

50376  
1998  
249

# THESE

Présentée à

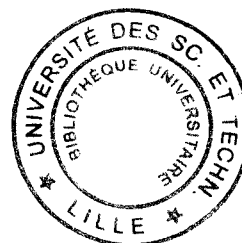
**l'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**

Thèse soutenue avec un Label Européen

Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Surfaces et réactivité

Présentée par

**Isabelle VERCUCQUE**



Sujet de la thèse :

**DYNAMIQUES DE RELAXATION DE L'EAU ET DES SOLUTIONS AQUEUSES  
D'ACIDE CHLORHYDRIQUE ETUDIÉES PAR EFFET KERR-OPTIQUE RESOLU  
DANS LE TEMPS ET PAR SIMULATION DE DYNAMIQUE MOLECULAIRE.**

**RELAXATION DYNAMICS OF WATER AND HCl AQUEOUS SOLUTIONS  
STUDIED BY THE TIME-RESOLVED OPTICAL KERR EFFECT AND BY  
MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION.**

SOUTENUE LE 25 SEPTEMBRE 1998

Devant le jury composé de

G. Turrell	(Professeur- U.S.T.L.)	Président
R. Righini	(Professeur- Laboratoire Européen de Spectroscopies Non Linéaires de Florence- Italie)	Rapporteur
D. Borgis	(Directeur de recherche- Université de Paris VI)	Rapporteur
M. Mareschal	(Professeur- Université libre de Bruxelles)	Rapporteur
W. Rothschild	(Professeur- Wayne State University- Detroit- USA )	Examineur
F. Sokolic	(Maître de conférence- U.S.T.L)	Examineur

Résumés de thèse  
pour l'obtention du label européen

## Résumé

La molécule d'eau peut former jusqu'à quatre liaisons hydrogène en coordination tétraédrique. Ces liaisons constituent un réseau connectif étendu à tout le milieu à la fois très mobile et très ordonné. Les propriétés courantes de l'eau sont déterminées par ce réseau au point que l'eau liquide peut être décrite comme une assemblée de liaisons en incessante rupture et reconstitution. Le travail présenté dans ce mémoire est une approche théorique et expérimentale des propriétés dynamiques de l'eau liquide.

Le développement de lasers pulsés (1960) a permis l'observation directe de processus dynamiques moléculaires sur l'échelle des temps de la picoseconde. L'effet Kerr optique résolu dans le temps s'est révélé être une technique spectroscopique très puissante dans ce domaine. Une étude expérimentale [1] a donc été entreprise sur l'eau liquide et sur les solutions aqueuses d'acide chlorhydrique en fonction de la température de l'échantillon. Enfin, une étude par simulation de dynamiques moléculaires a été entreprise afin de reproduire les signaux Kerr de l'eau et de les comparer à ceux obtenus expérimentalement.

La spectroscopie laser par effet Kerr Optique résolue dans le temps est une technique dite pompe-sonde. Une première impulsion, dite de pompe, perturbe l'échantillon en induisant une biréfringence. Cette biréfringence est induite dans l'échantillon par l'alignement de l'axe de polarisabilité moléculaire maximale avec le champ électrique appliqué. On mesure alors l'effet de cette perturbation sur la polarisation d'une seconde impulsion, appelée impulsion de sonde. On reconstitue la disparition de la biréfringence au cours du temps qui est reliée aux propriétés dynamiques du système.

Compte tenu du faible signal obtenu sur l'eau, un système de détection hétérodyne est utilisé. Le signal détecté se met sous la forme

$$S(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} I^{\text{sonde}}(t - \tau) \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} R(t - t') \cdot I^{\text{pompe}}(t') \cdot dt' \right] dt ,$$

où  $\tau$  est le temps retard entre les impulsions de pompe et de sonde,  $R(t)$  est la fonction réponse de l'échantillon et contient toutes les informations sur la dynamique du système étudié. Dans la théorie de la réponse linéaire, cette fonction s'écrit

$$R(t) \equiv \sigma_{\text{xzxz}} \cdot \delta(t) + d_{\text{xzxz}}(t),$$

$\delta(t)$  est la fonction de Dirac,  $\sigma_{\text{xzxz}}$  est la réponse électronique et  $d_{\text{xzxz}}(t)$  la réponse nucléaire du système. Dans l'approximation de Born Oppenheimer, la réponse nucléaire de l'échantillon s'écrit

$$d_{\text{xzxz}}(t) \equiv \langle [\chi_{\text{xz}}(t), \chi_{\text{xz}}(0)] \rangle$$

$$d_{\text{xzxz}}(t) = -\beta \cdot \Gamma(t) \cdot \frac{\partial}{\partial t} \langle \chi_{\text{xz}}(t) \cdot \chi_{\text{xz}}(0) \rangle$$

$\Gamma(t)$  est la fonction de Heavyside.,  $R(t)$  apparaît alors comme une mesure de la fonction de corrélation  $C_{\text{xz}}(t)$  de la composante hors diagonale xz du tenseur de susceptibilité macroscopique  $\tilde{\chi}$  de l'échantillon.

Pour des temps retard  $\tau$  supérieurs à la durée des impulsions, seule la réponse nucléaire contribue au signal Kerr hétérodyne. C'est cette partie du signal qui est ici analysée expérimentalement et qui permet de déterminer les renseignements dynamiques sur le système.

L'étude expérimentale a été faite sur l'eau pure et les solutions aqueuses d'acide chlorhydrique à différentes températures et en fonction du pH des solutions. La partie nucléaire du signal a été reproduite correctement par la somme de deux exponentielles sur la gamme des températures et pour toutes les concentrations étudiées :

$$S(\tau) = \frac{A_c}{\tau_c} \exp(-t/\tau_c) + \frac{A_1}{\tau_1} \exp(-t/\tau_1),$$

Cette étude a permis de mettre en évidence deux dynamiques présentes dans l'eau par leur temps caractéristiques qui sont différents : l'un est inférieur à la picoseconde ( $\tau_c$ ) tandis que l'autre sera supérieur à une picoseconde ( $\tau_1$ ). Pour l'eau pure à 300K, ces valeurs sont respectivement 0.52 ps et 1.45 ps. L'influence de la concentration en acide de la solution et de la température ont permis d'identifier ces deux processus.

L'eau et les solutions aqueuses sont caractérisées par un haut degré de connectivité dû à la présence de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau donnant naissance à des agrégats moléculaires  $(\text{H}_2\text{O})_n$ . Les solutions acides diffèrent remarquablement de l'eau pure par la formation de complexes protonés  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ . L'étude en fonction de la température a permis de mettre en évidence un comportement de type Arrhénius pour le processus le plus rapide.

L'énergie d'activation calculée est de l'ordre de 2.6 kcal/mol. Les résultats sont confirmés par d'autres études expérimentales et théoriques sur la liaison hydrogène et le processus a pu être attribué à la formation et cassure de la liaison hydrogène ; le temps étant alors attribué à la durée de vie de la liaison hydrogène.

Alors que le pH de la solution n'a aucune influence sur ce premier processus, le temps long en dépend fortement: il augmente lorsque l'acidité de la solution augmente. Des études ont montré que l'addition d'acide dans l'eau avait un large effet sur la longueur moyenne de la liaison O-H...O : elle décroît lorsque l'acidité augmente. Ainsi, augmenter la concentration en protons a pour effet de stabiliser ces complexes protonés. Ce temps long a été attribué à la durée de vie de ces agrégats moléculaires  $(H_2O)_n$  ou  $(H_2O)_n H^+$ .

L'étude expérimentale a ainsi permis de déterminer deux dynamiques des molécules d'eau qui se situent sur des échelles des temps différentes. La première, la plus rapide, caractérise la formation ou la cassure de la liaison hydrogène présente entre deux molécules d'eau. La seconde, la plus lente, a été attribuée aux agrégats moléculaires et possède un caractère plus collectif que la première. Dans cette étude, la présence du chlorure n'a pas été prise en considération et son effet sur les signaux a été ignoré. En effet, les signaux mesurés sur des solutions de chlorure de sodium à des concentrations supérieures à 3M ne montrent aucune différence avec ceux observés pour l'eau pure. Il est alors possible d'affirmer que la présence de l'anion ne perturbe pas les dynamiques de l'eau observées par effet Kerr optique résolu dans le temps.

Pour vérifier ces conclusions expérimentales, une étude par simulation de dynamiques moléculaires a été entreprise dans le but de reproduire les signaux expérimentaux pour l'eau pure à 300K et 360K. La fonction réponse de l'eau est reliée à la fonction de corrélation de la susceptibilité macroscopique de l'échantillon par la formule

$$d_{\text{xxz}}(t) = -\beta \cdot \Gamma(t) \cdot \frac{\partial}{\partial t} \langle \chi_{\text{xz}}(t) \cdot \chi_{\text{xz}}(0) \rangle,$$

Les fonctions de corrélation  $C_{\text{xz}}(t) = \langle \chi_{\text{xz}}(t) \cdot \chi_{\text{xz}}(0) \rangle$  ont été calculées afin d'en déduire les fonctions réponses  $d_{\text{xxz}}(t)$ . L'approche choisie est de calculer explicitement la susceptibilité macroscopique de l'échantillon dans l'approximation d'interaction dipolaire du premier ordre

$$\bar{\chi}(t) = \sum_n \left( \bar{\alpha}_n(t) + \sum_{m \neq n} \bar{\alpha}_n(t) \cdot \bar{T}_{mn}(t) \cdot \bar{\alpha}_m(t) \right),$$

où  $\bar{\alpha}_n$  est le tenseur de polarisabilité moléculaire individuelle de la molécule  $n$ ,  $\bar{T}_{mn}(t)$  est le tenseur d'interaction dipôle-dipôle entre deux molécules  $m$  et  $n$  et s'écrit

$$\bar{T}_{mn}(t) = \frac{3 \cdot \bar{r}_{mn}(t) \otimes \bar{r}_{mn}(t) - r_{mn}(t)^2 \cdot \bar{I}}{r_{mn}(t)^5},$$

$r_{mn}(t)$  est la distance entre les deux centres de masse des molécules  $m$  et  $n$ ,  $\bar{I}$  est le tenseur unitaire, et  $\otimes$  est le produit tensoriel. Dans l'expression de la susceptibilité macroscopique, le premier terme est appelé terme moléculaire et le second terme induit, ce qui permet d'écrire

$$\bar{\chi}(t) = \bar{\chi}^I(t) + \bar{\chi}^M(t),$$

Cela définit alors trois fonctions de corrélation

$$C^I_{xz}(t) = \langle \chi^I_{xz}(t) \cdot \chi^I_{xz}(0) \rangle,$$

$$C^M_{xz}(t) = \langle \chi^M_{xz}(t) \cdot \chi^M_{xz}(0) \rangle,$$

$$C^{\text{cross}}_{xz}(t) = \langle \chi^I_{xz}(t) \cdot \chi^M_{xz}(0) \rangle + \langle \chi^M_{xz}(t) \cdot \chi^I_{xz}(0) \rangle,$$

qui contribuent à la fonction réponse totale. Ces trois fonctions sont calculées et étudiées.

Le modèle choisi pour l'eau est le modèle SPC de Berendsen [3] utilisant des charges fixes et une molécule d'eau rigide. La polarisabilité moléculaire de l'eau utilisée dans les calculs est celle de Huiszoon [2].

A la température de 300K et 360K, ces trois fonctions ont été calculées. Il apparaît que la contribution de la cross corrélation est négligeable. Cela signifie que seules les fonctions de corrélation induites et moléculaires jouent un rôle dans la relaxation de la composante hors diagonale  $xz$  du tenseur de susceptibilité macroscopique de l'échantillon. Dans la composante induite, les orientations des molécules et les distances intermoléculaires interviennent via respectivement le tenseur de polarisabilité moléculaire et le tenseur d'interaction. La fonction de corrélation temporelle de la composante induite a été calculée avec un tenseur de polarisabilité moléculaire isotrope afin d'éliminer toute contribution rotationnelle et comparée avec celle calculée avec le tenseur de polarisabilité de Huiszoon. Il résulte que ces deux fonctions sont identiques. Cela signifie que la relaxation de la composante induite est

uniquement de nature translationnelle. La fonction de corrélation de la liaison hydrogène a été calculée aux deux températures ; elles ont permis de déterminer les durées de vie de la liaison hydrogène. Il apparaît alors que le temps de corrélation de la composante induite et la durée de vie de la liaison hydrogène sont identiques aux deux températures.

La relaxation de la composante moléculaire est uniquement de nature rotationnelle car seule la polarisabilité intervient. Il a alors été intéressant de comparer la fonction de corrélation de la composante moléculaire à la fonction de corrélation  $C^{M,s}_{xz}(t) = \langle \alpha_{xz}(t) \cdot \alpha_{xz}(0) \rangle$  de la composante hors diagonale xz de la polarisabilité moléculaire individuelle. Il apparaît que la relaxation de  $C^{M,s}_{xz}(t)$  est plus lente que celle de  $C^M_{xz}(t)$ . Ceci montre que la relaxation de  $C^M_{xz}(t)$  ne peut être associée à celle d'une seule molécule mais à un ensemble de molécules et possède donc un caractère collectif important.

Une étude a alors été entreprise sur les solutions de chlorure de sodium et de nitrate de sodium. Les deux temps caractéristiques sont identiques à ceux obtenus pour l'eau pure.

Le modèle utilisé pour calculer la réponse nucléaire de l'eau reproduit de façon satisfaisante les deux temps obtenus expérimentalement ainsi que leur variation en fonction de la température. Le temps le plus court a été, dans les deux approches, attribué sans ambiguïté à la durée de vie de la liaison hydrogène. La simulation n'a cependant pas permis de préciser la nature exacte du temps long et seul son caractère collectif a été mis en évidence. La simulation a également permis de vérifier que la présence du chlorure ne modifie pas les dynamiques de l'eau comme cela a été observé expérimentalement.

## Bibliographie

[1] P. Foggi, M. Bellini, D. P. Kien, I. Vercucque et R. Righini ; J. Phys. Chem. A. 101, 7029-35 (1997)

[2] C. Huiszoon ; Mol. Phys. 58, 865 (1986)

[3] T.P.Straatsma, H.J.C. Berendsen et J.R.Grigera ; J. Phys. Chem. 91, 6269 (1987)

## Abstract

A water molecule in tetrahedral coordination can form up to four hydrogen bonds. The formation of these bonds results in a connected lattice which extends throughout the medium. Although it is mobile, it is very ordered. The physical properties of liquid water are determined by this lattice, described as an assembly of hydrogen bonds in continual rupture and formation. The work presented in this thesis is a theoretical and experimental study of the dynamical properties of liquid water.

The development of pulsed lasers (1960) has allowed direct observations to be made of molecular dynamic processes on the picosecond time scale. The time-resolved, optical Kerr effect has been shown to be a powerful spectroscopic technique in this area. An experimental investigation [1] was thus undertaken of liquid water and hydrochloric acid as a function of sample temperature. Subsequently, a molecular dynamics simulation was carried out in order to calculate the Kerr signals from water and to compare them with those observed.

Laser spectroscopy with the time-resolved, optical Kerr effect is described as a pump-probe technique. An initial pulse, the pump, perturbs the sample by the introduction of birefringence. The birefringence is the result of the alignment of the axis of maximum molecular polarizability with the applied electric field. The effect of this perturbation is measured by its effect on the polarization of a second pulse, the probe. The rate of disappearance of birefringence with time is related to the dynamical properties of the system.

Because of the weakness of the signal obtained from aqueous samples, a heterodyne detection system is employed. The detected signal is given by

$$S(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} I^{\text{probe}}(t - \tau) \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} R(t - t') I^{\text{pump}}(t') dt' \right] dt ,$$

where the delay time between the pump and probe pulses is given by  $\tau$  and  $R(t)$  is the response function of the sample. It contains all of the information concerning the dynamics of the system. In the theory of linear response, this function is written in the form

$$R(t) \equiv \sigma_{\text{xzxx}} \delta(t) + d_{\text{xzxx}} ,$$

where  $\delta(t)$  is the Dirac function,  $\sigma_{\text{xzxx}}$  is the electronic response and  $d_{\text{xzxx}}(t)$  is the response associated with the movement of the nuclei. Within the framework of the Born-Oppenheimer approximation, the nuclear response of the sample can be written as



$$d_{xz}(\tau) \equiv \langle [\chi_{xz}(\tau), \chi_{xz}(0)] \rangle$$

$$= -\beta \Gamma(\tau) \frac{\partial}{\partial \tau} \langle \chi_{xz}(\tau) \chi_{xz}(0) \rangle ,$$

where  $\Gamma(\tau)$  is Heavyside's function. Thus,  $R(\tau)$  appears as a measure of the correlation function  $C_{XZ}(\tau)$  of the off-diagonal element  $xz$  of the macroscopic susceptibility tensor of the sample. For delay times  $\tau$  superior to the pulse lengths, only the nuclear response contributes to the heterodyne Kerr signal. It is this part of the signal that is analyzed experimentally to obtain dynamic information about the system.

The experimental investigations were made on neat water and aqueous solutions of HCl as functions of sample temperature and pH. The nuclear part of the signal was reproduced correctly over the temperature range and at all concentrations by the sum of two exponential functions, *viz.*

$$S(\tau) = \frac{A_c}{\tau_c} \exp(-\tau / \tau_c) + \frac{A_l}{\tau_l} \exp(-\tau / \tau_l) .$$

The results of this work show that two dynamic mechanisms are present in water which have different characteristic times. One of them ( $\tau_c$ ) is less than one picosecond, while the other ( $\tau_l$ ) is greater. For water at 300K these values are 0.52 and 1.45ps, respectively. The analysis of the effects of acid concentration and temperature allow these processes to be identified.

Water and aqueous solutions are characterized by a high degree of connectivity due to the hydrogen bonds, resulting in the formation of molecular clusters  $(H_2O)_n$ . The acid solutions differ significantly due to the presence of the protonated complexes  $(H_2O)_n \cdot H^+$ . The observed temperature dependence exhibits a behavior of the Arrhenius type for the more rapid process. The activation energy calculated from the experimental data is approximately 2.6kcal/mol. This result is in agreement with the results of other experiments and with models of the hydrogen bond. This process can thus be attributed to the formation and breaking of the hydrogen bonds. Thus, the time  $\tau_c$  can be interpreted as the average lifetime of the hydrogen bond.

Although the pH of the solution has no influence on the more rapid process, the slower process is strongly dependent on this quantity. The characteristic time ( $\tau_l$ ) increases with increasing acidity of the solution. It has been shown that the addition of acid to water has a significant effect on the length of the O-H...O bond, which decreases as the acidity increases. Thus, an increase in proton concentration results in the stabilization of the protonated

complexes. The longer measured time is then a measure of the lifetime of the molecular clusters  $(\text{H}_2\text{O})_n$  or  $(\text{H}_2\text{O})_n\cdot\text{H}^+$ .

In summary, the experimental work described in this thesis has allowed two distinct dynamic mechanisms in liquid water to be identified. They are characterized by two different relaxation times. The first, which is more rapid, results from the continual formation and rupture of the hydrogen bonds between two given molecules of water. The second, slower process, is attributed to the formation of molecular clusters. It has, therefore, a more collective character than the first.

In this work the presence of the chloride ion and any possible effect on the Kerr signal has not been considered. At concentrations below 3M the presence of this anion does not perturb the dynamics of water, as observed by the time-resolved, optical Kerr effect. Furthermore, the signals measured at concentrations above 3M are identical to those observed for neat water.

To provide confirmation of the experimental conclusions described above, a molecular dynamics simulation was undertaken. The objective of these calculations was to reproduce the Kerr-effect signals for neat water at temperatures of 300 and 360K. The response function for water is related to the correlation function for the macroscopic susceptibility of the sample by the expression given earlier, *viz.*

$$d_{\text{xzxz}}(t) = -\beta \Gamma(t) \frac{\partial}{\partial t} \langle \chi_{\text{xz}}(t) \chi_{\text{xz}}(0) \rangle$$

The correlation function  $C_{\text{xz}}(t) = \langle \chi_{\text{xz}}(t) \chi_{\text{xz}}(0) \rangle$  was calculated in order to determine the response function  $d_{\text{xzxz}}(t)$ . The method chosen was to calculate explicitly the macroscopic susceptibility of the sample with the use of the approximation of first-order, dipole-dipole interaction. It leads to the relation

$$\tilde{\chi}(t) = \sum_n \left( \tilde{\alpha}_n(t) + \sum_{m \neq n} \tilde{\alpha}_n(t) \tilde{T}_{mn}(t) \tilde{\alpha}_m(t) \right) ,$$

where  $\tilde{\alpha}_n$  is the individual polarizability tensor of molecule  $n$  and  $\tilde{T}_{mn}(t)$  is the dipole-dipole interaction tensor between molecules  $n$  and  $m$ . The latter is given by

$$\tilde{T}_{mn}(t) = \frac{3 \tilde{r}_{mn}(t) \otimes \tilde{r}_{mn}(t) - r_{mn}(t)^2 \tilde{I}}{r_{mn}(t)^5} ,$$

where  $r_{mn}(t)$  is the distance between the two centers of mass of the molecules,  $\vec{I}$  is the unit tensor and  $\otimes$  represents the tensor product. In the expression for the macroscopic susceptibility, the first term is called the molecular term, to which is added the effect of induction. Thus,

$$\vec{\chi}(t) = \vec{\chi}^I(t) + \vec{\chi}^M(t)$$

and three correlation functions can be defined by

$$C_{xz}^I(t) = \langle \chi_{xz}^I(t) \chi_{xz}^I(0) \rangle ,$$

$$C_{xz}^M(t) = \langle \chi_{xz}^M(t) \chi_{xz}^M(0) \rangle ,$$

and

$$C_{xz}^{\text{cross}}(t) = \langle \chi_{xz}^I(t) \chi_{xz}^M(0) \rangle + \langle \chi_{xz}^M(t) \chi_{xz}^I(0) \rangle ,$$

which contribute to the total response function. These three functions have been calculated and studied.

The model chosen for the simulation of liquid water is that Berendsen (SPC) [3], which employs fixed charges and a rigid water molecule. The molecular polarizability used in these calculation was that of Huiszoon [2].

The three correlation functions defined above were calculated at temperatures of 300 and 360K. It is found that the contributions of cross correlations are negligible, which indicates that only the induced and molecular correlation functions contribute to the relaxation of the xz element of the macroscopic susceptibility of the sample. The molecular orientations and the intermolecular distances enter the molecular polarizability tensor and the interaction tensor, respectively. The time-dependent correlation function for the induced component was calculated with the use of an isotropic molecular polarizability tensor in order to eliminate all rotational effects and to allow comparison with the results obtained with the polarizability tensor employed by Huiszoon. The result is that the two functions are identical. This indicates that the relaxation of the induced component is uniquely translational in nature. The correlation function for the hydrogen bond was calculated at two temperature, at which the lifetime of the hydrogen bond was thus determined. It was found that the correlation times of the induced component and the lifetimes of the hydrogen bond are identical at these two temperatures.

The relaxation of the molecular component is uniquely rotational in nature, as only the polarizability enters. It was, therefore, interesting to compare the correlation for the molecular component with the function  $C_{xz}^{M,s}(t) = \langle \alpha_{xz}(t) \alpha_{xz}(0) \rangle$  for the  $xz$  element of the individual molecular polarizability. It is found that the relaxation of  $C_{xz}^{M,s}(t)$  is slower than that of  $C_{xz}^M(t)$ . This result shows that the relaxation of  $C_{xz}^M(t)$  cannot be associated with the relaxation of a single molecule, but with an ensemble of molecules. It has, therefore, a significant collective character.

An additional simulation calculation was undertaken on aqueous solutions of sodium chloride and sodium nitrate. The two characteristic relaxation times were found to be identical to those obtained for neat water.

The model employed to calculate the nuclear response in liquid water reproduces satisfactorily the two characteristic times obtained experimentally, as well as their temperature dependence. The shorter time has been in both cases attributed without question to the lifetime of the hydrogen bond. The simulations have not, however, yielded an unambiguous description of the slower process, although its collective nature has been demonstrated. The simulation has also shown, in agreement with the experimental results, that the presence of the chloride ion does not modify the dynamics of liquid water.

## References

- [1] P. Foggi, M. Bellini, D. P. Kien, I. Vercucque and R. Righini, *J. Phys. Chem. A* **101**, 7029-35 (1997)
- [2] C. Huiszoon, *Mol. Phys.* **58**, 865 (1986)
- [3] T. P. Straatsma, H. J. C. Berendsen and J. R. Grigera, *J. Phys. Chem.* **91**, 6269 (1987)

# THESE

Présentée à

l'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Thèse soutenue avec un Label Européen

Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Surfaces et réactivité

Présentée par

Isabelle VERCUCQUE

Sujet de la thèse :

**DYNAMIQUES DE RELAXATION DE L'EAU ET DES SOLUTIONS AQUEUSES  
D'ACIDE CHLORHYDRIQUE ETUDIEES PAR EFFET KERR-OPTIQUE RESOLU  
DANS LE TEMPS ET PAR SIMULATION DE DYNAMIQUE MOLECULAIRE.**

**RELAXATION DYNAMICS OF WATER AND HCl AQUEOUS SOLUTIONS  
STUDIED BY THE TIME-RESOLVED OPTICAL KERR EFFECT AND BY  
MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION.**

SOUTENUE LE 25 SEPTEMBRE 1998

Devant le jury composé de

G. Turrell	(Professeur- U.S.T.L.)	Président
R. Righini	(Professeur- Laboratoire Européen de Spectroscopies Non Linéaires de Florence- Italie)	Rapporteur
D. Borgis	(Directeur de recherche- Université de Paris VI)	Rapporteur
M. Mareschal	(Professeur- Université libre de Bruxelles)	Rapporteur
W. Rothschild	(Professeur- Wayne State University- Detroit- USA )	Examinateur
F. Sokolic	(Maître de conférence- U.S.T.L)	Examinateur

---

# Table des matières

I	Introduction générale	13
II	Partie expérimentale	16
1	La théorie de l'effet Kerr-optique résolu dans le temps	17
1.1	La théorie de la réponse linéaire . . . . .	17
1.2	Les fonctions de corrélation temporelle . . . . .	23
1.2.1	Définition des fonctions de corrélation . . . . .	23
1.2.2	Relation entre la fonction de corrélation et la fonction réponse . . . . .	24
1.3	Spectroscopie non linéaire . . . . .	25
1.4	L'effet Kerr-optique résolu dans le temps . . . . .	26
1.4.1	Expression de la polarisation d'ordre 3 . . . . .	27
1.4.2	La polarisation $P^3$ . . . . .	28
1.4.3	Le signal Kerr . . . . .	30
1.5	Analyse du signal Kerr hétérodyne . . . . .	32
1.5.1	Analyse de la fonction réponse nucléaire . . . . .	34
2	Les dynamiques de relaxation de l'eau et des solutions aqueuses d'acide	

---

chlorhydrique mesurées par effet Kerr optique résolu dans le temps	38
2.1 Dispositif expérimental . . . . .	39
2.1.1 Le principe . . . . .	39
2.1.2 Description du dispositif expérimental . . . . .	41
2.2 Présentation des résultats . . . . .	50
2.2.1 Analyse des signaux . . . . .	50
2.2.2 Comportement des dynamiques lente et rapide en fonction du pH et de la température . . . . .	55
2.3 Discussion . . . . .	66
<b>III La simulation de dynamique moléculaire</b>	<b>74</b>
<b>1 La simulation de dynamique moléculaire</b>	<b>75</b>
1.1 La Description microscopique d'un liquide . . . . .	76
1.1.1 Le principe . . . . .	76
1.1.2 Les énergies potentielles d'interaction intermoléculaire . . . . .	76
1.2 La dynamique moléculaire . . . . .	79
1.2.1 Les équations de mouvement . . . . .	79
1.2.2 Résolution des équations de mouvement . . . . .	80
1.2.3 Le calcul des énergies d'interaction intermoléculaire . . . . .	85
1.2.4 Le choix de la configuration de départ . . . . .	91
1.3 Le calcul des propriétés thermodynamiques . . . . .	92
1.3.1 Cas du système [N,V,E] . . . . .	93
1.3.2 Les fonctions de corrélation . . . . .	94

---

<b>2</b>	<b>La dynamique moléculaire de l'eau</b>	<b>98</b>
2.1	Quelques définitions . . . . .	98
2.2	Le modèle utilisé pour l'eau pure . . . . .	100
2.2.1	Renseignements techniques sur le programme utilisé . . . . .	102
2.3	L'eau à 300K . . . . .	104
2.3.1	Etude de la composante induite . . . . .	105
2.3.2	Etude de la composante moléculaire . . . . .	113
2.4	L'eau à 360K . . . . .	115
2.4.1	La composante induite . . . . .	116
2.4.2	La composante moléculaire . . . . .	118
2.5	Conclusion . . . . .	119
2.6	Les solutions aqueuses . . . . .	120
2.6.1	Présentation du modèle . . . . .	120
2.6.2	La structure des solutions aqueuses . . . . .	121
2.6.3	Les solutions de chlorure de sodium . . . . .	131
2.6.4	La solution 1M de nitrate de sodium . . . . .	137
2.6.5	Conclusion . . . . .	141
2.7	La reproduction du signal Kerr obtenu sur l'eau . . . . .	141
2.8	Discussion . . . . .	147
<b>IV</b>	<b>Conclusion générale</b>	<b>150</b>



---

## Table des figures

2.1	Dispositif expérimental . . . . .	40
2.2	Compensation de la dispersion de la vitesse de groupe . . . . .	44
2.3	Principe de détection homodyne (a) et hétérodyne(b) . . . . .	48
2.4	Description d'un signal Kerr . . . . .	52
2.5	Reproduction des signaux Kerr . . . . .	53
2.6	Temps de relaxation rapide en fonction de la temperature et du pH de la solution	58
2.7	Temps de relaxation lente en fonction de la temperature et du pH de la solution	59
2.8	Temps de relaxation corrigés par la viscosité de la solution . . . . .	60
2.9	Poids relatifs de la relaxation lente . . . . .	63
2.10	Poids relatifs de la relaxation rapide . . . . .	64
2.11	Poids de la composante lente . . . . .	65
2.12	Evolution du signal en fonction de l'acidité de la solution . . . . .	66
2.13	Graphes Arrhénius des temps de relaxation lents et courts . . . . .	70
1.1	Les conditions limites: la boîte de simulation est répliquée dans toutes les directions de l'espace. . . . .	86
1.2	La convention de troncature sphérique . . . . .	88
1.3	Un calcul de dynamique . . . . .	97

---

2.1	Le calcul d'une fonction de corrélation . . . . .	103
2.2	Contribution des différentes fonctions d'autocorrélation . . . . .	107
2.3	Fonctions d'autocorrélation obtenues pour l'eau pure . . . . .	108
2.4	Transformée de Fourier des fonctions d'autocorrélation des vitesses angulaires et translationnelles: (a): eau pure à 300K; (b) $\text{NaNO}_3$ 1M; (c) eau pure à 360K; (d) $\text{NaCl}$ 1M . . . . .	109
2.5	Reproduction des fonctions d'autocorrélation induites et moléculaires obte- nues pour l'eau pure à 300K et 360K: (a) Représentation logarithmique des fonctions de corrélation;(b) Comparaison des fonctions de corrélation pour l'eau pure . . . . .	110
2.6	Comparaison des fonctions d'autocorrélation induites en fonction de l'aniso- tropie du tenseur de polarisabilité à 300K . . . . .	111
2.7	Fonctions d'autocorrélation obtenues pour l'eau pure à 360K . . . . .	117
2.8	Fonctions de distribution radiale des atomes des molécules d'eau . . . . .	126
2.9	Fonctions de distribution radiale eau-ion pour les solutions de chlorure de sodium . . . . .	127
2.10	Fonctions de distribution radiale eau-ion pour la solution de nitrate de sodium	128
2.11	Fonctions d'autocorrélation obtenues pour $\text{NaCl}$ 0.2M . . . . .	133
2.12	Fonctions d'autocorrélation obtenues pour $\text{NaCl}$ 1M . . . . .	134
2.13	Fonctions d'autocorrélation obtenues pour $\text{NaCl}$ 0.2M . . . . .	135
2.14	Fonctions d'autocorrélation obtenues pour $\text{NaCl}$ 1M . . . . .	136
2.15	Fonctions d'autocorrélation obtenues pour $\text{NaNO}_3$ 1M . . . . .	139
2.16	Fonctions d'autocorrélation obtenues pour $\text{NaNO}_3$ 1M . . . . .	140
2.17	Fonctions réponse totales de l'eau pure à 300K . . . . .	144
2.18	Fonctions réponse induites des différentes composantes pour l'eau pure . . .	145

2.19 Fonctions réponse moléculaires des différentes composantes pour l'eau pure . 146

---

## Liste des tableaux

2.1	Temps de relaxation obtenus expérimentalement pour l'eau pure .	54
2.2	Temps de relaxation obtenus expérimentalement pour HCl 3M . . .	55
2.3	Energies d'activation . . . . .	69
2.1	Paramètres du potentiel . . . . .	102
2.2	Nombre moyen de liaisons hydrogène par molécule d'eau ( $n_{HB}$ ) et durée de vie de la liaison hydrogène ( $\tau_{HB}$ ) pour l'eau pure à 300K	113
2.3	Nombre moyen de liaisons hydrogène par molécule d'eau en fonction de la densité . . . . .	118
2.4	Comparaison des temps obtenus expérimentalement et par calcul .	119
2.5	Paramètres du potentiel . . . . .	120
2.6	Données sur les modèles utilisés . . . . .	122
2.7	Positions du premier maximum des fonctions de distribution radiale de l'eau pure à 300K: les nombres entre parenthèses représentent le nombre d'hydratation, w indique les atomes des molécules d'eau . .	123

---

2.8	Positions du premier maximum des fonctions de distribution radiale de la solution de NaCl 0.22M à 300K: les nombres entre parenthèses représentent le nombre d'hydratation, w indique les atomes des molécules d'eau . . . . .	123
2.9	Positions du premier maximum des fonctions de distribution radiale de la solution de NaCl 1M à 315K: les nombres entre parenthèses représentent le nombre d'hydratation, w indique les atomes des molécules d'eau . . . . .	124
2.10	Fonctions de distribution radiale de la solution NaNO <sub>3</sub> 1M à 300K: les nombres entre parenthèses représentent le nombre d'hydratation, w indique les atomes des molécules d'eau . . . . .	125
2.11	Temps caractéristiques de la composante induite et durée de vie de la liaison hydrogène calculés pour les solutions de chlorure de sodium . . . . .	131

## Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman de Lille et au Laboratoire Européen de Spectroscopies Non Linéaires de Florence (LENS). Je remercie les directeurs respectifs, le Docteur Daniel Bougeard et le Professeur Salvatore Califano, de m'y avoir accueillie et permis de bénéficier de conditions matérielles afin d'accomplir ce travail. Je voudrais également remercier Monsieur A. Alessandrini, le directeur du centre de calculs du CNRS, l'IDRIS, pour m'avoir accordé les heures de calculs nécessaires pour achever ce travail. Merci également à l'assistance de l'IDRIS pour leur efficacité.

Je remercie le Professeur Georges Turrell et le Docteur Franjo Sokolic pour l'aide qu'ils m'ont apportée et pour la confiance qu'ils m'ont donnée durant ce travail.

Le Professeur Roberto Righini s'est montré toujours très disponible et intéressé à ce travail. Je suis heureuse de sa participation en tant que rapporteur. Merci également au Docteur Paolo Foggi pour toute l'aide qu'il m'a apportée.

*La parte sperimentale è stata effettuata al LENS. Vorrei ringraziare il suo direttore, il Professor Salvatore Califano, di mi avere accolta e permesso di beneficiare dei condizioni materiali per compiere questo lavoro. Ringrazio il professore R. Righini di si essere interessato al lavoro e di avere accettato de ne essere il relatore. Ringrazio anche il dottore Paolo Foggi per l'aiuto che mi a dato.*

Je remercie Daniel Borgis de s'être intéressé à ce travail et d'avoir accepté d'en être

rapporteur. Merci également d'avoir mis à ma disposition les routines qui ont servi de base aux calculs de dynamique moléculaire.

Je suis honorée de la présence dans le jury du Professeur Michel Mareschal en tant que rapporteur.

Je suis reconnaissante envers Walter Rothschild de pouvoir participer au jury de ma thèse.

### Remerciements spéciaux:

Amour, colère, joie, peine, angoisse, tristesse.... A toutes les personnes qui m'ont aidée:  
Merci!!!

Merci à Bébé coeur pour ton sourire, Carotte, Hervé, David, Delphine (te voilà infirmière maintenant!), petite madame et sa maman, juju, Didi, Natha, Rod, Danissimo: il padre gladiatore, Agnès: la madre, Alix: il suo bambino, Marielle, Copine Laura, copain Fred, Claire, Franco, Fabrice, Martine, Isabelle, Fabrice II ...

Merci à toutes les personnes du L.A.S.I.R. que j'ai régulièrement sollicitées et qui se sont toujours montrées disponibles. Un petit clin d'oeil particulier pour Luc et Sylvie avec qui j'ai eu le plaisir de travailler.

Merci à toutes les personnes du L.E.N.S. pour leur accueil, ce fût une joie de travailler avec Paolo Foggi et Marco Bellini, merci également à toute l'équipe de techniciens, à mon copain Fred et à ma copine Laura et à tous les autres pour m'avoir permis de garder de ce séjour un souvenir agréable...

*Grazzie a tutta la gente del LENS per l'accoglienza, fosse una granda gioia di lavorare con Paolo Foggi e con Marco Bellini, grazie anche a tutti i tecnici, al mio amico Fred e alla mia amica Laura Poulette e a tutti gli altri per mi avere permesso di guardare del soggiorno un ricordo piacevole....*

Je veux enfin remercier Rodolphe: Merci pour tout le temps que tu m'as consacré, pour



tous les conseils que tu m'as donnés.

Remerciements très spéciaux:

Je tiens à remercier mes parents qui ont avec moi traversé toutes ces années:

Papa, Maman: merci

Enfin, j'aimerais remercier une dernière personne sans qui rien n'aurait été possible et grâce à qui j'ai pu finir ce travail:

Vincent, je te remercie car je sais qu'être à mes côtés n'a pas été très facile pour toi. Merci pour tout le temps que tu as passé à lire et relire ce manuscrit.

Merci pour toute la confiance que tu as eu en moi, je te dédie ce manuscrit car sans toi, je ne serai pas allée jusqu'au bout.

## Première partie

### Introduction générale

## Introduction générale

Le travail présenté dans ce mémoire est une approche théorique et expérimentale des propriétés dynamiques de l'eau liquide.

Les molécules d'eau peuvent former entre elles jusque quatre liaisons hydrogène en coordination tétraédrique. Ces liaisons constituent un réseau connectif étendu à tout le milieu à la fois très mobile et très ordonné. Les propriétés courantes de l'eau sont déterminées par ce réseau au point que l'eau liquide peut être décrite comme une assemblée de liaisons en incessantes ruptures et reconstitutions. Il en résulte plusieurs conséquences sur les processus chimiques et biologiques se déroulant dans l'eau souvent d'une grande complexité: les effets d'hydratation hydrophobes ou hydrophiles mettent en jeu un grand nombre de liaisons et se propagent jusqu'à plusieurs dizaines de diamètres moléculaires dans le milieu.

Cette description du liquide est le résultat d'études expérimentales et théoriques. Dans les années quarantes, des hypothèses sont émises concernant l'existence de deux structures distinctes existant dans l'eau. Les études ultérieures faites en spectroscopie de diffusion Raman [1] [2] et récemment en absorption Infrarouge [3] résolu dans le temps, renforcent l'hypothèse de coexistence de ces deux structures. La comparaison de plusieurs données expérimentales (viscosité [4], coefficient de diffusion, relaxation spin réseau, RMN [5]) a apporté des hypothèses concernant la nature des mouvements moléculaires du liquide analysés en terme de dynamiques individuelles ou collectives. Mais le doute subsiste encore sur la nature exacte des relaxations mises en évidence.

De nombreux modèles ont été développés [6] [7] [8] en parallèle afin d'apporter des explications sur les propriétés physiques particulières de l'eau.

Compte tenu de l'importance de l'eau dans la réaction chimique en tant que solvant, des

études ont été entreprises afin de comprendre son rôle dans la réactivité et notamment le rôle qu'elle joue dans le processus de diffusion du proton [9] [10].

Le développement de lasers pulsés (1960) a permis l'observation directe des processus dynamiques moléculaires et l'effet Kerr-optique résolu dans le temps s'est révélé être une technique spectroscopique puissante dans ce domaine [11]. Une étude faite sur l'eau pure [12] a mis en évidence deux temps de relaxation différents (l'un de l'ordre de 0.5 ps et l'autre de l'ordre de 1.5 ps) mais sans préciser la nature de leur origine moléculaire. Une étude a alors été entreprise sur l'eau, par spectroscopie laser de l'effet Kerr-optique résolu dans le temps en fonction de la température, dans le but de caractériser les deux processus dynamiques révélés. Pour l'influence du proton sur le réseau hydrogène, cette étude a également été menée en fonction de la concentration en acide de la solution.

Dans le premier chapitre est introduite la théorie de la réponse linéaire reliée au formalisme des fonctions de corrélation. Elle permet de faire le lien entre les résultats expérimentaux et les propriétés dynamiques du milieu.

Le deuxième chapitre présente l'étude expérimentale faite sur l'eau et les solutions aqueuses d'acide chlorhydrique à différentes températures.

Afin de vérifier les attributions expérimentales, une étude a été faite par simulation de dynamique moléculaire. Cette approche qui conjugue théorie et expérience est exposée au chapitre trois. Le but de cette étude était de recalculer la réponse non linéaire de l'eau en fonction de la température afin de confirmer les conclusions expérimentales. Les résultats auxquels cette méthode a permis d'aboutir sont présentés dans le chapitre quatre.

## Deuxième partie

### Partie expérimentale

# Chapitre 1

## La théorie de l'effet Kerr-optique résolu dans le temps

Le but de ce chapitre est l'étude théorique de l'effet Kerr optique résolu dans le temps. L'étude de l'interaction rayonnement-matière a été analysée dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire dans l'hypothèse de faible perturbation. Appliqué à l'effet Kerr-optique, ce formalisme mettra en évidence le lien entre le signal expérimental obtenu et les propriétés dynamiques du système étudié.

### 1.1 La théorie de la réponse linéaire

Les théories de perturbation permettent d'étudier la réponse du système dans l'hypothèse de faible perturbation. L'hamiltonien du système s'écrit:

$$H(t) = H_0 + H'(t)$$

où  $H_0$  est l'hamiltonien qui caractérise le système non perturbé et  $H'(t)$  le hamiltonien de perturbation.

Dans la limite de faible perturbation, les valeurs qui caractérisent la matrice de  $H'$  sont plus faibles que celles de la matrice de  $H_0$ . Le terme de perturbation se met sous la forme

$$H'(t) = - \int A(\vec{r}) \cdot F(\vec{r}, t) d\vec{r}$$

où  $A(\vec{r})$  est la variable dynamique du système qui interagit avec la perturbation  $F(\vec{r}, t)$  (champ électromagnétique).

Pour simplifier la notation, on écrit

$$H'(t) = -A \cdot F(t)$$

Le formalisme de l'opérateur de densité est utilisé pour étudier le système.

### Quelques rappels de mécanique quantique

Dans la représentation de Schrödinger, l'évolution temporelle du système quantique est décrite par un vecteur ket  $|\psi(t)\rangle$  appartenant à l'espace vectoriel de Hilbert. Cet espace est celui des états possibles du système. L'évolution temporelle du ket  $|\psi(t)\rangle$  est régie par l'équation de Schrödinger:

$$\frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = -\frac{i}{\hbar} H |\psi(t)\rangle$$

où  $H$  est l'hamiltonien du système et  $\hbar$  la constante de Planck.

Cette équation est résolue dans la base des vecteurs propres  $|n\rangle$ , de valeurs propres  $E_n$ , de l'hamiltonien  $H_0$  indépendant du temps

$$H_0 |n\rangle = E_n |n\rangle$$

$(|n \rangle)$  forme une base orthonormée de l'espace de Hilbert de dimension  $N$ . Dans cette base, la fonction d'onde se met sous la forme

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n=1}^N |n\rangle C_n(t)$$

Dans cet espace,  $|\psi(t)\rangle$  est représentée par un vecteur 1 colonne  $\times$   $N$  lignes et  $H$  par une matrice  $N \times N$ .

### L'opérateur densité

On définit un opérateur densité  $\rho(t)$  tel que  $\rho_{mn}(t) = C_m(t) \cdot C_n^*(t)$ . Cet opérateur est représenté par une matrice  $M_{\rho(t)}$  de la forme

$$M_{\rho(t)} = \begin{pmatrix} C_1 C_1^* & C_1 C_2^* & \dots & C_1 C_n^* \\ C_2 C_1^* & C_2 C_2^* & \dots & C_2 C_n^* \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ C_n C_1^* & C_n C_2^* & \dots & C_n C_n^* \end{pmatrix}$$

L'opérateur  $\rho(t)$  définit l'état quantique du système; les termes diagonaux représentent la probabilité de trouver le système dans l'état quantique  $|n\rangle$ .

L'évolution temporelle de cet opérateur est dictée par l'équation de Liouville-Von Neumann dans l'espace de Hilbert

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho(t)] \quad (1.1)$$

où  $[ , ]$  représente le commutateur  $(H\rho - \rho H)$ . Cette notation est lourde à manipuler. Un nouveau formalisme est introduit et est établi dans l'espace de Liouville.



### Le formalisme de Liouville

L'équation 1.1 s'écrit

$$\dot{\rho}_{mn}(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_k (H_{mk} \rho_{kn} - \rho_{mk} H_{kn})$$

et se met sous la forme

$$\dot{\rho}_{mn}(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_{k,j} \mathcal{L}_{mn,kj} \rho_{kj}$$

où  $\mathcal{L}_{mn,kj} = H_{mk} \delta_{nj} - H_{nj} \delta_{mk}$  et  $\delta_{nj}$  est le symbole de Kronecker.

On associe alors à l'opérateur densité un vecteur 1 colonne  $\times N^2$  lignes d'éléments  $\rho_{mn}(t)$ , l'ordre des éléments dans la colonne a peu d'importance. L'opérateur de Liouville  $\mathcal{L}$  est alors défini: il est associé à la matrice  $M_{\mathcal{L}}$ , d'élément matriciel  $\mathcal{L}_{mn,kj}$  et de dimension  $N^2 \times N^2$ .

Cet espace où l'opérateur densité est un vecteur est appelé **espace de Liouville**. L'évolution de l'opérateur densité s'écrit maintenant

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \mathcal{L} \rho(t)$$

Ce formalisme simplifie les expressions. Il est utilisé pour exprimer la variation de la matrice densité suite à l'application de la perturbation.

### Variation de l'opérateur densité

Comme  $H$ , l'opérateur de Liouville s'écrit comme la somme d'un terme perturbé et d'un terme non perturbé

$$\mathcal{L}(t) = \mathcal{L}'(t) + \mathcal{L}_0$$

avec  $\mathcal{L}_0 \equiv [H_0, \quad ]$  et  $\mathcal{L}' \equiv [H', \quad ]$

L'évolution temporelle de la matrice densité se met sous la forme

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar}(\mathcal{L}'(t) + \mathcal{L}_0)\rho(t)$$

Cette expression est intégrée où  $\mathcal{L}_0$  est indépendant du temps, on obtient alors

$$\rho(t) = \rho_e - \frac{i}{\hbar} \int_0^t \exp(-i(t-t')\mathcal{L}_0) \cdot \mathcal{L}'(t') \rho(t') dt'$$

En remplaçant l'expression de  $\rho(t')$  dans l'intégrale par l'équation précédente, la matrice densité se met sous la forme

$$\begin{aligned} \rho(t) &= \rho_e - \frac{i}{\hbar} \int_0^t \exp(-i(t-t')\mathcal{L}_0) \cdot \mathcal{L}'(t') \rho(t') dt' \\ &= \rho_e - \frac{i}{\hbar} \int_0^t \exp(-i(t-t')\mathcal{L}_0) \cdot \mathcal{L}'(t') [\rho_e - \\ &\quad \frac{i}{\hbar} \int_0^{t'} \exp(-i(t-t'')\mathcal{L}_0) \cdot \mathcal{L}'(t'') \rho(t'') dt''] dt' \dots \\ &= \rho_e + \rho_1(t) + \rho_2(t) + \dots \end{aligned} \tag{1.2}$$

Dans l'approximation de faible perturbation, cette expression se réduit au premier ordre ce qui permet d'écrire

$$\rho(t) = \rho_e - \frac{i}{\hbar} \int_0^t \exp(-i(t-t')\mathcal{L}_0) \cdot \mathcal{L}'(t') \rho_e dt'$$

La variation de la matrice densité due à l'application de la perturbation se met alors sous la forme

$$\Delta\rho(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \exp(-i(t-t')\mathcal{L}_0) \cdot \mathcal{L}'(t') \rho_e dt'$$

Cette expression permet d'écrire la variation que subit une variable dynamique  $B(t)$  du système par l'application de la perturbation soit

$$\langle \Delta B(t) \rangle = \langle B(t) \rangle - \langle B_e \rangle = Tr(B\Delta\rho(t)) = Tr(\Delta\rho(t)B)$$

en considérant la propriété de la trace, à savoir  $Tr(AB) = Tr(BA)$ .

En remplaçant par l'expression de  $\Delta\rho(t)$  et en considérant l'expression de  $\mathcal{L}'$ , on obtient

$$\langle \Delta B(t) \rangle = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t Tr(\exp(-i(t-t')\mathcal{L}_0) \cdot B \cdot [A, \rho_e] F(t')) dt'$$

En posant  $C \equiv [A, \rho_e]$  et  $D \equiv B$ , on a

$$Tr(C\mathcal{L}_0D) = Tr(\mathcal{L}_0DC)$$

d'où on obtient

$$\begin{aligned} \langle \Delta B(t) \rangle &= \frac{i}{\hbar} \int_0^t Tr([A, \rho_e] B(t-t')) F(t') dt' \\ &= \frac{i}{\hbar} \int_0^t Tr(\rho_e [A, B(t-t')]) F(t') dt' \\ &= \int_0^t \Theta_{AB}(t-t') F(t') dt' \end{aligned} \quad (1.3)$$

La fonction réponse du milieu est donnée par:

$$\Theta_{AB}(t) = \frac{i}{\hbar} Tr(\rho_e [A, B(t)]) = \frac{i}{\hbar} \langle [B(t), A(0)] \rangle_e$$

où  $\langle \rangle_e$  indique une moyenne statistique à l'équilibre,  $\equiv Tr(\dots \rho_e)$ .

L'équation précédente 1.3 est le résultat fondamental de la théorie de la réponse linéaire. La fonction  $\Theta_{AB}(t)$  représente la réponse du milieu à la perturbation F. Il apparaît, d'après l'équation 1.3, que la réponse linéaire du milieu à une perturbation faible est entièrement décrite en terme de moyennes à l'équilibre. Nous allons relier explicitement cette fonction réponse  $\theta_{AB}(t)$  à une fonction de corrélation temporelle.

## 1.2 Les fonctions de corrélation temporelle

### 1.2.1 Définition des fonctions de corrélation

En mécanique quantique, la fonction de corrélation entre les deux variables  $A(t')$  et  $B(t)$  est définie par

$$C_{BA}(t, t') = \langle B(t).A(t') \rangle_e = \text{Tr}(\rho_e B(t)A(t'))$$

#### Propriété temporelle

Par invariance translationnelle pour la coordonnée temporelle, elle s'écrit

$$C_{BA}(t, t') = \langle B(t).A(t') \rangle_e = \langle B(t - t').A(0) \rangle_e$$

Cela signifie que la fonction de corrélation ne dépend que de l'écart temporel et non du temps absolu.

Lorsque les deux variables sont identiques, ces fonctions sont appelées fonctions d'autocorrélation temporelle. Cette fonction mesure le temps durant lequel la variable  $A(t)$  conserve la mémoire de sa valeur initiale. Ce temps est appelé temps de corrélation ou de relaxation.

Il est défini par

$$\tau = \int_0^{\infty} \frac{C_{AA}(t)}{C_{AA}(0)} dt$$

Dans le cas où  $C_{AA}(t)$  est associée à une décroissance exponentielle de la forme

$$C_{AA}(t) = C_{AA}(0).exp(-t/\tau_0)$$

alors le temps  $\tau_0$  est appelé le temps de corrélation.

Ces fonctions sont utilisées dans l'étude des processus dynamiques microscopiques en phase gaz, solide ou liquide dans leur état d'équilibre. Elles conduisent à une mesure des

fluctuations microscopiques intrinsèques et à une description des dynamiques moléculaires et donc des relaxations.

### 1.2.2 Relation entre la fonction de corrélation et la fonction réponse

La variable  $B(t)$  vérifie l'équation

$$\frac{dB(t)}{dt} = \dot{B}(t) = \frac{i}{\hbar}[H_0, B(t)]$$

Dans la limite classique,  $\hbar \rightarrow 0$ , l'identité de Kubo [13] permet d'écrire

$$-\frac{i}{\hbar}[\rho_e, B(t)] = \beta\rho_e\dot{B}(t)$$

avec  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température. La fonction réponse du système s'écrit alors

$$\begin{aligned}\Theta_{AB}(t) &= \frac{i}{\hbar}Tr(\rho_e[A, B(t)]) \\ &= \frac{i}{\hbar}Tr([\rho_e, B(t)], A) \\ &= -\beta Tr(\rho_e\dot{B}(t)A(0)) \\ &= -\beta \langle \dot{B}(t).A(0) \rangle_e\end{aligned}$$

(1.4)

Ainsi, il est possible d'écrire

$$\Theta_{AB}(t) = -\beta.\Gamma(t).\frac{d}{dt}(\langle B(t).A(0) \rangle_e)$$

où  $\Gamma(t)$ , la fonction de Heavyside rend compte explicitement du principe de causalité de la fonction réponse.

On a donc montré que les fluctuations apportées par la perturbation sont reliées aux fluctuations d'équilibre du système; ceci dans la cas de faible perturbation. Ceci est la forme générale du théorème de fluctuation-dissipation [14].

### 1.3 Spectroscopie non linéaire

Le développement des lasers à impulsions ultra-brèves a permis de mesurer la réponse non linéaire des milieux en temps réels. Ces expériences temporelles sont très utilisées pour observer directement les dynamiques microscopiques des systèmes moléculaires.

Lorsque le milieu est soumis à une impulsion laser de champ électromagnétique  $\overrightarrow{E}(\overrightarrow{r}, t)$ , les phénomènes optiques dans l'échantillon sont classés selon leur dépendance vis-à-vis des champs appliqués. La polarisation du milieu étudié s'écrit

$$P_i(\overrightarrow{r}, t) = P_i^1(\overrightarrow{r}, t) + P_i^2(\overrightarrow{r}, t) + P_i^3(\overrightarrow{r}, t) + \dots$$

où  $i$  indique la composante de la polarisation ( $i \equiv x, y, z$ ) et  $P_i^n$  représente une polarisation d'ordre  $n$  proportionnelle à  $\overrightarrow{E}(\overrightarrow{r}, t)^n$  soit

- $P_i^1(\overrightarrow{r}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_{ij}^1(t, t') \cdot E_j(\overrightarrow{r}, t') dt'$ .
- $P_i^2(\overrightarrow{r}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_{ijk}^2(t, t', t'') \cdot E_j(\overrightarrow{r}, t') E_k(\overrightarrow{r}, t'') dt' dt''$ .
- $P_i^3(\overrightarrow{r}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_{ijkl}^3(t, t', t'', t''') \cdot E_j(\overrightarrow{r}, t') E_k(\overrightarrow{r}, t'') E_l(\overrightarrow{r}, t''') dt' dt'' dt'''$ .

où  $i, j, k, l$  font référence aux différentes directions ( $x, y, z$ ) de polarisation des champs,  $t', t'', t''' \dots$  représentent les temps auxquels sont appliqués les champs  $E_j(\overrightarrow{r}, t')$ . Les termes  $\chi^n(t, t', \dots, t''')$  représentent les susceptibilités de l'échantillon autrement dit les réponses du milieu vis-à-vis des champs appliqués; ce sont des tenseurs d'ordre  $n + 1$ .

$P_i^1(\overrightarrow{r}, t)$  est la polarisation linéaire; elle représente la réponse linéaire du milieu vis-à-vis du champ appliqué. C'est ce terme qui apparaît dans les techniques spectroscopiques classiques (Raman, IR...).

Les termes  $P_i^2(\overrightarrow{r}, t)$  et  $P_i^3(\overrightarrow{r}, t)$  constituent la polarisation non linéaire du matériau.  $P_i^2(\overrightarrow{r}, t)$

décrit les non linéarités du second ordre; elle n'existe que dans les cristaux non centrosymétriques pour lesquels  $\chi^2 \neq 0$ . C'est ce terme qui est responsable de la génération de deuxième harmonique dans les cristaux doubleurs. Dans les liquides, les gaz ou les solides amorphes, ce terme n'existe pas ( $\chi^2 = 0$ ). Il ne peut alors pas produire d'interaction du deuxième ordre. Ainsi, dans un liquide, la polarisation ne contient que les termes impairs et s'écrit

$$P_i(\vec{r}, t) = P_i^1(\vec{r}, t) + P_i^3(\vec{r}, t)$$

Plusieurs techniques spectroscopiques sont basées sur des interactions non linéaires et ont été développées depuis l'apparition des lasers pulsés (1960). Les plus utilisées sont des techniques dites pompe-sonde.

$n$  faisceaux lasers interagissent avec le milieu étudié et le porte vers un état excité. Le signal est ensuite mesuré par les modifications subies sur un faisceau lors de sa traversée de l'échantillon. Ces techniques sont particulièrement adaptées à l'analyse temporelle de la dynamique des phases condensées. Nous nous sommes intéressés à l'effet Kerr-optique résolu dans le temps (OKE).

## 1.4 L'effet Kerr-optique résolu dans le temps

En 1875, Kerr a montré que l'application d'un champ électrique intense à un milieu isotrope avait pour effet de le rendre birefringent. C'est l'effet Kerr électro-optique. Cette théorie a été ensuite discutée par Langevin (1910) et par Buckingham [15]. Cette birefringence est induite par un champ électrique intense qui oriente le nuage électronique dans sa direction. Si les molécules sont anisotropes, leur axe de polarisabilité maximale s'alignera sur le champ appliqué.

Avec le développement de lasers pulsés [16] [17], l'effet Kerr-optique a été utilisé dans l'analyse

dynamique des systèmes, afin de déterminer la relaxation de l'indice de réfraction induit et de la relier aux propriétés dynamiques du système [18] [19] [20].

### 1.4.1 Expression de la polarisation d'ordre 3

L'effet Kerr optique est un phénomène non-linéaire du troisième ordre et fait donc intervenir la polarisation d'ordre 3 qui s'écrit:

$$P_i^3(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_{ijkl}^3(t, t', t'', t'''). E_j(\vec{r}, t') E_k(\vec{r}, t'') E_l(\vec{r}, t''') dt' dt'' dt''' \quad (1.5)$$

Cette expression est simplifiée dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer.

#### La susceptibilité du troisième ordre dans l'approximation de Born-Oppenheimer

Lorsque les fréquences des champs ne correspondent à aucune transition électronique de l'échantillon, l'approximation de Born-Oppenheimer (BO) peut être appliquée au calcul de la susceptibilité d'ordre 3 [21]. Dans cette approximation, cette susceptibilité s'écrit

$$\chi_{ijkl}^3(t, t', t'', t''') = \sigma_{ijkl} \cdot \delta(t - t') \delta(t' - t'') \delta(t'' - t''') + d_{ijkl}(t - t''). \delta(t - t') \delta(t'' - t''')$$

où  $\delta(t - t')$  est la fonction de Dirac.

Le premier terme décrit la réponse purement électronique de l'échantillon, il est appelé hyperpolarisabilité électronique. Il représente la distorsion instantanée du nuage électronique lorsque les champs de pompe et de sonde sont appliqués simultanément.

Le second terme représente la réponse nucléaire du milieu et se met sous la forme

$$d_{ijkl}(t) = -\frac{V}{2i\hbar} \langle [\chi_{ij}(t), \chi_{ij}(0)] \rangle$$



où  $V$  est le volume de l'échantillon et  $\chi_{ij}(t)$  la composante  $ij$  du tenseur de polarisabilité macroscopique de l'échantillon étudié.

D'après les equations 1.3 et 1.4,  $d_{ijkl}(t)$  se met sous la forme

$$d_{ijkl}(t) = -\beta \cdot \Gamma(t) \cdot \frac{d}{dt} \langle \chi_{ij}(t) \cdot \chi_{ij}(0) \rangle$$

La contribution nucléaire de la susceptibilité d'ordre 3 est donc directement liée à la fonction d'autocorrélation temporelle de la polarisabilité macroscopique de l'échantillon.

Ceci conditionne les renseignements dynamiques obtenus sur l'échantillon et sera développé plus loin.

## 1.4.2 La polarisation $P^3$

En remplaçant l'expression de  $\chi_{ijkl}^3(t)$  dans l'équation 2.1, la polarisabilité d'ordre 3 de l'échantillon se met alors sous la forme:

$$\begin{aligned} P_i^3(\vec{r}, t) &= \sigma_{ijkl} E_j(\vec{r}, t) E_k(\vec{r}, t) E_l(\vec{r}, t) \\ &+ E_j(\vec{r}, t) \int_{-\infty}^{+\infty} d_{ijkl}(t-t') E_k(\vec{r}, t') E_l(\vec{r}, t') dt' \end{aligned} \quad (1.6)$$

Cette expression peut se mettre sous la forme

$$P_i^3(\vec{r}, t) = E_j(\vec{r}, t) \int_{-\infty}^{+\infty} R_{ijkl}(t-t') E_k(\vec{r}, t') E_l(\vec{r}, t') dt'$$

avec  $R_{ijkl}(t) = d_{ijkl}(t) + \sigma_{ijkl} \delta(t)$

Le champ  $E_i(\vec{r}, t)$  dans l'échantillon s'écrit comme la somme du champ pompe et du champ sonde:

$$\begin{aligned}
E_i(\vec{r}, t) &= E_i^p(\vec{r}, t) + E_i^s(\vec{r}, t) \\
&= E_i^p(t).exp(i(\omega_p t - \vec{k}_p \cdot \vec{r})) + E_i^s(t).exp(i(\omega_s t - \vec{k}_s \cdot \vec{r})) + cc
\end{aligned} \tag{1.7}$$

où  $E_i^p(t)$  est la composante selon la direction  $i = (x, y, z)$  de l'amplitude du champ de pompe et  $E_i^s(t)$  est la composante selon la direction  $i = (x, y, z)$  de l'amplitude du champ de sonde

On remplace dans l'expression de la polarisation. Le signal étant détecté sur le champ de sonde, seuls les termes de la forme  $E^s.E^p.E^{p*}$  sont considérés [22]:

$$\begin{aligned}
P_i^3(\vec{r}, t) &= exp(i(\omega_s t - \vec{k}_s \cdot \vec{r})) \cdot (E_j^s(t) \int_{-\infty}^{+\infty} R_{ijkl}(t-t') E_k^p(t') E_l^{p*}(t') dt' \\
&\quad + E_j^p(t) \int_{-\infty}^{+\infty} R_{ijkl}(t-t') E_k^s(t') E_l^{p*}(t') exp(i(\omega_p - \omega_s)(t-t')) dt' \\
&\quad + E_j^{s*}(t) \int_{-\infty}^{+\infty} R_{ijkl}(t-t') E_k^s(t') E_l^p(t') exp(-i(\omega_p + \omega_s)(t-t')) dt' \\
&\quad + (k \rightleftharpoons l)) + cc
\end{aligned} \tag{1.8}$$

où  $(k \rightleftharpoons l)$  indique la répétition des termes après permutation de  $k$  et  $l$ .

Le premier terme contribue au signal même lorsque les champs de pompe et de sonde ne se recouvrent pas temporellement, autrement dit même lorsqu'ils ne sont pas présents simultanément dans le milieu. Supposons que les faisceaux ont une durée de 100fs. La pompe arrive sur l'échantillon à l'instant  $t = 0$ . La sonde est envoyée avec un retard  $\tau$  sur la pompe. Pour un retard supérieur à 100fs, les deux faisceaux ne se recouvrent plus temporellement et seul ce terme contribue.

Les autres termes font intervenir les deux champs au même instant  $t'$  par le terme  $E_k^s(t').E_l^{p*}(t')$  et ne contribuent au signal que lorsque les faisceaux de pompe et de sonde se recouvrent temporellement, ce qui correspond à une échelle de temps de l'ordre de la durée des impulsions. Ainsi, lorsque le signal expérimental est analysé pour des temps retard supérieurs à la durée des impulsions, il est possible de ne considérer que le premier terme car c'est le seul qui contribue. Pour des temps retard inférieurs, ne considérer que ce premier terme peut faire apparaître des erreurs; une étude de tous les termes s'impose. Dans notre cas, le signal expérimental est analysé pour des temps supérieurs à la durée des impulsions, il est alors possible de ne considérer que ce premier terme, la polarisation s'écrit alors:

$$P_i^3(\vec{r}, t) = \exp(i(\omega_s t - \vec{k}_s \cdot \vec{r})) \cdot E_j^s(t) \int_{-\infty}^{+\infty} R_{ijkl}(t - t') E_k^p(t') E_l^{p*}(t') dt'$$

### 1.4.3 Le signal Kerr

Le dispositif expérimental classique appelé homodyne est le suivant:

- Les impulsions se propagent selon la direction  $x$ .
- La pompe est polarisée verticalement selon  $z$ .
- La sonde est orientée à  $45^\circ$  de la pompe.

L'expression des champs dans ce référentiel est donc:

$$\vec{E}^p : \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ E_p \end{pmatrix}$$

$$\vec{E}^s : \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} E^s \\ 0 \\ \frac{\sqrt{2}}{2} E^s \end{pmatrix}$$

alors la composante  $i$  de la polarisation s'écrit

$$P_i^3(\vec{r}, t) \propto \exp(i(\omega_s t - \vec{k}_s \cdot \vec{r})). E^s(t) \int_{-\infty}^{+\infty} (R_{ixzz}(t-t') + R_{izzz}(t-t')) |E^p(t')|^2 dt'$$

### Propriétés de symétrie des tenseurs

Pour un milieu isotrope [21], le tenseur de polarisabilité d'ordre 3 a les propriétés suivantes:

- $\chi_{xxxx}^3 = \chi_{yyyy}^3 = \chi_{zzzz}^3$
- $\chi_{xxxx}^3 = \chi_{xyxy}^3 + \chi_{xyyx}^3 + \chi_{xxyy}^3$

Compte tenu de ces propriétés de symétrie, la polarisation a deux composantes:

$$P^3(\vec{r}, t) : \begin{cases} P_x^3(\vec{r}, t) \propto \exp(i(\omega_s t - \vec{k}_s \cdot \vec{r})). E^s(t) \int_{-\infty}^{+\infty} R_{xxxx}(t-t') |E^p(t')|^2 dt' \\ 0 \\ P_z^3(\vec{r}, t) \propto \exp(i(\omega_s t - \vec{k}_s \cdot \vec{r})). E^s(t) \int_{-\infty}^{+\infty} R_{zzzz}(t-t') |E^p(t')|^2 dt' \end{cases}$$

Cette polarisation apparaît dans l'échantillon. Elle va alors servir de source pour le champ signal.

### Expression du champ signal

Le champ signal  $E^{sig}$  généré par la polarisation d'ordre 3 obéit à l'équation de Maxwell

$$\nabla^2 E_i^{sig}(\vec{r}, t) + \frac{\epsilon_{ij}^0}{c^2} \cdot \frac{d^2 E_i^{sig}(\vec{r}, t)}{dt^2} = -\frac{4\pi}{c^2} \cdot \frac{d^2 P_j^3(\vec{r}, t)}{dt^2}$$

où  $\epsilon_{ij}^0$  est la composante  $ij$  de la constante diélectrique du milieu.

La solution de cette équation pour un milieu isotrope se met sous la forme [23] [24] [25] [26] [27]:

$$E_i^{sig}(\vec{r}, t) \propto P_i^3(\vec{r}, t)$$

Le champ signal aura donc deux composantes; l'une selon  $x$  et l'autre selon  $z$ . La composante révélée par le polariseur orienté à  $45^\circ$  s'écrit alors

$$E^{sig}(\vec{r}, t) \propto E^s(\vec{r}, t) \int_{-\infty}^{+\infty} (R_{zzzz}(t-t') - R_{xxxx}(t-t')) |E^p(t')|^2 dt'$$

Le signal détecté se met alors sous la forme:

$$S(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} I^{sonde}(t-\tau) \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} I^{pompe}(t') R(t-t') dt' \right]^2 dt$$

où  $R(t-t')$  représente la fonction  $(R_{zzzz} - R_{xxxx})$  et  $\tau$  le temps retard entre l'impulsion de pompe et de sonde.

Ce signal est quadratique vis-à-vis de la fonction réponse de l'échantillon. Pour améliorer la sensibilité, il est possible d'utiliser une détection hétérodyne[22] [23] [28]. Dans ce cas, l'impulsion de sonde n'est plus exactement orientée à  $45^\circ$  de la pompe. Son plan de polarisation est tourné de quelques degrés (de l'ordre de  $2^\circ$ ) en tournant le polariseur. Un champ, appelé champ local  $E_{LO}$ , apparaît alors perpendiculairement au polariseur. Il est injecté sur le polariseur de détection avec le champ signal précédent. L'intensité du signal hétérodyne est supérieure à celle du signal homodyne (facteur 20). Le signal se met alors sous la forme

$$S(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} I^{sonde}(t-\tau) \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} I^{pompe}(t') R(t-t') dt' \right] dt$$

Cette méthode a été utilisée dans l'étude de l'eau et des solutions d'acide chlorhydrique [29].

## 1.5 Analyse du signal Kerr hétérodyne

Le signal s'écrit:

$$S(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} I^{sonde}(t - \tau) \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} I^{pompe}(t') R(t - t') dt' \right] dt$$

La fonction réponse  $R(t)$  de l'échantillon s'écrit

$$R(t) = R_{zzzz}(t) - R_{xxxx}(t)$$

Compte tenu des propriétés du tenseur  $\chi_{ijkl}^3$ , il est possible d'écrire:

$$R(t) = 2 \cdot R_{zzzz}(t)$$

alors

$$R(t) = 2 \cdot \sigma_{zzzz} \delta(t) + 2 \cdot d_{zzxz}(t)$$

avec

$$d_{zzxz}(t) = -\beta \cdot \Gamma(t) \cdot \frac{d}{dt} \langle \chi_{xz}(t) \cdot \chi_{xz}(0) \rangle$$

Le signal s'écrit alors

$$S(\tau) = \sigma_{zzzz} \int_{-\infty}^{+\infty} I^{sonde}(t - \tau) I^{pompe}(t) dt + \int_{-\infty}^{+\infty} I^{sonde}(t - \tau) \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} I^{pompe}(t') d_{zzxz}(t - t') dt' \right] dt$$

On définit alors la fonction

$$G(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} I^{sonde}(t' - t) I^{pompe}(t') dt'$$

Dans le cas où la pompe et la sonde sont identiques, cette fonction est la fonction d'auto-corrélation du laser notée  $G^{(2)}(t)$ .

Le signal devient

$$S(\tau) = \sigma_{zzzz} \cdot G(\tau) + \int_{-\infty}^{+\infty} G(\tau) \cdot d_{zzxz}(t + \tau) dt$$

Le premier terme est un multiple de la fonction  $G(t)$ ; il constitue la réponse électronique de l'échantillon pour des temps retard inférieurs à la durée des impulsions de pompe et de sonde. Le second terme représente la convolution entre la fonction réponse et la fonction  $G(t)$ : c'est la réponse nucléaire. C'est cette partie qui est analysée et reliée à la dynamique du milieu.

### 1.5.1 Analyse de la fonction réponse nucléaire

Dans le cas où les interactions entre les molécules sont négligées, la polarisabilité d'une molécule est égale à celle d'une molécule isolée. La polarisabilité macroscopique de l'échantillon peut être considéré comme la somme des polarisabilités de toutes les molécules présentes dans l'échantillon. L'expression d'une composante  $ij$  se met sous la forme

$$\chi_{ij}(t) = \sum_{m=1}^N \alpha_{ij}^m(t)$$

où  $m$  représente la molécule  $m$ ,  $\alpha_{ij}^m$  une composante de la polarisabilité de la molécule isolée.  $\overline{\alpha}^m$  peut être développée en série sur les coordonnées nucléaires:

$$\alpha_{ij}^m(t) = \alpha_{ij}^{0m}(t) + \sum_p \left( \frac{\partial \alpha_{ij}^{0m}(t)}{\partial Q_p^m} \right) Q_p^m + \dots$$

où  $\alpha_{ij}^{0m}(t)$  représente la polarisabilité de la molécule lorsque les noyaux sont bloqués dans leur état d'équilibre; sa dépendance temporelle est due à la rotation moléculaire dans le référentiel du laboratoire.  $Q_p^m$  est un déplacement le long d'un mode normal de vibration moléculaire.

La fonction de corrélation de  $\chi_{ij}(t)$  s'écrit alors

$$\langle \chi_{xz}(t) \cdot \chi_{xz}(0) \rangle = \sum_{m=1}^N \sum_{l=1}^N \langle \alpha_{ij}^{0m}(t) \cdot \alpha_{ij}^{0l}(0) \rangle + \sum_{m=1}^N \sum_{p,q} \langle \left( \frac{\partial \alpha_{ij}^{0m}(t)}{\partial Q_p^m} \right) Q_p^m \cdot \left( \frac{\partial \alpha_{ij}^{0m}(t)}{\partial Q_q^m} \right) Q_q^m \rangle$$

Le premier terme concerne la contribution rotationnelle totale des molécules et est notée  $C^{or}(t)$ . Il faut souligner que lorsque la molécule possède une polarisabilité isotrope, ce terme ne donne aucune contribution à la fonction réponse; la dynamique rotationnelle ne pourra alors pas être étudiée par OKE [13] [30] [31]. Le second terme est la contribution Raman du signal et donne des informations sur les composantes vibrationnelles de la dynamique, il est noté  $C^{Raman}(t)$ . Ces vibrations sont excitées par les différentes composantes spectrales de l'impulsion laser.

Cependant, lorsque les liquides étudiés sont associés ( tel que l'eau), ce développement pour la polarisabilité macroscopique n'est plus valable: il faut considérer les interactions entre les molécules. Elle peut être introduite sous la forme d'interaction dipole-dipole-induit: le dipole induit par le champ électromagnétique sur une molécule va polariser les autres molécules environnantes ce qui crée un autre champ. Limitant la correction au premier ordre, la polarisabilité macroscopique peut être écrite sous la forme [32] [33]:

$$\chi_{ij}(t) = \sum_{m=1}^N \left( \alpha_{ij}^m(t) + \sum_{l \neq m}^N \alpha_{i\alpha}^m(t) T_{\alpha\beta}(r_{ml}, t) \alpha_{\beta j}^l(t) \right)$$

où  $r_{ml}$  est la distance entre les deux molécules  $m$  et  $l$ ,  $T_{\alpha\beta}$  est une composante du tenseur d'interaction dipolaire que l'on écrit

$$\overline{\overline{T}}(r, t) = \frac{3\overrightarrow{r(t)} \otimes \overrightarrow{r(t)} - r(t)^2 \overline{\overline{I}}}{r(t)^5}$$

où  $\overrightarrow{r(t)} \otimes \overrightarrow{r(t)}$  est le produit tensoriel et  $\overline{\overline{I}}$  le tenseur unitaire. Le développement de la polarisabilité moléculaire avec les modes normaux de vibration est encore valable; le raisonnement précédent fait pour les différentes contributions de la fonction de corrélation peut être effectué ici; ce qui conduit à

$$\langle \chi_{xz}(t) \cdot \chi_{xz}(0) \rangle = C^{or}(t) + C^{Raman}(t) + C^{DI}(t) + C^{Cross}(t)$$



Les contribution orientationnelles et Raman ont des expressions identiques à celles trouvées précédemment mais  $C^{Raman}$  contient en plus les effets d'induction.

$C^{DI}(t)$  représente la contribution de l'interaction moléculaire.  $C^{Cross}(t)$  rend compte des termes croisés entre la rotation et les effets induits.

Les simulations de dynamiques moléculaires [34] [35] ont montré que les termes  $C^{Raman}(t)$ ,  $C^{DI}(t)$ ,  $C^{Cross}(t)$  contribuaient principalement sur une échelle de temps très rapide ( inférieure à 1ps). Les contributions orientationnelles présentent des temps de relaxation plus longs. Il est alors possible que pour des temps longs, seule la contribution rotationnelle contribue à la fonction réponse.

## Reproduction d'un signal Kerr hétérodyne

L'expression du signal est

$$S(\tau) = \sigma_{xxxx}.G(\tau) + \int_{-\infty}^{+\infty} G(\tau).d_{xxxx}(t + \tau)dt$$

Il est décrit de la façon suivante:

- Le premier terme est la réponse instantanée de l'échantillon aux impulsions de pompe et de sonde sur l'échelle de temps de la durée des pulses. Elle peut être représentée par un multiple de la fonction du laser  $G(t)$ . Le second terme correspond à la réponse nucléaire du milieu; il comprend trois contributions:
  - la réponse due aux vibrations intermoléculaires excitées par effet Raman ( $C^{Raman}$ ). Cette réponse apparaît sous la forme d'oscillations.
  - une réponse intermédiaire caractérisée par un temps de relaxation de l'ordre de quelques centaines de femtosecondes ( $C^{ind}$ ).

- pour un temps retard  $\tau$  supérieur à la picoseconde, c'est la réponse orientationnelle qui contribue au signal.

Les contributions à la fonction réponse nucléaire se mettent sous la forme [36] [31]:

$$d_{xxx}(t) = d_1(t) + d_2(t)$$

- Les contributions vibrationnelles s'écrivent:

$$d_1(t) = \sum_i B_i \exp(-t/\tau_i) \sin(\omega_i t)$$

- La contribution rotationnelle et la contribution intermédiaire:

$d_2(t) = \sum_i A_i \exp(-t/\tau_i) [1 - \exp(-2t/\beta_i)]$ . Elle tient compte du fait que les réponses nucléaires orientationnelles ne suivent pas instantanément l'impulsion de pompe. Le temps  $\tau_i$  représente le temps de relaxation associé à la contribution. Pour des valeurs importantes de  $\beta_i$ , cette expression se met sous la forme

$$d_2(t) = \sum_i A_i \exp(-t/\tau_i)$$

## Conclusion

L'effet Kerr-optique résolu dans le temps est une technique basée sur la mesure de la susceptibilité non linéaire d'ordre 3 de l'échantillon. L'expression du signal dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire a abouti à la classification des processus dynamiques responsables de la réponse nucléaire non linéaire de l'échantillon mesurée. Dans ce travail, cette technique a été appliquée à l'étude de l'eau et des solutions d'acide chlorhydrique.

## Chapitre 2

# Les dynamiques de relaxation de l'eau et des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique mesurées par effet Kerr optique résolu dans le temps

Les dynamiques de l'eau et des solutions aqueuses ont fait l'objet de plusieurs études théoriques et expérimentales [1] [11] [37] [38] [39] [40] [41] dans le but de préciser les différentes dynamiques des molécules d'eau. Récemment, des mesures effectuées par effet Kerr-optique résolu dans le temps ont été reportées sur l'eau [12] et sur les solutions aqueuses [11]. Ces méthodes ont révélé deux dynamiques: l'une rapide, l'autre lente. Cependant, la caractérisation de cette dernière est incomplète.

Les processus de relaxation de l'eau sont liés à l'existence de la liaison hydrogène. Ainsi, pour son influence sur le réseau hydrogéné, une étude par effet Kerr-optique résolu dans le

temps a été effectuée en fonction du pH des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique. Cette étude a permis de montrer que la dynamique la plus rapide est reliée à la formation ou cassure de la liaison hydrogène formée entre deux molécules d'eau, tandis que la dynamique la plus lente est interprétée en terme de dynamique des agrégats moléculaires formés par les molécules d'eau reliées entre elles par liaison hydrogène. L'existence d'une telle dynamique a été soulevée dans d'autres études mais sa caractérisation est encore incomplète [1] [37] [38].

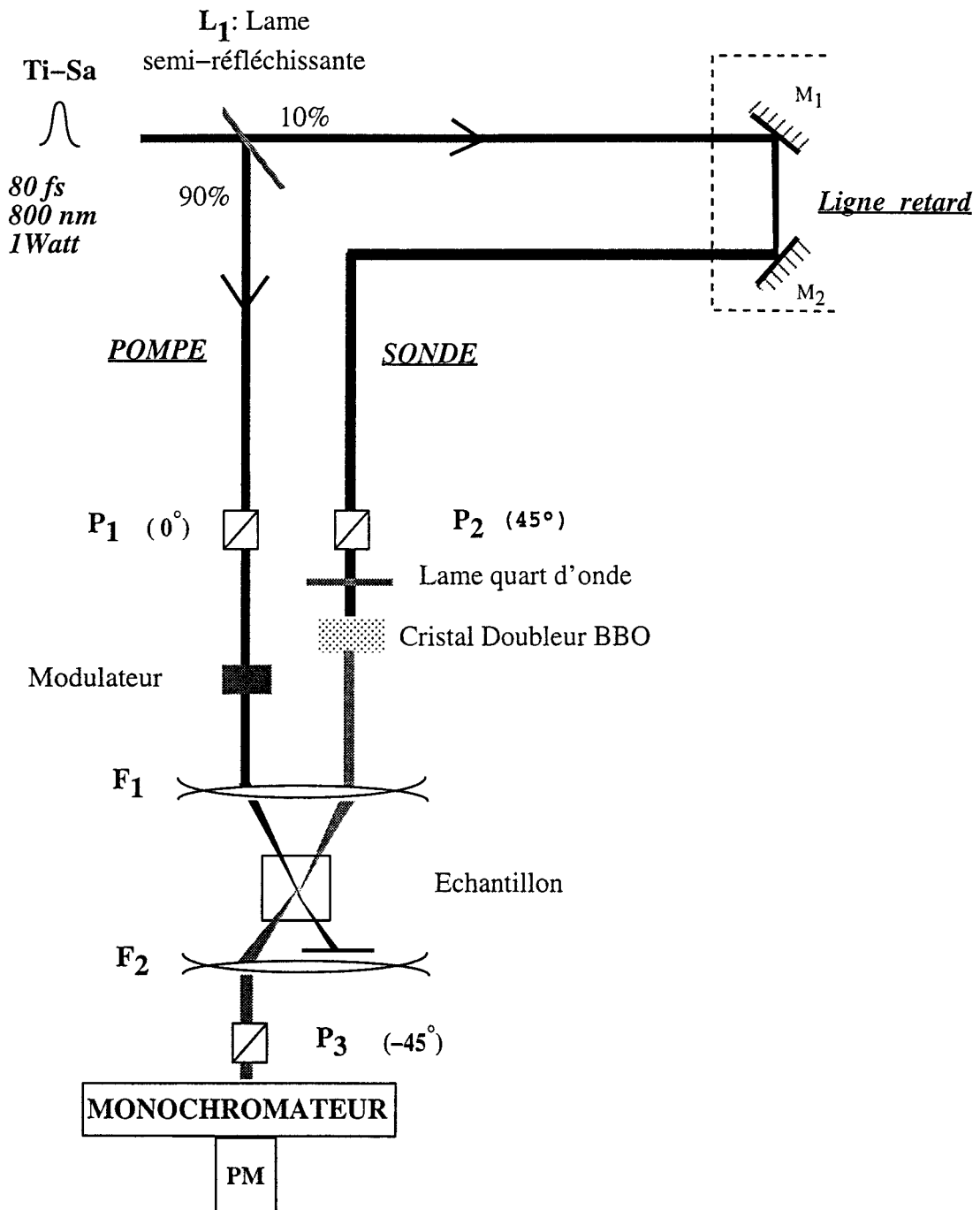
## 2.1 Dispositif expérimental

### 2.1.1 Le principe

Comme cela a été détaillé dans le chapitre I, la spectroscopie par effet Kerr-optique résolu dans le temps consiste en la mesure de l'évolution de la biréfringence résiduelle induite par une impulsion ultra-brève. Le signal obtenu permet d'accéder aux dynamiques picosecondes des solutions étudiées.

La technique utilisée est une technique pompe-sonde. Une première impulsion laser, appelée impulsion pompe, perturbe l'échantillon en induisant une biréfringence à l'instant  $t_0$ . On mesure l'effet de cette perturbation sur la polarisation d'une seconde impulsion, appelée sonde, retardée d'un instant  $\Delta t$  vis-à-vis de la pompe au moyen d'une ligne retard optique.

En répétant cette procédure pour différents instants  $\Delta t$ , on reconstitue la disparition de la biréfringence au court du temps. Le dispositif expérimental utilisé est basé sur le dispositif standard [11] [12].

FIG. 2.1 - *Dispositif expérimental*

## 2.1.2 Description du dispositif expérimental

Le dispositif est constitué d'une source laser femtoseconde, de dispositifs optiques permettant de générer à partir d'une impulsion initiale une impulsion de pompe et une impulsion de sonde synchronisées, d'une ligne à retard et enfin d'un système de détection.

Le dispositif (figure 2.1) [29]

Pour être synchronisées entre elles, les deux impulsions de pompe et de sonde sont générées à partir d'une même impulsion laser initiale de durée 80fs. Le système laser utilisé est un oscillateur titane-saphire (Ti-Sa) Tsunami de chez Spectra Physics pompé par un laser argon continu (Spectra Physics 2060). Il délivre des impulsions d'une durée de 80fs et centrées à 800nm avec un taux de répétition de 82MHz et une puissance de 1Watt. Les impulsions sont polarisées linéairement.

A l'aide d'une lame séparatrice  $L_1$ , 90% de l'impulsion sont prélevés et constituent la pompe. Les 10% restant servent à générer la sonde.

La pompe passe à travers un polariseur  $P_1$  orienté verticalement. Par commodité, cette direction désignera l'axe  $z$  du dispositif expérimental. Elle est ensuite focalisée dans l'échantillon à l'aide d'une lentille de quartz  $F_1$  de focale de 100mm.

La sonde passe à travers un polariseur  $P_2$  afin de faire tourner son plan de polarisation de  $45^\circ$  par rapport à l'impulsion de pompe avant d'être focalisée dans l'échantillon par la même lentille  $F_1$ . Pour exclure toute contribution éventuelle de la pompe au signal, on utilise la deuxième harmonique du Ti-Sa pour sonder l'échantillon: l'impulsion sonde est doublée en fréquence par un cristal de  $\beta$ -borate de baryum (BBO) placé après le polariseur  $P_2$ . L'impulsion produite est centrée à 400nm et a une durée d'une centaine de femtosecondes. Avant

doublage, on dispose sur le trajet de la sonde, un système de prismes visant à compenser l'élargissement temporel de l'impulsion lors de sa traversée du cristal doubleur.

La compensation de la dispersion de vitesse de groupe (figure 2.2) [42] [43] [44] [45] [46]

Lorsqu'une impulsion se propage dans un milieu dispersif (verre, air), elle voit sa durée augmenter par le phénomène de Dispersion de Vitesse de Groupe (DVG): les composantes spectrales de grande longueur d'onde se propagent plus rapidement que les composantes de plus petite longueur d'onde. Ce phénomène est d'autant plus important que l'impulsion est courte car sa largeur spectrale sera plus grande. Ce phénomène est compensé par un système de prismes de Brewster qui compressera l'impulsion. Ce système a été placé sur le faisceau de la sonde avant son doublage en fréquence. Il permettra de compenser l'élargissement temporel de l'impulsion après son passage dans le cristal doubleur.

Deux prismes de Brewster sont placés de la façon suivante: la face d'entrée du premier est parallèle à la face de sortie du second et *vis et versa*.

Un troisième prisme à angle droit est placé après le deuxième prisme. Son plan d'hypothénuse est placé perpendiculairement au plan de la figure et à la direction du faisceau incident de façon à séparer spatialement le faisceau d'entrée et de sortie.

Supposons que l'impulsion soit composée de trois longueurs d'onde  $\lambda_1, \lambda_0, \lambda_2$  telles que  $\lambda_1 < \lambda_0 < \lambda_2$ . Par traversée d'un milieu dispersif, les composantes sont séparées temporellement par DVG.

Lorsque l'impulsion arrive sur le premier prisme, ses différentes composantes spectrales sont dispersées angulairement. Chacune d'elles pénètre alors dans le deuxième prisme à un

endroit différent et traverse donc une quantité de verre différente. La longueur d'onde la plus courte traversera le plus d'air et le moins de verre dans le deuxième prisme de telle sorte que globalement son temps de trajet sera plus court; elle rattrape ainsi son retard sur la composante la plus longue. Dû à la présence du troisième prisme, le faisceau refait le même chemin inverse de façon à superposer ses différentes composantes spectrales temporellement et spatialement. L'épaisseur des prismes et la distance qui les sépare sont calculées de façon à compenser les phénomènes qui conduisent à un élargissement temporel des impulsions [43] [44].

La paire de prismes de Brewster est placée à la sortie de l'oscillateur titane-saphire et leur distance relative a été ajustée de façon à minimiser la durée des impulsions.



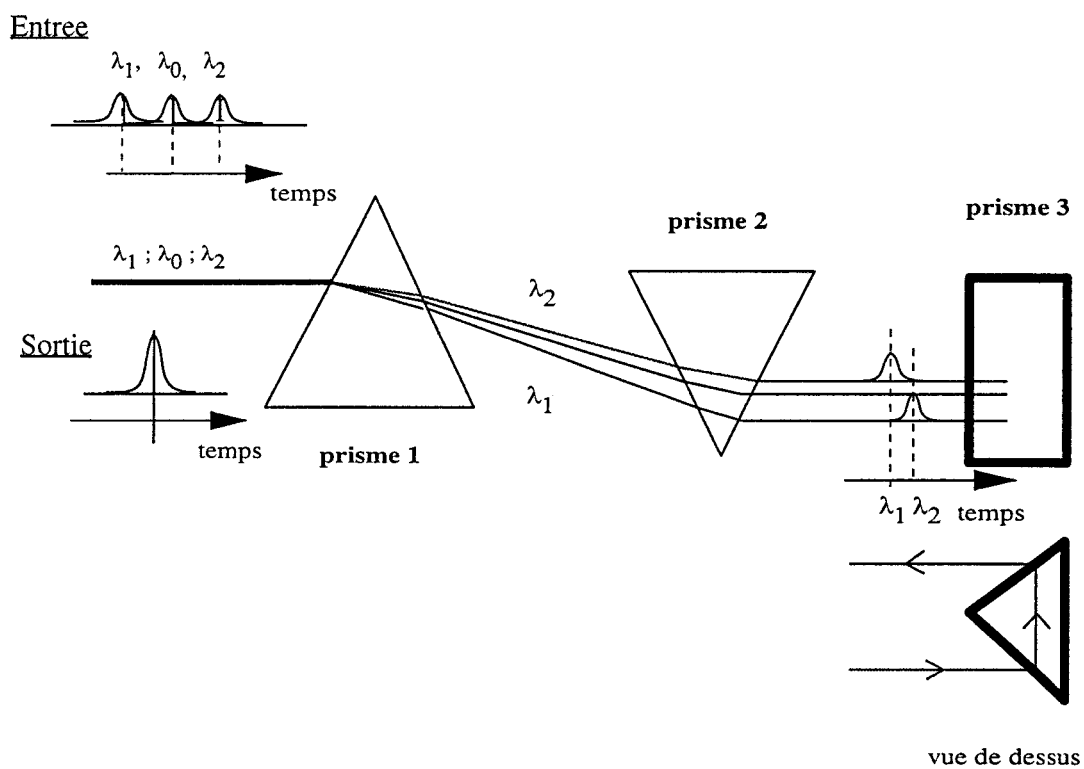


FIG. 2.2 – Compensation de la dispersion de la vitesse de groupe

Les impulsions de sonde et de pompe sont focalisées au même endroit dans l'échantillon afin d'assurer leur superposition spatiale. Le décalage temporel entre les impulsions de pompe et de sonde, qui détermine le temps auquel est faite la mesure, est réalisé par la ligne à retard contrôlée informatiquement et placée sur le trajet de l'impulsion de sonde (résolution  $0.1\mu m$ ). Ce dispositif modifie la longueur du trajet optique de la sonde à l'aide de miroirs mobiles: l'allongement du chemin optique de  $30\mu m$  correspond à un décalage temporel de 100fs.

Une seconde lentille  $F_2$  est placée après l'échantillon (figure 2.1). Le signal est détecté sur l'impulsion sonde sortant de l'échantillon. L'impulsion passe dans un polariseur  $P_3$  orienté à  $-45^\circ$  du plan de polarisation de l'impulsion pompe. Ce deuxième polariseur placé après l'échantillon est ajusté de façon à obtenir la complète extinction de l'impulsion de sonde en absence d'échantillon; il est parfaitement croisé avec le polariseur  $P_2$ .

### La détection (figure 2.3)

La variation d'indice induite par l'impulsion de pompe polarisée selon  $z$  est notée  $\Delta n(t) = (n_{//} - n_{\perp})$  où  $//$  et  $\perp$  font référence à la direction de polarisation de l'impulsion de pompe  $E^p$ . Lorsqu'un second champ polarisé dans le plan  $(xz)$  est appliqué, il subira une différence de phase  $\phi(t)$  entre ses deux composantes  $E_{//}$  et  $E_{\perp}$  qui dépend de l'intensité de l'impulsion de pompe et se met sous la forme [47]:

$$\phi(t) = 2\pi l B E^p E^{p*}$$

ou

$$\phi(t) = \frac{2\pi l}{\lambda} \Delta n(t)$$

où  $B$  représente la réponse de l'échantillon à l'impulsion de pompe,  $\lambda$  est le longueur d'onde de la pompe et  $l$  la longueur de l'échantillon traversée par le faisceau de pompe.

Le champ sonde polarisé à  $45^\circ$  avant l'échantillon s'écrit à la sortie de l'échantillon:

$$\vec{E}^s : \begin{cases} E_x = \widetilde{E}_0(t, y) \\ E_y = 0 \\ E_z = E_0(\widetilde{t}, y) \cdot \exp(i\phi(t)) \end{cases}$$

où  $E_0(\widetilde{t}, y)$  correspond à l'écriture complexe du champ sonde avant sa traversée de l'échantillon et se met sous la forme générale:

$$E_0(t) \cdot \exp(i\omega_s t) \cdot \exp(-ik_s y)$$

Le champ détecté sur le polariseur  $\mathbf{P}_3$  parfaitement croisé orienté à  $-45^\circ$  se met sous la forme:

$$E^{sig} = \frac{\widetilde{E}_0(t, y)}{\sqrt{2}} (1 - \exp(i\phi(t)))$$

L'intensité détectée s'écrit [12] [22]:

$$\begin{aligned} S(t) &= E^{sig} \cdot E^{sig*} = \frac{1}{2} E_0^2(t) \cdot (1 - \exp(i\phi(t))) \cdot (1 - \exp(-i\phi(t))) \\ &= \frac{1}{2} E_0^2(t) \cdot (1 - 2\cos(\phi(t)) + \sin^2(\phi(t))) \\ &= E_0^2(t) \cdot (1 - \cos(\phi(t))) \\ &= 2 \cdot E_0^2(t) \cdot \sin^2\left(\frac{\phi(t)}{2}\right) \end{aligned} \quad (2.1)$$

$\phi(t)$  étant faible, l'expression de l'intensité détectée s'écrit:

$$S(t) = E_0^2(t) \left(\frac{\phi(t)}{2}\right)^2$$

Ce dispositif de détection où les deux polariseurs sont parfaitement croisés est appelé détection homodyne.

Dans le cas d'impulsions, le signal s'écrit:

$$S(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} I^{sonde}(t - \tau) \left( \int_{-\infty}^{+\infty} R(t - t') \cdot I^{pompe}(t') dt' \right)^2 dt$$

Le signal dépend du carré de la phase et donc du carré de la fonction réponse  $R(t)$  du milieu.

Compte tenu du faible signal obtenu sur l'eau, à cause de la faible anisotropie du tenseur de polarisabilité moléculaire, le signal doit être augmenté en utilisant la détection hétérodyne [12] [48] [36]. Derrière le polariseur  $\mathbf{P}_2$ , une lame quart d'onde est ajoutée; son axe optique est aligné avec ce polariseur. La direction de polarisation de la sonde est modifiée d'un angle  $\epsilon$  faible ( $2^\circ$ ) en tournant  $\mathbf{P}_2$ ; les axes optiques de la lame et du polariseur ne sont plus alignés; le champ en sortie de lame s'écrit alors comme la somme de deux composantes: l'une selon l'ancienne direction de polarisation  $\mathbf{P}_2$  (à  $45^\circ$ ) et l'autre perpendiculaire. Compte tenu de la faible valeur de  $\epsilon$ , la première composante est pratiquement égale au champ sonde et donnera naissance au même signal que précédemment. L'autre composante se met sous la forme  $\pm i\epsilon E^s$ , elle représente un champ appelé "**champ local**". L'intensité détectée s'écrit maintenant

$$I^{sig} + \epsilon^2 \cdot I^{sonde} \pm 2 \cdot \Re e l (E^{sig} \cdot E^{s*})$$

Le premier terme est la contribution du signal homodyne; le second celle du champ local et le troisième terme constitue le signal hétérodyne.

La valeur de l'angle  $\epsilon$  est choisie de façon à obtenir l'intensité du signal homodyne négligeable vis-à-vis de l'hétérodyne. La contribution du champ local est faible, elle sera éliminée par détection synchrone. Le signal détecté n'est plus quadratique vis-à-vis de l'intensité de la pompe et de la fonction réponse  $R$  de l'échantillon mais devient linéaire; il s'écrit formellement dans le cas d'impulsions:

$$S(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} I^{sonde}(t - \tau) \left( \int_{-\infty}^{+\infty} R(t - t') \cdot I^{pompe}(t') dt' \right) dt$$

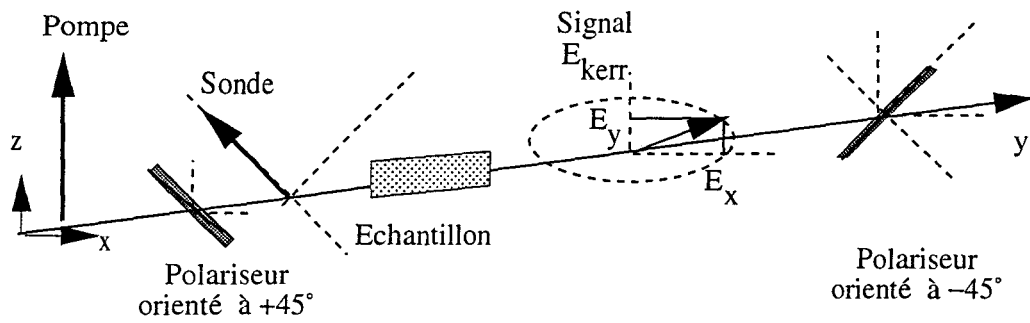


Figure 2-3 (a):  
Détection Homodyne

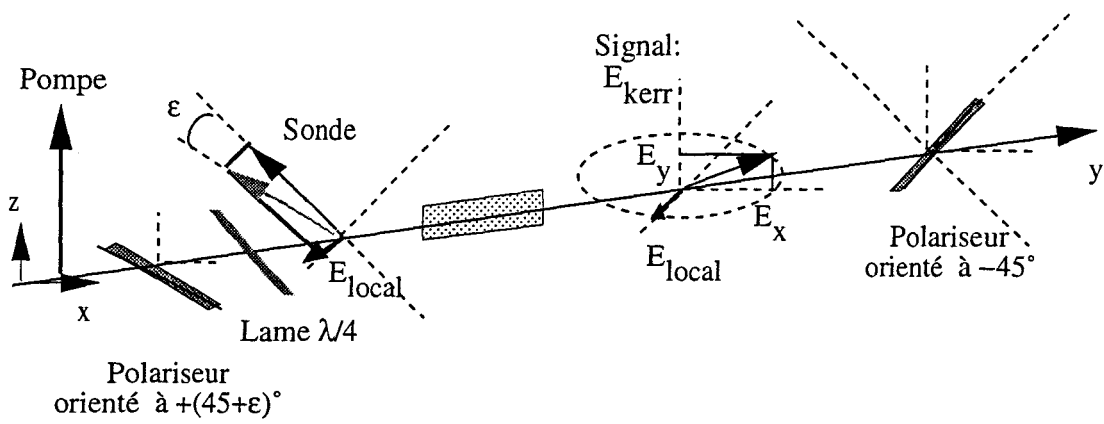


Figure 2-3(b):  
Détection Hétérodyne

FIG. 2.3 – Principe de détection homodyne (a) et hétérodyne (b)

La détection se fait au moyen d'un monochromateur (50nm passe bande) calé sur la longueur d'onde de la sonde pour filtrer toute lumière résiduelle de la pompe. Un photomultiplicateur (PM) est placé derrière. Une détection synchrone est utilisée pour éliminer la contribution du champ local. Le principe est le suivant:

- *Le modulateur:*

Le système laser délivre des impulsions à un taux de répétition de 82 MHz. Le photomultiplicateur n'ayant pas un temps de réponse suffisamment court, il ne peut déceler ces impulsions et voit une lumière continue. On module alors le signal en plaçant sur le trajet de l'impulsion de pompe un disque perforé, un modulateur. Le modulateur découpe le faisceau laser à une fréquence  $f$  (3kHz) liée aux nombres d'ouvertures et à sa vitesse de rotation. Le photomultiplicateur pourra maintenant suivre la découpe de l'impulsion à la fréquence  $f$ . Dans l'expérience Kerr, la pompe est donc modulée à la fréquence  $f$  et la sonde est considérée comme un faisceau continu par le PM. Lorsque le modulateur laisse passer la pompe, elle interagit avec la sonde et donne ainsi une impulsion signal. Ce signal contient les renseignements sur l'interaction pompe-sonde, autrement dit le signal Kerr, et le champ local. Si ensuite le modulateur ne laisse pas passer la pompe, il n'y a plus d'interaction possible entre la pompe et la sonde et donc plus de signal. Seule la contribution du champ local reste. La contribution du champ local est toujours présente est peu être considérée comme un bruit au signal Kerr. Le PM détecte donc une fonction créneau de fréquence  $f$ : le signal plus le bruit lorsque le modulateur ne bloque pas l'impulsion pompe; le bruit lorsque la pompe ne passe pas. Cette fonction est ensuite envoyée vers une détection synchrone.

- *La détection synchrone:*

Elle décelle l'amplitude des composantes sinusoïdales à la fréquence  $f$  du modulateur.

Le bruit, qui est superposé à la fonction créneau et qui n'est pas à cette fréquence, sera rejeté. Ainsi le champ local est éliminé.

### La résolution temporelle du dispositif expérimental

La résolution temporelle du dispositif expérimental est déterminée en mesurant le signal Kerr obtenu sur une lame de quartz. Dans ce cas, la réponse nucléaire est négligeable et le signal n'est composé que de la réponse électronique liée à la fonction d'intercorrélation du laser. Finalement, le signal détecté sur la lame présente une largeur à mi hauteur de 100fs, ce qui correspond à la résolution temporelle expérimentale dans l'échantillon.

## 2.2 Présentation des résultats

Pour la préparation des échantillons, de l'eau ultrapure et de l'acide chlorhydrique concentré à 37% sont utilisés. Les solutions sont filtrées par des filtres d'acétate de cellulose de porosité  $0.22\mu m$  afin de réduire la présence de poussières. La cellule est en quartz. La température est réglée par une circulation de liquide thermostaté à  $\pm 0.1K$ .

Les signaux ont été enregistrés entre 0 et 10 ps.

### 2.2.1 Analyse des signaux

#### Description d'un signal Kerr

Le signal obtenu sur l'eau pure et sur une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 3M à température ambiante est présenté sur la figure 2.4. Le profil du signal consiste en:

- un pic intense positionné autour de 0 ps dû à la réponse électronique considérée comme

instantanée du milieu. Le maximum du pic est le zéro effectif de l'échelle des temps. Cette partie du signal est proportionnelle à la fonction de corrélation du laser.

- Ce pic est suivi d'une décroissance qui s'étend sur quelques picosecondes et qui représente la relaxation de la biréfringence induite: c'est la contribution nucléaire au signal Kerr.

Pour l'étude dynamique de l'eau pure et des solutions aqueuses, c'est la contribution nucléaire du signal qui est étudiée.

### Modélisation des signaux

Compte tenu des études précédentes (voir par exemple ref: [11]), la contribution nucléaire a été représentée par une décroissance biexponentielle:

$$S(\tau) = \frac{A_l}{\tau_l} \cdot \exp\left(\frac{-\tau}{\tau_l}\right) + \frac{A_c}{\tau_c} \cdot \exp\left(\frac{-\tau}{\tau_c}\right)$$

Le choix de représenter cette contribution par une somme de deux exponentielles reproduit les données expérimentales sur la gamme de température et de concentration de façon satisfaisante.

La procédure mathématique adoptée pour reproduire cette partie du signal est la suivante (figure 2.5):

- Le signal est représenté en échelle logarithmique. Le premier temps correspondant à l'exponentielle de plus grande amplitude est extrait de la partie située dans l'intervalle des temps allant de la picoseconde à quelques picosecondes.
- La fonction exponentielle  $\frac{A_l}{\tau_l} \cdot \exp\left(\frac{-t}{\tau_l}\right)$  est alors soustraite au signal expérimental.



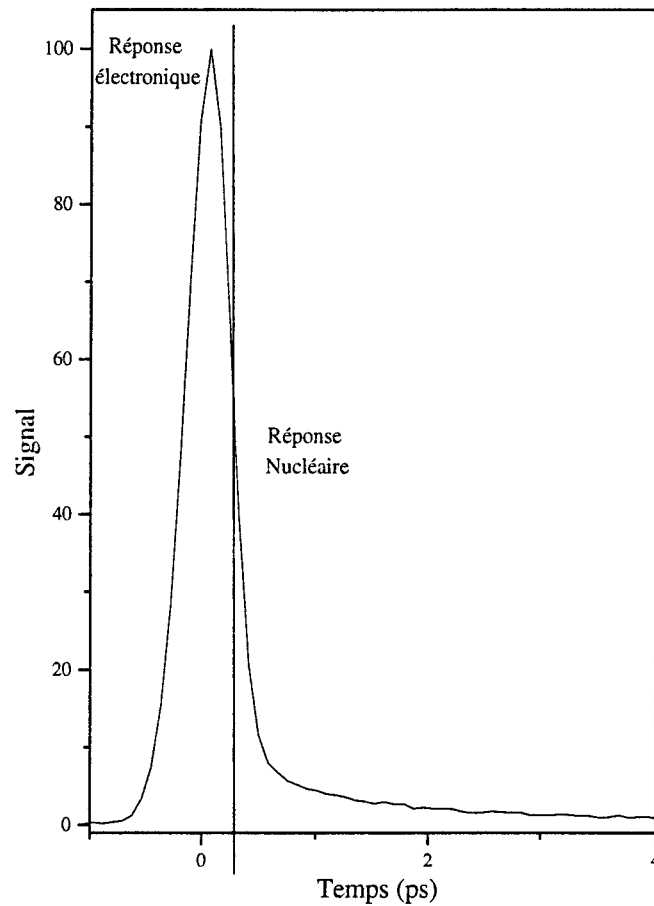


FIG. 2.4 – Description d'un signal Kerr

- Le temps  $\tau_c$  est ensuite extrait de la partie restante.
- La fonction biexponentielle obtenue est ensuite ajustée au signal expérimental.

La figure 2.5 montre une exploitation de signal pour une solution d'HCl 3M à 303K.

A température élevée, le deuxième temps de relaxation  $\tau_c$  est inférieur à 500 fs. Mais la

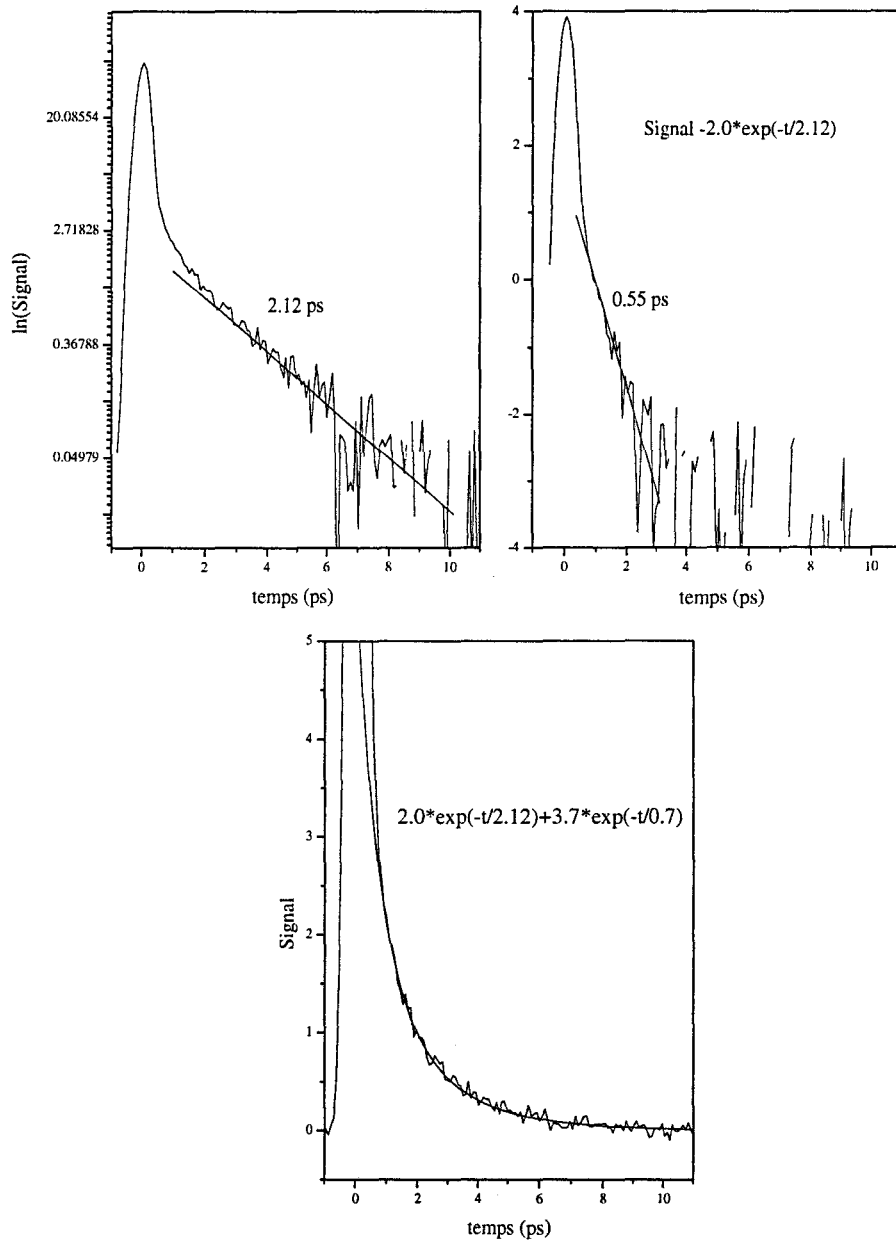


FIG. 2.5 – *Reproduction des signaux Kerr*

méthode utilisée nous a permis d'identifier les deux processus.

Température (K)	$\tau_c(ps)$	$\tau_l(ps)$
269	$0.95 \pm 0.06$	$3.20 \pm 0.40$
278	$0.82 \pm 0.06$	$2.60 \pm 0.40$
283	$0.71 \pm 0.06$	$2.00 \pm 0.40$
293	$0.63 \pm 0.06$	$1.70 \pm 0.40$
303	$0.52 \pm 0.06$	$1.45 \pm 0.35$
313	$0.47 \pm 0.06$	$1.25 \pm 0.35$
323	$0.40 \pm 0.06$	$1.15 \pm 0.35$

TAB. 2.1 – *Temps de relaxation obtenus expérimentalement pour l'eau pure*

Les résultats sont regroupés dans les tableaux 2.1 et 2.2. Les barres d'erreur sont obtenues à partir des paramètres de la fonction biexponentielle obtenus pour différentes données.

### Conclusion

Les signaux sont correctement représentés par une somme de deux exponentielles mettant en évidence deux processus de relaxation indépendants. Afin de déterminer les processus mis en jeu dans ces relaxations, l'analyse des temps  $\tau_c$  et  $\tau_l$  a été faite en fonction de la température et de l'acidité des solutions.

Température (K)	$\tau_c(ps)$	$\tau_l(ps)$
258	$1.52 \pm 0.10$	$6.40 \pm 0.20$
263	$1.35 \pm 0.10$	$5.00 \pm 0.15$
268	$1.00 \pm 0.10$	$4.00 \pm 0.15$
273	$0.90 \pm 0.07$	$3.90 \pm 0.15$
278	$0.83 \pm 0.07$	$3.30 \pm 0.15$
283	$0.78 \pm 0.07$	$3.00 \pm 0.15$
288	$0.70 \pm 0.07$	$2.50 \pm 0.20$
293	$0.60 \pm 0.06$	$2.50 \pm 0.20$
298	$0.60 \pm 0.06$	$2.40 \pm 0.25$
303	$0.57 \pm 0.06$	$2.30 \pm 0.25$
313	$0.60 \pm 0.06$	$1.90 \pm 0.25$
323	$0.45 \pm 0.06$	$1.60 \pm 0.30$
333	$0.35 \pm 0.06$	$1.40 \pm 0.30$

TAB. 2.2 – Temps de relaxation obtenus expérimentalement pour HCl 3M

### 2.2.2 Comportement des dynamiques lente et rapide en fonction du pH et de la température

La dynamique rapide:  $\tau_c$

Sur la figure 2.6 est représentée l'évolution du temps  $\tau_c$  en fonction de la température et pour différentes valeurs de pH.

### Influence de la température

Les relaxations sont plus rapides à haute température: les temps respectifs diminuent. Il apparait que le comportement vis-à-vis de la température est le même quelque soit le pH de la solution. Les résultats obtenus sur l'eau pure sont en accord avec ceux obtenus par d'autres groupes [12] [11].

### Influence de l'acidité de la solution

Elle n'a aucune influence sur le temps de relaxation le plus rapide.

## **La dynamique lente: $\tau_l$**

Sur la figure 2.7 sont représentées les évolutions du temps  $\tau_l$  en fonction de la température et de l'acidité de la solution.

### Influence de la température

L'évolution du temps en fonction de la température est la même que celle du temps de relaxation la plus rapide quelque soit le pH de la solution.

Cette similitude est encore plus visible lorsqu'ils sont représentés en fonction  $(\eta/T)$  (figure 2.8). Les temps coïncident alors pour toutes les concentrations compte tenu de la barre d'erreur. Cette approche est dictée par la relation de Debye-Stokes-Einstein utilisée dans une

approche hydrodynamique pour décrire la dépendance du temps de relaxation rotationnelle moléculaire vis-à-vis de la température:

$$\tau = \frac{V_{eff}\eta}{k_B T} \quad (2.2)$$

où  $\eta$  est la viscosité de la solution,  $T$  la température,  $k_B$  la constante de Boltzmann. La viscosité des solutions est calculée d'après l'étude faite par B.R.Breslau [4] sur le calcul de la viscosité des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique.

### Influence du pH de la solution

La différence de comportement entre les deux temps de relaxation réside dans l'augmentation du temps le plus lent  $\tau_1$  avec la concentration en acide de la solution. Pour des températures inférieures à 303K, la différence entre les temps de relaxation de l'eau et celui de la solution en HCl 3M est de l'ordre de 1ps. Pour des températures supérieures, cet écart diminue.

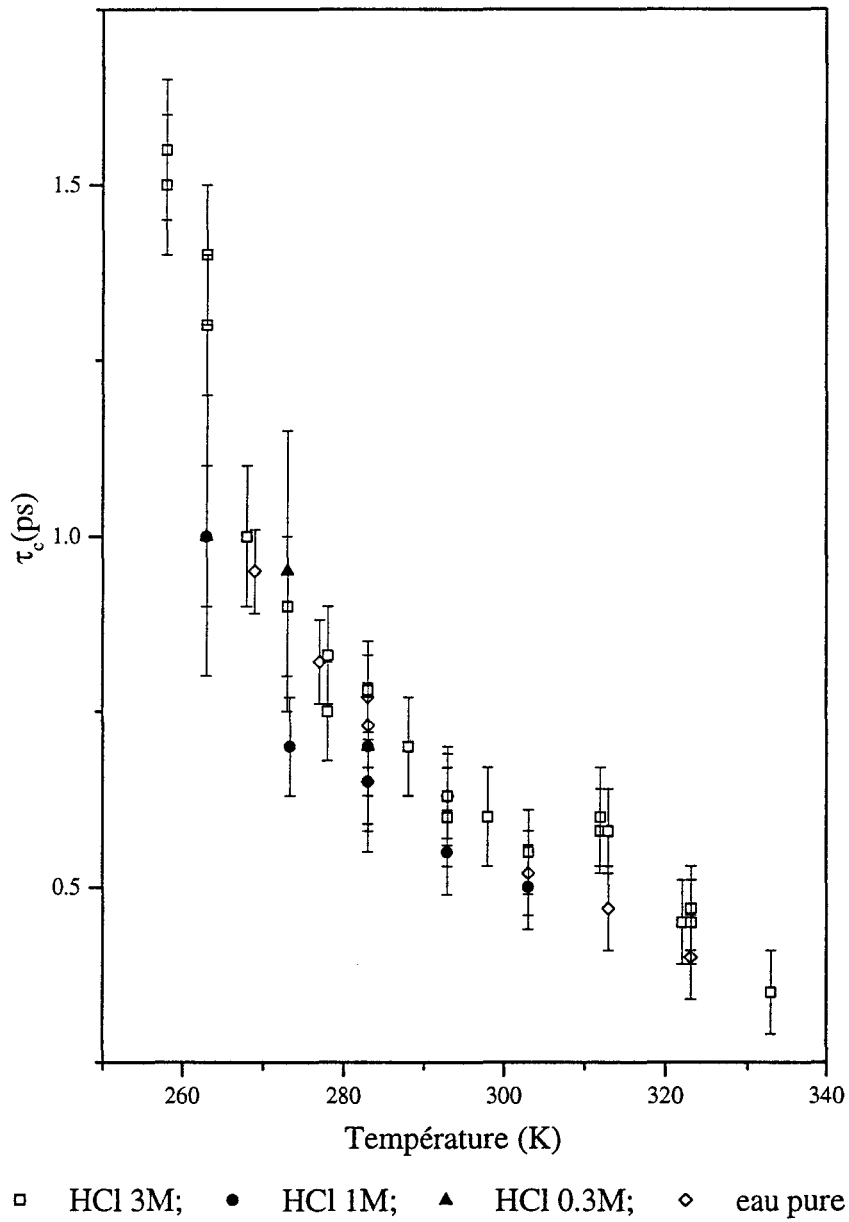


FIG. 2.6 – Temps de relaxation rapide en fonction de la température et du pH de la solution

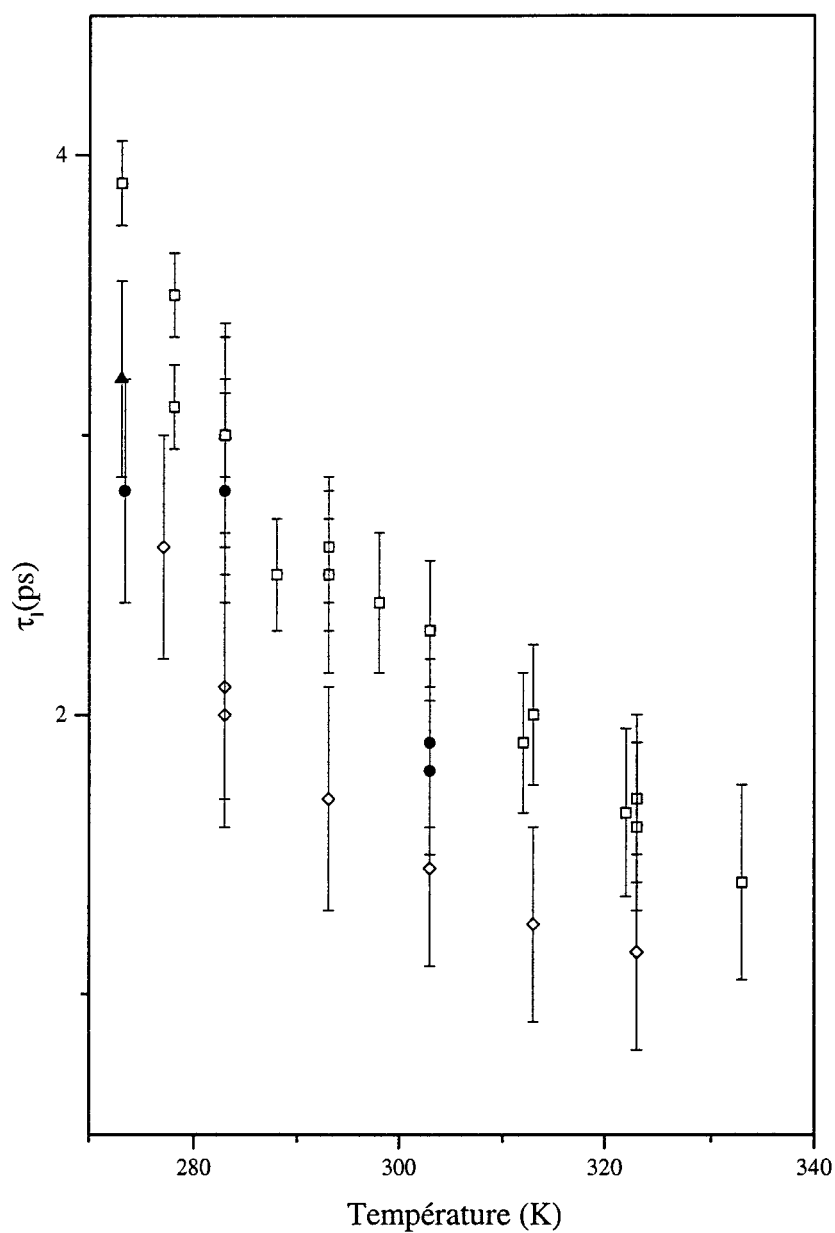


FIG. 2.7 – Temps de relaxation lente en fonction de la température et du pH de la solution



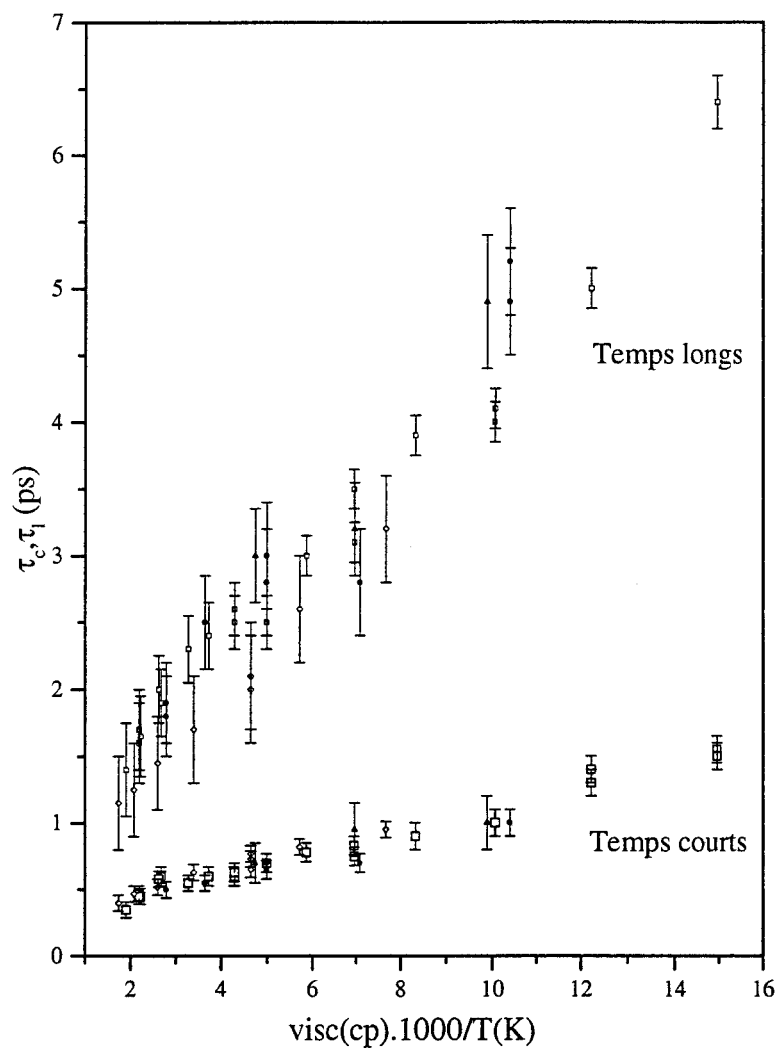


FIG. 2.8 – Temps de relaxation corrigés par la viscosité de la solution

### Les poids relatifs ( $a_i = \frac{A_i}{A_i + A_c}$ )

En traçant les intensités relatives  $a_i$  (figures 2.9 et 2.10) pour chaque processus, il apparaît que l'intensité relative du processus lent diminue avec l'augmentation de la concentration en acide dans la solution.

En normalisant le poids du comportement le plus rapide ( $a_c = 1$ ), la contribution  $\frac{a_l}{a_c}$  du processus lent associé à  $\tau_l$  augmente considérablement (facteur 5) lorsque l'on passe de l'eau pure à la concentration de  $3\text{mol.l}^{-1}$  (figure 2.11). Cette augmentation semble montrer une dépendance linéaire avec la concentration en acide.

### Conclusion

Les résultats concernant l'eau pure confirment ceux obtenus antérieurement [11] [12]. Les remarques importantes sur les résultats expérimentaux peuvent être résumées de la façon suivante:

- Dans la gamme de températures considérée et pour toutes les concentrations en acide chlorhydrique des solutions, la partie nucléaire du signal Kerr obtenu expérimentalement est reproduite par une fonction biexponentielle.  
L'augmentation de la concentration en acide de la solution affecte l'intensité du signal Kerr qui augmente sans en modifier la forme.
- Les temps de relaxation ont un comportement similaire vis-à-vis de la température: les processus de relaxation sont plus rapides lorsque la température augmente.
- Seul le temps de relaxation lente  $\tau_l$  dépend du pH de la solution et augmente avec l'acidité.

- La contribution du processus lent augmente lorsque la température diminue et lorsque l'acidité de la solution augmente.

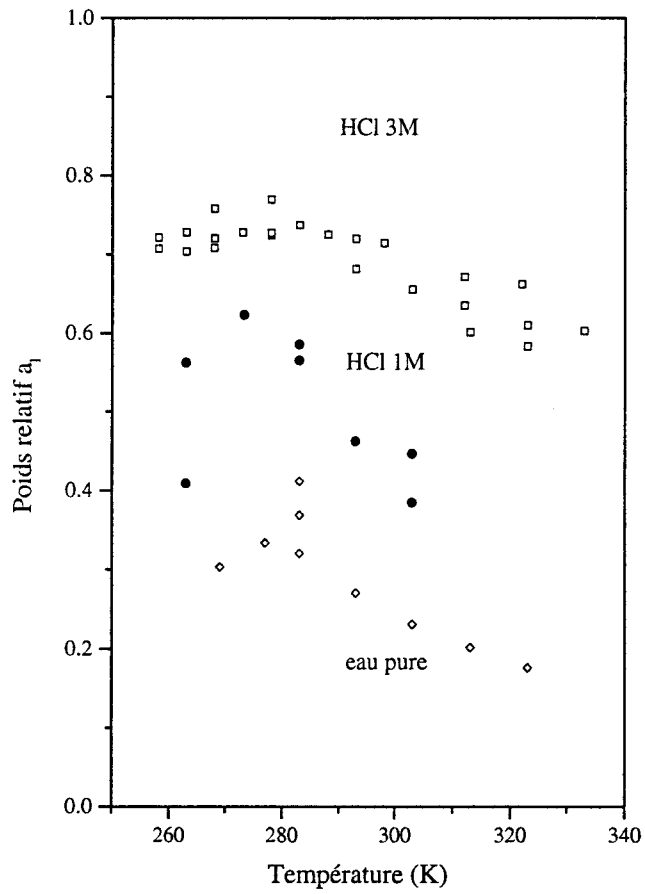


FIG. 2.9 – Poids relatifs de la relaxation lente

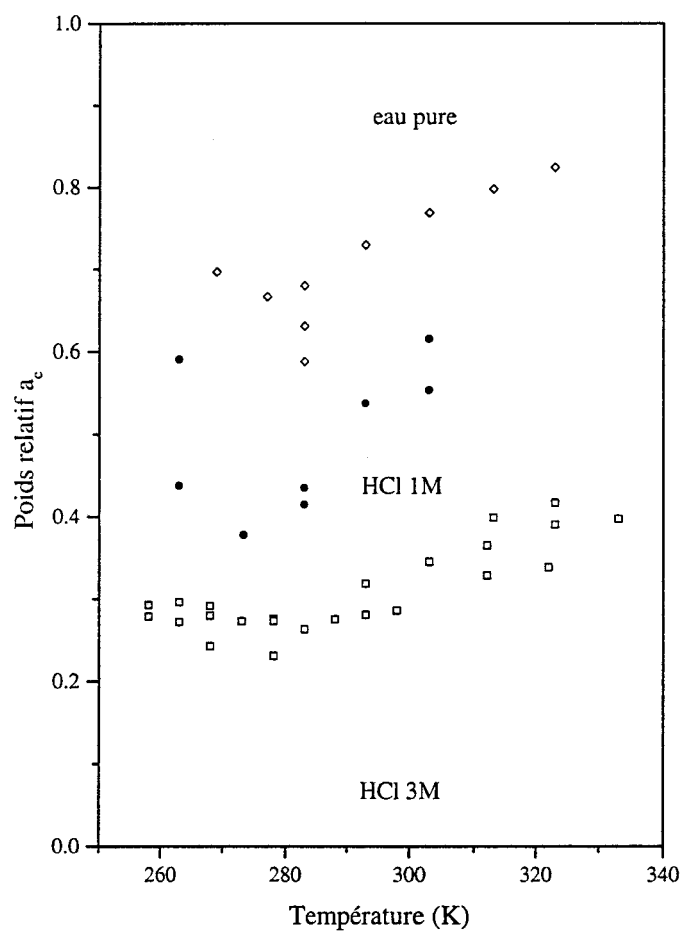


FIG. 2.10 – Poids relatifs de la relaxation rapide

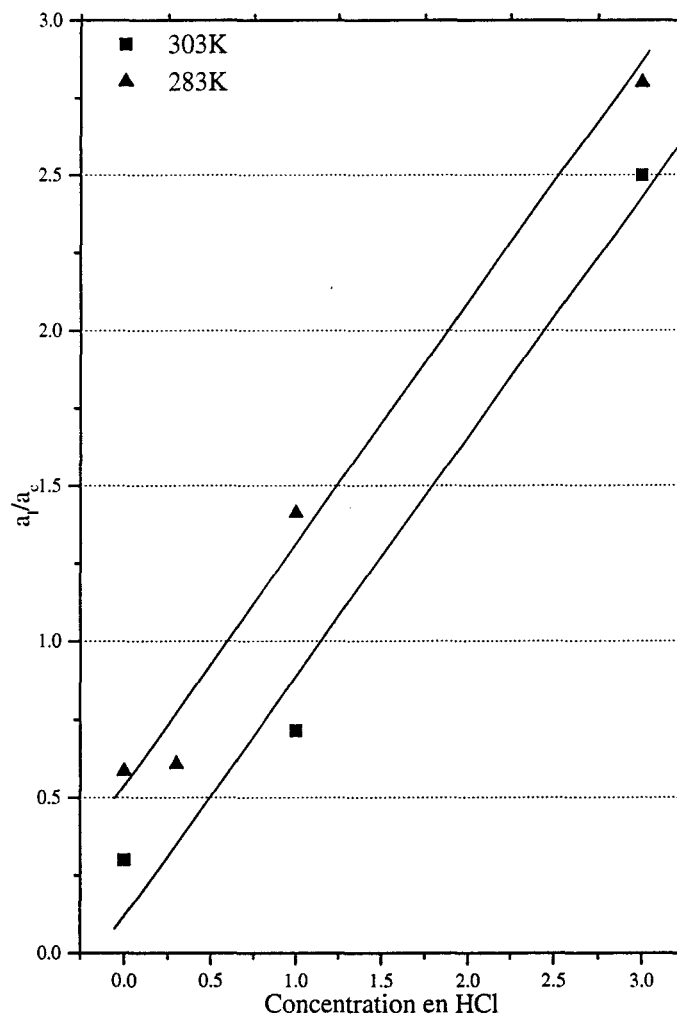


FIG. 2.11 – Poids de la composante lente

## 2.3 Discussion

A partir des remarques qualitatives précédentes, il faut maintenant étudier chaque processus séparément afin d'en trouver une interprétation.

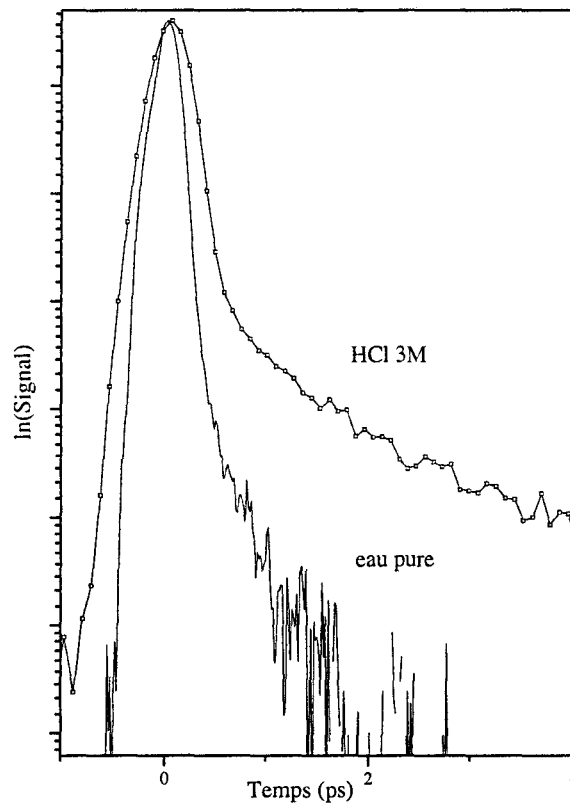


FIG. 2.12 – Evolution du signal en fonction de l'acidité de la solution

Les intensités des signaux Kerr augmentent avec l'acidité de la solution (figure 2.12). Mais leur reproduction avec la somme de deux exponentielles est satisfaisante quelque soit la concentration en acide et la température de la solution. Il est alors possible de faire l'hypothèse que les propriétés structurales et dynamiques qui déterminent les processus de

relaxation observés sont les mêmes dans l'eau pure et dans les solutions aqueuses d'acide chlorhydrique.

L'effet Kerr optique résolu dans le temps mesure la fonction de corrélation de la susceptibilité linéaire de l'échantillon, à savoir  $\langle \chi_{xz}(t) \cdot \chi_{xz}(0) \rangle$ .

En première approche, la susceptibilité peut s'exprimer comme la somme des polarisabilités individuelles moléculaires. Elle se met alors sous la forme:

$$\langle \sum_{m=1}^N \alpha_{xz}^m(t) \cdot \alpha_{xz}^m(0) \rangle$$

où  $\alpha_{xz}^m$  est la composante xz du tenseur de polarisabilité moléculaire exprimée dans le référentiel du laboratoire, à savoir  ${}^tR \cdot \overline{\overline{\alpha}}_0 \cdot R$  où  $\overline{\overline{\alpha}}_0$  est le tenseur de polarisabilité moléculaire dans le référentiel de la molécule et où  $R$  est la matrice de rotation de la molécule. Mais dans le cas de l'eau, cette écriture n'est pas acceptable. Sa polarisabilité  $\overline{\overline{\alpha}}_0$  étant pratiquement isotrope ( $1.44 \text{ \AA}^3$ ), la contribution au signal Kerr ne contiendrait alors que des termes de la forme  $\alpha \cdot \overline{\overline{I}}$  où  $\overline{\overline{I}}$  est le tenseur identité; les matrices de rotation vérifiant  ${}^tR \cdot R = \overline{\overline{I}}$ . La contribution au signal serait par conséquent négligeable.

Les relaxations observées ne concernent donc pas les relaxations des molécules individuelles contrairement à ce qui est observé dans d'autres liquides tels que  $CS_2$  qui possède une polarisabilité moléculaire anisotrope [31] [49]. Cela amène alors à la conclusion que le signal observé en effet Kerr est essentiellement intermoléculaire de nature. La susceptibilité de l'échantillon ne doit donc pas être considérée comme la somme des polarisabilités moléculaires individuelles mais plutôt comme une somme de polarisabilités d'agrégats qui sont anisotropes.

L'eau et les solutions aqueuses sont caractérisées par un degré de connectivité intermolé-



culaire important; la molécule d'eau peut en effet former jusqu'à quatre liaisons hydrogène avec ses plus proches voisins formant ainsi localement **des agrégats moléculaires** dont la nature dépend de la présence de protons dans l'eau [50].

Les solutions acides diffèrent fortement des solutions aqueuses. Le proton  $H^+$  ne se trouve pas sous cette forme isolée mais forme des complexes avec les molécules d'eau  $(H_2O)_nH^+$ ; les valeurs  $n > 2$  sont les plus probables.

Il y a donc dans l'eau pure et les solutions aqueuses des associations moléculaires différentes:

- la liaison hydrogène existant entre deux molécules voisines.
- les agrégats moléculaires locaux formés par des molécules d'eau liées entre elles par liaison hydrogène.
- les agrégats formés autour du proton.

Ayant précisé les différents processus intermoléculaires intervenant dans les solutions aqueuses, nous allons attribuer l'origine des deux temps de relaxation expérimentaux en fonction des processus d'association cités précédemment.

Le temps de relaxation le plus court  $\tau_c$  est indépendant du pH de la solution. Ce temps ne peut alors pas être rattaché aux agrégats moléculaires dont la nature dépend de la concentration en proton.

Sur la figure 2.13, sont représentés les temps courts  $\tau_c$  en fonction de l'inverse de la température (loi d'Arrhénius) pour les différentes concentrations. Les énergies d'activation calculées sont représentées dans le tableau 2.3. Les valeurs trouvées ne dépendent pas de l'acidité de

la solution et sont égales à celle calculée pour l'eau pure soit 2.7 kcal/mol. Cette valeur de l'énergie associée au processus rapide est en accord avec la valeur obtenue par Montrose (3kcal/mol)[40], par Conde et Teixeira (2.7 kcal/mol) [37], et correspond à la valeur de l'énergie de formation de la liaison hydrogène calculée dans différents travaux théoriques [51] [52] [53].

Solution	$E_l$ (kcal/mol)	$E_c$ (kcal/mol)
eau pure	$3.2 \pm 0.2$	$2.8 \pm 0.1$
HCl 3M	$3.6 \pm 0.1$	$2.7 \pm 0.2$
HCl 1M	$3.5 \pm 0.4$	$2.7 \pm 0.1$
HCl 0.3M	$3.5 \pm 0.5$	$2.6 \pm 0.1$

TAB. 2.3 – *Energies d'activation*

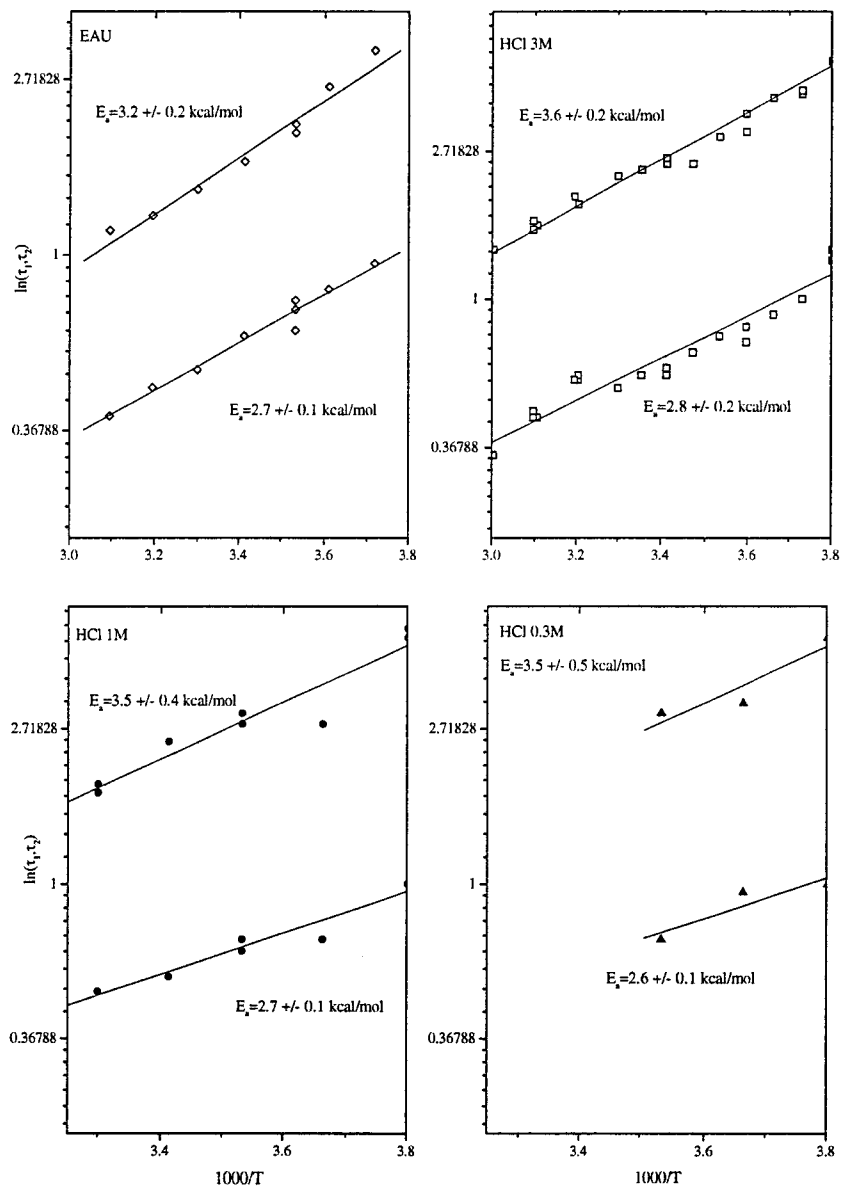


FIG. 2.13 – Graphes Arrhénius des temps de relaxation lents et courts

Le temps court a donc été attribué à la durée de vie de la liaison hydrogène. Des études faites en diffusion Rayleigh [37] [40] [54] ont permis de déterminer ce temps et sont confirmées par nos résultats.

Contrairement au temps de relaxation  $\tau_c$ , le temps long  $\tau_l$  dépend de la concentration en acide dans la solution (figure 2.7). Ce temps peut donc être relié aux agrégats moléculaires  $H_{2n}O_n$  dont la nature dépend de la concentration en protons par formations de complexes  $H_{2n+1}O_n^+$ . L'augmentation importante du signal expérimental et l'augmentation du poids relatif ( $\frac{a_l}{a_c}$ ) avec l'acidité de la solution montrent l'existence dans l'échantillon d'espèces polarisables qui sont liées à la présence du proton dans les solutions. Récemment, des études théoriques ont été entreprises sur les propriétés électriques de l'ion oxonium  $H_5O_2^+$  [55] [56]. Ces calculs ont montré que cet ion avait une polarisabilité très anisotrope et supérieure à celle d'une molécule d'eau isolée. Ainsi, la polarisabilité locale des réseaux et donc celle du liquide va augmenter et sera également plus anisotrope. Ceci explique alors l'augmentation des signaux expérimentaux observée lorsque de l'acide chlorhydrique a été ajoutée dans l'eau (figure 2.12). Le temps  $\tau_l$  caractérise donc ces agrégats moléculaires présents dans l'eau et dans les solutions acides où ils sont protonés.

Des études théoriques [57] et expérimentales [54] [58] ont montré que l'addition d'acide dans l'eau avait un large effet sur la longueur moyenne de la liaison OH...O dans la proximité de l'ion: sa valeur décroît de 2.85 Å dans l'eau pure à 2.52 Å dans une solution 13.8 M d'acide chlorhydrique. Augmenter la concentration en acide dans la solution a donc pour effet de stabiliser ces complexes en renforçant la liaison hydrogène entre les molécules d'eau à la proximité du proton. Ce temps long a donc été attribué à la durée de vie de ces agrégats  $H_{2n}O_n$  et  $H_{2n+1}O_n^+$ . L'augmentation du temps avec la concentration en acide montre leur stabilisation par ajout d'acide.

Revenons sur le comportement du temps long en fonction de la température. Lorsque la température augmente (figure 2.7), le nombre, la taille et la stabilité des agrégats moléculaires diminuent [57]. Ceci explique alors que  $A_i$  diminue avec la température autrement dit que la contribution au signal Kerr du processus diminue.

Mais la viscosité des solutions (figure 2.8) est très dépendante de la taille, du nombre et de la stabilité des agrégats présents. C'est pourquoi l'équation 2.2 peut être utilisée pour normaliser ce temps de relaxation vis-à-vis de la viscosité; ainsi lorsque le temps  $\tau_l$  est représenté en fonction de  $\eta/T$ , la dépendance vis-à-vis de l'acidité n'apparaît plus.

Dans des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique étudiées, toutes les molécules d'eau ne sont pas engagées dans des complexes  $(H_2O)_n H^+$ . Il y a un échange continu entre les molécules d'eau du liquide de coeur et celle des complexes protonés. Cela fait intervenir la formation et la cassure de liaisons hydrogène donnant naissance à la formation et à la destruction de ces agrégats. La susceptibilité de l'échantillon sera alors modulée par la formation et la cassure de liaison hydrogène et des agrégats moléculaires; ceci est à l'origine de la relaxation biexponentielle observée. En effet, la durée de vie des agrégats protonés est plus longue que la durée de vie de la liaison hydrogène individuelle formée entre deux molécules d'eau.

Dans cette étude, la présence des ions chlorure n'a jamais été prise en considération. Leur effet sur les signaux expérimentaux a été ignoré. En effet, à des concentrations inférieures à 3M, nous pouvons confirmer que la présence de l'anion ne perturbe pas les dynamiques observées en effet Kerr-optique: les signaux ont été mesurés sur des solutions de Chlorure de sodium (NaCl) à des concentrations supérieures à 3M et n'ont présenté aucune différence

avec les signaux obtenus sur l'eau pure [11].

### **conclusion**

Le processus de relaxation associé au temps long  $\tau_l$  a donc été identifié à la relaxation de ces structures présentes dans l'eau qui a un caractère collectif.

La modulation de la susceptibilité produite par la formation et la cassure de la liaison hydrogène entre deux molécules d'eau du liquide a été attribuée au processus de relaxation associé au temps court  $\tau_c$ . Cette relaxation a un caractère plus local que le précédent.

L'image importante qui ressort de cette étude est que deux types de structures coexistent dans l'eau: la molécule d'eau "libre" et l'eau structurée. Une étude faite en absorption IR sur l'eau montre l'existence de ces deux extrêmes [3].

## Troisième partie

# La simulation de dynamique moléculaire

# Chapitre 1

## La simulation de dynamique moléculaire

La mécanique statistique permet l'étude de systèmes physiques de façon exacte (gaz parfait...) ou à partir d'approximations. Elle conduit aux propriétés microscopiques du système et permet de calculer les valeurs macroscopiques. Mais certaines de ces approximations ( sur les interactions moléculaires) ne sont pas valables pour les liquides rendant l'étude du liquide difficile à effectuer analytiquement. La simulation joue donc un rôle important en apportant des solutions aux problèmes de mécanique statistique qui n'étaient alors pas résolus.

La première étape d'une simulation est l'utilisation d'un modèle mathématique (potentiel d'interaction intermoléculaire, géométrie de la molécule. . . ) qui représente le système. Le but est alors de calculer les propriétés macroscopiques du milieu considéré et de les comparer aux valeurs expérimentales. Cela permet de vérifier la validité du modèle microscopique employé.



## 1.1 La Description microscopique d'un liquide

### 1.1.1 Le principe

En mécanique classique, l'état microscopique d'un système est décrit en terme de positions  $q_i$  des centres de masse et en terme de moment  $p_i$  des particules qui le composent. Dans le cas de particules ponctuelles, les coordonnées  $q_i$  sont les coordonnées cartésiennes  $(x_i, y_i, z_i)$  des particules. Dans le cas des particules rigides, les coordonnées contiennent en plus les angles d'Euler spécifiques de leur orientation.

L'énergie totale  $E$  du système s'écrit comme la somme de l'énergie cinétique  $E_c$  (translation et rotation) et de l'énergie potentielle  $E_p$  des  $N$  particules de coordonnées  $q_i$  et de moment  $p_i$ :

$$E(p, q) = E_c(p) + E_p(q)$$

$$\text{avec } p = (p_1, \dots, p_N)$$

$$\text{et } q = (q_1, \dots, q_N)$$

$E_p(q)$  contient toutes les informations concernant les interactions intermoléculaires.

### 1.1.2 Les énergies potentielles d'interaction intermoléculaire

L'énergie potentielle peut être exprimée à l'aide de termes dépendant des coordonnées des molécules individuelles, des paires, des triplets...

$$E_p = \sum_{i=1}^N \left[ U_1(r_i) + \sum_{j \neq i}^N \left( U_2(r_i, r_j) + \sum_{k \neq j}^N U_3(r_i, r_j, r_k) + \dots \right) \right] \quad (1.1)$$

$U_1$  représente l'action d'un champ extérieur sur le système.

$U_2$  représente le potentiel d'interaction entre deux molécules, c'est le terme le plus important.

$$\begin{aligned}\sigma_{\alpha\beta} &= \frac{1}{2} \cdot (\sigma_{\alpha\alpha} + \sigma_{\beta\beta}) \\ \epsilon_{\alpha\beta} &= \sqrt{\epsilon_{\alpha\alpha} \cdot \epsilon_{\beta\beta}}\end{aligned}\tag{1.3}$$

où  $\epsilon_{\alpha\alpha}$  est la profondeur du minimum du potentiel.  $\sigma_{\alpha\alpha}$ , le diamètre de collision, indique la distance pour laquelle le potentiel est nul; ce sont des données atomiques.

Dans l'équation 1.2,  $r_{i_\alpha j_\beta}$  est la distance qui sépare les deux sites  $\alpha$  et  $\beta$  des deux molécules.

La description des molécules peut être améliorée en ajoutant des charges ponctuelles placées de façon à reproduire les moments multipolaires moléculaires tels que le moment dipolaire. Ceci se met alors sous la forme:

$$\vec{\mu}_i = \sum_{\alpha=1}^{N_{s_i}} z_\alpha \vec{r}_{i_\alpha}$$

où  $z_\alpha$  est la charge du site  $\alpha$ ,  $N_{s_i}$  le nombre de sites sur la molécule  $i$ ,  $r_{i_\alpha}$  la distance entre le centre de masse et le site  $\alpha$  de la molécule  $i$ . Ces multipôles peuvent prendre comme valeur celle qu'ils ont lorsque la molécule est isolée ou peuvent prendre une valeur effective choisie afin de mieux représenter la structure du liquide et ses propriétés.

Pour des ions, ou des molécules dipolaires, il faut tenir compte des interactions de type électrostatique à longue portée. La partie électrostatique de l'énergie prend alors les formes suivantes:

- Interaction charge-charge ou site chargé-site chargé:

$$V(r_{i_\alpha j_\beta}) = \frac{z_\alpha z_\beta}{4\epsilon_0 \pi \cdot r_{i_\alpha j_\beta}}$$

- Interaction ion-dipôle ou charge-dipôle:

$$V(r_{ij}) = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} z_i \vec{\mu}_j \cdot \vec{\nabla} \left( \frac{1}{r_{ij}} \right)$$

où  $\vec{\mu}_j$  est le moment dipolaire de la molécule  $j$ .

Si le potentiel d'interaction  $U_2$  est connu, on cherche à résoudre les équations de mouvement des particules; le système évolue alors sous les forces définies par les équations de Newton.

## 1.2 La dynamique moléculaire

### 1.2.1 Les équations de mouvement

Soit un système constitué de  $N$  molécules de masse  $m_i$  interagissant via un potentiel  $V$ . Soit  $\vec{r}_i$  le vecteur position du centre de masse de la particule  $i$ . En mécanique classique, le mouvement des particules est décrit en terme de translation du centre de masse et en terme de rotation autour du centre de masse. Les équations de Newton pour le centre de masse de chaque particule s'écrivent:

- Translation

$$\overline{F}_i(t) = m_i \frac{d^2 \overline{r}_i(t)}{dt^2} = m_i \overline{a}_i(t) \quad (1.4)$$

- Rotation

$$\overline{T}_i(t) = \frac{d}{dt} (\overline{I}_i \overline{\omega}_i(t)) \quad (1.5)$$

$\overrightarrow{F_i(t)}$  est la force totale et  $\overrightarrow{T_i(t)}$  le couple qui s'exercent sur la molécule  $i$ ,  $\overrightarrow{\omega_i(t)}$  son vecteur vitesse angulaire et  $\overline{I_i}$  son tenseur moment d'inertie.

Dans l'hypothèse d'interactions intermoléculaires réduites au terme de paire  $U_2$ , seules les interactions entre deux molécules sont prises en considération, la force  $\overrightarrow{F_i(t)}$  peut alors se mettre sous la forme:

$$\overrightarrow{F_i(t)} = -\overrightarrow{grad}(E_p) = -\sum_{i \neq j}^N \left( \frac{dE_p}{dr_{ij}} \right) \cdot \frac{\overrightarrow{r_{ij}}}{r_{ij}} = \sum_{i \neq j}^N \overrightarrow{F_{ij}(t)} \quad (1.6)$$

où  $\overrightarrow{F_{ij}(t)}$  est la force qu'exerce la molécule  $j$  sur la molécule  $i$ ,  $\overrightarrow{r_{ij}(t)}$  est le vecteur entre les molécules  $i$  et  $j$  avec

$$\overrightarrow{r_{ij}(t)} = \overrightarrow{r_i(t)} - \overrightarrow{r_j(t)}$$

Les équations 1.4 et 1.5 déterminent complètement la dynamique du système. La résolution numérique de ces équations prédit l'évolution dynamique du système. Des algorithmes ont donc été développés pour résoudre ces équations.

### 1.2.2 Résolution des équations de mouvement

La résolution suppose un calcul itératif où la valeur à l'instant  $(t + dt)$  se déduit de celle à l'instant antérieur  $t$  par un algorithme répété pas à pas. Le pas  $dt$ , incrément de temps entre deux calculs, est ajusté selon le système étudié. Il doit toujours être inférieur à la durée d'un déplacement d'amplitude égale à un diamètre moléculaire.

## La translation

Les algorithmes sont basés sur le développement de Taylor de la position et de la vitesse au temps  $(t + dt)$  du centre de masse de la molécule  $i$ :

$$\overrightarrow{r_i(t \pm dt)} = \overrightarrow{r_i(t)} \pm dt \cdot \overrightarrow{v_i(t)} + \frac{1}{2} \cdot dt^2 \cdot \overrightarrow{a_i(t)} + \dots \quad (1.7)$$

$$\overrightarrow{v_i(t \pm dt)} = \overrightarrow{v_i(t)} \pm dt \cdot \overrightarrow{a_i(t)} + \dots \quad (1.8)$$

où  $\overrightarrow{r_i(t)}$  est la position,  $\overrightarrow{v_i(t)}$  la vitesse et  $\overrightarrow{a_i(t)}$  l'accélération du centre de masse de la molécule  $i$  à l'instant  $t$ .

Les algorithmes permettant de résoudre les équations de mouvement sont nombreux. Le plus utilisé est celui de Verlet [1967].

### L'algorithme de Verlet

Il est basé sur la connaissance de la position et de l'accélération à l'instant  $t$  et de la position à l'instant  $(t - dt)$ . La vitesse n'est donc pas nécessaire pour calculer les trajectoires des molécules mais elle est nécessaire pour obtenir l'énergie cinétique du système.

En soustrayant  $\overrightarrow{r_i(t + dt)}$  et  $\overrightarrow{r_i(t - dt)}$  on obtient:

$$\overrightarrow{r_i(t + dt)} = 2\overrightarrow{r_i(t)} - \overrightarrow{r_i(t - dt)} + dt^2 \cdot \overrightarrow{a_i(t)}$$

avec

$$m \cdot \overrightarrow{a_i(t)} = \sum_j \overrightarrow{F_{ij}(t)}$$

La vitesse sera obtenue par:

$$\overrightarrow{v_i(t)} = \frac{\overrightarrow{r_i(t+dt)} - \overrightarrow{r_i(t-dt)}}{2dt}$$

La variante de cet algorithme est l'algorithme "saut de grenouille". Il fait intervenir explicitement la vitesse. Les quantités  $\overrightarrow{r_i(t)}$  et  $\overrightarrow{a_i(t)}$  sont calculées. Puis, la vitesse est évaluée à l'instant  $(t + \frac{dt}{2})$  par sa valeur à l'instant antérieur  $(t - \frac{dt}{2})$  selon

$$\overrightarrow{v_i(t + \frac{dt}{2})} = \overrightarrow{v_i(t - \frac{dt}{2})} + dt \cdot \overrightarrow{a_i(t)}$$

$\overrightarrow{r_i(t+dt)}$  est alors calculée par

$$\frac{\overrightarrow{r_i(t+dt)} - \overrightarrow{r_i(t)}}{dt} = \overrightarrow{v_i(t + \frac{dt}{2})}$$

Cet algorithme a l'avantage de calculer la vitesse explicitement non pas de calculer de différences entre les deux positions; ceci évite la perte en précision.

Une autre famille d'algorithmes est le "gear predictor corrector".

### le "gear predictor corrector"

Le schéma de cet algorithme est le suivant:

- À partir des développements de Taylor, les valeurs de la position, de la vitesse et de l'accélération au temps  $(t + dt)$  sont calculées en utilisant les valeurs au temps  $t$ .
- Les forces sont alors calculées via le potentiel à partir de la nouvelle position et la valeur de l'accélération à  $(t + dt)$  est alors recalculée par  $f/m$ .
- Les deux valeurs de l'accélération sont alors comparées et l'erreur est estimée. Les nouvelles positions et vitesses sont alors corrigées.

Cet algorithme nécessite un stockage important (positions, vitesses, accélérations aux temps  $t$  et  $(t + dt)$ ...). Ceci est un critère important quand on compare cet algorithme à l'algorithme de Verlet.

### La rotation

La méthode pour résoudre les équations de mouvement rotationnel est de construire un système de coordonnées moléculaires pour chaque molécule pour lequel le tenseur d'inertie  $\overline{\overline{I}}_i^m$  est diagonal;  $m$  désigne le référentiel moléculaire. Le passage entre le référentiel du laboratoire et le référentiel moléculaire de la molécule  $i$  se fait par la matrice  $A_i$  des angles d'Euler [60]. Un vecteur  $\vec{e}$  s'exprime dans le référentiel du laboratoire  $\vec{e}^l$  ou dans le référentiel de la molécule  $\vec{e}^m$  à l'aide de la matrice  $\overline{\overline{A}}_i$

$$\vec{e}^m = \overline{\overline{A}}_i \cdot \vec{e}^l$$

Pour résoudre les équations de mouvement rotationnel, Evans (1977) [61] a proposé l'utilisation des quaternions. Ces quaternions sont au nombre de quatre et s'expriment en fonction des angles d'Euler  $(\theta_i, \psi_i, \phi_i)$  de la molécule:

- $\xi_i = \sin(\theta_i/2) \cdot \sin(\psi_i - \phi_i)$
- $\eta_i = \sin(\theta_i/2) \cdot \cos(\psi_i - \phi_i)$
- $\zeta_i = \cos(\theta_i/2) \cdot \sin(\psi_i + \phi_i)$
- $\chi_i = \cos(\theta_i/2) \cdot \cos(\psi_i + \phi_i)$
- et vérifient  $\xi_i^2 + \eta_i^2 + \zeta_i^2 + \chi_i^2 = 1$

L'avantage d'utiliser les quaternions est qu'ils permettent une formulation des équations de mouvement rotationnel simple:

$$\begin{bmatrix} \dot{\xi}_i \\ \dot{\eta}_i \\ \dot{\zeta}_i \\ \dot{\chi}_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\zeta_i & -\chi_i & \eta_i & \xi_i \\ \chi_i & -\zeta_i & -\xi_i & \eta_i \\ \xi_i & \eta_i & \chi_i & \zeta_i \\ -\eta_i & \chi_i & -\zeta_i & \xi_i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \omega_{x,i}^m \\ \omega_{y,i}^m \\ \omega_{z,i}^m \\ 0 \end{bmatrix} \quad (1.9)$$

$\dot{\xi}_i, \dot{\eta}_i, \dot{\zeta}_i, \dot{\chi}_i$  sont les dérivées temporelles des quaternions

$\omega_{x,i}^m, \omega_{y,i}^m, \omega_{z,i}^m$  sont les composantes de la vitesse de rotation exprimée dans le référentiel de la molécule.

L'équation 1.9 s'écrit donc

$$\overrightarrow{\dot{q}_i(t)} = \frac{1}{2} \cdot \overline{\overline{Q_i(t)}} \cdot \overrightarrow{\omega_i^m(t)}$$

$\overrightarrow{q_i(t)}$  est le vecteur des quaternions, la matrice  $\overline{\overline{Q_i(t)}}$  est la matrice de rotation,  $\overrightarrow{\omega_i^m(t)}$  est le vecteur représentant les composantes de la vitesse angulaire dans le référentiel de la molécule.

Dans le référentiel moléculaire, le tenseur d'inertie est diagonal dont les composantes sont  $I_{x,i}^m, I_{y,i}^m, I_{z,i}^m$ . Comme dans le cas du mouvement translationnel, un algorithme de saut de grenouille peut être utilisé pour résoudre l'équation de mouvement 1.5. Il aura la forme suivante:

- $\overrightarrow{J_i^l}(t + dt) = \overrightarrow{J_i^l}(t - \frac{dt}{2}) + \frac{1}{2} \cdot dt \cdot \overrightarrow{T_i^l}(t)$
- $\overrightarrow{J_i^m}(t) = \overline{\overline{A_i(t)}} \cdot \overrightarrow{J_i^l}(t)$
- $\overrightarrow{q_i}(t + \frac{dt}{2}) = \overrightarrow{q_i}(t) + \frac{1}{2} \cdot dt \cdot \overline{\overline{Q_i(t)}} \cdot \overrightarrow{\omega_i^m(t)}$
- $\overrightarrow{q_i}(t + \frac{dt}{2})$  est ensuite utilisé pour évaluer  $\overline{\overline{A_i(t + \frac{dt}{2})}}$  et  $\overline{\overline{Q_i(t + \frac{dt}{2})}}$



où  $\vec{J}_i^m(t) = \vec{I}_i^m \cdot \vec{\omega}_i^m(t)$ .

### 1.2.3 Le calcul des énergies d'interaction intermoléculaire

Les systèmes utilisés en simulation de dynamique moléculaire contiennent un petit nombre  $N$  de molécules  $10 \leq N \leq 10000$ . Ces limites sont imposées par les capacités de l'ordinateur et surtout par les temps d'exécution des programmes. Il faut noter que le temps nécessaire pour évaluer les forces ou l'énergie est proportionnel à  $N^2$ . Ces particules sont alors placées dans une boîte fictive de simulation.

#### Les conditions aux limites

Si un système contient 1000 particules, elles seront alors placées dans un cube de 10 particules de côté ce qui représente 488 particules disposées sur les surfaces de cette boîte. Mais cela ne suffit pas car les particules de surfaces subissent des forces différentes des particules au coeur de la boîte. Pour éviter ces effets de surface, il faut appliquer la "**Periodic Boundary Condition**" (PBC) ou la condition limite (figure 1.1, page 86 ). C'est un artifice de calcul permettant d'éliminer les discontinuités aux surfaces en simulant un système infini.

La boîte de simulation est répliquée dans toutes les directions de l'espace. Ainsi, au cours de la simulation, lorsqu'une particule se déplace dans la boîte centrale, ses images dans les boîtes périphériques se déplacent exactement de la même manière de sorte que si une particule sort de la boîte, une particule image entre simultanément par la face opposée.

Cette astuce permet enfin de ne stocker que les coordonnées des  $N$  particules de la boîte centrale car les coordonnées des images sont obtenues par translation.

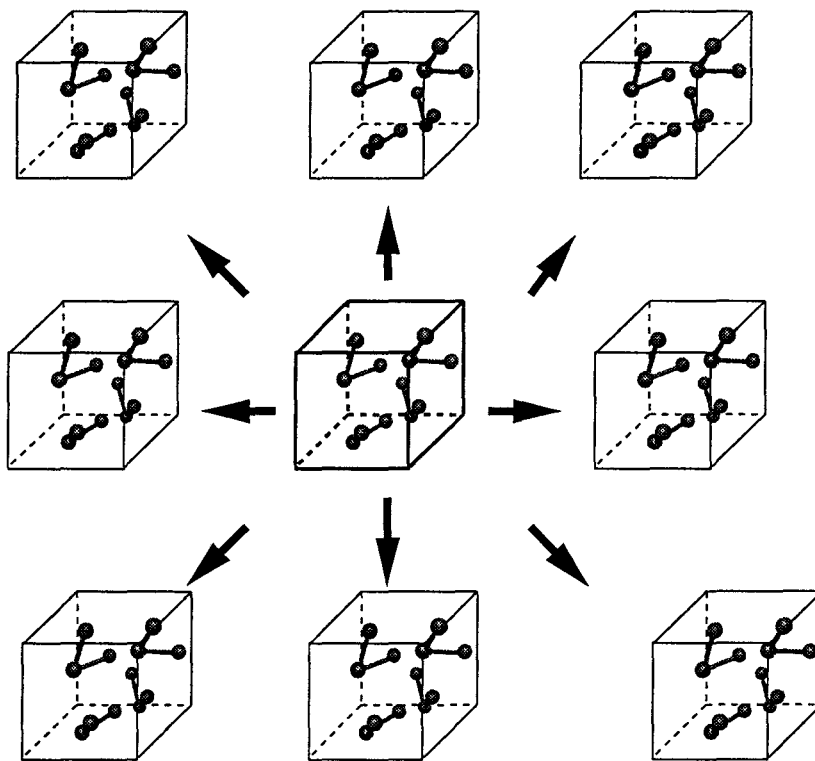


FIG. 1.1 – *Les conditions limites: la boîte de simulation est répliquée dans toutes les directions de l'espace.*

Mais la périodicité artificielle imposée au système utilisé en simulation peut se refléter sur ses propriétés thermodynamiques. Il faut ainsi veiller à ce que le système simulé ait les mêmes propriétés que le système réel macroscopique.

Pour un système dont les interactions intermoléculaires sont de type Lennard-Jones, il est possible de prendre une boîte de côté  $6\sigma$  sans que la particule ne ressente la périodicité

artificielle du réseau créé. Ses propriétés thermodynamiques ne seront donc pas altérées.

Pour des potentiels à longue portée de type électrostatique, la molécule peut ressentir la présence de ses images et la symétrie artificielle peut être ainsi imposée au fluide à priori isotrope. La difficulté est de calculer le potentiel pour un système soumis à la PBC sans que ce dernier ne ressente la périodicité artificielle.

### La troncature de l'interaction intermoléculaire

Dans l'hypothèse d'une interaction de paires, l'énergie d'interaction du système peut se mettre sous la forme:

$$E_p = \frac{1}{2} \cdot \sum'_{\vec{n}} \left( \sum_{i=1}^N \left( \sum_{j=1}^N \phi(\vec{r}_{ij} + L\vec{n}; \psi_i; \psi_j) \right) \right) \quad (1.10)$$

où  $L$  désigne la largeur de la boîte. Les  $\psi_i$  sont les angles d'Euler de la molécule  $i$  et  $\vec{n}$  désigne la boîte considérée:

$$\vec{n} : (n_x L, n_y L, n_z L)$$

où  $n_i$  est un entier et  $\sum'_{\vec{n}}$  indique que la sommation est faite de façon à ne pas tenir compte des termes où  $i = j$  pour  $\vec{n} = \vec{0}$ ; c'est à dire, pour le calcul des interactions dans la boîte centrale.

Pour déterminer l'énergie potentielle d'interaction 1.10, il faudrait alors calculer l'interaction d'une molécule avec toutes les autres molécules de la boîte centrale et avec toutes les images. Ceci est bien sûr impossible à effectuer étant donné que le nombre de boîtes est infini. Il faut réduire les interactions et éviter d'imposer la périodicité artificielle.

### La convention de troncature sphérique [60]

Elle consiste à centrer une sphère d'interaction de rayon  $R_c$ , rayon de troncature, autour de chacune des particules et à ne prendre en considération que les particules ou images situées à l'intérieur de cette sphère. Typiquement,  $R_c$  est choisi de l'ordre de  $\frac{L}{2}$  ou inférieur, mais jamais supérieur pour garantir qu'il n'y ait plus d'une image de chaque particule prise en compte. Il faut alors considérer les interactions de cette molécule avec toutes les autres présentes dans la sphère (figure 1.2).

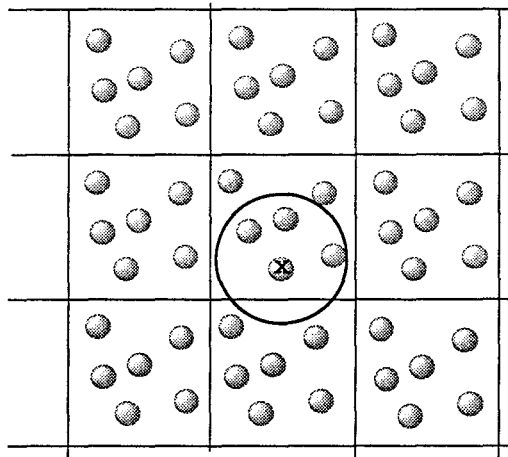


FIG. 1.2 – *La convention de troncature sphérique*

Ceci est le "Minimum Image Convention" (MIC) ou la **convention de troncature sphérique**. Pour les molécule extérieures à la sphère de troncature, elles agissent comme un continuum qui ne contribue pas à la force agissant sur une particule mais à l'énergie potentielle totale par une constante:

$$\int_{R_c}^{\infty} E_p(r)\rho(r)4\pi r^2 dr$$

Mais cette troncature n'est pas suffisante dans le cas d'interactions à longue portée. Il faut

appliquer la sommation d'Ewald.

### La sommation d'Ewald [63] [64] [65] [66]

D'après l'équation 1.10, le calcul de cette énergie nécessite le calcul de series.

- Si  $\phi(\vec{r}_{ij} + L\vec{n}; \psi_i; \psi_j) \leq A \cdot |r|^{-3-\epsilon}$

avec  $0 \leq \epsilon$  et  $0 \leq A$

la série est absolument convergente. C'est le cas des interactions à courte portée et dans ce cas, la MIC suffit.

- Si cela n'est pas vérifié, la série est alors conditionnellement convergente. C'est le cas des interactions charge-charge ou charge-dipôle dites à longue portée.

Dans ce dernier cas, les interactions ont une portée supérieure à  $\frac{1}{2} \cdot L$  et ne peuvent donc pas être calculées avec la MIC uniquement. La première solution serait d'accroître le nombre de particules et donc la dimension de la boîte de quelques centaines de nanomètres pour éliminer l'influence des molécules éloignées. Mais, ceci est impossible car cela augmenterait considérablement le temps d'exécution d'un tel programme qui est proportionnel à  $N^2$  soit à  $L^6$ . La méthode utilisée est la **sommation d'Ewald**.

La solution est donc d'accélérer leur convergence en ajoutant un facteur de convergence. L'idée est d'entourer chaque charge ponctuelle par une distribution gaussienne de charge d'égale intensité mais de signe opposé:

$$\rho_i(r) = \frac{z_i \kappa^3}{\pi^{\frac{3}{2}}} \cdot \exp(-\kappa^2 r^2)$$

où  $\kappa$  est la largeur de la gaussienne et  $r$  la position par rapport au centre de la gaussienne. On peut alors calculer l'interaction de chaque charge avec cette distribution gaussienne qui

est maintenant une interaction à courte portée et qui converge. Cette série est calculée normalement par la MIC. Il faut ensuite retrancher ce terme, ce qui revient à ajouter à chaque charge une distribution gaussienne de même signe et de même intensité. Cette série est calculée dans l'espace réciproque à l'aide d'une transformée de Fourier.

Si des charges ponctuelles sont placées sur les molécules, la somme est appliquée à chaque site. Le potentiel se met sous la forme [63]:

$$E_p(r_{i_\alpha j_\beta}) = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left( z_\alpha z_\beta \frac{\text{erfc}(\xi \cdot \|\vec{r}_{i_\alpha j_\beta} + \vec{r}\|)}{\|\vec{r}_{i_\alpha j_\beta} + \vec{r}\|} \right) + \frac{1}{\pi L^3} \cdot \sum_{k \neq 0} z_\alpha z_\alpha \left( \frac{4\pi^2}{k^2} \right) \cdot \exp\left(-\frac{k^2}{4\xi^2}\right) \cdot \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_{i_\alpha j_\beta}) \quad (1.11)$$

où  $\xi$  est un paramètre de convergence qui contrôle les poids des sommations dans l'espace réciproque et dans l'espace réel et  $\vec{k} = \frac{2\pi}{L^2} \cdot \vec{r}$ . Il faut soustraire les termes provenant de l'interaction entre les sites de la même molécule:

$$E_{p,self} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{N_{s_i}} z_\alpha \left( \frac{2\xi z_\alpha}{\sqrt{\pi}} + \sum_{\alpha' \neq \alpha}^{N_{s_i}} \frac{z_{\alpha'} \cdot \text{erfc}(\xi d_{\alpha\alpha'})}{d_{\alpha\alpha'}} \right)$$

où  $N_{s_i}$  est le nombre de sites sur la molécule  $i$  et  $d_{\alpha\alpha'}$  la distance entre deux sites de la même molécule et  $\text{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_x^\infty \exp(-t^2) dt$ .

Une fois les interactions moléculaires définies, la dynamique d'un système classique est entièrement précisée. Partant d'une configuration initiale (positions et vitesses des centres de masse, orientation et vitesses angulaires des molécules), on met en actions les forces définies par les équations de Newton et on suit pas à pas l'évolution temporelle du système afin d'échantillonner l'espace des configurations.

### 1.2.4 Le choix de la configuration de départ

La configuration initiale peut être le résultat d'un calcul précédent. Mais le cas échéant, elle doit être construite. Dans tous les cas, elle doit être la plus proche possible de la configuration d'équilibre du système.

La méthode utilisée est de placer les  $N$  molécules au sommet d'un réseau cubique faces centrées (CFC): ce qui impose  $N = 4n^2$  où 4 représente les 4 molécules par face d'un CFC et  $n$  le nombre de molécules par cellule élémentaire. Les dimensions du réseau sont choisies de façon à reproduire la densité du liquide désirée. L'orientation des molécules est arbitraire. Les vitesses initiales des particules sont données au hasard de façon à obtenir la température désirée et un moment résultant nul pour la boîte de simulation soit:

$$\vec{P} = \sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i = \vec{0}$$

$$\frac{1}{2} \sum_{\gamma=(x,y,z)} \sum_{i=1}^N m_i v_{i,\gamma}^2 = \frac{3}{2} N k_B T$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzman.

Cette structure initiale va disparaître peu à peu: c'est la période d'équilibrage du système. Il est difficile d'en donner des durées types; elle est souvent de quelques dizaines de milliers de pas. Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, l'étude dynamique du système peut commencer.

L'évolution temporelle du système obtenue représente un échantillon de configurations du système étudié formant un ensemble statistique. Pour chaque configuration, toutes les interactions sont calculées exactement déterminant ainsi l'énergie totale du système. Les propriétés auxquelles on s'intéresse sont ensuite calculées par moyenne sur l'ensemble statistique.

### 1.3 Le calcul des propriétés thermodynamiques

Les propriétés du système sont reliées aux coordonnées et aux moments des particules par la mécanique statistique. Le concept d'ensembles de systèmes introduit par Gibbs est utilisé en dynamique moléculaire. Le système le plus utilisé est le microcanonique  $[N, V, E]$  qui correspond à un système isolé où l'énergie, le volume et le nombre de particules sont fixés au départ et restent constants. Les moyennes sont restreintes à la collection d'états ou configurations engendrés.

L'ensemble des positions et des moments des  $N$  particules définissent un espace multidimensionnel de dimension  $6N$  appelé **l'espace des phases**. Soit  $\Gamma(t) : [p_{ix}, \dots; q_{ix} \dots]$  un point particulier de l'espace des phases à l'instant  $t$ . Soit  $\mathcal{A}$  une propriété dynamique quelconque; sa valeur à l'instant  $t$  s'écrit comme une fonction  $\mathcal{A}(\Gamma(t))$ .

L'évolution du système est décrite pas à pas dans le temps. La valeur macroscopique observable de  $\mathcal{A}$ ,  $\mathcal{A}_{obs}$ , calculée au cours d'une simulation contenant  $N_{run}$  pas, est une moyenne temporelle de  $\mathcal{A}(\Gamma(t))$  est déterminée de la façon suivante [60]:

$$\mathcal{A}_{obs} = \frac{1}{N_{run}} \sum_{i=1}^{N_{run}} (\mathcal{A}(\Gamma(t_i)))$$

Ce calcul de moyennes est encore noté  $\langle \mathcal{A} \rangle$ .

La question est de savoir si la région de l'espace des phases explorée durant un calcul de simulation est suffisante pour conduire à des moyennes temporelles correctes et si les résultats ne dépendent pas de la configuration initiale choisie.

Ceci définit l'hypothèse d'**ergodicité** [13] du système; le système est dit **ergodique** lorsque tous les points de l'espace des phases ont la même probabilité d'être exploré durant un calcul de simulation. Ainsi, lorsque la configuration de départ n'influence plus le calcul des moyennes, le système est alors ergodique.



Il faut cependant souligner l'importance du choix du nombre de pas; il doit être suffisant pour que ce principe d'ergodicité soit vérifié par notre système.

### 1.3.1 Cas du système $[N,V,E]$

Parmi les grandeurs thermodynamiques qui peuvent être calculées, il y a la température  $T$ , la pression  $P$ , les fonctions de distribution radiale. Elles sont calculées afin de vérifier la vraisemblance physique du modèle proposé avec la réalité.

#### La température

La température  $T(t)$  à n'importe quel instant  $t$  est calculée à partir de l'énergie cinétique de rotation  $E_{c,r}$  et de translation  $E_{c,t}$ :

$$T(t) = \frac{1}{3Nk_B}(E_{c,r} + E_{c,t})$$

La température du système est donc calculée par moyenne des valeurs  $\langle T(t) \rangle$ .

#### La pression

La pression  $P$  du système est calculée par le théorème du viriel:

$$P = \langle P(t) \rangle = \frac{1}{V} \left( Nk_B \langle T(t) \rangle + \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} \vec{F}_{ij}(t) \cdot \vec{r}_{ij}(t) \right\rangle \right)$$

#### Les fonctions de distribution radiale

La fonction de distribution radiale  $g(r)$  représente la probabilité de trouver une molécule  $i$  à la distance  $r$  de la molécule  $j$ . Le nombre moyen  $n(r)$  de particules situées dans une enve-

loppe sphérique d'épaisseur  $dr$  à la distance  $r$  d'une particule centrale se calcule simplement à partir de  $g_r$ :

$$\frac{N}{V}g(r)4\pi r^2 dr = n(r) = \langle n(r, t) \rangle$$

Le nombre de coordination  $n(L)$  est le nombre de molécules à l'intérieur de la sphère de rayon  $L$  entourant la molécule centrale

$$n(L) = \int_0^L n(r).dr$$

Si  $L$  est choisi au premier minimum de la courbe de  $g_r$ ,  $n(L)$  représente alors le nombre de coordination de la première couche de molécules autour de la molécule centrale. Expérimentalement, les fonctions  $g_r$  sont déterminées par diffraction de rayons X ou de neutrons [67] [68] [69].

### 1.3.2 Les fonctions de corrélation

Soit une propriété mécanique  $\mathcal{B}$  qui est une fonction des positions et des moments des particules. La fonction d'autocorrélation de cette variable se met sous la forme:

$$C_{\mathcal{B}\mathcal{B}}(t) = \langle \mathcal{B}(t).\mathcal{B}(0) \rangle$$

où les crochets  $\langle \rangle$  signifient moyenne sur l'espace des configurations, du produit  $\mathcal{B}(t).\mathcal{B}(0)$ .

Les valeurs instantanées de  $\mathcal{B}$  sont connues avec un pas  $\delta t$  qui est un multiple du pas de résolution  $dt$  des équations de mouvement. Nous utilisons  $n$  pour représenter des pas successifs; soit  $t = n.\delta t$ . La fonction d'autocorrélation de  $\mathcal{B}$  s'écrit:

$$C_{\mathcal{B}\mathcal{B}}(\tau) = \frac{1}{n_{max}} \cdot \sum_{n_0=0}^{n_{max}} \mathcal{B}(t_0 + \tau).\mathcal{B}(t_0)$$

où  $\tau = (n - n_0) \cdot \delta t$ .

En d'autres mots, la moyenne est calculée sur  $n_{max}$  origines des temps  $t_0$ ; il s'agit alors de moyenner le produit de  $\mathcal{B}$  à l'instant initial choisi  $t_0 = n_0 \cdot \delta t$  avec  $\mathcal{B}$  à un instant  $\tau$  plus tard. Chaque valeur de  $\mathcal{B}$  sera utilisée comme valeur initiale dans le calcul des fonctions d'autocorrélation.

La corrélation calculée aux temps courts est déterminée avec une précision supérieure à la précision des temps longs; ceci est dû à  $n_{max}$  qui décroît lorsque  $n_0$  varie.

Le nombre  $n_{max}$  est déterminé par le nombre total de pas  $N_{run}$  du calcul. Lorsque la propriété étudiée est une valeur macroscopique, telle que la susceptibilité, il faut alors en faire la somme sur toutes les  $N$  particules du système. Mais si cette propriété est individuelle, telle que la polarisabilité, il faut alors calculer la corrélation de chacune des  $N$  particules avant d'en faire la moyenne. La statistique sera alors  $N$  fois meilleure. Autrement dit, pour calculer ces deux fonctions d'autocorrélation avec la même statistique, il faut que le nombre total de pas utilisé pour le calcul de la propriété macroscopique soit  $N$  fois supérieur. Les fonctions d'autocorrélation permettent de déterminer la dynamique des molécules et d'en calculer les temps de relaxation caractéristiques

$$\tau_{C_B} = \int_0^{\infty} C_{BB}(t) \cdot dt$$

Les fonctions les plus habituelles sont celles qui se prêtent le mieux à des comparaisons entre expériences et simulations.

Les fonctions de corrélation des vitesses rotationnelles sont souvent calculées. Leur transformée de Fourier permet de reconstruire les spectres d'absorption dans l'infrarouge lointain et de diffusion Raman [13].

Les coefficients de transport (*diffusion, etc...*) sont des intégrales des fonctions d'auto-corrélation (vitesse de translation). L'expression du coefficient de diffusion  $D$  est:

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle \overrightarrow{v_i(0)} \cdot \overrightarrow{v_i(t)} \rangle dt$$

où  $\overrightarrow{v_i(t)}$  est la vitesse de translation de la particule  $i$  à l'instant  $t$ .

La comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats de simulation ajoute beaucoup à la compréhension des mécanismes microscopiques: une fois le bon accord obtenu, les propriétés macroscopiques seront interprétées au niveau moléculaire.

Afin de vérifier la validité des interprétations des résultats expérimentaux en effet Kerr-optique résolu dans le temps sur l'eau, une étude de simulation de dynamique moléculaire a été entreprise.

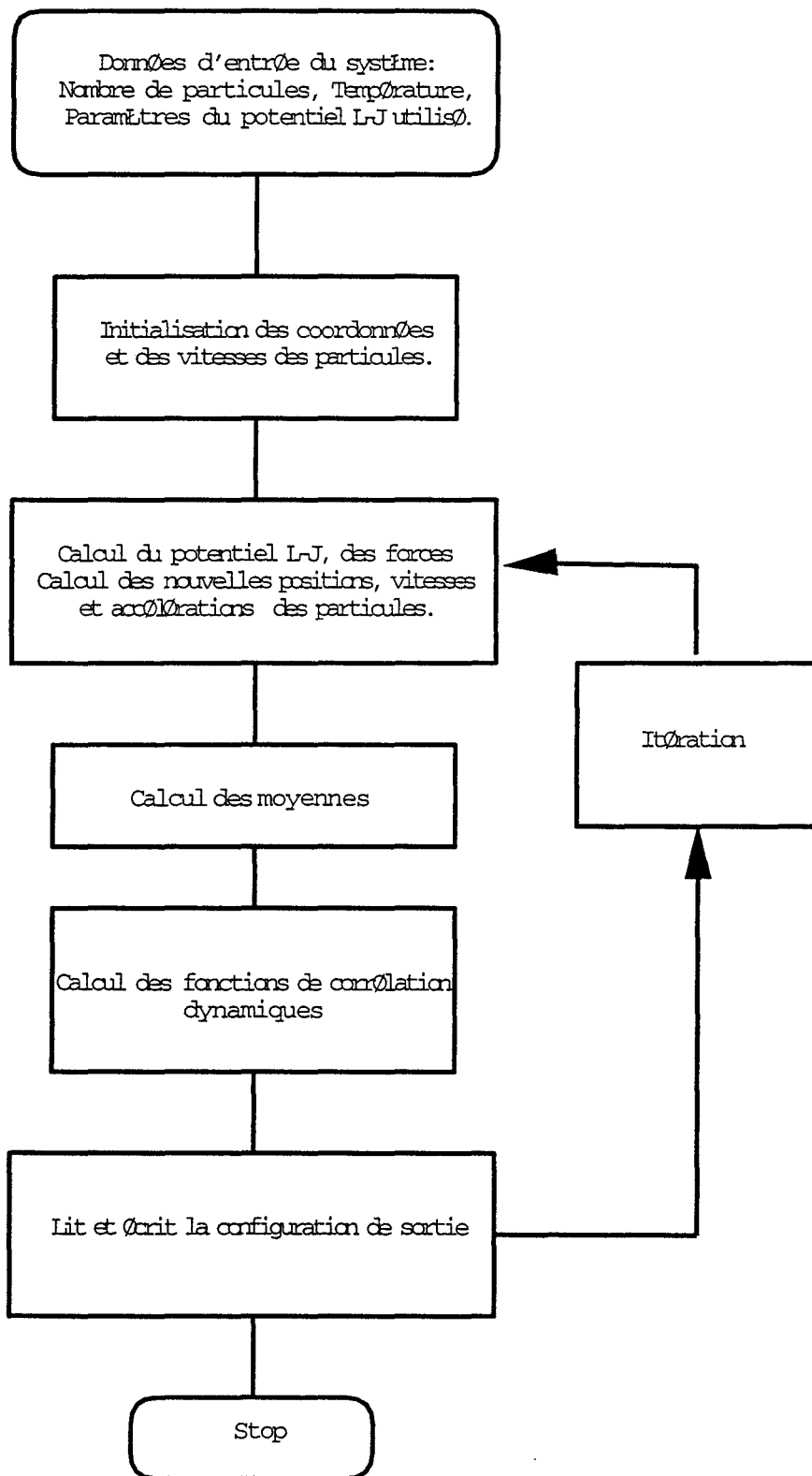


FIG. 1.3 - Un calcul de dynamique

## Chapitre 2

# La dynamique moléculaire de l'eau

Expérimentalement, la réponse nucléaire non-linéaire du troisième ordre de l'eau a été analysée en terme de formation et cassure de la liaison hydrogène et de durée de vie des agrégats moléculaires formés de molécules d'eau reliées entre elles par liaison hydrogène. Afin de vérifier ces attributions, une étude a été entreprise par simulation de dynamique moléculaire sur l'eau pure.

### 2.1 Quelques définitions

La fonction réponse nucléaire de l'eau est reliée à la fonction de corrélation temporelle de l'élément hors diagonale ( $xz$ ) de la polarisabilité macroscopique de l'échantillon (cf. Partie I, Chapitre I) [70]:

$$d_{xzzz}(t) = -\beta\Gamma(t) \cdot \frac{d}{dt} \langle \chi_{xz}(t) \cdot \chi_{xz}(0) \rangle$$

où  $\Gamma(t)$  est définie par:

$$\Gamma(t) = 1 \quad t \leq 0$$

$$\Gamma(t) = 0 \quad t > 0$$

et  $\chi_{xz}$  est la composante  $xz$  du tenseur de polarisabilité macroscopique du système. Les fonctions calculées seront donc les fonctions de corrélations  $C_{xz}(t)$  de la polarisabilité  $\chi_{xz}(t)$  et les fonctions réponses  $d_{xzzz}(t)$ .

L'approche choisie est de calculer explicitement ces fonctions par la formule [35] [71] [32] [33] [34] [72] [73]:

$$\overline{\overline{\chi(t)}} = \sum_{m=1}^N \overline{\overline{\alpha^m(t)}} + \sum_{m=1}^N \overline{\overline{\alpha^m(t)}} \sum_{n \neq m} \overline{\overline{T(r_{mn}, t)}} \cdot \overline{\overline{\alpha^m(t)}} \quad (2.1)$$

où  $\overline{\overline{\alpha^m(t)}}$  est le tenseur de polarisabilité de la molécule  $m$ ,  $\overline{\overline{T(r_{mn}, t)}}$  est le tenseur d'interaction dipolaire entre deux molécules  $m$  et  $n$  et s'écrit:

$$\overline{\overline{T(r_{mn}, t)}} = \frac{3\overline{\overline{r_{mn}(t)}} \otimes \overline{\overline{r_{mn}(t)}} - \overline{\overline{r_{mn}(t)}}^2 \cdot \overline{\overline{I}}}{\overline{\overline{r_{mn}(t)}}^5}$$

où  $r_{mn}(t)$  est la distance entre les molécules  $m$  et  $n$

$\overline{\overline{I}}$  est le tenseur unitaire et  $\otimes$  indique un produit tensoriel.

La composante  $xz$  du tenseur  $\chi(t)$  s'écrit:

$$\chi_{xz}(t) = \sum_{m=1}^N \alpha_{xz}^m(t) + \sum_{m=1}^N \sum_{m \neq n} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \alpha_{x\alpha}^m(t) T_{\alpha\beta}(r_{mn}, t) \alpha_{\beta z}^n(t)$$

Cette composante contient alors deux termes:

- le premier est un terme appelé moléculaire et s'écrit

$$\chi_{xz}^M(t) = \sum_{m=1}^N \alpha_{xz}^m(t)$$

- le second correspond au terme d'interaction entre deux molécules. Il est appelé terme induit et se met sous la forme

$$\chi_{xz}^I(t) = \sum_{m=1}^N \sum_{n \neq m} \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{\beta=x,y,z} \alpha_{x\alpha}^m(t) T_{\alpha\beta}(r_{mn}, t) \alpha_{\beta z}^n(t)$$

En raison de la présence du terme induit, la relaxation de la composante moléculaire ne peut être étudiée séparément expérimentalement. La dynamique moléculaire joue donc un rôle important dans la compréhension des mécanismes de relaxation, car elle permet leur séparation.

La fonction réponse du milieu comprend donc trois contributions:

$$d_{zzzz}(t) = -\beta\Gamma(t) \cdot \frac{d}{dt} \langle (\chi_{xz}^I(t) + \chi_{xz}^M(t)) \cdot (\chi_{xz}^I(0) + \chi_{xz}^M(0)) \rangle$$

Cela permet d'écrire la fonction réponse du milieu comme suit:

$$d_{zzzz}(t) = d_{zzzz}^I(t) + d_{zzzz}^M(t) + d_{zzzz}^{cross}(t)$$

où

- $d_{zzzz}^I(t)$  représente la fonction réponse induite de l'échantillon et s'écrit

$$d_{zzzz}^I(t) = -\beta\Gamma(t) \cdot \frac{d}{dt} \langle \chi_{xz}^I(t) \cdot \chi_{xz}^I(0) \rangle$$

- $d_{zzzz}^M(t)$  représente la fonction réponse moléculaire de l'échantillon et se met sous la forme

$$d_{zzzz}^M(t) = -\beta\Gamma(t) \cdot \frac{d}{dt} \langle \chi_{xz}^M(t) \cdot \chi_{xz}^M(0) \rangle$$

- $d_{zzzz}^{cross}(t)$  représente les intercorrélations entre la composante induite et la composante moléculaire de l'échantillon.

## 2.2 Le modèle utilisé pour l'eau pure

Le modèle utilisé pour l'eau pure est le modèle "Simple Point Charge" ou SPC [74] [75]. C'est un modèle simple qui donne une bonne représentation des propriétés physiques de l'eau [76] [77] [78].



### Présentation du modèle SPC utilisé pour l'eau

La molécule d'eau est considérée comme rigide avec un angle et des longueurs de liaison fixes, dont les valeurs sont

$$(\widehat{HOH}) = 109.46^\circ$$

$$d_{OH} = 0.1nm$$

Elle est représentée par trois sites situés sur les atomes. Sur chaque site, une charge partielle est placée:

- -0.82 e sur l'oxygène
- 0.41 e sur chaque hydrogène

L'attribution des charges sur chaque atome de la molécule d'eau permet de tenir compte de la polarisabilité de la molécule d'eau indirectement. La valeur du moment dipolaire reproduit est de 2.7 D alors qu'il est de l'ordre de 1.85 D pour une molécule isolée [79]. L'eau est un liquide polaire. Les effets de polarisation des molécules environnantes à une molécule donnée ne sont pas explicitement pris en considération comme ils le sont dans d'autres modèles dits polarisables. C'est pourquoi les charges fictives ont une valeur qui permet de représenter le moment dipolaire d'une molécule d'eau en phase liquide qui est supérieur à celui d'une molécule isolée par ces effets de polarisation.

Pour représenter les interactions intermoléculaires, outre les interactions de type électrostatique, un site Lennard-Jones est placé sur l'atome d'oxygène. Les paramètres de ce modèle sont indiqués dans le tableau 2.1. Le potentiel comprend une interaction de symétrie sphérique centrée sur l'atome d'oxygène pour les forces répulsives et de dispersion, plus l'interaction électrostatique entre les charges qui introduit l'anisotropie orientationnelle caractéristique du réseau hydrogène.

Atomes	$z_\alpha$	$\sigma_{\alpha\alpha}$ (Å)	$\epsilon_{\alpha\alpha}/k_B$ (K)
O	-0.82	3.16	78.24
H	0.41	0	0

TAB. 2.1 – *Paramètres du potentiel*

## 2.2.1 Renseignements techniques sur le programme utilisé

### La dynamique moléculaire

- L'ensemble utilisé est le microscopique [N,V,E] constitué de 256 particules. Il est soumis à la PBC et à la MIC pour le calcul des potentiels d'interaction (cf. Partie I, Chapitre I).
- Pour l'interaction électrostatique, la sommation d'Ewald est utilisée.
- Le pas choisi pour la résolution des équations de mouvement est de 0.5 fs.

### Le calcul des fonctions de corrélation de la polarisabilité macroscopique

La valeur de la polarisabilité moléculaire choisie pour calculer  $\chi_{xz}(t)$  est la polarisabilité de Huiszoon [80] [81] évaluée par calculs ab initio  $\alpha_{xx,yy,zz} = (1.495, 1.628, 1.286 \text{ \AA}^3)$  où le plan (xy) est le plan de la molécule. Cette polarisabilité a été choisie car elle permet d'obtenir les intensités correctes du spectre Raman de l'eau liquide [82].

La routine utilisée pour calculer la fonction de corrélation de la polarisabilité macroscopique est la suivante:

## SUBROUTINE ACF

integer NSTCO, NRUN

real B(NRUN), ACF(NSTCO)

*Initialisation de la fonction d'autocorrélation*

DO I=1,NSTCO

ACF(I)=0.0

END DO

*Calcul*

DO I=1, NSTCO-NRUN

DO J=1,NSTCO

ACF(J)=ACF(J)+B(I)\*B(I+J-1)

END DO

END DO

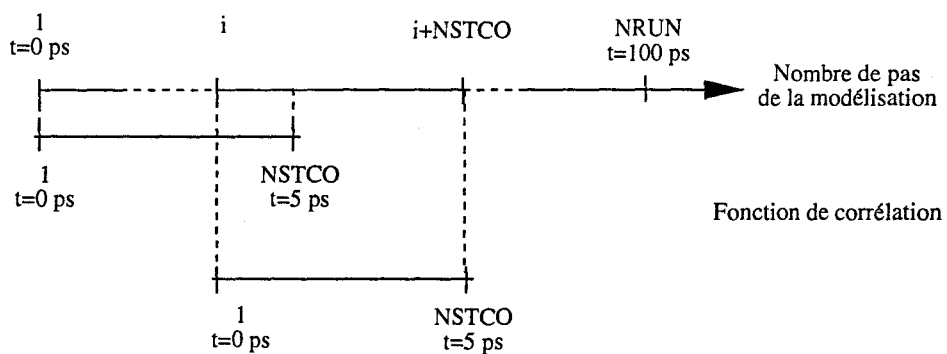


FIG. 2.1 – Le calcul d'une fonction de corrélation

B correspond à l'une des composantes de la polarisabilité. NRUN est le nombre de valeurs que contient le tableau des données de B. NSTCO définit la taille du tableau des valeurs de la fonction de corrélation (figure 2.1).

La polarisabilité est calculée à chaque pas sur un nombre total de  $8 \cdot 10^5$  pas. Cela nécessite donc de générer des configurations sur 400ps ce qui représente un temps de calcul important supérieur à 60h. Ayant généré les tableaux de valeurs pour la polarisabilité macroscopique et ses différentes contributions, les fonctions de corrélation sont calculées séparément. La variable NSTCO est choisie égale à  $10^4$ . Les fonctions de corrélation sont donc connues sur l'échelle de temps de 0 à 5 ps.

Le but de cette étude est donc de calculer la réponse nucléaire non linéaire de l'eau afin d'en étudier les mécanismes de relaxation et de comparer les conclusions expérimentales aux conclusions de la simulation de dynamique moléculaire. Cette étude se fera sur les fonctions de corrélation qui constituent la fonction réponse.

## 2.3 L'eau à 300K

Les fonctions de corrélation suivantes ont été calculées:

- $\psi_{xz}(t) = \langle \chi_{xz}(t) \cdot \chi_{xz}(0) \rangle$
- $\psi_{xz}^I(t) = \langle \chi_{xz}^I(t) \cdot \chi_{xz}^I(0) \rangle$
- $\psi_{xz}^M(t) = \langle \chi_{xz}^M(t) \cdot \chi_{xz}^M(0) \rangle$
- $\psi_{xz}^{cross}(t) = \langle \chi_{xz}^I(t) \cdot \chi_{xz}^M(0) \rangle + \langle \chi_{xz}^M(t) \cdot \chi_{xz}^I(0) \rangle$

Sur la figure 2.2 sont représentées ces fonctions pour des temps inférieurs à 0.25 ps.

Il apparaît que l'intercorrélacion entre la partie moléculaire et la partie induite de la susceptibilité est négligeable ce qui permet de conclure que seules la contribution induite et moléculaire joue un rôle dans la relaxation de la composante  $xz$  de la polarisabilité macroscopique de l'échantillon. L'étude sera alors faite uniquement sur les fonctions de corrélation induites et moléculaires. Sur la figure 2.3, sont représentées les fonctions de corrélation induites et moléculaires de la polarisabilité macroscopique, ainsi que les fonctions de corrélation de la vitesse angulaire et translationnelle des molécules d'eau.

### 2.3.1 Etude de la composante induite

#### Résultats

La fonction de corrélation  $\psi_{xz}^I(t) = \langle \chi_{xz}^I(t) \cdot \chi_{xz}^I(0) \rangle$  présente une décroissance initiale rapide suivie d'une oscillation située autour de 170 fs (figure 2.3). Cette oscillation est visible sur la fonction d'autocorrélation de la vitesse du centre de masse d'une molécule d'eau. La transformée de Fourier de cette dernière montre deux bandes centrées à  $60\text{cm}^{-1}$  et à  $180\text{cm}^{-1}$  (figure 2.4). La première correspond au bending et la seconde au stretching des unités OH..O [2] [83]. C'est ce mode haute fréquence qui est responsable de l'oscillation de la fonction de corrélation de la composante induite. Pour des temps supérieurs à 500fs, la fonction est correctement représentée par une décroissance exponentielle de la forme  $\exp(-t/\tau)$  avec  $\tau = 0.49\text{ps}$  (figure 2.5).

### La contribution rotationnelle

Dans la composante induite, les orientations moléculaires et les distances centre de masse-centre de masse entre deux molécules interviennent via, respectivement, la polarisabilité moléculaire et le tenseur d'interaction  $\overline{T}(r_{mn}, t)$ . Il apparaît alors que la rotation et la translation peuvent jouer un rôle dans la relaxation de  $\psi_{xz}^I(t)$ . Afin d'étudier l'importance de la relaxation rotationnelle, la composante induite a été calculée en choisissant pour la molécule d'eau son tenseur de polarisabilité isotrope obtenu pour une molécule isolée en phase gaz et égal à  $1.44 \text{ \AA}^3$  car dans ce cas, la contribution rotationnelle de la fonction de corrélation induite est éliminée.

Sur la figure 2.6 sont représentées les fonctions de corrélation de la composante induite calculées avec le tenseur de polarisabilité isotrope et avec le tenseur de polarisabilité de Huiszoon [80]. Il apparaît alors que compte tenu de l'erreur sur les deux fonctions, elles sont identiques. Cela signifie que la relaxation de la composante induite est uniquement de nature translationnelle. Compte tenu des résultats expérimentaux, l'objectif de l'étape suivante a été de comparer  $\psi_{xz}^I(t)$  avec la fonction de corrélation de la liaison hydrogène.

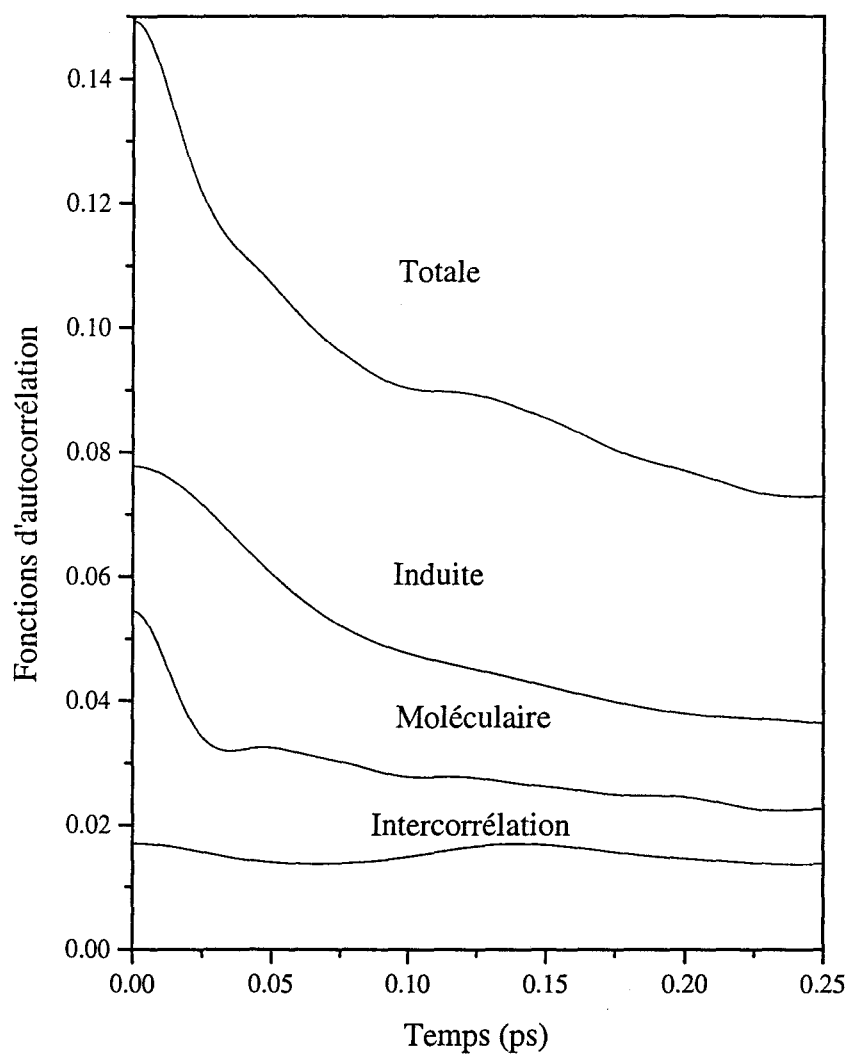


FIG. 2.2 – Contribution des différentes fonctions d'autocorrélation

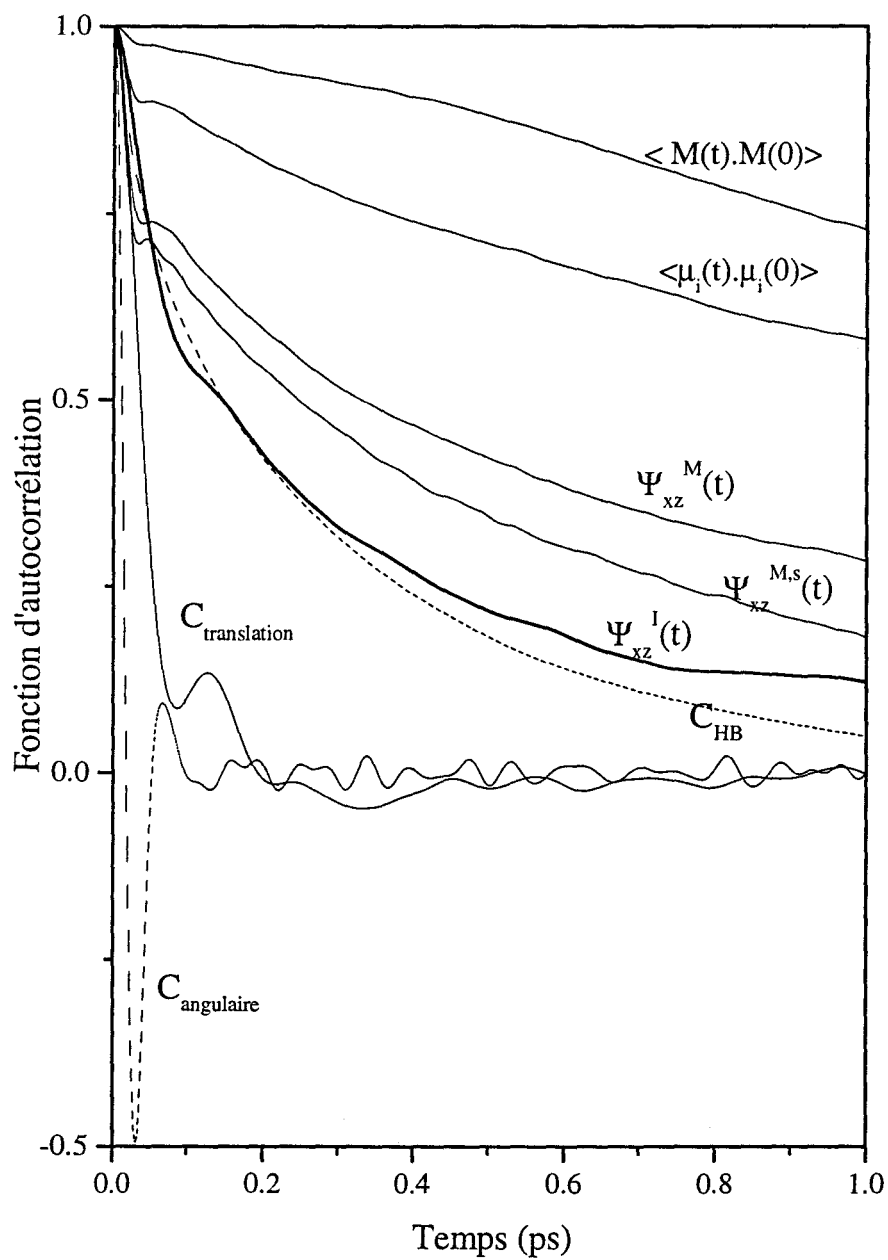


FIG. 2.3 – Fonctions d'autocorrélation obtenues pour l'eau pure



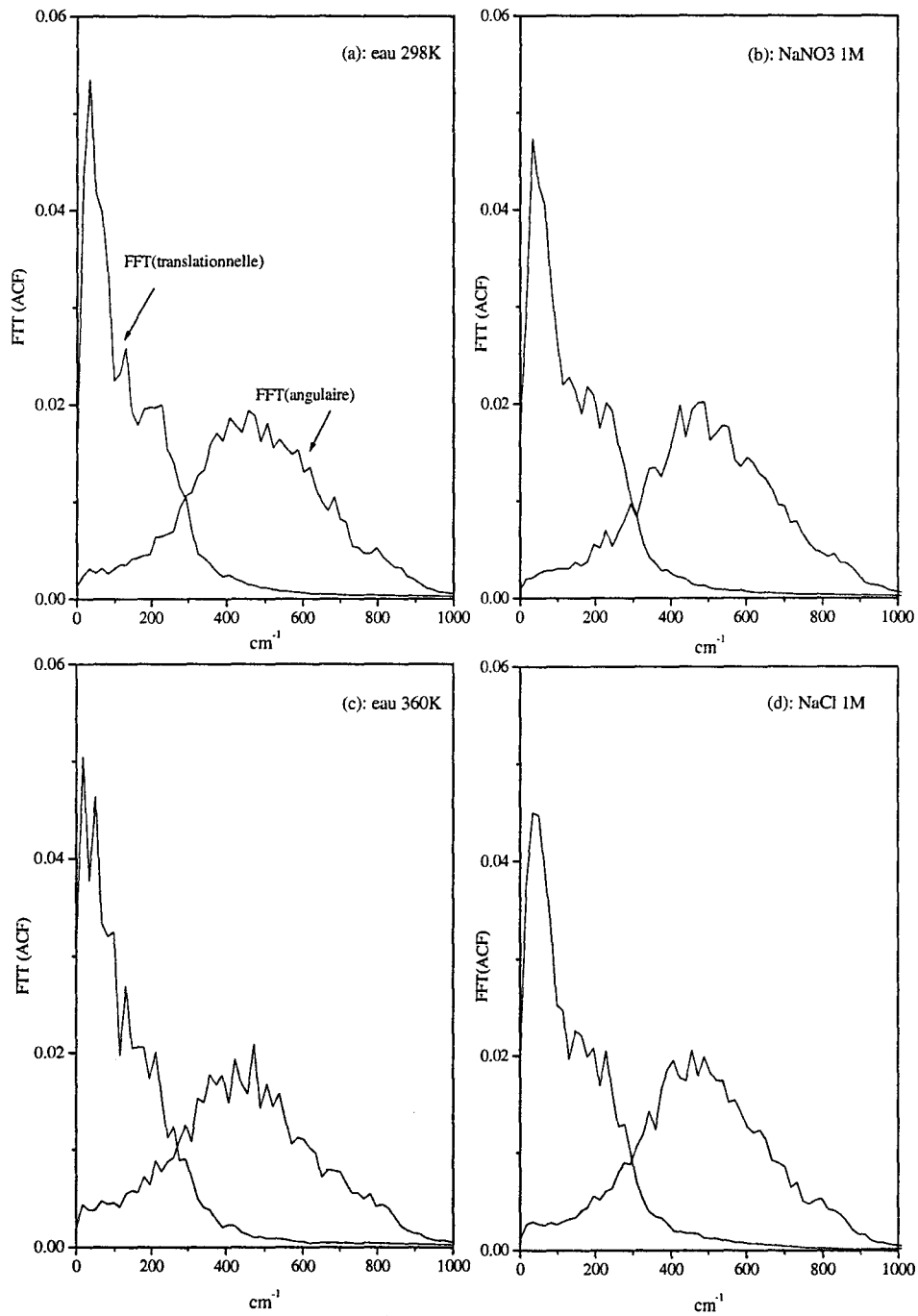


FIG. 2.4 – Transformée de Fourier des fonctions d'autocorrélation des vitesses angulaires et translationnelles: (a): eau pure à 300K; (b)  $\text{NaNO}_3$  1M; (c) eau pure à 360K; (d)  $\text{NaCl}$  1M

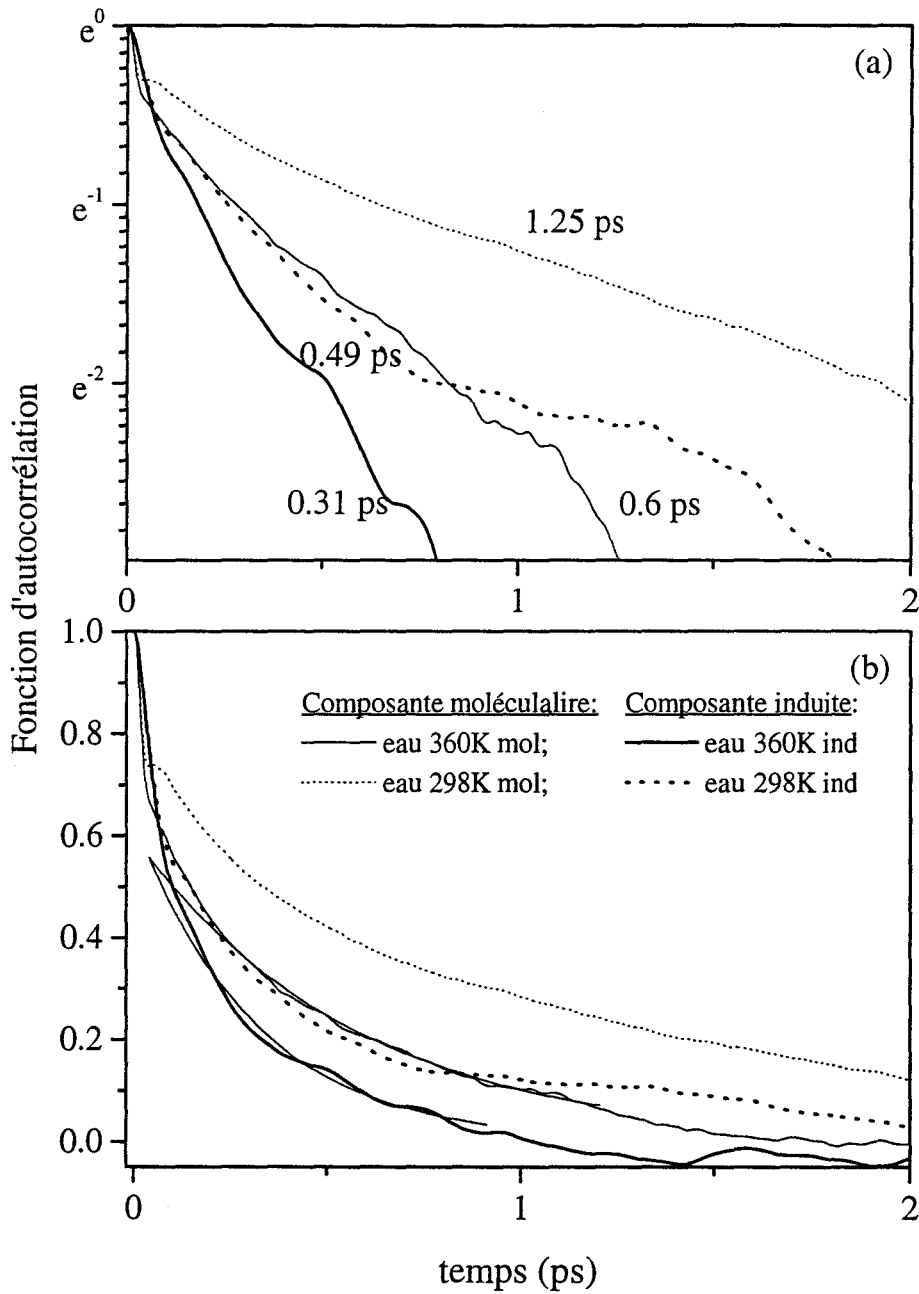


FIG. 2.5 – *Reproduction des fonctions d'autocorrélation induites et moléculaires obtenues pour l'eau pure à 300K et 360K: (a) Représentation logarithmique des fonctions de corrélation; (b) Comparaison des fonctions de corrélation pour l'eau pure*

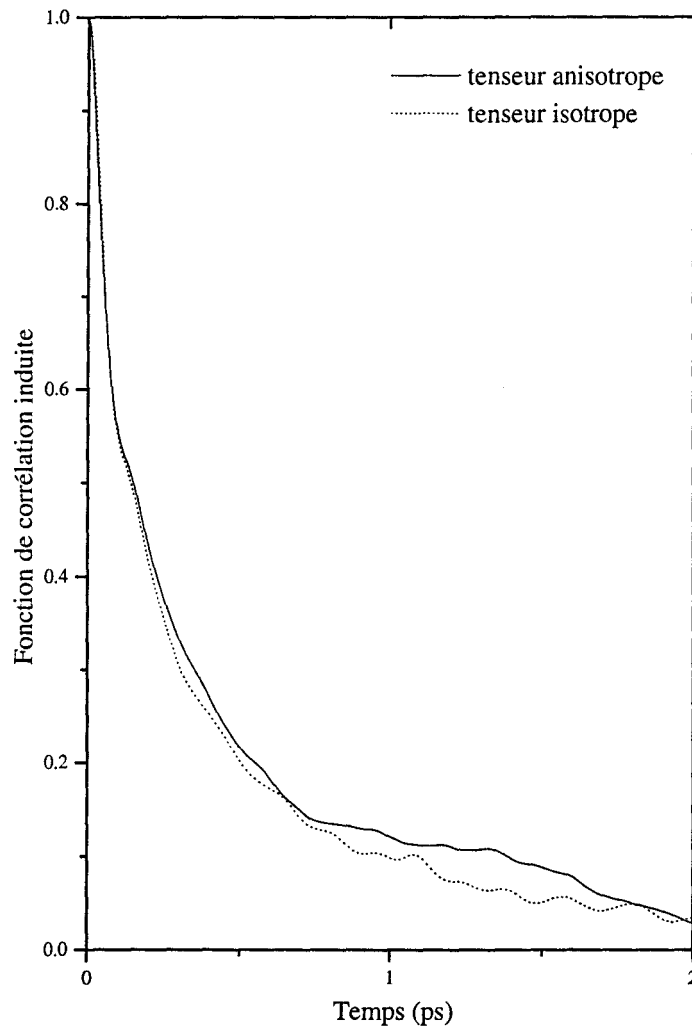


FIG. 2.6 – Comparaison des fonctions d'autocorrélation induites en fonction de l'anisotropie du tenseur de polarisabilité à 300K

## La liaison hydrogène

Les propriétés de l'eau sont décrites par la liaison hydrogène. Le processus dynamique fondamental du liquide est la cassure ou la formation de cette liaison. L'existence d'une liaison hydrogène a été estimée selon un critère énergétique [77] [84] [85] [86] [78]. Deux molécules sont liées par liaison hydrogène si l'énergie potentielle d'interaction entre les deux molécules est inférieure à  $-10\text{kJ/mol}$  [52] [87] [88].

Le nombre moyen de liaisons hydrogène par molécule d'eau a également été évalué, une variable  $s_{ij}$  est alors définie

$$\begin{cases} s_{ij} = 1 & \text{si la liaison hydrogène existe entre les molécules } i \text{ et } j \\ \text{Sinon} & s_{ij} = 0 \end{cases}$$

Une contrainte supplémentaire à  $s_{ij}(t)$  est imposée:  $s_{ij}(t)$  reste égale à zéro après la première cassure de la liaison hydrogène entre les molécules  $i$  et  $j$ . Autrement dit, la reformation de la liaison après sa première cassure n'est pas prise en compte.

La fonction de corrélation de cette variable se calcule comme :

$$C_{HB}(t) = \frac{\langle \sum_{i,j} s_{ij}(t) \cdot s_{ij}(0) \rangle}{\langle \sum_{i,j} s_{ij}(0) \cdot s_{ij}(0) \rangle}$$

Elle représente la fonction de corrélation **continue** de la liaison hydrogène. La durée de vie de la liaison hydrogène est alors évaluée par la reproduction de cette fonction à l'aide d'une exponentielle décroissante.

Les valeurs calculées pour l'eau à 300K ont été comparées à d'autres résultats de simulation. Ils sont présentés dans le tableau 2.2. Les barres d'erreur ont été évaluées à partir des paramètres de l'exponentielle obtenues pour différentes données.

Rapaport [52] a montré que le nombre de liaisons hydrogène ainsi que leur durée de vie dépendent fortement du critère choisi pour le calcul de  $s_{ij}(t)$ . Plus ce critère est strict et

	Calculs	Référence [78]	Référence [40]	Référence [54]	Référence [52]
$n_{HB}$	$3.26 \pm 0.1$	3.54	—	—	3.20
$\tau_{HB}$	$0.38 \pm 0.05ps$	0.40ps	$0.60 \pm 0.05ps$	0.71ps	—

TAB. 2.2 – *Nombre moyen de liaisons hydrogène par molécule d'eau ( $n_{HB}$ ) et durée de vie de la liaison hydrogène ( $\tau_{HB}$ ) pour l'eau pure à 300K*

plus le temps diminue. Ceci explique les différences entre les durées de vie dans le tableau 2.2.

Le temps obtenu pour la fonction de corrélation de la composante induite et la durée de vie de la liaison hydrogène calculée sont très proches. Lorsque  $\psi_{xz}^I(t)$  et  $C_{HB}(t)$  sont comparées (figure 2.3), il apparaît que, sur une échelle des temps allant de 200fs à 1 ps, les deux courbes se superposent. Le temps obtenu en analysant  $\psi_{xz}^I(t)$  peut donc être interprété comme la durée de vie de la liaison hydrogène.

## 2.3.2 Etude de la composante moléculaire

### Résultats

La fonction de corrélation  $\psi_{xz}^M(t) = \langle \chi_{xz}^M(t) \cdot \chi_{xz}^M(0) \rangle$  présente une décroissance initiale très rapide suivie d'une oscillation située autour de 80 fs attribuable à la libration [51] [89] [70] (figure 2.3). En effet, chaque molécule d'eau forme avec ses voisins des liaisons hydrogène en coordination tétraédrique. Elle se trouve alors au centre d'une cage. Cet effet de cage, qui limite la rotation et renverse la direction du mouvement moléculaire, est responsable de la partie négative de la fonction d'autocorrélation de la vitesse angulaire. Cette libration est

observée en spectroscopies Raman et en infrarouge par une large bande centrée autour de  $500\text{cm}^{-1}$  [78] (figure 2.4). Pour des temps supérieurs à 500fs, la courbe est reproduite par une exponentielle de la forme  $\exp(-t/\tau)$  avec  $\tau = 1.25\text{ps}$  (figure 2.5). Ce temps caractérise le processus de relaxation mis en jeu que nous allons maintenant identifier.

### La contribution individuelle

La fonction de corrélation de la contribution moléculaire s'écrit

$$\begin{aligned}\psi_{xz}^M(t) &= \langle \chi_{xz}^M(t) \cdot \chi_{xz}^M(0) \rangle \\ &= \langle \left( \sum_{m=1}^N \alpha_{xz}^m(t) \right) \cdot \left( \sum_{n=1}^N \alpha_{xz}^n(t) \right) \rangle\end{aligned}\tag{2.2}$$

La valeur de la polarisabilité moléculaire  $\alpha_{xz}^m(t)$  dans le référentiel du laboratoire dépend uniquement de l'orientation de la molécule dans ce référentiel. Il apparaît alors que dans la relaxation de  $\psi_{xz}^M(t)$ , seule la relaxation rotationnelle intervient. Il est alors intéressant de regarder l'importance de l'intercorrélacion entre les particules en calculant le terme  $\psi_{xz}^{M,s}(t) = \sum_{m=1}^N \langle \alpha_{xz}^m(t) \cdot \alpha_{xz}^m(0) \rangle$ . Ce terme correspond à la contribution de la molécule individuelle.

Sur la figure 2.3 sont représentées  $\psi_{xz}^M(t)$  et  $\psi_{xz}^{M,s}(t)$ . Il apparaît alors que la relaxation de  $\psi_{xz}^M(t)$  est plus lente que  $\psi_{xz}^{M,s}(t)$ . Le temps caractéristique de la relaxation de  $\psi_{xz}^{M,s}(t)$  est de 0.8ps. Pour étudier le mouvement rotationnel des molécules d'eau, on calcule la fonction de corrélation du moment dipolaire individuel. Le temps de relaxation rotationnel associé  $\tau_1$  vaut 2.5ps. Sur cet axe, on définit alors un vecteur unitaire pour lequel on peut calculer la fonction de corrélation associée au polynôme de Legendre d'ordre deux. Le temps de relaxation rotationnel associé  $\tau_2$  vaut 0.8ps [90]. Ainsi le temps caractéristique de  $\psi_{xz}^{M,s}(t)$  détermine la relaxation rotationnelle d'une seule molécule.

Compte tenu de l'importance de l'intercorrélation, la relaxation de la composante  $\psi_{xz}^M(t)$  est attribuée à un ensemble de molécules et ne peut pas être analysée en terme de relaxation d'une seule molécule .

## Conclusion

La réponse induite est donc reliée à la dynamique de la liaison hydrogène formée entre deux molécules d'eau. La réponse moléculaire calculée montre un caractère collectif et met donc en jeu un ensemble de molécules. Pour confirmer ces hypothèses, une étude a été faite sur l'eau à température élevée (360K) dans les mêmes conditions de pression que l'eau pure à température ambiante.

## 2.4 L'eau à 360K

Le but de cette étude est d'étudier l'effet de l'augmentation de la température sur les composantes induites et moléculaires.

### Le système simulé

Le système étudié est le même que dans le cas de l'eau pure à température ambiante. La température du système est de 360K. Pour pouvoir comparer les résultats avec ceux obtenus pour l'eau à 300K, les mêmes conditions de pression ont été conservées. Le volume de la boîte de simulation a donc été augmenté.

### 2.4.1 La composante induite

L'oscillation présente dans la composante induite à 300K n'est plus aussi visible (figure 2.7). Le même effet est observé sur la fonction d'autocorrélation de la vitesse de translation du centre de masse des molécules d'eau. Cela s'explique par la cassure de la structure du réseau hydrogène.

La composante induite a été reproduite par une exponentielle avec un temps caractéristique de 0.31ps. Le temps de durée de vie de la liaison hydrogène  $\tau_{HB}$  calculé est de 0.28ps. L'effet de la température sur les temps induits et sur la durée de vie de la liaison hydrogène est le même. L'hypothèse d'attribuer le temps induit à la durée de vie de la liaison hydrogène est donc vérifiée.



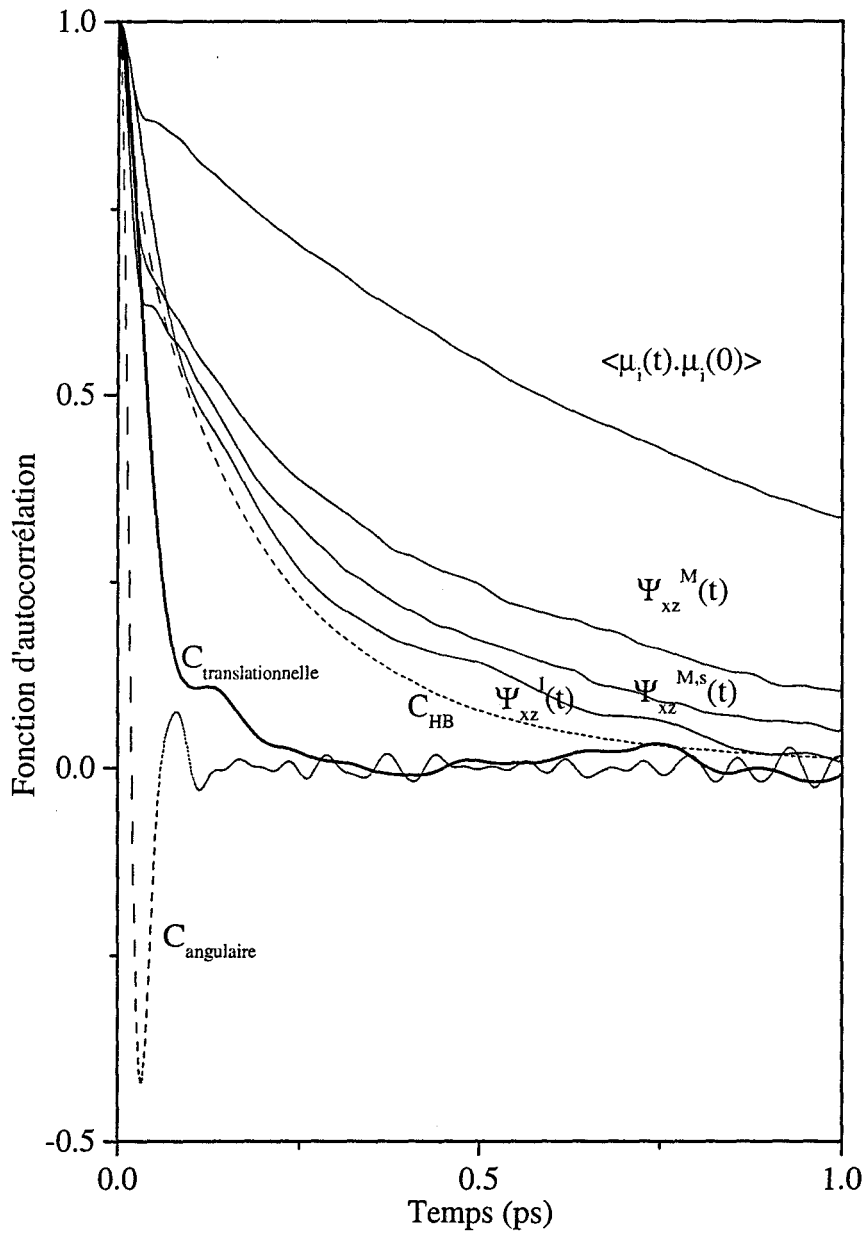


FIG. 2.7 – Fonctions d'autocorrélation obtenues pour l'eau pure à 360K

## 2.4.2 La composante moléculaire

Le temps de relaxation obtenu pour la composante moléculaire est de 0.6ps (figure 2.5). La contribution des termes d'intercorrélation sont plus faibles (figure 2.7). Ceci s'explique par la destruction de la structure du réseau hydrogène avec l'augmentation de la température. Le nombre de liaisons hydrogène moyen par molécule calculé est de 2.98. Le nombre de liaisons hydrogène est fonction de la densité. Marti et Padro [78] (cf. tableau 2.3) ont étudié le nombre de liaisons hydrogène par molécule d'eau  $n_{HB}$  en fonction de la densité de la solution. Les résultats sont présentés dans le tableau 2.3.

Température (K)	$\rho$	$n_{HB}$
300	0.91	3.50
300	1.0	3.55
403	1.0	3.24
403	1.2	3.29

TAB. 2.3 – *Nombre moyen de liaisons hydrogène par molécule d'eau en fonction de la densité*

Il apparaît alors que ce nombre varie peu avec la densité. De ce fait, la diminution du nombre de liaisons hydrogène observé pour la solution à 360K est bien un effet thermique et non pas un effet de densité.

L'augmentation de la température a permis de vérifier que le temps caractéristique de la composante induite et la durée de vie de la liaison hydrogène ont la même évolution en fonction de la température. Le temps calculé peut alors être interprété comme la durée de vie de la liaison hydrogène. Le temps de la relaxation moléculaire diminue fortement

Température (K)	Experimental		Simulation	
	$\tau_{court}(ps)$	$\tau_{long}(ps)$	$\tau_I(ps)$	$\tau_M(ps)$
300	0.55	1.45	0.49	1.25
315	0.45	1.20	0.48	1.00
360	0.25	0.70	0.31	0.60

TAB. 2.4 – *Comparaison des temps obtenus expérimentalement et par calcul*

avec l'augmentation de la température de l'échantillon et perd son caractère collectif. Cela s'explique par une diminution du nombre moyen de liaisons hydrogène par molécule d'eau.

## 2.5 Conclusion

La simulation de dynamique moléculaire a donc permis de calculer la fonction réponse de l'échantillon et de déterminer les deux contributions principales: une contribution induite et l'autre moléculaire. Les deux temps obtenus par simulation sont en parfait accord avec les deux temps expérimentaux (tableau 2.4) pour les deux températures étudiées. Cela permet de dire que le modèle utilisé reproduit de façon correcte les temps expérimentaux et leur évolution en fonction de la température (tableau 2.4). Expérimentalement, des mesures ont été faites sur des solutions de chlorure de sodium sans changer les dynamiques de l'eau observées par effet Kerr optique [29]. Des calculs ont donc été menés de façon à vérifier l'influence de la dilution de NaCl sur la réponse nucléaire de l'eau.

Le chlorure  $Cl^-$  possède une polarisabilité isotrope et ne peut donc pas être directement observé par effet Kerr optique. Nous nous sommes alors intéressés à un ion possédant une polarisabilité anisotrope et donc observable expérimentalement [11]: le nitrate  $NO_3^-$ . Les

solutions de nitrate de sodium ont été ainsi étudiées de façon à caractériser la relaxation rotationnelle de l'anion.

L'objectif de cette étude est d'analyser l'influence de leur présence sur les composantes induites et moléculaires. Les modèles utilisés ont déjà fait l'objet d'études antérieures [90] [91] [92] [93].

## 2.6 Les solutions aqueuses

### 2.6.1 Présentation du modèle

Le modèle SPC est utilisé pour représenter les interactions entre les molécules d'eau. Les interactions eau-ion et ion-ion sont de type Lenard-Jones 6-12 et de type électrostatique. Les paramètres de Smith, Dang [92] [93] et de Laaksonen sont utilisés [90] [91]; ils figurent dans le tableau (2.5).

Atomes	$z_\alpha$	$\sigma_{\alpha\alpha}$ (Å)	$\epsilon_{\alpha\alpha}/k_B$ (K)
O	-0.82	3.16	78.24
H	0.41	0	0
$Na^+$	1	2.35	65.40
$Cl^-$	-1	4.40	50.31
$NO_3^-$ :			
N	1.31	3.1	37
O	-0.77	3.0	37

TAB. 2.5 – Paramètres du potentiel

L'ion  $NO_3^-$  est de symétrie  $D_{3h}$  avec la distance N-O valant 1.26 Å et l'angle ( $\widehat{ONO}$ ) = 60° [90] [94] [95] [96]. Les solutions sont étudiées dans les mêmes conditions de pression que l'eau pure et à 300K.

Pour les solutions de chlorure de sodium, deux concentrations sont étudiées:

- 0.2M (1NaCl, 254H<sub>2</sub>O)
- 1M (5NaCl, 246H<sub>2</sub>O)

Pour la solution de nitrate de sodium, la concentration étudiée est 1M (5NaNO<sub>3</sub>, 246H<sub>2</sub>O). Toutes les simulations sont exécutées dans une boîte cubique de simulation soumise à la PBC. Les énergies potentielles d'interaction sont calculées par la MIC. La sommation d'Ewald est utilisée pour calculer les énergies potentielles d'interaction électrostatique.

Pour le calcul de la polarisabilité macroscopique, les polarisabilités moléculaires sont:

- 3.25 Å<sup>3</sup> pour Cl<sup>-</sup>
- 0.24 Å<sup>3</sup> pour Na<sup>+</sup>
- pour NO<sub>3</sub><sup>-</sup> [97]:

$$\begin{pmatrix} \alpha_{xx} = 4.645 & \dots & 0 \\ \dots & \alpha_{yy} = 4.645 & \dots \\ 0 & \dots & \alpha_{zz} = 2.799 \end{pmatrix}$$

où le plan ( $xy$ ) est le plan de symétrie de l'ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

## 2.6.2 La structure des solutions aqueuses

Pour caractériser les structures des solutions, différentes fonctions de distribution radiale  $g_r$  ont été calculées (figures 2.8 2.9 2.10).

	Eau	NaCl 0.2M	NaCl 1M	$NaNO_3$ 1M
$H_2O$	256	254	246	246
$Na^+$	0	1	5	5
$Cl^-$	0	1	5	0
$NO_3^-$	0	0	0	5
Température (K)	300	300	315	300
$E_{tot}(kJ/mol)$	-41.90	-44.38	-54.70	-48.60
$\rho$	1	1	1.02	1.05

TAB. 2.6 – *Données sur les modèles utilisés*

Ces résultats sont reportés dans les tableaux 2.7 2.8 2.9 2.10 et sont comparés aux résultats d'autres simulations. Les nombres entre parenthèses sont les nombres d'hydratation. Ils sont obtenus en intégrant la fonction de 0 au premier minimum de la courbe.

	Modèle SPC [98]	Calculs
$O_W O_W$	2.80 Å(5.10)	2.78 Å(5.70)
$H_W H_W$	2.40 Å	2.43 Å
$O_W H_W$	1.80 Å(3.90)	1.80 Å(3.65)

TAB. 2.7 – *Positions du premier maximum des fonctions de distribution radiale de l'eau pure à 300K: les nombres entre parenthèses représentent le nombre d'hydratation, w indique les atomes des molécules d'eau*

	Modèle [92]	Calculs
$O_W O_W$	2.80 Å(5.10)	2.78 Å(5.70)
$H_W H_W$	2.40 Å	2.43 Å
$O_W H_W$	1.80 Å(3.90)	1.80 Å(3.63)
$Na O_W$	2.33 Å(5.8)	2.38 Å(5.9)
$Na H_W$	3.00 Å	3.00 Å
$Cl O_W$	3.20 Å	3.25 Å
$Cl H_W$	2.20 Å(6.9)	2.28 Å(7.0)

TAB. 2.8 – *Positions du premier maximum des fonctions de distribution radiale de la solution de NaCl 0.22M à 300K: les nombres entre parenthèses représentent le nombre d'hydratation, w indique les atomes des molécules d'eau*

Calculs	
$O_W O_W$	2.78 Å(5.70)
$H_W H_W$	2.42 Å
$O_W H_W$	1.80 Å(3.29)
$Na O_w$	2.36 Å(5.7)
$Na H_w$	3.03 Å
$Cl O_W$	3.25 Å
$Cl H_W$	2.28 Å(6.8)

TAB. 2.9 – *Positions du premier maximum des fonctions de distribution radiale de la solution de NaCl 1M à 315K: les nombres entre parenthèses représentent le nombre d'hydratation, w indique les atomes des molécules d'eau*





	Modèle [90]	Calculs
$O_W O_W$	2.70 Å(5.1)	2.78 Å
$H_W H_W$	2.40 Å	2.42 Å
$O_W H_W$	1.80 Å	1.80 Å(3.4)
$Na O_w$	2.40 Å(5.5)	2.38 Å(5.5)
$Na H_w$	3.00 Å	3.00 Å
$NO_w$	3.50 Å(n>8)	3.50 Å(9.6)
$NH_w$	2.50 Å	2.60 Å
$OO_w$	2.60 Å	2.58 Å(4.4)
$OH_w$	1.75 Å	1.65 Å

TAB. 2.10 – *Fonctions de distribution radiale de la solution  $NaNO_3$  1M à 300K: les nombres entre parenthèses représentent le nombre d'hydratation, w indique les atomes des molécules d'eau*

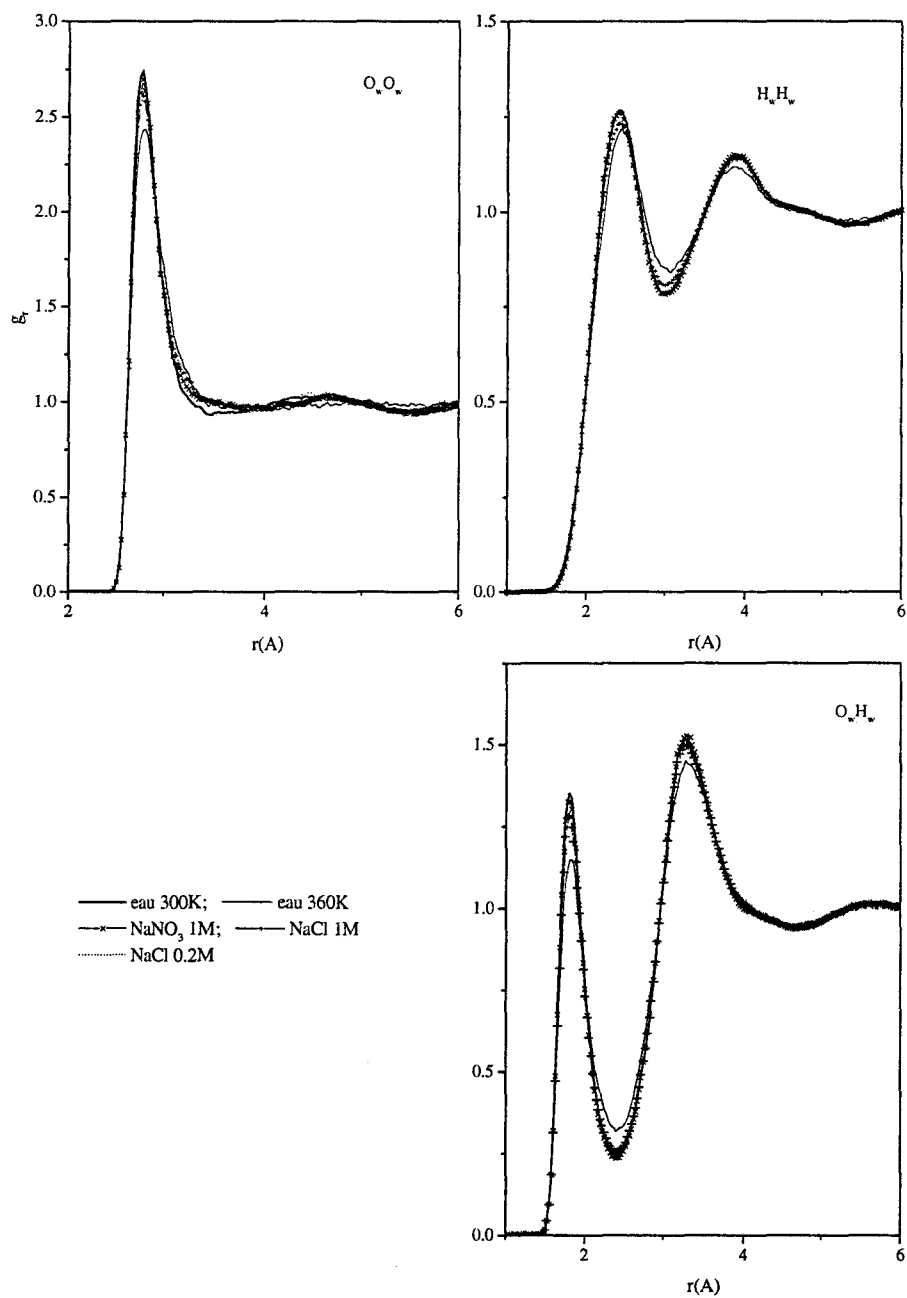


FIG. 2.8 – Fonctions de distribution radiale des atomes des molécules d'eau

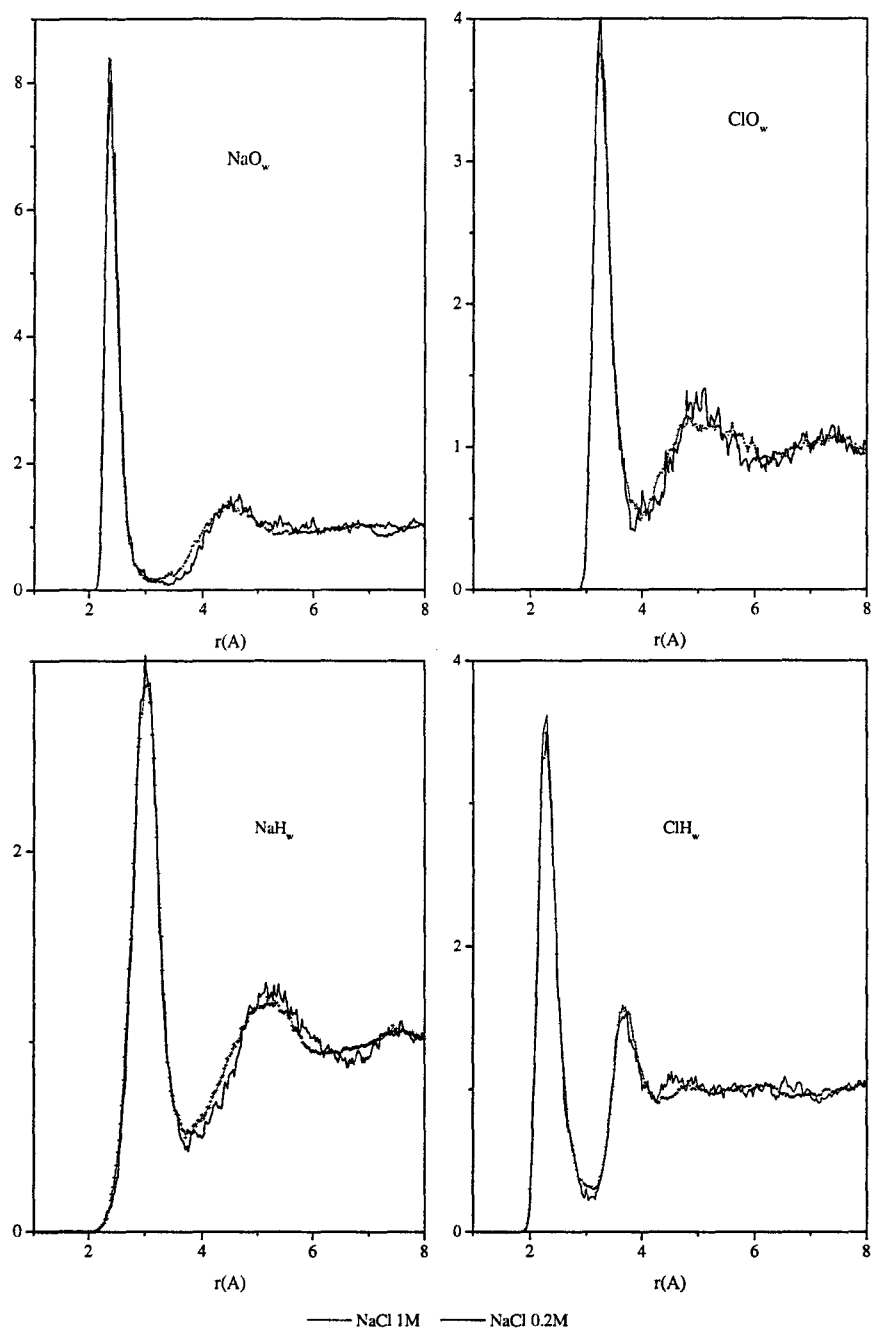


FIG. 2.9 – Fonctions de distribution radiale eau-ion pour les solutions de chlorure de sodium

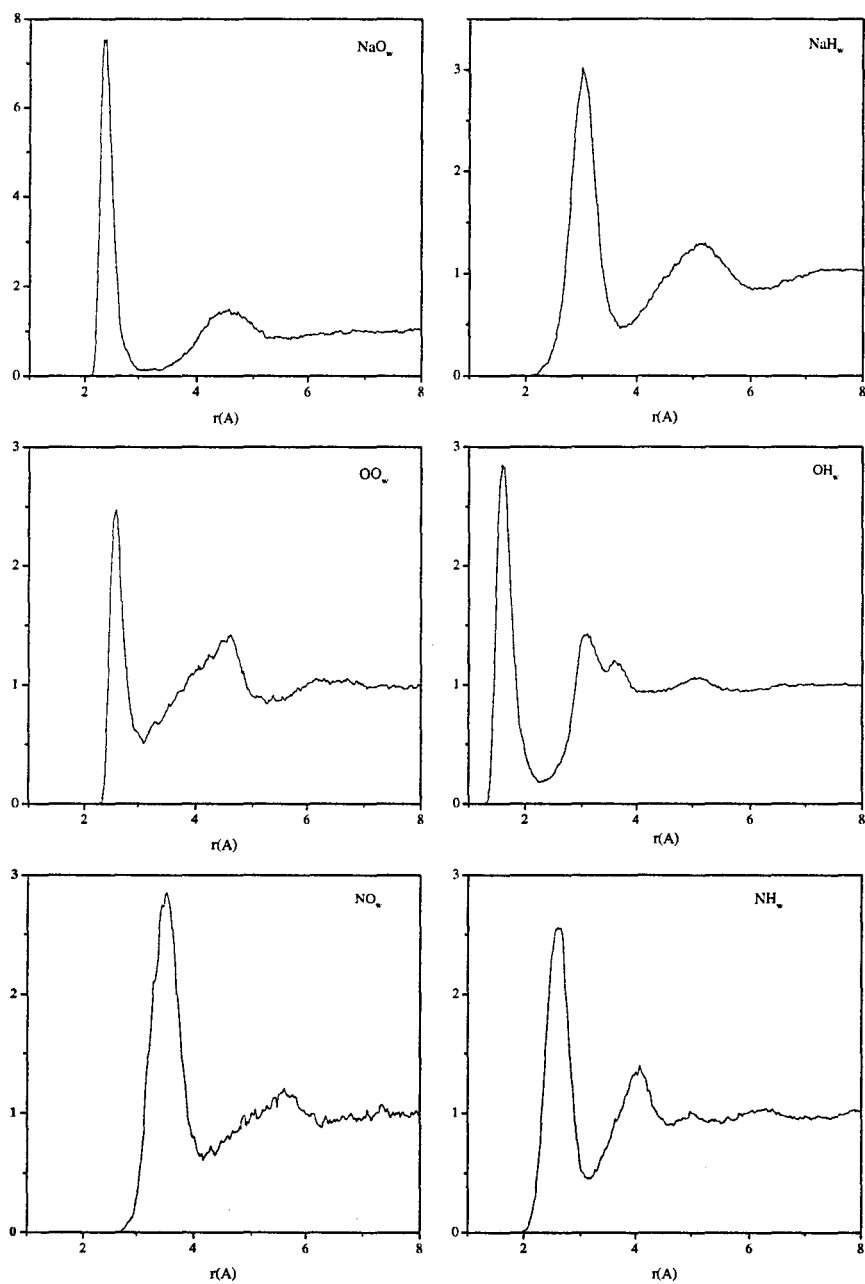


FIG. 2.10 – Fonctions de distribution radiale eau-ion pour la solution de nitrate de sodium

## Les solutions de NaCl

Les fonctions de distribution radiale eau/eau et eau/ion ont été calculées (figures 2.8 et 2.9). Les résultats obtenus sont en accord avec d'autres simulations (tableaux 2.8 et 2.9).

En analysant les fonctions entre les atomes des molécules d'eau et les ions, il apparaît que les molécules d'eau s'orientent de façon différente selon la charge de l'ion. La fonction de distribution radiale entre l'oxygène de l'eau et l'anion montre un pic à 3.2 Å. Celle entre l'oxygène de l'eau et le cation montre un pic à 2.36 Å. La fonction calculée entre un atome d'hydrogène de l'eau et l'anion présente un pic à 2.28 Å. Celle entre un atome d'hydrogène de l'eau et le cation montre un pic à 3 Å. Ainsi, l'oxygène des molécules d'eau est proche des cations et l'hydrogène des molécules d'eau est à proximité des anions.

Selon la nature de l'ion, les couches d'hydratation possèdent des caractéristiques distinctes de l'eau pure (nombre moyen de liaisons hydrogène par molécule d'eau) car les molécules d'eau doivent s'orienter différemment. Ces perturbations se ressentent plus ou moins loin de la couche d'hydratation. Certains ions renforcent la connectivité du réseau hydrogène et sont appelés "constructeurs de réseau". D'autres au contraire ont tendance à détruire le réseau et sont appelés "destructeurs" [59] [58] [99]. Pour les deux concentrations, le sodium est hydraté par environ 5.8 molécules d'eau. Le chlorure est hydraté par environ 6.8 molécules d'eau. Pour la plus faible concentration, les fonctions de distribution radiale qui caractérisent la structure de l'eau sont identiques à celles calculées pour l'eau pure. Le réseau hydrogène n'a donc subi aucune modification par l'insertion des ions.

Pour la concentration la plus élevée, une augmentation de température de 15° a été observée. Les fonctions de distribution de l'eau sont modifiées et présentent une destruction du réseau hydrogène. L'effet est comparable à celui observé en passant pour l'eau pure de 300K à 360K (figure 2.8). Les coefficients de diffusion de l'eau ont été calculés pour l'eau pure et

pour la solution 1M, respectivement,  $4.10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  et  $4.98.10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  par l'intégrale de la fonction de corrélation de la vitesse de translation. La valeur obtenue pour NaCl 1M est celle attendue pour l'eau pure à la même température (315K). Les résultats obtenus sur les temps caractéristiques des relaxations des composantes induites et moléculaires pour la concentration 1M pourront être comparés aux temps expérimentaux obtenus pour l'eau pure à cette température.

### Les solutions de nitrate de sodium

A la concentration 1M, les fonctions de distribution radiale qui caractérisent la structure de l'eau sont identiques à celle de l'eau pure (figure 2.10). Le sodium est hydraté par 5.5 molécules d'eau comme dans le cas de la solution de chlorure de sodium (tableau 2.10).

La fonction de distribution radiale entre l'oxygène de l'eau et l'azote de l'anion montre un pic à 3.5 Å. Celle entre l'oxygène de l'eau et l'oxygène de l'anion présente un pic à 2.6 Å. Cela montre que les molécules d'eau autour de l'anion sont plus proches de l'oxygène de l'anion que de l'azote. Le nombre de molécules d'eau dans la première sphère d'hydratation de l'anion est de l'ordre de 9 en intégrant la fonction jusque 4.1 Å. Il possède un caractère hydrophile important [100].

Les fonctions de distribution radiale entre les hydrogènes de l'eau et les oxygènes de l'anion montrent un premier pic à 1.75 Å caractéristiques de la présence d'une liaison hydrogène. Le second pic contient alors les deuxièmes hydrogènes des molécules d'eau non concernés par la liaison hydrogène. La couche d'hydratation du nitrate est différente de celle du chlorure, car elle fait intervenir des liaisons hydrogène entre l'anion et les molécules d'eau. L'existence de ces liaisons a été démontrée par diffraction des rayons-X [101] [102].

## Conclusion

La différence entre ces solutions de chlorure de sodium et de nitrate de sodium est la nature des anions et leur effet sur le réseau hydrogène. Le chlorure ne perturbe pas le réseau hydrogène dans la gamme de concentration étudiée. Le nitrate est fortement hydraté par l'eau. Les fonctions de distribution radiale de l'eau ne montrent pas de différence entre la solution et l'eau pure. Nous nous sommes intéressés à l'influence des ions sur les composantes induites et moléculaires.

### 2.6.3 Les solutions de chlorure de sodium

#### La composante induite

Pour la concentration la plus faible, la fonction de corrélation de la composante induite est identique à celle calculée pour l'eau pure à 300K (figure 2.13). Pour la concentration 1M, le temps caractéristique de la composante de induite a peu varié (tableau 2.11) (figure 2.13).

	Eau	NaCl 0.2M	Eau	NaCl 1M
Température (K)	300	300	315	315
$\tau_I(ps)$	0.49	0.49	0.45 <sup>exp</sup>	0.48
$\tau_{HB}(ps)$	0.38 (0.50 <sup>a</sup> )	0.38	- (0.45 <sup>a</sup> )	0.35

<sup>exp</sup> désigne une valeur expérimentale <sup>a</sup>: référence [37]

TAB. 2.11 – *Temps caractéristiques de la composante induite et durée de vie de la liaison hydrogène calculés pour les solutions de chlorure de sodium*



Le faible effet observé sur la composante induite entre l'eau pure et la concentration 1M (figure 2.14) de la solution en chlorure de sodium est confirmé par la variation de la durée de vie de la liaison hydrogène, évaluée pour l'eau pure à 300K et 315K par diffusion Rayleigh [37] (tableau 2.11). Le temps caractéristique de la composante induite calculé pour la solution 1M en chlorure de sodium coïncide avec le temps expérimental trouvé pour l'eau pure à 315K (0.47 ps).

### La Composante moléculaire

Aucun effet de dilution n'est observé sur la composante moléculaire pour la concentration la plus faible (figure 2.13). A la concentration 1M, le temps déduit pour la composante moléculaire est de 1ps (figure 2.13). Le temps a donc diminué en passant de l'eau pure à la solution 1M. Expérimentalement, une diminution du temps long est observée entre les températures de 300K et 315K, respectivement, 1.45ps et 1.2ps. Ainsi la variation observée entre le temps moléculaire de l'eau pure et de la solution NaCl 1M est du même ordre de grandeur que la variation expérimentale observée entre l'eau pure à 300K et 315K.

Il apparaît alors que l'effet observé sur la solution 1M est bien thermique et que dans la gamme de concentrations étudiées, l'effet ionique n'est pas visible pour les solutions de chlorure de sodium, au moins pour la statistique atteinte pour ces calculs. Ces résultats confirment les résultats expérimentaux à savoir qu'en ajoutant le NaCl jusqu'à une concentration de 3M, aucun effet n'est observé sur les temps caractéristiques des dynamiques de l'eau observés expérimentalement par effet Kerr-optique résolu dans le temps [29].

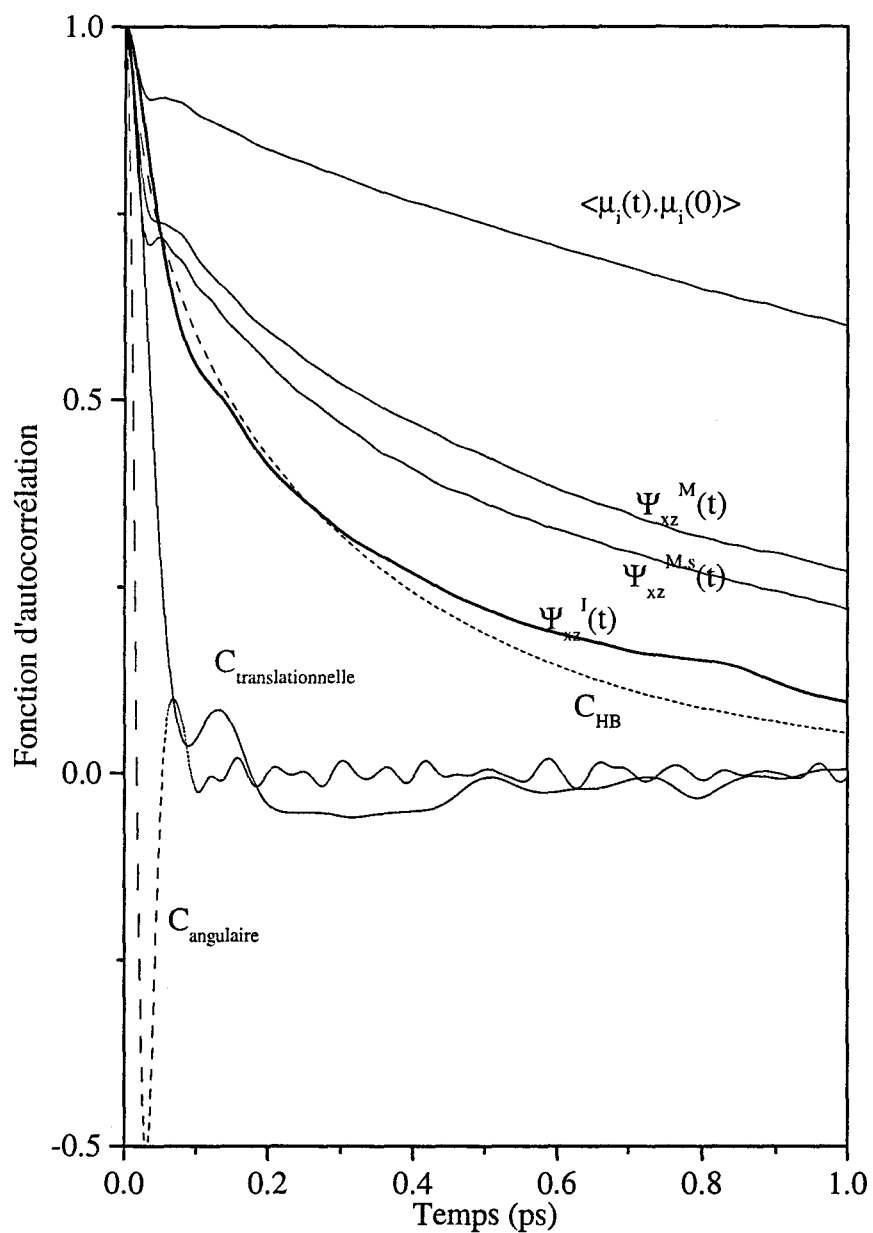


FIG. 2.11 – Fonctions d'autocorrélation obtenues pour NaCl 0.2M

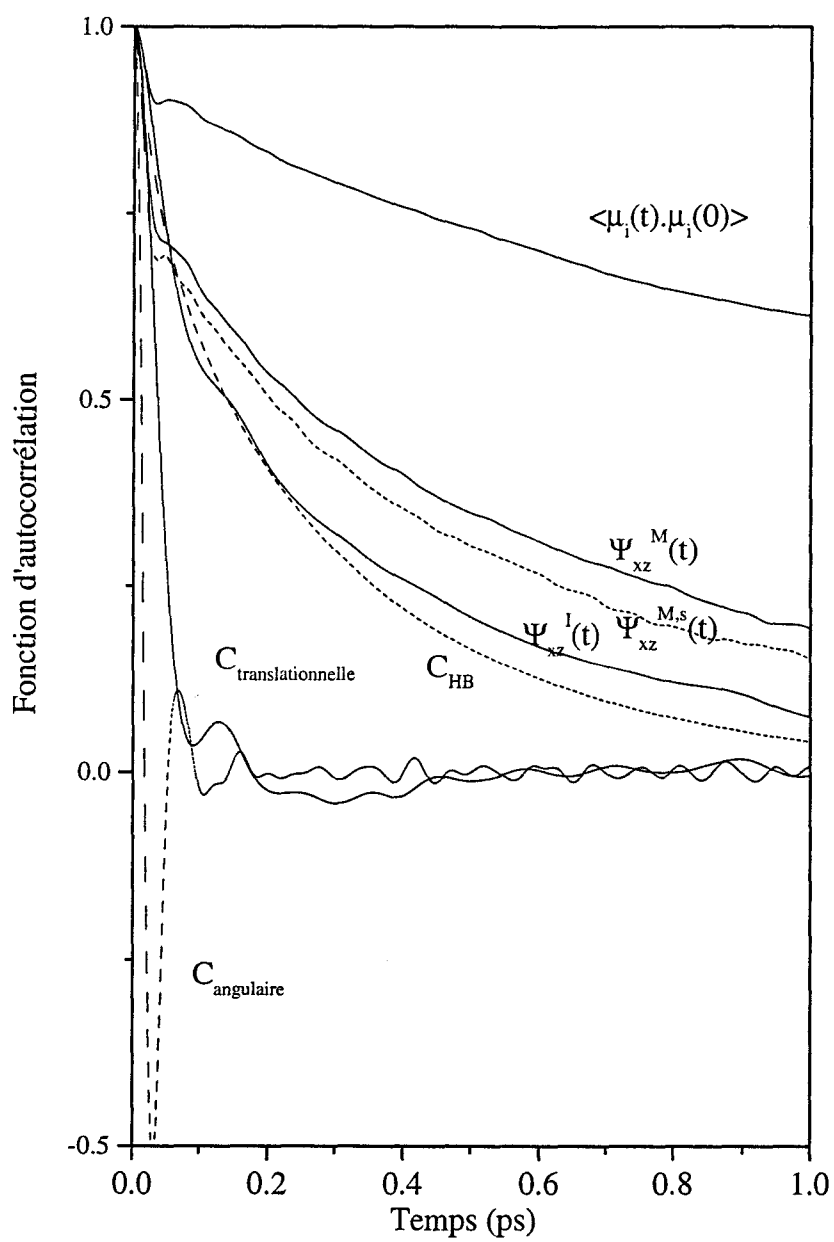


FIG. 2.12 – Fonctions d'autocorrélation obtenues pour NaCl 1M

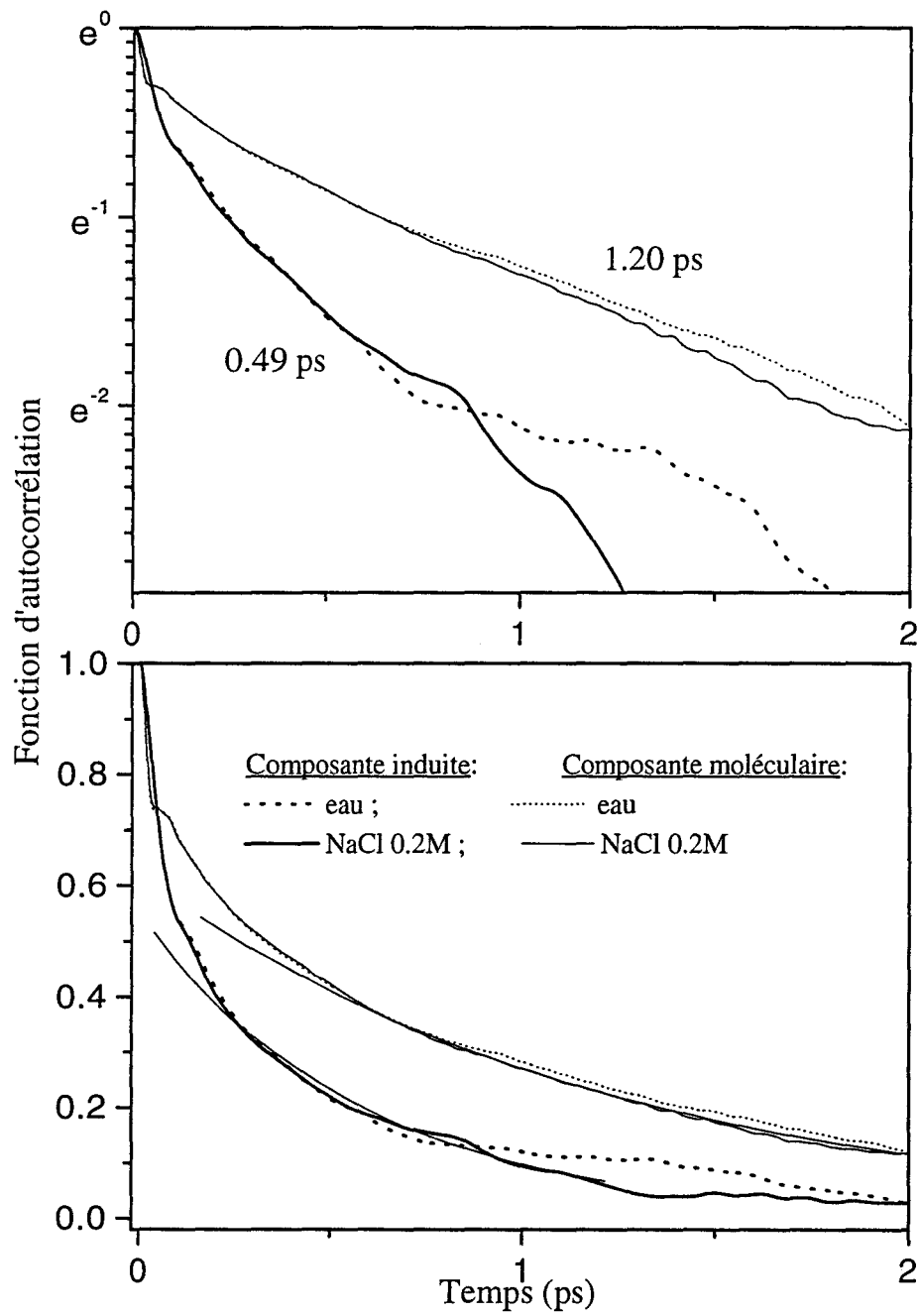


FIG. 2.13 – Fonctions d'autocorrélation obtenues pour NaCl 0.2M

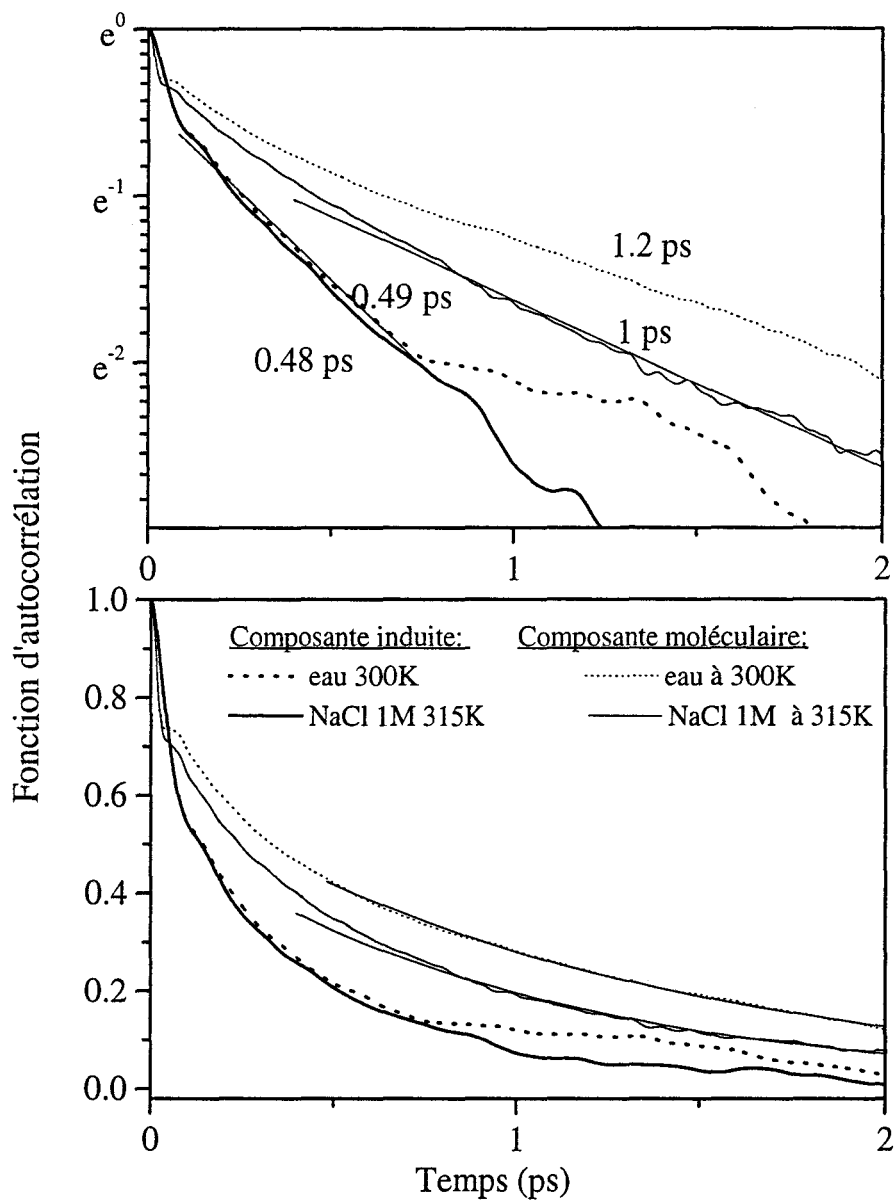


FIG. 2.14 – Fonctions d'autocorrélation obtenues pour NaCl 1M

## 2.6.4 La solution 1M de nitrate de sodium

### La composante induite

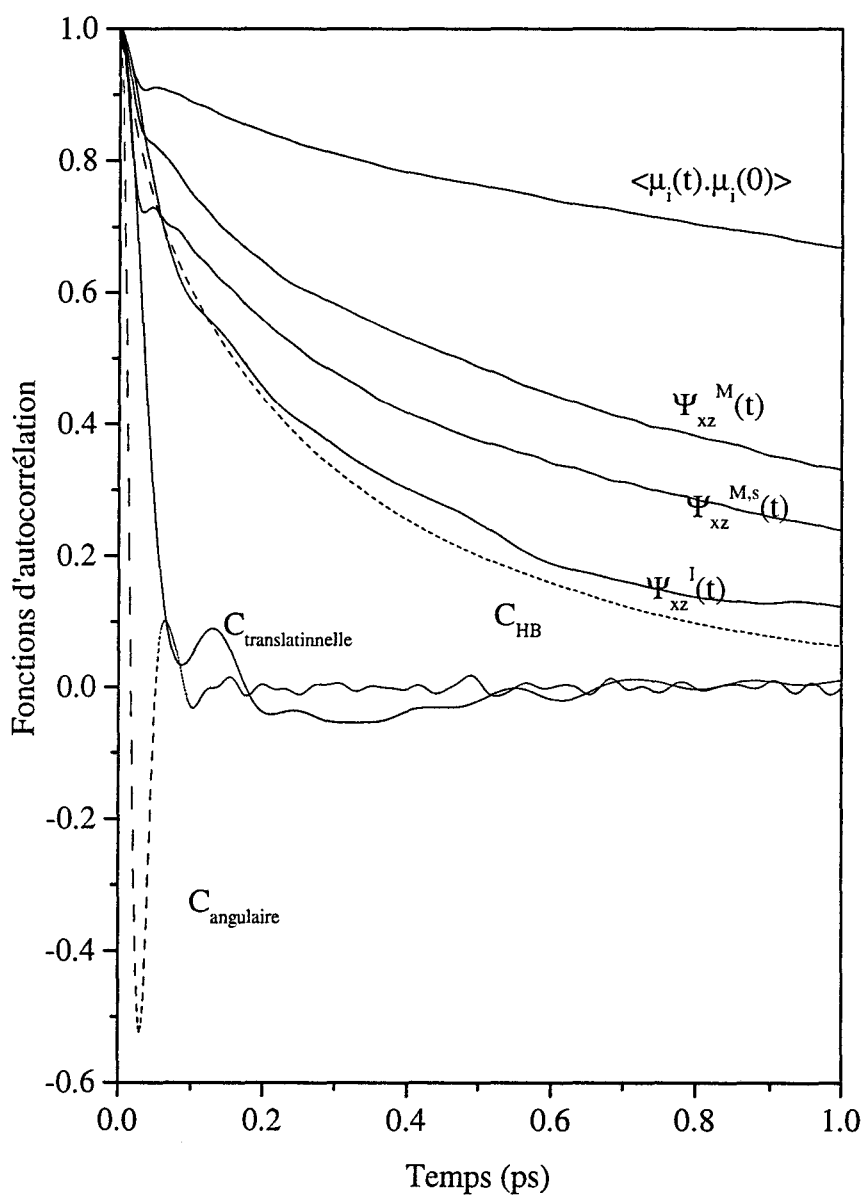
La composante induite montre une décroissance plus lente que dans le cas de l'eau pure, caractérisée par un temps de 0.51 ps (figure 2.16). Cette différence entre les deux temps est peu significative. La durée de vie de la liaison hydrogène calculée a également augmenté (0.42 ps). Cela tend à montrer une légère augmentation de la connectivité du réseau hydrogène ce qui renforce les résultats obtenus sur les fonctions de distributions radiales et les résultats d'autres simulations [90] [103].

### La composante moléculaire

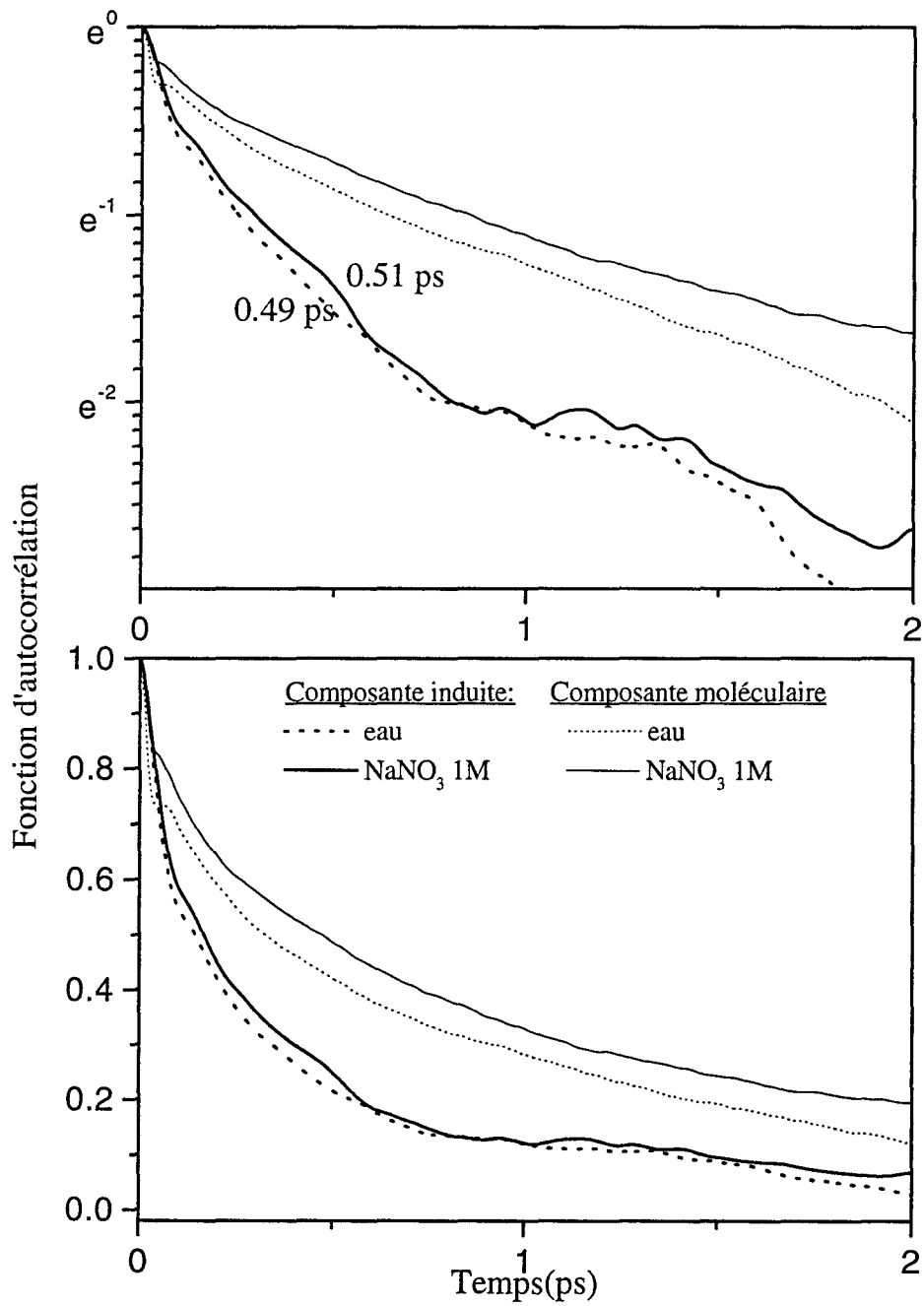
La fonction de corrélation montre également une décroissance plus lente que dans le cas de l'eau pure (figure 2.16). L'anion est fortement hydraté par les molécules d'eau. Cette hydratation met en jeu des liaisons hydrogène entre l'anion et les molécules d'eau de sa première sphère d'hydratation [104]. La réorientation des molécules d'eau est affectée par la dilution du nitrate: le temps de relaxation rotationnelle de l'eau calculé à partir de la fonction d'autocorrélation du moment dipolaire individuel a pratiquement doublé et passe de 2.4ps à 4.8ps conformément aux résultats trouvés par A. Laaksonen [90] (figure 2.15). L'hydratation de l'anion fait intervenir un nombre important de molécules d'eau, ce qui explique que l'effet soit visible sur la composante moléculaire.

La reproduction de la courbe de décroissance de la composante moléculaire par une seule exponentielle donne un temps de 1.4 ps mais n'est pas satisfaisante. Une deuxième exponentielle a été rajoutée; les deux temps obtenus sont 1.1 ps et 6.8 ps.

Le temps de relaxation rotationnelle de l'axe de symétrie  $C_3$  déterminé en spectroscopie Raman est de 1.3 ps [105] [106]. Ce temps est du même ordre de grandeur que le temps évalué pour l'eau pure à la même température (1.25ps). [11]. Pour déterminer l'origine du temps calculés par la simulation, une étude en fonction de la concentration de l'ion doit être effectuée avec une statistique importante compte tenu de la faible concentration ionique étudiée. Les résultats expérimentaux obtenus par effet Kerr-Optique résolu dans le temps [11] sur des solutions de nitrate de sodium ne concernaient pas les dynamiques de l'eau et leur comparaison avec les résultats de simulation de dynamique moléculaire ne peut donc pas être faite.

FIG. 2.15 – Fonctions d'autocorrélation obtenues pour NaNO<sub>3</sub> 1M



FIG. 2.16 – Fonctions d'autocorrélation obtenues pour  $\text{NaNO}_3$  1M

### 2.6.5 Conclusion

L'étude des solutions aqueuses a permis de montrer que pour les concentrations étudiées, la dilution du chlorure de sodium n'a aucun effet sur les composantes induites et moléculaires. Ceci est en parfait accord avec les résultats expérimentaux. Les solutions de nitrate de sodium montrent un léger effet de dilution du nitrate sur la dynamique des molécules d'eau. Ceci s'explique par sa forte hydratation qui met en jeu des liaisons hydrogène eau-anion. Mais les effets engendrés restent peu intenses et nécessitent d'atteindre une statistique supérieure pour le calcul des fonctions de corrélation pour voir la contribution de l'anion. Il faut également que l'étude soit faite en fonction de la concentration de l'anion pour analyser la nature de l'espèce responsable (eau ou anion). Les résultats montrent que le modèle choisi peut permettre d'évaluer des modifications dans les composantes induites et moléculaires, à condition que les effets subis par les molécules d'eau soient importants. Les effets de température sont bien quantifiés. Mais les effets ioniques sont des effets plus fins qui nécessitent de pousser les calculs jusqu'à obtenir une statistique suffisante afin d'observer des modifications sur les polarisabilités macroscopiques.

## 2.7 La reproduction du signal Kerr obtenu sur l'eau

La réponse nucléaire de l'échantillon  $d_{xxx}(t)$  a été reproduite à 300K à partir de  $\Psi_{xz}(t)$ :

$$d_{xxx}(t) = -\beta\Gamma(t) \cdot \frac{d}{dt} \langle \chi_{xz}(t) \cdot \chi_{xz}(0) \rangle$$

avec  $\Psi_{xz}(t) = \langle \chi_{xz}(t) \cdot \chi_{xz}(0) \rangle$ .

La fonction réponse de l'échantillon contient alors trois termes:

- un terme induit

- un terme moléculaire
- un terme d'intercorrélation

Sur la figure 2.17 sont représentées les réponses induite, moléculaire et totale de l'eau à 300K. La montée rapide du signal total est en majeure partie due à la composante moléculaire. Physiquement, cette montée a lieu par l'alignement de l'axe de polarisabilité maximale avec la direction du champ de pompe à  $t=0$ . Les oscillations représentent la réponse librationnelle de l'échantillon, fréquences situées vers  $500\text{cm}^{-1}$ . La réponse induite est plus lente et atteint un maximum vers 35fs; les oscillations correspondent aux fréquences de translation situées vers 60 et  $180\text{cm}^{-1}$ . Les résultats confirment ceux obtenus par Ohmine [107], à l'exception de l'oscillation présente sur les courbes vers 55fs pour la composante moléculaire, qu'il n'a pas mise en évidence.

La réponse nucléaire est calculée à partir d'un élément hors diagonale de la polarisabilité macroscopique de l'échantillon. Cette composante peut être indifféremment  $xz$ ,  $xy$  ou  $yz$  car l'échantillon étant isotrope, ces trois composantes sont égales. Pour comprendre la différence entre le calcul de Ohmine et ceux que nous avons effectués sur l'eau pure, les fonctions réponse induite et moléculaire des trois composantes et de la moyenne sont représentées figure 2.18 2.19. Il apparaît clairement que les trois réponses induites et moléculaires diffèrent selon l'élément hors diagonal de la polarisabilité macroscopique considéré. La composante  $xz$  moléculaire contient l'oscillation présente à 55fs, tandis que la composante  $xy$  ne la montre pas. Ceci explique pourquoi cette oscillation n'apparaît pas sur les fonctions calculés par Ohmine [107], car ses calculs sont faits sur la composante  $xy$ . Cette oscillation est cependant attendue expérimentalement [12]. Cette comparaison des éléments hors diagonaux de la polarisabilité macroscopique de l'échantillon a donc permis de mettre en évidence une

---

anisotropie résiduelle dans ce tenseur. Cette anisotropie peut être présente sur des millions de pas. Cela nécessiterait de travailler sur des calculs très longs, représentant environ quelques millions de pas ce qui exige quelques centaines d'heures de calcul. Ces statistiques n'ont pas été atteintes durant ce travail. Les résultats obtenus sont en parfait accord avec les temps caractérisés par Ohmine [107] et par d'autres simulations [108].

Pour améliorer les résultats, toutes les fonctions réponses induites, moléculaires et totales sont la moyenne des trois composantes hors diagonale.

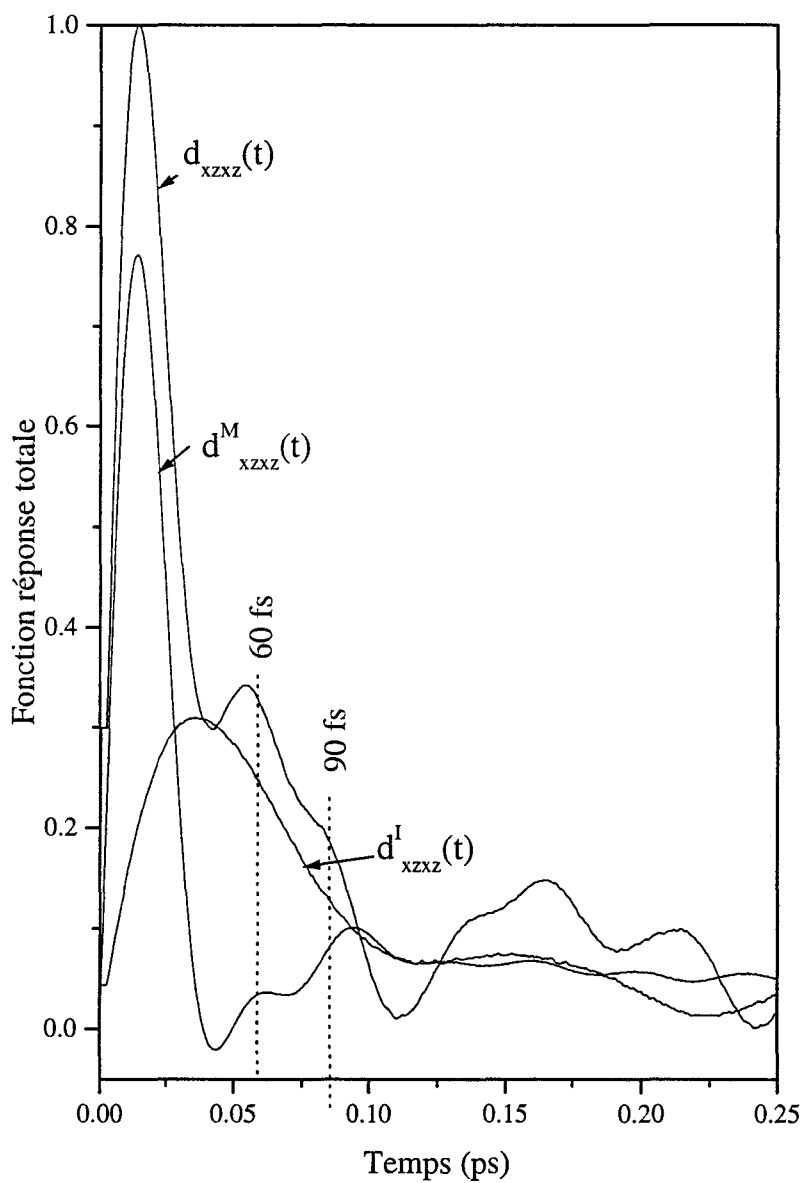


FIG. 2.17 - Fonctions réponse totales de l'eau pure à 300K

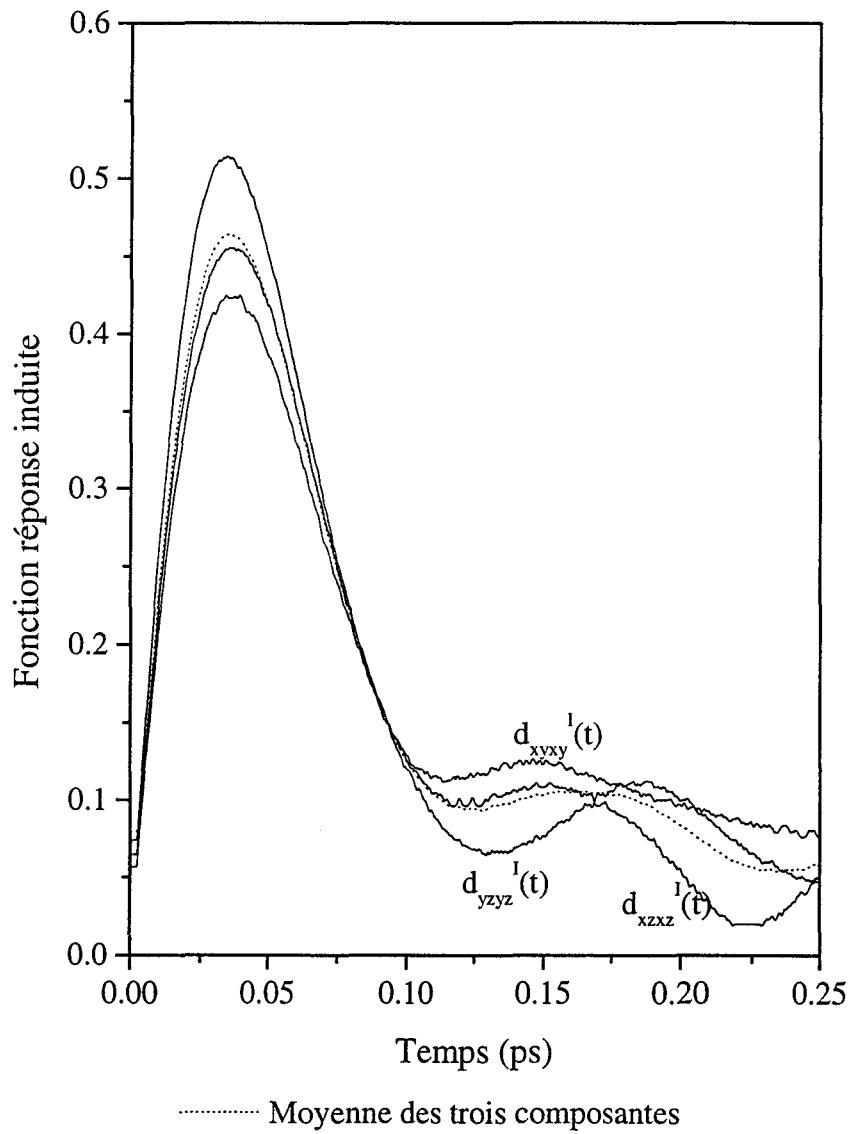


FIG. 2.18 – Fonctions réponse induites des différentes composantes pour l'eau pure

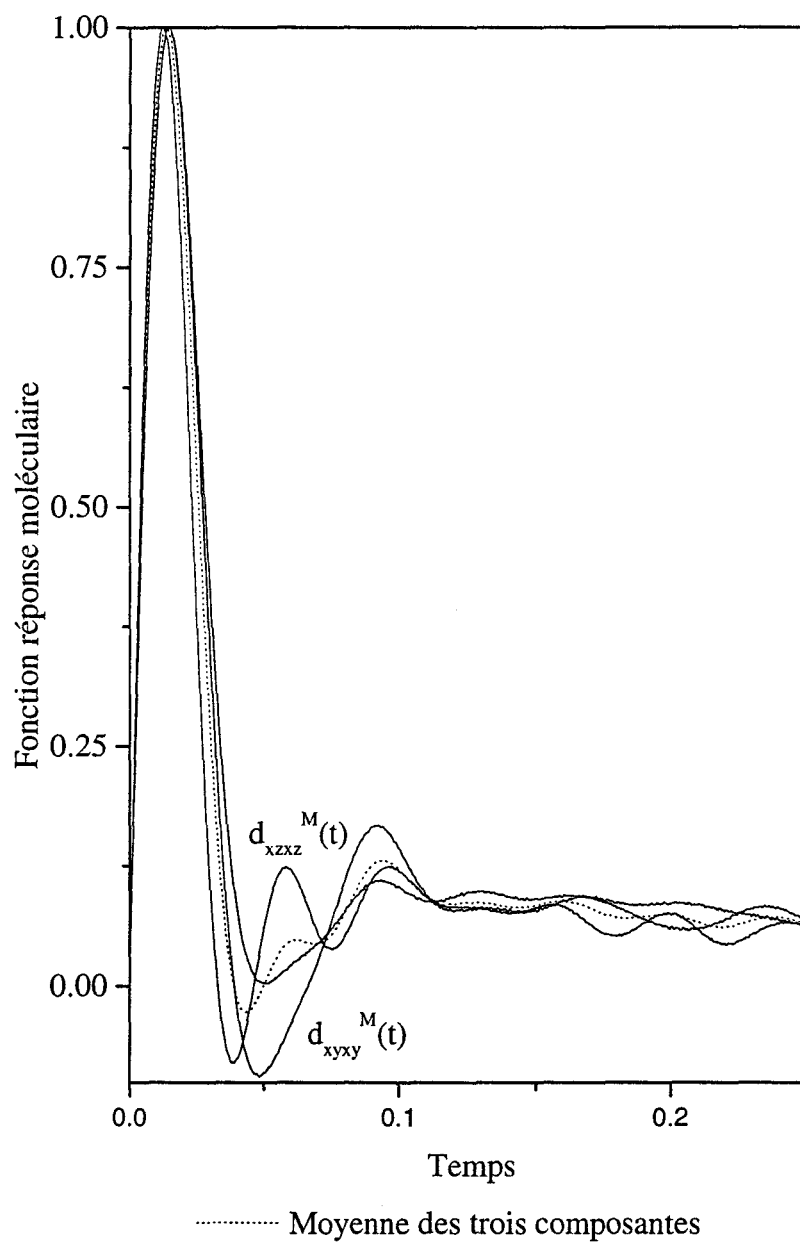


FIG. 2.19 – Fonctions réponse moléculaires des différentes composantes pour l'eau pure

## 2.8 Discussion

La simulation de dynamique moléculaire a permis de calculer la réponse non linéaire nucléaire de l'échantillon étudiée à partir d'un élément hors diagonale du tenseur de polarisabilité macroscopique. Cette composante contient un terme moléculaire dépendant uniquement des polarisabilités moléculaires, et un terme induit s'exprimant à partir du tenseur d'interactions dipolaires  $\overline{\overline{T(r_{mn}, t)}}$  (équation 2.1). La réponse nucléaire totale comporte donc trois termes: un terme moléculaire, un terme induit et un terme tenant compte des intercorrélations. Le but était donc d'étudier ces trois contributions pour l'eau pure afin d'en déduire les temps de relaxation et d'en attribuer les origines dynamiques.

Sur l'eau pure à température ambiante, la dynamique moléculaire a montré que seules les composantes induites et moléculaires contribuent à la relaxation de la composante hors diagonale du tenseur de polarisabilité macroscopique avec une contribution plus importante de la composante induite. Ces deux fonctions de corrélation sont bien représentées par une exponentielle et ont pu être caractérisées par leur temps, respectivement 0.49ps et 1.25ps. Expérimentalement, la réponse nucléaire de l'eau pure à température ambiante a été caractérisée par la somme de deux exponentielles dont les temps caractéristiques sont 0.5ps (temps court) et 1.45ps (temps long). Il apparaît donc que les temps expérimentaux courts et longs sont reproduits de façon satisfaisante par la dynamique moléculaire respectivement par les temps induits et moléculaires. Le poids relatif de la contribution du temps rapide a été évalué expérimentalement à 75%. Sur la figure 2.2, on remarque que la fonction induite y contribue de manière identique.

Le temps caractéristique de la composante induite calculé est interprété comme la durée de vie de la liaison hydrogène évaluée selon un critère énergétique. Dans la contribution moléculaire, les termes d'intercorrélation sont importants. Cela montre que la relaxation de



la composante moléculaire ne peut pas être analysée en terme de relaxation d'une seule molécule. Elle contient un caractère collectif important et doit être interprétée comme la relaxation d'un ensemble de molécules.

L'étude a été faite ensuite à température plus élevée (360K). Les temps caractéristiques des composantes induites et moléculaires ont diminué de façon significative avec l'augmentation de la température, respectivement 0.23ps et 0.6ps. La diminution du temps de la relaxation induite (de 0.49 à 0.23 ps) a été comparée à la variation de la durée de vie de la liaison hydrogène qui passe de 0.38ps à 300K à 0.28ps à 360K. Ceci confirme l'attribution du temps obtenu pour la composante induite à la durée de vie de la liaison hydrogène. La composante moléculaire montre une nette diminution des temps caractéristiques (de 1.25 à 0.6 ps) et de l'importance des termes d'intercorrélation. Cela s'explique par une destruction du réseau hydrogène avec l'élévation de la température. Il apparaît clairement que ce temps caractérise la dynamique d'un processus collectif dont la nature ne peut être précisée.

L'étude de solutions de chlorure de sodium n'a montré aucune influence de la présence des ions sur les temps calculés, en accord avec les résultats expérimentaux. Il est important de rappeler que pour une solution d'acide chlorhydrique 1M à 300K, le temps long déterminé expérimentalement vaut 1.8ps. Il y a alors une augmentation sensible du temps long expérimental, de 0.4ps environ, lorsque l'on passe de l'eau pure à la concentration de 1M en acide dans la solution. Cet effet n'est pas observé pour les solutions de chlorure de sodium. Cela confirme que l'effet observé expérimentalement sur les temps expérimentaux en fonction du pH est un effet du proton et non du chlorure.

L'étude a donc mis en évidence deux dynamiques présentes dans l'eau, l'une lente et l'autre rapide, rattachées à deux structures distinctes. La première dynamique concerne la molécule d'eau individuelle et la seconde concerne celle des agrégats moléculaires de l'eau

[5] [40] [9]. Ces dynamiques sont toutes deux reliées à la présence dans l'eau de la liaison hydrogène, ce qui rend leur analyse complexe. La simulation de dynamique moléculaire donne des réponses aux problèmes microscopiques, mais cela nécessite un choix prudent dans l'observable à analyser. Le temps long déterminé expérimentalement a été attribué à la durée de vie des agrégats de l'eau. La simulation de dynamique moléculaire a permis d'associer ce temps au temps caractéristique de la relaxation de la composante moléculaire. Le caractère collectif de cette relaxation a été démontré mais sa nature n'a pu être précisée.

Quatrième partie

Conclusion générale

### Conclusion générale

L'image de l'eau liquide et des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique qui émerge de cette étude est celle d'un système dont la réponse optique nucléaire déterminée par effet Kerr-optique résolu dans le temps est dominée par la réponse du réseau hydrogène. Expérimentalement, les dynamiques révélées par cette technique résolue dans le temps sont celles des liaisons hydrogène. La réponse est caractérisée par une décroissance biexponentielle. Le processus le plus rapide (0.3 à 1.2 ps selon la température de l'échantillon) est attribué à la durée de vie de la liaison hydrogène. La dépendance de ce temps vis-à-vis de la température montre une énergie d'activation de l'ordre de 2.7 kcal/mol quelque soit l'acidité de la solution. Cette énergie correspond à l'énergie requise pour casser une liaison hydrogène dans l'eau. Le processus le plus lent (1.2 à 6ps) est caractérisé par un poids relatif qui augmente avec la concentration en acide dans la solution. Les constantes de temps corrigées par la viscosité de la solution sont pratiquement indépendantes du pH de la solution. Cette contribution dynamique plus lente a été attribuée aux régions structurées présentes dans l'eau dont la taille et le nombre augmentent avec la diminution de la température. Le temps correspondant est donc une mesure de la durée de vie de ces agrégats.

Une étude par dynamique moléculaire a alors été entreprise de façon à vérifier les attributions expérimentales des temps. Ces calculs ont été effectués sur l'eau pure à deux températures, 300 et 360K, et sont basés sur l'utilisation d'un modèle simple pour l'eau, le modèle SPC. La polarisabilité de l'échantillon est calculée explicitement. La réponse nucléaire de l'échantillon est reliée à la relaxation de l'élément hors diagonale de cette polarisabilité.

Pour l'eau pure à température ambiante, cette relaxation est caractérisée par deux temps: l'un inférieur à la picoseconde (0.42 ps) et le second supérieur à la picoseconde (1.22 ps). Le premier temps a été comparé à la durée de vie de la liaison hydrogène (0.38 ps). Le second processus montre un caractère collectif non négligeable. L'élévation de la température a permis de quantifier la variation de ces temps avec celle attendue expérimentalement. Il apparaît donc que le temps le plus court suit l'évolution de la durée de vie de la liaison hydrogène. Le temps le plus long montre un caractère collectif qui diminue lorsque la température augmente. Ceci s'explique par la destruction du réseau hydrogène par augmentation de la température.

La dynamique moléculaire a également permis de vérifier que l'ajout de chlorure de sodium dans l'eau n'avait aucun effet sur les temps calculés en accord avec les résultats expérimentaux.

Ainsi, le modèle utilisé pour calculer la réponse nucléaire de l'eau reproduit de façon satisfaisante les deux temps obtenus expérimentalement et leur variation en fonction de la température est quantifiée de manière satisfaisante. Cette étude a permis de vérifier que le temps le plus rapide pouvait être rattaché à la durée de vie de la liaison hydrogène. Elle a également montré que le second processus ne pouvait en aucun cas être analysé en terme de relaxation d'une seule molécule. Son caractère collectif est important et est relié à la nature du réseau hydrogène. Malheureusement, ce modèle ne permet pas son interprétation en terme de durée de vie des agrégats moléculaires formés par les molécules d'eau liées entre elles par liaison hydrogène. Les solutions ioniques n'ont pas permis de préciser ce point.

Cette étude a souligné un point important sur le calcul des fonctions de corrélation collectives: atteindre une statistique suffisante demande un nombre d'heures de calcul sur un Cray conséquent (>100h), ce qui est difficilement faisable pour une étude complète. Ainsi,

---

la statistique atteinte n'est pas suffisante pour obtenir des informations sur la relaxation rotationnelle du nitrate dans la réponse nucléaire de l'échantillon, compte tenu de la faible concentration en sel. Les résultats obtenus sur l'eau pure sont toutefois satisfaisants et sont en parfait accord avec les résultats expérimentaux.

## Bibliographie

- [1] D. Bertolini, M. Cassettari, G. Salvetti. *Journal of Chemical Physics*, 76:3286, 1982.
- [2] G. E. Walrafen, M. R. Fisher, M. S. Hokmabadi. *Journal of Chemical Physics*, 85:6970, 1986.
- [3] S. Woutersen, U. Emmerichs, H. J. Bakker. *Science*, 278:658, 1997.
- [4] B. R. Breslau, I. F. Miller. *Journal of Physical Chemistry*, 74:1056, 1970.
- [5] G. Sposito. *Journal of Chemical Physics*, 74:6943, 1981.
- [6] A. Rahman, F. H. Stillinger. *Journal of Chemical Physics*, 57:1281, 1972.
- [7] A. Rahman, F. H. Stillinger. *Journal of Chemical Physics*, 60:1545, 1972.
- [8] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. Van Gunsteren, J. Hermans. *Intermolecular Forces*. B. Pullman, Reidel, 1981.
- [9] N. Agmon. *Journal of Physical Chemistry*, 100:1072, 1996.
- [10] N. Agmon. *Chemical Physics Letters*, 200:456, 1995.
- [11] I. Santa, P. Foggi, R. Righini, J. H. Williams. *Journal of Physical Chemistry*, 102:653, 1995.

- 
- [12] S. Palese, S. Mukamel, R. J. D. Miller W. T. Lotshau. *Journal of Physical Chemistry*, 100:10380, 1996.
- [13] D. A. Mc Quarrie. *Statistical Mecanics*. Harper Collins, New York, 1976.
- [14] J. Dupuy, A. J. Dianoux. *Microscopic Structure and Dynamics of liquids*, volume series B vol33. Plenium Press, 1977.
- [15] A. D. Buckingham. *Proceedings of the Physical Society A*, 68:910, 1955.
- [16] G. Mayer, G. Gires. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences B*, 258:2039, 1963.
- [17] P. D. Maker, R. W. Terhune, C. W. Savage . *Physical Review Letters*, 12:507, 1964.
- [18] Z. Blaszcak, M. Farhoud, M. S. Helmi . *Nonlinear Optics*, 16:1, 1996.
- [19] P. Foggi, R. Righini, R. Torre V. F. Kamalov. *Chemical Physics Letters*, 193:23, 1992.
- [20] P. Foggi, R. Righini, R. Torre L. Angeloni. *Journal of Chemical Physics*, 96:110, 1992.
- [21] R. W. Hellwarth. *Progress in quantum Electronics*, 5, part 1, 1977.
- [22] J. L. Oudar. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 19:713, 1983.
- [23] S. Mukamel. *Principles of non linear optical spectroscopy*. Oxford University Press, 1995.
- [24] S. Ruhman, A. G. Joly, K. A. Nelson. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 24:460, 1988.
- [25] S. Ruhman, B. Kohler, A. G. Joly, K. A. Nelson. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 24:470, 1988.



- [26] Y. Y. Yann, K. A. Nelson. *Journal of Chemical Physics*, 87:6240, 1987.
- [27] Y. Y. Yann, K. A. Nelson. *Journal of Chemical Physics*, 87:6257, 1987.
- [28] M. Cho, G. R. Fleming, S. Mukamel. *jcp*, 98:5314, 1993.
- [29] P. Foggi, M. Bellini, D. P. Kien, I. Vercucque, R. Righini. *Journal of Physical Chemistry*, A101:7029, 1997.
- [30] S. Ruhman, B. Kohler, A. G. Joly, K. A. Nelson. *Chemical Physics Letters*, 141:16, 1987.
- [31] C. Kalpouzos, W. T. Lotshow, D. Mc. Morrow. *Journal of Physical Chemistry*, 91:2028, 1987.
- [32] B. M. Ladanyi. *Journal of Chemical Physics*, 78:2189, 1989.
- [33] R. Frattini, M. Sampoli, M. A. Ricci, G. Ruocco. *Chemical Physics Letter*, 141:297, 1987.
- [34] L. C. Geiger, B. M. Ladanyi. *Journal of Chemical Physics*, 87:191, 1987.
- [35] L. C. Geiger, B. M. Ladanyi. *Chemical Physics Letters*, 159:413, 1989.
- [36] D. Mc. Morrow, W. T. Lotshau, G. A. Kenney Wallace . *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 24:443, 1988.
- [37] O. Conde, J. Teixeira. *Journal de Physique*, 44:525, 1983.
- [38] J. L. Rousset, E. Duval, A. Boukenter. *Journal of Physical Chemistry*, 92:2150, 1990.
- [39] K. Mizoguchi, Y. Hori, Y. Tominaga. *Journal of Chemical Physics*, 97:1961, 1992.

- [40] C. J. Montrose, J. A. Bucaro, J. Marshall, T. A. Litovitz. *Journal of Chemical Physics*, 60:5025, 1974.
- [41] O. A. Nabokov, Y. A. Lubiniv. *Molecular Physics*, 65:1473, 1988.
- [42] R. W. Boyd. *Nonlinear Optics*. Academic Press.
- [43] Z. Bor, B. Racz. *Optics Communication*, 54:165, 1985.
- [44] R. L. Fork, O. E. Martinez, J. P. Gordon. *Optics letters*, 9:150.
- [45] O. E. Martinez, J. P. Gordon, R. L. Fock . *Journal of the optical Society of America A*, 1:1003, 1984.
- [46] C. Le Blanc. *Annales de Physiques*, 19, 1994.
- [47] R. Righini. *Science*, 262:1386, 1993.
- [48] G. L. Eesley, M. D. Levenson, W. M. Tolles. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 14:45, 1978.
- [49] D. Mc. Morrow, N.Thantu, J. S. Melinger, S. K. Kim, W. T. Lotshow. *Journal of Physical Chemistry*, 100:10389, 1996.
- [50] H. E. Stanley, J. Teixeira. *Journal of Chemical Physics*, 73:3404, 1980.
- [51] A. Rahman, F. H. Stillinger. *Journal of Chemical Physics*, 55:336, 1971.
- [52] D. C. Rapaport. *Molecular Physics*, 50:1157, 1983.
- [53] D. Bertolini, M. Cassettari, M. Ferrario, P. Grigolini, G. Salvetti. Memory function approaches to stochastic problems in condensed matter. *Advances in Chemical Physics Series*, 62:277, 1985.

- [54] W. Danninger, G. Zundel. *Journal of Chemical Physics*, 74:2769, 1981.
- [55] S. Klein, E. Kochanski, A. Strich. *Chemical Physics Letters*, 260:31, 1996.
- [56] S. Klein, E. Kochanski, A. Strich. *Journal of Physical Chemistry*, A101:4799, 1997.
- [57] J. Teixeira, H. E. Stanley. *Journal of Chemical Physics*, 73:3404, 1980.
- [58] R. Triolo, A. H. Narten. *Journal of Chemical Physics*, 63:3624, 1975.
- [59] L. A. Curtis, J. W. Halley, J. Hautman, A. Rahman. *Journal of Chemical Physics*, 86:2319, 1987.
- [60] M. P. Allen, D. J. Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [61] D. J. Evans. *Molecular Physics*, 34:317, 1977.
- [62] M. Belhady, H. E. Halper, R. M. Levy. *Chemical Physics Letters*, 179:13, 1991.
- [63] S. W. De Leeuw, J. W. Perram, E. R. Smith. *Proceedings of the Royal Society of London A*, 373:27, 1980.
- [64] E. R. Smith. *Proceedings of the Royal Society of London A*, 375:475, 1981.
- [65] L. Perera, U. Essmann, M. L. Berkowitz. *Proceedings of the Royal Society of London A*, 102:450, 1995.
- [66] J. E. Roberts, J. Schnitker. *Journal of Chemical Physics*, 101:5024, 1994.
- [67] G. Tarjus, M. Diraison, J. C. I. Leicknam, S. Bratos. *Journal of Molecular Structure*, 296:199, 1993.

- [68] S. Bratos, G. Tarjus, M. Diraison, J. C. I. Leicknam. *Physical Review A*, 44:2745, 1991.
- [69] A. Gerschel. *Liaisons intermoléculaires*. CNRS, Editions, 1995.
- [70] B. Ladanyi, Y. Q. Liang. *Journal of Chemical Physics*, 103:6325, 1995.
- [71] B. M. Ladanyi. *Chemical Physics Letters*, 121:351, 1985.
- [72] L. C. Geiger, B. M. Ladanyi. *Journal of Chemical Physics*, 89:6588, 1988.
- [73] M. W. Evans. *Physics Letter A*, 158:216, 1991.
- [74] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, T. P. Straatsma . *Journal of Physical Chemistry*, 91:6269, 1987.
- [75] L. A. Buez, P. Clancy. *Journal of Chemical Physics*, 101:9837, 1994.
- [76] Y. Guissani, B. Guillot. *Journal of Chemical Physics*, 98:8221, 1993.
- [77] S. Saito, I. Ohmine . *Journal of Chemical Physics*, 102:3566, 1995.
- [78] J. Marti, J. A. Padro, E. Guardia. *Journal of Chemical Physics*, 105:639, 1996.
- [79] J. K. Gregory, D. C. Clary, K. Liu, M. G. Brown. *Science*, 275:814, 1997.
- [80] C. Huiszoon. *Molecular Physics*, 58:865, 1986.
- [81] W. F. Murphy. *Journal of Chemical Physics*, 67:5877, 1977.
- [82] W. B. Bosma, L. E. Fried, S. Mukamel. *Journal of Chemical Physics*, 98:4413, 1993.
- [83] F. Franks. *Water: A Comprehensive treatise*, volume 1. Plenum Press, 1972.
- [84] S. Saito, I. Ohmine. *Journal of Chemical Physics*, 101:6063, 1994.

- [85] A. Luzar, D. Chandler. *Physical Review Letters*, 76:928, 1996.
- [86] A. Luzar, D. Chandler. *Nature*, 379:55, 1996.
- [87] M. Matsumoto, K. E. Gubbins. *Journal of Chemical Physics*, 93:1981, 1990.
- [88] M. Mezei, D. L. Beveridge . *Journal of Chemical Physics*, 74:622, 1981.
- [89] R. W. Impey, P. A. Madden, I. R. Mc. Donald . *Molecular Physics*, 46:513, 1982.
- [90] A. Laaksonen, H. Hovacs. *Canadian Journal of Chemistry*, 72:2278, 1994.
- [91] A. Laaksonen, A. P. Lyubartsev . *Journal of Physical Chemistry*, 100:16410, 1996.
- [92] D. E. Smith, L. X. Dang. *Journal of Chemical Physics*, 100:3757, 1994.
- [93] D. E. Smith, L. X. Dang. *Journal of Chemical Physics*, 99:6950, 1993.
- [94] M. Shen, Y. Xie, H. F. Shaefer III, C. A. Deakyne. *Journal of Chemical Physics*, 93:3379, 1990.
- [95] J. M. Howell, A. M. Sapse, E. Singman, G. Synder. *Journal of Physical Chemistry*, 86:2345, 1982.
- [96] J. V. Seeley, T. M. Miller, A. A. Viggiano. *Journal of Chemical Physics*, 105:2127, 1996.
- [97] P. W. Fowler, H. M. Kelly, N. Vaidehi. *Molecular Physics*, 82:211, 1994.
- [98] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura. *Journal of Chemical Physics*, 79:926, 1983.
- [99] M. Sprik, M. L. Klein, K. Watanabe. *Journal of Physical Chemistry*, 94:6483, 1990.

- [100] M. Leuchs, G. Zundel. *Canadian Journal of Chemistry*, 58:311, 1980.
- [101] R. Caminiti, G. Licheri, G. Piccaluga G. Pinna. *Journal of Chemical Physics*, 68:1967, 1978.
- [102] Y. Kameda, H. Saitoh, O. Uemara . *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 66:1919, 1993.
- [103] Y. Kataoka. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 66:2478, 1993.
- [104] B. Rosi, M. P. Fontana . *Journal of Chemical Physics*, 87:6406, 1987.
- [105] M. Perrot, F. Guillaume . *Journal de Physique*, 45 C7:161, 1984.
- [106] P. D. Spohn, T. B. Brill. *Journal of Physical Chemistry*, 93:6224, 1989.
- [107] I. Ohmine, S. Saito. *Journal of Chemical Physics*, 106:4890, 1997.
- [108] B. D. Bursulaya. *Journal of Physical Chemistry*, B101:10994, 1997.

