



HAL
open science

Rotation moléculaire en temps réel dans l'eau liquide [Real-time molecular rotation in water]

W. Amir, Noëlle Lascoux, Guilhem Gallot, Geoffrey Gale, S. Pommeret, J.-Ci.
Leicknam, S. Bratos

► **To cite this version:**

W. Amir, Noëlle Lascoux, Guilhem Gallot, Geoffrey Gale, S. Pommeret, et al.. Rotation moléculaire en temps réel dans l'eau liquide [Real-time molecular rotation in water]. Journal de Physique IV Proceedings, 2002, 12 (5), pp.381. 10.1051/jp420020200 . hal-00836941

HAL Id: hal-00836941

<https://polytechnique.hal.science/hal-00836941>

Submitted on 19 May 2014

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.

Rotation moléculaire en temps réel dans l'eau liquide

W. Amir, N. Lascoux, G. Gallot, G. Gale, S. Pommeret¹,
J.-Cl. Leicknam² et S. Bratos²

*Laboratoire d'Optique et Biosciences, UMR 7645 du CNRS, INSERM U 451,
École Polytechnique, 91128 Palaiseau, France*

¹ *CEA-Saclay, DSM/DRECAM/SCM, URA 331 du CNRS, 91191 Gif-sur-Yvette cedex, France*

² *Laboratoire de Physique Théorique des Liquides, Université Pierre et Marie Curie,
75252 Paris, France*

Résumé. La connaissance déjà acquise sur la dynamique de la liaison hydrogène dans l'eau liquide grâce au développement de laser délivrant des impulsions ultra-courtes dans l'infrarouge moyen nous permet de filmer la rotation de molécules HDO dans une solution D₂O. L'expérience réalisée au laboratoire est basée sur la technique de spectroscopie pompe sonde résolue en polarisation. L'anisotropie mesurée permet de détecter en temps réel l'angle de déflexion du moment dipolaire de transition dont le point de départ est la direction du faisceau laser de pompe

Grâce au développement de nouvelles sources laser délivrant des impulsions ultra brèves dans l'infrarouge moyen, la connaissance de la dynamique des liaisons hydrogènes dans l'eau liquide a beaucoup progressée. En utilisant des techniques de spectroscopie pompe sonde résolue en temps, la dynamique de déplacement relatif des molécules d'eau a ainsi été mise en évidence [1,2]. Nous présentons ici une extension de ces techniques à l'étude de la rotation des molécules d'eau en temps réel.

La technique de spectroscopie laser ultra-rapide est basée sur la relation existante entre la fréquence Ω du mode de vibration antisymétrique d'une molécule d'eau et la géométrie des molécules d'eau environnantes, en l'occurrence la longueur r de la liaison hydrogène $OH \cdots O$ [3]. Un sous-ensemble de liaisons hydrogène est sélectionné quand le système est pompé à une fréquence Ω_p . La pompe excite uniquement les liaisons OH dont la longueur de liaison hydrogène, r , correspond à sa fréquence de vibration. Ce sous-ensemble retourne ensuite à sa valeur d'équilibre r_0 et donc la bande OH se déplace vers la fréquence d'équilibre. Une seconde impulsion, dite de sonde, synchronisée et retardée par rapport à la pompe, étudie ce retour à l'équilibre thermodynamique. C'est ainsi que l'on sonde la fréquence OH en fonction du temps et donc la longueur de la liaison $OH \cdots O$ est déduite à chaque instant. En conséquence, on "filme" les mouvements de la liaison $OH \cdots O$ en temps réel.

C'est sur ce principe que l'on étudie la rotation des molécules d'eau. On extrait une liaison hydrogène de longueur r par pompage avec une fréquence Ω_p et on mesure l'anisotropie rotationnelle R (indicateur des rotations moléculaires) à la fréquence de sonde Ω_s . En absence de couplage entre la rotation moléculaire et les autres degrés de liberté, l'anisotropie est indépendante de la fréquence de vibration OH, et elle est très simplement liée à l'écart quadratique angulaire moyen $\langle \theta(\tau)^2 \rangle$ qui permet de caractériser en temps réel les rotations moléculaires. En présence de couplage, une anisotropie dépendant de Ω doit être considérée. Des expériences pompe-sonde à deux couleurs sont alors essentielles pour l'étude du couple rotation-vibration.

Il faut également considérer les ordres de grandeur des trois temps caractéristiques mis en jeu. Le temps de relaxation des populations τ_p détermine la durée de vie du premier niveau vibrationnel excité : il vaut 1,3 ps. Le temps de diffusion spectrale τ_Ω représente l'influence du solvant sur le retour à l'équilibre thermodynamique : une valeur de 0,8 ps a été trouvée [1-2]. Enfin le temps de diffusion rotationnelle τ_0 est estimé à 2,5 ps dans la littérature. Un cas idéal pour notre étude serait que la rotation soit beaucoup plus rapide que les autres temps, la rotation pouvant être suivie sur un temps suffisamment long. Cela n'est malheureusement pas le cas. Néanmoins l'étude de l'anisotropie semble possible.

L'expérience est réalisée en se basant sur la spectroscopie pompe-sonde résolue en temps et en polarisation. Le montage expérimental est composé principalement d'un laser titane saphir qui, une fois amplifié, délivre des impulsions de 130 fs à 800 nm avec un taux de répétition de 1 kHz. De ce laser on génère, par des effets d'optique non linéaire (amplification paramétrique et mélange de fréquences), un faisceau de pompe délivrant des impulsions intenses (10μJ) et accordables dans l'infrarouge moyen, et un faisceau de sonde, indépendamment accordable, de même caractéristiques, mais dix fois moins intense [4]. Ces deux faisceaux arrivent dans l'échantillon séparés par un retard τ commandé par ordinateur. L'échantillon, d'épaisseur 100 μm, est une solution à 1% de HDO dans D₂O. La polarisation de la sonde est placée à 45° de la pompe. On détecte alors l'absorption de la sonde selon les polarisations parallèle $S_{//}$ et orthogonale S_{\perp} . On en déduit $R(\tau) = (S_{//} - S_{\perp}) / (S_{//} + 2S_{\perp})$. La figure 1a présente l'anisotropie R en fonction du retard lorsque la pompe est fixée à 3510 cm⁻¹ et pour quatre valeurs de fréquence sonde. Il faut souligner la difficulté expérimentale des mesures. 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. Il est également nécessaire de contrôler très précisément la polarisation des signaux détectés sous peine de modifier notablement la valeur de l'anisotropie.

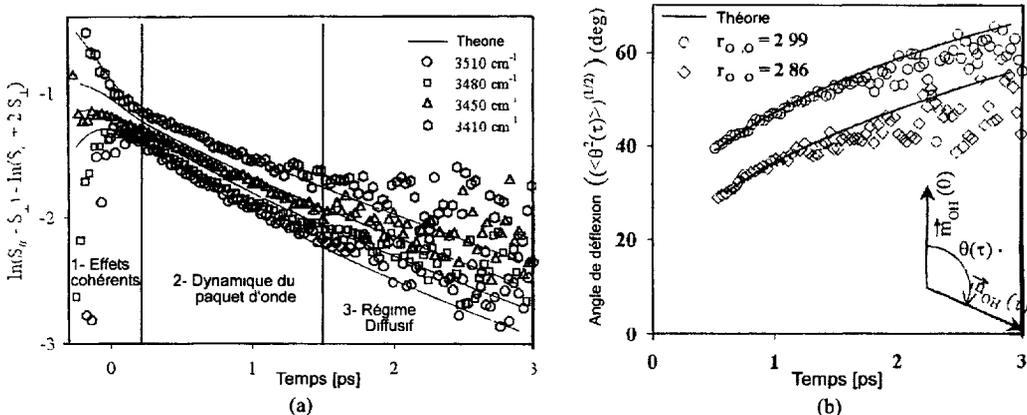


Figure 1. (a) Anisotropie R en fonction du retard pompe-sonde τ , pour une fréquence de pompe fixée à 3510 cm⁻¹ et pour quatre fréquences de sonde (b) Observation en temps réel de la rotation des molécules HDO. On mesure l'angle de déflexion moyen de la liaison OH de HDO à l'instant τ

Pour interpréter ces résultats, un modèle utilisant la théorie de la réponse non linéaire et les fonctions de corrélation a été développé. Il est basé notamment sur la quantification du système OH à deux niveaux et sur une approche perturbative. Il permet d'introduire une constante de couplage rotation-vibration. Grâce à cette théorie, on peut discerner et analyser trois zones distinctes dans les courbes d'anisotropie de la figure 1a.

Pour des temps inférieurs à 200 fs, l'anisotropie s'écarte de la valeur traditionnelle de 2/5 à cause des effets cohérents entre la pompe et la sonde. Dans cette zone R ne représente pas directement la rotation moléculaire. Dans la zone des retards compris entre 200 et 1500 fs, R mesure la rotation moléculaire, qui dépend des fréquences de pompe et de sonde. C'est un régime de transition car l'équilibre thermodynamique n'est pas encore recouvert. Enfin pour des retards supérieurs à 1500 fs, le paquet d'onde initial a disparu et la vitesse de rotation est la même pour toutes les courbes : 2,5 ps. Par contre les courbes sont décalées car elles reflètent "l'histoire" de la rotation des molécules considérées et on constate que la rotation est plus rapide pour les modes de vibration de haute fréquence. Il est ensuite possible de traduire l'anisotropie en terme de rotation moléculaire, dans les zones 2 et 3, ce qui est représenté par la figure 1b. Le résultat principal de ce travail est d'avoir pu observer, en temps réel, la rotation des molécules HDO dans une solution HDO/D₂O. La dépendance de la fréquence de vibration de OH, et donc de la longueur de la liaison hydrogène, sur la vitesse de rotation est clairement démontrée.

References

[1] G M. Gale, G Gallot, F Hache, N Lascoux, S Bratos et J-C Leicknam, *Phys Rev Lett* **82** (1999) 1068-1071
 [2] S. Bratos, G. M Gale, G Gallot, F Hache, N. Lascoux et J-C Leicknam, *Phys Rev E* **61** (2000) 5211-5217
 [3] W Mikenda, *J Molecular Structure* **147** (1986) 1-15.
 [4] G M Gale, G Gallot, F. Hache et R. Sander, *Opt Lett.* **22** (1997) 1253-1255