son état initial du fait des interactions avec d'autres molécules. Ces fonctions nous renseignent donc sur la dynamique du solvant. Pour accéder à ces fonctions de corrélation, plusieurs techniques expérimentales sont envisageables.

Le **paragraphe 2.2** insiste sur la théorie des mouvements moléculaires, relative à la technique du creusement de trou, qui permet d'expliquer et d'interpréter les expériences que nous avons réalisées dans l'eau ainsi que celle sur la rotation des molécules d'eau. Ces expériences sont présentées dans le chapitre 4. Dans le **paragraphe 2.3** sont exposés les principes des simulations de dynamique moléculaire dont nous nous sommes inspirés pour accéder aux spectres d'absorption linéaire du proton dans l'eau pure. Les calculs de spectres infrarouges permettent de traduire en signatures spectrales les formes moléculaires que nous cherchons à suivre lors de l'étude expérimentale de dynamique du "proton" dans l'eau. Les formes $H_5O_2^+$ ou H_3O^+ ne présentent pas des absorptions aux mêmes fréquences, ce qui permet de les distinguer expérimentalement.

2.1 Structure et dynamique des liquides

2.1.1 Liquide : un des états de la matière

Le liquide est un état de la matière intermédiaire entre le solide et le gaz. Au niveau macroscopique les liquides se distinguent des solides cristallins et des gaz par le fait qu'ils s'adaptent au volume qu'ils occupent alors que les gaz occupent tout l'espace et que les solides gardent une forme bien déterminée. A l'échelle moléculaire les liquides n'ont pas d'ordre comme les solides mais ils possèdent des degrés de régularité sur une petite distance (quelques diamètres de molécules), alors que les gaz ont eux une organisation moléculaire complètement aléatoire. Ceci est rappelé dans le tableau ci-dessous.

Etat	Force intermoléculaire	Arrangement moléculaire
Gaz	Faible	Chaotique
Solide	Forte	Ordonné
Liquide	Moyenne	Partiellement ordonné

TAB. 2.1 – Résumé des principales caractéristiques des états de la matière.

Les positions relatives moyennes des particules d'un liquide s'expriment par **la fonction de distribution radiale** $g(r)$. Cette fonction est définie de telle façon que $g(r)r^2dr$ représente la probabilité de trouver une molécule dans un intervalle dr à une distance r d'une autre molécule.

La fonction de distribution radiale est donnée pour l'eau dans la figure 2.1 ci-dessous. En abscisse est repérée la position des différents atomes. A r=0 se trouve l'atome d'oxygène central de la molécule d'eau et nous regardons à travers les fonctions g_{OH} et g_{OO} les positions des atomes H et O à partir de cet oxygène.

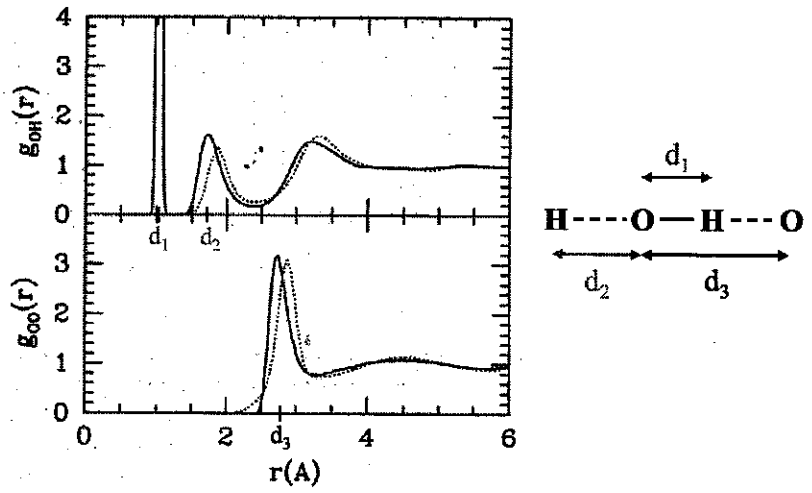


FIG. 2.1 – Fonctions de distribution radiale de l'oxygène et de l'hydrogène de l'eau pure g_{OO} et g_{OH}. Trait plein : simulation de 108 molécules [12]. Trait pointillé : expérience de Soper [15].

Ces deux fonctions sont souvent utilisées pour décrire la structure de l'eau. Le premier pic de g_{OO} représente la distance moyenne entre molécule proche voisin. Le second pic correspond à la distance moyenne entre deuxième voisin. Dans la fonction g_{OH} le premier pic à 1 Å représente la distance ici la liaison covalente O-H et le deuxième pic à 1,8 Å représente la liaison hydrogène $O \cdots H$. De ces mesure est déduite la signature de la structure tétraédrique de l'eau.

La fonction de distribution radiale est déterminée expérimentalement par réalisation d'un spectre de diffraction de rayons X. Une analyse de Fourier permet alors d'en déduire le réarrangement des molécules dans le liquide. Cette fonction peut être aussi obtenue de manière théorique par des simulations de type Monte Carlo ou des simulations de dynamique moléculaire en faisant des hypothèses sur les forces d'interaction mises en jeu.

A l'aide de cette fonction de distribution radiale, les propriétés thermodynamiques du liquide comme l'énergie interne sont calculées. Cette fonction permet de connaître les positions r des particules, rendant possible le calcul du coefficient d'auto diffusion donné par la formule d'Einstein :

$$D = \frac{1}{6}\frac{\langle r^2(t) - r^2(0)\rangle}{t} \tag{2.1}$$

Une idée de valeur expérimentale est $D = 2,3 \times 10^{-5}\ cm^2 s^{-1}$ pour l'eau. Ce coefficient indique le déplacement carré moyen des molécules d'eau en fonction du temps.

La principale difficulté dans l'étude des liquides vient du fait que la "structure" change continuellement sous l'influence des déplacements d'atomes dus aux mouvements thermiques sur une échelle de temps ultracourte. Étudier la dynamique des molécules est une source d'informations complémentaires.

2.1.2 Dynamique des molécules dans les liquides

Le problème des mouvements dans les liquides est complexe. Une des caractéristiques des liquides est de "transporter" des propriétés physiques. Ce transport peut se faire selon différents processus suivant la propriété considérée, comme la diffusion pour la migration de matière, la viscosité pour la migration de quantité de mouvement, la conduction thermique pour la migration d'énergie ou encore la conduction électrique pour la migration d'ion sous l'influence d'un champ électrique.

Notre attention se porte sur ce dernier cas. Nous **cherchons à comprendre le mouvement d'un ion dans l'eau**. Une expérience élémentaire pour mieux comprendre la nature du mouvement moléculaire est de provoquer le déplacement des ions dans une solution par application d'une différence de potentiel au moyen de deux électrodes immergées. Des mesures de conductivité de différents cations dans l'eau permettent de déduire les mobilités de ces ions (cf. Tab 1.3 au §1.3.2.1). Comme nous l'avons mentionné au chapitre précèdent, la forte mobilité du proton ou ion hydrogène dans l'eau liquide a été constatée depuis de nombreuses années.

L'étude de dynamique moléculaire dans les liquides permet d'étudier la diffusion de particules (molécules chargées ou non) dans le liquide. Lors de cette étude, une des questions est de déterminer à quelle distance de son lieu initial est-il probable de retrouver

la particule après un certain intervalle de temps. Si ce temps est suffisamment grand, la particule perd la mémoire de ses premières collisions (processus markovien) et le mouvement moléculaire est caractérisé par la diffusion. Ainsi, à travers le coefficient de diffusion de la particule (cf. équation 2.1), nous pouvons connaître le temps que met la particule à balayer une certaine surface.

2.1.3 Les fonctions de corrélation et d'autocorrélation

Ces mouvements dans les liquides sont liés aux interactions entre molécules. La réponse d'un système sur l'autre est décrite en terme de **fonctions de corrélation temporelle de variables dynamiques.** Ces fonctions fournissent une méthode concise pour exprimer le degré avec lequel deux propriétés dynamiques différentes ou non sont corrélées sur une période de temps.

Les propriétés de base de ces fonctions utiles pour la compréhension de la spectroscopie sont mentionnées ci-dessous. Ces fonctions sont particulièrement importantes pour l'étude du liquide, dans la mesure où celui ci est un lieu de processus stochastiques traités par la physique statistique.

Le principal objectif de la statistique consiste à déterminer la distribution de n'importe quel sous-système. Les grandeurs physiques qui caractérisent un corps macroscopique en équilibre sont pratiquement toujours égales à leur valeur moyenne. Le calcul de la valeur moyenne des différentes grandeurs est facilité en physique statistique grâce à la fonction de distribution ou moyenne statistique. Dans l'hypothèse ergodique la moyenne statistique est équivalente à la moyenne temporelle [76].

$$\overline{f} \equiv_{T\to+\infty}^{lim} \frac{1}{T}\int_0^T f(t)dt = \langle f \rangle \tag{2.2}$$

Lorsqu'un système macroscopique se trouve dans un état tel que les valeurs des grandeurs physiques macroscopiques caractérisant n'importe quelle partie du système sont égales à leurs valeurs moyennes, le système se trouve dans un état d'équilibre statistique (équilibre thermodynamique ou thermique). Si ce système est mis hors équilibre par une action extérieure, puis abandonné à lui- même, il revient à un état d'équilibre au bout

d'un certain temps. L'intervalle de temps au bout duquel le système revient à son état d'équilibre statistique est appelé temps de relaxation.

Considérons une grandeur physique $X(t)$. Au cours du temps la grandeur subit de petites fluctuations autour de sa valeur moyenne $\langle X \rangle$ définie par l'équation (2.2). Notons $x(t)$ la différence entre la valeur instantanée du moment dipolaire $X(t)$ et sa valeur moyenne $\langle X \rangle$ de sorte que la valeur moyenne de X ,$\langle x \rangle$, soit nulle.

$$x(t) = X(t) - \langle X \rangle \tag{2.3}$$

et

$$\langle x \rangle = \langle X(t) - \langle X \rangle \rangle = 0 \tag{2.4}$$

Il existe une certaine corrélation entre les valeurs de $x(t)$ à différents instants tout comme un lien existe entre les positions des particules par suite de leurs interactions. Cela signifie qu'à un instant donné t la valeur de $x(t)$ exerce une influence sur les probabilités de ses autres valeurs à un autre instant t'.

Nous pouvons caractériser la corrélation temporelle par la valeur moyenne du produit $\langle x(t)x(t') \rangle$. Il s'agit ici d'une moyenne statistique, c'est à dire une moyenne sur les probabilités de toutes les valeurs que peut prendre la grandeur x aux instants t et t'. En régime stationnaire une telle moyenne ne dépend que de la différence $t - t'$ et on définit la fonction d'autocorrélation :

$$\varphi(\tau) = \langle x(0)x(\tau) \rangle \tag{2.5}$$

qui s'écrit d'après l'équation 2.2 :

$$\langle x(0)x(\tau) \rangle = \lim_{T \to +\infty} \frac{1}{T} \int_0^T x(t)x(t+\tau)dt \tag{2.6}$$

La valeur de $x(t)$ est corrélée à celle de $x(t+\tau)$ quand τ est petit. Cette corrélation est perdue quand τ est plus grand que la période des fluctuations. Lorsque l'on fait croître indéfiniment la différence de temps, la corrélation s'estompe et la fonction $\varphi(t)$ tend vers

0. De plus $\varphi(\tau)$ est paire. Notons que la corrélation entre deux propriétés différentes A et B est donnée par la fonction de corrélation croisée suivante :

$$\langle A(0)B(\tau)\rangle = \lim_{T\to+\infty} \frac{1}{T}\int_0^T A(t)B(t+\tau)dt \tag{2.7}$$

Lorsque A = B nous parlons de fonction d'autocorrélation.

En réalité, dans les expériences, nous avons accès à la mesure de la densité spectrale $I(\omega)$. Celle-ci est reliée à la fonction de corrélation par une simple transformée de Fourier inverse [77].

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp(-i\omega t)\,\langle A^*(0)A(t)\rangle \tag{2.8}$$

où A^* est le complexe conjugué de A.

$$\langle A^*(0)A(t)\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \exp(i\omega t) I(\omega) \tag{2.9}$$

Un exemple simple est la mesure de l'absorption et donc du coefficient d'absorption d'un liquide déduite de la formule de Gordon [41] suivante :

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi}{3c\hbar nV}\omega(1-\exp(-\frac{\hbar\omega}{k_BT}))\int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(-i\omega t)\,\langle M(0)M(t)\rangle \tag{2.10}$$

avec ω la fréquence circulaire de la lumière incidente, V le volume du liquide, n l'indice de réfraction et $M(t)$ le moment dipolaire du liquide.

La caractéristique principale dans cette expression est $\langle M(0)M(t)\rangle$, appelée fonction de corrélation à deux temps du moment dipolaire électrique. C'est le moment dipolaire qui apparaît dans cette expression car c'est la quantité qui se couple au champ électrique de la lumière.

Cette formule du coefficient d'absorption sera étendue au paragraphe §2.2 dans le cas d'une expérience pompe-sonde. Dans ce cas il apparaît des fonctions de corrélation à 4 temps. Nous verrons également au § 2.3 comment cette fonction permet de calculer les spectres d'absorption linéaire par transformée de Fourier à partir de simulation de dynamique moléculaire.

2.2 Théorie des mouvements moléculaires dans l'eau

Dans cette partie, nous exposons la théorie qui permet d'interpréter les expériences de type hole burning. Cette théorie de la réponse non linéaire a été développée par les Professeurs Bratos et Leicknam du Laboratoire de Physique Théorique des Liquides avec qui nous collaborons [24, 78, 79].

2.2.1 Théorie de la réponse non linéaire : la polarisation

La théorie de la réponse non linéaire est un formalisme utilisé pour le calcul de la polarisation optique et de la susceptibilité, deux observables clés pour la compréhension et l'interprétation des spectres expérimentaux. Lors d'une expérience pompe sonde sur un système liquide, nous mesurons la polarisation du système due à la perturbation des impulsions pompe sonde, c'est-à-dire du champ électrique E. Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 1, la polarisation linéaire induite P dans un milieu caractérisé par un champ électrique est $P = \chi E$ [25–27]. De manière générale

$$P = \sum_n P^{(n)} \tag{2.11}$$

avec la polarisation à l'ordre n :

$$P^{(n)} = \chi^{(n)} E^n \tag{2.12}$$

Le système liquide le plus simple est schématisé dans la figure 2.2 par un système à deux niveaux dans un bain thermique perturbé par un champ électrique.

La perturbation du milieu se mesure par la création d'une polarisation induite dans le système. Le système est caractérisé par un ensemble de dipôles, de moment dipolaire électrique $\mu = q\ d$ où d est la distance entre les deux atomes comportant les charges $\pm\ q$ formant le dipôle. La valeur du moment dipolaire dépend donc de la distance entre les charges. Pour une molécule d'eau, le moment dipolaire μ est non nul, formant ainsi une molécule polaire. Au niveau macroscopique cependant, l'ensemble des molécules du système liquide forme un milieu où le moment dipolaire total est nul.

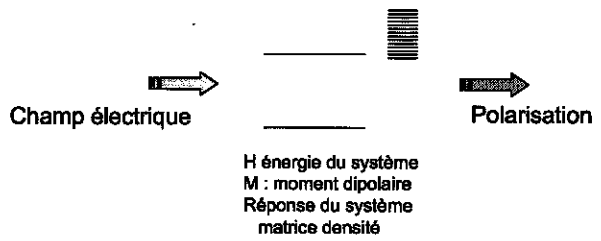


FIG. 2.2 – Système à deux niveaux baignant dans un bain et perturbé par un champ électrique. L'hamiltonien du système est : $H = H_0 + H_\prime$.

Lorsque le champ intervient, il déplace le centre des charges et polarise ainsi la molécule en lui donnant un moment dipolaire induit. Nous parlons de polarisation d'un échantillon pour quantifier la densité des moments dipolaires $\bar{\mu} = < M >$ avec M l'opérateur moment dipolaire.

La valeur moyenne de la polarisation à chaque instant est donnée par

$$< P(t) >= Ntr[\rho(t)M] \tag{2.13}$$

où N est la densité des molécules.

Nous calculons cette observable au moyen de **la matrice densité** $\rho(t)$ qui permet de prendre en compte l'aspect statistique du liquide. La matrice densité est un concept important en optique non linéaire. Il est en effet plus facile de considérer la représentation en matrice densité pour décrire la nature complexe dans les interactions non linéaires [78].

La méthode consiste à partir de l'évolution temporelle de l'opérateur densité $\rho(t)$ dans l'espace de Liouville, gouvernée par l'équation de Liouville (parfois appelée équation de Bloch).

$$\frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = -iL\ \rho(t) \tag{2.14}$$

où L est l'opérateur de Liouville agissant sur A :

$$LA = \frac{1}{\hbar}\ [H, A] \tag{2.15}$$

où [,] est le commutateur et H l'hamiltonien. Celui-ci est divisé en deux parties : le système

non pertubé H_0 et l'interaction H' selon :

$$H = H_0 + H' \tag{2.16}$$

Nous avons donc l'opérateur de Liouville :

$$L = L_0 + L' \tag{2.17}$$

où $L_0 A = \frac{1}{\hbar}\,[H_0, A]$ et $L' A = \frac{1}{\hbar}\,[H', A]$.

L'hamiltonien qui décrit l'interaction entre les molécules (caractérisées par l'opérateur moment dipolaire M) et le champ émis E est donné par :

$$H' = -ME \tag{2.18}$$

Ainsi $\rho(t)$, déterminé à partir de l'équation de Liouville (2.14), devient :

$$\rho(t) = \rho_{equilibre} - i\int_{-\infty}^{t} dt' \exp[iL_0(t'-t)]iL'\rho(t') \tag{2.19}$$

Dans un milieu isotrope comme les liquides et les gaz, les termes de polarisation d'ordre pair sont nuls [25, 26]. Il est donc suffisant de considérer les interactions d'ordre impair. L'ordre non linéaire le plus bas dans la polarisation dans un milieu isotrope est le troisième ordre de la polarisation : $P^{(3)} = \chi^{(3)}E^3$. Notre système pompe sonde est caractérisé par la polarisation d'ordre 3. Il faut développer $\rho(t)$ au 3eme ordre de perturbation en L'. A chaque ordre supplémentaire, l'opérateur L' agit une nouvelle fois sur l'opérateur densité, donnant au troisième ordre trois commutateurs imbriqués.

$$\rho(t) = \rho^{(0)}(t) + \rho^{(1)}(t) + \rho^{(2)}(t) + \cdots + \rho^{(n)}(t) + \cdots \tag{2.20}$$

Ainsi

$$\rho^{(1)}(t) = -i\int_{-\infty}^{t} dt' \exp[iL_0(t'-t)]iL'\rho_{equilibre}(t') \tag{2.21}$$

Nous utilisons l'équation (2.15) pour remplacer dans $\rho^{(1)}(t)$ le terme $L'\rho_{equilibre}$ par

$$L'\rho_{equilibre} = [H', \rho_{equilibre}] \tag{2.22}$$

Notons que l'expression complète de $\rho^{(1)}(t)$ fait également intervenir des termes en $\exp[iL_0t]$. Nous retrouverons ces termes dans l'équation (2.30) complète du signal indiquée ci-dessous.

A l'ordre 2, $\rho^{(2)}(t)$ contient :

$$L'L'\rho_{equilibre} \propto [H', [H', \rho_{equilibre}]] \tag{2.23}$$

et à l'ordre 3, $\rho^{(3)}(t)$ contient :

$$L'L'L'\rho_{equilibre} \propto [H', [H', [H', \rho_{equilibre}]]] \tag{2.24}$$

Nous voyons qu'à l'ordre trois, le système interagit 3 fois avec le champ électromagnétique pour donner la polarisation non linéaire. C'est pourquoi l'expression de la polarisation va contenir 3 intégrales temporelles . En tenant compte du développement perturbatif (2.24) et de l'énergie d'interaction (2.18) selon [78], cette expression s'écrit :

$$\begin{aligned} P^{(3)}(r,t) &= \frac{N}{V}\int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^\infty d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \\ &\times \ (E(r,t-\tau_1)E(r,t-\tau_1-\tau_2)E(r,t-\tau_1-\tau_2-\tau_3)) \\ &\times \ \frac{i}{\hbar}tr(M\exp(-iL_0)\tau_1[M,\exp(-iL_0)\tau_2[M,\exp(-iL_0)\tau_3[M,\rho_{equilibre}]]]) \end{aligned} \tag{2.25}$$

S'il y a trois champs de fréquence $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ et de vecteurs d'onde k_1, k_2, k_3, le signal généré, proportionnel à la polarisation, a des composantes à toutes les fréquences ω_s données par

$$\omega_s = \pm\omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3 \tag{2.26}$$

et des vecteurs d'onde k_s donnés par

$$k_s = \pm k_1 \pm k_2 \pm k_3 \tag{2.27}$$

ce qui correspond à un grand nombre de phénomènes comme les spectroscopies Raman, le creusement de trou et l'écho de photon. Pour les études des dynamiques moléculaires dans les liquides, les **expériences résolues en temps** sont variées et complémentaires. Dans cette thèse, la technique d'étude des liquides est le creusement de trou résolu en temps. Le paragraphe suivant présente la théorie associée.

2.2.2 Spectroscopie pompe sonde infrarouge de l'eau

2.2.2.1 Expression du signal théorique pompe sonde de l'eau

Les premières expériences de spectroscopie pompe sonde résolues en temps, réalisées dans l'eau (mélange HDO/D_2O) [49] procurent des spectres expérimentaux qui demandent à être interprétés. C'est ainsi que le développement d'une théorie sur l'absorption pompe sonde dans l'eau liquide a été initié [78]. L'équipe du professeur Bratos formule une théorie complémentaire à celle du professeur Mukamel pour calculer la quantité mesurée lors d'une expérience de creusement de trou par spectroscopie pompe sonde sur un système liquide perturbé.

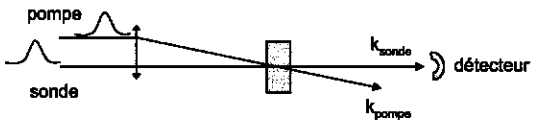


FIG. 2.3 – Schéma de principe d'une expérience pompe sonde dans un liquide

Le système considéré est une solution isotopique HDO dans D_2O à l'équilibre thermodynamique. Il est soumis à une impulsion pompe intense à la fréquence Ω_1 représenté par le champ électrique E_1. Celle-ci apporte le système dans un état excité. Une impulsion sonde de faible énergie à la fréquence Ω_2 représenté par le champ électrique E_2 explore son retour à l'état fondamental. Ces deux impulsions sont séparées d'un délai τ.

L'expérience est différentielle. La quantité mesurée expérimentalement est le signal $S(\Omega_1, \Omega_2, \tau)$. Il est défini comme étant la différence d'absorption de la sonde en présence de pompe $W(\Omega_1, \Omega_2, \tau)$ et en absence de pompe $W(\Omega_2)$.

$$S(\Omega_1, \Omega_2, \tau) = W(\Omega_1, \Omega_2, \tau) - W(\Omega_2) \tag{2.28}$$

Ce signal est relié à la polarisation au troisième ordre, caractéristique de la réponse non linéaire d'un liquide isotrope, en considérant la loi de Joule [78].

$$S(\Omega_1, \Omega_2, \tau) = -V \int_{-\infty}^{\infty} dt \frac{dE_2}{dt} P^{(3)} \tag{2.29}$$

La loi de Joule permet de relier l'absorption de la sonde à la puissance dissipée par l'échantillon lors du passage de l'impulsion sonde E_2 dans le liquide, caractérisé par ses moments dipolaires et donc la polarisation induite. Une connaissance de celle-ci est donc suffisante pour l'interprétation des mesures spectroscopiques dans les domaines temps/fréquence. Son calcul est le but principal de la théorie de la spectroscopie optique.

Connaissant l'expression de la polarisation à l'ordre 3 (2.25) et en notant le moment dipolaire électrique du système $M(M_x, M_y, M_z)$, le signal décrit par (2.29) devient :

$$\begin{aligned} S(\Omega_1, \Omega_2, \tau) &= \frac{2}{\hbar^3} Im \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} dt d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \\ &\times \left\langle \dot{E}_{2i}(\mathbf{r}, t) E_j(\mathbf{r}, t - \tau_3) E_k(\mathbf{r}, t - \tau_3 - \tau_2) E_l(\mathbf{r}, t - \tau_3 - \tau_2 - \tau_1) \right\rangle_E \\ &\times \langle M_l(0)[M_k(\tau_1), [M_j(\tau_1 + \tau_2), M_i(\tau_1 + \tau_2 + \tau_3)]] \rangle_S \end{aligned} \tag{2.30}$$

Cette expression, qui représente le résultat théorique exact de la perturbation au troisième ordre, implique deux types de fonctions de corrélations à 4 temps : une du moment dipolaire $M(t)$ du système et l'autre du champ électrique total et du champ électrique de la sonde. Les indices i, j, k, l se rapportent aux directions des polarisations de la pompe ou de la sonde. $\langle ... \rangle_S$ représente la moyenne sur tous les états du système liquide. C'est une moyenne stationnaire à l'équilibre. La moyenne $\langle ... \rangle_E$ prise sur toutes les phases de E_l et de E_2 est non stationnaire .

2.2.2.2 Étude de l'anisotropie rotationnelle de l'eau

L'équation ci-dessus est utilisée pour l'étude de l'anisotropie rotationnelle d'une solution d'eau isotopique HDO/D_2O. Il s'agit de calculer le signal d'absorption par l'eau de la sonde selon deux polarisations : une polarisation parallèle et une perpendiculaire à la polarisation de la pompe. Cela permet de déduire le facteur d'anisotropie qui est l'indicateur de rotation des molécules.

Pour le calcul de l'équation (2.30), des approximations sont à considérer et le modèle

utilisé implique les hypothèses citées ci-dessous.

- La première concerne le vibrateur OH des molécules d'eau. Il est assimilé à un système quantique à deux niveaux perturbé par des interactions solvant soluté aléatoires.
- La seconde rappelle que l'évolution temporelle du moment dipolaire est gouvernée par l'équation d'Heisenberg.

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \frac{i}{\hbar}[H, \mathbf{M}] - \Gamma\mathbf{M} \tag{2.31}$$

où H est un hamiltonien adiabatique, Γ est l'opérateur de Pauli de relaxation et

$$\mathbf{M} = M\mathbf{u} \tag{2.32}$$

où M est une variable quantique désignant le module de l'opérateur moment dipolaire et $\mathbf{u}$ est un vecteur unitaire classique.
- Enfin les champs électriques pompe et sonde ont des variations lentes d'amplitude et des phases aléatoires, indépendantes les unes des autres.

Nous complétons le modèle ci-dessus en précisant les échelles de temps spécifiques à la dynamique de la liaison hydrogène dans l'eau liquide. Celle ci est contrôlée par trois temps de relaxation :

$\tau_p \approx 1ps$ est le temps de vie du vibrateur OH dans son premier état excité.

$\tau_\Omega \approx 0,7ps$ est le temps de relaxation du solvant.

$\tau_0 \approx 2,5ps$ est le temps de relaxation rotationnelle. Il mesure la perte progressive de la cohérence orientationnelle.

Un dernier temps est $\tau_d \approx 0,15ps$. C'est le temps de déphasage c'est à dire le temps pendant lequel la cohérence de phase des vibrations OH est perdue. Il est donné par l'inverse de la largeur de la bande d'absorption.

Les impulsions laser requises ont des durées de l'ordre de quelques centaines de femtoseconde.

Les premières expériences de rotation des molécules d'eau isotopique sont celles du groupe de Bakker [80]. Elles ont permis de mettre en évidence un couplage rotation vibration des molécules d'eau. Nous verrons au §4.1 que nos expériences de mesure d'anisotropie pour étudier les rotations des molécules d'eau indiquent un facteur d'anisotropie qui est fonction des fréquences de pompe et de sonde et un comportement aux temps courts différent en comparaison avec les travaux précédents du groupe de Bakker. Il est nécessaire de construire une théorie statistique complète sur le couplage entre rotation des molécules et mouvements de la liaison OH $\cdots$ O. C'est pourquoi une nouvelle théorie statistique est proposée par le groupe de Bratos [24].

Tenir compte de ce couplage dans l'expression du signal d'absorption de la sonde implique de calculer précisément les fonctions de corrélation du moment dipolaire(2.30). Il est tentant, compte tenu de l'équation (2.32) d'écrire simplement :

$$\begin{aligned}&\langle M_l(0)[M_k(\tau_1),[M_j(\tau_1+\tau_2),M_i(\tau_1+\tau_2+\tau_3)]]\rangle_S=\\&\langle M_l(0)[M_k(\tau_1),[M_j(\tau_1+\tau_2),M_i(\tau_1+\tau_2+\tau_3)]]\rangle\\&\langle u_l(0)u_k(\tau_1),u_j(\tau_1+\tau_2),u_i(\tau_1+\tau_2+\tau_3)\rangle\end{aligned}\tag{2.33}$$

Les fonctions représentant le module de l'opérateur moment dipolaire et la direction de ce moment sont séparées. Cela indique une absence de couplage rotation (u) vibration (M). Cependant ce couplage est démontré expérimentalement [24, 80]. Nous ne devons donc pas séparer M et u dans le calcul de la fonction de corrélation du moment dipolaire. La formule 2.33 ci-dessus devient :

$$\langle M_l(0)M_k(\tau_1)M_j(\tau_1+\tau_2)M_i(\tau_1+\tau_2+\tau_3)\rangle_S=$$

$$\langle u_l(0)u_k(\tau_1)u_j(\tau_1+\tau_2)u_i(\tau_1+\tau_2+\tau_3)\ M(0)M(\tau_1)M(\tau_1+\tau_2)M(\tau_1+\tau_2+\tau_3)\rangle\tag{2.34}$$

Le résultat de ce calcul, détaillé dans [24], montre que pour un milieu isotrope, tout le couplage se réduit à un paramètre

$$\alpha=\left\langle u^4\Delta\omega\right\rangle\tag{2.35}$$

où u représente la direction du moment dipolaire et $\Delta\omega$ les fréquences de vibrations. L'expérience décrite au §4.1 évalue cette constante de couplage.

Il faut également calculer la fonction de corrélation du champ électrique :

$$\langle E_{2i}(\mathbf{r},t)E_j(\mathbf{r},t-\tau_3)E_k(\mathbf{r},t-\tau_3-\tau_2)E_l(\mathbf{r},t-\tau_3-\tau_2-\tau_1)\rangle_E \tag{2.36}$$

Celle-ci tient compte des différentes polarisations des champs électrique contenus dans cette fonction. Le champ électrique de la pompe polarisé selon l'axe z, le champ électrique de la sonde polarisé à 45 degrés de celle de la pompe. Cela permet d'accéder aux composantes de polarisation dans deux directions, l'une parallèle et l'autre perpendiculaire à la polarisation de la pompe. Le champ électrique total (pompe et sonde se superposant) est selon les polarisations parallèles et perpendiculaires à la polarisation de la pompe.

Nous calculons ensuite le signal d'absorption par l'eau de la sonde $S(\Omega_1,\Omega_2,\tau)$ selon la polarisation parallèle à la polarisation de la pompe $S_{//}$ et selon la polarisation perpendiculaire à la polarisation de la pompe $S_\perp$. Le facteur d'anisotropie $R(\tau)$ est définit par

$$R(\tau,\Omega_1,\Omega_2) = \frac{S_{//}-S_\perp}{S_{//}+2S_\perp} \tag{2.37}$$

Dans la figure ci-dessous, qui représente $\ln(R)$, trois domaines temporels sont distingués.

Pour t < 200 fs (temps courts), la pompe et la sonde se superposent. Dans cette région de délai négatif $\tau < 0$, $\ln(R)$ dévie de la valeur $\ln(\frac{2}{5})$, caractéristique de l'absence de couplage [81], en augmentant ou diminuant selon les fréquences de sonde. Ce comportement est attribué aux effets cohérents entre la pompe et la sonde. Lorsque l'anisotropie est calculée en négligeant ces effets (en bleu dans la figure). Le comportement singulier de $\ln(R)$ disparaît aux temps courts et $\ln(R)$ retourne à la valeur $\ln(\frac{2}{5})$.

Pour 200 < t < 1500 fs (temps intermédiaires), il faut tenir compte des paquets d'ondes générés par la pompe (les liaisons hydrogène compressées ou allongées). Dans ce domaine, $\ln(R)$ donne accès à l'angle de rotation de la liaison OH. Nous détaillerons ce point au §4.1.2 du chapitre 4.

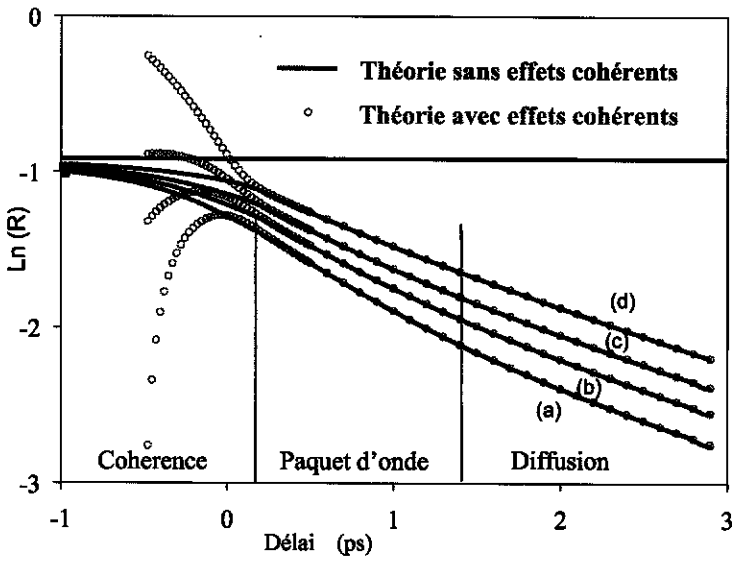


FIG. 2.4 – Anisotropie rotationnelle $R(\tau, \Omega_1, \Omega_2)$ calculée par la théorie complète (rond) et par une théorie qui néglige la contribution des effets cohérents (courbes en trait plein). La pompe est à $\Omega_1 = 3510 cm^{-1}$ et les fréquences de sonde Ω_2 sont égales à (a) 3510, (b) 3480, (c) 3450, (d) 3410 cm^{-1}

Pour t > 1500 fs (temps longs), les paquets d'onde sont détruits et l'équilibre statistique est atteint. Une famille de lignes est observée avec une pente qui donne le temps de relaxation orientationnelle. Chaque courbe est décalée verticalement en fonction des fréquences de sonde de manière croissante de haut en bas pour des valeurs décroissante de $\ln(R)$. Cette observation indique que la mémoire du système aux temps courts n'est pas entièrement perdue : les molécules tournant plus vite dans la deuxième période, sont plus déviées que celles qui ont tournées plus lentement. Les premières ont donc leurs courbes placées en bas c'est-à-dire avec une valeur faible d'anisotropie.

Nous retenons que les liaisons hydrogène courtes contribuent plus au couplage que les liaisons hydrogène longues.

2.2.2.3 Etude du retour à l'équilibre du paquet d'onde

Le signal décrit par l'équation (2.30) permet aussi de caractériser le retour à l'équilibre du paquet d'onde excité par l'expérience pompe sonde. A l'aide de plusieurs approxima-

tions et d'hypothèses sur les formes des impulsions des champs électriques représentant la pompe et la sonde, l'équation (2.30) est calculée analytiquement pour donner la bande d'absorption de la sonde. La méthode d'analyse utilisée pour traiter les mouvements des liquides dans cette thèse est celle proposée par l'équipe de Bratos [36,37,79]. Elle consiste à caractériser les bandes spectrales, calculées précédemment, en calculant leur moment d'ordre n (M_n) par rapport à une fréquence à l'équilibre Ω_0. Dans le tableau ci-dessous, nous rappelons les paramètres d'étude de la dynamique spectrale.

Ordre n	M_0	M_1	M_2	M_3
Type	Aire de la bande (intégrale)	Fréquence centrale	Largeur de la bande	Asymétrie de la bande

TAB. 2.2 – Récapitulatif des moments des bandes.

Un des moyens les plus rapides d'étude du retour à l'équilibre du paquet d'onde est l'utilisation des moments des bandes spectrales. Nous verrons dans le chapitre 4 une utilisation concrète des moments de bandes à l'ordre 0 et au 1er ordre. **Le moment d'ordre 0 (M_0)** correspond à l'intégrale de la bande (ou aire), qui permet de suivre l'évolution temporelle de l'énergie. Nous en extrayons τ_1 temps de relaxation. Ce temps nous renseigne sur la rapidité du retour à l'équilibre du paquet d'onde excité, en tenant compte du temps de réorientation moléculaire et de la relaxation de l'énergie. Nous reviendrons sur ces notions lors de l'interprétation des résultats. Des calculs théoriques [79] permettent d'obtenir une formule analytique pour l'aire en fonction du délai pompe sonde $A(\tau)$:

$$A(\tau) = M_0 = C[1 + erf(\sqrt{\gamma}(\tau - \frac{1}{2\gamma\tau_1}))] \exp[-\frac{1}{\tau_1}(\tau - \frac{1}{4\gamma\tau_1})] \tag{2.38}$$

avec $\sqrt{\gamma} = \frac{2\sqrt{2\ln 2}}{\Delta t}$ où Δt est la durée de l'impulsion à mi-hauteur, C est une constante, τ est le délai pompe-sonde. Cette fonction dépend principalement du temps τ_1 défini comme

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{\tau_p} + \frac{1}{\tau_O} \tag{2.39}$$

avec τ_p le temps de population et τ_O le temps de réorientation moléculaire.

Le moment d'ordre 1 (M_1) correspond à la fréquence centrale de la bande considérée. Il permet de connaître le temps de diffusion spectrale τ_Ω en suivant l'évolution temporelle de cette fréquence centrale. La formule ci-dessous pour le moment d'ordre 1 est obtenue [79]

$$M_1(\tau) = \Omega_0 + C[1 + erf(\sqrt{\gamma}(\tau - \frac{1}{2\gamma\tau_2}))] \exp[-\frac{1}{\tau_2}(\tau - \frac{1}{4\gamma\tau_2})]\frac{\Delta_1}{A(\tau)} \tag{2.40}$$

avec $\Delta_1 = \Omega_1 - \Omega_0$ où Ω_0 est la fréquence centrale à l'équilibre, Ω_1 est la fréquence initiale d'absorption induite par la pompe, C est une constante, τ est le délai pompe-sonde. Le moment d'ordre 1 dépend d'un temps τ_2 qui dépend du τ_1 précédent et du temps de diffusion spectrale τ_Ω selon la relation

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_\Omega} \tag{2.41}$$

Ces formules sont valables quels que soient la durée des impulsions et le délai pompe sonde.

Lorsque la durée Δt est plus petite que le délai pompe sonde τ nous parlons de temps longs. Dans ce cas, les formules se simplifient :

$$A(\tau) = M_0 \approx \exp(-\frac{t}{\tau_1}) \tag{2.42}$$

et

$$M_1 \approx \exp(-\frac{t}{\tau_\Omega}) \tag{2.43}$$

Dans le cas de l'eau pure H_2O, les approximations faites lors de la transformation du signal à deux fonctions de corrélation à quatre temps en signal à quatre fonctions de corrélation à deux temps ne sont plus rigoureusement valables car les temps caractéristiques du système ne sont pas les mêmes. Nous utilisons cependant ces formules dans le chapitre 4 car elles permettent de donner simplement une bonne estimation des temps.

2.3 Simulation de dynamique moléculaire

Les simulations de dynamique moléculaire à la base de l'étude expérimentale du proton hydraté et son transport dans l'eau sont le fruit du travail du groupe de Borgis du Laboratoire de Physique Théorique des Liquides. L'objectif de cette partie est de montrer l'origine du spectre d'absorption du proton hydraté sur lequel nous basons nos expériences présentées dans le chapitre 4 mais aussi comment sont estimés les paramètres temporels permettant de décrire le mécanisme de Grotthuss. Pour cela nous allons dans un premier temps décrire **le modèle** que l'équipe de Borgis [16] a amélioré et donner le principe des simulations de dynamique moléculaire utilisées pour déduire **la structure** et **la dynamique** du proton en excès dans l'eau. Nous terminons ce paragraphe par une explication possible de **l'origine microscopique du mécanisme de transfert**.

2.3.1 Modèle EVB étendu

2.3.1.1 Définition et apport du modèle

Il existe plusieurs modèles pour étudier la dynamique et la structure du proton en excès dans l'eau. Le plus commun actuellement est la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Les modèles basés sur la simulation de Car-Parrinello, combinant la dynamique moléculaire avec un calcul ab initio des forces dans le cadre de la DFT [14], demandent un temps de calcul long pour l'étude des dynamiques et sont spécifiques à un petit nombre de molécules. Le choix du travail de l'équipe de Borgis [16] porte sur le modèle de liaisons de valence empirique étendu. Ce modèle conduit à des calculs de forces suffisamment rapides pour pouvoir produire de longues simulations de dynamique moléculaire (ns) et donc permettre de simuler une grande statistique. Ce modèle est une extension du modèle de liaison de valence empirique (EVB[2]), développé par Warshel en 1991 [82] pour la simulation de dynamique moléculaire de réactions chimiques dans de grands systèmes.

[2]Empirical Valence Bond model = modèle empirique de liaison de valence. Ce modèle développé dans le contexte de simulation moléculaire par Warshel en 1991 tient compte de la généralisation de la théorie de transfert de charge au cas de la liaison hydrogène

Ce modèle étendu à plusieurs états est développé pour décrire l'excès de proton dans l'eau liquide. Il permet le calcul de la fonction de corrélation impliquée dans la détermination du spectre d'absorption du proton hydraté et des modes associés aux fréquences de vibration. La simulation de la translocation de la liaison spéciale est possible, connaissant la position de chaque atome à chaque instant. L'estimation du temps de vie de cette liaison spéciale se fait à travers le calcul d'une fonction de corrélation de la fonction de spécification de l'espèce. Des simulations classiques et quantiques sont possibles.

2.3.1.2 Principe du modèle

Il s'agit de trouver une surface de potentielle décrivant un système $H^+(H_2O)_N$. Le système considéré est un réactif (traité quantiquement) baignant dans un solvant (traité classiquement) : l'eau.

L'état électronique fondamental $|\varphi_0>$ du système est considéré comme étant la résonance quantique de plusieurs états diabatiques $|\varphi_l>$. Le point de départ pour construire ces états est un état de valence initial repérant une structure $H_3O^+(H_2O)_{N-1}$. A partir de cette structure une série de transferts de proton virtuels

$$(H_2O - H)^+ + OH_2 \longleftrightarrow H_2O + (H - OH_2)^+ \tag{2.44}$$

est envisagée par brisure et reformation des liaisons covalentes le long du réseau de liaisons hydrogène. Ainsi dans la figure 2.5 ci-dessous, le passage de l'état 1 à l'état 2 illustre un transfert de proton de H_2O1 vers $H - O2H$.

$$(H_2O1 - H)^+ + O2H_2 \longleftrightarrow H_2O1 + (H - O2H_2)^+ \tag{2.45}$$

Les structures correspondant aux produits de ces réactions forment des états diabatiques du modèle EVB.

L'état 1 est la structure initiale. Quatre états sont alors envisagés, donnant lieu à trois passages de proton possibles, illustrés par $1 \rightarrow 2$, $1 \rightarrow 3$ et $1 \rightarrow 4$.

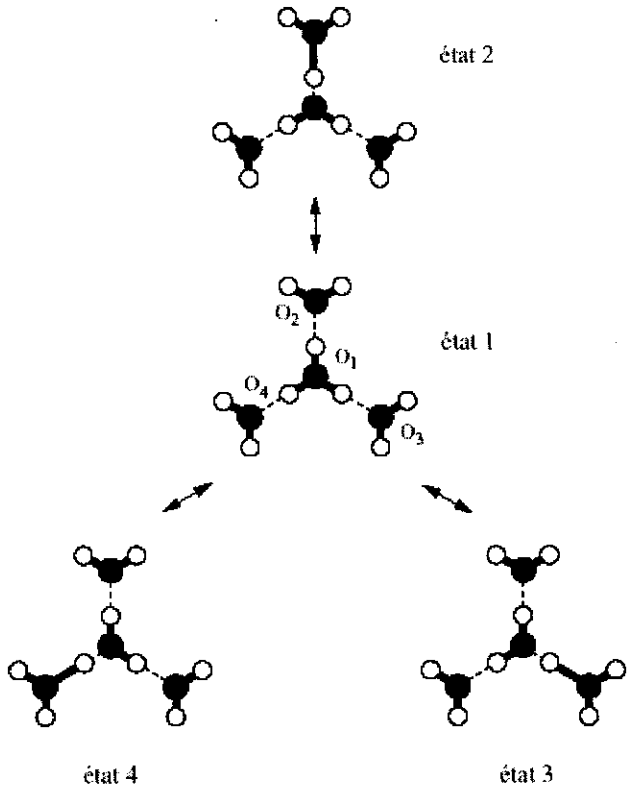


FIG. 2.5 – Représentation schématique des états diabatiques du modèle EVB étendu à 4 états [16].

Pour décrire ce système à 4 états, il faut déterminer l'énergie potentielle adiabatique E_0. Celle-ci est déduite de la diagonalisation de l'hamiltonien prenant en compte toutes les interactions du système. Ainsi pour $H_9O_4^+$, qui s'écrit aussi sous les formes $H^+(H_2O)_4$ ou encore $H_3O^+(H_2O)_3$, l'hamiltonien est une matrice d'interaction dans laquelle les éléments diagonaux caractérisent l'énergie du système alors que les éléments non diagonaux représentent le couplage entre les réactifs et les produits décrit ci-dessus c'est-à-dire le nombre d'états possibles. L'hamiltonien est représenté ci-dessous par l'équation 2.46. Nous retrouvons les 4 états de valence de couplage décrits dans la figure 2.5.

$$H = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & H_{14} \\ H_{21} & H_{22} & 0 & 0 \\ H_{31} & 0 & H_{33} & 0 \\ H_{41} & 0 & 0 & H_{44} \end{pmatrix} \tag{2.46}$$

Les termes diagonaux se décomposent chacun en quatre contributions. Une contribution intramoléculaire de H_3O^+, une intramoléculaire de H_2O, une intermoléculaire de H_2O, **une intermoléculaire** H_2O/H_3O^+. C'est cette dernière qui joue le plus grand rôle dans le calcul de l'énergie potentielle car elle met en jeu la liaison hydrogène impliquée dans le transfert de proton. En effet elle prend en compte l'interaction coulombienne entre les charges partielles portées par les noyaux de H_3O^+ et H_2O, la polarisation des molécules d'eau par la charge positive centrée sur l'ion H_3O^+ et les répulsions O-O et O-H entre ion et eau.

Pour caractériser le couplage entre états, le terme de couplage correspondant à $H_5O_2^+$ est introduit. Il s'écrit, pour le passage de 1 à 2 :

$$V_{12} = V_{12}^0 \exp[-\alpha(R - R_0) - \gamma q^2] \tag{2.47}$$

avec α la polarisabilité, γ le paramètre du couplage, R la distance O-O, $R_0 = 2,4$ Å distance pour la forme $H_5O_2^+$ isolé et q distance entre le proton central et le milieu de la liaison hydrogène.

Le schéma 2.6 définit la coordonnée q permettant de suivre le proton entre deux molécules d'eau.

Pour le passage de 1 à 3 ou de 1 à 4, le même terme de couplage est utilisé en changeant les indices V_{13} et V_{14}. Le couplage est fort quand la distance O-O est courte. Les autres

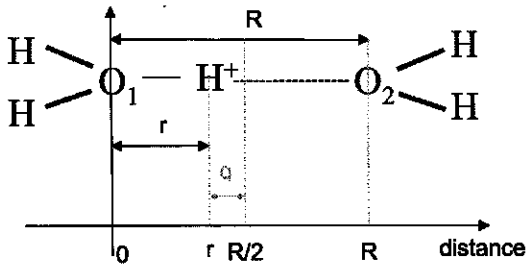


FIG. 2.6 – Définition des coordonnées pour une molécule $H_5O_2^+$.

termes non diagonaux sont mis à zéro en considérant une absence de passage direct de l'état 2 à l'état 3 par exemple.

La diagonalisation de l'hamiltonien total donne l'énergie potentielle en fonction de q, position de la cordonnée du proton.

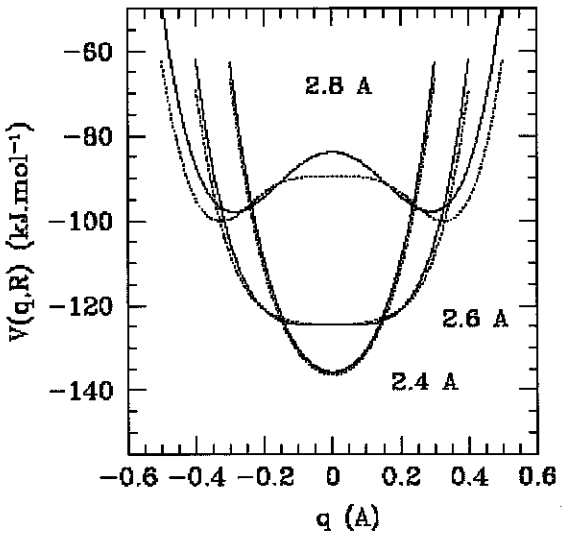


FIG. 2.7 – Comparaison pour trois distances $O_1 - O_2$ des surfaces de potentiel quantique effectif de $H_5O_2^+$ issues du modèle EVB (ligne pointillé) et potentiel quantique du modèle d'intégrale de chemin (ligne solide) [17].

Pour tenir compte du **caractère quantique du proton**, le modèle EVB étendu est modifié en changeant les paramètres du potentiel intermoléculaire H_3O^+/H_2O et du

couplage entre états de façon à ajuster les courbes de surface d'énergie potentielle issues du modèle EVB étendu classique avec celles obtenues par calcul théorique en utilisant le formalisme des intégrales de chemin. C'est ainsi qu'est réalisée la quantification du modèle EVB classique (cf. figure 2.7).

En physique moléculaire, il est plus significatif de représenter l'énergie en fonction de la coordonnée de réaction (ici q). A partir d'une configuration initiale du système, **la surface de potentiel** est construite en faisant varier q et R. Le proton est contraint de rester aligné avec O_1 et O_2. La donnée algébrique de q détermine de façon unique la position du proton central. A chaque position nous avons une valeur d'énergie potentielle. L'énergie potentielle, en fonction de la coordonnée de position de l'atome dont on suit le mouvement, va permettre de caractériser le système.

2.3.1.3 Principe de la simulation de dynamique moléculaire

Le suivi du mouvement de molécules dans l'eau se fait à travers des simulations de dynamique moléculaire en fonction du temps. Le point de départ est l'énergie potentielle déduite de la diagonalisation de l'hamiltonien "quantique". De cette énergie potentielle, il est possible de calculer **les forces exercées sur chaque atome** par le théorème Hellman Feynman.

Selon le système, microcanonique ou canonique, deux types d'équations sont à considérer pour suivre la position des atomes à chaque instant. Dans le cas *microcanonique*, la résolution de l'équation de Newton par l'algorithme de Verlet donne la position q du proton à chaque instant. Il est alors possible de connaître le moment dipolaire de chaque molécule à chaque instant. Dans le cas *canonique*, c'est-à-dire à température fixe, c'est la résolution des équations Nosé-Hoover qui est privilégiée. La résolution numérique de ces équations se fait par un algorithme mis au point par Borgis et Vuilleumier comprenant une étape de prédiction des vitesses et une de propagation [16].

Connaissant ainsi les positions et les vitesses initiales des particules, il est alors possible de déterminer numériquement à l'instant δt suivant les nouvelles positions et vitesses.

2.3.2 Dynamique du proton

Le mouvement des atomes est obtenu à partir des positions et des forces. Le "film" (cf. § 1.3.2.3) montré dans le chapitre précèdent est issu des données de simulations quantiques.

Ces simulations sont réalisées avec 108 molécules d'eau et un proton en excès dans une boite de longueur 14,79 Å. Le pas de temps est $\delta t = 5.10^{-4}\ ps$, ce qui correspond à 3 jours de calcul sur un PC sous linux pour simuler un trajet de 100 ps. Les états accessibles EVB sont réactualisés à chaque pas de temps pour suivre la migration de la charge (limitation à 15-20 états diabatiques). Pendant ces 100 ps, il y a environ 2500 transferts de proton suivis grâce à la position de chaque atome étiqueté par un indice.

Pour estimer les temps, comme celui du taux de translocation d'une liaison spéciale, une fonction de spécification de $H_5O_2^+$ est introduite. La fonction d'autocorrélation de cette fonction, qui vaut 1 quand le dimère est symétrique 0 sinon, est présentée dans la figure 2.8.

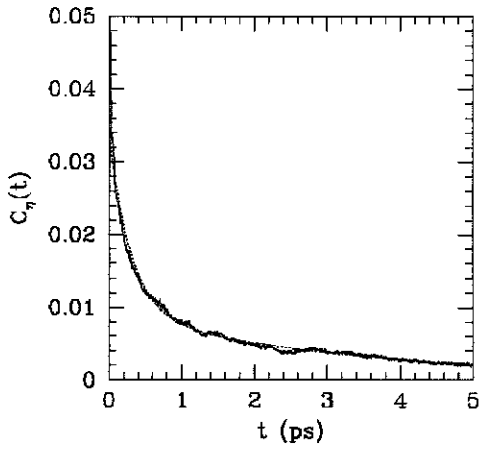


FIG. 2.8 – Fonction d'autocorrélation de la fonction de spécification de $H_5O_2^+$ [17].

La fonction d'autocorrélation fait apparaître deux temps, 0,3 et 3,5 ps. Le temps de décroissance au temps long donne accès au temps de réaction de translocation. Nous retrouvons une décroissance avec un temps caractéristique de quelques picosecondes après une décroissance initiale très brusque de quelques centaines de femtosecondes.

Il est possible de calculer la **probabilité qu'une translocation ait lieu** c'est-à-dire le taux de réaction de translocation où temps de vie du dimère (0,95 ps) [12]. Le passage entre les formes symétrique et asymétrique semble être modulé par la rotation des molécules d'eau voisines du dimère.

Grâce aux simulations, le mécanisme de transfert de proton est interprété comme la translocation d'une structure $H_5O_2^+$ le long du réseau de liaison hydrogène. Cette translocation est décrite comme un processus de diffusion avec des sauts tous les 1 ps.

2.3.3 Spectre du proton dans l'eau

Le calcul du spectre infrarouge est basé sur la connaissance de la coordonnée q(t) et du moment dipolaire qui en découle μ(t). Ces coordonnées sont déterminées par le modèle EVB et la simulation de dynamique développée ci-dessus.

Le spectre infrarouge est calculé par transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation du dipôle. L'intensité spectrale est alors :

$$I(\omega) = \frac{\omega}{2\pi}(1 - \exp(-\beta\hbar\omega)) \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp(-i\omega t) \langle \mu_{quantique}\ \mu_{quantique}(t) \rangle}_{C_{quantique}(\omega)} \tag{2.48}$$

avec $\mu_{quantique}$ le moment dipolaire et $C_{quantique}(\omega)$ la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation du dipôle quantique $C_{quantique}(t)$.

$$\langle \mu_{quantique}\ \mu_{quantique}(t) \rangle = C_{quantique}(t) \tag{2.49}$$

En fait pour le calcul numérique, il est plus simple de calculer la fonction d'autocorrélation de la dérivée du dipôle classique.

$$\langle \dot{\mu}_{classique}\ \dot{\mu}_{classique}(t) \rangle \tag{2.50}$$

L'intensité du spectre pour une solution acide est alors évaluée par

$$I(\omega) = \frac{\hbar\beta}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp(-i\omega t) \langle \dot{\mu}_{classique}\, \dot{\mu}_{classique}(t) \rangle \tag{2.51}$$

Pour une simulation sur 100 ps à 300K, effectuée sur une solution acide de 108 molécules d'eau (concentration HCl 0,51 M), le spectre infrarouge d'un proton obtenu en solution aqueuse est montré sur la figure 2.9.

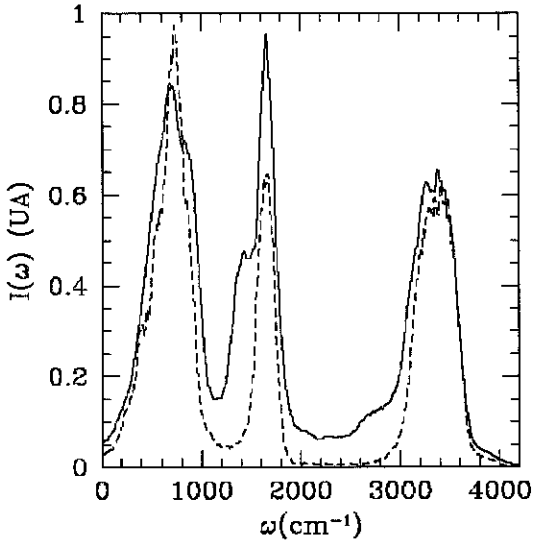


FIG. 2.9 – Spectre de l'eau pure (en pointillé). Spectre d'un proton dans l'eau (en trait plein) [17].

Nous constatons une large absorption du proton (différence trait plein/pointillé) des fréquences inférieures allant de 1000 jusqu'à 3000 cm^{-1}. Des maxima d'absorption vers 1400, 1650, 2800 cm^{-1} sont observés. Ces valeurs simulées sont à comparer aux valeurs expérimentales de fréquence du spectre expérimental [69, 83] qui sont 1200, 1700 et 2900 cm^{-1}.

L'absorption (différence trait plein/pointillé) plus intense dans la région 2000 à 3000 cm^{-1} est due à des transferts de charges qui stabilisent le proton.

Ces études de dynamique moléculaire permettent d'avoir une représentation relativement simple du spectre d'absorption de H^+. La partie du spectre entre 1000 et 2000 cm^{-1} est attribuée au dimère $H_5O_2^+$ qui semble être la forme stable d'un proton en excès dans l'eau. La forme asymétrique de type $H_9O_4^+$ est responsable de l'absorption continue entre 2000 et 3000 cm^{-1}. L'absorption autour de 3000 cm^{-1} est due aux protons de H_3O^+ et $H_5O_2^+$ qui ne sont pas engagés dans la liaison spéciale (cf. figure 2.10). De plus, des calculs ont été menés afin d'attribuer à chaque fréquence et intensité du spectre un mode de vibration (ou modes normaux). Nous regardons essentiellement les modes d'élongation.
La figure ci dessus rappelle les valeurs de fréquences simulées pour des liaisons OH im-

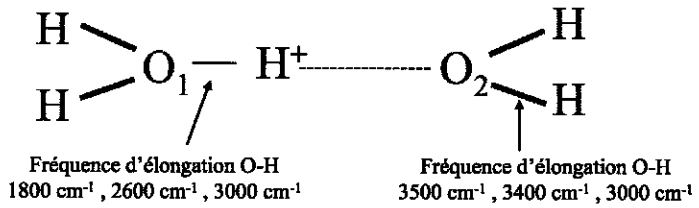


FIG. 2.10 – Fréquences d'élongation des liaisons OH simulées.

pliquée dans la liaison spéciale et extérieures à cette liaison.

2.3.4 Origine du mécanisme microscopique

Les effets thermiques de l'environnement provoquent un changement d'orientation des dipôles donc du champ électrique, et donc du potentiel. Ce changement de la forme du potentiel permet un passage plus ou moins facile du proton d'une molécule à l'autre.

Le passage le plus simple est décrit par le **processus adiabatique**, pour lequel la barrière de potentiel est faible permettant au proton de passer facilement : il n'y a pas d'effet tunnel.

Dans le cas d'un transfert de proton entre un réactif et un produit, nous pouvons suivre l'évolution de l'énergie potentielle en fonction de la coordonnée du proton (cf. figure 2.11).

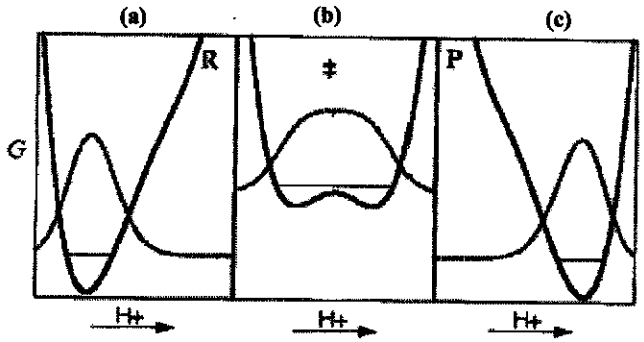


FIG. 2.11 – Processus adiabatique de transfert de proton : pas effet tunnel [13].

Considérons deux molécules d'eau fixes, et un proton se déplaçant entre elles. Dans le schéma de la figure 2.11, l'énergie potentielle en (a) représente l'énergie du système possédant un H^+ localisé près d'une molécule d'eau, formant ainsi la configuration asymétrique H_3O^+.

Dans l'encadré (b), la fonction d'onde du proton est plus large, montrant ainsi que le proton est délocalisé entre les deux molécules d'eau pour former le dimère symétrique $H_5O_2^+$. L'énergie potentielle présente un large puits avec une faible barrière. Le proton se déplace ensuite préférentiellement vers la deuxième molécule d'eau comme l'indique la fonction d'onde. Ceci se traduit par un puits de potentiel plus étroit (c).

Dans le cas où les atomes sont relativement éloignés pour impliquer un besoin d'énergie supplémentaire pour que le proton passe de l'un à l'autre, l'effet tunnel dû au caractère quantique du proton est invoqué et le processus est dit **non adiabatique**.

Chapitre 3

Mise en œuvre expérimentale

La description de la mise en œuvre de l'expérience est facilitée par la représentation schématique de l'ensemble du dispositif expérimental utilisé (cf. figure 3.1). Nous reviendrons sur chacune des parties constituant ce dispositif tout au long de ce chapitre.

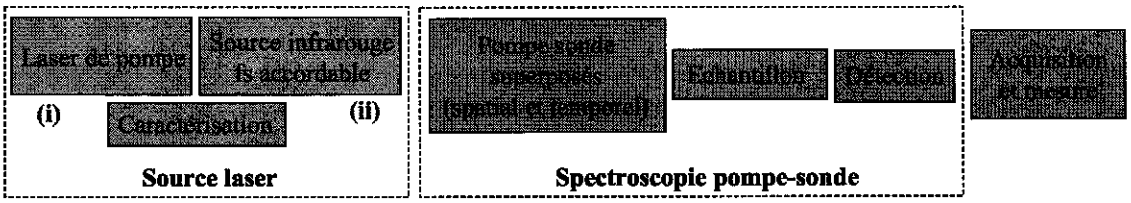


FIG. 3.1 – Vue d'ensemble du dispositif expérimental.

La source laser est présentée dans le paragraphe 3.1. Cette source laser est l'outil principal car elle fournit le faisceau laser d'excitation (pompe), et celui de lecture (sonde) de l'état du système perturbé. Nous présentons aussi la caractérisation en énergie et en longueur d'onde de ces faisceaux, nécessaire avant de passer à l'expérience à proprement parler. Le paragraphe 3.2 décrit le dispositif expérimental. La technique employée est **la spectroscopie vibrationnelle d'absorption résolue en temps**. Dans un premier temps nous caractérisons notre échantillon (eau, HCl) en concentration, nous en faisons la spectroscopie linéaire et nous contrôlons les paramètres de cuve (fenêtres, épaisseur). Pour

mesurer la transmission du faisceau sonde avec et sans la pompe dans l'échantillon, nous optimisons l'alignement spatial et temporel des deux faisceaux. Le système de détection et d'acquisition du signal est détaillé dans le dernier paragraphe.

Pour mener à bien l'expérience, **des conditions sont imposées au système.** La source laser doit être accordable de 4000 à 2000 cm^{-1} (2,5 μm à 5 μm) afin de balayer les signatures spectrales de nos espèces pour les expériences sur la liaison hydrogène. L'intensité des impulsions doit être suffisante pour créer des effets d'absorption non linéaire notables dans l'échantillon étudié. Les détecteurs doivent posséder une sensibilité maximale pour les basses fréquences. Les temps d'acquisition doivent être minimisés pour s'affranchir des éventuelles instabilités du laser. Une source laser avec un taux de répétition le plus grand possible est donc souhaitable, 1kHz étant suffisant pour nos expériences. Enfin, quelques précautions sont nécessaires dans le choix de l'épaisseur et du matériau des cuves contenant l'échantillon. Le contrôle de la concentration en ion H^+ de celui-ci et donc son pH, est également souhaitable.

3.1 Source laser femtoseconde

Il n'existe pas à l'heure actuelle de source laser commerciale délivrant des impulsions laser femtoseconde accordables dans l'infrarouge moyen (IR-M) et lointain (IR-L) à 1 kHz. L'idée pour générer de telles impulsions est d'utiliser des techniques d'optique non linéaire. Dès 1965, la possibilité de mélanger dans un cristal non linéaire des faisceaux de deux fréquences différentes, pour générer un nouveau faisceau possédant une fréquence égale à la différence des deux précédentes, est démontrée [84].

Nous décrivons dans cette partie l'ensemble de la source laser et les processus paramétriques impliqués. Dans le paragraphe 3.1.1, nous présentons le laser de pompe de la source accordable (noté (i) sur la figure 3.1), constitué d'un oscillateur laser ultra bref et d'un amplificateur régénératif, puis dans le paragraphe 3.1.2. la source infrarouge accordable (notée (ii) sur la figure 3.1) constituée de différents étages de processus non linéaires, dont l'élément essentiel est le processus de différence de fréquences.

3.1.1 Le laser pompe de la source infrarouge femtoseconde

Notre source laser infrarouge accordable ne peut exister que grâce à son laser de pompe. Cette partie de la source est délicate, non pas par la sensibilité des réglages (source commerciale), mais par l'influence de l'environnement. En effet de nombreux paramètres peuvent perturber son bon fonctionnement : la température de la salle (besoin d'une bonne climatisation), l'eau de refroidissement et sa propreté (Argon, filtre à changer régulièrement), la durée des flashes du laser de pompe Merlin (environ 200h) et la turbulence de l'air de la salle.

Oscillateur femtoseconde

La chaîne laser débute par un oscillateur titane saphir (Ti :Sa) commercial "Tsunami" de la société Spectra-Physics. Celui-ci est pompé par un laser à gaz Argon Spectra-Physics "Beamlok" continu et multiraies, délivrant des longueurs d'onde dans le vert autour de 514 nm, avec une puissance de 12 W. Les impulsions de l'oscillateur, de durée 100 fs, sont créées par blocage de mode par lentille de Kerr. Ce blocage de mode par effet Kerr est un processus non linéaire qui exploite l'autofocalisation pour synchroniser les modes du laser de manière passive. L'oscillateur délivre, avec un taux de répétition de 82 MHz, des impulsions polarisées horizontalement d'énergie 20 nJ par impulsion. Ces impulsions sont accordables entre 700 et 950 nm. Pour nos expériences, la longueur d'onde de sortie se situe vers 800 nm, ce qui correspond au maximum de la courbe de gain du titane-saphir (cf. figure 3.2).

Amplificateur femtoseconde

L'énergie issue de l'oscillateur n'est pas suffisante pour obtenir des impulsions de quelques μJ dans l'infrarouge moyen. Pour augmenter l'énergie de l'oscillateur à 800 nm, nous disposons d'un amplificateur régénératif. De la même façon que ci-dessus, il est nécessaire de disposer d'un laser de pompe. Ce dernier est un laser Nd :YLF commercial "Merlin" de la société Positive Light pompé par flashes et doublé en fréquence

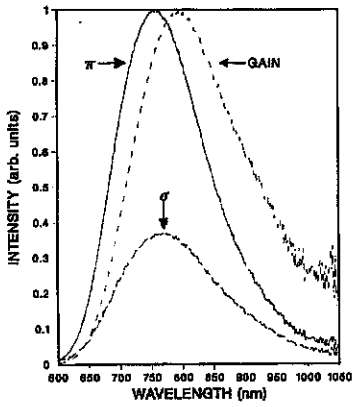


FIG. 3.2 – Courbe de fluorescence et de gain du Ti :Sa [18].

intra-cavité par un cristal de LBO[1]. Il émet un train d'impulsion à 527 nm de 250 ns de durée et d'énergie 10 mJ par impulsion (puissance 10 W), à la cadence de 1 kHz.

L'amplificateur régénératif de Spectra-Physics "Spitfire" est aussi à base d'un milieu solide (Ti :Sa). Son rôle est d'amplifier une partie des impulsions de l'oscillateur tout en gardant la même durée d'impulsion. La technique employée est basée sur la méthode CPA (Chirped Pulse Amplification) ou amplification à dérive de fréquence [85], qui consiste à étirer temporellement l'impulsion avant amplification pour éviter les trop fortes intensités qui pourraient endommager le milieu amplificateur pendant le processus d'amplification (cf. figure 3.3).

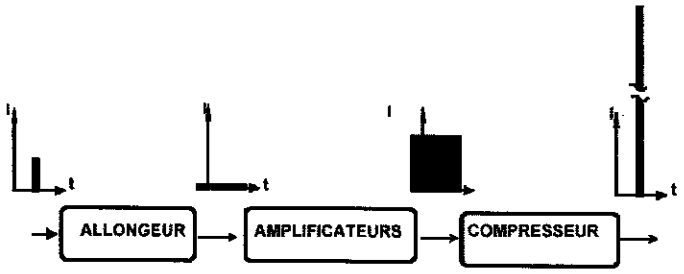


FIG. 3.3 – Principe de l'amplification à dérive de fréquence [19].

[1]Lithium triborate LiB_3O_5

L'impulsion est ensuite comprimée après amplification jusqu'à une durée proche de sa durée initiale. La figure 3.4 schématise l'amplificateur. Une impulsion issue de l'oscillateur est étirée, puis injectée dans l'amplificateur régénératif. Avant l'amplificateur, une cellule de Pockels sélectionne une impulsion parmi celles de l'oscillateur pour permettre de modifier le taux de répétition de 82 MHz à 1 kHz. Commence alors l'amplification par passages dans la cavité Ti :Sa de l'amplificateur régénératif. Une deuxième cellule de Pockels permet d'extraire l'impulsion d'énergie maximale. Le taux de répétition est imposé par le laser de pompe du milieu amplificateur. Finalement, le compresseur ramène l'impulsion dans le régime femtoseconde.

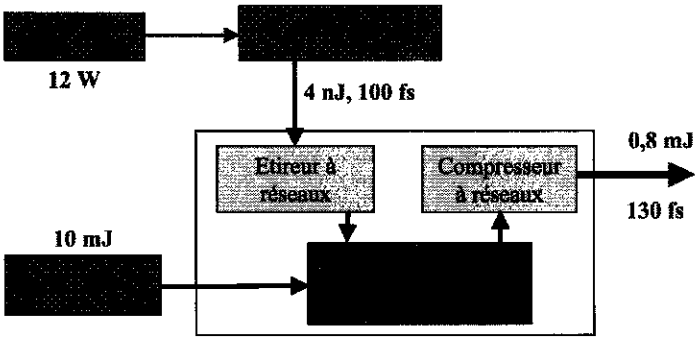


FIG. 3.4 – Amplificateur régénératif et ensemble du laser de pompe de la source infrarouge.

Nous disposons ainsi d'un laser Ti :Sa amplifié délivrant toutes les ms (f = 1 kHz) des impulsions à 800 nm, polarisées verticalement, de durée 130 fs (durée à mi-hauteur mesurée par autocorrélation), de puissance moyenne 0,8 W et donc d'énergie par impulsion de 0,8 mJ. Ceci est suffisant pour réaliser notre source infrarouge accordable.

Nous résumons dans le tableau ci-dessous les caractéristiques des composants du laser de pompe de la source accordable.

Composants	Longueur d'onde (µm)	Durée	Puissance moyenne (W)	Taux de répétition	Energie par impulsion
Argon ionisé	multiraie	continu (cw)	12	continu	continu
Oscillateur Ti:Sa	0.79	100 fs	1.7	82 MHz	20 nJ
Nd:YLF	0,53	250 ns	10	1 kHz	10 mJ
Amplificateur régénératif Ti:Sa	0.79	130 fs	0,8	1 kHz	0,8 mJ

TAB. 3.1 – Caractéristiques des composants du laser de pompe de la source accordable.

3.1.2 Source infrarouge femtoseconde accordable de 2 à 5 μm

Disposant du faisceau laser présenté précédemment (800 nm, 130 fs, 1 kHz, 0,8 mJ), nous pouvons générer des impulsions de forte puissance dans l'infrarouge moyen entre 2 et 5 μm, en utilisant des processus paramétriques dans des cristaux non linéaires.

3.1.2.1 Principe

D'après la littérature, la majorité des techniques repose sur la différence de fréquences [86–89]. Deux faisceaux dans l'infrarouge proche se mélangent dans un cristal non linéaire pour donner un troisième faisceau dans la gamme de l'infrarouge moyen. Nous parlons de processus de mélange à trois ondes ou processus non linéaire d'ordre 2 (cf. tableau 1.1). Pour comprendre cette génération de nouvelles fréquences dans l'infrarouge, rappelons **les principes des processus non linéaires** que nous utiliserons. Ces processus de mélange à trois ondes sont basés sur des échanges d'énergie entre ces ondes. La conversion d'énergie d'un faisceau dans l'infrarouge proche vers un faisceau dans le moyen infrarouge se fait dans les conditions d'accord de phase. En effet la conservation de l'énergie et la conservation de l'impulsion sont respectées et le processus non linéaire est efficace. Ci-dessous sont présentés les trois processus impliqués dans la génération de nos impulsions infrarouges.

La différence de fréquences : Avec la convention ($\omega_1 > \omega_2$) et ($\omega_1 > \omega_3$), nous envoyons deux faisceaux de fréquences ω_1 et ω_2 dans un cristal non linéaire et le processus non linéaire donne naissance à un faisceau à la fréquence $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$ (cf. figure 3.5).

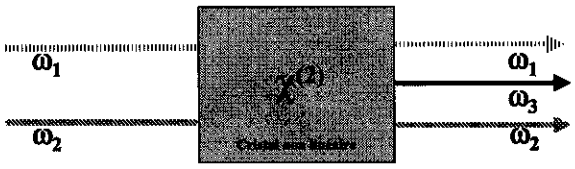


FIG. 3.5 – Schéma de principe de la différence de fréquences.

L'amplification paramétrique : Cette fois les trois ondes sont nommées pompe, signal, et complémentaire. Avec la convention $\omega_{pompe} > \omega_{signal} > \omega_{complementaire}$, les faisceaux pompe et signal entrent dans le cristal pour amplifier le faisceau signal en créant un faisceau complémentaire, comme illustré sur la figure 3.6. Nous avons alors $\omega_{complementaire} = \omega_{pompe} - \omega_{signal}$. Nous parlons d'amplification paramétrique optique (OPA). C'est un cas particulier de différence de fréquences, le processus qui nous intéresse n'étant en général pas la création du complémentaire, mais l'amplification du signal. En l'absence de faisceau signal injecté, nous parlons de génération paramétrique optique ou OPG.

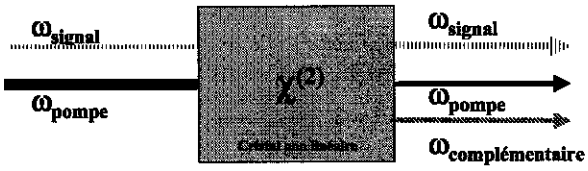


FIG. 3.6 – Schéma de principe de l'amplification paramétrique.

Le doublage de fréquence : Le processus de doublage de fréquence, ou génération de second harmonique (SHG), est aussi utilisé dans notre source pour convertir une partie du laser Ti :Sa amplifié et obtenir les faisceaux de pompe des différents étages d'OPA. Avec la convention $\omega_1 < \omega_2$, une onde à la fréquence $\omega_2 = \omega_1 + \omega_1$ est créée à partir d'une onde à la fréquence ω_1 (cf. figure 3.7).

L'élément central dans ces processus est **le cristal non linéaire**. Son choix est important. Il doit être **non centrosymétrique** (sinon la réponse non linéaire est nulle [25]

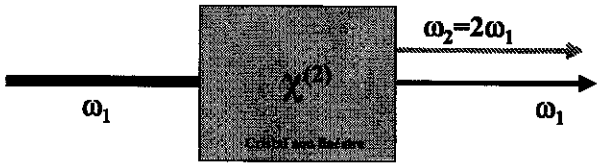


FIG. 3.7 – Schéma de principe du doublage de fréquences (SHG). $\omega_2 = 2\omega_1$.

et le mélange à trois ondes n'est pas possible), être **anisotrope** (uniaxe ou biaxe), avoir une **grande plage de transparence** (en faisant attention à l'absorption à deux photons). Sa **non linéarité d_{eff} doit être grande** pour permettre un bon rendement de conversion. Il doit posséder **un seuil de dommage élevé**. Le tableau 3.2 regroupe les caractéristiques des cristaux non linéaires utilisés dans notre source infrarouge.

Cristal	Formule	Type	Transparence	Absorption (cm^{-1})	d ($pm.V^{-1}$)
BBO	Beta-Barium Borate $-BaB_2O_4$	uniaxe <0	0,19-3,5 m	0,01 @ 532 nm 0,5 @ 2,55 m	$d_{22} = 2,3$ $d_{31} = 0,16$
KTP	Potassium Titanyl Phosphate $KTiOPO_4$	biaxe >0	0,35-4,5 m	0,04 @ 532 nm	$d_{32} = 2,65$
KTA	Potassium Titanyl Arsenate $KTiOAsO_4$	biaxe >0	0,35-5,3 m	0,2 @ 4 m 1 @ 5 m	$d_{32} = 4,5$

TAB. 3.2 – Comparaison de plusieurs cristaux non linéaires [90].

Dans le cadre de nos expériences de spectroscopie résolue en temps, il est nécessaire de disposer de deux faisceaux accordables vers les basses fréquences autour de 2000 cm^{-1} (5 μm). Pour concevoir une source à 5 μm, le KTA semble être un bon candidat. Mais on atteint vite les limites de sa plage de transmission lors de l'extension de la source vers 2000 cm^{-1} (5 μm). En effet, le coefficient d'absorption du KTA à 5 μm est de 1 cm^{-1} [90] (un cristal de KTA de 1 mm absorbera 10% du faisceau à 5 μm créé). Ceci réduit l'efficacité de la génération du moyen infrarouge sans l'éliminer. Le KTA reste cependant notre choix pour réaliser la différence de fréquences permettant d'obtenir le faisceau à 5 μm. En effet par gain de temps sur l'expérience, il est décidé de ne pas faire

de changements fondamentaux sur la source laser infrarouge déjà existante et optimisée dans la gamme de 2,6 à 3,6 μm du laboratoire [86, 91].

Le principe général employé pour générer les impulsions dans l'infrarouge moyen est la séparation des fonctions. L'idéal consiste à séparer la source laser en autant de blocs indépendants qu'il y a de caractéristiques essentiels à obtenir : accordabilité, énergie, qualité spatiale, cohérence temporelle et fréquence infrarouge. Le schéma 3.8 illustre la structure de la source. L'accordabilité est obtenue par un **continuum** (cf a dans fig 3.8). Celui-ci est ensuite **amplifié** fortement(cf b et c dans fig 3.8), puis remis en forme spectralement et temporellement dans l'**infrarouge moyen** (cf d dans fig 3.8). Dans la perspective d'expériences nécessitant deux faisceaux indépendamment accordables dans l'infrarouge moyen, il est très facile de séparer le continuum en deux et de reproduire la même stratégie pour une seconde chaîne. Dans la suite, nous détaillons les différents éléments, notés (a) à (d) sur la figure 3.8.

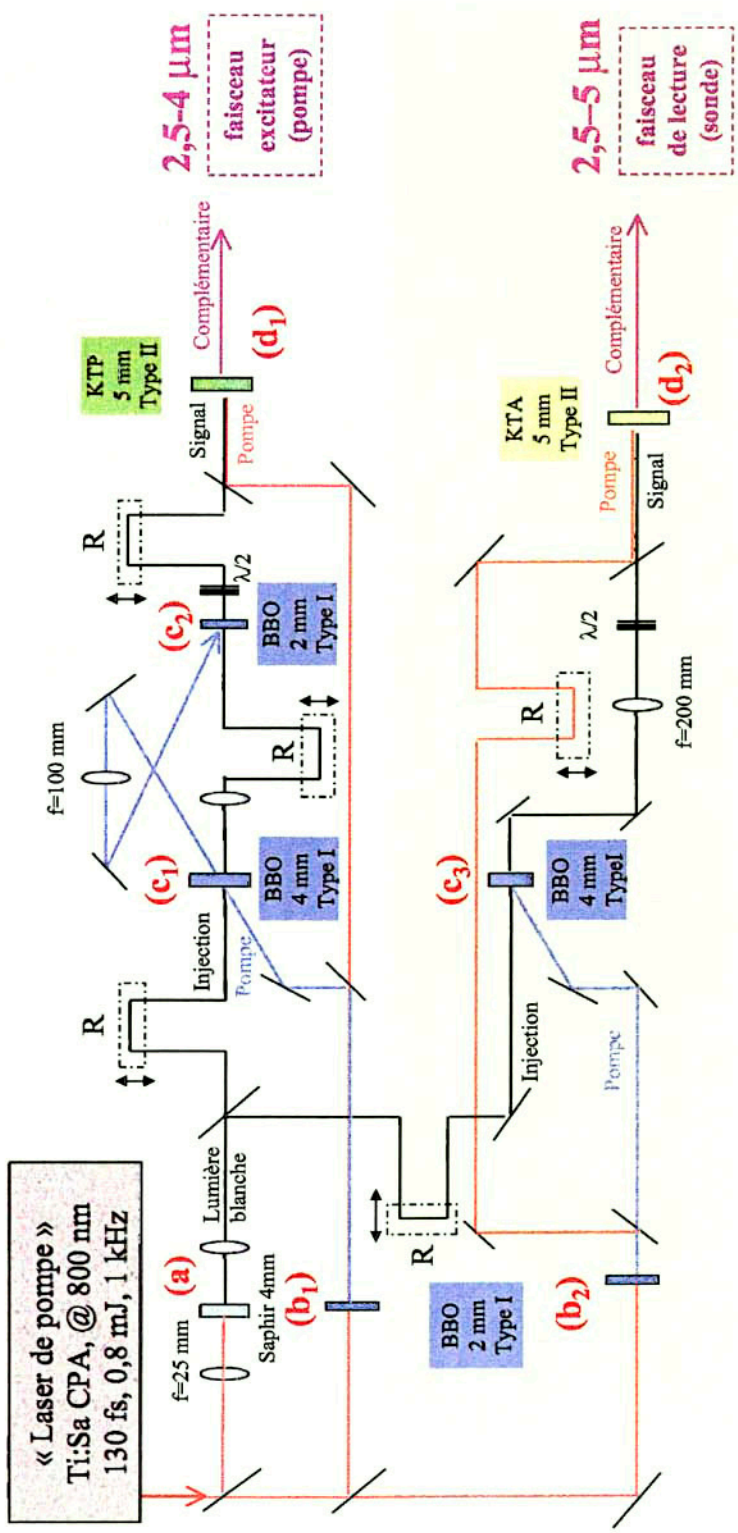


FIG. 3.8 – Schéma de la source laser infrarouge (R : ligne à retard variable).

3.1.2.2 Description du continuum (a)

Une caractéristique importante de notre source est son accordabilité. Pour l'obtenir, l'idée est de générer un continuum de lumière blanche (cf. a sur la figure 3.8) en focalisant un laser de durée ultra courte sur une lame de saphir. Une partie du faisceau issu de l'amplificateur régénératif (2 μJ) est focalisée par une lentille de focale 25 mm dans une lame de saphir de 4 mm d'épaisseur (cf. figure 3.9). Grâce à la forte intensité du faisceau, celui-ci subit deux effets principaux, l'autofocalisation et l'automodulation de phase, qui créent un continuum de lumière blanche.

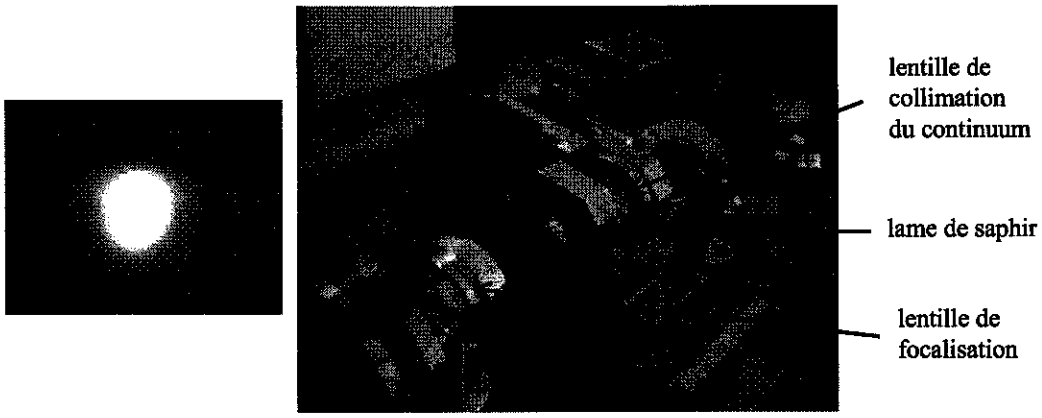


FIG. 3.9 – Continuum créé par focalisation dans une lame de saphir.

Parmi le spectre très large du continuum, la plage spectrale allant de 0,95 à 1,1 μm nous intéresse pour la génération de moyen infrarouge de 3 à 5 μm. Le continuum généré est ensuite exploité dans trois étages d'OPA non colinéaires (c_1 à c_3 sur la figure 3.8).

3.1.2.3 Pré-amplification dans l'infrarouge proche (b et c)

Les étages d'amplification paramétriques de la source laser sont à géométrie non colinéaire avec un faisceau de pompe à 400 nm.

Qu'elle est la justification de ces choix ? *L'utilisation d'un NOPA* (Non colinear

Optical Parametric Amplifier) plutôt qu'un OPA colinéaire permet d'avoir un paramètre supplémentaire pour optimiser efficacement le processus d'amplification. En effet, la vitesse de groupe de la pompe à 400 nm est plus faible que celle des deux autres longueurs d'onde, ce qui rend la longueur d'interaction des trois ondes dans le cristal très petite pour des ondes colinéaires. D'après des simulations de Gale et al. [86,91], pour diminuer la différence de vitesse de groupe entre la pompe et le signal, il est préférable d'introduire un angle entre la pompe à 400 nm et la partie du continuum (signal) à 1100 nm. Cette géométrie permet de plus de réduire les effets de l'angle de walk-off.

Le choix de la longueur d'onde de pompe provient de l'absorption du complémentaire dans le BBO[2] qui survient lors de l'utilisation du 800 nm comme impulsion de pompe. En effet, dans ce cas, le faisceau complémentaire est à 2,9 μm, pour un signal à 1,1 μm, et est très absorbé par le BBO (coefficient d'absorption dans figure 3.2). Le processus d'amplification paramétrique n'est donc pas favorisé. Pour une impulsion pompe à 400 nm, le complémentaire est de l'ordre de 630 nm et cette longueur d'onde appartient à la plage de transparence du BBO. Cependant, nous perdons de l'énergie lors de la conversion du 800 nm vers 400 nm. Regardons la différence de gain paramétrique dans les deux cas (pompage à 400 nm et 800 nm). Le gain paramétrique est proportionnel à $\sqrt{\omega_s \omega_p I_p}$, avec I_p l'intensité crête de l'impulsion de pompe [36]. Le rapport des gains paramétriques dans les deux cas s'écrit donc :

$$\frac{\gamma_{400}}{\gamma_{800}} = \sqrt{\frac{\lambda_{c800} I_{p400}}{\lambda_{c400} I_{p400}}} \tag{3.1}$$

En prenant une efficacité de conversion de 30% pour le doublage de fréquence pour obtenir le 400 nm ($I_{p400} = 0,3 I_{p800}$), nous obtenons tout de même un gain paramétrique supérieur d'environ 20% en utilisant une pompe à 400 nm. Comme l'absorption du complémentaire pour la pompe à 800 nm va également impliquer un gain moins important, nous voyons que l'utilisation d'une pompe à 400 nm est très avantageuse.

[2]Un cristal de KTP pompé à 800 nm pouvait être employé. Cependant, pour le KTP, un noircissement du cristal apparaît et entraîne une diminution du gain paramétrique. Notre choix est resté sur le BBO.

Dans chaque étage d'OPA, la partie infrarouge du continuum est mélangée à un autre faisceau très énergétique à 400 nm, dans un cristal de BBO. Ce faisceau pompe est généré par *doublage de fréquence* d'un faisceau à 800 nm dans un cristal de BBO de 2 mm d'épaisseur (cf. figure 3.8 b_1 et b_2). L'accord de phase adopté est de type I, avec un angle d'accord de phase θ de 30°, pour le processus $800(o) + 800(o) \longrightarrow 400(e)$ illustré par la figure 3.10a. Les indices (o) et (e) sont les polarisations des faisceaux correspondant aux indices ordinaire et extraordinaire du cristal respectivement.

Comme nous l'avons rappelé précédemment, l'OPA convertit, par différence de fréquences, l'impulsion à 400 nm et l'impulsion issue du continuum en un signal amplifié vers 1 μm et un complémentaire vers 630 nm.

$$\text{Pompe 400 nm (e)} \longrightarrow \text{continuum (o)} + \text{complémentaire (o)} \tag{3.2}$$

Pour optimiser l'efficacité du processus, un angle interne de 13,5° est introduit entre le signal et la pompe (cf. figure 3.10b).

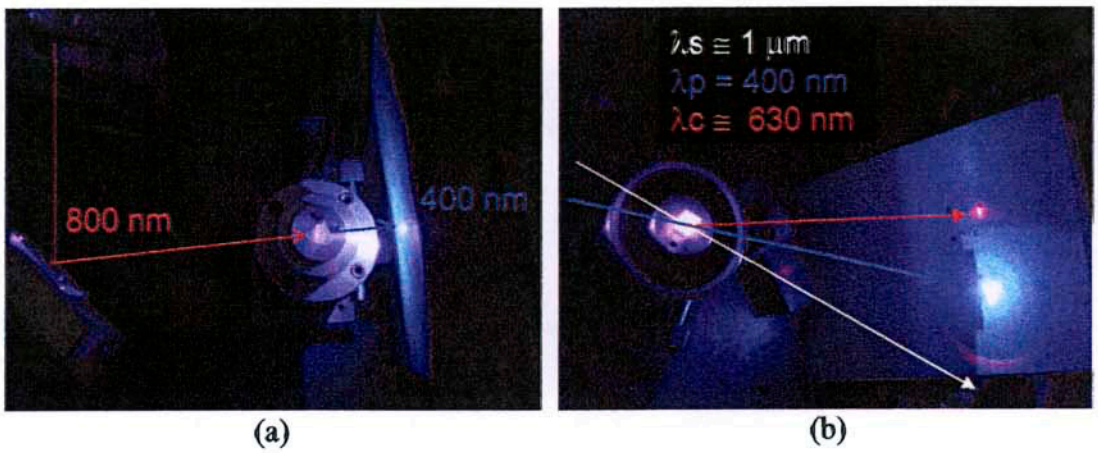


FIG. 3.10 – (a) Doublage de fréquence dans le BBO (b) NOPA dans le BBO.

Pour obtenir un *faisceau signal accordable*, nous jouons sur les paramètres suivants du NOPA : la rotation du cristal autour d'un axe vertical (accord de phase) et l'angle entre les faisceaux signal et pompe (accord des vitesses de groupe). Ces paramètres influent sur l'accord de phase, et changent la longueur d'onde amplifiée parmi celles du continuum, et

donc la longueur d'onde du signal. Nous avons tracé dans la figure 3.11 les courbes d'accord de phase pour l'amplification paramétrique optique dans le BBO, grâce au logiciel SNLO[3], pour une impulsion de pompe à 400 nm et un angle entre la pompe et le signal de 13,5 °.

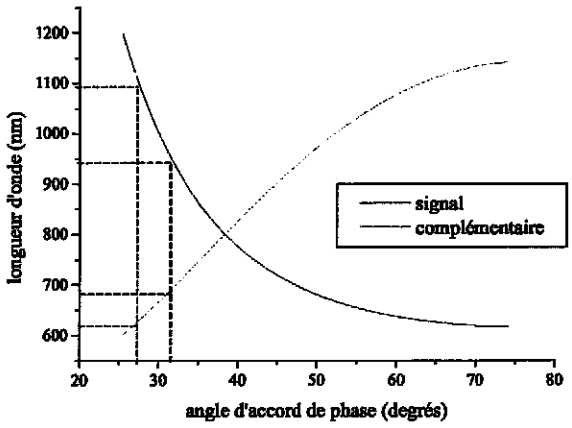


FIG. 3.11 – Accordabilité du BBO de 950 à 1100 nm, avec un angle d'accord de phase d'environ 30°.

Pour l'amplification d'un signal de 950 à 1100 nm, l'angle d'accord de phase varie de 27° à 32°. Expérimentalement, notre NOPA permet une amplification du faisceau signal (continuum) accordable de à 950 à 1200 nm. Le faisceau complémentaire accordable de 600 nm à 700 nm n'est pas adopté.

Notre expérience nécessite deux impulsions. L'une suffisamment énergétique pour déclencher l'excitation vibrationnelle et l'autre pour venir suivre le retour à l'équilibre du système sans le perturber. *Le faisceau excitateur* (pompe) implique deux étages de NOPA, notés (c_1) et (c_2) sur la figure 3.8. Bien que l'énergie du faisceau pompe à 400 nm soit diminuée après le premier NOPA, il en reste suffisamment pour continuer à amplifier le signal à 1 μm dans le deuxième NOPA. Une ligne à retard sert à synchroniser la pompe sur le signal pré-amplifié. *Le faisceau de lecture* (sonde) devant être moins énergétique, il n'est pas nécessaire d'introduire un deuxième étage d'amplification. Par contre pour l'extension vers 2000 cm^{-1} (5 μm), il est nécessaire d'optimiser le réglage du NOPA (cf.

[3]SNLO : Non-Linear Optics Code, available from A.V. Smith, Sandia National Laboratory, Albuquerque, NM 87185-1423

figure 3.8 c_3) pour une plage de continuum allant de 0,9 à 1,2 μm.

3.1.2.4 Différence de fréquences dans l'infrarouge moyen (d)

Deux faisceaux dans l'infrarouge moyen sont produits par différence de fréquences, dans un cristal de KTP (cf. figure 3.8 d_1) pour le faisceau énergétique et dans un cristal de KTA (cf. figure 3.8 d_2) pour le faisceau sonde. L'accord de phase pour ce processus colinéaire est de type II selon :

$$\text{Signal (e)} + \text{complémentaire IR moyen (o)} \longrightarrow \text{pompe 800 (o)} \tag{3.3}$$

Le signal est issu des NOPA décrit précédemment et la pompe à 800 nm est récupérée après les processus de doublage de fréquence (cf. figure 3.8 b_1 et b_2).

La figure 3.12 représente les courbes d'accord de phase pour le KTP dans le plan XZ. Pour un angle entre 41,4° et 44° nous obtenons un complémentaire de 4 μm (2500 cm^{-1}) à 2,5 μm (4000 cm^{-1}) et un signal de 1 μm à 1,17 μm. **Ce faisceau est notre faisceau de pompe** pour les expériences de spectroscopie.

Dans la figure 3.13, nous avons tracé les courbes d'accord de phase pour le KTA dans le plan XZ. Pour un angle entre 42,5° et 45,3° nous obtenons un complémentaire de 5 μm (2000 cm^{-1}) à 2,5 μm (4000 cm^{-1}) et un signal de 0,95 μm à 1,17 μm. Pour générer des impulsions de 3,6 μm (2800 cm^{-1}) à 5 μm, il faut donc tourner le cristal vers un angle de 42,5 degrés (cf. figure 3.13). **Ce faisceau est notre faisceau sonde.**

Il faut noter que ce faisceau sonde est assez difficile à obtenir vers 5 μm. En effet, à cette longueur d'onde, le KTA est absorbant, nous obtenons donc moins d'énergie. Mais surtout, nous voyons sur la figure 3.13 que l'angle d'accord de phase est le même de 3,7 μm à 5 μm. Comme le continuum possède toutes les longueurs d'onde de 0,95 μm à 1,17 μm, il est assez délicat de sélectionner les spectres de sonde vers 5 μm. Il faut pour cela réussir à sélectionner un spectre centré à 0,95 μm du continuum en désalignant volontairement le premier étage de pré-amplification. L'énergie chute alors rapidement, mais le spectre est centré à 2000 cm^{-1}.

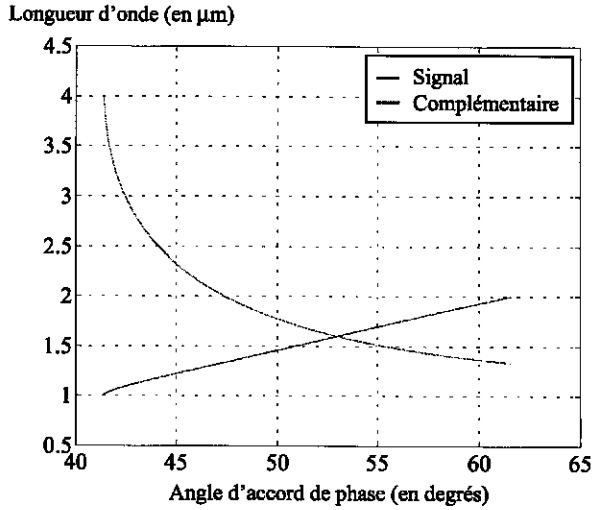


FIG. 3.12 – Angle d'accord de phase dans le KTP pour une différence de fréquence avec λ_p=800 nm.

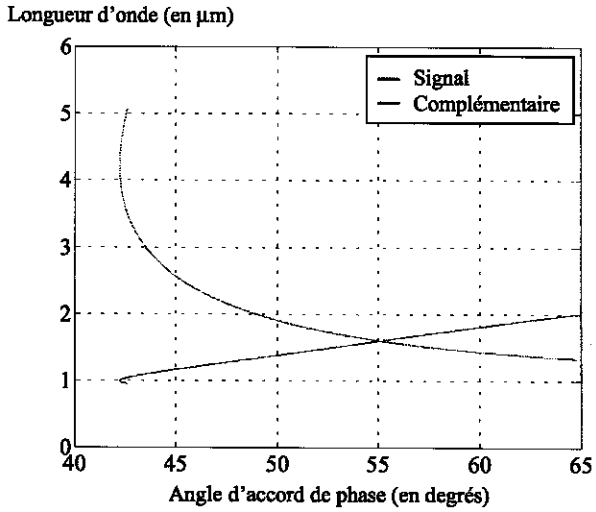


FIG. 3.13 – Angle d'accord de phase dans le KTA pour une différence de fréquence avec λ_p=800 nm.

3.1.3 Caractérisations des impulsions

La caractérisation des impulsions laser dans l'infrarouge moyen permet de connaître l'énergie, la durée et le spectre des impulsions utilisées dans l'expérience. Nous présentons dans ce paragraphe les méthodes de mesures de ces paramètres puis les caractéristiques des faisceaux excitateur et sonde. Les éléments caractérisant notre laser sont schématisés dans la figure ci-dessous.

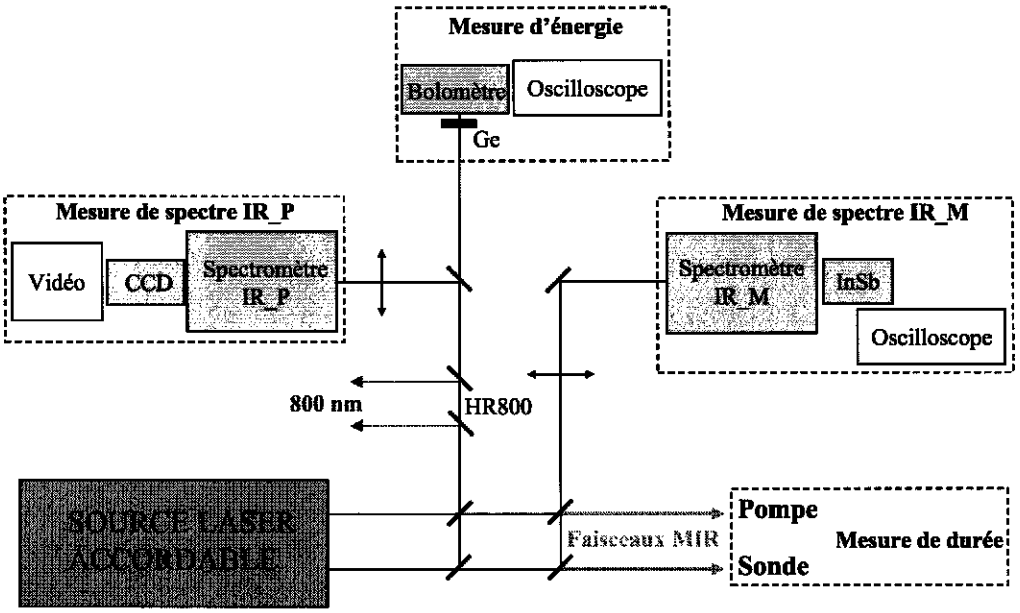


FIG. 3.14 – Ensemble du dispositif de caractérisation.

3.1.3.1 Mesure des profils spectraux

Pour mesurer le spectre des impulsions, nous disposons de deux monochromateurs à réseaux (cf. figure 3.14) de marque Oriel 77250 pour le proche infrarouge (IR_P) et oriel stanford 150 paires de traits/mm pour l'infrarouge moyen (IR_M).

Le spectromètre dans l'infrarouge proche permet de contrôler les longueurs d'onde intermédiaires à amplifier dans l'infrarouge proche à l'aide d'une caméra CCD[4] et

[4]Charge Coupled Device

d'un écran. Il est utilisé à l'ordre 2. Ce spectromètre sert essentiellement pour l'alignement et l'optimisation de la source.

Le spectromètre dans l'infrarouge moyen permet, quand à lui, de mesurer le spectre des impulsions complémentaires. Il est utilisé à l'ordre 8. Un détecteur InSb[5] placé derrière ce spectromètre, permet de mesurer l'accordabilité du faisceau sonde. Ci-dessous (figure 3.15) est représenté le spectre de l'impulsion pompe, centré à 2800 cm^{-1}. La largeur des impulsions à mi-hauteur $\Delta\sigma$ est de 115 cm^{-1}.

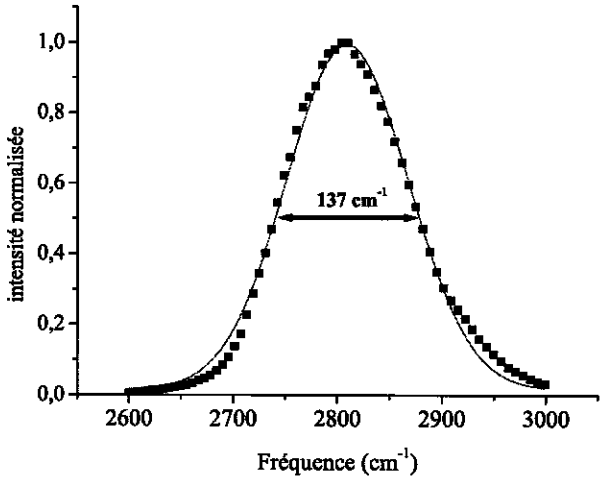


FIG. 3.15 – Spectre d'une impulsion pompe centrée à 2800 cm^{-1}, la largeur spectrale de l'impulsion $\Delta\sigma$ est de 137 cm^{-1} ce qui correspond à une durée $\Delta\tau$ de 108 fs. La ligne pleine est un ajustement par une gaussienne des données expérimentales représentées par des carrés noirs.

Si nous supposons nos impulsions gaussiennes et limitées par transformée de Fourier, nous pouvons déduire la durée $\Delta\tau$ de l'impulsion, par transformée de Fourier à partir de la largeur spectrale $\Delta\sigma$:

$$\Delta\sigma\Delta\tau = \frac{0,441}{100c} \tag{3.4}$$

Nous trouvons alors une durée de 108 fs pour le faisceau de pompe. Cette mesure sera ensuite précisée par des mesures de corrélation temporelle.

[5]InSb : détecteur Antimoniure d'Indium refroidi à l'azote liquide adapté aux longueurs d'onde infrarouges de 1 à 5,5 μm

Ci-dessous sont représentés (cf. figure 3.16) les spectres normalisés des impulsions **de la sonde**. Ils démontrent l'accordabilité de la sonde vers les basses fréquences.

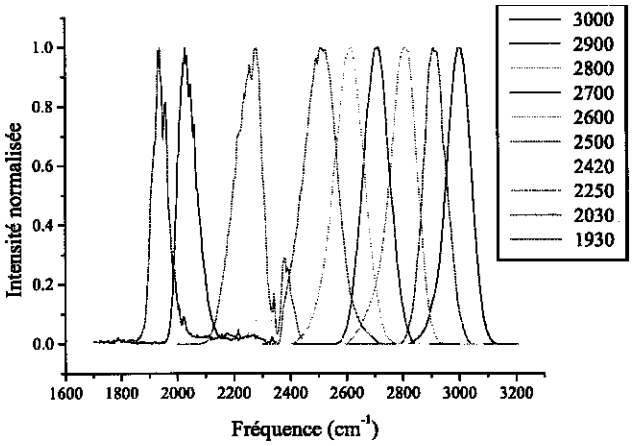


FIG. 3.16 – Spectres de transmission issus de la voie sonde montrant l'accordabilité du faisceau sonde de 2000 à 3000 cm^{-1}.

La largeur spectrale et la durée calculée des impulsions (transformée de Fourier du spectre) sont à peu prés les mêmes quelle que soit la longueur d'onde.

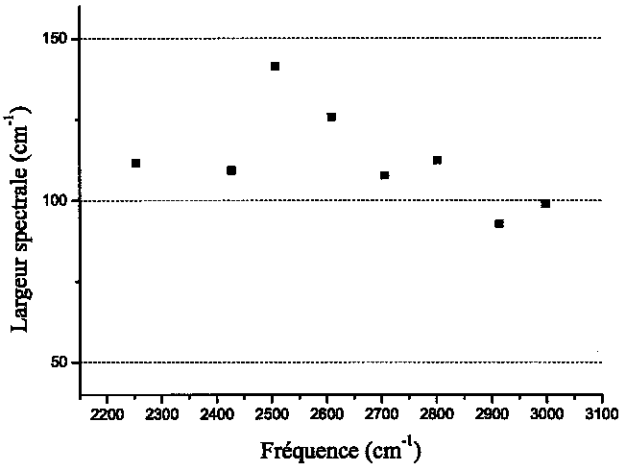


FIG. 3.17 – Largeurs spectrales à mi-hauteur des impulsions de la sonde.

Les largeurs spectrales de la sonde, représentées sur la figure 3.17, se situent autour de 110 cm^{-1} ce qui nous donne des impulsions de 135 fs environ. La figure ci-après caractérise

une impulsion de sonde centrée à 2700 cm^{-1}.

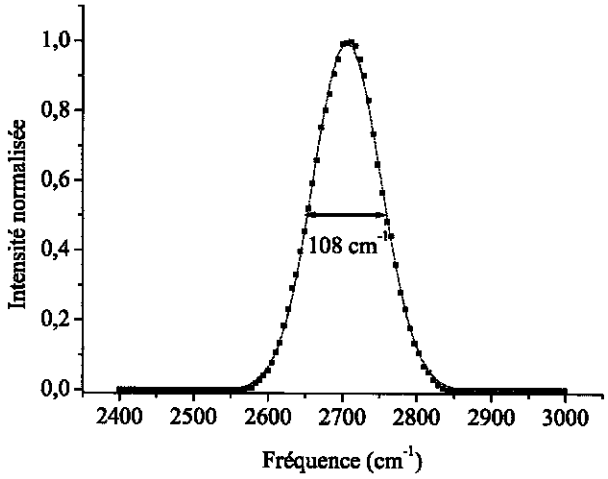


FIG. 3.18 – Spectre du faisceau sonde à 2700 cm^{-1}. La ligne pleine est un ajustement par une gaussienne des données expérimentales. La largeur spectrale est de 108 cm^{-1}.

Le spectre de cette impulsion indique une largeur spectrale de $\Delta\sigma = 108$ cm^{-1} et donc une durée de 136 fs.

3.1.3.2 Mesure de l'énergie

La mesure d'énergie est réalisée à la sortie des étages de différence de fréquences. Nous avons trois faisceaux colinéaires : la pompe à 800 nm, le signal vers 1 μm, et le complémentaire dans le moyen infrarouge (entre 2 et 5 μm). Les faisceaux choisis pour l'expérience sont les complémentaires. Pour mesurer leur énergie, nous utilisons un bolomètre avec un filtre en germanium, ou bien détecteur en InSb étalonné.

Ainsi pour le faisceau de pompe, le maximum d'énergie à 2800 cm^{-1} (3,6 μm) est de 13 μJ.

L'accordabilité en énergie des impulsions sonde, mesurée à travers le faisceau amplifié par le NOPA pour les longueurs d'onde sélectionnées par le spectromètre moyen infrarouge, est montrée dans la figure 3.19.

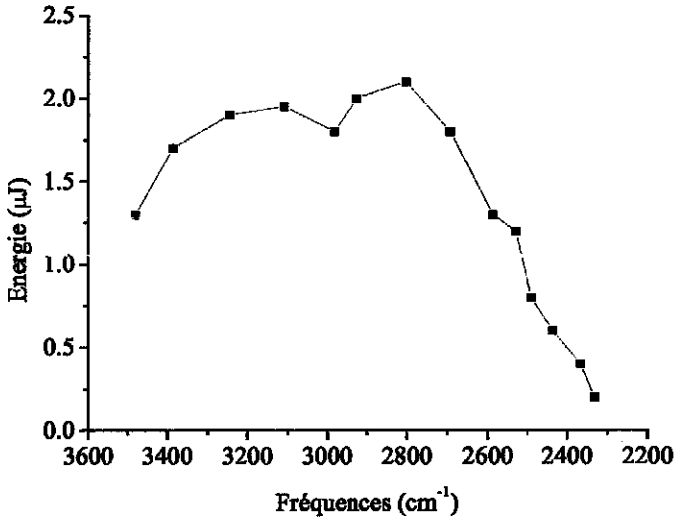


FIG. 3.19 – Energie des impulsions IR_M de la sonde en fonction de la fréquence.

L'énergie vers les basses fréquences est faible mais elle est suffisante pour nous permettre de venir étudier notre système, compte tenu de la sensibilité des détecteurs.

3.1.3.3 Mesure de durée

Les lasers femtoseconde impliquent de nouvelles méthodes de mesure de leurs caractéristiques temporelles. La durée d'une impulsion ne peut pas être mesurée par des détecteurs classiques car elle est inférieure au temps de réponse des électroniques actuelles. Nous avons besoin d'avoir recours à des méthodes de mesure utilisant un processus non linéaire comme l'autocorrélation [92].

La mesure de la durée de nos impulsions est réalisée par une méthode de corrélation croisée. Celle-ci consiste à envoyer deux impulsions indépendantes dans un cristal pour réaliser la somme de fréquence. Dans notre cas, le cristal utilisé est le GaSe[6] et les impulsions sont les faisceaux de pompe et de sonde. La trace de corrélation croisée est montrée sur la figure 3.20. Nous obtenons une durée pour la trace de corrélation croisée de 260 fs.

Si nous supposons deux impulsions de même durée, le facteur 1,414 valable dans le cas d'une autocorrélation (avec profil gaussien) peut alors être utilisé pour déduire la durée de

[6]GaSe : semi-conducteur Seleniure de Gallium

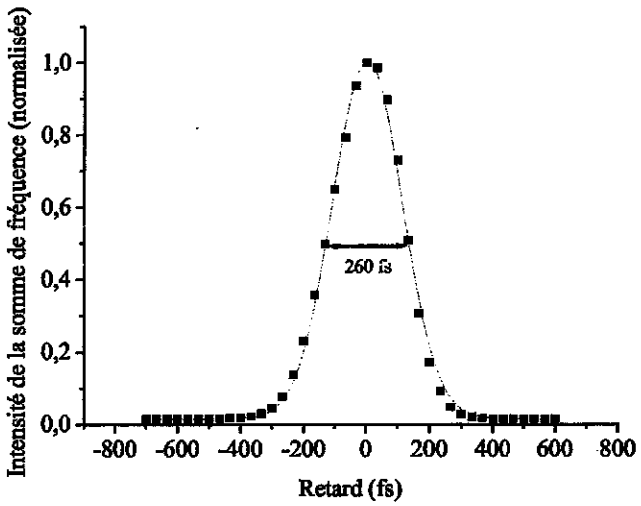


FIG. 3.20 – Trace de corrélation croisée entre pompe et sonde à 2800 cm^{-1} par somme de fréquence dans le GaSe (2 mm). Le trait continu est un ajustement des données expérimentales par une fonction gaussienne.

l'impulsion. Un largeur à mi-hauteur de 260 fs correspond à une durée de l'impulsion de 185 fs. La durée de la corrélation croisée est une mesure directe de la résolution temporelle de l'expérience.

Les principales caractéristiques de notre source infrarouge, rassemblées dans le tableau ci-dessous, confirment que nous disposons de la source laser nécessaire à notre spectroscopie.

	Energie (μJ)	Fréquence centrale (cm^{-1})	Largeur spectrale $\Delta\sigma$ (cm^{-1})	Durée $\Delta\tau$ (fs)
Pompe	10	4000 à 2600	$110 < \Delta\sigma < 140$	$135 > \Delta\tau > 105$
Sonde	1 à 0,2	4000 à 2000	$90 < \Delta\sigma < 140$	$160 > \Delta\tau > 105$

TAB. 3.3 – Caractéristiques de notre source laser infrarouge moyen.

3.2 Dispositif expérimental

Disposant du laser accordable, nous abordons l'étude expérimentale du transfert de proton par des expériences de spectroscopie d'absorption transitoire dans l'eau. Ces expériences de spectroscopie d'absorption pompe sonde résolue en temps et en polarisation permettent d'étudier la dynamique de nos échantillons à travers des mesures de temps de relaxation vibrationnelle, de temps de diffusion spectrale et de temps de réorientation moléculaire. Nous reviendrons plus en détail sur les résultats des mesures et leurs interprétations dans le chapitre 4.

Nous décrivons tout d'abord (§ 3.2.1) **l'échantillon** étudié (ses paramètres, son absorption linéaire). Nous présentons ensuite (§ 3.2.2) le principe de la spectroscopie transitoire pompe sonde dans des liquides, le **hole burning résolu en temps**, technique pompe sonde la plus répandue pour étudier la dynamique spectrale à travers des mesures de relaxation d'énergie vibrationnelle. Nous terminons (§ 3.2.3) par la description du principe du **hole burning résolu en polarisation** pour les études de dynamique de rotation des molécules d'eau.

3.2.1 Système d'étude

Le milieu d'étude est une solution d'eau contenant différentes concentrations d'HCl afin de disposer de protons en excès dans l'eau. Comme nous l'avons rappelé dans le chapitre 2, nous disposons de simulations de dynamique moléculaire sur le transfert de proton dans l'eau pour des solutions contenant l'équivalent d'un proton pour 100 molécules d'eau. Nous avons donc effectué principalement les mesures à cette concentration qui est la plus adaptée pour notre étude. A plus faible concentration, le signal devient difficilement détectable, mais à plus forte concentration, la nature du proton hydraté devient très complexe.

Les **paramètres** utiles à déterminer et contrôler sont les suivants : solution 1 %, pH[7] acide, concentration, nombre de molécules, coefficient d'absorption, sections efficaces.

[7]pH= - log [proton] (mol/l)

Nous allons aborder chacun d'entre eux tout au long de ce paragraphe.

3.2.1.1 Préparation de l'échantillon

Déterminons la concentration de notre solution d'étude (HCl/H_2O) pour obtenir une **solution à 1 % de HCl**, c'est-à-dire ayant une molécule HCl pour cent molécules d'eau. Nous préparons l'échantillon à partir d'une solution commerciale d'HCl (de chez Aldrich) à 37 % dans 99,99 % d'eau pure. Le volume d'HCl commercial à rajouter à un volume d'eau est déterminé en sachant que $V_{HCl\ 1\ \%} = 37\ \%\ V_{HCl\ commercial}$. Le choix d'une eau déminéralisée (Mili Q) dans la préparation de l'échantillon est justifié par le fait que nous souhaitons nous mettre dans les mêmes conditions expérimentales de pH pour chacune de nos préparations (la solution s'acidifie naturellement à l'air). Pour une solution à 1 %, le nombre de mole de HCl est le centième du nombre de mole de l'eau. Connaissant les masses volumiques et les masses molaires de l'eau et HCl, nous déduisons le volume de HCl commercial à ajouter à l'eau pour obtenir la solution.

$$V_{HCl\ commercial} = \frac{1}{100}\frac{\rho_{eau}}{\rho_{HCl}}\frac{M_{HCl}}{M_{eau}}\frac{1}{0,37}V_{eau} \tag{3.5}$$

avec $\rho_{eau} = 1\ g/cm^3$, $\rho_{HCl} = 1,2\ g/cm^3$, $M_{eau} = 18\ g/mol$ et $M_{HCl} = 36\ g/mol$

Ainsi la solution à 1 % nécessite de prendre 4,5 ml de notre solution d'HCl commerciale pour 100 ml d'eau pure.

De manière générale la concentration est :

$$[HCl] = \frac{n_{HCl}}{V_{eau}} \quad \text{d'où} \quad [HCl_{1\ \%}] = \frac{1}{100}\frac{\rho_{eau}}{M_{eau}}10^3 \quad \text{mol/l} \tag{3.6}$$

Cette solution correspond à une **concentration en HCl** de 0,56 mol/l. Connaissant le nombre d'Avogadro $\mathcal{N}_a$ [8], nous déduisons le nombre de molécules selon la relation

$$Nb = [concentration] \times \mathcal{N}_a \tag{3.7}$$

[8] $\mathcal{N}_a = 6.10^{23}$ molécules par mole

Ainsi le **nombre de molécules** d'eau est $N_{eau} = 3{,}3\ 10^{22}$ par cm^3. Le nombre $N_{HCl\ 1\ \%}$ de molécules d'HCl présent dans cette solution à 1 % est déduit du nombre de molécules d'eau, par la relation suivante : $N_{HCl\ 1\ \%} = 10^{-2} N_{eau}$. Le tableau ci-dessous récapitule les paramètres pour trois concentrations différentes.

	Eau	HCl (0,5%)	HCl (1%)	HCl (2%)
$V_{HCl\ commerciale}$ dans 100 ml d'eau (ml)	-	2,3	4,5	9
pH	-	0,55	0,25	0,05
Concentration (mol/l)	55,6	0,28	0,56	1,12
Nombre de molécules (cm^{-3})	$3{,}3\ 10^{22}$	$1{,}6\ 10^{20}$	$3{,}3\ 10^{20}$	$6{,}6\ 10^{20}$

TAB. 3.4 – Récapitulatif des paramètres des solutions d'HCl.

Ce nombre de molécules est important pour la suite car il permet de déduire à travers le spectre d'absorption linéaire que nous avons mesuré (cf. figure 3.21) les **coefficients d'absorption** pour chacune des solutions d'HCl et donc les **sections efficaces**. Ces paramètres nous permettent de déterminer de manière rigoureuse **le coefficient de normalisation k** (cf. chapitre 4) essentiel pour obtenir les spectres du proton.

Le liquide étudié est contenu dans deux cuves cylindriques identiques d'épaisseur réglable grâce à une jauge de profondeur Heidenhain-Johannes jusqu'à des épaisseurs inférieures à 20 μm. Chaque cuve possède deux fenêtres en saphir, d'épaisseur 1 mm, adaptées à la longueur d'onde les traversant. Nous utilisons des impulsions à des fréquences allant jusqu'à 2000 cm^{-1} et les fenêtres des cuves ne doivent pas absorber ces fréquences. Ces cuves sont en circuit fermé avec une circulation constante du liquide pour éviter les problèmes thermiques. La solution à étudier est suffisamment corrosive pour détériorer la cuve en acier inoxydable qui doit être rincée avec de l'eau pure.

3.2.1.2 Spectre d'absorption linéaire

La figure 3.21 présente les spectres de transmission, mesurés avec un spectromètre linéaire (Perkin Elmer), des échantillons de HCl dans l'eau à différentes concentrations et

pour des cuves de 30 μm d'épaisseur.

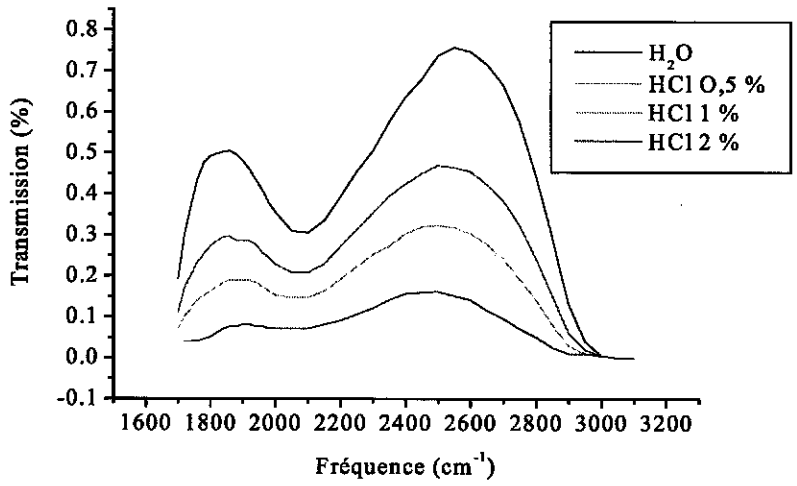


FIG. 3.21 – Transmission linéaire mesurée dans une cuve de 30 μm.

Les valeurs de transmission (en %) que nous utilisons par la suite sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

	2000 cm-1	2600 cm-1	2800 cm-1
Eau	35 %	70 %	40 %
HCl 1%	15 %	30 %	15 %

TAB. 3.5 – Transmission linéaire dans l'eau et HCl 1 % pour des faisceaux à 2000, 2600 et 2800 cm^{-1}.

A partir des spectres linéaires de transmission de HCl dans l'eau, nous déduisons les coefficients d'absorption linéaires α, avec L = 30 μm la longueur de l'échantillon.

$$T_{HClpur1\%} = \frac{T_{HCl1\%}}{T_{eau}} = \exp(-\alpha_{HCl\ pur}\ L) \quad \text{d'où} \quad \alpha_{HCl\ pur}\ L = -\ln\left(T_{HCl\ pur}\right) \quad (3.8)$$

La figure 3.22 représente les coefficients d'absorption des différents échantillons d'HCl.

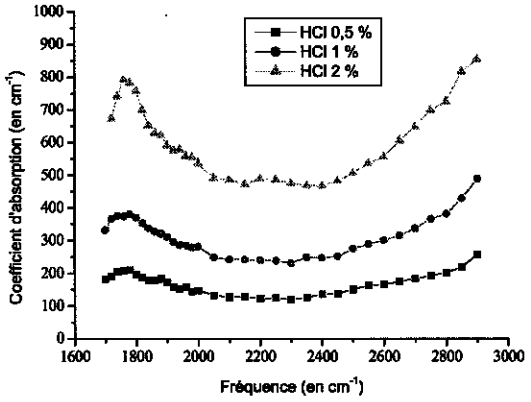


FIG. 3.22 – Coefficient d'absorption α de HCl pur (l'influence de l'eau a été extraite).

Puis, connaissant le nombre de molécules de l'espèce recherchée (cf. tableau 3.4), nous déduisons les sections efficaces d'absorption des échantillons :

$$\sigma_{HCl\ pur} = \frac{\alpha_{HCl\ pur}}{N_{HCl\ pur}} = 3,3 \times 10^{22}\ \ cm^2 \tag{3.9}$$

Nous représentons sur la figure 3.23 la section efficace σ à différentes concentrations d'HCl pur en fonction des fréquences.

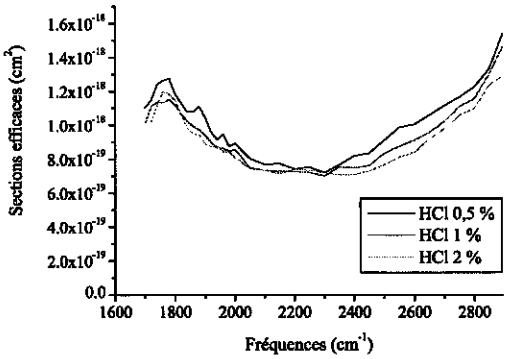


FIG. 3.23 – Sections efficaces d'absorption de HCl pur à différentes concentrations.

Le tableau 3.6 présente les valeurs des sections efficaces pour trois fréquences différentes.

Fréquences	Eau	HCl pur (0,5%)	HCl pur (1%)	HCl pur (2%)
(2000 cm^{-1})	1,0 10^{-20}	8,9 10^{-19}	8,6 10^{-19}	8,1 10^{-19}
(2600 cm^{-1})	2,9 10^{-21}	1,0 10^{-18}	9,0 10^{-19}	8,4 10^{-19}
(2800 cm^{-1})	8,2 10^{-21}	1,2 10^{-18}	1,5 10^{-18}	1,1 10^{-18}

TAB. 3.6 – Section efficace d'absorption de l'eau et de HCl pur (en cm^2).

Dans l'expérience que nous menons ce paramètre est très important. Il joue un rôle essentiel lors de la saturation d'absorption du milieu. En effet, pour saturer notre milieu, nous avons besoin d'une énergie suffisante apportée par le faisceau pompe. Il y a saturation d'absorption quand le flux de photons ϕ vérifie la relation suivante [36] :

$$\phi = \frac{1}{2\sigma} \tag{3.10}$$

A ce flux de photons (nombre de photons par unité de surface) correspond une fluence de saturation J_{sat} qui donne l'ordre de grandeur de l'énergie nécessaire à apporter au système pour être dans les bonnes conditions. La fluence de saturation (en $J.cm^{-2}$) est alors donnée pour un milieu à deux niveaux par :

$$J_{sat} = \frac{h\nu}{2\sigma} \tag{3.11}$$

Pour 2800 cm^{-1}, nous trouvons : $J_{sat} \approx 23\ mJ/cm^2$. Il faut une fluence de pompe $J = \frac{E}{S}$ supérieure à J_{sat}, ce qui est le cas pour un faisceau d'énergie $10\mu J$ focalisé sur un diamètre de 200 μm. Ceci correspond à une intensité

$$I = \frac{J}{\Delta t} = 210\ \ GW/cm^2 \tag{3.12}$$

La puissance crête est alors

$$P_{crete} = \frac{E}{\Delta t} = 70\ \ MW \tag{3.13}$$

Ces spectres d'absorption sont très riches en informations. Ils nous confirment dans un premier temps la possibilité de faire des expériences de 3000 à 2000 cm^{-1}. Bien que l'eau absorbe, nous restons dans une zone exploitable. Nous déduisons la section efficace de HCl et de l'eau, paramètre critique de l'expérience. Ce paramètre et celui de l'épaisseur de cuve peuvent limiter notre expérience dans le sens où le signal de transmission doit être suffisant pour être détecté.

La section efficace d'absorption permet de vérifier si nous sommes en saturation d'absorption. Nous avons déduit une absorption saturée possible pour une énergie de pompe supérieure à 28 mJ/cm^2. Les valeurs d'absorption fortes aux longueurs d'onde désirées demandent donc des détecteurs sensibles et un rapport signal sur bruit efficace.

L'épaisseur de la cuve est déterminée de façon à permettre une transmission de signal suffisante pour être détectée. Pour une cuve de 100 μm, nous aurions une absorption trop élevée. Le faisceau sonde ne serait pas transmis par la cuve et nous ne pourrions pas détecter de signal. Notre choix s'est porté sur une épaisseur de 30 μm afin de limiter l'absorption du faisceau sonde.

3.2.2 Expérience de hole burning résolue en temps

Pour étudier les liquides et les mouvements de diffusion spectrale, nous avons choisi d'utiliser la technique de hole burning résolue en temps. Nous rappelons ici le principe de la technique. Puis nous expliquons comment, après l'alignement et la synchronisation des faisceaux, sont réalisées nos mesures. Nous terminons par la description de l'acquisition des données de l'expérience.

3.2.2.1 Principe du hole burning

La spectroscopie par creusement de trou est une technique non linéaire avec résolution temporelle utile pour l'étude des liquides. Elle consiste à venir exciter un sous ensemble de molécules dans la bande caractéristique de l'échantillon à l'aide d'un faisceau énergétique appelé faisceau pompe, de façon à créer une absorption saturée. Un faisceau sonde, moins énergétique, arrive avec un délai temporel par rapport à la pompe sur l'échantillon et va

suivre l'évolution des molécules et leur retour à l'équilibre thermodynamique. Considérons le cas où le faisceau sonde possède la même longueur d'onde que le faisceau pompe. En arrivant dans l'échantillon après la pompe, il traverse un milieu dont la transition a été saturée par la pompe. Sa transmission est donc plus importante qu'en l'absence de perturbation de l'échantillon par la pompe. Nous parlons d'un trou créé dans la bande d'absorption caractéristique de l'échantillon (cf. figure 3.24). Ce trou a la même forme spectrale que l'impulsion pompe centrée à la fréquence d'excitation de la pompe. La largeur de ce trou est reliée à la largeur spectrale de l'impulsion pompe et la hauteur de ce trou correspond à la transmission différentielle, c'est-à-dire la différence entre la transmission de la sonde en présence de pompe T et sans pompe T_0.

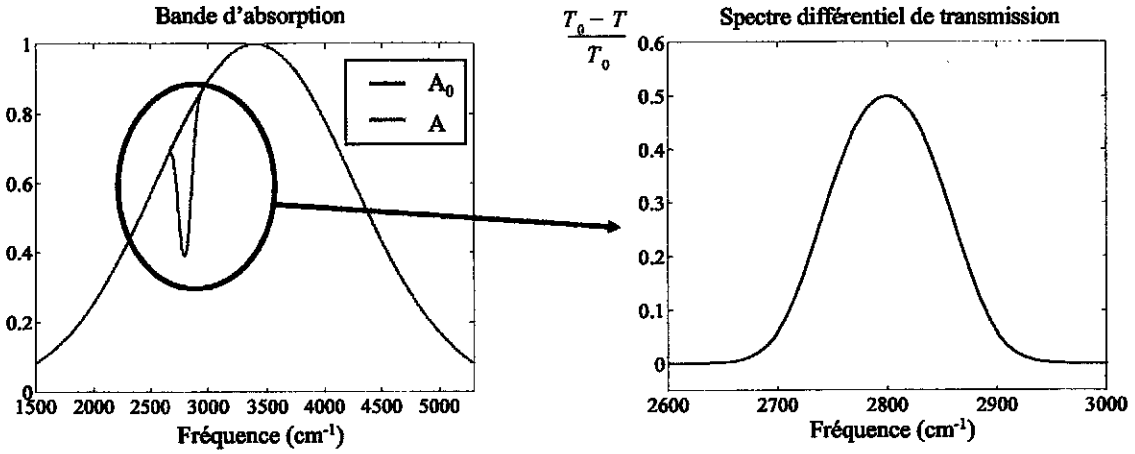


FIG. 3.24 – Allure d'une bande d'absorption dans laquelle un trou est creusé par la pompe.

Si la sonde possède une longueur d'onde très différente de celle de la pompe, sa transmission s'approche de la valeur de transmission pour un échantillon non perturbé car la population excitée par la pompe correspond à des fréquences différentes. Nous nous attendons à ne voir aucun trou à cette longueur d'onde de sonde. Cependant lors de son évolution, le spectre des molécules excitées peut se déplacer sous l'action de la modulation par le solvant et ainsi donner un signal différentiel à ces longueurs d'onde là (diffusion

spectrale).

Le point essentiel dans cette spectroscopie est sa résolution temporelle. Nous faisons varier le délai entre la pompe et la sonde (c'est-à-dire le chemin optique de la sonde) de façon à suivre l'évolution temporelle des caractéristiques spectrales du trou creusé correspondant au système. Pour chaque délai, la fréquence de la sonde est accordable et permet donc d'obtenir une grande plage spectrale pour suivre l'évolution de la bande d'absorption.

3.2.2.2 Mesure temporelle et spectrale

Les premières mesures réalisées sont des **mesures de l'évolution temporelle** où les fréquences de pompe et sonde sont fixes. Ces mesures sont réalisées pour une longueur d'onde de pompe et de sonde donnée, en faisant varier le délai pompe sonde grâce à un moteur commandé par un ordinateur. Ce moteur est placé sur la ligne à retard du faisceau sonde. Nous obtenons des signaux de transmission différentiel (avec et sans pompe) en fonction du délai pompe sonde.

Les mesures les plus significatives sont **les mesures de spectres différentiels** où la fréquence pompe est fixée et la fréquence sonde varie pour des retards bien déterminés. Il s'agit ici de mesurer la transmission différentielle de la sonde pour des longueurs d'onde différentes et à des délais différents. C'est ainsi que nous suivons la dynamique spectrale de l'échantillon. Expérimentalement, nous tournons les cristaux non linéaires grâce à l'automatisation des moteurs placés sur des platines de rotation des cristaux de BBO et KTA. Les positions des cristaux pour les différentes longueurs d'onde obtenues sont enregistrées en mémoire dans l'ordinateur. Ces longueurs d'onde sont contrôlées par le spectromètre infrarouge moyen. A chaque longueur d'onde de la sonde, nous faisons varier le délai pompe sonde.

Par l'intermédiaire de la carte d'acquisition, le programme permet d'optimiser la position des cristaux pour la fréquence désirée en déterminant un maximum de signal sur le détecteur InSb en sortie du spectromètre dont la position est elle aussi contrôlée par ordinateur. La détermination de la position optimale des cristaux s'effectue ainsi : le pre-

mier cristal est tourné de part et d'autre de sa position initiale. L'ordinateur relève alors les valeurs du signal obtenu et calcule la position du maximum grâce à un ajustement. Le cristal de KTA subit la même opération. Ceci est répété plusieurs fois. Le réglage des retards au niveau du NOPA n'est pas nécessaire dans la gamme de longueur d'onde considérée ici (3000 à 2600 cm^{-1}).

Nous présenterons dans le dernier chapitre les spectres différentiels obtenus.

3.2.2.3 Alignement et synchronisation

L'expérience nécessite la superposition spatiale et temporelle des faisceaux pompe et sonde dans l'échantillon. La principale difficulté est l'utilisation de faisceaux situés dans l'infrarouge moyen, domaine pour lequel les caméras CCD et les cartes fluorescentes ne sont pas sensibles. Nous avons donc des faisceaux "invisibles" qui nécessitent une procédure d'alignement particulière (cf. annexe A).

La première chose à faire est de contrôler **les caractéristiques spatiales** de chaque faisceau, c'est-à-dire leur divergence et leur taille. En sortie des étages de différence de fréquence, les faisceaux infrarouges possèdent une certaine divergence. Nous plaçons une lentille sur le trajet de chaque faisceau pour le collimater jusqu'à l'échantillon, où des lentilles de courtes focales sont utilisées pour la focalisation sur l'échantillon (cf. figure 3.25). Il faut ensuite **superposer spatialement** les deux faisceaux au niveau de l'échantillon. Cela se fait au moyen d'une fente de 30 μm placée au même endroit que l'échantillon. Les deux faisceaux pompe et sonde sont focalisés dans l'échantillon avec un angle de 15°. Cet angle est pris le plus petit possible par rapport à l'encombrement des deux dernières lentilles de focalisation.

La **superposition temporelle** des deux faisceaux est réalisée par une technique de corrélation croisée dans un cristal de GaSe mis à la place de l'échantillon, qui consiste à envoyer les deux faisceaux dans ce cristal pour réaliser leur somme de fréquence (§ 3.1.3.3). Pour pouvoir régler la synchronisation temporelle, le signal de corrélation croisée est optimisé avec une ligne à retard qui est incluse sur le trajet de la sonde (cf. figure 3.25). Cette optimisation est faite pour toutes les longueurs d'onde de la sonde, afin de

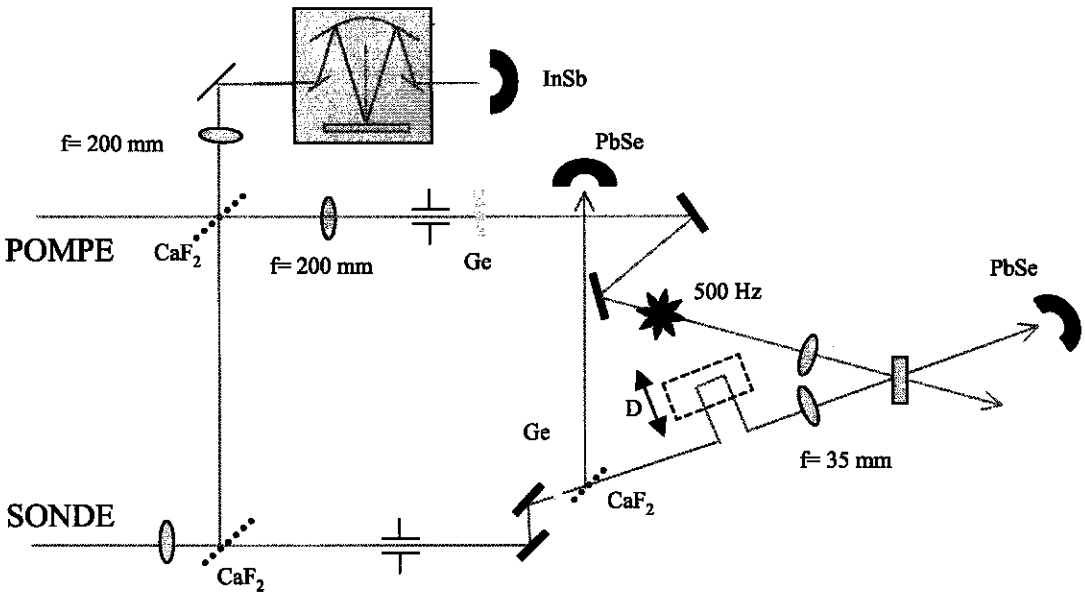


FIG. 3.25 – Dispositif pompe sonde.

corriger les effets de déviation de fréquence qui existent dans le continuum. De plus amples détails sur les méthodes expérimentales exploitées pour ces trois réglages, alignement, superposition spatiale et superposition temporelle sont donnés en annexe A.

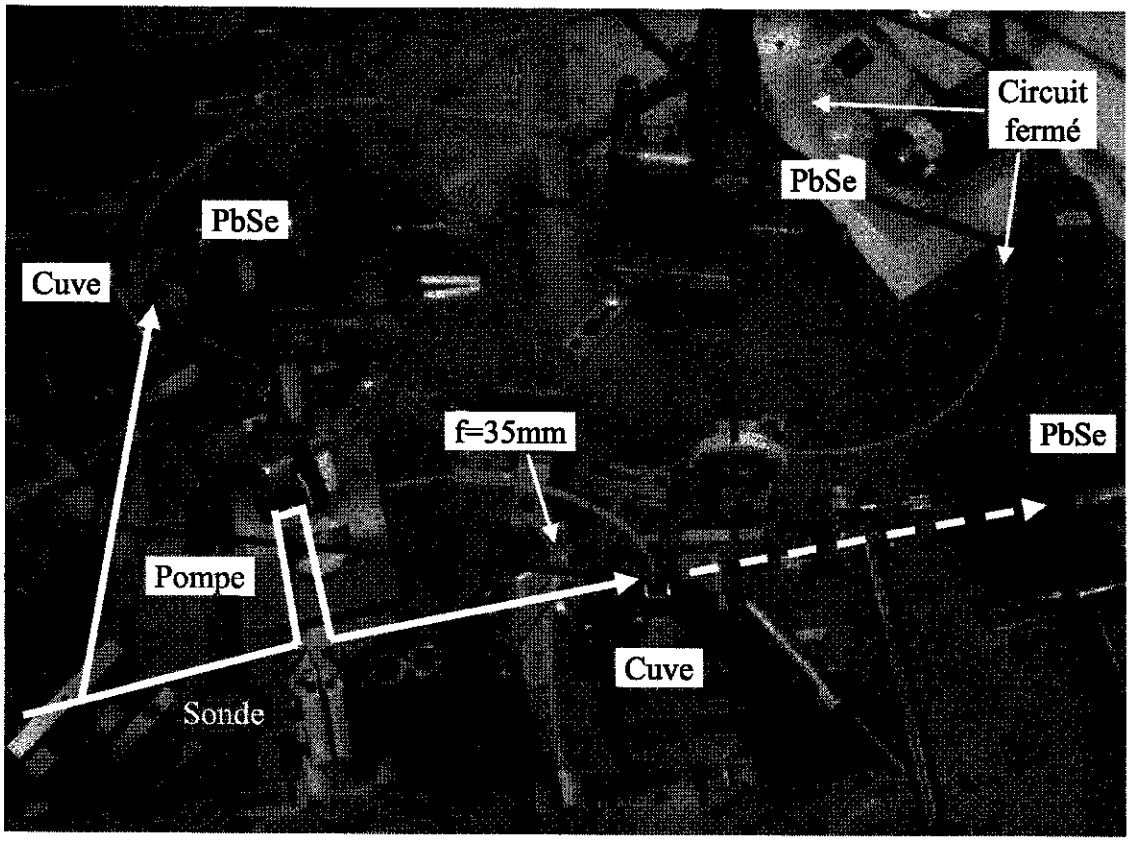


FIG. 3.26 – Photographie de l'ensemble expérimental.

3.2.2.4 Acquisition des données

Le processus concerné est l'absorption d'énergie des faisceaux dans l'infrarouge moyen par les molécules de l'échantillon. Les renseignements sont fournis à travers la mesure du signal de transmission de la sonde à travers l'échantillon en considérant l'effet de la pompe (présence et absence de celle-ci).

Le point le plus délicat dans une mesure de signal est donc le rapport signal sur bruit. Il y a essentiellement deux types de bruit gênants : les bruits rapides et lents. Nous avons une solution pour nous affranchir de chacun des deux. Le **bruit rapide** correspond aux fluctuations du laser à 1 kHz. Pour corriger ce bruit, nous introduisons sur le trajet de la sonde une lame séparatrice en CaF_2 (fluorine) pour avoir un faisceau sonde de référence non perturbé par la pompe. La transmission de la sonde dans une première étape est alors,

avec les notations de la figure 3.27, $\frac{D_1}{D_2}$. Le **bruit lent** est dû aux fluctuations thermiques et atmosphériques dans les sources lasers. Il est atténué grâce à une roue dentée (hacheur) placée sur le chemin de la pompe. Cette roue est synchronisée sur le laser de pompe Merlin à 1 kHz et permet d'obtenir une pompe à la fréquence 500 Hz. Elle permet ainsi la transmission d'un signal de la sonde, avec et sans pompe.

$$\frac{S_{avec\ pompe}}{S_{sans\ pompe}} = \frac{D_1/D_2}{D_{10}/D_{20}} \tag{3.14}$$

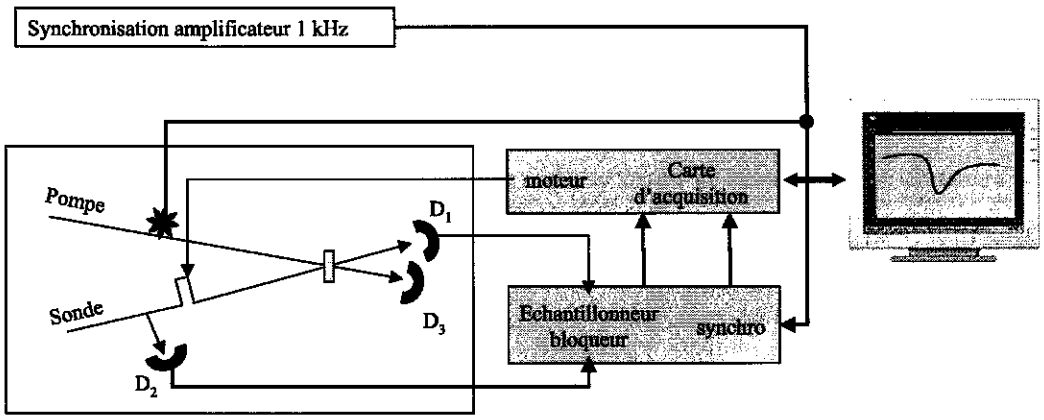


FIG. 3.27 – Dispositif d'acquisition de signal. D_1, D_2 et D_3 sont les signaux mesurés par les détecteurs 1, 2 et 3.

La figure 3.27 ci-dessous reprend l'ensemble du dispositif. Le faisceau pompe passe par la roue dentée afin de minimiser le bruit lent et ainsi améliorer le rapport signal sur bruit. Le faisceau sonde traverse l'échantillon. Nous mesurons sa transmission avant et après sa traversée afin de faire face au bruit rapide (1 kHz) à l'aide de deux détecteurs. Les détecteurs de sonde et la roue sont les éléments clefs de nos mesures. Puis nous introduisons **l'électronique d'acquisition** constituée essentiellement d'échantillonneurs et d'une synchronisation des signaux sur la carte d'acquisition. **Les détecteurs** (InSb, MCT[9]) du faisceau sonde sont reliés chacun à des **échantillonneurs bloqueurs**. Pour

[9]HgCdTe : détecteur Tellure de mercure et de cadmium, adapté de 2 μm à 26 μm.

une impulsion de sonde donnée, il y a plusieurs signaux à acquérir simultanément. Pour que la carte d'acquisition en ait le temps, des échantillonneurs bloqueurs figent les valeurs des détecteurs pendant le temps nécessaire de l'acquisition. Ils sont déclenchés au moyen d'une synchronisation sur l'amplificateur régénératif à 1 kHz et reliés à une carte d'acquisition AT MIO à 2 MHz de National Instruments.

A partir de D_2, D_1, D_{20}, D_{10} mesurés, le logiciel informatique Delphi permet les acquisitions en temps réel du signal

$$\frac{T}{T_0} = \frac{S_{avec\ pompe}}{S_{sans\ pompe}} = \frac{D_1/D_2}{D_{10}/D_{20}} \tag{3.15}$$

Après un moyennage sur 1000 points, nous atteignons un **rapport signal sur bruit** supérieur à 10^2. Ce programme permet de reconstituer le spectre différentiel de transmission de la sonde représentant la hauteur du trou creusé par la technique du hole burning. Dans le chapitre suivant, les spectres présentés sont des spectres différentiels en absorbance ($\Delta\alpha$).

3.2.3 Expérience de hole burning résolue en polarisation

Une autre mesure réalisée est celle de la rotation des molécules d'eau. Comme nous l'avons vu au chapitre 1, cette rotation joue un rôle important dans le transfert de proton [13, 71]. Les expériences de rotation ont été menées pour confirmer, par spectroscopie résolue en temps, la valeur du temps de réorientation des molécules d'eau. Ceci nous donne l'occasion de démontrer expérimentalement l'existence d'un couplage entre la réorientation des molécules et la fréquence de vibration de OH (cf. chapitre 2) mais aussi de visualiser en temps réel la rotation des molécules d'eau HDO (cf. chapitre 4).

3.2.3.1 Principe des mesures de rotation : l'anisotropie

La technique employée est la spectroscopie résolue en polarisation. Le principe des mesures est le suivant : la pompe, polarisée linéairement, perturbe la distribution d'équilibre des orientations des molécules, et excite préférentiellement les dipôles parallèles à

sa polarisation. Une direction est alors privilégiée dans l'échantillon et la distribution des moments dipolaires m(0) (cf. figure 3.28)de transition des molécules d'eau excitées est anisotrope.

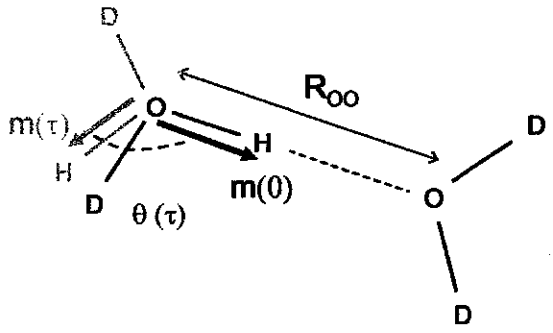


FIG. 3.28 – Cas de molécule d'eau : la probabilité de transition est proportionnelle à $cos^2\theta$, où θ est l'angle entre le moment dipolaire de la transition initiale et celui après un instant τ.

La relaxation de la distribution des orientations est suivie par l'absorption d'une seconde impulsion polarisée. Expérimentalement l'anisotropie se mesure par les transmissions de la sonde selon les polarisations parallèle et perpendiculaire à la polarisation de la pompe. Un paramètre d'anisotropie R est alors définit :

$$R = \frac{\alpha_{\|} - \alpha_{\perp}}{\alpha_{\|} + 2\alpha_{\perp}} \tag{3.16}$$

$\alpha_{\|}$ et $\alpha_{\perp}$ sont les absorptions de l'échantillon parallèlement et perpendiculairement par rapport à la polarisation de la pompe.

On montre que l'anisotropie est :

$$R(\tau) = \frac{2}{5} \langle P_2[\cos(\theta(\tau))] \rangle = \frac{2}{5} \exp[-\frac{3}{2} \langle \theta^2(\tau) \rangle] \tag{3.17}$$

avec $P_2[\cos(\theta(\tau))]$ le polynôme de Legendre à l'ordre 2 et θ l'angle entre le vecteur moment de transition au temps 0 et au temps τ. Le facteur 2/5 n'est pas repris par toutes les équipes [24,81,93].

Ainsi mesurer l'anisotropie en fonction du délai pompe sonde donne accès à l'angle de rotation au carré. Cette expérience permet donc de visualiser les rotations moléculaires (cf.chapitre 4).

3.2.3.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental adapté pour connaître le temps de réorientation moléculaire est basé sur des mesures d'anisotropie [94]. Le faisceau sonde du montage pompe sonde précédent est complété par un dispositif permettant de faire des mesures résolues en polarisation (cf. figure 3.29).

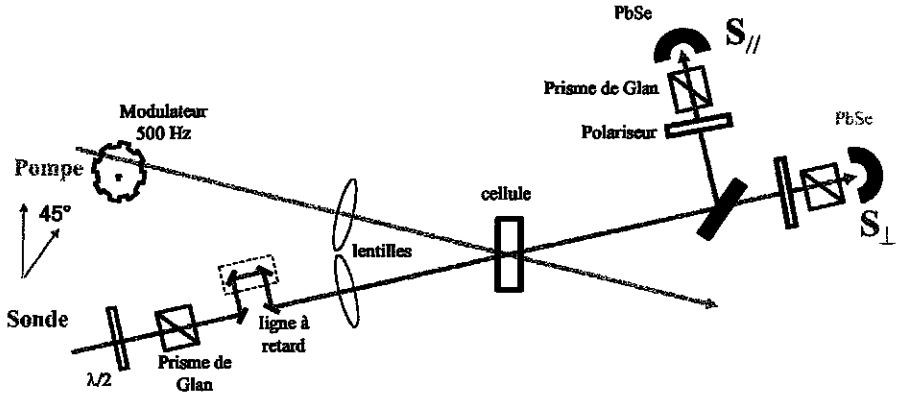


FIG. 3.29 – Dispositif des mesures résolues en polarisation et en temps.

Dans le trajet de l'impulsion sonde nous plaçons, avant la ligne à retard une lame demi onde pour tourner **la polarisation de la sonde** selon un certain angle φ. Nous rajoutons également un prisme de Glan-Taylor pour parfaire la polarisation.

Nous voulons mesurer simultanément les transmissions parallèle et perpendiculaire sur les deux voies [80, 95–97]. Pour cela, la polarisation de la sonde est tournée de sa direction incidente à $\varphi = 45°$ de la polarisation de la pompe par la lame demi-onde. Après l'échantillon, nous plaçons une lame en silicium à 45° pour séparer le faisceau sonde en deux partie égales. Les polarisations parallèle et perpendiculaire de ce faisceau sont partiellement réfléchies et transmises. Nous récupérons la polarisation parallèle sur la voie réfléchie et la polarisation perpendiculaire sur la voie transmise à l'aide d'un polariseur et d'un prisme de Glan-Taylor devant le détecteur PbSe. Ce prisme placé devant les deux détecteurs identiques améliore le rapport signal sur bruit.

Ces mesures sont délicates. Deux effets peuvent avoir des conséquences sur la mesure : la dérive et le décalage temporel [37,98] (cf. figure 3.30). La courbe temporelle de trans-

mission de la sonde présente parfois une légère pente, appelée dérive, due à un mauvais alignement de la ligne à retard de la voie sonde. Ce désalignement provoque une mauvaise superposition des faisceaux pompe et sonde dans l'échantillon. Les résultats sur l'anisotropie sont faussés. Une grande précision lors de l'alignement de la ligne à retard est alors nécessaire.

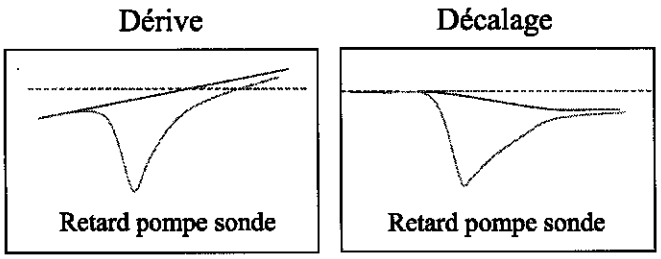


FIG. 3.30 – Effets de dérive et de décalage temporel constatés lors des acquisitions.

Un décalage est systématiquement observé entre les lignes de base avant et après l'impulsion. Ce décalage de l'ordre du pourcent est d'origine thermique. Le choix de la ligne de base entraîne des modifications sur les valeurs des temps de réorientation calculés à partir de l'anisotropie. Pour notre précision dans le choix de la ligne de base nous effectuons des mesures aux retards très longs (-10 ps) et très courts (15 ps).

Le système d'acquisition précédent est modifié pour tenir compte des deux détecteurs de mesure de polarisation de voie sonde. Afin de minimiser le bruit, le programme d'acquisition acquiert simultanément les courbes de transmissions parallèle et perpendiculaire mesurées. Nous moyennons alors chacune d'elles afin d'obtenir des courbes temporelles d'absorption très peu bruitées. L'anisotropie est ensuite calculée pour chaque retard pompe sonde. Les résultats sont présentés et discutés dans le chapitre 4 (§ 4.1).

Chapitre 4

Résultats et analyse des expériences

Les dispositifs expérimentaux décrits au chapitre précédent vont nous permettre d'étudier la mobilité du proton dans l'eau. Comme mentionné au chapitre 1, la réorientation des molécules d'eau joue un rôle dans la dynamique du transfert de proton. Nous présentons dans **le paragraphe 4.1** les mesures d'anisotropie sur HDO dans D_2O nous permettant, non seulement de confirmer l'existence d'un couplage rotation vibration entre molécules mais aussi de visualiser en temps réel la **rotation des molécules d'eau**. Ce couplage est étudié aux temps courts ($<$ 0,2 ps) et au temps longs ($>$ 1,5 ps). C'est dans cette dernière fenêtre temporelle que les mesures du temps de réorientation sont obtenues.

Les mesures de spectres transitoires sur **l'eau pure** sont présentées dans **le paragraphe 4.2**. Cette étude s'est révélée extrêmement intéressante, donnant des informations inédites sur la dynamique de l'eau pure H_2O.

Les résultats de spectroscopie transitoire sur HCl/H_2O sont indiqués **au paragraphe 4.3**. Enfin le signal de **la forme asymétrique du proton** est dévoilé. Il est extrait des deux expériences précédentes. La contribution du signal de l'eau dans celui du proton n'est pas négligeable. L'introduction d'un facteur de normalisation permet l'extraction du signal du proton.

4.1 Rotation des molécules d'eau

Une théorie statistique du couplage entre les rotations moléculaires et les mouvements de liaisons hydrogène (basée sur l'approche par les fonctions de corrélation et décrite au chapitre 2) est proposée. Elle prédit que la signature du couplage se voit à travers l'indicateur de rotation appelé facteur d'anisotropie. Le couplage entre rotation moléculaire et les fréquences de vibration des liaisons hydrogène est un effet subtil déjà mis en évidence [99] à l'echelle femtoseconde [80, 96, 97]. Il est spécifique à l'eau car c'est le liquide contenant le plus de liaisons hydrogène [24].

Nous présentons dans ce paragraphe les mesures d'anisotropie effectuées par la technique pompe sonde résolue en temps et en polarisation présentée au § 3.2.3 [24]. Il est attendu, non plus une courbe d'anisotropie unique tendant aux temps courts vers $\frac{2}{5}$, caractéristique d'une absence de couplage, mais une famille de courbes pour des fréquences de sonde différentes ne tendant pas toutes vers $\frac{2}{5}$. Ceci est attribué aux effets de cohérence. A cette échelle de temps, la valeur de l'anisotropie n'est donc pas une grandeur fiable pour indiquer la dynamique rotationnelle.

Une visualisation en temps réel des rotations de molécules d'eau dans l'eau découle de ces mesures d'anisotropie et est présentée au §4.1.2 à travers un "film".

4.1.1 Couplage entre les rotations des molécules et les fréquences de vibration

La dynamique de réorientation des molécules dans les états fondamental et vibrationnellement excité est étudiée par les mesures d'anisotropie. L'anisotropie R (cf. formule 2.37), fonction du retard entre la pompe et la sonde, est présentée dans la figure 4.1 pour une pompe fixée à 3510 cm^{-1} et pour quatre valeurs de fréquence de sonde. Nous distinguons trois zones dans les courbes d'anisotropie de la figure 4.1 selon les délais considérés entre la pompe et la sonde. Ces mesures vérifient les prédictions théoriques déjà décrites.

Pour des temps inférieurs à 0,2 ps, **temps courts**, l'anisotropie s'écarte de la valeur traditionnelle de 2/5. Il est donc interdit de normaliser l'anisotropie à 2/5 pour τ=0. Ce

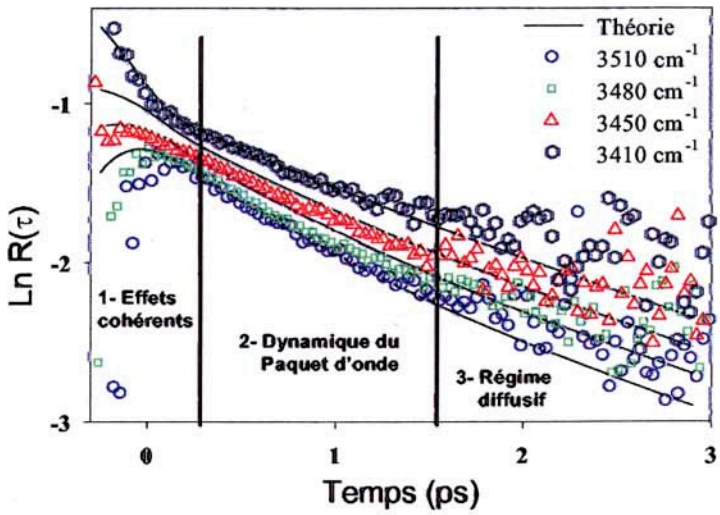


FIG. 4.1 – Anisotropie d'orientation en fonction du retard entre la pompe et la sonde $R(\tau)$ mesurée expérimentalement (symboles : O,carré,△,◇), et calculée théoriquement (lignes continues) pour une fréquence pompe égale à 3510 cm^{-1}, et quatre fréquences sonde égales à 3510, 3480, 3450 et 3410 cm^{-1}.

comportement provient des **effets de cohérence** entre la pompe et la sonde. Ce sont des interférences quantiques dues à la superposition temporelle des faisceaux pompe et sonde. Ici R ne peut pas représenter la rotation moléculaire.

Aux retards compris entre 0,2 et 1,5 ps, temps intermédiaires ou zone 2 dans la figure, nous sommes dans le régime de transition du paquet d'onde. En effet, l'équilibre thermodynamique n'est pas encore retrouvé. R mesure l'angle de rotation des liaisons OH des molécules d'eau. Cependant la dépendance de R en fonction du délai τ n'est pas linéaire. Ceci est expliqué dans le paragraphe ci-dessous.

A des retards supérieurs à 1,5 ps, **temps longs** indiqués par la zone 3 (régime de diffusion dans la figure 4.1), le paquet d'onde excité a disparu. Nous déduisons la vitesse de rotation des molécules. Elle est la même pour toutes les courbes. $R(\tau)$ est mesuré en fonction des fréquences de pompe et de sonde. Nous utilisons l'expression de $R(\tau)$ suivante

$$R(\tau) = \frac{2}{5}\exp[-\frac{\tau}{\tau_0}] \tag{4.1}$$

, valable même s'il existe un couplage entre la rotation et les autres degrés de liberté et à condition que les impulsions pompe et sonde ne se recouvrent pas. **Le temps de**

réorientation moléculaire est alors de τ_0 = 2,5 ps quelle que soit la fréquence de sonde. Le décalage des courbes reflète le couplage entre les rotations et les fréquences de vibration des molécules. Nous constatons que la rotation est plus rapide pour les modes de vibration de haute fréquence, donc de liaison hydrogène plus faible, impliquant des rotations plus faciles. Les divergences aux temps très longs sont dues au fait que nous atteignons la limite de sensibilité des détecteurs. Comme le temps de diffusion rotationnelle est plus long que la durée de vie de l'excitation, l'anisotropie ne peut être mesurée au delà de 2,5 ps.

Les courbes d'anisotropie sont bien dépendantes des fréquences de sonde en accord avec les prédictions théoriques.

4.1.2 Visualisation en temps réel de la rotation des molécules d'eau

Il est possible de traduire l'anisotropie en terme de rotation moléculaire, dans les zones 2 et 3 de la figure 4.1. A partir de cette quantité, nous déduisons l'angle de déflexion moyen $\theta(\tau)$ entre le moment dipolaire d'un ensemble de molécule et ce même moment à un instant suivant (cf. figure 4.2).

L'anisotropie, mesurée dans les expériences pompe sonde, est définie par la fonction d'autocorrélation rotationnelle où P_2 est le second polynôme de Legendre

$$R(\tau) = \frac{2}{5}\langle P_2[\cos(\theta(\tau))]\rangle \tag{4.2}$$

Pour des θ petits, l'équation se simplifie

$$R(\tau) = \frac{2}{5}\exp[-\frac{3}{2}\langle\theta(\tau)^2\rangle] \tag{4.3}$$

Nous déduisons l'écart quadratique moyen angulaire $\sqrt{\langle\theta(\tau)^2\rangle}$ d'une liaison OH à chaque instant. C'est cet angle de déflexion qui nous permet de suivre le mouvement de la liaison OH d'une molécule HDO et donc de visualiser la rotation des molécules HDO en fonction du délai pompe sonde.

$$\sqrt{\langle\theta(\tau)^2\rangle} = \frac{2}{3}\ln[\frac{2}{5R(\tau)}] \tag{4.4}$$

Pour une fréquence de sonde, nous avons accès à la longueur de la liaison hydrogène grâce la relation de Mikenda. Nous suivons ainsi l'évolution de l'anisotropie pour une longueur particulière de liaison hydrogène. L'angle de déflexion est alors déduit pour des molécules impliquées dans des liaisons hydrogène de longueurs précises.

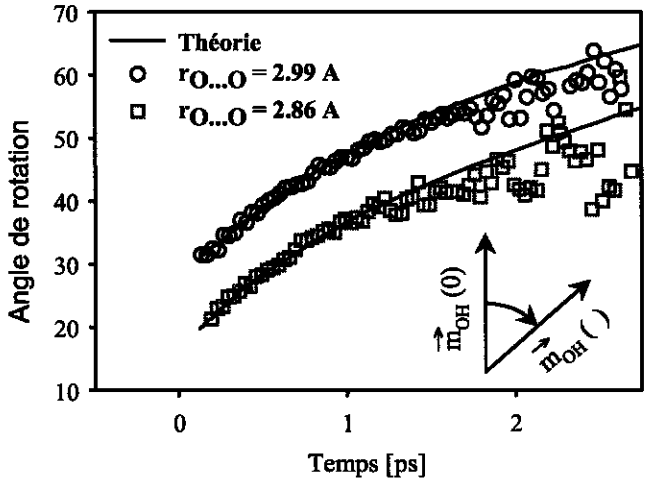


FIG. 4.2 – "Film" en temps réel des rotations des molécules HDO dans HDO/D_2O. La quantité mesurée est l'écart quadratique moyen angulaire de la liaison OH de HDO à partir de la direction initiale de la liaison OH. Elle représente l'angle de rotation ou angle de déflexion moyen.

Le "film" de ces rotations est présenté figure 4.2. La courbe du haut de la figure 4.2 présente l'évolution temporelle de l'angle de la liaison OH de HDO pour une liaison hydrogène de 2,99 Å c'est-à-dire 3510 cm^{-1}. La courbe du bas présente, pour la sonde à 3410 cm^{-1}, la liaison hydrogène à l'équilibre. Sa longueur est de 2,86 Å. Cette courbe indique qu'HDO a tourné d'un angle d'environ 35 degrés [100], 700 fs après la perturbation de la molécule d'eau. Ce temps, équivalent au temps de diffusion spectrale τ_Ω, correspond au temps de disparition des liaisons hydrogène concernées.

Aux temps longs, les deux courbes suivent la même tendance croissante. La diffusion angulaire caractéristique de molécules libres est observée. Le ralentissement des rotations moléculaires pour des liaisons OH...O courtes est clairement visible. Aux temps plus courts, c'est-à-dire lorsque les faisceaux pompe et sonde sont superposés et induisent des effets cohérents, nous ne voyons rien car malheureusement nous sommes limités ex-

périmentalement par nos techniques de détection. Ce couplage est en accord avec les prédictions de la théorie statistique du couplage rotation de molécules et mouvement de liaison OH$\cdots$O. La constante de couplage α_c évaluée à $\alpha_c = -0,7\ cm^{-1}$ est négative. Ceci signifie que les liaisons hydrogène plus courtes que la moyenne (2,86 Å) contribuent plus au couplage que les liaisons hydrogène longues.

4.1.3 Bilan

La prédiction théorique de la dépendance de la dynamique d'orientation avec la longueur des liaisons hydrogène est confirmée par l'expérience : les molécules d'eau tournent plus lentement quand elles ont des liaisons hydrogène courtes. La démonstration de la dépendance de la vitesse de rotation avec la fréquence de vibration de OH, et donc de la longueur de la liaison hydrogène, est établie. Le temps de réorientation est évalué à $\tau_o = 2,5$ ps. Aux temps courts les effets de cohérence prédits par la théorie sont confirmés par les mesures d'anisotropie. Cependant ces effets ne permettent pas de venir sonder l'influence des mouvements de libration des molécules d'eau prédits par des simulations de dynamique moléculaires [101] à cette échelle temporelle. Il serait intéressant de poursuivre l'étude aux temps courts.

Le résultat principal de ce travail est la visualisation en temps réel de la rotation des molécules HDO dans une solution HDO/D_2O. Nous pouvons donc suivre en temps réel, avec la spectroscopie laser, non seulement les mouvements de vibration des liaisons hydrogène mais aussi les rotations des molécules d'eau.

Cependant, les rotations des molécules limitent le temps de vie des liaisons hydrogène dans l'eau. Ceci a des conséquences sur la dynamique du transfert de proton où la rotation des molécules est considérée comme étant un facteur limitant [71, 102].

4.2 Transfert énergétique intermoléculaire dans l'eau

Nous présentons dans ce paragraphe les spectres différentiels transitoires de l'eau obtenus par la technique de spectroscopie par creusement de trou. Après une introduction, une description suivie d'une analyse des spectres pour deux fréquences différentes de pompe est expliquée. Nous montrons comment à partir d'un modèle simple nous mettons en évidence un transfert d'énergie intermoléculaire de l'ordre de la centaine de femtosecondes.

4.2.1 Introduction

4.2.1.1 Technique de suivi de molécules d'eau

Nous réalisons une étude de dynamique de l'eau pure à partir de données des spectres linéaires [20, 51, 55] qui nous permettent d'accéder aux modes de vibration. Cependant, l'affectation de ces modes à des bandes spectrales est encore sujette à discussion. D'autres études fournissent les spectres Raman [51, 103]. Ces derniers nous renseignent sur les valeurs des fréquences de vibration pour les transitions $\nu_{OH} = 0 \rightarrow \nu_{OH} = 2$ [103] et permettent donc de déterminer une valeur d'anharmonicité [1] moyenne d'environ 0.9.

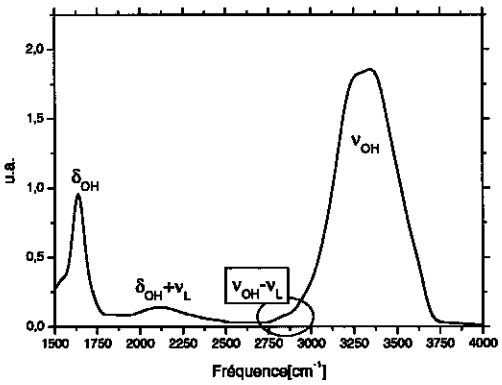


FIG. 4.3 – Spectre linéaire de H_20 [20].

[1] L'anharmonicité est définit comme le rapport entre les énergies de transition $\nu_{OH} = 1 \rightarrow \nu_{OH} = 2$ et $\nu_{OH} = 0 \rightarrow \nu_{OH} = 1$. Nous utilisons également ce terme pour la différence d'énergie (anharmonicité en cm^{-1} pouvant être positive ou négative)

Les spectres linéaires de l'eau pure donnent les pics d'absorption correspondant au modes de vibration de l'eau (cf. figure 4.3). La région spectrale autour de 2800 cm^{-1} contient des combinaisons de modes de vibration, c'est-à-dire des mélanges entre les modes de vibration d'élongation et ceux de libration. Les modes de libration sont des modes collectifs de vibration basse fréquence (400-800 cm^{-1}) impliquant au moins trois molécules d'eau de la première coquille de solvatation.

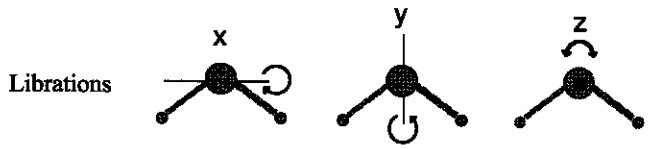


FIG. 4.4 – Mode de libration de l'eau selon les axes 0x, 0y et 0z.

Par exemple, dans le cas du mode de libration selon l'axe 0z, illustré dans la figure (4.4), le moment dipolaire de la molécule d'eau oscille avec une fréquence ω_L dans un cône d'angle β. Ce cône représente l'environnement des autres molécules d'eau.

Lors de l'expérience pompe sonde, l'énergie apportée par les impulsions peut provoquer des effets thermiques gênants, et ce même s'il y a une circulation du liquide.

Une solution pour s'affranchir de ces effets est d'augmenter l'épaisseur de la cuve contenant l'eau de façon à exciter un plus grand volume et à mieux répartir l'énergie. Cependant si l'absorption est trop forte, le signal n'est plus mesurable et les expériences ne sont pas possibles. C'est le cas de l'eau vers 3300 cm^{-1}.

L'autre solution (celle que nous privilégions) est de limiter le nombre de molécules (paquet d'onde) excitées tout en gardant une épaisseur de cuve suffisamment grande pour éviter les problèmes thermiques et conserver une transmission acceptable pour détecter un signal. Le moyen classique est la dilution comme celle obtenue lors de l'étude de solution isotopique HDO dans D_2O. La dilution isotopique réduit le nombre de molécules excitées et donc les effets thermiques.

En procédant par une dilution inédite pour étudier la dynamique moléculaire sans effet

thermique encombrant, nous accédons à une méthode de sélection de molécules d'eau pure et donc un suivi de molécules isolées.

Comment exciter une partie des molécules d'eau ? L'idée est d'utiliser les modes de combinaison autour de 2800 cm^{-1} de façon à exciter sélectivement les molécules d'eau en libration pour pouvoir suivre, parmi l'environnement complexe de la molécule d'eau, une catégorie de molécules.

4.2.1.2 Mode de libration

Une étude théorique récente [21] du spectre de l'eau liquide montre que la combinaison des vibrations des modes basse fréquence et des vibrations ν_{OH} des liaisons OH de la molécule d'eau est liée à l'environnement caractérisé par le réseau de liaisons hydrogène et dépend donc de la distance entre oxygènes R_{OO}. Nous détaillons ici ces résultats.

Pour comprendre l'origine des modes de libration, il est imaginé un mouvement de rotation d'une molécule d'eau bloquée par l'environnement (cf. figure 4.5).

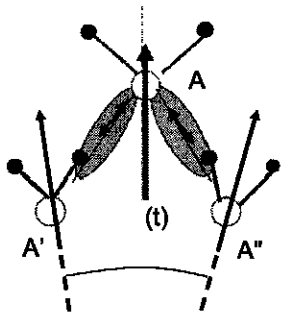


FIG. 4.5 – Schéma illustrant la rotation bloquée de la molécule d'eau A (mode de libration). Le moment dipolaire $\mu(t)$ varie dans le réseau de liaisons hydrogène (représentées en gris) dû à la présence des molécules d'eau A' et A" [21].

L'intuition permet de relier simplement l'angle β introduit précédemment à la fréquence des modes de libration. En effet, pour une molécule d'eau isolée c'est-à-dire étant dans un environnement de liaisons hydrogène où la distance entre les atomes d'oxygène est grande, l'angle β du cône de liberté de mouvement est grand. Le moment dipolaire oscille

avec une période t. Pour une vitesse v de molécules d'eau constante, quand β augmente la période t augmente. Pour un angle β donné, quand v augmente la période t diminue.

Nous déduisons de ces observations que

$$t = \frac{1}{\nu_L} \propto \frac{\beta}{v} \tag{4.5}$$

Ainsi pour un angle de libration β grand, (c'est à dire R_{OO} grand), la fréquence ν_L du mode de libration est petite et inversement. Intuitivement nous devinons une relation entre ν_L et l'environnement, caractérisée par la distance R_{OO}. Justifions cette affirmation déduite de l'équation (4.5) en exprimant la fréquence de la bande de libration ν_L selon [104] :

$$\nu_L = \sqrt{\frac{3}{2}}[4c\sqrt{\frac{I}{2k_BT}}\beta(T)]^{-1} \tag{4.6}$$

où c est la vitesse de la lumière, $I = 1,48.10^{-44}g.m^2$ est le moment d'inertie de la molécule, $k_B = 1,381.10^{-23}J/K$ la constante de Boltzmann et T la température.

Nous trouvons alors :

$$\nu_L = \frac{241,3}{\beta(T)}\ (cm^{-1}) \tag{4.7}$$

où $\beta(T)$ est l'angle de libration introduit par [104] selon :

$$\beta(T) = \frac{\pi}{8}\sqrt{\frac{m_H M}{I}}\ (\ [\frac{M}{\mathcal{N}_a\ \rho(T)}]^{\frac{1}{3}} - \ \sigma\ ) \tag{4.8}$$

avec $m_H = 1,67.10^{-24}g$ la masse du proton, $M = 18g/mol$ la masse moléculaire, $\mathcal{N}_a = 6,023.10^{23}$ le nombre d'Avogadro, $\rho(T) = 10^6 g.m^{-3}$ la densité et $\sigma = 2,9$ Å le diamètre effectif.

La densité $\rho(T)$ peut être calculée en considérant qu'il y a une molécule dans un volume défini par $V \approx A\ R_{OO}^3$ donnant ainsi une densité

$$\rho(T) = \frac{C}{R_{OO}^3} \tag{4.9}$$

Pour R_{OO}=$2,73.10^{-10}m$ et $\rho = 10^6 g.m^{-3}$ à l'équilibre, la constante C vaut $2,0346.10^{-23}g$.

L'équation (4.8) devient alors :

$$\beta(T) = 1,77\ [\ 1,135\ R_{OO}\ -\ \sigma\ ] \tag{4.10}$$

Regardons maintenant comment varie ν_L en fonction de l'environnement, c'est-à-dire la distance entre oxygènes R_{OO} caractérisant le réseau de liaisons hydrogène. En combinant les équations (4.7) et (4.10) nous obtenons :

$$\nu_L = \frac{136,3}{1,135\ R_{OO}\ -\ \sigma} \quad (cm^{-1}) \tag{4.11}$$

Le lien entre R_{OO} et la fréquence de vibration ν_{OH} est donné dans [47]

$$R_{OO} = -\frac{1}{3,23}\ \ln\ [\ 5,104.10^{-4} - 2,88.10^{-5}\ \exp\ (\ 7,81.10^{-4}\ \nu_{OH})] \tag{4.12}$$

Ainsi pour $\nu_{OH} = 3250cm^{-1}$ à l'équilibre [20], R_{OO} est égal à $2,735$ Å.

Nous obtenons alors la relation entre ν_L et ν_{OH} déduite des équations (4.11) et (4.12), représentée dans la figure 4.6 :

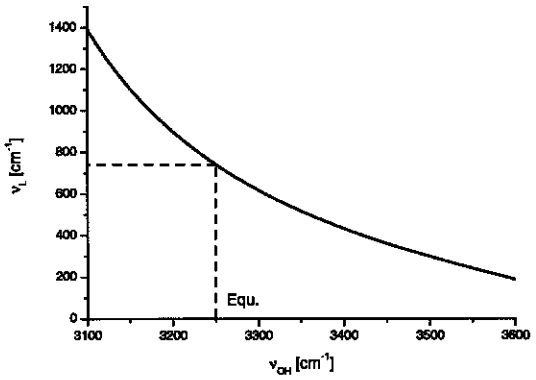


FIG. 4.6 – Relation entre les fréquences des modes de libration et les modes de vibration pour une même molécule d'eau.

Comme ν_{OH} et ν_L sont corrélées, nous déduisons la valeur à l'équilibre de ν_L à partir de la figure (4.6). Ainsi $\nu_L \approx 720\ cm^{-1}$ à l'équilibre. Lorsque nous excitons les molécules en libration avec une pompe de fréquence ν_p, nous obtenons la relation suivante :

$$\nu_p = \nu_{OH} - \nu_L \tag{4.13}$$

Nous constatons une relation directe entre ν_p et ν_L représentée dans la figure (4.7).

Par exemple, une pompe à une fréquence de 2500 cm^{-1} excite des molécules d'eau ayant une fréquence $\nu_{OH} = 3250\ cm^{-1}$. Ainsi, le choix de la fréquence de pompe permet de sélectionner la fréquence de vibration ν_{OH}.

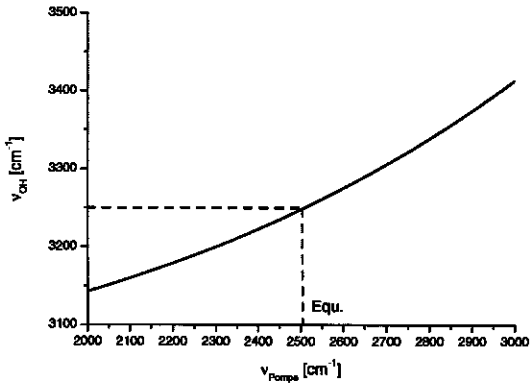


FIG. 4.7 – Mode de vibration ν_{OH} des molécules d'eau en fonction de la fréquence de pompe.

Nous pouvons calculer le nombre de molécules excitées dans le mode basse fréquence ν_L à l'aide de l'équation de Boltzmann. Celle-ci donne la probabilité d'être dans un mode excité :

$$P = \exp\left(-\frac{E_L}{k_B T}\right) \tag{4.14}$$

avec E_L l'énergie correspondant au mode de libration et $k_B T = 200\ cm^{-1}$ à $T = 300\ K$. Nous obtenons pour $\nu_L = 745$ cm^{-1} une probabilité de molécules excitées de $P = 2,5\%$.

En conclusion la sélection du paquet d'onde se fait par les modes de libration. Les expériences de suivi de molécules d'eau sont alors réalisables car très peu de molécules sont excitées.

4.2.2 Pompe à 2800 cm^{-1}

4.2.2.1 Spectres différentiels transitoires

Pour étudier le phénomène physique, il est plus indiqué de raisonner sur les spectres d'absorption de la sonde, déduits directement des spectres de transmission expérimentaux. Nous présentons donc ci-dessous le spectre d'absorption induite de l'eau pure pour une impulsion de pompe de durée 130 fs, d'énergie 10 mJ, fixée à 2800 cm^{-1} et une sonde allant de 2600 à 3000 cm^{-1} (cf. figures 4.8 et 4.9). Ces régions spectrales sont porteuses d'informations primordiales pour l'étude du proton dans l'eau.

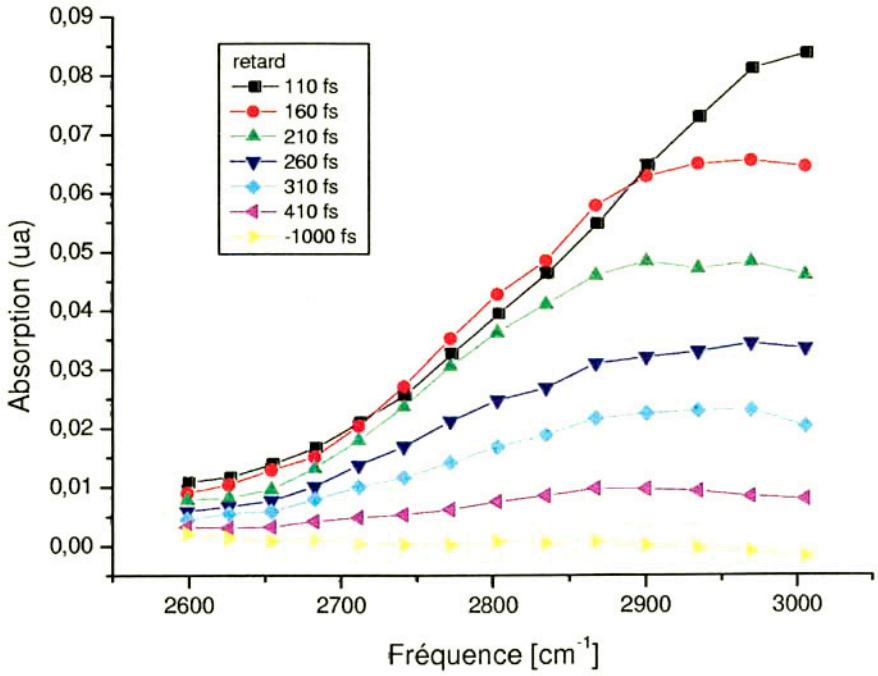


FIG. 4.8 – Spectre différentiel d'absorption de l'eau pour une impulsion pompe à 2800 cm^{-1} et une sonde allant de 2600 à 3000 cm^{-1}, les délais pompe sonde vont de 110 à 410 fs.

Sur les figures 4.8 et 4.9, nous présentons les courbes expérimentales de deux séries d'expériences pour différents délais temporels. Les délais vont de 110 à 410 fs et de -10 à

290 fs respectivement. La courbe -1000 fs sert de référence de signal nul. La position "0" a été mesurée en remplaçant l'échantillon par un cristal de GaSe (cf. §3.2).

La pompe à 2800 cm^{-1} provoque l'excitation de molécules d'eau du mode de libration $\nu_L = 532\ cm^{-1}$ vers le mode de vibration $\nu_{OH} = 3340\ cm^{-1}$ d'après les courbes (4.7) et (4.6). Nous sommes donc en présence de seulement 7% de molécules d'eau excitées dans le mode basse fréquence.

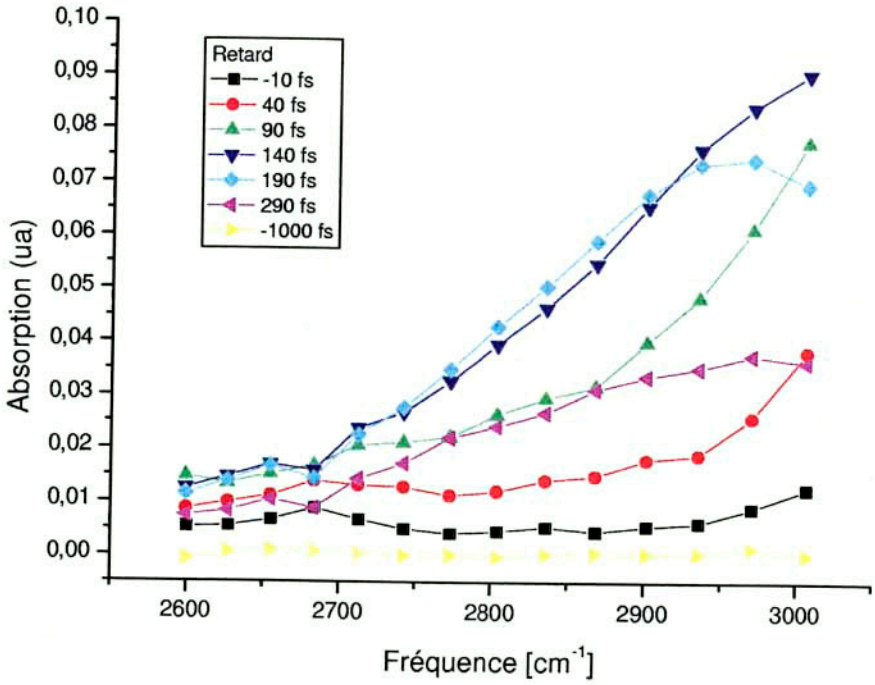


FIG. 4.9 – Spectre différentiel d'absorption de l'eau pour une impulsion pompe à 2800 cm^{-1} et une sonde allant de 2600 à 3000 cm^{-1}, les délais pompe sonde vont de -10 à 290 fs.

Nous observons une très forte absorption de la sonde quelles que soient les fréquences entre 2600 et 3000 cm^{-1} et quels que soient les retards pompe-sonde. Elle correspond à *une absorption induite* par la pompe à 2800 cm^{-1}. Nous n'allons pas au delà de 3000

cm^{-1} car l'absorption de la sonde par l'eau devient trop forte et le bruit est trop important pour pouvoir détecter raisonnablement les petits signaux. La fréquence centrale des différentes bandes se déplace rapidement vers les plus basses fréquences tandis que *l'absorption induite* diminue rapidement. Après un délai pompe sonde de 400 fs (cf. figure 4.8), le retour à l'équilibre se fait avec un décalage de l'absorption vers 2950 cm^{-1}. Ceci est caractéristique d'une diffusion spectrale.

Les deux séries de mesures sont réalisées à des instants différents. Elles possèdent des incertitudes globales dont nous tenons compte dans l'analyse des résultats.

4.2.2.2 Analyse des spectres expérimentaux

Caractérisons plus précisément ces bandes spectrales en déterminant les moments M_0 et M_1 selon la méthode décrite dans le § 2.2.2.3. Une partie des courbes s'ajuste avec précision quand la structure de bande est bien marquée c'est à dire pour les temps relativement longs ($\tau \geq 50\ fs$). Pour les temps courts, certains paramètres de l'ajustement sont fixés car nous n'avons pas suffisamment de précision sur les bandes spectrales. En effet, comme annoncé précédemment, l'absorption des bandes est trop forte et cette zone est trop bruitée pour pouvoir acquérir des signaux.

Pour obtenir M_0 énergie de la bande, les données expérimentales de chacune des bandes des figures 4.8 et 4.9 sont ajustées par des gaussiennes afin d'obtenir les aires de chaque gaussienne en fonction du délai pompe sonde. La figure 4.10 représente l'évolution temporelle en fonction du délai pompe sonde de l'énergie de notre état excité.

Les points expérimentaux obtenus (carrés de la figure 4.10) sont ajustés par l'équation du moment d'ordre 0 en faisant varier le temps de relaxation τ_1. Le meilleur ajustement est obtenu pour un temps de relaxation $\tau_1 =$ **110 fs**. En effet l'ensemble des points expérimentaux sont ajustés par cette courbe. Les ronds sont les valeurs aux temps courts correspondant à cet ajustement.

Le temps de décroissance τ_1 inclut les temps de relaxation de population et de réorientation moléculaire. Le temps mesuré dans notre expérience prend donc en compte

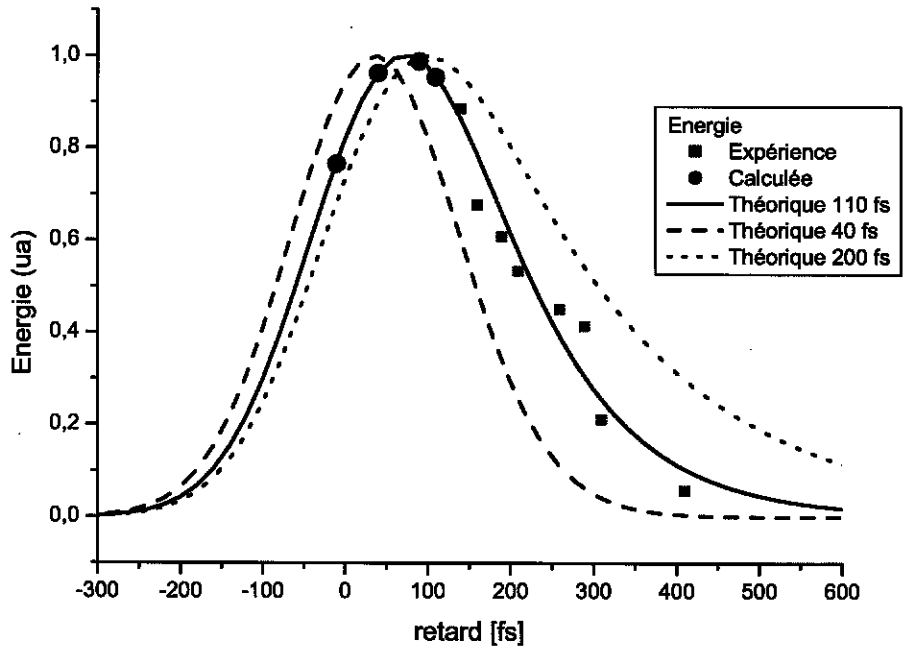


FIG. 4.10 – Intégrale M_0 : variation de l'énergie contenue dans le premier état excité. La pompe est à 2800 cm^{-1}. Points : données expérimentales, trait : ajustement pour différents τ_1. Un temps de relaxation de τ_1 110 fs est obtenu avec le meilleur ajustement.

la réorientation des molécules d'eau. Pour s'affranchir de ces effets de réorientation et donc étudier uniquement la dynamique de relaxation de population, une des possibilités serait de tourner la polarisation de la sonde à "l'angle magique" [93] ($\theta = 54{,}7°$). Nous n'avons malheureusement pas réalisé cette expérience. Notons que la mesure d'anisotropie implique l'utilisation de polariseurs qui induisent des effets secondaires dus au fait qu'il est très délicat de rendre ces polariseurs insensibles à la fréquence.

Ce temps $\tau_1 = 110$ fs est beaucoup plus court que celui mesuré dans l'eau isotopique HDO/D_2O. Ceci est en accord avec des expériences récentes [55]. La différence a deux origines : d'une part il y a un plus fort recouvrement entre les modes d'élongation et de courbure dans H_2O, ce qui diminue le temps de relaxation de la population [51] et d'autre part, comme nous le verrons par la suite (§4.2.5.4), il y a une forte contribution des transferts d'énergie intermoléculaire au temps de relaxation orientationnelle.

Pour obtenir M_1, fréquence centrale de chaque bande, nous ajustons les bandes expérimentales des figures 4.8 et 4.9 par des gaussiennes, en tenant compte des valeurs d'aires obtenues précédemment et en supposant constantes en première approximation les largeurs à mi-hauteur des gaussiennes.

L'évolution temporelle de ces fréquences est représentée dans la figure 4.13 (cf § 4.2.4 bilan). Les fréquences centrales sont représentées par des carrés noirs pour une pompe à 2800 cm^{-1}. Ils représentent les points expérimentaux. Ces valeurs sont ajustées par l'équation du moment d'ordre 1 en faisant varier τ_2. Le meilleur ajustement est obtenu pour $\tau_2 = 55\ fs$. Il apparaît une décroissance aux temps longs caractéristique de la diffusion spectrale définie par τ_Ω temps de diffusion spectrale. Ce temps τ_Ω est très faible, de l'ordre de la centaine de femtosecondes. Il semble donc que nous sommes dans le cas d'une modulation rapide rendant ainsi les bandes quasi homogènes. Ceci correspond à supposer qu'il n'y a pas d'élargissement caractéristique de la diffusion spectrale. En réalité, on attend un élargissement progressif avec le retard pompe-sonde de la bande d'absorption induite. C'est pourquoi les barres d'erreur sur la figure 4.13 sont élevées. Elles tiennent compte de l'incertitude sur la largeur initiale de l'absorption induite. Cependant, tenir compte de ces valeurs ne modifierait pas sensiblement le temps de diffusion τ_Ω défini sur les temps longs mais améliorerait les barres d'erreur aux temps courts.

4.2.3 Pompe à 2600 cm^{-1}

La pompe à 2600 cm^{-1} provoque l'excitation de molécules d'eau des modes de libration $\nu_L = 685\ cm^{-1}$ vers les modes de vibration $\nu_{OH} = 3270\ cm^{-1}$ d'après les courbes (4.7) et (4.6). A cette fréquence de pompe nous excitons 3% des molécules dans le mode de libration.

Nous présentons les spectres différentiels transitoires de l'eau pour un faisceau de pompe à 2600 cm^{-1}. Ces courbes expérimentales sont obtenues pour deux séries d'expériences. La première correspond à une sonde allant de 2600 à 3000 cm^{-1} pour trois retards pompe-sonde 110, 210 et 310 fs. La seconde correspond à une sonde allant de 2800 à 3000

cm^{-1} pour trois retards pompe-sonde 30, 130 et 230 fs.

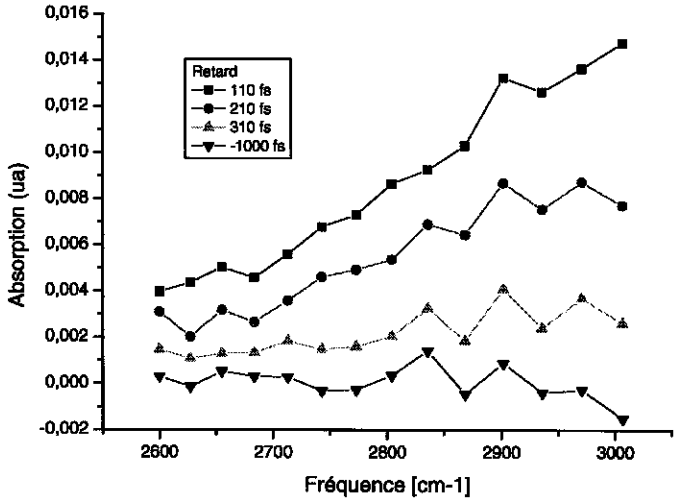


FIG. 4.11 – Spectre différentiel d'absorption de l'eau pour une impulsion pompe à 2600 cm^{-1}.

L'absorption de la sonde mesurée à cette fréquence est plus faible que celle mesurée pour une pompe à 2800 cm^{-1}. Ceci est dû à la diminution d'un facteur 3 de la valeur de l'absorption de la pompe.

Nous caractérisons de la même manière que précédemment ces bandes spectrales en déterminant les moments M_0 et M_1. Les résultats sur M_1 sont portés dans le paragraphe ci-dessous. L'évolution de M_1 en fonction du délai pompe sonde nous permet d'obtenir un temps de diffusion spectrale comparable à celui de l'expérience à 2800 cm^{-1}.

4.2.4 Bilan

Les spectres différentiels d'absorption résolus en temps pour une pompe à 2800 cm^{-1} et 2600 cm^{-1} présentés ci-dessus donnent accès aux temps de diffusion spectrale τ_Ω par le suivi temporel du moment d'ordre 1 (fréquence centrale de la bande spectrale).

Pour la pompe à **2800 cm^{-1}**, le meilleur ajustement théorique des fréquences centrales expérimental est obtenu pour $\tau_2 = 55$ fs et $\tau_1 =$ **110 fs**. Il fournit un temps $\tau_\Omega =$**110 fs**

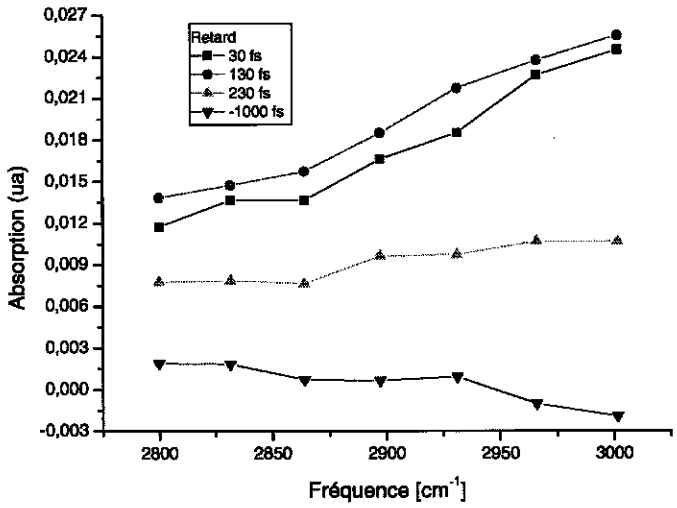


FIG. 4.12 – Spectre différentiel d'absorption de l'eau pour une impulsion pompe à 2600 cm^{-1}.

pour retrouver l'état d'équilibre mesuré à **2930 cm^{-1}** en partant de **3180 cm^{-1}**.

Pour la pompe à **2600 cm^{-1}**, le meilleur ajustement est également obtenu pour $\tau_2 =$ 55 fs et $\tau_1 = 110$ fs. Le temps de diffusion spectral pour retrouver l'état d'équilibre est τ_Ω =110 fs en partant de **3060 cm^{-1}**.

Quelle que soit la fréquence de pompe, le temps de diffusion τ_Ω de l'eau est le même. Il est estimé à $\tau_\Omega = 110 \pm 20$ fs pour un déplacement de bande de **265 cm^{-1}** pour la pompe à 2800 cm^{-1} et un déplacement de bande de **140 cm^{-1}** pour la pompe à 2600 cm^{-1}.

4.2.5 Interprétation

Il est tentant d'établir un parallèle entre ces expériences et celles effectuées sur HDO dans D_2O [36] (cf figure 1.13 du chapitre 1) car nous observons une diffusion spectrale de $\nu_{OH} = 3180$ cm^{-1} à $\nu_{OH} = 2930$ cm^{-1} pour une pompe à 2800 cm^{-1}. Cependant en pompant à cette fréquence selon le raisonnement décrit dans §1.2.4.1 nous exciterions au pied "basse fréquence" de la bande d'absorption. Nous attendrions alors une absorption

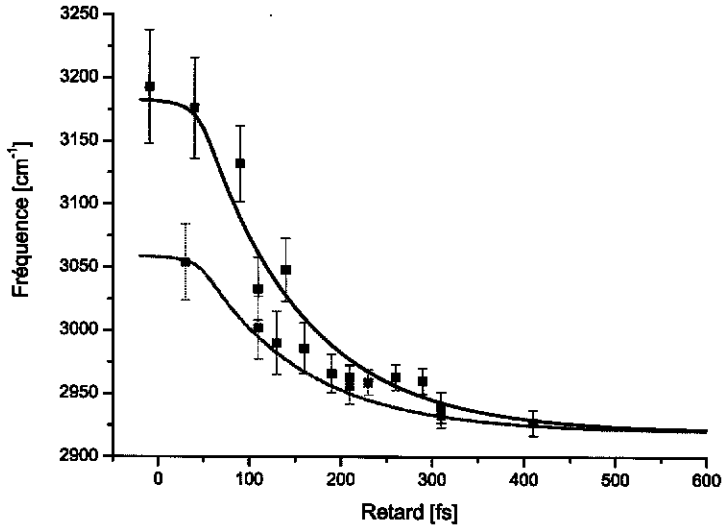


FIG. 4.13 – Moment d'ordre 1 du paquet d'onde excité en fonction du retard pompe-sonde. Les carrés noirs et rouges correspondent aux valeurs expérimentales de l'ensemble des deux séries de mesure à une fréquence de pompe de 2800 et 2600 cm^{-1} respectivement. Les traits continus sont les ajustements obtenus à l'aide de la formule (2.40).

saturée à 2800 cm^{-1} de la transition $\nu_{OH} = 0 \rightarrow \nu_{OH} = 1$ et un mouvement de diffusion spectrale de 2800 cm^{-1} vers la fréquence d'équilibre 3250 cm^{-1} (vers les hautes fréquences). En réalité nous observons exactement l'inverse, c'est-à-dire une absorption induite et un déplacement vers les basses fréquences (diffusion spectrale de 3180 cm^{-1} vers 2930 cm^{-1}).

La discussion précédente donne un premier élément de réponse puisque nous avons vu que l'absorption "chaude" à partir des modes de libration sélectionne un paquet d'onde dans le niveau $\nu_{OH} = 1$. Pour les deux fréquences de pompes utilisées, les fréquences excitées, **3450 cm^{-1} et 3370 cm^{-1}**, sont plus grandes que la fréquence moyenne de la bande ν_{OH} (=3250 cm^{-1}). Nous attendons donc un mouvement de diffusion spectrale vers les basses fréquences.

Cependant, dans nos expériences, la sonde étant située entre 2600 et 3000 cm^{-1}, elle sonde dans la région correspondant à l'absorption $\nu_{OH} = 1 \rightarrow \nu_{OH} = 2$. Cette absorption induite n'a pas été étudiée en fonction de la géométrie du réseau de molécules d'eau et il est difficile de dire à priori quelle évolution on attend sur cette absorption induite lorsque

le paquet d'ondes revient à l'équilibre.

Nous sommes donc amenés à décrire plus précisément les vibrations dans l'eau pure. Pour cela, nous nous appuyons sur un modèle de l'eau pure.

4.2.5.1 Modèle de l'eau pure

Nous présentons ici un modèle que nous utilisons pour déterminer précisément les fréquences des transitions $\nu_{OH} = 0 \rightarrow \nu_{OH} = 1$ et $\nu_{OH} = 1 \rightarrow \nu_{OH} = 2$ en fonction de l'environnement (la distance moyenne R_{OO}).

Nous partons du modèle Lippincott-Schroeder [105, 106], basé sur la forte corrélation expérimentale observée entre la fréquence de vibration d'élongation de ν_{OH} et la longueur de la liaison hydrogène R_{OO} O-H$\cdots$O. Cette version donne **la forme du potentiel en tenant compte de l'anharmonicité du système constitué de deux molécules d'eau** et plus particulièrement de trois atomes liés linéairement O-H$\cdots$O, où la distance O-H est notée r et la distance O-H$\cdots$O est notée R.

L'hamiltonien s'écrit :

$$H(R,r) = \frac{P^2}{2m} + V(R,r) \tag{4.15}$$

L'énergie cinétique est celle des noyaux et celle des électrons. Le potentiel V est la somme de deux termes

$$V = V_1(r,R) + V_2(R) \tag{4.16}$$

V_1 représente l'interaction entre les atomes d'oxygène et d'hydrogène et V_2 décrit l'interaction entre deux molécules d'eau.

$$V_1(r,R) = D_{1a}\ [1 - \ \exp -(\frac{n_{1a}\ (r-r_0)^2}{2r})] + D_{1b}\ [1 - \ \exp -(\frac{n_{1b}\ (R-r-r_0)^2}{2\ (R-r)})] \tag{4.17}$$

$$V_2(R) = D_2\ [\ 1 - \ \exp(\ -n_2\ (R-R_0)\ )\ ]^{\ 2} \tag{4.18}$$

où $D_{1a} = 38750\ cm^{-1}$, $n_{1a} = 9,8.10^{10}\ m^{-1}$, $r_0 = 0,97.10^{10}\ m^{-1}$ et $D_{1b} = 25000\ cm^{-1}$, $n_{1b} = 16,5.10^{10}\ m^{-1}$ et $D_2 = 2000\ cm^{-1}$, $n_2 = 2,9.10^{10}\ m^{-1}$,

$R_0 = 2,88.10^{10}\ m^{-1}$. Les paramètres n_{1b} et n_2 sont ajustés à partir de spectres d'absorption. Toutes ces valeurs sont extraites de l'article [106].

En supposant que les échelles de temps du mouvement de l'atome hydrogène (r) et celui de la paire O···O de la liaison hydrogène (R) sont différentes, nous **résolvons l'équation de Schrödinger** sur les deux variables r et R indépendamment pour avoir accès à l'énergie des niveaux vibrationnels et donc aux **énergies de transition** et aux fonctions d'onde. Ainsi, pour R fixé, nous avons accès aux vibrations de la liaison OH, ν_{OH} (r).

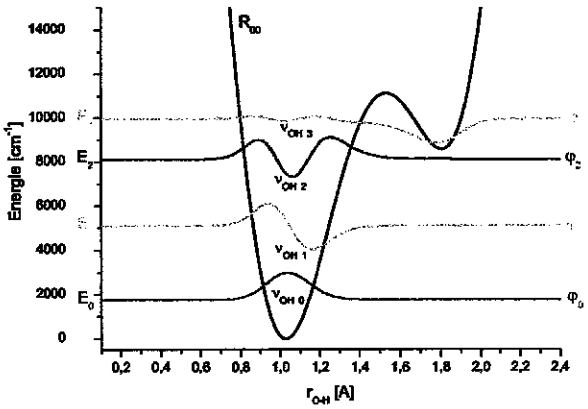


FIG. 4.14 – Potentiel V_1(r, R) pour R fixé à la valeur équilibre 2,85 Å. Les fonctions d'onde pour $\nu_{OH} = 0$ à $\nu_{OH} = 3$ sont également indiquées.

La figure (4.14) montre le potentiel V_1(r, R) en fonction de la longueur (r) de la liaison O-H pour la valeur de R_{OO} à l'équilibre ainsi que les niveaux d'énergie correspondants. Nous pouvons déduire pour R fixé à 2,85 Å l'anharmonicité suivante

$$\frac{E_2 - E_1}{E_1 - E_0} \approx 0,91 \tag{4.19}$$

Ainsi, pour chaque R donné, il est possible de calculer précisément l'anharmonicité. Nous obtenons une variation de l'anharmonicité de 0,95 à 0,81 quand R_{OO} varie de 3,2 à 2,6 Å. La relation entre les fréquences de ν_{OH} et la distance moyenne R_{OO} entre les atomes d'oxygène est déduite en utilisant la relation de Mikenda (équation 4.12) et le facteur d'anharmonicité (4.19).

Sur la figure 4.15, nous avons réuni les énergies correspondant aux deux premiers états excités de la liaison OH, $\nu_{OH} = 1$ et $\nu_{OH} = 2$ et au premier état excité du mode de libration ν_L à l'aide de l'équation (4.11). Notons que le modèle développé en [105,106]

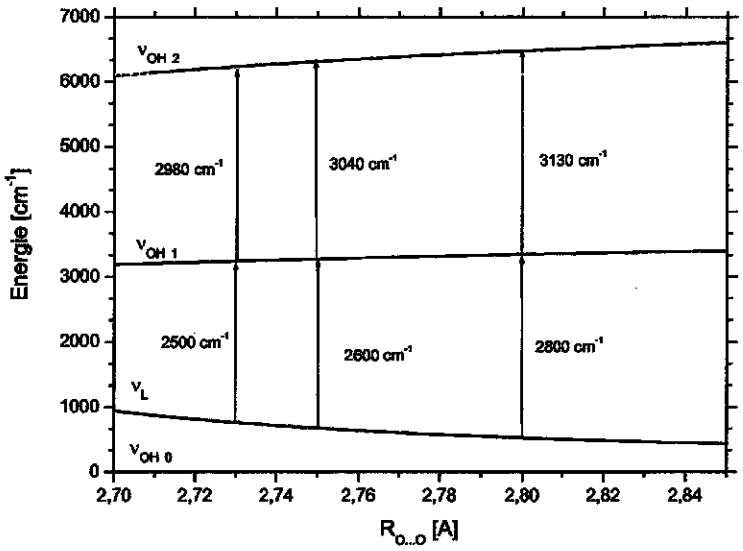


FIG. 4.15 – Modèle énergétique de l'eau pure : fréquence des modes de vibration et libration en fonction de R_{OO}.

étant pour le système HDO/D_2O, nous avons adapté les valeurs de R_{OO} pour décrire l'eau pure. Nous ne disposons pas à l'heure actuelle de potentiel de l'eau pure anharmonique.

Ainsi un paquet d'onde excité sera sensible aux variations d'environnement des molécules d'eau (variation en distance R_{OO}). L'évolution du paquet d'onde et plus précisément de sa structure d'absorption induite (transition $\nu_{OH} = 1 \rightarrow \nu_{OH} = 2$), reflète l'évolution de la géométrie des molécules d'eau impliquées.

4.2.5.2 Application à l'expérience

Les spectres expérimentaux résolus en temps pour la pompe à 2800 cm^{-1} (cf. figures 4.8 et 4.9) et pour la pompe à 2600 cm^{-1} (cf. figures 4.11 et 4.12) permettent de suivre, à partir de la transition $\nu_{OH} = 1 \rightarrow \nu_{OH} = 2$, l'évolution du paquet d'onde excité vers son retour à l'équilibre, c'est-à-dire à R_{OO}= 2,73 Å (cf. figure 4.16).

La pompe à 2800 cm^{-1} ne correspond pas directement à la transition du niveau fon-

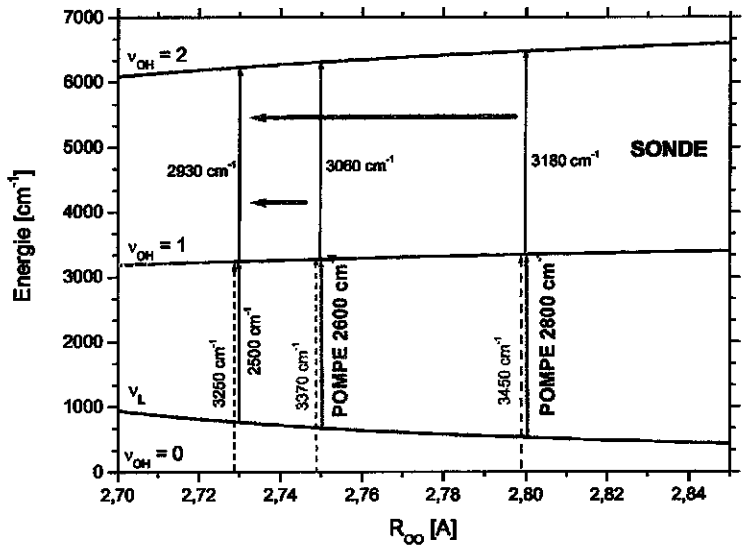


FIG. 4.16 – Niveaux vibrationnels d'énergie dans l'eau pure en fonction de R_{OO}.

damental ν_{OH}=0 vers celui excité ν_{OH}=1. Elle permet une absorption des molécules thermiquement excitées en mouvement de libration, vers l'état excité autour de 3340 cm^{-1}. Ainsi la pompe à 2800 cm^{-1} sélectionne un paquet d'onde ayant R_{OO} = 2,80 Å, et l'amène au niveau ν_{OH} = 1.

Notons qu'une fois excité, le paquet d'onde sur ν_{OH} = 1, seules les transitions fortement probables ont lieu. Connaissant les sections efficaces des différents processus pouvant survenir, nous justifions les courbes expérimentales. La transition ν_{OH} =1 $\rightarrow$ ν_{OH} =0 est forte, mais elle est dans une gamme spectrale (3200 cm^{-1}) qui n'a pas été étudiée (et elle serait de toute façon cachée en grande partie par l'absorption directe très forte).

Quand à la transition ν_{OH} =1 $\rightarrow$ ν_L=1 elle est en concurrence avec la transition ν_{OH} =1 $\rightarrow$ ν_{OH} =2. Cette dernière a une section efficace deux fois plus élevée que la section efficace de la transition ν_{OH} =1 $\rightarrow$ ν_{OH} =0 [106]. Comme la transition ν_{OH} =1 $\rightarrow$ ν_L=1 a une section efficace nettement plus faible que la seconde, seule l'absorption induite est observée.

Les deux courbes homothétiques pour les deux fréquences de pompe présentées dans la figure 4.13 se comprennent avec le modèle. Pour la pompe à 2800 cm^{-1}, le déplacement de 265 cm^{-1} est rapide, il se fait en environ 110 fs. Lorsque la pompe est à 2600 cm^{-1}, le

mécanisme est identique et un déplacement de 140 cm^{-1} est mesuré pour le même temps de diffusion. Le paquet d'onde excité autour de $R_{OO} = 2,75$ Å relaxe vers la position d'équilibre $R_{OO} = 2,73$ Å.

4.2.5.3 Transfert d'énergie résonant

Le temps de retour à l'équilibre thermodynamique déduit des résultats expérimentaux (cf. figure 4.13) est trop rapide (τ_Ω= 110 fs) pour être attribué à un déplacement géométrique des molécules comme dans les études précédentes sur HDO/D_2O [48]. En effet la réorganisation du réseau des liaisons hydrogène dans H_2O pure est très semblable à celle observée dans HDO/D_2O [59]. Nous l'attribuons à un transfert d'énergie vibrationnelle intermoléculaire.

Un modèle d'interprétation possible est l'interaction de type dipôle-dipôle ou mécanisme de type Förster [54, 107, 108] où un dipôle oscillant appelé donneur (D) distribue son énergie à un autre dipôle appelé accepteur (A) au bout d'un temps $\tau_{dipole-dipole}$. Ce dipôle oscille à son tour et transmet alors cette énergie par moment dipolaire induit à un autre dipôle et ainsi de suite. L'excitation des moments dipolaires, induit par la pompe, saute d'une molécule à l'autre et il y a un balayage très rapide de l'espace géométrique et donc de l'espace des fréquences.

Le taux de transfert entre le dipôle donneur (D) et le dipôle accepteur (A) est déterminé à partir de l'équation de Förster [108] ci-dessous :

$$K_{DA} = \frac{k^2}{\tau_f}(\frac{R_0}{R_{DA}})^6 \tag{4.20}$$

K_{DA} est le taux de transfert

R_{DA} est la distance entre un dipôle donneur et un dipôle accepteur de 2,75 Å [15]

τ_f est le temps de fluorescence d'une molécule d'eau isolée τ_f=13 ms [109].

$k^2 = 2/3$ en géométrie aléatoire [108].

Le rayon de Förster, R_0 est le paramètre sensible définissant la force du couplage. Il inclut les recouvrements des spectres d'émission (fluorescence) du donneur et d'absorption de l'accepteur. Dans l'article [54] il est estimé à partir d'un ajustement sur des molécules

d'eau deutérée. Le calcul que nous avons effectué à partir de [108] donne un rayon de Förster $R_0 \approx 21{,}1$ nm. Si nous tenons compte du fait que la pompe excite seulement le bord de la bande et non sa totalité, nous obtenons $R_0 \approx 20{,}5$ nm. Les deux cas limites donnent des valeurs très proches.

Ainsi K_{DA} donne un temps moyen de transfert résonant $\tau_{dipole-dipole} = 95$ fs (ou 115 fs). Ce temps est en très bon accord avec nos résultats expérimentaux. En effet nous interprétons le temps τ_Ω obtenu dans nos expériences comme résultant d'une combinaison entre le temps de diffusion spectrale géométrique estimé dans HDO/D_2O à 500 fs et le temps de Förster.

$$\frac{1}{\tau_\Omega} = \frac{1}{\tau_{\Omega geo}} + \frac{1}{\tau_{Forster}} \tag{4.21}$$

Le temps de Förster expérimental vaut alors $\tau_{Forster}$= 90 fs très proche de la valeur théorique. Cependant, est-il correct d'utiliser ce mécanisme pour l'eau liquide ? Il nous donne en tout cas une bonne approximation du temps de transfert d'énergie vibrationnelle intermoléculaire.

Récemment, des simulations de dynamique moléculaire, issues de calculs de chimie quantiques sur 15 molécules d'eau, confirment la valeur du temps de relaxation (<100 fs). Cette valeur est attribuée à un transfert d'énergie vibrationnelle intermoléculaire [110].

L'excitation dipolaire saute donc d'une molécule à l'autre créant un mouvement de diffusion des fréquences (diffusion spectrale) en 95 fs. Nous pouvons calculer le coefficient de diffusion de l'énergie en supposant la distance entre D et A égale à l=R_{00}= 2,85 Å et le temps de relaxation de 95 fs par

$$D = \frac{1}{6}\frac{l^2}{\tau} \tag{4.22}$$

Ce coefficient vaut D=1,4.10^{-3} cm^2/s. Il est 60 fois plus grand que le coefficient d'autodiffusion de l'eau pure D_{auto}=2,3.10^{-5} cm^2/s. L'énergie se transfère donc 60 fois plus rapidement que le mouvement des molécules d'eau. Ceci confirme la prédiction d'un mécanisme de transfert dipôle dipôle plutôt qu'un déplacement géométrique. Contrairement à HDO, ce n'est pas une molécule qu'on suit au cours du temps mais une excitation OH qui saute d'une molécule à l'autre.

4.2.6 Conclusion

Lors de l'étude de l'eau pure, nous avons mis en place un modèle de l'eau. En excitant les modes de libration ν_L de l'eau nous avons étudié la transition ν_{OH} =1 $\rightarrow$ ν_{OH}=2. Finalement, le temps de diffusion obtenu montre que nous suivons un mécanisme de transfert dipôle dipôle plutôt qu'un déplacement géométrique des molécules d'eau.

4.3 Dynamique de la forme asymétrique du proton

L'expérience idéale pour observer un transfert de proton consiste à exciter le proton sous la forme Eigen ou Zundel et à mesurer le spectre résolu en temps du proton excité. Cependant, les signatures spectroscopiques des deux espèces Eigen et Zundel ne sont pas connues et il nous a paru nécessaire de commencer par une meilleure connaissance de la dynamique du proton sous la forme Eigen avant d'espérer voir un transfert sous la forme Zundel. Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes efforcés de caractériser cette forme "Eigen" en utilisant une pompe à 2800 cm^{-1} et une sonde accordable de 2600 à 3000 cm^{-1}.

Le milieu d'étude choisi est une solution d'acide chlorydrique HCl à 1% dans de l'eau pure. Une telle solution permet d'obtenir suffisamment de signal de la part du proton hydraté, tout en évitant une trop forte concentration en protons de la solution. La question du solvant est cruciale. En effet, pour une dilution isotopique (HCl dans D_2O), la charge ne reste pas localisée uniquement sur le noyau d'hydrogène, mais diffuse instantanément vers les noyaux de deutérium, décalant ainsi les fréquences des modes de vibration. Nous avons donc choisi comme solvant l'eau pure H_2O pour suivre le défaut de charge en excès sur le réseau de liaisons hydrogène.

4.3.1 Résultats et analyse

La figure 4.17 présente les réponses temporelles de H_2O et HCl à 1%. La part du signal de l'eau dans le signal d'HCl 1% est importante. L'influence du solvant sur le résultat obtenu pour le proton solvaté sera très attentivement analysée (cf annexe B).

Une question se pose : **sommes nous bien en présence de la forme hydratée du proton ?** Expérimentalement, nous vérifions la présence de cette forme hydratée en étudiant temporellement une solution de NaCl à 1% dans l'eau. L'ion chlore ne joue pas un rôle prépondérant dans la solution d'HCl à 1% car le signal de NaCl à 1% a la même amplitude et la même forme que celui de l'eau. Nous confirmerons, grâce à une simulation présentée à la fin de cette partie (cf. §4.3.2), que nous observons bien l'influence de la forme localisée (ou Eigen) du proton hydraté.

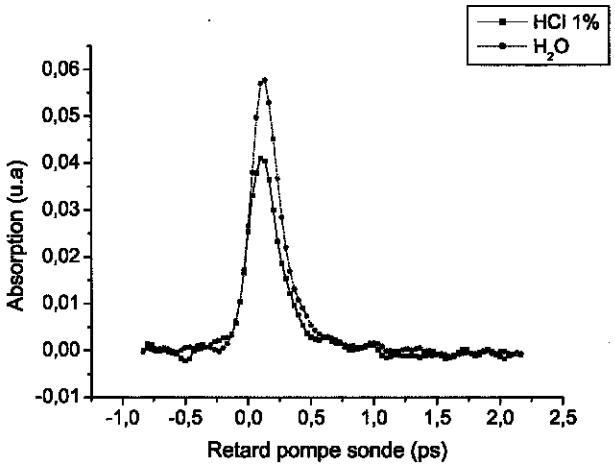


FIG. 4.17 – Évolution temporelle de l'absorption de HCl 1% et de l'eau pour une pompe fixée à 2800 cm^{-1}.

A première vue, nous observons le même comportement dans l'eau pure et dans HCl 1%. En effet la contribution du solvant est importante : l'eau pure est active dans cette région spectrale. Bien que la concentration de la solution d'HCl à 1% (0,5 molaire) soit négligeable devant celle de l'eau (55 molaire), l'effet de HCl est présent. Ceci est confirmé par le spectre de transmission linéaire (cf. figure 3.21).

Comment extraire alors le signal du proton de la solution HCl à 1% ? La première idée est de faire une simple différence entre le signal de l'eau pure et celui d'HCl à 1% pour obtenir le signal du proton. Cependant, afin de déterminer rigoureusement le facteur de normalisation, que l'on note k, nous avons développé une modélisation de la réponse non linéaire pompe sonde sur le système HCl/H_2O. Elle consiste à utiliser, pour chaque sous système "proton hydraté" et "eau pure", un modèle vibrationnel à trois niveaux énergétiques, puis à calculer les transmissions des échantillons avec et sans la pompe (cf. annexe 2). Si la densité d'énergie de la pompe n'est pas trop élevée, en d'autres termes si les premiers niveaux vibrationnels sont peu peuplés par rapport aux niveaux fondamentaux, l'extraction du signal recherché est possible. Cette approximation est valable car les transmissions relatives observées expérimentalement T_{HCl/H_2O} et T_{H_2O} sont de l'ordre du pourcent (cf. figure 4.17). Nous obtenons alors le signal du proton selon

la relation suivante :

$$S_{proton} = S_{HCl1\%} - kS_{eau} \tag{4.23}$$

avec

$$k = \frac{1}{1+\alpha}\frac{(1-T_{HCL1\%})}{(1-T_{Eau})} \tag{4.24}$$

Le coefficient k tient compte de la fraction de la pompe absorbée par l'eau et est indépendant de l'énergie utilisée (quelle que soit l'intensité de la pompe, k est constant). α prend en compte les sections efficaces d'absorption à la fréquence de pompe et les concentrations respectives (cf. annexe B). Pour une épaisseur d'échantillon de 30 μm, la valeur de k trouvée est de **k $\approx$ 0,7.**

La figure 4.18 reprend les mesures pour des fréquences de pompe et de sonde égales à 2800 cm^{-1}. En utilisant le facteur de normalisation k, nous obtenons le signal dû au proton

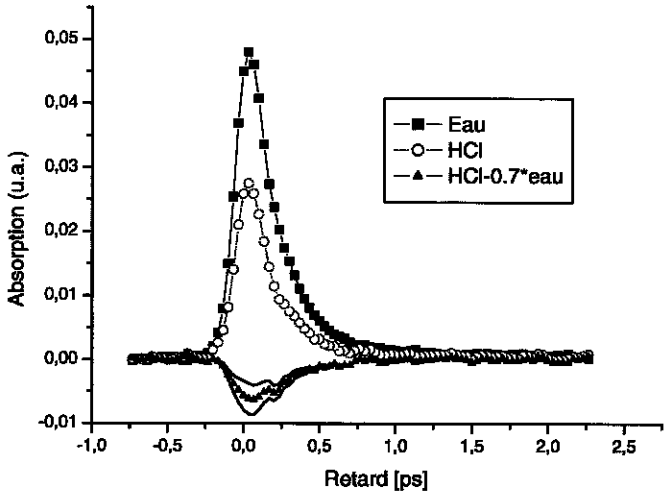


FIG. 4.18 – Absorption relative pompe-sonde, pour une solution d'eau pure (carrés) et une solution HCl/H_2O à 1% (cercles). L'extraction du signal du proton hydraté (triangles) est obtenue avec un coefficient k=0,7. Les deux traits noirs montrent le signal extrait pour k=0,65 et k=0,75, ce qui donne une indication de la sensibilité de l'expérience avec ce paramètre.

seul, représenté par la courbe en triangles. Ce signal est caractéristique d'une saturation d'absorption car son absorption est négative.

Nous représentons sur la figure 4.19 (en bas à droite) les évolutions temporelles du signal du proton pour trois longueurs d'onde différentes de sonde. Les courbes expérimentales de l'eau et HCl à 1% sont réalisées pour une pompe à 2800 cm^{-1} et trois longueurs d'onde de sonde (3000, 2800 et 2600 cm^{-1}). Elles montrent un signal d'absorption qui diminue en amplitude avec les fréquences de sonde tout en gardant le même comportement global. A partir de ces courbes nous obtenons le signal du proton. A 3000 cm^{-1}, l'absorption est négative indiquant une absorption saturée de forte amplitude. A 2800 cm^{-1}, nous avons le même processus pour le proton mais d'amplitude plus faible. A 2600 cm^{-1}, l'absorption est positive indiquant une absorption induite.

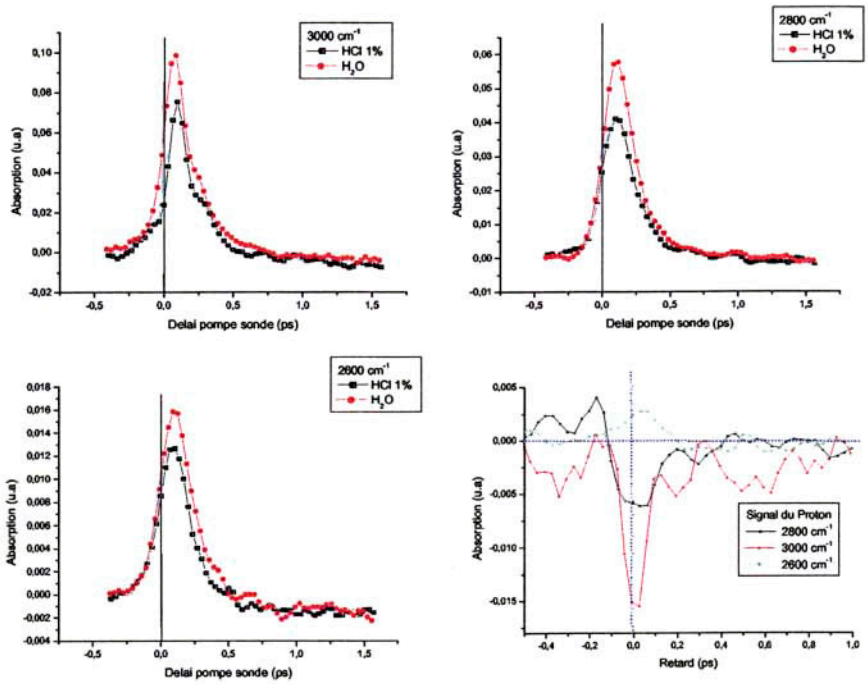


FIG. 4.19 – Evolution temporelle de l'eau, HCl 1% et du proton pour une pompe à 2800 et 3 sondes : 3000 cm^{-1}, 2800 cm^{-1}, 2600 cm^{-1}.

Nous ne pouvons rien déduire sur l'aspect temporel directement de ces courbes car les temps caractéristiques τ_p et τ_Ω sont mélangés [98]. Une hypothèse sur le transfert d'énergie selon les longueurs d'onde est prématurée à ce stade. Des spectres différentiels résolus en temps sont plus appropriés pour répondre à ces deux attentes.

Nous présentons dans la figure 4.20 les spectres d'absorption différentiels d'une solution d'HCl à 1% pour une pompe fixée à 2800 cm^{-1}, une sonde accordable de 2600 à 3000 cm^{-1} et différents délais entre la pompe et la sonde.

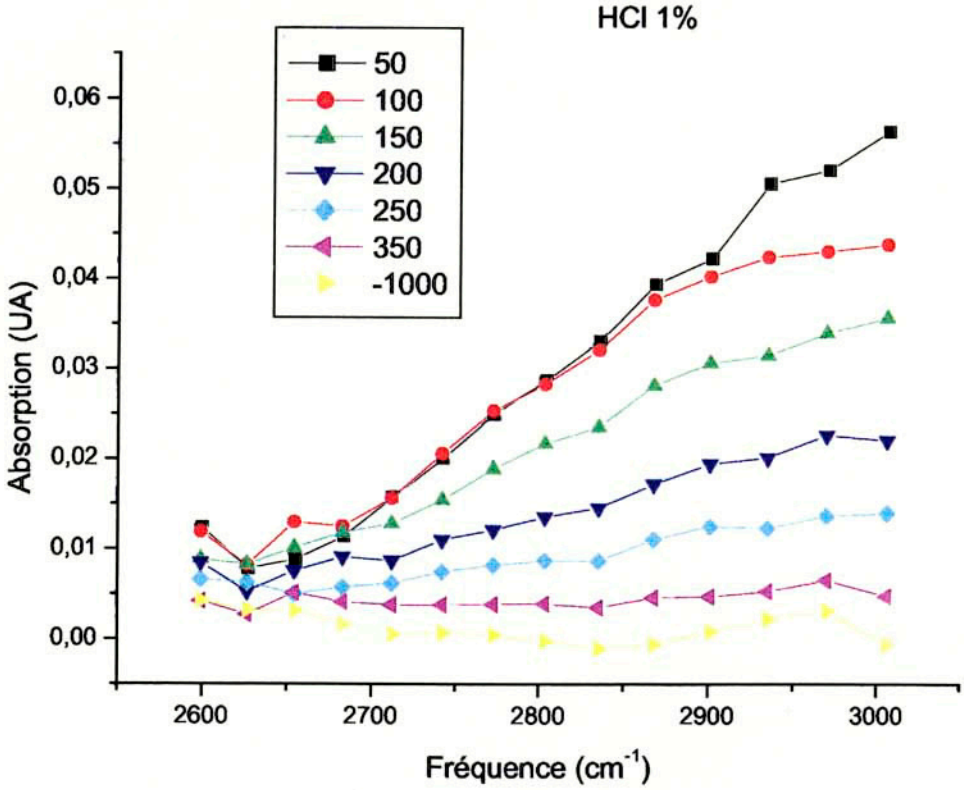


FIG. 4.20 – Spectre différentiel d'absorption transitoire d' HCl à 1% pour une pompe fixée à 2800 cm^{-1}.

Le signal observé dans la figure 4.20 est une absorption induite, plus faible que celle observée dans l'eau pure (cf. figures 4.8 et 4.9). Vers 3000 cm^{-1}, nous constatons une forte absorption. Nous ne pouvons pas aller plus loin dans les hautes fréquences car nous ne pouvons plus rien détecter. Tous les spectres, 4.8, 4.9 et 4.20 ont été chacun normalisés en prenant soin de faire une mesure de référence à τ = -1000 fs.

Nous déduisons **le spectre du proton** pour quatre retards pompe sonde : -70, 30, 80 et 230 fs (cf figure 4.21). La pompe est accordée à la fréquence de 2800 cm^{-1}, tandis que la sonde couvre la gamme 2600-3000 cm^{-1}, de part et d'autre de la fréquence de

pompe. Ce spectre transitoire résulte de la prise en compte de la contribution de l'eau. Plusieurs dizaines de signaux pompe sonde des solutions HCl/H_2O et H_2O de référence sont enregistrés. La mesure est délicate : les signaux sont faibles en raison de la forte absorption de l'eau, l'acquisition la plus difficile étant à 2600 cm^{-1}. Seuls quelques points sont enregistrés car il est nécessaire de faire l'acquisition d'un spectre d'eau pure suivi de celui de HCl à 1% dans les mêmes conditions, afin de pouvoir extraire le signal du proton.

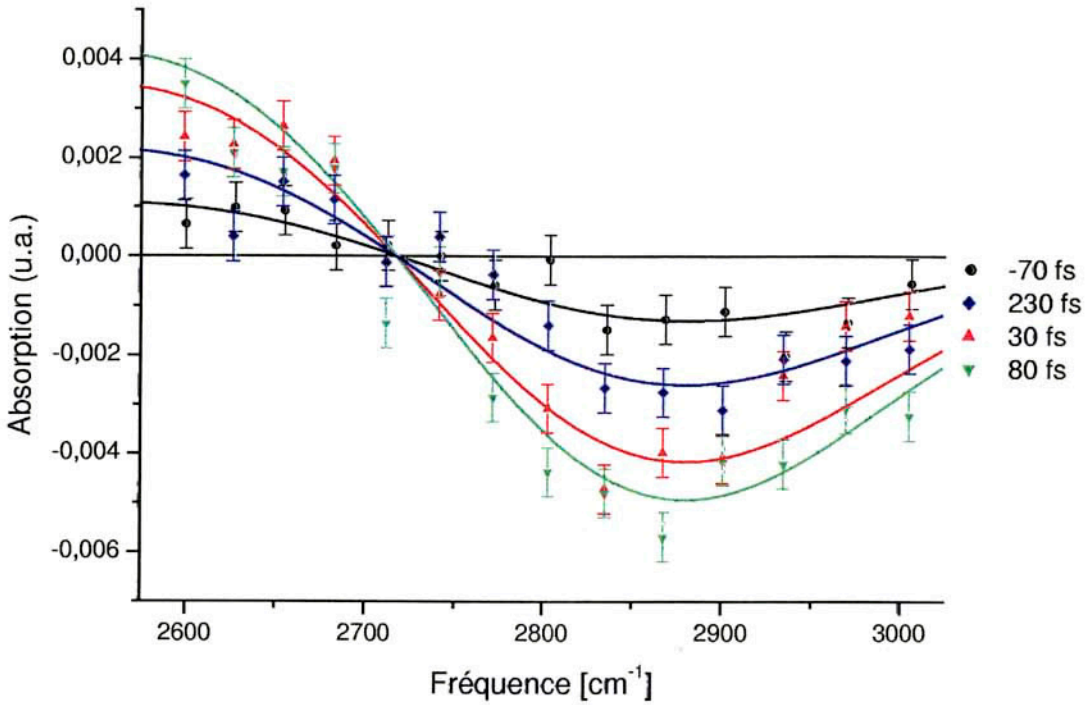


FIG. 4.21 – Spectre différentiel pompe sonde d'absorption résolu en temps du proton, pour quatre retards et pour une pompe fixée à 2800 cm^{-1}. Les traits continus sont obtenus à partir d'un modèle à trois niveaux du proton hydraté asymétrique, en régime de modulation rapide.

En accord avec les courbes temporelles du proton de la figure 4.19, le spectre différentiel résolu en temps du proton comporte clairement deux régions : une diminution de l'absorption dans la partie haute fréquence (2700-3000 cm^{-1}) et une augmentation de celle-ci à basse fréquence (2600-2700 cm^{-1}) pour l'ensemble des courbes. La diminution de l'absorption observée à haute fréquence est caractéristique de la saturation de la transition

excitée par la pompe et l'augmentation à basse fréquence de l'absorption est caractéristique d'une absorption induite à partir du premier niveau excité. Ces observations sont caractéristiques d'un modèle à trois niveaux quantiques.

L'allure générale des courbes, compte tenu de la précision des mesures, n'indique pas de mouvements particuliers sur la forme et la position du paquet d'onde excité associé à la forme limite Eigen du proton hydraté. Aux échelles de temps de l'expérience, la forme du proton observée ici se comporte donc de façon homogène, correspondant à un régime de modulation rapide [111]. Les inhomogénéités d'environnement du proton ne sont pas visibles car trop rapides pour la précision temporelle des mesures.

L'étude de dynamique à partir du moment d'ordre zéro nous donne une idée sur la relaxation en énergie du proton. Nous procédons à la détermination du moment M_0 selon la méthode décrite dans le chapitre 2. La figure (4.22) représente l'évolution temporelle de l'énergie de l'état excité pour une série de six délais pompe sonde. Pour l'obtenir nous commençons par ajuster les données expérimentales, issues d'un spectre d'absorption différentiel, par deux gaussiennes de signes opposés pour simuler les effets d'absorption saturée et induite. Nous déduisons alors les aires de chacune des bandes spectrales en fonction du délai pompe sonde pour la partie spécifique à la saturation d'absorption. Ces points représentent l'intégrale des gaussiennes, donc l'énergie.

Les points expérimentaux (en noir) obtenus dans la figure (4.22) sont ajustés par l'équation du moment d'ordre 0 en faisant varier le temps de relaxation τ_1. Le meilleur ajustement est obtenu pour un temps de relaxation τ_1 inférieur à 200 fs. Cependant, le signal diminue fortement et rapidement, au bout de 200 fs, ce qui indique une dynamique du paquet d'onde extrêmement rapide.

Rappelons enfin que nous n'observons pas de décalage de la fréquence centrale de chacune des bandes.

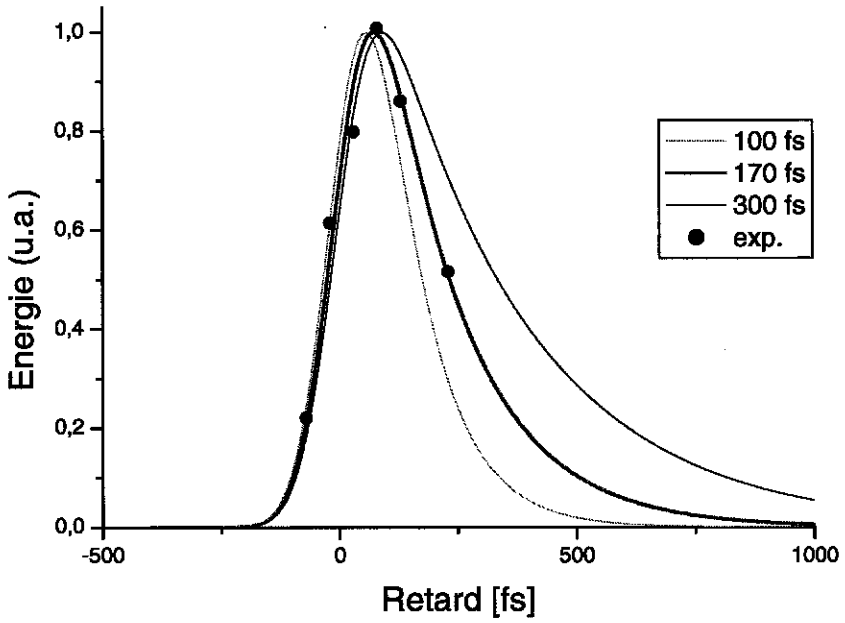


FIG. 4.22 – Intégrale montrant le transfert d'énergie de HCl.

4.3.2 Interprétation

L'évolution du paquet d'onde excité associé à la forme limite du proton hydraté ($H_30^+(H_20)_3$) est montrée à travers le spectre d'absorption pompe sonde différentiel transitoire. La **dynamique spectrale de cette espèce est extrêmement rapide** et mal résolue par nos impulsions car la résolution temporelle de la source infrarouge femtoseconde n'est pas suffisante. Il faudrait des impulsions de durées plus courtes pour avoir une meilleure résolution temporelle, ce qui est en contradiction avec la technique de hole burning. En effet, dans ce cas, les spectres des impulsions peuvent alors être plus larges que la bande de l'échantillon. Une technique envisageable serait l'écho de photon.

De plus **aucune diffusion spectrale n'est observée** : pas de décalage ni d'élargissement de bandes. Ceci peut s'expliquer par deux points. Le premier est que l'excitation se fait par une pompe à la fréquence d'équilibre de la forme Eigen. Il est donc normal de ne pas observer de diffusion spectrale puisque nous restons près de l'équilibre thermodynamique. Le second point est que les inhomogénéités d'environnement du proton ne sont pas visibles car elles varient trop rapidement pour la précision temporelle de nos

mesures. C'est sur ce point que nous focalisons notre attention. La dynamique est alors beaucoup plus rapide comparée à celle de l'eau. L'explication provient sans doute de la forte sensibilité de la charge du proton au champ électrique local. Ce champ est induit par les molécules d'eau environnantes, sur un volume comprenant au minimum deux couches de molécules d'eau autour du proton.

La présence d'une absorption induite et d'une saturation d'absorption montre qu'il existe trois niveaux d'énergie pour le proton (cf. 4.23).

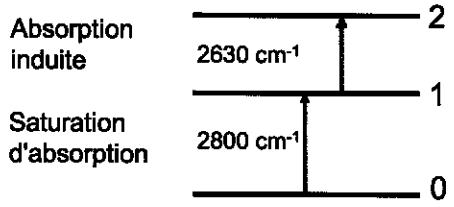


FIG. 4.23 – Système à trois niveaux du proton hydraté forme localisée Eigen.

Les deux effets ont des amplitudes similaires, ce qui explique la faiblesse du signal du proton. Cela prouve aussi que l'anharmonicité des niveaux est faible. Rappelons que pour un oscillateur harmonique les deux effets s'annulent parfaitement. L'anharmonicité mesurée est négative car l'absorption induite se situe à plus basse fréquence que la transition principale. Cette différence d'énergie entre la première transition et la seconde est estimée à 170 ± 50 cm^{-1}. C'est effectivement également faible comparé à la largeur des bandes du proton ($\approx 300\ cm^{-1}$). Cette différence est faible par rapport à celle de l'eau pure pour laquelle elle vaut près de 300 cm^{-1}.

L'anharmonicité est cependant en bon accord avec la forme du potentiel théorique du proton en solution. En effet, la quantification des niveaux énergétiques fournit **une anharmonicité dépendant fortement de la localisation du proton sur les molécules d'eau**. Pour trouver la surface de potentiel décrivant un système $H^+(H_2O)_N$ et plus particulièrement $H_30^+(H_20)_3$ nous calculons le potentiel à partir des deux principales

contributions intramoléculaire de H_3O^+ et intermoléculaire de H_2O/H_3O^+ (cf. § 2.3.1.2 et annexe C). Le résultat est présenté dans la figure (4.24).

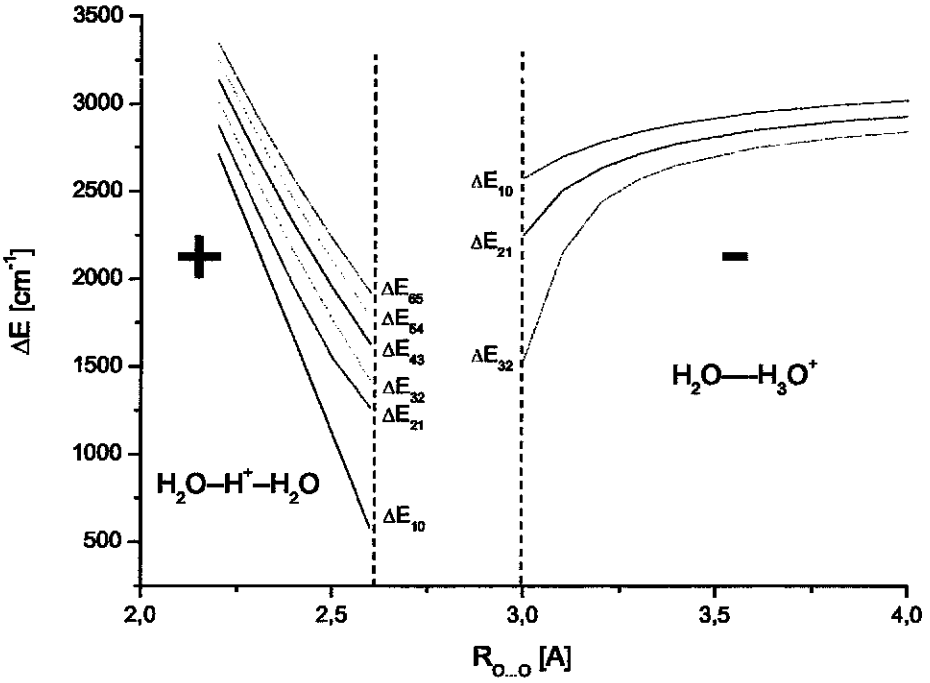


FIG. 4.24 – Schéma représentant à gauche une anharmonicité positive (forme Zundel) et à droite une anharmonicité négative (forme Eigen).

Dans ce graphe est représentée l'énergie des transitions, ΔE_{10} pour la transition $0 \rightarrow 1$, ΔE_{21} pour la transition $1 \rightarrow 2$ et ΔE_{32} pour la transition $2 \rightarrow 3$, en fonction de la position du proton sur les molécules d'eau. Lorsque R_{00} est grand, c'est-à-dire pour un proton localisé sur une molécule d'eau, la différence d'énergie ΔE_{10} - ΔE_{21} est de 150 à 200 cm^{-1} en accord avec notre valeur expérimentale de 170 ± 50 fs. Nous observons dans la figure (4.24) une inversion de signe lorsque R_{00} diminue, ce qui traduit l'aplatissement du potentiel lors du passage de la forme Eigen à la forme Zundel. L'anharmonicité est dite négative lorsque le proton est localisé, comme dans $H_30^+(H_20)_3$. Par contre elle devient positive au fur et à mesure que le proton se délocalise entre deux molécules d'eau, car le potentiel s'aplatit aux distances intermédiaires.

4.3.3 Bilan

L'anharmonicité mesurée est une preuve forte en faveur de l'observation, sur une échelle femtoseconde, de la forme asymétrique du proton en solution. Cette forme est l'une des formes limites impliquées dans le mécanisme de Grotthuss. C'est à ce jour la première observation expérimentale d'une forme limite du proton en solution, et une première étape vers la résolution du mécanisme de Grotthuss. Le temps de décroissance mesuré est très rapide (<200 fs). Il est à comparer à la durée de vie de la forme Eigen calculée à 300 fs. Cependant, à ce stade, il n'est pas possible de savoir si l'énergie disparaît de la forme Eigen à cause d'un transfert vers la forme Zundel ou s'il s'agit d'une relaxation vers les modes de vibration du solvant. Pour y répondre, il serait intéressant de faire des expériences d'écho de photon pour résoudre les problèmes de limite de résolution temporelle mais aussi des expériences à angle magique pour s'affranchir des effets de rotation de molécules et ainsi pouvoir calculer la valeur exacte du temps de relaxation de population.

Conclusion

Le travail de thèse décrit dans ce manuscrit est consacré à l'étude de la mobilité anormale du proton dans l'eau. L'aspect expérimental est basé sur la spectroscopie vibrationnelle résolue en temps de l'eau.

L'expérience de spectroscopie transitoire résolue en polarisation a permis des mesures d'anisotropie. Le résultat obtenu est la visualisation, en temps réel, de **la rotation des molécules** HDO dans une solution HDO/D_2O.

Des expériences de spectroscopie optique transitoire de l'eau et du proton hydraté ont été menées. Les études sur la **dynamique de l'eau liquide** ont permis de mettre en évidence le transfert d'énergie intermoléculaire résonnant dans l'eau pure. Un mécanisme de transfert de type dipôle dipôle, plutôt qu'un déplacement géométrique, peut expliquer le temps extrêmement rapide de retour à l'équilibre que nous observons. Contrairement à HDO, ce n'est pas une molécule qu'on suit au cours du temps mais une excitation OH qui saute d'une molécule à l'autre.

Les études de **dynamique du proton hydraté** ont mis en évidence pour la première fois la forme asymétrique du proton en solution à une échelle femtoseconde. Le temps de décroissance mesuré est très rapide (<200 fs). Il est à comparer à la durée de vie de la forme Eigen simulée à 300 fs. Cependant, à ce stade, il n'est pas possible de savoir si l'énergie disparaît de la forme Eigen à cause d'un transfert vers la forme Zundel ou s'il s'agit d'une relaxation vers les modes de vibration du solvant. Ceci est une première étape vers la résolution du mécanisme de Grotthuss.

La limite de résolution temporelle de notre expérience est atteinte. Il serait intéressant de réaliser dans le proche avenir des expériences d'écho de photon pour répondre à cette interrogation. Un autre défi sera la mise en évidence expérimentale du transfert de proton dans l'eau en suivant la diffusion spectrale de la forme localisée du proton (forme Eigen) vers la forme délocalisée du proton (forme Zundel). En sélectionnant le cation Eigen par une impulsion pompe à 2800 cm^{-1}, nous espérons sonder à basse fréquence la forme Zundel.

En conclusion, la spectroscopie laser transitoire dans les liquides, basée sur la diffusion spectrale, est un outil puissant et adapté pour visualiser en temps réel un mouvement de molécules, aussi bien que les mouvements de vibration des liaisons hydrogène que les rotations des molécules d'eau.

Annexe A

Superposition des faisceaux infrarouge moyen

Taille des faisceaux infrarouges

L'alignement des faisceaux dans l'infrarouge moyen n'est pas chose aisée car les cartes fluorescentes et les caméras ne sont pas sensibles dans cette gamme de longueurs d'onde. Des astuces pour manipuler ces faisceaux sont donc nécessaires. Pour déterminer leur taille (waist w_0), nous utilisons une fente (deux lames de rasoir) et un détecteur PbSe sensible dans le IR_M. L'énergie est mesurée après la fente en déplaçant celle-ci perpendiculairement à la trajectoire du faisceau grâce à une platine de translation. Cela permet d'obtenir le profil spatial du faisceau. Nous déplaçons alors la platine où repose cette fente de façon à obtenir environ dix pourcents de l'énergie maximale mesurée par le détecteur. La position de la platine donne alors une valeur directe de la taille du faisceau.

Une autre méthode est l'utilisation d'un diaphragme à iris. Nous déterminons alors en plus de la taille, la direction et la divergence des faisceaux. Nous mesurons le signal sur un détecteur thermique (Mlles Griot), ou un PbSe, après le diaphragme placé sur le trajet du faisceau. Nous le fermons petit à petit jusqu'à jusqu'à ce que le signal diminue de moitié sur le détecteur. Nous mesurons alors le diamètre D du diaphragme pour un

déduire le waist w_0 du faisceau selon relation suivante :

$$w_0 = \frac{D}{\sqrt{2\ln 2}} \tag{A.1}$$

Cette mesure est réalisée dans différents plans perpendiculaires à la direction de propagation du faisceau, ce qui nous permet de suivre la divergence du faisceau.

Superposition spatiale des faisceaux pompe et sonde

Toute notre optique est adaptée à des impulsions dans le moyen infrarouge (lentilles en fluorine (CaF_2), détecteur PbSe, fenêtre de cuve en saphir, lame semi-réfléchissantes, séparatrice, dichroïque en fluorine, miroir en or et argent, densité en saphir). Pour une bonne superposition il faut que le faisceau pompe soit plus grand que le faisceau sonde pour faciliter un recouvrement spatial des deux faisceaux et il faut diminuer le bruit et la dérive due à une légère variation de la position de la sonde.

Le principe consiste à aligner dans les directions verticale et horizontale, à travers une fente de 30 μm, chacun des deux faisceaux en optimisant leur transmission au moyen d'une lentille de focalisation. Les faisceaux pompe et sonde sont focalisés dans l'échantillon par des lentilles en fluorine CaF_2 de longueur focale f = 35 mm avec un angle de 15 degrés. Cette géométrie non colinéaire est imposée par l'impossibilité de séparer les faisceaux pompe et sonde à la même fréquence.

La procédure débute par le faisceau pompe. Sa transmission directe est mesurée sur le PbSe puis à travers la fente dans les deux directions perpendiculaire et parallèle à sa direction de propagation.

La superposition temporelle par corrélation croisée

Le point clé dans les expériences résolues en temps est la détermination d'un temps de référence, appelé retard zéro, entre la pompe et la sonde.

Une méthode est l'utilisation d'un cristal non linéaire. Elle consiste à rechercher le signal somme de fréquence variant en fonction du délai entre la pompe et la sonde. Il est

alors possible de déterminer la résolution temporelle de l'expérience.

Obtenir ce retard avec des impulsions dans l'infrarouge est délicat. Dans notre expérience une difficulté supplémentaire est que la somme de fréquence est dans l'infrarouge donc non visible à l'oeil. Une méthode sûre mais indirecte est alors de synchroniser la pompe avec un faisceau à 800 nm servant de référence et de faire la somme de fréquence visible dans un cristal de KTP. Nous répétons l'opération pour la sonde en nous servant de la ligne à retard placée sur le trajet de la sonde. Nous avons alors trouvé la synchronisation de la sonde sur la pompe par l'intermédiaire du 800 nm.

Nous passons maintenant à la superposition directe de la pompe et de la sonde IR_M dans un cristal de GaSe d'épaisseur 0,2 mm. La somme de fréquence est détectée dans l'infrarouge par un PbS[1]. Nous plaçons une fente et un filtre à 3 μm devant ce détecteur pour éliminer tous les faisceaux parasites.

[1]PbS : Détecteur sans refroidissement de Sulfure de Plomb de 1 à 3,5 μm.

Annexe B

Normalisation des courbes HCl/H_2O

Lors de l'expérience sur le proton hydraté, décrite au chapitre 4, nous avons mentionné un fort signal venant de l'eau sur la solution d'HCl. Nous devons donc extraire du signal de transmission d'HCl à 1%, le signal de transmission de l'eau. La solution d'HCl à 1 % est considérée comme étant un mélange à deux composants : le "proton hydraté" et l'"eau pure". Nous calculons la transmission de la sonde dans l'eau pure puis dans HCl à 1 %. Le coefficient de normalisation k déduit permet alors d'obtenir la contribution du proton.

Eau pure

Regardons la transmission de la sonde dans le système "eau pure" après l'envoi d'une impulsion de pompe. Nous définissons par N_1 et N_2 le nombre de molécules d'eau dans l'état fondamental et dans le premier état excité respectivement. N est le nombre total de molécules d'eau tel que :

$$N = N_1 + N_2 \tag{B.1}$$

Nous appelons σ_1 la section efficace d'absorption du niveau fondamental vers le niveau excité et σ_2 la section efficace d'absorption à partir du niveau excité[1].

[1]En réalité σ_2 tient compte également de l'émission stimulée

Nous excitons le système moléculaire avec une impulsion femtoseconde pompe et nous nous plaçons dans l'hypothèse d'une densité d'énergie relativement faible, c'est à dire que les premiers niveaux vibrationnels sont peu peuplés par rapport au niveau fondamental.

Excitation par la pompe

L'évolution de la population du niveau fondamental suit l'expression

$$\frac{\partial N_1}{\partial t} = -N_1 \sigma_1 F(t,z) \tag{B.2}$$

L'effet d'absorption des molécules excitées a été négligé dans l'équation (B.2). F est le flux de photons par unité de surface. Le nombre de photons par unité de surface et par unité de temps est alors

$$\Phi(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(t)dt \tag{B.3}$$

ce qui donne :

$$N_1 = Nexp(-\sigma_1 \Phi(z)) \tag{B.4}$$

L'échantillon étant dans une cuve de longueur L, le flux $\Phi(z)$ varie selon z. Nous calculons le nombre de photons par unité de surface, absorbés par l'eau.

$$\frac{\partial \Phi(z)}{\partial z} = -N_2(z) = -(N - N_1) \tag{B.5}$$

En remplaçant dans l'équation (B.5) N_1 par l'équation (B.4) nous obtenons

$$\frac{\partial \Phi(z)}{\partial z} = -N[1 - exp(-\sigma_1 \Phi(z))] \tag{B.6}$$

Nous faisons un développement limité qui se justifie par le fait que dans notre approximation $\sigma_1 \Phi(z)$ est très petit.

$$1 - exp(-\sigma_1 \Phi(z)) \approx \sigma_1 \Phi(z) \tag{B.7}$$

Ainsi (B.6) devient :

$$\frac{\partial \Phi(z)}{\partial z} = -N\sigma_1 \Phi(z) \tag{B.8}$$

Intégrons sur toute la longueur L de la cuve

$$\ln \frac{\Phi(L)}{\Phi(0)} = -N\sigma_1 \int_{z=0}^{z=L} \partial z \tag{B.9}$$

Nous obtenons

$$T_0 = \frac{\Phi(L)}{\Phi(0)} = \exp(-N\sigma_1 L) \tag{B.10}$$

T_0 **est la transmission linéaire dans l'eau**, nous retrouvons la loi de Beer Lambert. Le nombre de photons à la sortie est

$$\Phi(L) = \Phi(0)\exp(-N\sigma_1 L) \tag{B.11}$$

ce qui nous permet de calculer le flux absorbé sur toute la cuve, noté

$$\Delta\Phi = \Phi(0) - \Phi(L) \tag{B.12}$$

En remplaçant $\Phi(L)$ par l'équation (B.11), l'équation (B.12) devient

$$\Delta\Phi = \Phi(0)(1 - \exp(-N\sigma_1 L)) \tag{B.13}$$

nous obtenons l'expression du **flux de la pompe absorbé dans l'eau**

Transmission de la sonde

Calculons maintenant **la transmission de la sonde T_{sonde} dans l'eau perturbée** par la pompe. Nous écrivons :

$$T_{sonde} = \exp[-\int_{z=0}^{z=L} (N_1\sigma_1 + N_2\sigma_2)\partial z] \tag{B.14}$$

Notons que σ_1 et σ_2 sont les sections efficaces à la fréquence de la sonde. En remplaçant N_1 par (B.1) et en posant

$$\Delta\sigma = \sigma_2 - \sigma_1 \tag{B.15}$$

nous trouvons :

$$T_{sonde} = \exp[-N\sigma_1 \int_{z=0}^{z=L} \partial z - \Delta\sigma \int_{z=0}^{z=L} N_2 \partial z] \tag{B.16}$$

Or N_2 dépend de z et représente le flux de pompe absorbé

$$\frac{\partial \Phi(z)}{\partial z} = -N_2 \tag{B.17}$$

d'où

$$-\int_{z=0}^{z=L} N_2 \partial z = \int_{z=0}^{z=L} \partial \Phi(z) = -\Delta\Phi \tag{B.18}$$

Nous trouvons finalement

$$T_{sonde} = \exp(-N\sigma_1 L - \Delta\sigma\Delta\Phi) \tag{B.19}$$

Avec la transmission linéaire T_0 décrite dans l'équation (B.10), (B.19) devient

$$\frac{T_{sonde}}{T_0} = \exp(-\Delta\sigma\Delta\Phi) \tag{B.20}$$

Solution d'HCl à 1%

Regardons maintenant l'évolution du système HCl à 1% , c'est à dire HCl dans l'eau, après le passage des deux faisceaux sur les deux systèmes absorbables supposés à trois niveaux chacun (eau et proton). Pour l'eau nous considérons N, N_1, N_2, σ_1, σ_2 définit précédement. Pour le proton hydraté nous définissons n_a le nombre de molécules de proton dans l'état fondamental et n_b le nombre de molécules de proton dans le premier état excité. n est le nombre total de molécules de proton tel que :

$$n = n_a + n_b \tag{B.21}$$

Nous appelons σ_a la section efficace d'absorption du niveau fondamental vers le niveau excité et σ_b la section efficace d'absorption à partir du niveau excité[2].

Comme dans le cas de l'eau, nous excitons le système moléculaire avec une impulsion femtoseconde pompe pour nous placer dans le cas d'une impulsion de pompe pas trop forte.

Passage du faisceau pompe

L'évolution de la population du niveau fondamental du proton n_a est décrit par

$$\frac{\partial n_a}{\partial t} = -n_a \sigma_a F(t,z) \tag{B.22}$$

Nous en déduisons n_a de la même manière que N_1 pour l'eau (cf. équation (B.4))

$$n_a = nexp(-\sigma_a \Phi'(z)) \tag{B.23}$$

avec Φ' nombre de photons absorbés dans la solution d' HCL à 1%. L'effet de l'absorption des molécules excitées a été négligé.

Le nombre de photons apportés par la pompe, absorbés par HCl 1% tient compte des deux absorbants l'eau et le proton hydraté et est par analogie avec l'équation (B.5) :

$$\frac{\partial \Phi'(z)}{\partial z} = -N_2 - n_b \tag{B.24}$$

c'est à dire avec (B.1) et (B.21) :

$$\frac{\partial \Phi'(z)}{\partial z} = -(N - N_1) - (n - n_a) \tag{B.25}$$

En remplaçant n_a par (B.23) et N_1 par (B.4) nous obtenons :

$$\frac{\partial \Phi'(z)}{\partial z} = -N(1 - exp(-\sigma_1 \Phi'(z))) - n(1 - exp(-\sigma_a \Phi'(z))) \tag{B.26}$$

[2]comme pour l'eau : σ_b tient compte aussi de l'émission stimulée

En faisant les développements limités, pour $\sigma_1\Phi'(z)$ et $\sigma_a\Phi'(z)$ faibles, l'équation (B.26) devient :

$$\frac{\partial\Phi'(z)}{\partial z} = -N\sigma_1\Phi'(z) - n\sigma_a\Phi'(z) \tag{B.27}$$

et en intégrant sur toute la longueur de la cuve, nous obtenons l'équation suivante :

$$T_0' = \frac{\Phi'(L)}{\Phi'(0)} = \exp(-N\sigma_1 - n\sigma_a)L \tag{B.28}$$

T_0' **est la transmission linéaire dans la solution d'HCl à 1%**. Le flux de photons à la sortie est maintenant

$$\Phi'(L) = \Phi'(0)\exp(-N\sigma_1 - n\sigma_a)L \tag{B.29}$$

avec en entrée de l'échantillon toujours le même nombre de photons

$$\Phi'(0) = \Phi(0) \tag{B.30}$$

Il nous permet comme précédemment, de calculer le flux absorbé sur toute la cuve, noté

$$\Delta\Phi' = \Phi'(0) - \Phi'(L) \tag{B.31}$$

en remplaçant $\Phi'(L)$ par l'équation (B.29) nous obtenons :

$$\Delta\Phi' = \Phi'(0)(1 - \exp[-(N\sigma_1 - n\sigma_a)L] \tag{B.32}$$

Passage du faisceau sonde

Calculons maintenant la transmission de la sonde T'_{sonde} dans HCl à 1% . Nous écrivons

$$T'_{sonde} = \exp[-\int_{z=0}^{z=L}(\sigma_1 N_1 + \sigma_2 N_2 + \sigma_a n_a + \sigma_b n_b)\partial z] \tag{B.33}$$

En remplaçant N_1 et n_a selon les équations (B.4) et (B.23) dans cette équation nous avons

$$T'_{sonde} = \exp - \int_0^L [\sigma_1 N + \sigma_a n + N_2(\sigma_2 - \sigma_1) + n_b(\sigma_b - \sigma_a)]\partial z \tag{B.34}$$

Connaissant l'équation (B.15) et en posant la section spécifique au proton

$$\Delta\sigma' = \sigma_b - \sigma_a \tag{B.35}$$

Nous arrivons à

$$T'_{sonde} = \exp[-\int_{z=0}^{z=L} (\sigma_1 N + \sigma_a n + N_2 \Delta\sigma + n_b \Delta\sigma')\partial z] \tag{B.36}$$

Introduisons le paramètre $\alpha = \frac{n_b}{N_2}$ qui exprime le rapport entre les protons excités et les molécules d'eau excitées. Ce rapport s'écrit également

$$\alpha = \frac{n\sigma_a \Phi}{N\sigma_1 \Phi} \tag{B.37}$$

Nous verrons que même si $n = 0,01N$ donc $n << N$, α est proche de 1 en raison de la grande différence entre les sections efficaces d'absorption. (B.36) devient alors

$$T'_{sonde} = \exp[-\int_{z=0}^{z=L} (\sigma_1 N + \sigma_a n + N_2(\Delta\sigma + \alpha\Delta\sigma')\partial z] \tag{B.38}$$

Il reste à calculer l'intégrale $\int_{z=0}^{z=L} N_2 \partial z$ car seul N_2 dépend de z.

Sachant que

$$\frac{\partial \Phi'(z)}{\partial z} = -N_2 - n_b \tag{B.39}$$

et en tenant compte de l'équation (B.37), nous trouvons alors

$$N_2 = -\frac{1}{1+\alpha}\frac{\partial \Phi'(z)}{\partial z} \tag{B.40}$$

L'équation (B.38) devient avec l'expression (B.40)finalement

$$T'_{sonde} = \exp[(-\sigma_1 N - \sigma_a n)L] \exp[-\frac{1}{1+\alpha}(\Delta\sigma + \alpha\Delta\sigma')\Delta\Phi'] \tag{B.41}$$

Avec la transmission linéaire décrite (B.28), l'équation devient (B.41) :

$$\frac{T'_{sonde}}{T'_0} = \exp(-(\Delta\sigma + \alpha\Delta\sigma')\frac{\Delta\Phi'}{1+\alpha}) \tag{B.42}$$

Le signal du proton : coefficient k

Nous faisons une expérience de hole burning. Le trou creusé, dans la bande de l'eau, a une amplitude définie par (cf. figure 3.24 au chapitre 3) :

$$S_{eau} = \frac{\Delta T}{T_0} = 1 - \frac{T_{sonde}}{T_0} = \Delta\sigma\Delta\Phi \tag{B.43}$$

Pour un trou creusé dans HCl à 1% l'amplitude est

$$S_{HCl1\%} = \frac{\Delta T}{T_0'} = 1 - \frac{T_{sonde}'}{T_0'} = (\Delta\sigma + \alpha\Delta\sigma')\frac{\Delta\Phi'}{1+\alpha} \tag{B.44}$$

L'équation (B.43) représente le trou creusé dans l'eau, l'équation (B.44) représente le trou creusé dans HCl à 1% . $S_{HCl1\%}$ étant un mélange de la contribution de l'eau et du proton, pour trouver la contribution du proton S_{proton}, nous cherchons à extraire $\Delta\sigma'$ des deux troux creusés, S_{eau} et $S_{HCl1\%}$.

Nous cherchons donc $S_{proton} = S_{HCl1\%} - kS_{eau}$

D'après les expressions (B.43) et (B.44), nous obtenons alors

$$S_{proton} = \frac{1}{1+\alpha}\Delta\sigma\Delta\Phi' + \frac{\alpha}{1+\alpha}\Delta\sigma'\Delta\Phi' - k\Delta\sigma\Delta\Phi \tag{B.45}$$

d'où

$$S_{proton} = \frac{\alpha}{1+\alpha}\Delta\sigma'\Delta\Phi' \tag{B.46}$$

pour un coefficient k :

$$k = \frac{1}{1+\alpha}\frac{\Delta\Phi'}{\Delta\Phi} \tag{B.47}$$

$\Delta\Phi$ est déterminé par l'équation (B.13) pour l'eau et $\Delta\Phi'$ par l'équation (B.32) pour HCl à 1%. En tenant compte de l'équation (B.30) le coefficient devient :

$$k = \frac{1}{1+\alpha}\frac{(1-\exp(-N\sigma_1 - n\sigma_a)L)}{(1-\exp(-N\sigma_1 L))} \tag{B.48}$$

Or comme indiqué dans les équations (B.10) et (B.28)

$$T_{Eau} = T_0 = \exp(-N\sigma_1 L) \tag{B.49}$$

$$T_{HCL1\%} = T_0' = \exp(-N\sigma_1 L - n\sigma_a L) \tag{B.50}$$

L'équation devient

$$k = \frac{1}{1+\alpha}\frac{(1 - T_{HCL1\%})}{(1 - T_{Eau})} \tag{B.51}$$

Le coefficient α s'obtient facilement à partir des spectres d'absorption linéaire T_{Eau} et $T_{HCL1\%}$ (cf. tableau 3.5 au chapitre 3).

Nous déduisons de (B.49)

$$\ln T_{Eau} = -N\sigma_1 L \tag{B.52}$$

donc la section efficace pondérée par le nombre total de molécules d'eau est

$$N\sigma_1 L = -\ln T_{Eau} \tag{B.53}$$

et nous déduisons de (B.50)

$$\ln T_{HCl1\%} = -N\sigma_1 L - n\sigma_a L \tag{B.54}$$

donc la section efficace pondérée par le nombre total de protons est

$$n\sigma_a L = \ln[\frac{T_{Eau}}{T_{HCl1\%}}] \tag{B.55}$$

Le rapport des équations (B.53) et (B.55)pour HCl 1% nous permet d'exprimer

$$\alpha = \frac{n\sigma_a L}{N\sigma_1 L} = \frac{\ln[\frac{T_{HCl1\%}}{T_{Eau}}]}{\ln T_{Eau}} \tag{B.56}$$

Il est important de noter que aussi bien ce paramètre α que les variations de flux $\Delta\phi$ où $\Delta\phi'$ ne dépendent que des sections efficaces d'absorption à la **fréquence de la pompe.** Il est donc très facile d'estimer le coefficient k pour différentes valeurs de la fréquence de pompe à partir des spectres linéaires.

Ainsi pour une fréquence de pompe $\sigma = 2800\ cm^{-1}$, nous avons expérimentalement mesuré , $T_{HCl1\%} = \frac{0,15}{0,92^2}$, $T_{Eau} = \frac{0,40}{0,92^2}$. Nous obtenons alors $\alpha = 1,31$ selon (B.51) et $k = 0,68$. Pour une autre longueur d'onde $\sigma = 2600\ cm^{-1}$, nous avons expérimentalement mesuré, $T_{HCl1\%} = \frac{0,3}{0,92^2}$, $T_{Eau} = \frac{0,7}{0,92^2}$. Nous obtenons alors $\alpha = 4,5$ selon (B.51) et $k = 0,68$.

L'égalité des k est fortuite, k dépend légèrement de la fréquence. Par exemple à $\sigma = 3000\ cm^{-1}$, nous trouvons $k = 0,72$.

Le coefficient k traduit le fait que l'absorption de la pompe étant plus forte dans HCl à 1% que dans l'eau, l'effet de saturation est atténué dans HCl à 1%.

Dans cette annexe nous avons supposé une pompe pas très forte. En fait pour une pompe plus forte, l'effet de N_2 et n_b n'est plus négligeable dans (B.2) et (B.22), les développements limités ne sont plus valables. Les calculs analytiques n'étant pas possibles, des calculs numériques ont été réalisés. Ils montrent que k varie peu tant que l'intensité de la pompe reste raisonnable. Vu les faibles variations de transmissions mesurées dans nos expériences, $\Delta T < 5\%$, nous utilisons les coefficients k calculés dans cette partie.

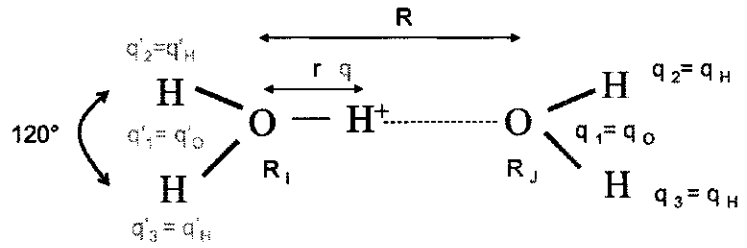
Annexe C

Potentiel intermoléculaire H_2O/H_3O^+

Le potentiel de $H_5O_2^+$ est essentiellement composé de deux termes :

$$H = U^{intra}_{H_3O^+} + U^{inter}_{H_3O^+/H_2O} \tag{C.1}$$

Pour simplifier les calculs nous présentons ci-dessous les coordonnées de la forme du proton hydraté que nous allons suivre.



Potentiel intramoléculaire $U^{intra}_{H_3O^+}$

$$\begin{aligned} U^{intra}_{H_3O^+} &= \sum_{k=1}^{3} D_{OH}[1 - \exp -\beta_{OH}(r_k - r_{eq})]^2 \\ &+ \frac{1}{2} k_\theta \sum_{k,l} (\theta_{kl}, \theta_{eq})^2 \end{aligned} \tag{C.2}$$

où

r_k est la distance entre l'oxygène et le k^{ieme} proton

θ_{kl} est l'angle entre OH_k et OH_l

$D_{OH} = 753{,}3\ kJ.mol^{-1}$

$\beta_{OH} = 1{,}55$ Å^{-1}

$r_{eq} = 0{,}98$ Å

$k_\theta = 290{,}548\ kJ.mol^{-1}.rad^{-2}$

$\theta_{eq} = 112,53°$

Potentiel intermoléculaire $U^{inter}_{H_3O^+/H_2O}$

$$\begin{aligned} U^{inter}_{H_3O^+/H_2O} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\sum_{m=1}^{4}\sum_{n=1}^{3}\frac{q'_m q_n}{r_{mn}} - \frac{\alpha_0 e^2}{2R^4} \\ &+ D_{OO}\exp[-\beta_{OO}(R-R_0)] \\ &+ \sum_{k=1}^{3} D'_{OH}\exp[-2\beta'_{OH}(r'_k - r_{eq})] \\ &+ V^0_{12}\exp[-\alpha(R-2,4)] \end{aligned} \tag{C.3}$$

où

$\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{e^2}{A}$ =1386 $kJ.mol^{-1}$

Le premier terme de l'équation (C.3) représente la contribution électrostatique où

r_{mn} est la distance entre l'atome m de H_3O^+ et n de H_2O

q'_O = - 0,65 e

q'_H = 0,55 e

q_O = - 0,82 e

q_H = 0,41 e

Le deuxième terme de l'équation représente la contribution de la polarisation où

$\alpha_0 = 1{,}44$ Å^3

Le troisième terme de l'équation représente la contribution de la répulsion OO où

$D_{OO} = 154{,}1\ kJ.mol^{-1}$

$\beta_{OO} = 2{,}4$ Å^{-1}

$R_0 = 2{,}4$ Å

Le quatrième terme de l'équation représente la contribution de la répulsion OH entre O de H_2O et H de H_3O^+ où

$D'_{OH} = 355{,}73\ kJ.mol^{-1}$

$\beta'_{OH} = 1{,}75$ Å^{-1}

$r'_k = 0{,}98$ Å est la distance entre le k^{ieme} proton de H_3O^+ et l'oxygène de H_2O

Le dernier terme de l'équation (C.3)représente la contribution du couplage adiabatique où

$\alpha = 0{,}8$ Å^{-1}

$V_{12}^0 = 304{,}67\ kJ.mol^{-1}$

Bibliographie

[1] T. Brabec and F. Krausz. Intense few-cycle laser field : frontiers of nonlinear optics. *Reviews of Modern Physics*, 72(2) :545–591, 2000.

[2] S. K. Pal, J. Peon, B. Bagchi, and A. H. Zewail. Biological water : femtosecond dynamics of macromolecular hydration. *J Phys Chem. B*, 106 :12376–12395, 2002.

[3] P. Granger. *Panorama des liaisons chimiques.* Paris. Masson, 1997.

[4] L. Pauling. The nature of the chemical bond. *Cornell Univ. Press Ithaca*, 1939.

[5] G. A. Jeffrey. An introduction to hydrogen bonding. *Oxford university press*, 1997.

[6] R. E. Rundle and M. Parasol. O-h stretching frequencies in very short and possibly symmetrical hydrogen bonds. *J Chem Phys*, 20 :1487–88, 1952.

[7] A. Novak. Hydrogen bonding in solids. correlation of spectroscopic and crystallographic data. *Structure Bonding*, 18 :177, 1974.

[8] F. Gai, K. C. Hasson, J. C. McDonald, and P. A. Anfinrud. Chemical dynamics in proteins : the photoisomerization of retinal in bacteriorhodopsin. *Science*, 279 :1886–1891, 1998.

[9] W. Kühlbrandt. Bacteriorhodopsin - the movie. *Nature*, 406 :569–570, 2000.

[10] C. J. T. Grotthuss. Mémoire sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique. *Annales de Chimie*, 58 :54–74, 1806.

[11] D. Marx. Protonenwanderung im virtuellen labor. *Spectrum der Wissenschaft*, www.theochem.ruhr-uni-bochum.de/research/marx/topic5.en.html, 1999.

[12] R. Vuilleumier. Transport et spectroscopie du proton en solution aqueuse : une etude de dynamique moleculaire. *Thèse de Doctorat de Paris VI*, 1998.

[13] M. Kiefer and T. Hynes. Proton transfer reaction and hydrogen bonding in solution. *Ultrafast hydrogen bonding dynamics and proton transfer processes in the condensed phase*, Chapitre 4, 2003.

[14] D. Marx, M. E. Tuckerman, J. Hutter, and M. Parrinello. The nature of the hydrated excess proton in water. *Nature*, 397 :601–604, 1999.

[15] A. K. Soper and M. G. Phillips. A new determination of the structure of water at 25 c. *Chemical Physics*, 107 :47–60, 1986.

[16] R. Vuilleumier and D. Borgis. An extended empirical valence bond model for describing proton transfer in h+(h2o)n clusters and liquid water. *Chemical Physics Letters*, 284 :71–77, 1998.

[17] R. Vuilleumier and D. Borgis. Transport and spectroscopy of the hydrated proton : a molecular dynamics study. *Journal of Chemical Physics*, 111(9) :4251–4266, 1999.

[18] P. F. Moulton. Spectroscopic and laser characteristics of ti :al2o3. *Journal of the Optical Society of America B*, 3(1) :125–133, 1986.

[19] C. Le Blanc. *Techniques d'amplification laser femtoseconde.* Bordeaux CPMOH. Stage "Impulsions laser ultracourtes : Génération, Caractérisations et Applications", 2002.

[20] J.-J. Max and C. Chapados. Isotope effects in liquid water by infrared spectroscopy. *J Chem Phys*, 116(11) :4626–4642, 2002.

[21] V. I. Gaiduk, B. M. Tseitlin, C. M. Briskina, and D. S. F. Crothers. Simplified theory of wideband spectra of liquid h2o and d2o (from 0 to 1000 cm-1) due to reorienting polar and vibrating h-bonded water molecules. *J.Molecular Structure*, 606 :9–27, 2002.

[22] F. Franks. *Introduction -Water, The Unique Chemical*, volume Chapitre 1 of *Water, A comprehensive treatise.* Franks, 1972.

[23] S. Mukamel. *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy.* Oxford University Press, New York, 1995.

[24] G. Gallot, S. Bratos, S. Pommeret, N. Lascoux, J.-C. Leicknam, W. Amir, M. Kozinski, and J. M. Gale. Coupling between molecular rotations and oh...o motions in liquid water : theory and experiment. *J Chem Phys*, 117(24), 2002.

[25] R. W. Boyd. *Nonlinear Optics.* Rochester NY. Academic Press, 1992.

[26] P. N. Butcher and D. Cotter. *The Elements of Nonlinear Optics.* Cambridge. Cambridge University Press, 1990.

[27] N. Bloembergen. *Nonlinear Optics.* World Scientific Publihing, 1996.

[28] A. H. Zewail. Femtochemistry : atomic-scale dynamics of the chemical bond using ultrafast laser. *Angew. Chem. internat. Edit.*, 39 :2586–2631, 2000.

[29] O. M. Sarkisov and S. Y. Umanskii. Femtochemistry. *Russian Chemical Reviews*, 70(6) :449 – 469, 2001.

[30] Y. Bhattacharjee. Measuring the immeasurable. *Nature*, 412 :474–476, 2001.

[31] S. Arrhenius. Uber die dissociation der in wasse gelösten stoffe. *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 4 :226, 1889.

[32] A. H. Zewail. Femtochemistry : recent progress in studies and control of reactions and their transition states. *The Journal of Physical Chemistry*, 100 :12701–12724, 1996.

[33] W. F. K. Wynne-Jones and H. Eyring. The absolute rate of reactions in condensed phases. *Journal of Chemical Physics*, 3 :492–502, 1935.

[34] P. Tournois. Acousto-optic programmable dispersive filter for adaptive compensation of group delay time dispersion in laser system. *Optics Communication*, 140 :245–249, 1997.

[35] T. Brixner, N. H. Damrauer, P. Niklaus, and G. Gerber. Photoselective adaptive femtosecond quantum control in the liquid phase. *Nature*, 414 :57–60, 2001.

[36] G. Gallot. Génération d'impulsions femtoseconde intenses et accordables dans l'infrarouge moyen. dynamique de la liaison hydrogène dans l'eau liquide. *Thèse de l'Ecole Polytechnique*, 1998.

[37] N. Lascoux. Dynamique de la liaison hydrogène en phase liquide. *Thèse de Paris XI*, 2000.

[38] M. L. Huggins. Hydrogen bridges in ices and liquid water. *J Phys Chem.*, 26 :723–31, 1936.

[39] J. D. Watson and F. H. Crick. Molecular structure of nucleic acids. *Nature*, 171(737) :964, 1953.

[40] U. Liddel and O. R. Wulf. The character of the absorption of some amines in the near infra-red. *JACS*, 55 :3574, 1933.

[41] S. Bratos, J.-C. Leicknam, G. Gallot, and H. Ratajczak. Infra-red spectra of hydrogen bonded systems : theory and experiment. *Ultrafast hydrogen bonding dynamics and proton transfer processes in the condensed phase*, Chapitre 1, 2002.

[42] G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure*, volume II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. Van Nostrand Reinhold compagny, New York, 1945.

[43] G. E. Walrafen. *Raman and infrared Spectral investigations of water structure*, volume Chapitre 5 of *Water : a comprehensive treatise*. Edited by Felix Franks, 1972.

[44] C. P. Lawrence and J. L. Skinner. Ultrafast infrared spectroscopy probes hydrogen bonding dynamics in liquid water. *Chemical Physics Letters*, 369 :472–477, 2003.

[45] J. R. Reimers and R. O. Watts. The structure, thermodynamic properties and infrared spectra of liquid water and ice. *Chemical Physics*, 91 :201–223, 1984.

[46] R. Rey, K. B. Moller, and J. T. Hynes. Hydrogen bond dynamics in water and ultrafast infrared spectroscopy. *J Phys Chem. A*, 109 :11993 – 11996, 2002.

[47] W. Mikenda. Streching frequency vs bond distance correlation of o-d(h)...y hydrogen bonds in solid hydrates. *Journal of Molecular Structure*, 147 :1–15, 1986.

[48] J. M. Gale, G. Gallot, F. Hache, N. Lascoux, S. Bratos, and J.-C. Leicknam. Femtosecond dynamics of hydrogen bond in liquid water : a real-time study. *Physical Review Letters*, 82(5) :1068–1071, 1999.

[49] H. Graener, G. Seifert, and A. Laubereau. New spectroscopy of water using tunable picosecond pulses in the infrared. *Physical Review Letters*, 66(16) :2092–9311, 1991.

[50] J. B. Asbury and M. D. Fayer. Hydrogen bond dynamics probed with multidimensional stimulated vibrational echo experiments. In *International conference on Time Resolved Vibrational Spectroscopy (TRVS XI)*, Firenze (Italia), 2003. University di Firenze.

[51] J. C. Deak, S. T. Rhea, L. K. Iwaki, and D. D. Dlott. Vibrational energy relaxation and spectral diffusion in water and deuterated water. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104 :4866–4875, 2000.

[52] A. Pakoulev, Z. Wang, and D. D. Dlott. Vibrationnal relaxation and spectral evolution following ultrafast oh stretch excitation of water. *Chemical Physics Letters*, 371 :594–600, 2003.

[53] A. J. Lock and H. J. Bakker. Ultrafast energy equilibration in hydrogen-bonded liquids. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(105) :1238–1243, 2001.

[54] S. Woutersen and H. J. Bakker. Resonant intermolecular transfer of vibrational energy in liquid water. *Nature*, 402 :507–509, 1999.

[55] A. J. Lock and H. J. Bakker. Temperature dependance of vibrational relaxation in liquid h2o. *J Chem Phys*, 117(4) :1708–1713, 2002.

[56] D. D. Dlott. Vibrational energy redistribution in polyatomic liquids : 3d infrared-raman spectroscopy. *Chemical Physics*, 266 :149–166, 2001.

[57] S. Woutersen, U. Emmerichs, H.-K. Nienhuys, and H. J. Bakker. Anomalous temperature dependence of vibrational lifetimes in water and ice. *Physical Review Letters*, 81(5) :1106–1109, 1998.

[58] R. Laenen, C. Rauscher, and A. Laubereau. Dynamics of local substructures in water observed by ultrafast infrared hole burning. *Physical Review Letters*, 80(12) :2622–2625, 1998.

[59] M. Diraison, Y. Guissani, J.-C. Leicknam, and S. Bratos. Femtosecond solvatation dynamics of water : solvent response to vibrationnal excitation of the solute. *Chemical Physics Letters*, 258 :348–351, 1996.

[60] C. J. Fecko, J. D. Eaves, J. J. Loparo, A. Tokmakoff, and P. L. Geissler. Ultrafast hydrogen-bond dynamics in the infrared spectroscopy of water. *Science*, 301 :1698–1702, 2003.

[61] S. Yeremenko, M. S. Pshenichnikov, and D. A. Wiersma. Hydrogen-bond dynamics in water explored by heterodyne-detected photon echo. *Chemical Physics Letters*, 369 :107–113, 2003.

[62] J. Stenger, D. Madsen, P. Hamm, E. T. J. Nibbering, and T. Elsaesser. Ultrafast vibrational dephasing of liquid water. *Physical Review Letters*, 87(2) :027401– (1–4), 2001.

[63] G. R. Fleming. Chemical applications of ultrafast spectroscopy. *International Series of monographs on chemistry*, 1986.

[64] R. Kubo. Stochastic liouville equations. *Journal Mat. Phys.*, 4(2) :174, 1963.

[65] L. Counillon. La régulation de l'acidité dans l'organisme. *Pour la science*, 284 :62–69, 2001.

[66] P. A. Atkins. *Chimie physique.* DeBoeck Université, 2000.

[67] M. Eigen. Proton transfer, acid-base catalysis, and enzymatic hydrolysis. *Angew. Chem. internat. Edit.*, 3(1) :1–19, 1964.

[68] J. D. Bernal and R. H. Fowler. A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions. *Journal of Chemical Physics*, 1(8) :515–548, 1933.

[69] P. Schuster, G. Zundel, and C. Sandorfy. *The Hydrogen Bond : Recent Developments in Theory and Experiments.*, volume II. Structure and Spectroscopy. North-Holland, Amsterdam, 1976.

[70] J. T. Hynes. The protean proton in water. *Nature*, 397(1999) :565–567, 1999.

[71] N. Agmon. The grotthuss mechanism. *Chemical Physics Letters*, 244 :456–462, 1995.

[72] S. K. Kim, U. W. Schmitt, J. A. Gruetzmacher, G. A. Voth, and N. E. Scherer. The vibrational spectrum of the hydrated proton : comparaison of experiment, simulation, and normal mode analysis. *J Chem Phys*, 116(2) :737–746, 2002.

[73] K. R. Asmis, N. L. Pivonka, G. Santambrogio, M. Brümmer, C. Kaposta, D. M. Neumark, and L. Wöste. Gas phase infrared spectrum of the protonated water dimer. *Science*, 299 :1375–1377, 2003.

[74] B. Cohen and D. Huppert. Femtosecond studies of acid-base reactions. *Nonlinear Optics*, 24 :191–198, 2000.

[75] M. Rini, B.-Z. Magnes, E. Pines, and E. T. J. Nibbering. Real-time observation of bimodal proton transfer in acide-base pairs in water. *Science*, 301 :349–352, 2003.

[76] L. Landau and E. Lifchitz. *Physique Théorique : Physique Statistique.* MIR-Ellipses, Moscou, 1994.

[77] B. J. Berne and R. Pecora. *Dynamic Light Scattering with applications to chemistry, biology, and physics.* Dover Publications, INC, Mineola New York, 1976.

[78] S. Bratos and J.-C. Leicknam. Ultrafast infrared pumb-probe spectroscopy of water : A theoretical description. *J Chem Phys*, 101(6) :4536–4546, 1994.

[79] S. Bratos and J.-C. Leicknam. Sub-picosecond transient infrared spectroscopy of water : A theoretical description. *J Chem Phys*, 103(12) :4887–4893, 1995.

[80] S. Woutersen, U. Emmerichs, and H. J. Bakker. Femtosecond mid ir pump probe spectroscopy of liquid water : evidence for a two-component structure. *Science*, 278 :658–660, 1997.

[81] G. R. Fleming, J. M. Morris, and G. W. Robinson. Direct observation of rotational diffusion by picosecond spectroscopy. *Chemical Physics*, 17 :91–100, 1976.

[82] A. Warshel. *Computer Modeling of Chemical Reactions in Enzymes and Solutions.* Wiley, New York, 1991.

[83] P. A. Giguere and S. Turrell. H3o+ ions in aqueous acid solutions. the infrared spectra revisited. *Canadian Journal of Chemistry*, 54 :3477–3482, 1976.

[84] M. H. Dunn and M. Ebrahimzadeh. Parametric generation of tunable light from continuous-wave to femtosecond pulses. *Science*, 286 :1513–1517, 1999.

[85] D. Strickland and G. Mourou. Compression of amplified chirped optical pulses. *Optics Communication*, 56 :219–221, 1985.

[86] G. M. Gale, G. Gallot, F. Hache, and R. Sander. Generation of intense highly coherent femtosecond pulses in the mid infrared. *Optics Letters*, 22(16) :1253–1256, 1997.

[87] J. M. Fraser, I. W. Cheung, F. Légaré, D. M. Villeneuve, J. P. Likforman, M. Joffre, and P. B. Corkum. High-energy sub-picosecond pulse generation from 3 to 20 microns. *Applied Physics B : Laser and Optics*, 2002.

[88] V. Petrov, F. Rotermund, and F. Noack. Generation of high-power femtosecond lignt pulses at 1 khz in the mid infrared spectral range beteween 3 and 12 microns by second order nonlinear processes in optical crystals. *Journal of Optics A : Pure and Applied Optics*, 3 :r1–r19, 2001.

[89] R. A. Kaindl, M. Wurm, K. Reimann, P. Hamm, A. M. Weiner, and M. Woerner. Generation, shaping, and characterization of intense femtosecond pulses tunable from 3 to 20 microns. *J. Opt. Soc. Am. B*, 17(12) :2086–2094, 2000.

[90] Dmitriev. *Handbook of non linear optical cristals.* Springer - optical sciences. Springer - Verlag, 1999.

[91] M. Cavallari, G. M. Gale, F. Hache, L. I. Pavlov, and E. Rousseau. Mid infra-red femtosecond pulse generation by wave-miwing : numerical simulation and experiment. *Optics Communication*, 114 :329–332, 1995.

[92] F. Salin, P. Georges, G. Roger, and A. Brun. Single-shot measurement of a 52-fs pulse. *Applied Optics*, 26(21) :4528–4531, 1987.

[93] H. Graener, G. Seifert, and A. Laubereau. Direct observation of rotational relaxation times by time-resolved infrared spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 172(6) :435–439, 1990.

[94] U. Liddel and E. D. Becker. Infra-red spectroscopic studies of hydrogen bonding in methanol, ethanol, and t-butanol. *Spectrochimica Acta*, 10 :70–84, 1957.

[95] H.-K. Nienhuys, S. Woutersen, R. A. Van Santen, and H. J. Bakker. Mechanism for vibrational relaxation in water investigated by femtosecond infrared spectroscopy. *J Chem Phys*, 111(4) :1494–1500, 1999.

[96] H.-K. Nienhuys, R. A. Van Santen, and H. J. Bakker. Orientational relaxation of liquid water molecules as an activated process. *J Chem Phys*, 112(19) :8487–8494, 2000.

[97] H. J. Bakker, S. Woutersen, and H.-K. Nienhuys. Reorientational motion and hydrogen bond stretching dynamics in liquid water. *Chemical Physics*, 258 :233–245, 2000.

[98] G. Gallot, N. Lascoux, J. M. Gale, J.-C. Leicknam, S. Bratos, and S. Pommeret. Non-monotonic decay of transient infrared absorption in dilute hdo/h2o solutions. *Chemical Physics Letters*, 341 :535–539, 2001.

[99] Stilling.Fh and A. Rahman. Molecular dynamics study of temperature effects on water structure and kinetics. *Journal of Chemical Physics*, 57(3) :1281–1292, 1972.

[100] J. Teixeira and M.-C. Bellissent-Funel. Dynamics of water studied by neutron scattering. *J Phys Condens. Matter*, 2 :sa105–sa108, 1990.

[101] R. Impey, P. Madden, and I. McDonald. Spectroscopic and transport properties of water model calculations and interprtation of esperimental results. *Mol. Phys*, 46 :513, 1982.

[102] S. H. Chen and J. Teixeira. Structure and fractal dimension of protein-detergent complexes. *Physical Review Letters*, 57(20) :2583–2586, 1986.

[103] W. B. Monosmith and G. E. Walrafen. Temperature dependance of the raman oh-stretching overtone from liquid water. *J Chem Phys*, 81(2) :669–674, 1984.

[104] V. I. Gaiduk and V. V. Gaiduk. Prediction of fir adorption for liquid water with hot ho2 dipoles as the cause of the translational band. *Mendeleev Communications Electronic Version*, (2) :47–86, 1997.

[105] E. R. Lippincott. One-dimensional model of the hydrogen bond. *Journal of Chemical Physics*, 23(6) :1099–1106, 1954.

[106] H. J. Bakker, H. K. Nienhuys, G. Gallot, N. Lascoux, J. M. Gale, J.-C. Leicknam, and S. Bratos. Transient absorption of vibrationally excited water. *J Chem Phys*, 116(6) :2592–2598, 2002.

[107] T. Förster. *Part III : Action of light and organic crystals.* Academic Press New York and London, 1965.

[108] R. v. Grondelle, J. P. Dekker, T. Gillbro, and V. Sundstrom. Energy transfer and trapping in photosynthesis. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1187 :1–65, 1994.

[109] A. A. Radzig and B. M. Smirnov. *Reference data on atoms, molecules, and ions.* Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo, 1985.

[110] J. A. Poulsen, G. Nyman, and S. Nordholm. Wave packet study of ultrafast relaxation in ice ih and liquid water. resonant intermolecular vibrational energy transfer. *J Phys Chem. A*, 107 :8420–8428, 2003.

[111] W. G. Rothschild. *Dynamics of Molecular Liquids.* Wiley-Interscience Publication, New York, 1984.

Index

Absorption induite, 130, 147, 150, 152
Absorption saturée, 136, 147, 150, 152
Acide-base, 30
ADN, 18
Anharmonicité, 123, 138, 152
Anisotropie, 61, 113, 118, 120

Bande ν_{OH}, 20, 24

Coefficient de diffusion, 41, 142
Coefficient k, 146, 161
Conductivité, 33
Constante de couplage, 61, 122

Diffusion spectrale, 24, 131, 133, 134, 151
Durée impulsion, 94, 98

Echo de photon, 26, 27, 151
Effets cohérents, 61, 119

Förster, 141
Fonction de corrélation, 26, 27, 50, 71
Fonction de distribution radiale, 47
Forme Eigen, 36, 42, 144, 150, 153, 154
Forme Zundel, 36, 42, 153

Liaison hydrogène, 15
Liaisons chimiques, 15

Mécanisme de Grotthuss, 34, 40, 154
Mélange de fréquences, 82
Mobilité, 33
Modèle EVB, 37, 65
Modes de libration, 124, 125, 140
Modes de vibration, 21, 127
Moments d'ordre n, 63, 131, 150

Nombre de coordination, 39

Optique non linéaire, 7, 53, 82

Polarisation non linéaire, 53

Relation de Mikenda, 22, 23, 25, 121, 127

Spectroscopie, 8
Spectroscopie par creusement de trou, 24, 105

Temps de relaxation, 27, 59, 63, 64, 122, 131, 150

Abstract : Time resolved infrared spectroscopy of femtosecond proton dynamics in the liquid phase.

This work of thesis aims to understand the strong mobility of protons in water. Water is fundamental to life and mediates many chemical and biological processes. However this liquid is poorly understood at the molecular level. The richness of interdisciplinary sciences allows us to study the properties which make it so unique. The technique used for this study was the femtosecond time resolved vibrational spectroscopy. Several experiments were carried out to characterize the femtosecond proton dynamics oin water.

The visualization of the rotation of water molecules obtained by anisotropy measurements will be presented. This experiment is carried out in isotopic water HDO/D2O for reasons of experimental and theoretical suitability. However this is not water. Pure water H2O was also studied without thermal effects across librations modes. An intermolecular energy resonant transfer was observed. Finally the localized structure of the proton in water (called Eigen form) was clearly experimentally observed. This molecule is implicated in the abnormal mobility of the proton in water (Grotthuss mechanism).

Key words :

Mid-Infrared spectroscopy, Femtosecond laser, Non-linear Optic, Liquid water, Hydrogen bond, Grotthuss mechanism, Proton transfer, Ultrafast phenomena

Résumé : Spectroscopie infrarouge résolue en temps pour l'étude de la dynamique femtoseconde du proton en phase liquide.

Ce travail de thèse s'intéresse à la compréhension de la forte mobilité du proton dans l'eau. L'eau est fondamentale pour la vie et est le milieu essentiel pour les processus chimiques et biologiques. La richesse de l'interdisciplinarité des sciences permet d'en étudier les propriétés au niveau moléculaire qui la rendent unique. La technique privilégiée pour cette étude est la spectroscopie vibrationnelle résolue en temps à l'échelle femtoseconde. Plusieurs expériences sont réalisées pour caractériser la dynamique de l'eau à cette échelle de temps.

La visualisation de la rotation des molécules d'eau obtenue par des mesures d'anisotropie est présentée. Cette expérience est réalisée dans l'eau isotopique HDO/D_2O pour des raisons de convenance expérimentale et théorique. Cependant ce n'est pas l'eau. L'eau pure H_2O est étudiée à partir des modes de libration permettant de s'affranchir d'effets thermiques gênants. Un transfert résonnant énergétique intermoléculaire est alors observé. Enfin la forme localisée du proton dans les molécules d'eau (appelée forme Eigen) est mise en évidence expérimentalement. Cette molécule est impliquée dans l'explication de la mobilité anormale du proton dans l'eau appelé mécanisme de Grotthuss.

Mots-clés :

Spectroscopie infrarouge moyen, Laser femtoseconde, Optique non linéaire, Eau liquide, Liaison hydrogène, Mécanisme de Grotthuss, Transfert de proton