

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

THÈSE PRÉSENTÉE À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX
OFFERT EN EXTENSION PAR L'INSTITUT NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

PAR
PASCAL LAROUCHE

LA STRUCTURE DE L'EAU LIQUIDE: UNE ÉTUDE THERMIQUE PAR
SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

FÉVRIER 2009

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

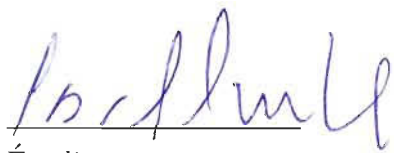
L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

Résumé

Le problème de la structure de l'eau liquide est important car l'eau est le liquide le plus présent sur Terre, et complexe, la quête d'un modèle précis pour décrire comment fonctionne ce liquide ayant débuté dès la fin du dix-neuvième siècle. Cette étude aborde ce problème en étudiant l'effet de l'augmentation de la température sur H_2O et D_2O purs à l'aide de la spectroscopie infrarouge. L'intervalle de températures scruté est $29 - 93.1$ °C. Les spectres enregistrés sont des spectres MIR-ATR entre 650 et 6000 cm^{-1} . L'analyse par facteurs de ces données permet de montrer que deux et seulement deux facteurs principaux sont nécessaires pour décomposer tous les spectres expérimentaux. Ces résultats sont confirmés grâce à l'analyse par facteurs de spectres de la région FIR. Par la suite, la transformation en spectres de la partie réelle n et imaginaire k de l'indice de réfraction permet de combiner les données des régions MIR et FIR. Une fois ce calcul terminé, les spectres de transmission complets de H_2O et D_2O entre 25 et 90 °C sont connus. Ils sont ensuite utilisés pour calculer par extrapolation le spectre des espèces constituant l'eau liquide, puis leur abondance en fonction de la température. L'extrapolation de ces abondances montre que les espèces correspondent à des températures limites de -18 et 122 °C. Par la suite, la décomposition gaussienne des spectres d'espèces met en évidence la riche structure de ces objets et permet de démontrer que l'apparent déplacement du massif d'absorption OH (OD) est produit par une variation de l'intensité des bandes et non pas de leur déplacement. L'examen attentif des spectres des espèces prouve qu'il n'y a pas de OH libres créés par l'augmentation de la température : même à 93.1 °C,

chaque molécule possède quatre liens-H. Ces conclusions sont de plus confirmées par une analyse thermodynamique du passage des molécules de la phase solide à la phase gazeuse. Pour diversifier la nature des résultats expérimentaux utilisés, des mesures de diffraction des rayons X ont aussi été analysées. Les abondances tirées de l'analyse par facteurs des spectres infrarouges permettent de calculer les fonctions de distributions radiales des deux espèces. Ces fonctions offrent la possibilité de connaître les distances relatives entre les atomes. Avec ces distances en main, l'architecture des deux espèces peut être schématisée. Ces résultats originaux, combinés à ceux issus de la spectroscopie infrarouge, permettent de montrer que la première espèce est bien organisée, c'est-à-dire que le cube défini par un atome d'oxygène et les quatre autres atomes d'oxygène avec lesquels il est en liens-H est régulier, alors que pour l'espèce chaude, les dimensions du cubes sont irrégulières. La comparaison entre les deux espèces montre qu'elles établissent toujours quatre liens-H et que leurs différences résident uniquement dans la géométrie des cubes. Finalement, deux hypothèses sont formulées comme fondement d'un modèle de la structure de l'eau liquide. Premièrement, l'empilement des cubes des deux espèces permet de représenter l'eau à toutes les températures, l'espèce froide étant garante de la stabilité du liquide, alors que l'espèce chaude a un effet déstabilisant ; et deuxièmement, le saut du proton stabilise les liens-H, de telle sorte que lorsque l'espèce chaude devient trop abondante, ces défauts provoquent un arrêt des sauts de protons et les liens-H ainsi affaiblis se brisent et le liquide s'évapore.



Étudiant



Directeur

Remerciements

La rédaction d'une thèse de doctorat est l'aboutissement d'un long (et parfois fastidieux) travail. Une telle chose ne pourrait être faite seule : d'où l'importance d'être bien entouré. Ainsi, je me dois de remercier tout d'abord mes deux directeurs de thèse Camille Chapados et Jean-Joseph Max ; le premier pour sa vaste expérience qui a toujours été à ma disposition et son précieux support financier, et le second, pour sa stupéfiante intelligence qui a été indispensable à la réalisation de ce travail. Sans eux, je ne crois pas qu'il aurait été possible de terminer ce travail. Il y a d'autres personnes que je dois remercier : Robert Drolet pour son expertise technique, Michel Trudel pour ces conseils en informatique et toute l'équipe de professeurs du département de physique qui constitue certainement un groupe d'exception à l'U.Q.T. R. Parmi ces professeurs, je tiens à remercier tout particulièrement Adel Antippa qui a été une profonde et importante source d'inspiration lors de mes études au baccalauréat en physique. Il y a aussi Jacques Goyette qui m'a accepté à de nombreuses reprises comme assistant pendant ses cours de physique expérimentale et qui m'a permis d'enseigner une toute première fois ; tout ce travail en sa compagnie a non seulement été une source utile de revenus, mais aussi une de plaisir et de bonne humeur sans cesse renouvelée.

Tous les membres de ma famille ont été touchés par la réalisation de ce travail via les variations aléatoires d'humeur qu'induit inévitablement le travail de doctorant et qu'il ont toujours patiemment enduré. Mes parents en particulier qui m'ont

toujours soutenu tant moralement que financièrement ; et aussi mon frère et ma soeur, cette dernière s'étant courageusement proposée pour relire ce texte et en retirer les dernières fautes de français (malgré tout, je porte l'entière responsabilité des éventuelles coquilles). Je devrais également remercier tout un tas d'amis (je suis un homme vraiment privilégié) ; mais je vais passer sous silence leurs noms car cela demanderait trop d'espace. Mais sachez que si j'avais passé moins de temps à traîner avec vous tous, mes études doctorales auraient certainement été plus courtes...

Finalement, je m'en voudrais de ne pas remercier les membres du jury qui se sont donnés la peine d'évaluer la valeur de mon travail.

Table des matières

Résumé	iii
Remerciements	v
Table des figures	xviii
Liste des tableaux	xx
1 Introduction	1
1.1 Situation du problème : l'importance de la structure de l'eau liquide .	1
1.2 Mélanges isotopiques et dégénérescence	3
1.3 Hypothèses pour la solution du problème	6
1.3.1 Effet de la température	6
1.3.2 Spectroscopie infrarouge	8
1.3.3 Spectroscopie MIR	11
1.4 Objectifs de la thèse	12
2 Théorie.	15
2.1 La molécule d'eau	15
2.1.1 Liens-H et notation	15
2.1.2 Symétries	15
2.1.3 Modes de vibrations	17
2.2 Spectroscopie infrarouge	18

2.2.1	Loi de Beer-Lambert	18
2.2.2	Les différents spectres infrarouges	20
2.2.3	L'analyse par facteurs	21
2.2.4	Correction des spectres par l'analyse par facteurs	23
2.2.5	Calcul des spectres d'espèces orthogonales	23
2.2.6	La transformation de Kramers-Krönig	24
2.3	Diffraction des neutrons et des rayons X	26
2.3.1	Définition des $g_{\alpha\beta}(r)$	26
2.3.2	Linéarité des $g_{\alpha\beta}(r)$	27
2.3.3	Distribution uniforme	28
3	Partie expérimentale	29
3.1	Description du montage	29
3.1.1	Spectromètre	29
3.1.2	Support ATR cylindrique	30
3.1.3	Choix du cristal ATR	31
3.1.4	Système de chauffage	32
3.2	Échantillons	33
3.3	Acquisition des interférogrammes	33
3.4	Calcul des spectres	34
3.5	Spectres de références	37
4	Résultats et discussion. Partie 1	39
4.1	Spectres infrarouges	39
4.2	Analyse par facteurs des spectres ATR	40
4.2.1	Effet de la température sur la cellule	40
4.2.2	Correction des spectres de facteurs	41
4.2.3	Spectres de différence	42
4.2.4	Facteurs multiplicatifs	43

4.2.5	Spectres de résidus	44
4.2.6	Spectres corrigés	45
4.3	OH libres	45
4.4	Interprétation des spectres MIR	47
5	Résultats et discussion. Partie 2	63
5.1	Spectres de Zelsmann	63
5.1.1	Spectres expérimentaux	64
5.1.2	Analyse par facteurs des spectres expérimentaux	64
5.1.3	Spectres calculés	65
5.2	Spectres à très basses fréquences	66
5.3	Concaténation des spectres	66
5.3.1	Calcul des spectres de k et n	67
5.4	Spectres complets de transmission	69
5.5	Analyse par facteurs des spectres complets	71
6	Résultats et discussion. Partie 3	83
6.1	Spectres des espèces	83
6.1.1	Calcul des spectres des espèces	83
6.1.2	Facteurs multiplicatifs	85
6.2	Simulation gaussienne	86
7	Résultats et discussion. Partie 4	99
7.1	Distributions radiales	99
7.1.1	Choix des résultats expérimentaux	99
7.1.2	Fonctions de distributions radiales des espèces	100
7.1.3	Nombre d'atomes	101
8	Un modèle de l'eau liquide	107
8.1	La nature des espèces	107

8.1.1	Diffraction des rayons X	107
8.1.2	Simulation gaussienne	113
8.1.3	Résumé des résultats expérimentaux	117
8.2	Une proposition de modèle	118
8.2.1	Généralisation du modèle discret à deux états	118
8.2.2	Le saut du proton et la rotation moléculaire	121
8.2.3	Les modèles de la littérature	123
8.2.4	Une autre proposition : un empilement de cubes	131
9	Conclusion	139
9.1	Objectifs	139
9.2	Problèmes à résoudre	141
9.2.1	Le saut du proton	141
9.2.2	La mobilité des molécules	143
9.2.3	Pistes de solutions	143
9.3	La nature de l'eau liquide	144
A	Article publié	161

Table des figures

1.1	Représentation des différentes configurations possibles d'atomes d'hydrogène et de deutérium autour d'un atome d'oxygène. Il y a 16 configurations possibles d'atomes d'hydrogène et de deutérium autour d'un atome d'oxygène ; elles peuvent être regroupées en cinq facteurs principaux et neuf secondaires.	7
1.2	Grandeurs thermodynamiques de l'eau liquide. En modifiant la structure de l'eau, la variation de la température a un effet marqué sur plusieurs grandeurs thermodynamiques.	8
1.3	Reconstruction semi-quantitative du spectre de transmission de l'eau liquide. Ce spectre a été obtenu en combinant trois groupes distincts de données. La partie pointillée à basses fréquences correspond à la région FIR ; celle en trait continu à la région MIR ; et la dernière à hautes fréquences à la région NIR. Les bandes d'absorption produites par les modes internes de vibrations de l'eau (ν_1 , ν_2 et ν_3) ont été schématiquement représentées.	10
1.4	Cristal ATR et ondes évanescentes. La géométrie ATR exploite le phénomène d'ondes évanescentes produites à chaque réflexion à l'interface cristal/échantillon pour obtenir le spectre désiré.	13

2.1	Représentation schématique d'une molécule d'eau et de ces liens-H. Les grands cercles représentent des atomes d'oxygène, alors que les petits correspondent à des atomes d'hydrogènes. Un site donneur est représenté par une ligne continue, tandis qu'une ligne discontinue est associée aux sites receveur.	16
2.2	Schéma des modes de vibrations internes de la molécule d'eau. Une molécule d'eau possède trois modes : élongation symétrique (ν_1), déformation (ν_2) et élongation asymétrique (ν_3).	17
3.1	Schéma de la cellule et du système de chauffage utilisés pour l'enregistrement des spectres. Les joints de <i>teflon</i> et de caoutchouc assurent l'étanchéité de l'assemblage ; les bagues de cuivre produisent le chauffage de la cellule grâce à un bobinage de fil, et le thermocouple au centre de la cellule permet de lire adéquatement la température. . .	30
3.2	Schéma de la cellule et du support utilisés pour l'enregistrement des spectres. Les flèches illustrent la marche d'un rayon lumineux.	31
3.3	Exemple d'un interférogramme enregistré par un spectromètre modèle 510P Nicolet. Le maximum d'intensité est situé à la position 640 et l'interférogramme est constitué de 8832 points.	34
3.4	Exemple d'un interférogramme symétrique. Le maximum d'intensité est situé à la première position et l'interférogramme est constitué de 16384 valeurs d'intensité.	35
3.5	Exemple d'un interférogramme après l'apodisation et la fonction de Happ-Genzel utilisée. La fonction représentée est de paramètre 0.46 et a été multipliée par dix pour faciliter la présentation. . .	36

4.1	Sélection de spectres ATR bruts de H₂O (a) et D₂O (b). L'utilisation d'un spectre de référence à la température de la pièce pour tous les spectres est la principale cause des perturbations ; l'analyse par facteurs permettra de les corriger.	50
4.2	Effet de la température sur le spectre de la cellule vide. La température des spectres est, de bas vers le haut, de 50.6, 69.2 et 87.2 °C. L'absorption du cristal de ZnSe produit une importante augmentation de l'absorbance ATR aux basses fréquences.	51
4.3	Lignes de base soustraites des spectres du facteur froid (trait discontinu) et chaud (trait continu) de H₂O (a) et D₂O (b). La ligne de base utilisée pour corriger les facteurs chauds est facilement reconnaissable en raison de leur forte absorbance ATR aux basses fréquences.	52
4.4	Spectres des facteurs principaux de H₂O (a) et D₂O (b). Les spectres principaux ont été enregistrés à 29.0 et 91.2 °C pour H ₂ O, et 29.0 et 93.1 °C pour D ₂ O. Ils sont la moyenne de groupes de spectres dont la température n'avait pas variée de plus de 0.06 °C. Les spectres les plus intenses sont ceux enregistrés à basse température.	53
4.5	Spectres de différence des facteurs principaux de H₂O (a), D₂O (b) et superposition des spectres de différence (c). Sur le graphique c, le spectre de différence de D ₂ O a été multiplié en fréquences par 1.35 de façon à permettre d'apprécier la cohérence des résultats.	54
4.6	Facteurs multiplicatifs de H₂O (a) et D₂O (b). Leur variation régulière indique que les corrections apportées aux spectres de facteurs sont adéquates.	55

- 4.7 **Spectres de résidus de H_2O (a) et D_2O (b).** La différence de niveau de bruit est causée par une absorbance ATR moins grande pour l'eau lourde ; les motifs sigmoïdaux peuvent être attribués à des effets de deuxième ordre et n'indiquent pas la présence d'un troisième facteur puisque leur amplitude est trop faible. 56
- 4.8 **Spectres de résidus aux hautes fréquences de H_2O (a) et D_2O (b).** La différence de niveau de bruit est causée par une absorbance ATR moins grande pour l'eau lourde ; les motifs sigmoïdaux peuvent être attribués à des effets de deuxième ordre et n'indiquent pas la présence d'un troisième facteur puisque leur amplitude est trop faible. 57
- 4.9 **Spectres de résidus aux basses fréquences de H_2O (a) et D_2O (b).** La différence de niveau de bruit est causée par une absorbance ATR moins grande pour l'eau lourde ; les motifs sigmoïdaux peuvent être attribués à des effets de deuxième ordre et n'indiquent pas la présence d'un troisième facteur puisque leur amplitude trop faible. . . 58
- 4.10 **Sélection de spectres ATR corrigés de H_2O (a) et D_2O (b).**
Cette sélection de spectres est la même que celle de la figure 4.1. . . . 59
- 4.11 **Intensité intégrée des spectres ATR corrigés de H_2O (a) et D_2O (b).** La variation régulière indique que la correction de ligne de base effectuée grâce à l'analyse par facteurs est correcte. 60
- 4.12 **Spectres de H_2O (a) et D_2O (b) dans la région des OH et OD libres.** Dans ces régions, l'absorbance ATR est attribuable à la bande $\nu_1 + \nu_{L1}$, l'augmentation de l'intensité avec la température se produisant sur un trop large intervalle pour être produite par des OH (OD) libres. 61

5.1	Spectres de transmission expérimentaux de Zelsmann de H₂O (a) et de D₂O (b). Les températures d'enregistrement des spectres de H ₂ O sont $-5.6, 0.4, 20.2, 38.7, 57.2$ et 81.4 °C, le plus intense ayant été mesuré à la plus haute température ; pour D ₂ O, les températures correspondantes sont $4.0, 20.0, 38.7, 57.3$ et 81.2 °C. Une constante (0.30 pour H ₂ O, et 0.25 pour D ₂ O) a été additionnée pour corriger l'absorbance négative.	72
5.2	Spectres de résidus des données expérimentales de Zelsmann de H₂O (a) et de D₂O (b). Pour H ₂ O, les spectres enregistrés à -5.6 et 81.4 °C ont été utilisés comme facteurs ; pour D ₂ O, les températures équivalentes sont 4.0 et 81.2 °C. Si on néglige la portion plus bruyante, l'intensité correspond à moins de 2 % de l'intensité des spectres de départ.	73
5.3	Spectres de transmission recalculés de Zelsmann de H₂O (a) et de D₂O (b). Les températures d'enregistrement des spectres sont $-5.6, 0.4, 20.2, 38.7, 57.2$ et 81.4 °C, le plus intense ayant été mesuré à la plus haute température. La portion extrapolée par Zelsmann est située entre 450 et 601.562 cm ⁻¹	74
5.4	Spectres de résidus des spectres recalculés de Zelsmann de H₂O (a) et de D₂O (b). Les spectres enregistrés à -5.6 et 81.4 °C (H ₂ O) et 4.0 et 81.2 °C (D ₂ O) ont été utilisés comme facteurs. L'amplitude de ces spectres est de plus de 5 % de l'intensité des spectres de départ.	75
5.5	Extrapolation des données manquantes sur un spectre de k de H₂O. Le spectre utilisé a été calculé à 25 °C ; la partie extrapolée est présentée en trait discontinu.	76
5.6	Spectres complets de k de H₂O (a) et D₂O (b).	77
5.7	Spectres complets de n de H₂O (a) et D₂O (b).	78

5.8	Comparaison entre les spectres calculés et de référence de k de H_2O (a) et D_2O (b). Les spectres de références utilisés sont ceux de Bertie et <i>al</i> [1, 2]; le faible écart entre les valeurs de références et les spectres calculés implique que le calcul a été effectué correctement.	79
5.9	Spectres complets de transmission de H_2O (a) et D_2O (b). Les flèches indiquent le sens de la variation de l'absorbance sous l'augmentation de la température.	80
5.10	Coefficients multiplicatifs des différentes analyses par facteurs : spectres MIR de H_2O (trait continu) et de D_2O (trait discontinu); spectres complets de transmission de H_2O (losanges vides) et D_2O (losanges pleins). La cohérence entre les divers résultats montrent que l'analyse par facteurs a été correctement réalisée pour les différentes séries de spectres.	81
6.1	Spectres complets de transmission des espèces de H_2O (a) et de D_2O (b). La partie aux plus hautes fréquences à été multipliée par 20 de manière à faciliter la présentation. Les spectres les plus intenses sont ceux des espèces froides.	93
6.2	Spectres de différence des spectres complets des espèces de H_2O (trait continu) et D_2O (trait discontinu). Le spectre de différence de D_2O a été multiplié en fréquence par 1.35 de façon à permettre d'apprécier la cohérence des résultats.	94

6.3	Facteurs multiplicatifs de H_2O (a) et D_2O (a) associés aux différents spectres : MIR-ATR (traits continus), complets par transmission (cercles), FIR de Zelsmann (triangles) et données de Maréchal (traits pointillés). Les lignes discontinues sont une extrapolation polynômiale de deuxième ordre des facteurs associés aux spectres complets de transmission ; ce calcul permet de montrer que la température limite des espèces est -14.7 et 119.6 °C pour H_2O ; et -15.5 et 114.9 °C pour D_2O	95
6.4	Décomposition gaussienne du spectre de l'espèce froide (trait continu) et chaude (trait discontinu) de H_2O. Les gaussiennes associées à l'espèce froide et chaude sont représentées par des traits continus et discontinus, respectivement.	96
6.5	Décomposition gaussienne du spectre de l'espèce froide (trait continu) et chaude (trait discontinu) de D_2O. Les gaussiennes associées à l'espèce froide et chaude sont représentées par des traits continus et discontinus, respectivement.	97
7.1	Distributions radiales g_{OO} (a) et g_{OH} (b) des espèces froide (trait continu) et chaude (trait discontinu) de H_2O. Les mesures de Hura et <i>al</i> [118] ont été utilisées pour calculer ces courbes.	103
7.2	Distributions radiales N_{OO}/ρ (trait épais) et N_{OH}/ρ (trait mince) des espèces froide (trait continu) et chaude (trait discontinu) de H_2O. Les mesures de Hura et <i>al</i> [118] ont été utilisées pour calculer ces courbes.	104
7.3	Racine cubique de la distribution radiale du nombre total d'atomes des espèces froide (trait épais continu) et chaude (trait épais discontinu) de H_2O. Les mesures de Hura et <i>al</i> [118] ont été utilisées pour calculer ces courbes.	105

- 8.1 **Représentation schématique d'un atome d'oxygène entouré de quatre autres atomes identiques : vue latérale (a) et du dessus (b).** Les atomes d'hydrogène sont représentés par des petites sphères ; et les liens covalents et H par des traits continus et discontinus, respectivement. 135
- 8.2 **Représentation schématique de l'espèce froide (traits minces) et chaude (traits épais) : vue latérale (a) et du dessus (b).** Les atomes d'hydrogène sont représentés par des petites sphères ; et les liens covalents et H par des traits continus et discontinus, respectivement. 136
- 8.3 **Représentation schématique des différentes espèces chaudes : vue latérale (a) et du dessus (b).** Ces différentes espèces chaudes sont obtenues en faisant prendre aux paramètres a , b et c les six valeurs possibles. 137
- 8.4 **Représentation schématique de la rotation d'une molécule d'eau.** La molécule **b** a subi un seul saut de proton et ne possède plus la symétrie C_{2v} ; par contre, après un deuxième saut, la symétrie C_{2v} est retrouvée (molécule **c** et **d**) ; et ces sauts produisent la rotation de la molécule. 138

Liste des tableaux

2.1	Représentations irréductibles des modes normaux d'une molécule d'eau.	18
5.1	Régions ATR et FIR et degré du polynôme (n_p) et nombre d'itérations (N) utilisés pour la construction des spectres de k et n	68
6.1	Position, largeur à mi-hauteur, variation de la position (Δ), différence entre les espèces (δ) et amplitude des composantes gaussiennes des spectres des espèces froide (F) et chaude (C) de H_2O	87
6.2	Position, largeur à mi-hauteur, variation de la position (Δ), différence entre les espèces (δ) et amplitude des composantes gaussiennes des spectres des espèces froide (F) et chaude (C) de D_2O	89
6.3	Valeurs du rapport de substitution isotopique des bandes utilisées pour la décomposition gaussienne.	92
8.1	Paramètres géométriques utilisés pour le calcul de la position des maxima des fonctions de distributions radiales.	109
8.2	Valeurs mesurées et calculées des positions des maxima des fonctions de distributions radiales des deux espèces.	112

8.3	Rapport de la position des gaussiennes de l'espèce froide à l'espèce chaude.	115
8.4	Fréquences de vibrations des modes ν_1 et ν_3 pour différentes configurations.	133

Chapitre 1

Introduction

1.1 Situation du problème : l'importance de la structure de l'eau liquide

Dans un article récent publié dans *Nature* [3], Ball résume par une phrase lapidaire l'état du problème de la structure de l'eau liquide : *Personne ne comprend vraiment l'eau. C'est embarrassant à admettre, mais la substance qui recouvre les deux tiers de notre planète est encore un mystère*. L'importance de l'eau n'est plus à démontrer : les anciens philosophes grecs en avaient fait un des éléments fondamentaux de leur système du monde [4] ; on recherche frénétiquement sa présence sur Mars [5] ; elle joue un rôle central dans la plupart des processus industriels et biologiques [6, 7] ; et elle est certainement responsable de l'apparition de la vie sur Terre [7].

Il est difficile de bien saisir à quel point l'eau est une substance vraiment particulière. L'exemple qui suit en montre certainement une des facettes les plus étonnante. Lorsque *phalaropus lobatus*¹ se nourrit, il tourbillonne à la surface de l'eau de manière à produire un vortex qui fait remonter à la surface les petits crustacés qu'il amène en-

1. *Phalaropus lobatus* est une sorte de petit canard avec un long bec effilé.

suite à sa bouche grâce à un cycle rapide (environ 1.5 Hz) ouverture-fermeture de son long bec [8]. Ce qu'il y a de vraiment étonnant avec cette façon de se nourrir, c'est que *phalaropus lobatus* arrive à faire remonter dans son bec (c'est-à-dire contre la force de gravité) les gouttelettes d'eau sans opérer de succion. Et il y arrive vraiment bien : les petites gouttes d'eau se déplacent à une vitesse d'environ 100 cm/s ! Le mécanisme précis de transport est compliqué : *phalaropus lobatus* exploite des effets de tension de surface de l'eau liquide et de capillarité. Les auteurs ayant découvert ce mécanisme exceptionnel montrent qu'il ne fonctionne pas si on remplace l'eau par une autre substance (comme l'huile).

La réflexion sur la nature de l'eau liquide se poursuit depuis fort longtemps. Une des toutes premières discussions sur la structure de l'eau liquide fut réalisée par Roentgen en 1892 [9]. Dans ce travail, il avançait que l'eau froide était constituée de "icebergs" dans une "mer" fluide [3]. Depuis, un nombre incalculable d'études employant diverses techniques furent publiées². Certains travaux comme ceux de Benveniste et *al* sur la "mémoire" de l'eau ont suscité une vive controverse³ [3], alors que d'autres mettent à contribution de complexes et fascinants appareillages de femto-spectroscopie pour observer en temps réel les vibrations des molécules [10]. Mais en dépit de tous ces efforts, aucun modèle n'a réussi à faire l'unanimité. En fait, le seul élément structurel qui fasse consensus est la proportion entre le nombre d'atomes d'hydrogène et d'oxygène (deux pour un), tout le reste étant sujet à discussion (nombre d'espèces, nombre et nature des liens-H, saut du proton etc). L'objectif de cette thèse est de déterminer la structure de l'eau liquide.

2. Une revue complète de la littérature dépasse largement le cadre de ce travail ; on abordera dans quelques paragraphes les études par spectroscopie infrarouge ; pour un survol des différents travaux et aspects du problème, les livres de Maréchal [6] et Ball [7] pourront être consultés avec profit.

3. Ces travaux avaient servi de "base scientifique" à l'homéopathie.

1.2 Mélanges isotopiques et dégénérescence

L'étude de diverses solutions aqueuses permet d'approfondir notre connaissance de la structure de l'eau liquide. Même si plusieurs substances organiques sont miscibles dans l'eau, aucune ne permet d'obtenir un mélange parfait. Pour les alcools, la solubilité varie en fonction inverse de la masse molaire : plus le nombre d'atomes de carbone diminue, plus le mélange devient idéal. L'alcool ayant la masse molaire la plus faible est l'eau. Évidemment, l'étude de l'eau dans l'eau est un travail difficile à réaliser. Par contre, pour étudier l'interaction de molécules de H_2O avec d'autres molécules de H_2O , on peut remplacer certaines d'entre elles par des molécules de D_2O . Ainsi, l'étude de mélanges isotopiques $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ permet de mettre en évidence certaines caractéristiques de la structure de l'eau liquide. Cette approche intéressante -étudier "l'eau dans l'eau"- a été proposée par Max et Chapados [11]. Les paragraphes qui suivent présentent leurs résultats.

La principale caractéristique du mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ est le saut du proton. Lorsqu'un tel saut se produit, un atome d'hydrogène "change de place" avec un atome de deutérium⁴. Cette substitution s'exécute continuellement à une fréquence de l'ordre de la picoseconde [12]. Ce phénomène a pour conséquence qu'un mélange isotopique est caractérisé par l'équilibre suivant :



La formation de HDO est nettement visible sur les spectres infrarouges des mélanges car une bande de déformation qui lui est associée apparaît entre celle de H_2O et de D_2O à 1450 cm^{-1} . Cependant, HDO est une molécule qui ne peut être isolée, c'est-à-dire qu'il est impossible de le mettre en bouteille ; malgré tout, son

4. Le saut du proton sera présenté formellement à la section 2.1.1 ; une proposition précise sur sa nature viendra à la section 9.2.1.

spectre et son abondance peuvent être calculés grâce à l'analyse par facteurs [11]⁵.

Une molécule d'eau a quatre liens-H⁶. Dans un mélange isotopique, un atome d'oxygène peut être entouré de quatre atomes d'hydrogène et/ou de deutérium, ce qui donne lieu à 16 possibilités. Notons $\text{OH}_{4-n_D}\text{D}_{n_D}$ ces différentes possibilités, où n_D est le nombre d'atomes de deutérium. Émettons maintenant l'hypothèse que la probabilité de trouver un atome de deutérium est la fraction molaire χ_D de D_2O dans le mélange. Si on suppose que les quatre emplacements autour d'un oxygène peuvent recevoir indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou de deutérium, on a que la probabilité de trouver une molécule de type $\text{OH}_{4-n}\text{D}_n$ est donnée par :

$$p(\text{OH}_{n_D}\text{D}_{4-n_D}) = \binom{4}{n_D} \chi_D^{n_D} (1 - \chi_D)^{4-n_D} \quad (1.2)$$

Cette équation décrit une distribution binomiale de paramètres 4 et χ_D . Puisque $0 < n_D < 4$, on trouve cinq distributions distinctes, soit :

$$p(\text{OH}_0\text{D}_4) = (1 - \chi_D)^4 \quad (1.3)$$

$$p(\text{OH}_1\text{D}_3) = 4\chi_D(1 - \chi_D)^3 \quad (1.4)$$

$$p(\text{OH}_2\text{D}_2) = 6\chi_D^2(1 - \chi_D)^2 \quad (1.5)$$

$$p(\text{OH}_3\text{D}_1) = 4\chi_D^3(1 - \chi_D) \quad (1.6)$$

$$p(\text{OH}_4\text{D}_0) = \chi_D^4 \quad (1.7)$$

5. Une présentation exhaustive de l'analyse par facteurs sera faite à la section 2.2.3

6. La dénomination "liens-H" est indifféremment utilisée pour qualifier l'interaction entre un atome d'hydrogène ou de deutérium avec un atome d'oxygène.

Ce modèle binomial a été vérifié expérimentalement [11] ; les abondances des facteurs calculées grâce à l'analyse par facteurs coïncident avec celles données par les équations 1.3 à 1.7. Mais il y a 16 façons de placer des atomes d'hydrogène et de deutérium autour d'un atome d'oxygène ; d'un autre côté, l'analyse par facteurs a révélée seulement cinq facteurs. Il reste maintenant à comprendre l'origine de cette dégénérescence.

La figure 1.1 montre comment les 16 arrangements de quatre atomes d'hydrogène ou de deutérium autour d'un atome d'oxygène se répartissent en cinq groupes de type $\text{OH}_{4-n_D}\text{D}_{n_D}$. Un atome d'hydrogène ou de deutérium peut être en interaction de deux façons différentes avec un atome d'oxygène : via un lien covalent (représenté par un trait continu) ou un lien-H (représenté par un trait pointillé). Le regroupement a été réalisé en posant deux hypothèses relatives à l'interaction des atomes d'hydrogène et de deutérium avec un atome d'oxygène : *i*) deux atomes identiques en interaction avec un atome d'oxygène via un même type de lien sont indistinguables ; et *ii*) deux atomes identiques en interaction avec un atome d'oxygène via deux liens de type différent sont distinguables.

Ces hypothèses permettent de comprendre la répartition des 16 possibilités en cinq facteurs principaux et neuf secondaires (figure 1.1). Il n'y a évidemment qu'une façon d'organiser quatre atomes d'hydrogène ou de deutérium autour d'un oxygène ; pour les facteurs **1a** et **3e**, il n'y a pas de dégénérescence. Les quatre organisations OH_3D_1 sont regroupées en deux facteurs principaux (**1b** et **2b**) ; les quatre organisations OH_1D_3 sont regroupées d'une façon similaire (**2d** et **3d**). Quant aux six organisations OH_2D_2 , il y a deux facteurs non-dégénérés (**1c** et **3c**) et un troisième (**2c**) quatre fois dégénéré.

L'analyse par facteurs a révélé cinq facteurs principaux : OH_4 , OH_3D_1 , OH_2D_2 ,

OH_1D_3 et OD_4 . Les facteurs OH_4 et OD_4 sont non-dégénérés ; par contre, le spectre des autres facteurs est la somme de spectres de facteurs secondaires : **1b** et **2b** pour OH_3D_1 , **1c**, **3c** et **2c** pour OH_2D_2 et **2d** et **3d** pour OH_3D_1 . La dégénérescence sera levée si l'analyse par facteurs permet de calculer le spectre des facteurs **1b**, **2b**, **1c**, **3c**, **2c**, **2d** et **3d**. Dit autrement, est-ce qu'il serait possible de perturber suffisamment les molécules pour que les hypothèses relatives à l'interaction des atomes d'hydrogène et de deutérium avec un atome d'oxygène ne soient plus valables ?

1.3 Hypothèses pour la solution du problème

La dégénérescence observée par Max et Chapados [11] constitue de toute évidence un important aspect du problème de la structure de l'eau liquide puisqu'il concerne la nature des liens-H entre les molécules. Une intéressante question s'impose suite à ces réflexions : serait-il possible de lever cette dégénérescence ?

1.3.1 Effet de la température

Il est raisonnable d'émettre l'hypothèse que la variation de la température modifie la structure de l'eau. Ce lien entre structure et température est clairement mis en évidence par l'influence de cette dernière sur certaines grandeurs thermodynamiques de l'eau. La figure 1.2 montre la variation en fonction de la température de la tension de surface, de la viscosité, de la capacité calorifique et de la densité de l'eau [13]. Dans ces quatre cas, la température modifie fortement la valeur de ces quantités. Ainsi, il est raisonnable d'envisager qu'une variation de la température perturbe la structure du liquide.

Le problème de la dégénérescence soulevé par les mélanges isotopiques est un

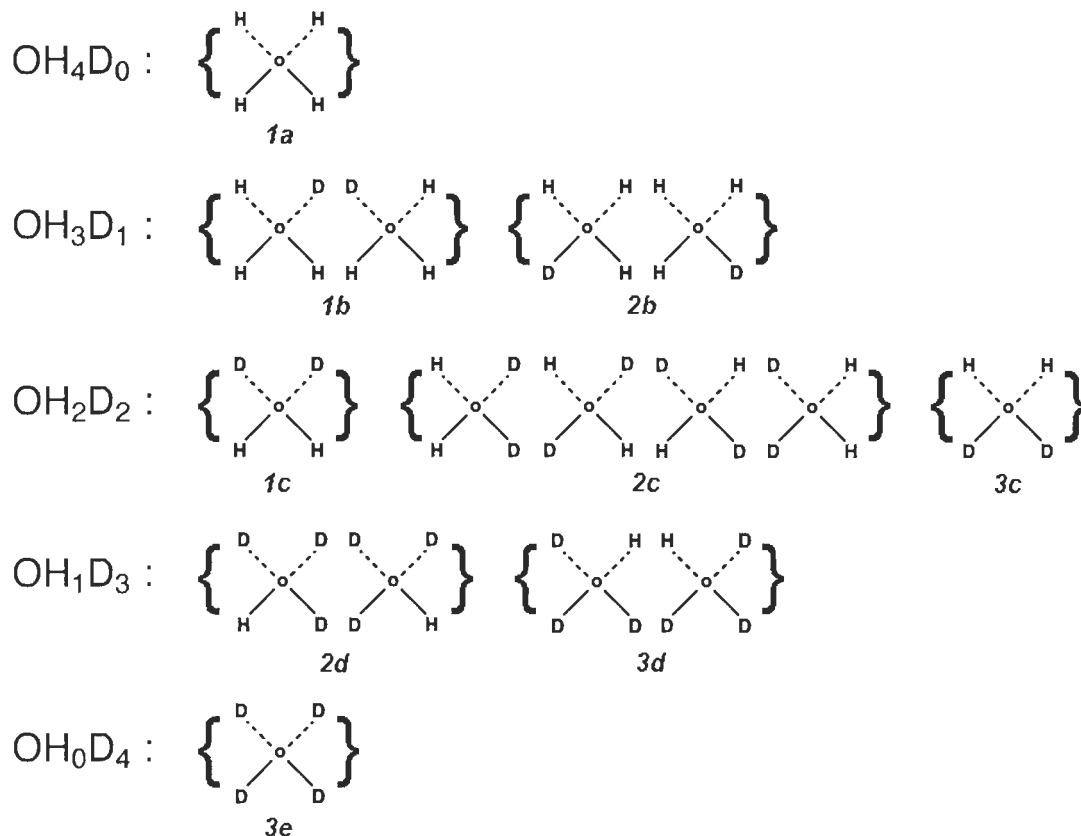


FIGURE 1.1 – Représentation des différentes configurations possibles d'atomes d'hydrogène et de deutérium autour d'un atome d'oxygène. Il y a 16 configurations possibles d'atomes d'hydrogène et de deutérium autour d'un atome d'oxygène ; elles peuvent être regroupées en cinq facteurs principaux et neuf secondaires.

problème lié à la structure du liquide. Mais on sait que la température perturbe la structure de l'eau, alors une hypothèse s'impose : est-ce que la variation de la température peut lever la dégénérescence isotopique ?

Dans les mélanges isotopiques, Max et Chapados ont noté la présence de cinq facteurs à environ 27.1 °C [11]. Si la variation de la température lève la dégénérescence, il devrait y avoir un total de neuf facteurs. Mais ce décompte suppose que la variation de la température laisse intact ces neuf facteurs, ce qui est inexact, car pour

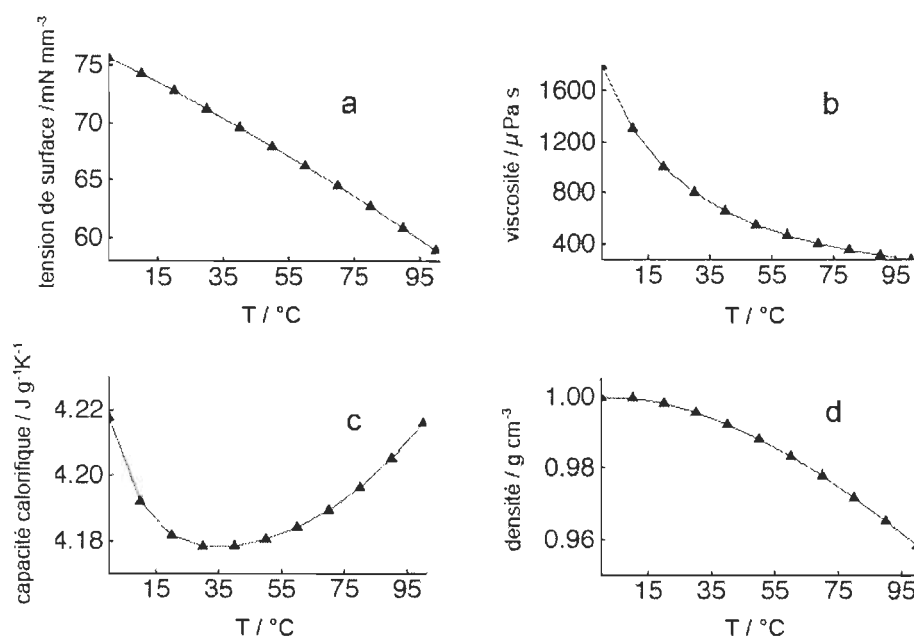


FIGURE 1.2 – **Grandeurs thermodynamiques de l'eau liquide.** En modifiant la structure de l'eau, la variation de la température a un effet marqué sur plusieurs grandeurs thermodynamiques.

au moins l'eau pure, un changement de température modifie certainement l'organisation des molécules. Ainsi, il est possible qu'il y ait plus de neuf facteurs, augmentant considérablement la complexité du problème. Pour solutionner ce problème, la première tâche à accomplir est d'étudier l'effet de la température sur les deux substances pures, soit H₂O et D₂O pris séparément.

1.3.2 Spectroscopie infrarouge

Depuis longtemps, la spectroscopie infrarouge est utilisée pour tenter de déterminer la structure de l'eau liquide. Les toutes premières études publiées sur le sujet sont celles d'Ångström en 1914 [14], de Grantham en 1921 [15] et de Collins en 1922 [9], 1925 [16] et 1930 [17]. Les contraintes techniques inhérentes à la collecte de données ont contribué à partager le spectre infrarouge de l'eau en trois parties : l'in-

frarouge lointain (FIR), l'infrarouge moyen (MIR) et le proche infrarouge (NIR)⁷. La région FIR couvre l'intervalle $0 - 600 \text{ cm}^{-1}$ et comprend les six modes de vibrations externes (trois translations et autant de rotations) de la molécule; la région MIR va de 600 à 4500 cm^{-1} et renferme les trois modes de vibrations internes, soit les élongations symétrique ν_1 et asymétrique ν_3 et la déformation ν_2 ; quant à la région NIR, elle contient les harmoniques et les combinaisons des modes fondamentaux et se déploie entre $4500 - 7000 \text{ cm}^{-1}$. La figure 1.3 montre une reconstruction semi-quantitativement de la structure du spectre infrarouge de l'eau effectué avec des résultats présentés dans ce travail et ceux de Zelsmann [18] et Czarnik-Matusiewicz et *al* [19]

Les travaux d'Ångström [14], de Grantham [15] et de Collins [9, 16, 17], quoique importants puisque fondateurs de la discipline, ne permettent pas d'obtenir une image précise de la structure de l'eau liquide, l'attention des auteurs étant principalement concentrée sur l'enregistrement des spectres et la recherche des mécanismes d'absorption du signal infrarouge⁸. Mais au fil des ans, grâce à une plus grande maîtrise technique et théorique de la spectroscopie infrarouge, plusieurs autres travaux ont été réalisés. Pour la région NIR, les études publiées entre 1930 et 1970 [20–27] n'ont pas significativement contribuées à la construction d'un modèle de l'eau. Les premières études exhaustives et complètes par spectroscopie NIR ont été réalisées par Luck et Ditter [28, 29] et MacCabe et *al* [30] en 1970. Depuis, s'ajoute à ces travaux de nombreux autres qui ont approfondi la compréhension du problème [31–41].

7. Pour maintenir la cohérence avec la littérature anglo-saxonne, nous utiliserons les acronymes anglophones pour désigner chaque type de spectroscopie : *Far InfraRed* (FIR), *Mid InfraRed* (MIR) et *Near InfraRed* (NIR)

8. Cette dernière remarque concernant la recherche de l'origine de l'absorption peut sembler étonnante, mais on ne doit pas oublier que dans le premier quart du vingtième siècle, la mécanique quantique était (très) loin d'être une théorie bien comprise.

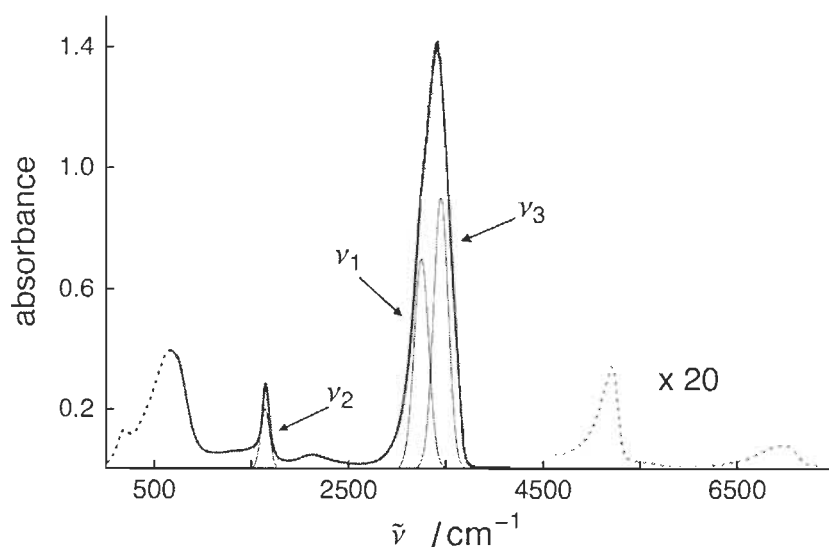


FIGURE 1.3 – **Reconstruction semi-quantitative du spectre de transmission de l'eau liquide.** Ce spectre a été obtenu en combinant trois groupes distincts de données. La partie pointillée à basses fréquences correspond à la région FIR; celle en trait continu à la région MIR; et la dernière à hautes fréquences à la région NIR. Les bandes d'absorption produites par les modes internes de vibrations de l'eau (ν_1 , ν_2 et ν_3) ont été schématiquement représentées.

À toute fin pratique, les études par spectroscopie MIR ont suivi la même évolution que celles de la région NIR. La première à proposer un modèle a été publiée par Falk et *al* [42] en 1966, les travaux précédents étant essentiellement constitués de tentatives visant à mesurer quantitativement le spectre [43–46]. Les études qui ont suivi par la suite sont très nombreuses [1, 2, 11, 19, 47–80].

La spectroscopie dans la région de l'infrarouge lointain (FIR) a été développée plus tardif même si Cartwright [81] a publié une première étude dès 1936. Depuis 1973, un nombre limité de travaux ont été publiés en raison des difficultés techniques liées à la prise de telles mesures [18, 82–87].

1.3.3 Spectroscopie MIR

Comme mentionné à la section 1.3.2, toutes les spectroscopies ne sont pas égales. En effet, celle exploitant la région NIR ne permet que l'étude d'harmoniques et de combinaisons de modes fondamentaux, tandis que les autres (FIR et MIR) offrent la possibilité de scruter la structure de l'eau via les modes internes (MIR) et externes (FIR). Ainsi, la spectroscopie NIR n'est pas la technique idéale pour résoudre le problème abordé dans ce travail⁹. Reste maintenant à départager les deux dernières. On peut certainement invoquer la relative facilité technique avec laquelle un spectre MIR peut être enregistré comparativement à un spectre FIR comme argument en faveur de la première, les sources et les détecteurs étant beaucoup plus accessibles. De plus, il existe des spectres de référence [1, 2, 60] soigneusement enregistrés à 21 °C qui offrent un point de départ fiable pour une étude par spectroscopie MIR de l'effet de la température sur l'eau liquide. Ces deux aspects jouent en faveur de la spectroscopie MIR. Cette technique sera celle privilégiée pour résoudre le problème de la dégénérescence.

Une étude quantitative dans le MIR n'est pas facile à faire à cause de la forte absorptivité de l'eau. Un parcours optique inférieur à trois microns est nécessaire pour ne pas saturer le signal et ce parcours est difficile à mesurer expérimentalement [78]. La méthode la plus simple pour l'enregistrement d'un spectre MIR est par transmission : l'échantillon d'eau liquide est placé entre deux fenêtres et le faisceau infrarouge le traverse directement [42–44, 46, 47, 49–51, 53, 59, 68, 72, 73, 75, 77–79, 88, 89]. En dépit de sa simplicité technique, cette approche présente l'inconvénient de fournir des spectres peu reproductibles puisqu'il est difficile de déterminer avec précision le parcours optique.

9. On pourrait également invoquer comme argument supplémentaire que dans cette région, l'interprétation des bandes est difficile en raison de la multiplicité des harmoniques et des combinaisons.

Une deuxième méthode consiste à recueillir le spectre de réflexion de l'eau, puis de le convertir en spectre d'absorbance [14, 48, 52, 55, 57]. Dans un appareillage de spectroscopie par réflexion, l'échantillon ne peut être isolé du milieu environnant car le faisceau infrarouge doit pouvoir entrer directement en contact avec lui. Cette contrainte favorise la production de vapeur d'eau qui contamine inévitablement le spectre final ; de plus, ce problème est considérablement amplifié lorsque la température de l'échantillon est élevée. Cette approche n'est certainement pas la meilleure pour examiner la région MIR du spectre de l'eau.

La troisième méthode pour l'enregistrement de spectres MIR est celle utilisant le phénomène de réflexions totales atténuées (ATR¹⁰) [1, 2, 11, 19, 60–67, 69–71, 74, 76, 80]. Cette méthode originale exploite le phénomène d'ondes évanescentes. Ainsi, à chaque réflexion totale interne dans le cristal, une onde évanescente entre en contact avec l'échantillon, produisant l'absorption désirée (voir la figure 1.4). Les avantages de la spectroscopie ATR sont au nombre de deux : les spectres sont reproductibles car la surface du cristal en contact avec l'échantillon et l'angle d'incidence du faisceau peuvent être déterminés avec précision ; et les spectres ainsi enregistrés sont immédiatement interprétables en terme de vibrations moléculaires et reflètent bien la dynamique du système étudié [70].

1.4 Objectifs de la thèse

Collecte de spectres MIR-ATR Le premier objectif de cette thèse consiste à enregistrer des spectres MIR-ATR de H₂O et D₂O en fonction de la température.

10. Ici aussi, par souci de cohérence avec la littérature, nous conservons l'acronyme anglophone (*Attenuated Total reflection*) pour nommer cette technique.

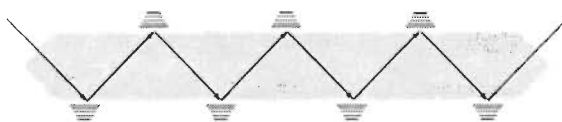


FIGURE 1.4 – **Cristal ATR et ondes évanescentes.** La géométrie ATR exploite le phénomène d'ondes évanescentes produites à chaque réflexion à l'interface cristal/échantillon pour obtenir le spectre désiré.

Bertie et *al* [1, 2, 60] ont déjà obtenu des spectres de référence de grande qualité à la température ambiante, mais aucune étude MIR-ATR de l'eau à différentes températures n'est pleinement adéquate¹¹. L'enregistrement d'une série de spectres MIR-ATR sur un grand intervalle de températures et une correction adéquate de la ligne de base constituera une contribution originale au problème de la structure de l'eau liquide.

Réaliser l'analyse par facteurs des spectres MIR-ATR L'analyse par facteurs est un outil de traitement de spectres infrarouges [90] qui permet de déterminer le nombre, l'abondance et le spectre des composantes d'un système. Elle permet de spécifier avec précision la structure et la dynamique d'un système chimique [11, 91–98]. Des auteurs ont déjà appliqué certaines variantes de cette analyse sur une série de spectres d'eau [19, 61–67, 69], mais aucune de ces études ne sont pleinement satisfaisantes. Le deuxième objectif de cette thèse est d'accomplir l'analyse par facteurs d'une série de spectres de H₂O et D₂O enregistrés à différentes températures et de déterminer le nombre et l'abondance des facteurs présents. Par la suite, des données de la région FIR [18] seront utilisées pour construire des spectres complets, les spectres des espèces seront calculés, et finalement, une décomposition gaussienne sera effectuée.

11. La revue détaillée de la littérature est réalisée à la section 8.2.3.

Élaboration d'un modèle Le troisième objectif de ce travail est ambitieux : élaborer et proposer un modèle de la structure de l'eau liquide. Le corpus de résultats portant sur ce problème est immense, et en faire une revue détaillée dépasse le cadre de ce travail. Signalons, parmi diverses techniques utilisées pour scruter l'eau liquide, la spectroscopie Raman [99–103], la spectroscopie X [104], la spectroscopie ultra-rapide [105–108], la résonance magnétique nucléaire [109], la diffraction des neutrons [110–115] et des rayons X [110, 116–118] ou les mesures thermodynamiques [80, 119, 120]. En dépit de ces sources multiples, les données analysées pour la construction du modèle proviendront principalement de la spectroscopie MIR-ATR et de la diffraction des rayons X.

Chapitre 2

Théorie.

2.1 La molécule d'eau

2.1.1 Liens-H et notation

Une molécule d'eau possède quatre sites pouvant établir un lien-H : deux donneurs (les atomes d'hydrogène) et deux receveurs (les paires d'électrons libres). On peut appeler ces sites d_1 , d_2 , r_1 et r_2 , respectivement. Lorsqu'un site donneur d'une molécule se trouve suffisamment proche d'un site receveur d'une autre molécule, un lien-H se forme. Pour une molécule donnée, il y a deux types de liens-H. Le premier survient lorsqu'un site donneur trouve un site receveur ; on note ce lien-H d_1r ou d_2r . Le deuxième type se produit lorsqu'un site receveur trouve un site donneur ; on note cet autre lien-H r_1d ou r_2d . Une molécule de H_2O peut également établir des liens-H avec des molécules de D_2O .

2.1.2 Symétries

Une molécule d'eau isolée possède une symétrie C_{2v} . Les quatre éléments de symétrie constituant ce groupe sont l'identité (E), le plan atomique coïncidant avec

le plan zy (σ_ν), le plan perpendiculaire au plan atomique (σ'_ν) et l'axe de rotation C_2 bissectant l'angle HOH (axe des z). En phase liquide, la présence de liens-H ne changent pas cette symétrie. La figure 2.1 montre une représentation schématique d'une molécule d'eau avec quatre liens-H. Dans cette organisation particulière, la symétrie C_{2v} est conservée en raison de la distinction établie entre les liens de type r_1d (r_2d) et d_1r (d_2r). Si cette distinction entre les quatre liens-H n'est pas maintenue, la symétrie de la molécule devient simplement tétraédrale. Finalement, s'il y a entre un et trois liens-H, la symétrie se trouve alors mal définie.

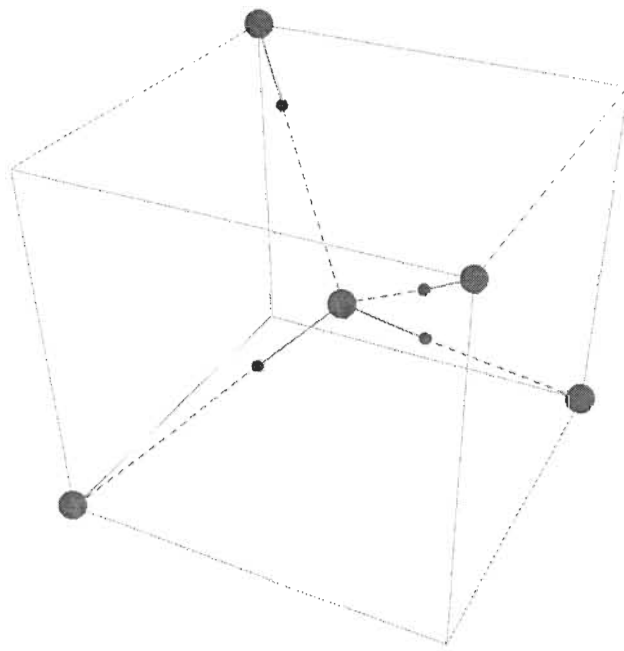


FIGURE 2.1 – **Représentation schématique d'une molécule d'eau et de ces liens-H.** Les grands cercles représentent des atomes d'oxygène, alors que les petits correspondent à des atomes d'hydrogènes. Un site donneur est représenté par une ligne continue, tandis qu'une ligne discontinue est associée aux sites receveur.

2.1.3 Modes de vibrations

Les modes normaux de vibrations d'une molécule forment des représentations irréductibles de son groupe de symétrie. Pour trouver quelles sont ces représentations, il suffit de calculer l'effet de chaque opération de symétrie sur les vecteurs déplacements des modes normaux. La figure 2.2 présente les modes normaux de vibrations de la molécule d'eau, tandis qu'au tableau 2.1, on trouve les représentations irréductibles qui leurs sont associées¹.

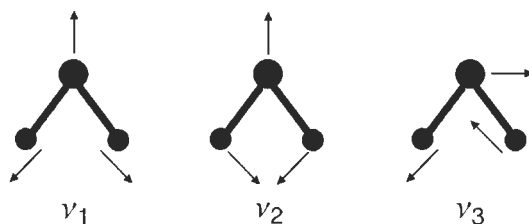


FIGURE 2.2 – Schéma des modes de vibrations internes de la molécule d'eau. Une molécule d'eau possède trois modes : élévation symétrique (ν_1), déformation (ν_2) et élévation asymétrique (ν_3).

Puisque les trois modes normaux de vibrations se transforment comme les axes de coordonnées cartésiennes (z pour A_1 et y pour B_2), ils seront tous actifs dans l'infrarouge. De plus, leurs vecteurs déplacements se trouvent tous dans le plan moléculaire zy . Cette particularité implique que l'ensemble des combinaisons linéaires de ces vecteurs seront situées dans ce même plan. Ainsi, l'opération de symétrie σ'_v laissera toujours invariante ces combinaisons de vecteurs, donnant toujours au caractère de σ'_v la valeur unité. Une harmonique étant la combinaison linéaire d'au moins deux modes normaux, ceci implique qu'elles correspondront toutes à une représentation irréductible. De cette façon, l'ensemble des harmoniques des modes normaux de la

1. Cette section présente seulement les modes internes de vibrations; les modes externes (rotations et translations) ne sont pas bien caractérisés en raison de la présence des liens-H; pour un début de discussion, voir Zelman [18].

molécule d'eau sont susceptibles de provoquer de l'absorption dans la région de l'infrarouge.

TABLE 2.1 – Représentations irréductibles des modes normaux d'une molécule d'eau.

	E	C_2	$\sigma_\nu(xz)$	$\sigma'_\nu(xz)$	
ν_1	1	1	1	1	A_1
ν_2	1	1	1	1	A_1
ν_3	1	-1	-1	1	B_2

2.2 Spectroscopie infrarouge

2.2.1 Loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert découle directement de la linéarité de l'atténuation de l'intensité d'une onde électromagnétique dans un milieu absorbant. En effet, soit dI la variation infinitésimale d'intensité d'une onde produite sur une distance infinitésimale dl dans un milieu absorbant, alors on a :

$$dI(\tilde{\nu}) = -\alpha(\tilde{\nu}) c I(\tilde{\nu}) dl \quad (2.1)$$

où $\tilde{\nu}$ est la fréquence, $I(\tilde{\nu})$ l'intensité de l'onde, c la concentration de l'absorbant dans le milieu et $\alpha(\tilde{\nu})$ les coefficients d'absorption. Si le milieu que traverse l'onde contient n_a absorbants différents à des concentrations c_r distinctes, on a alors :

$$dI(\tilde{\nu}) = - \sum_{r=1}^{n_a} \alpha_r(\tilde{\nu}) c_r I(\tilde{\nu}) dl \quad (2.2)$$

L'équation précédente peut être intégrée, et on trouve :

$$\int_{I_o(\tilde{\nu})}^{I(\tilde{\nu})} \frac{1}{I(\tilde{\nu})} dI(\tilde{\nu}) = - \sum_{r=1}^{n_a} \alpha_r(\tilde{\nu}) c_r \int_0^l dl' \quad (2.3)$$

ou encore :

$$- \ln\left(\frac{I(\tilde{\nu})}{I_o(\tilde{\nu})}\right) = \sum_{r=1}^{n_a} \alpha_r(\tilde{\nu}) c_r l \quad (2.4)$$

Expérimentalement, lorsqu'un spectre infrarouge est mesuré, les intensités $I(\tilde{\nu})$ et $I_o(\tilde{\nu})$ sont enregistrées à un nombre fini $n_{\tilde{\nu}}$ de fréquences. Notons a_i l'absorbance mesurée à chaque fréquence. Alors, un spectre d'absorbance s peut être écrit sous la forme d'un vecteur à $n_{\tilde{\nu}}$ composantes :

$$s = (a_1, a_2, \dots, a_{n_{\tilde{\nu}}}) \quad (2.5)$$

Une équation similaire existe pour les produits $l\alpha_r(\tilde{\nu})$:

$$l\alpha_r(\tilde{\nu}) = l(\alpha_{r1}, \alpha_{r2}, \dots, \alpha_{rn_{\tilde{\nu}}}) \quad (2.6)$$

où un deuxième indice a été ajouté pour exprimer la dépendance des coefficients d'absorption par rapport à la fréquence. Cette formulation particulière permet de réécrire sous forme matricielle l'équation 2.4 :

$$s = \begin{pmatrix} c_1 & c_2 & \dots & c_{n_a} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} l\alpha_{11} & l\alpha_{12} & \dots & l\alpha_{1n_{\tilde{\nu}}} \\ l\alpha_{21} & l\alpha_{22} & \dots & l\alpha_{2n_{\tilde{\nu}}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ l\alpha_{n_a1} & l\alpha_{n_a2} & \dots & l\alpha_{n_an_{\tilde{\nu}}} \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

L'équation précédente permet de généraliser facilement la loi de Beer-Lambert à une série de n spectres expérimentaux correspondants à autant de concentrations différentes d'absorbants :

$$S = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots & c_{1n_a} \\ c_{21} & c_{22} & \dots & c_{2n_a} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{n1} & c_{n2} & \dots & c_{nn_a} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} l\alpha_{11} & l\alpha_{12} & \dots & l\alpha_{1n_{\bar{\nu}}} \\ l\alpha_{21} & l\alpha_{22} & \dots & l\alpha_{2n_{\bar{\nu}}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ l\alpha_{n_a1} & l\alpha_{n_a2} & \dots & l\alpha_{n_a n_{\bar{\nu}}} \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

où S est la matrice des spectres d'absorbances :

$$S = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n_{\bar{\nu}}} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n_{\bar{\nu}}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn_{\bar{\nu}}} \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

2.2.2 Les différents spectres infrarouges

Spectres de la partie imaginaire k et réelle n de l'indice de réfraction

L'indice de réfraction \hat{n} peut prendre la forme complexe suivante :

$$\hat{n} = n + Ik \quad (2.10)$$

où $I = \sqrt{-1}$, alors que n et k sont les parties réelles et imaginaires de \hat{n} . Ces quantités peuvent être utilisées utilement pour exprimer certaines grandeurs optiques.

Spectre de T

Avec les spectres de k et n , les spectres de transmission peuvent être calculés avec l'équation suivante :

$$T(\tilde{\nu}) = \frac{4\pi\tilde{\nu}}{c} l \frac{n^2 k}{n^2 - k^2} \quad (2.11)$$

où c est la vitesse de la lumière, $\tilde{\nu}$ la fréquence et l le parcours optique.

2.2.3 L'analyse par facteurs

Formulation matricielle de l'analyse par facteurs

L'analyse par facteurs est une puissante technique de traitement de données. Appliquée à la spectroscopie infrarouge, elle permet de déterminer l'abondance et le nombre de facteurs principaux nécessaires pour décomposer les spectres [90]. Soit S la matrice dont les lignes sont les n spectres expérimentaux formés de $n_{\tilde{\nu}}$ valeurs d'absorbance. Si F est la matrice constituée par les m facteurs principaux, alors on a :

$$S = C \times F + R \quad (2.12)$$

où la matrice $m \times n$ de coefficients multiplicatifs C contient l'abondance de chaque facteur et R est la matrice de résidus. Si on multiplie cette équation par F^T , on obtient :

$$S \times F^T = C \times F \times F^T + R \times F^T \quad (2.13)$$

Si maintenant on multiplie par $(F \times F^T)^{-1}$, on trouve :

$$S \times F^T \times (F \times F^T)^{-1} = C \times F \times F^T \times (F \times F^T)^{-1} + R \times F^T \times (F \times F^T)^{-1} \quad (2.14)$$

ou encore :

$$C = S \times F^T \times (F \times F^T)^{-1} - R \times F^T \times (S \times F^T)^{-1} \quad (2.15)$$

Le nombre minimum de facteurs est obtenu lorsque $R \times F^T$ est proche de la matrice nulle. Lorsque ce nombre est déterminé, l'équation 2.15 donne les coefficients multiplicatifs associés aux facteurs principaux. La matrice de résidus fournie une mesure de la valeur des coefficients multiplicatifs et du choix des facteurs : des résidus faibles indiquent une grande précision. Ceci signifie que la différence entre les spectres recombinaés et les spectres originaux doit être zéro, à l'incertitude expérimentale près, ce qui est obtenu lorsque pour chaque élément $(R \times F^T)_{nn}$ de la matrice $R \times F^T$, on a :

$$(R \times F^T)_{nn} \approx 0 \quad (2.16)$$

Les spectres de résidus sont une mesure de l'incertitude des résultats de l'analyse par facteurs : de faible résidus implique une faible incertitude. C'est la raison pour laquelle les résultats d'une telle analyse sont généralement présentés sans incertitudes.

Interpolation des spectres ATR

Lorsque les coefficients multiplicatifs sont obtenus, chaque spectre expérimental s_i peut être écrit comme la somme de m spectres de facteurs f_r telle que :

$$s_i = \sum_{r=1}^m \chi_{ir} f_r \quad (2.17)$$

où χ_{ir} sont les coefficients de la matrice C obtenue de l'analyse par facteurs de la série de spectres expérimentaux. Ces coefficients sont des fonctions continues et régulières du paramètre variable (température, pression ou concentration, par exemple) qui a permis de générer la série de spectres expérimentaux. Pour cette raison, les coefficients peuvent être facilement ajustés avec un polynôme et interpolés. Cette opération permet de connaître les spectres expérimentaux à toutes les valeurs du paramètre variable.

2.2.4 Correction des spectres par l'analyse par facteurs

Lorsque correctement réalisée, l'analyse par facteurs peut être utilisée pour corriger une série de spectres perturbés par une variation de la ligne de base et/ou par des substances résiduelles (la vapeur d'eau ou le CO_2 par exemple). Soit F' la matrice de facteurs dont les lignes sont formées par les spectres expérimentaux corrigés et les spectres utilisés pour faire la correction, alors on peut toujours trouver une matrice P pour laquelle on a :

$$F' = P \times F \quad (2.18)$$

À cette nouvelle matrice de facteurs est associée une matrice de coefficients multiplicatifs C' :

$$C' = C \times (P^T \times P)^{-1} \times P^T \quad (2.19)$$

Les éléments de la matrice C' sont les abondances de chaque facteur ; cette information peut ensuite être utilisée pour soustraire les facteurs de corrections de tous les spectres expérimentaux.

2.2.5 Calcul des spectres d'espèces orthogonales

L'analyse par facteurs produit des spectres de facteurs qui ne sont pas les spectres des espèces orthogonales constituant le système étudié. L'orthogonalisation est une technique qui permet de calculer ces spectres. Ainsi, supposons que l'analyse par facteurs d'une série de spectres puisse être réalisée adéquatement avec deux facteurs principaux f_1 et f_2 . Posons également que deux espèces coexistent dans le mélange, alors on peut écrire :

$$f_1 = \chi_{11}e_1 + \chi_{12}e_2 \quad (2.20)$$

$$f_2 = \chi_{21}e_1 + \chi_{22}e_2 \quad (2.21)$$

où e_1 et e_2 sont les spectres des espèces, et les χ_{ij} leur abondance. De plus, on a :

$$\chi_{i1} + \chi_{j1} = 1 \quad (2.22)$$

En combinant les dernières équations, on trouve :

$$f_1 = \chi_{11}e_1 + (1 - \chi_{11})e_2 \quad (2.23)$$

$$f_2 = \chi_{21}e_1 + (1 - \chi_{21})e_2 \quad (2.24)$$

Ces équations peuvent être résolues de manière à obtenir une relation exprimant les spectres d'espèces en fonction des spectres des facteurs principaux, c'est-à-dire :

$$e_1 = \frac{(1 - \chi_{21})f_1 - (1 - \chi_{11})f_2}{\chi_{11} - \chi_{21}} \quad (2.25)$$

$$e_2 = \frac{\chi_{21}f_1 - \chi_{11}f_2}{\chi_{21} - \chi_{11}} \quad (2.26)$$

Les coefficients χ_{11} et χ_{21} ne sont évidemment pas connus. Les spectres des espèces sont calculés en augmentant progressivement la valeur de $(1 - \chi_{11})$ et de χ_{21} à la valeur maximale qui permet d'obtenir des spectres sans bande négative. Cette condition de non-négativité est le seul critère utilisé pour le calcul des spectres d'espèces. Cette méthode a déjà été testée avec succès pour différents systèmes [95–98].

2.2.6 La transformation de Kramers-Krönig

Le calcul de la partie imaginaire k et réelle n de l'indice de réfraction est un calcul itératif. Il permet d'obtenir des quantités optiques qui sont indépendantes de

la technique expérimentale utilisée pour les obtenir [70]. Ainsi, soit N_r le nombre de réflexions efficaces, n_c l'indice de réfraction du cristal ATR, θ l'angle d'incidence du faisceau infrarouge sur le cristal, n_∞ l'indice de réfraction à fréquence infinie de l'eau et les trois fonctions suivantes :

$$X = n^2 - k^2 - n_c^2 \sin(\theta)^2 \quad (2.27)$$

$$Y = \sqrt{X^2 + 4n^2 k^2} \quad (2.28)$$

$$R = \frac{n_c^2 \cos(\theta)^2 - 2\sqrt{\frac{X+Y}{2}} n_c \cos(\theta) + Y}{n_c^2 \cos(\theta)^2 + 2\sqrt{\frac{X+Y}{2}} n_c \cos(\theta) + Y} \quad (2.29)$$

alors le spectre ATR s_{ATR} est donné par :

$$s_{ATR}(k, n) = -\log\left(\frac{R^{N_r} + R^{2N_r}}{2}\right) \quad (2.30)$$

où la dépendance de s_{ATR} par rapport à k et n a été indiquée explicitement. Si k et n sont connus avec précision, s_{ATR} le sera également.

Lorsque k est connu, le spectre de n est directement trouvé à partir de la relation de Kramer-Krönig [70] :

$$n(\tilde{\nu}) - n_\infty = 4 \int_0^\infty \cos(2\pi \tilde{\nu} l) \left[\int_0^\infty \sin(2\pi \tilde{\nu}_a l) d\tilde{\nu}_a \right] dl \quad (2.31)$$

Cette dernière relation rend inutile la connaissance directe de $n(\tilde{\nu})$. Ainsi, le problème du calcul du spectre de k et n consiste essentiellement à trouver une approximation acceptable de k à partir du spectre ATR expérimental. La valeur de l'approximation pourra être évaluée en comparant le spectre ATR recalculé à l'aide de l'équation 2.30 au spectre ATR original.

Une première estimation E_k de k peut être obtenue grâce à l'équation suivante :

$$E_k = \frac{\log(10)}{4N_r} n_c \sqrt{\sin(\theta)^2 - \frac{n_\infty^2}{n_c^2}} s_{ATR} \quad (2.32)$$

Avec cette estimation, un premier spectre ATR calculé est trouvé en combinant les équations 2.31 et 2.32. Si la correspondance entre ce spectre et celui mesuré expérimentalement est acceptable, l'opération est terminée. Sinon, une nouvelle approximation de k' est évaluée avec :

$$E'_k = E_k \frac{s_{ATR}}{s_{calcul}} \quad (2.33)$$

et un nouveau spectre ATR est calculé. Cette routine est répétée jusqu'à l'obtention d'un spectre ATR calculé identique au spectre expérimental, les spectres de k et n utilisés pour cette dernière étape étant alors les spectres recherchés.

2.3 Diffraction des neutrons et des rayons X

La diffraction des neutrons et des rayons-X sont des techniques expérimentales intéressantes qui permettent d'obtenir les fonctions de distributions radiales de substances diverses [110, 110–118]. Une fois ces fonctions connues, une analyse adéquate permet de déterminer les distances interatomiques. Pour les détails relatifs à la prise de telles mesures, voir le travail de Hura et al [118].

2.3.1 Définition des $g_{\alpha\beta}(r)$

Soit $g_{\alpha\beta}(r)$ une fonction de distribution radiale. Alors le nombre $N_{\alpha\beta}(R)$ d'atomes de type β situés dans une sphère de rayon R centrée sur un atome de type α est donné par :

$$N_{\alpha\beta}(R) = 4\pi\rho c_\beta \int_0^R r^2 g_{\alpha\beta}(r) dr \quad (2.34)$$

où ρ est le nombre de molécules par unité de volume et c_β la fraction atomique de l'atome de type β ; c'est-à-dire $c_O = 1/3$ pour l'oxygène et $c_H = 2/3$ pour l'hydrogène.

2.3.2 Linéarité des $g_{\alpha\beta}(r)$

Soit un échantillon composé de n_{esp} espèces distinctes de fraction molaire χ_i . Le nombre total $N_{\alpha\beta}^T(R)$ d'atomes de type β situés à une distance R d'un atome de type α est :

$$N_{\alpha\beta}^T(R) = \sum_{i=1}^{n_{esp}} \chi_i N_{\alpha\beta}^i(R) \quad (2.35)$$

où $N_{\alpha\beta}^i(R)$ est le nombre d'atomes de type β situés à une distance R d'un atome de type α dans l'espèce i . En utilisant l'équation 2.34, on trouve :

$$N_{\alpha\beta}^T(R) = \sum_{i=1}^{n_{esp}} \chi_i 4\pi\rho c_\beta \int_0^R r^2 g_{\alpha\beta}^i(r) dr \quad (2.36)$$

$$= 4\pi\rho c_\beta \int_0^R r^2 \left(\sum_{i=1}^{n_{esp}} \chi_i g_{\alpha\beta}^i(r) \right) dr \quad (2.37)$$

$$\equiv 4\pi\rho c_\beta \int_0^R r^2 G_{\alpha\beta}(r) dr \quad (2.38)$$

où on a défini la fonction de distribution radiale $G_{\alpha\beta}(r)$ de l'échantillon par :

$$G_{\alpha\beta}(r) = \sum_{i=1}^{n_{esp}} \chi_i g_{\alpha\beta}^i(r) \quad (2.39)$$

Puisque les $G_{\alpha\beta}(r)$ peuvent être déterminées expérimentalement, si les χ_i sont connues par une autre approche, alors les fonctions des distributions radiales des espèces $g_{\alpha\beta}^i(r)$ peuvent être calculées en inversant l'équation précédente.

2.3.3 Distribution uniforme

Soit ρ la densité de l'eau. Alors on a :

$$\lim_{R \rightarrow R_c} N_{\alpha\beta}(R) = \frac{4}{3}\pi R_c^3 \rho c_\beta \quad (2.40)$$

où R_c est la distance à partir de laquelle la distribution des atomes dans la sphère de rayon R_c est uniforme et continue. Pour $R > R_c$, on a simplement :

$$(N_{\alpha\beta}(R))^{1/3} = \left(\frac{4}{3}\pi \rho c_\beta\right)^{1/3} R \quad (2.41)$$

Ainsi, un graphique de $(N_{\alpha\beta}(R))^{1/3}$ en fonction de R sera une droite de pente $\left(\frac{4}{3}\pi \rho c_\beta\right)^{1/3}$ pour $R > R_c$.

Chapitre 3

Partie expérimentale

3.1 Description du montage

3.1.1 Spectromètre

Le spectromètre FTIR (*Fourier Transform Infrared*) utilisé est un modèle 510P Nicolet muni d'un détecteur DTGS (*Deuterated TriGlycine Sulfate*). La source infrarouge est une céramique chauffante. Une circulation d'azote permet de maintenir une faible quantité de vapeur d'eau et de CO₂ dans la chambre à échantillon isolée du reste de l'appareil par deux fenêtres de KBr. Cette dernière précaution doit être soigneusement réalisée de manière à minimiser la contamination des spectres par la vapeur d'eau et de CO₂ résiduel. Le débit adéquat d'azote gazeux est obtenu d'un contenant d'azote liquide en modifiant la tension appliquée sur une résistance électrique qui y est immergée. Pour éviter le refroidissement du spectromètre, un long serpentín sert à l'acheminement du gaz vers l'appareil.

3.1.2 Support ATR cylindrique

La cellule utilisée est illustrée à la figure 3.1. Son élément principal est un cristal cylindrique de ZnSe avec des extrémités coniques faisant un angle de 45° par rapport à son axe. Ce cristal possède une longueur totale de 82 millimètres et un diamètre de six millimètres. Ce cristal a été inséré à l'intérieur d'une cellule cylindrique en acier inoxydable de 84 millimètres de longueur et de 25 millimètres de diamètre. Des joints en *teflon* permettent de maintenir l'étanchéité de l'assemblage. Une cavité a été aménagée à l'intérieur de la cellule de manière à mettre une section de 63 millimètres du cristal en contact avec l'échantillon.

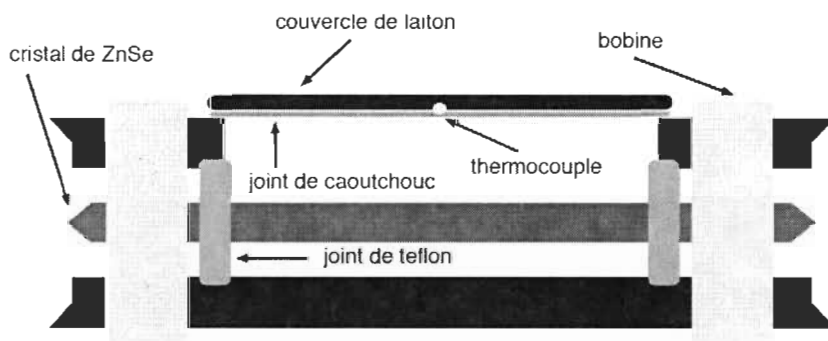


FIGURE 3.1 – Schéma de la cellule et du système de chauffage utilisés pour l'enregistrement des spectres. Les joints de *teflon* et de caoutchouc assurent l'étanchéité de l'assemblage ; les bagues de cuivre produisent le chauffage de la cellule grâce à un bobinage de fil, et le thermocouple au centre de la cellule permet de lire adéquatement la température.

Le support ATR *Circle Cell* (*SpectraTech, Inc.*) dans lequel est fixée la cellule est constitué de deux miroirs paraboliques et de deux miroirs coniques (figure 3.2). Le signal infrarouge parvient à une des extrémités du cristal de ZnSe avec une incidence normale. Cette configuration permet au faisceau d'effectuer 5.4 réflexions¹ en contact avec l'échantillon déposé dans la cellule [70].

1. Les réflexions ne sont pas toutes équivalentes, le faisceau IR étant progressivement atténué à chaque contact avec l'échantillon : c'est ce qui explique ce nombre fractionnaire de réflexions.

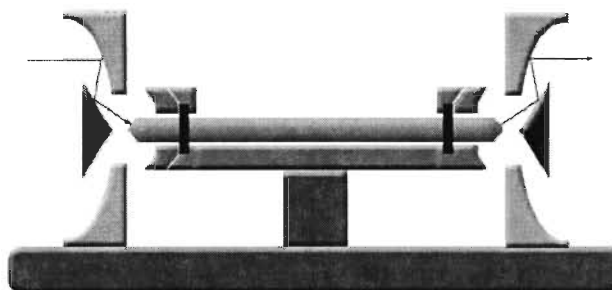


FIGURE 3.2 – Schéma de la cellule et du support utilisés pour l'enregistrement des spectres. Les flèches illustrent la marche d'un rayon lumineux.

3.1.3 Choix du cristal ATR

Le choix d'un cristal ATR pour l'enregistrement de spectres MIR-ATR doit être correctement réalisé pour obtenir des résultats valables et reproductibles. Certaines conditions doivent être respectées, le cristal sélectionné devant *i)* avoir un indice de réfraction suffisamment différent de celui de l'échantillon pour rendre négligeable la dispersion anormale, *ii)* être d'une longueur appropriée pour éviter la saturation du signal, *iv)* posséder une fenêtre passante suffisamment large pour contenir toutes les bandes de l'eau dans la région MIR, *v)* avoir une relative indépendance thermique pour limiter la dérive du spectre de référence et *vi)* être hydroscopique pour induire un minimum de perturbations.

Différentes substances peuvent être employées pour confectionner un cristal ATR. Pour une étude thermique de l'eau, le Ge et le Si ne peuvent être utilisés en raison de leur indice de réfraction dépendant de la température. Le ZnS et le ZnSe ont des propriétés hydroscopiques et une indépendance thermique semblables, mais puisque ce dernier possède une fenêtre avec une limite inférieure plus basse (500 cm^{-1} vs 750 cm^{-1}), il est le seul à respecter les six conditions précédentes. Ainsi, il s'avère que le choix

d'un cristal de ZnSe est le meilleur pour la mesure de spectres MIR-ATR.

3.1.4 Système de chauffage

Pendant les mesures, la cavité de la cellule contenant l'échantillon a été fermée par un joint de caoutchouc maintenu fermement en place par une lamelle de laiton de cinq millimètres d'épaisseur (figure 3.1). Une bague de cuivre de 12 mm de largeur portant un bobinage de 13 mètres de fil de cuivre émaillé (diamètre de 0.101 millimètres et résistivité de $2.1 \Omega/\text{m}$) a été insérée sur chacune des extrémités de la cellule. Ces bobines sont reliées en série à un contrôleur de tension et la résistance de l'ensemble est d'environ 27.9Ω . Le contrôleur a été conçu et programmé de façon à faire varier lentement et progressivement la tension entre 0 et 15 volts. Cet assemblage a permis de produire une puissance maximale d'environ 16.1 W. Le refroidissement est effectué par les échanges thermiques entre la cellule et l'environnement interne du spectromètre grâce à la circulation d'azote gazeux.

Un cycle complet de mesures a nécessité 34 heures pour H_2O (entre 29.1 et 87.0 °C) et 27 pour D_2O (entre 29.1 et 93.1 °C), ces périodes ayant été partagées entre trois phases : chauffage (13 heures pour H_2O et dix heures pour D_2O), plateau maximal (neuf heures pour H_2O et deux heures pour D_2O) et refroidissement (12 heures pour H_2O et 15 heures pour D_2O). La température a été mesurée à toutes les dix secondes avec un thermocouple de type T (cuivre-constantan) glissé entre le joint de caoutchouc et la lamelle de laiton dans la partie médiane de la cellule (figure 3.1). Cette position du thermocouple et la lenteur avec laquelle la température a été variée ont permis de minimiser le gradient de température entre la surface du cristal sur laquelle l'effet de réflexions totales se produit et la position du thermocouple.

3.2 Échantillons

Lors de l'introduction des échantillons dans la cavité de la cellule, une attention particulière a été portée pour éviter la formation de bulles sur la surface du cristal². Ce point est d'une grande importance puisque l'intensité mesurée dépend directement de la surface de contact entre le liquide et l'échantillon et affecte directement le traitement quantitatif des résultats. L'échantillon de H₂O a été dégazé par distillation, cette dernière précaution étant très importante pour limiter la formation de bulles à hautes températures. Pour D₂O, l'échantillon a été acheté chez *CDN Isotopes* (pureté de 99 ‰) et a été utilisé tel quel. Une fois la cellule fermée et le chauffage amorcé, la formation de bulles ne peut plus être directement observée et contrôlée. Par contre, l'apparition aléatoire de ces dernières provoque des variations brusques et non reproductibles de l'intensité du signal. Pour détecter la formation de bulles, plusieurs séries de mesures (20 pour H₂O et 10 pour D₂O) ont été réalisées pour identifier le comportement reproductible des spectres à chaque température. Lorsque plusieurs séries de spectres fournissant des résultats identiques et reproductibles ont été enregistrées, une de ces séries a été sélectionnée et retenue pour la suite du travail.

3.3 Acquisition des interférogrammes

Les interférogrammes ont été enregistrés en mode automatique à intervalle régulier. Pour H₂O, l'accumulation de 100 balayages nécessitait 82 secondes, puis une pause de 229 secondes était effectuée avant le début de l'accumulation suivante ; pour D₂O, en raison des 50 balayages qui ont été exécutés, le temps nécessaire pour réaliser cette accumulation était de 41 secondes, et une pause de 207 secondes était effectuée avant le début de chaque acquisition. Puisque la température en fonction du temps est

2. Des bulles sont également formées lors du chauffage de l'échantillon en raison de la production de vapeur.

connue, la température de la cellule au début de chaque acquisition a pu être obtenue. Pour H_2O , la variation maximale de la température entre deux spectres consécutifs a été de $0.002\text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$; pour D_2O , la valeur correspondante est $0.003\text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$. Ces résultats impliquent que pendant l'acquisition des interférogrammes, la température a varié au plus de $0.162\text{ }^\circ\text{C}$ pour H_2O et de $0.123\text{ }^\circ\text{C}$ pour D_2O .

3.4 Calcul des spectres

Le spectromètre modèle 510P Nicolet enregistre des interférogrammes comptant 8832 valeurs d'intensité avec un maximum situé à la position 640. La figure 3.3 montre un exemple typique d'un tel interférogramme.

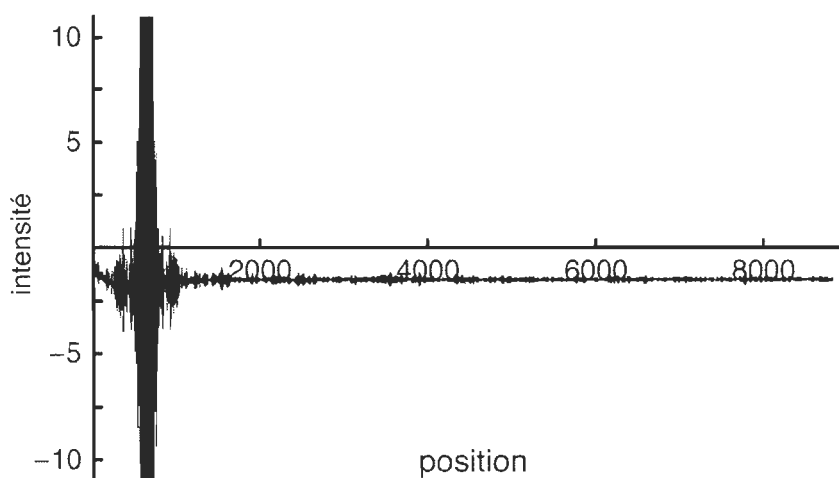


FIGURE 3.3 – Exemple d'un interférogramme enregistré par un spectromètre modèle 510P Nicolet. Le maximum d'intensité est situé à la position 640 et l'interférogramme est constitué de 8832 points.

Une FFT (*Fast Fourier Transform*) ne peut être réalisée si la fonction à transformer n'est pas périodique. La construction d'un interférogramme symétrique et périodique est réalisée en combinant dans l'ordre suivant les groupes de valeurs de

l'interférogramme de départ : *i*) points compris entre 641 et 8832, *ii*) point à 8832, *iii*) points compris entre 1282 et 8832 dans l'ordre inverse et *iv*) points compris entre 1 et 640.

Lorsque cette routine est correctement exécutée, le résultat est un interférogramme périodique et symétrique de 16384 points avec un maximum d'intensité à la première position. La figure 3.4 montre un tel interférogramme.

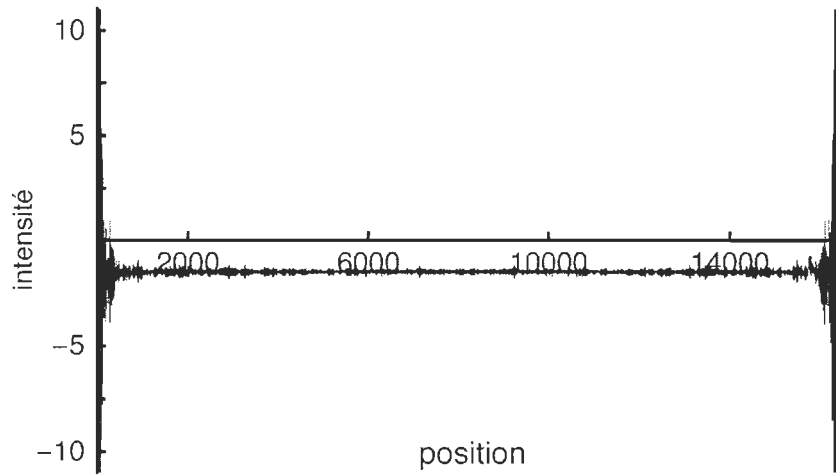


FIGURE 3.4 – **Exemple d'un interférogramme symétrique.** Le maximum d'intensité est situé à la première position et l'interférogramme est constitué de 16384 valeurs d'intensité.

Une apodisation doit être effectuée sur les interférogrammes de manière à faire tendre progressivement vers zéro les valeurs aux extrémités. Dans le cas présent, puisque la symétrisation a placé les valeurs minimales au centre de l'interférogramme, l'approche habituelle pour effectuer l'apodisation doit être adéquatement modifiée. Ainsi, une apodisation de Happ-Genzel de paramètre 0.46 a été appliquée sur nos interférogrammes, la forme exacte de la fonction étant :

$$f_{HG}(t, a, p) = (1 - a) + a \cos\left(\pi \frac{t}{p} + \pi\right) \quad (3.1)$$

où t est la position de la valeur d'intensité, p la moitié du nombre de points de l'interférogramme et a le paramètre d'apodisation. Une quantité π a été ajoutée pour prendre en compte la symétrisation particulière effectuée sur les données. Avant l'apodisation, l'intensité moyenne a été soustraite à l'ensemble des points de manière à centrer l'interférogramme. La figure 3.5 montre un interférogramme après l'apodisation et la fonction de Happ-Genzel de paramètre 0.46 utilisée.

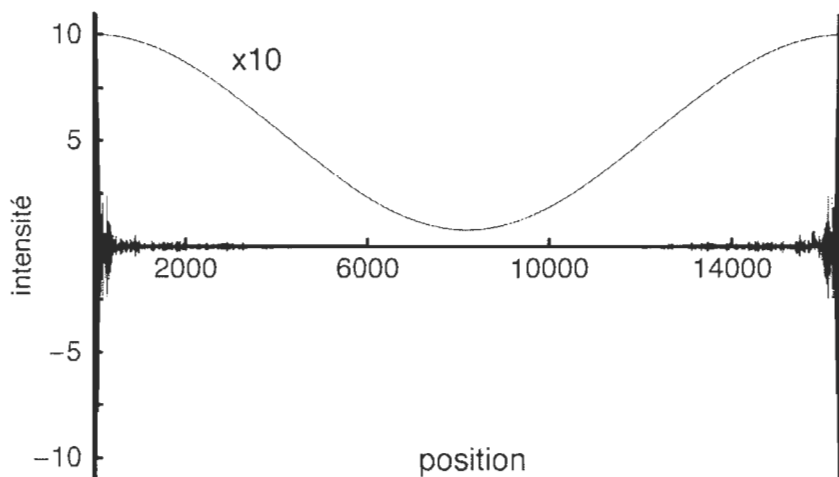


FIGURE 3.5 – Exemple d'un interférogramme après l'apodisation et la fonction de Happ-Genzel utilisée. La fonction représentée est de paramètre 0.46 et a été multipliée par dix pour faciliter la présentation.

Lorsque le centrage et la symétrisation d'un interférogrammes sont complétés, la FFT a été exécutée. La résolution des spectres après ces transformations est de 2 cm^{-1} (avec un intervalle d'échantillonnage de 0.96 cm^{-1}). Par la suite, l'absorbance à la température T est donnée par $\log(I_o/I(T))$ où I_o est l'intensité de référence avec la cellule vide et $I(T)$, celle à la température T .

3.5 Spectres de références

L'intensité de référence, c'est-à-dire celle enregistrée avec la cellule vide, varie avec la température en raison du déplacement des joints sous l'effet de la pression de vapeur et de la dépendance de l'indice de réfraction du ZnSe par rapport à la température. Ces modifications entraînent une variation de la ligne de base des spectres mesurés. Pour résoudre ce problème, une série de spectres avec la cellule vide a été enregistrée. L'analyse de cette série a permis de corriger adéquatement la ligne de base lors du traitement des résultats.

Chapitre 4

Résultats et discussion. Partie 1

Spectres expérimentaux MIR et analyse par facteurs¹

4.1 Spectres infrarouges

Des séries de spectres ATR expérimentaux de H_2O et D_2O ont été enregistrées entre 29.1 et 87.0 °C pour H_2O , et entre 29.1 et 93.1 °C pour D_2O ². Une sélection de sept spectres expérimentaux bruts est présentée à la figure 4.1. Puisque chaque spectre a été calculé avec un spectre de référence à la température de la pièce, les deux séries montrent une importante variation de leur ligne de base. De plus, en raison de la procédure expérimentale utilisée, les premiers spectres de D_2O sont contaminés par la présence de vapeur d'eau. Toutes ces perturbations pourront être corrigées

1. L'organisation de ce chapitre suit de près celle de l'article accompagnant cette thèse. Dans l'article, le calcul des spectres des espèces suit immédiatement l'analyse par facteurs des spectres expérimentaux ATR, et la construction des spectres complets est réservée pour une autre publication ; dans ce travail, on préfère attendre d'avoir les spectres complets en mains avant de calculer les spectres d'espèces. Ce point est la seule différence entre cette thèse et l'article.

2. Les détails concernant l'enregistrement de ces spectres sont présentés à la section 3.3.

avec l'analyse par facteurs.

En dépit de ces problèmes, les spectres recueillis présentent les caractéristiques habituelles [61, 63–67], soit *i*) une diminution de l'amplitude du massif d'absorbance formé par ν_1 , ν_3 et des bandes de combinaisons [11] dans l'intervalle $2600 - 3900 \text{ cm}^{-1}$ (H_2O) et $1900 - 2900 \text{ cm}^{-1}$ (D_2O) accompagnée par un apparent décalage vers les hautes fréquences ; *ii*) une diminution de l'intensité de la bande de combinaison $\nu_2 + \nu_L$ à environ 2070 cm^{-1} (H_2O) et 1510 cm^{-1} (D_2O) (mais moins visible pour D_2O en raison de la variation de la ligne de base et de la présence de vapeur) jumelée à une augmentation en fréquence ; *iii*) et une bande de déformation ν_2 à 1630 cm^{-1} (H_2O) et 1200 cm^{-1} (D_2O) indépendante de la température.

4.2 Analyse par facteurs des spectres ATR

4.2.1 Effet de la température sur la cellule

La variation de la température a un effet important sur la cellule ATR. La figure 4.2 montre des spectres de la cellule vide calculés avec le spectre à 29°C comme valeur de référence. La variation de la température a deux impacts importants sur ces spectres. Premièrement, une variation proportionnelle de l'intensité avec la température ; deuxièmement, une forte bande d'absorbance centrée à 593 cm^{-1} produite par la diminution de la bande passante du ZnSe. La variation en intensité est produite par les variations des dimensions de la cellule, du cristal de ZnSe et des joints de *teflon*, kmet elle peut facilement être reproduite avec un polynôme de deuxième ordre. La bande d'absorption à 593 cm^{-1} a un profil à hautes fréquences de type Cauchy et elle peut être bien modélisée par l'expression algébrique suivante :

$$I(\nu) = 1 / [1 + (\frac{\tilde{\nu} - 593}{32.5})^2] \quad (4.1)$$

Les spectres de la figure 4.2 montrent d'autres perturbations. La bande d'absorbance négative centrée à 3300 cm^{-1} a été produite par un dégazage de l'eau absorbée à la surface de cristal ; lorsque la cellule est remplie, ce phénomène est évidemment absent. Quant aux fines bandes négatives à 2850 et 2920 cm^{-1} , elles correspondent à des vibrations CH et leur faible amplitude permet de les négliger³.

4.2.2 Correction des spectres de facteurs

Les spectres principaux ont été enregistrés à 29.0 et $91.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour H_2O , et 29.0 et $93.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour D_2O . Ils sont la moyenne de groupes de spectres (entre 20 et 50) dont la température n'avait pas varié de plus de $0.06\text{ }^{\circ}\text{C}$. Avant la correction de leur ligne de base, la vapeur et le CO_2 ont facilement pu être soustraits ; pour le spectre de D_2O , un spectre de *teflon* a également été utilisé pour enlever de faibles bandes situées près de ν_2 . La correction des facteurs à $29\text{ }^{\circ}\text{C}$ a été réalisée avec les valeurs de référence de l'indice de réfraction (partie imaginaire k et réelle n) enregistrées $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour l'eau légère [2] et $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour l'eau lourde par Bertie et al [1]. Avec ces valeurs, des spectres ATR de référence ont été calculés en utilisant les valeurs de l'indice de réfraction du cristal de ZnSe. Ces spectres ATR ont servi de guide pour la correction de la ligne de base.

Un polynôme de deuxième ordre a été utilisé pour modifier la ligne de base des spectres de facteurs de manière à ce que l'absorbance dans les régions où il y en a peu ($2500 - 2700\text{ cm}^{-1}$ pour H_2O et $1800 - 1950\text{ cm}^{-1}$ pour D_2O) corresponde à celle des spectres de référence [1, 2]. La figure 4.3 montre les spectres de facteurs avant et après la correction de la ligne de base en plus des spectres de références utilisés.

3. Ces bandes résiduelles sont produites par la présence de substance organique déposée sur les miroirs de l'accessoire ATR.

La correction de la ligne de base des facteurs chauds enregistrés à 91.2 (H₂O) et 93.1 °C (D₂O) est plus délicate en raison du comportement du cristal de ZnSe sous l'effet de la température. Les bandes résiduelles de vapeur d'eau peuvent également être enlevées de la même manière que pour les facteurs froids. Par contre, la variation non-linéaire de la ligne de base ne peut être aussi facilement corrigée avec un polynôme de deuxième ordre en raison de l'absence de spectres de références enregistrés à hautes températures; il en va de même pour la diminution de la bande passante du cristal. Malgré ces difficultés, la correction a été effectuée en suivant les critères suivants : *i*) la même intensité dans les régions 4400 – 5500 cm⁻¹ (H₂O) et 3150 – 5500 cm⁻¹ (D₂O) que pour les facteurs froids; *ii*) dans les régions 2500 – 2700 cm⁻¹ (H₂O) et 1800 – 1950 cm⁻¹ (D₂O), l'intensité est maintenue en dessous de celle des spectres de facteurs froids en raison du déplacement des bandes sous l'effet de la température (une diminution de 33 % a été jugée acceptable); *iii*) le maximum de la bande ν_2 du spectre chaud a été maintenu au-dessus de celui du spectre froid car cette bande s'amincit et augmente en intensité avec la température; et *iv*) la bande d'absorption du ZnSe a été retranchée proportionnellement à la température grâce à la fonction de Cauchy décrite par l'équation 4.1. Les lignes de bases soustraites aux spectres des facteurs sont montrées à la figure 4.3, et le résultat de ces corrections, quant à eux, sont à la figure 4.4.

4.2.3 Spectres de différence

Le calcul des spectres de différence (facteur froid moins le facteur chaud) est une façon intéressante d'évaluer la cohérence des résultats. La figure 4.5 présente le spectre de différence pour H₂O (a), D₂O (b) et la superposition de ces deux spectres avec celui de l'eau lourde décalé (c), c'est-à-dire avec les fréquences multipliées par 1.35 de façon à obtenir la meilleure superposition possible entre les courbes.

Sur le graphique **a**, le profil du spectre de différence indique que l'augmentation de la température produit une diminution importante de l'intensité et une apparente augmentation en fréquence du massif d'absorbance associé aux élongations OH ($3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$). La bande de déformation à 1638 cm^{-1} n'est pas déplacée, mais son intensité diminue légèrement. La bande de libration située à moins de 650 cm^{-1} (partiellement visible sur les spectres en raison de la bande passante du cristal de ZnSe) augmente en intensité mais diminue en fréquence sous l'effet du chauffage. La bande de combinaison $\nu_2 + \nu_L$ se déplace également vers les basses fréquences avec une perte d'intensité. Sur le graphique **b**, un comportement similaire est observé, mais avec un décalage bathochromique systématique produit par la substitution isotopique. La seule différence majeure est l'épaulement (2500 cm^{-1}) plus marqué que sur le spectre de H_2O . La figure **c** permet de bien mettre en évidence les similitudes et les différences entre ces deux spectres. Le facteur de décalage a été choisi de manière à faire coïncider les deux spectres; il correspond au rapport isotopique ($\sqrt{34/18}$) $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$. Les petites différences entre les deux spectres proviennent de la présence d'une faible quantité de HDO dans le D_2O (0.3 ‰ H/D); c'est ce qui explique la bande à 3500 cm^{-1} associée à l'élongation OH de HOD. À l'exception de ces disparités, la bonne correspondance entre les deux spectres de différence montre que la température a le même effet sur les deux liquides.

4.2.4 Facteurs multiplicatifs

Les facteurs multiplicatifs associés aux facteurs de H_2O et de D_2O sont présentés à la figure 4.6. Comme il se doit, ils sont normalisés, les valeurs extrêmes sont atteintes aux températures associées aux facteurs, et l'égalité entre ceux obtenus lors de la phase de chauffage et ceux de la phase de refroidissement indique que la correction des spectres des facteurs a été adéquatement réalisée. Ces facteurs multiplicatifs peuvent être ajustés avec un polynôme de deuxième ordre, en accord avec les résultats

obtenus par Maréchal [61].

4.2.5 Spectres de résidus

L'examen des spectres de résidus est la meilleure façon de déterminer la qualité des résultats de l'analyse par facteurs : de faibles résidus indiquent des résultats adéquats, alors que de forts résidus impliquent une mauvaise correction de la ligne de base et/ou un nombre insuffisant de facteurs. Les spectres de résidus associés aux spectres de la figure 4.1 sont présentés à la figure 4.7 pour H_2O (graphique a) et D_2O (graphique b). Les régions de hautes et basses fréquences sont présentées aux figures 4.8 et 4.9, respectivement.

De manière générale, les spectres de résidus de D_2O possèdent un niveau de bruit plus faible que ceux de H_2O car les spectres expérimentaux de H_2O sont plus près de la saturation (presque deux unités d'absorbance) ; ainsi, l'intensité du signal est plus faible et le rapport signal sur bruit diminue. En dépit de cette différence, les spectres de résidus des deux séries présentent des motifs sigmoïdaux visibles dans la région des elongations OH et OD. Pour tenter d'éliminer ces perturbations, un troisième facteur a été introduit dans la procédure d'analyse par facteurs. Mais ces tentatives ont été vaines car l'amplitude des sigmoïdes est inférieure à 0.8 % de l'intensité de la bande d'absorption. Max et Chapados ont montré [11] que pour qu'un motif sigmoïdal soit symptomatique d'un nombre insuffisant de facteurs, son amplitude doit représenter au moins 2 % en intensité. Dans le cas des mélanges isotopiques, l'analyse par facteurs fut initialement réalisée avec trois facteurs : H_2O , D_2O et HDO . La présence de sigmoïdes dont l'amplitude correspondait à 3 % de l'intensité originale indiquaient clairement la présence de facteurs supplémentaires. L'analyse par facteurs réalisée avec cinq facteurs a permis d'obtenir des résidus dont l'amplitude descendait en-dessous 0.6 %. Ainsi, les motifs sigmoïdaux visibles sur les spectres des figures 4.7,

4.8 et 4.9 ne peuvent être attribués à la présence d'une troisième espèce. Ils sont probablement causés par des perturbations de deuxième ordre provenant du spectroscope puisqu'ils sont plus importants lorsque les bandes d'absorbance sont fortes et étroites. On peut également invoquer la pression à l'intérieur de la cellule qui varie de façon non-linéaire avec la température en raison de la variation non-linéaire de la pression de vapeur de l'eau en fonction de la température [121].

La conclusion principale à tirer de la présente discussion est que ces systèmes sont composés de deux et seulement deux facteurs principaux dont l'abondance varie avec la température.

4.2.6 Spectres corrigés

La figure 4.10 présente les spectres corrigés grâce à l'analyse par facteurs pour les deux liquides. Ils affichent les caractéristiques déjà rapportées pour les spectres expérimentaux.

La figure 4.11 présente l'intensité intégrée des deux séries de spectres corrigés pour la région des elongations OH ($2600 - 4100 \text{ cm}^{-1}$) et OD ($1900 - 3000 \text{ cm}^{-1}$). Ces courbes affichent une variation régulière, et la cohérence entre les valeurs associées aux spectres enregistrés lors de la phase de chauffage et de refroidissement indique que les corrections effectuées sur les lignes de bases sont correctes.

4.3 OH libres

La présence de OH libres dans l'eau liquide n'est pas encore établie [1, 122]. Dans les mélanges isotopiques à la température de la pièce, les OH libres n'ont pas été

observés [11]. Cependant, l'augmentation de la température est peut-être en mesure de briser des liens-H, libérant ainsi des sites donneurs. De nombreux auteurs ont avancé cette hypothèse [19, 65–67, 74, 77].

Scatena et *al* [123] montrent que des OH libres produisent une bande d'absorption à 3667 cm^{-1} avec une largeur à mi-hauteur d'environ 45 cm^{-1} ; ces résultats ont été confirmés par Max et Chapados dans une étude de méthanol dans de l'hexane [124]. Avec ces éléments en main, il est possible de vérifier si l'augmentation de la température provoque la rupture de liens-H. La figure 4.12 montre les intervalles $3610 - 3900\text{ cm}^{-1}$ pour H_2O (a) et $2710 - 3000\text{ cm}^{-1}$ pour D_2O (b). L'augmentation de la température provoque une augmentation de l'intensité dans ces parties du spectres. Cet accroissement peut difficilement être attribué à la production de OH libres en raison du trop grand intervalle sur lequel il se produit (plus de 100 cm^{-1}). Dans cette région, l'absorbance est plutôt produite par la bande de combinaison $\nu_1 + \nu_{L1}$ centrée à 3620 cm^{-1} [11]. L'apparente position fixe de cette bande est causée par deux phénomènes opposés : la position de ν_1 augmente, alors que celle de ν_{L1} diminue, l'augmentation de l'intensité avec l'accroissement de la température étant causée par la bande de libration [18]. Le même phénomène se produit pour D_2O avec la bande $\nu_1 + \nu_{L1}$ centrée à 2660 cm^{-1} .

Ainsi, il n'y a pas d'évidence spectroscopique quant à l'existence de OH libres dans l'eau liquide. En plus de cet argument, un second de nature thermodynamique peut être formulé. En-dessous de $0\text{ }^\circ\text{C}$, les molécules d'eau forment de la glace et établissent quatre liens-H -il n'y a pas de OH libres. A plus de $100\text{ }^\circ\text{C}$, les molécules d'eau forment un gaz et elles possèdent zéro lien-H -il n'y a que des OH libres. La glace nécessite 6.0 kJ/mol pour fondre ; par la suite, 7.5 kJ/mol sont nécessaires pour amener l'eau liquide de 0 à $100\text{ }^\circ\text{C}$; finalement, 40.8 kJ/mol doivent être appliquées pour vaporiser l'eau. Ainsi, pour faire passer les molécules d'eau d'une configuration

où il n'y a pas de OH libres -la glace- à une autre avec seulement des OH libres -la vapeur-, 54.3 kJ/mol sont nécessaires; dit autrement, 13.6 kJ/mol pour briser chacun des quatre liens-H établis par chaque molécule. Cette valeur de 13.6 kJ/mol est supérieure aux 7.5 kJ/mol fournies à l'eau liquide pour élever sa température de 0 à 100 °C. Ainsi, il apparaît clairement que le chauffage de l'eau entre 0 et 100 °C ne peut briser des liens-H.

4.4 Interprétation des spectres MIR

Jusqu'à maintenant, les résultats obtenus ont été traités sans aucune référence à un modèle microscopique particulier. Un tel modèle est inutile lorsqu'on aborde seulement la production de spectres de référence; par contre, lorsqu'on tente de décrire physiquement l'eau liquide, un modèle doit être trouvé. D'un point de vue conceptuel, deux types de modèles existent : les modèles discrets et continus. La discussion autour de cette question est riche et dense [6, 125]. Les modèles discrets tentent de démontrer que les molécules existent dans deux états distincts, la variation de la température faisant passer les molécules d'un à l'autre [40, 61, 65–67, 69, 126]. D'un autre côté, les modèles continus consistent à supposer que les molécules sont dans plusieurs états différents qui sont progressivement modifiés par la variation de la température [125].

Les modèles discrets sont simples à décrire : les liens-H ou la configuration des molécules d'eau possède seulement deux états ou organisations qui génèrent deux catégories de molécules dont la quantité varie inversement avec la température. Quelques modèles de ce type ont déjà été proposés [6, 61]. Quant aux modèles continus, ils résultent de la variation continue et régulière de la longueur et de l'angle des liens-H [125].

Des résultats récents s'opposent au concept d'une distribution continue de la longueur des liens-H. L'eau ou le méthanol dans l'acétone ou l'acétonitrile -deux accepteurs forts de protons- montrent seulement quelques groupes de liens-H avec des fréquences distinctes de vibrations [91–93, 127]. De ces travaux, un nouveau résultat a été obtenu : la fréquence de vibration OH de l'atome d'hydrogène d'un groupe OH dépend largement du nombre de liens-H qu'un atome d'oxygène reçoit [91–93, 123]. Ceci indique que la corrélation entre la fréquence de vibration OH et la force d'un lien-H n'est pas directe. Dans les études citées précédemment, il n'a pas été possible de décrire la dynamique du système avec une variation continue de la configuration des liens-H, ces différentes configurations étant parfaitement distinctes et possédant leur propre spectre infrarouge.

D'autre part, le massif d'absorbance associé aux vibrations OH des molécules d'eau ou de méthanol isolées dans l'acétone est très large (plus de 90 cm^{-1}). Pour de telles molécules isolées, il ne peut y avoir de compétition entre différentes configurations puisque la seule possible est l'acétone acceptant le lien-H de la molécule de méthanol ou d'eau (pour cette dernière, deux molécules d'acétone sont nécessaires). Ceci indique que l'élargissement du massif d'élongations OH n'est pas lié à une variation continue de la configuration des liens-H comme proposé par Smith et *al* [125].

Finalement, le rapide (de l'ordre de la femtoseconde) et fréquent (de l'ordre de la picoseconde) saut de proton se produisant dans tout le réseau de liens-H n'est généralement pas considéré lors des calculs de dynamique moléculaire et autres simulations numériques. Ce phénomène est un élément important du fort réseau de liens-H que l'eau liquide et les alcools établissent. L'importance de ce réseau a été mise en évidence dans une récente étude portant sur le méthanol dilué dans le *n*-hexane. Même à très basses concentrations, les molécules de méthanol forment un

réseau de liens-H, laissant très peu de monomères de méthanol avec des OH libres [124].

Les résultats cités précédemment indiquent clairement que le modèle à deux états est un des meilleurs pour expliquer la situation des molécules dans l'eau liquide. Cependant, lorsqu'on regarde les spectres expérimentaux ATR de la figure 4.10, on voit une variation continue de leur amplitude avec la température, et il est facile d'imaginer que ce phénomène est produit par une variation continue d'un quelconque paramètre moléculaire. L'analyse par facteurs des spectres MIR montre cependant que cette interprétation est erronée ; on a plutôt que l'eau liquide est composée de deux facteurs dont l'abondance varie progressivement avec la température. Ces facteurs sont constitués de deux espèces chimiques avec des caractéristiques moléculaires fixes. Cependant, leur abondance varie avec la température : c'est ce qui explique la variation continue observée dans les spectres expérimentaux.

Les résultats précédents sont importants puisqu'ils sont les premiers obtenus jusqu'à maintenant et qu'ils déterminent la suite de ce travail. Les spectres MIR-ATR qui ont été traités ne sont pas des spectres complets, c'est-à-dire que la région FIR -qui contient également des bandes fondamentales- n'a pas été considérée. Si les résultats de la région MIR sont valables, des résultats identiques devraient pouvoir être obtenus de l'analyse par facteurs des données de la région FIR. Ainsi, l'analyse par facteurs de spectres FIR est la suite logique de ce travail. Une fois validés les résultats concernant le nombre de facteurs et leur abondance, des spectres infrarouges complets de l'eau liquide pourront être construits grâce à la transformation de Kramer- Krönig. De tels spectres seront par la suite utilisés pour calculer celui des espèces chimiques. C'est seulement lorsque ces spectres auront été obtenus que les éléments de modèle énoncés dans cette section pourront être élaborés et développés.

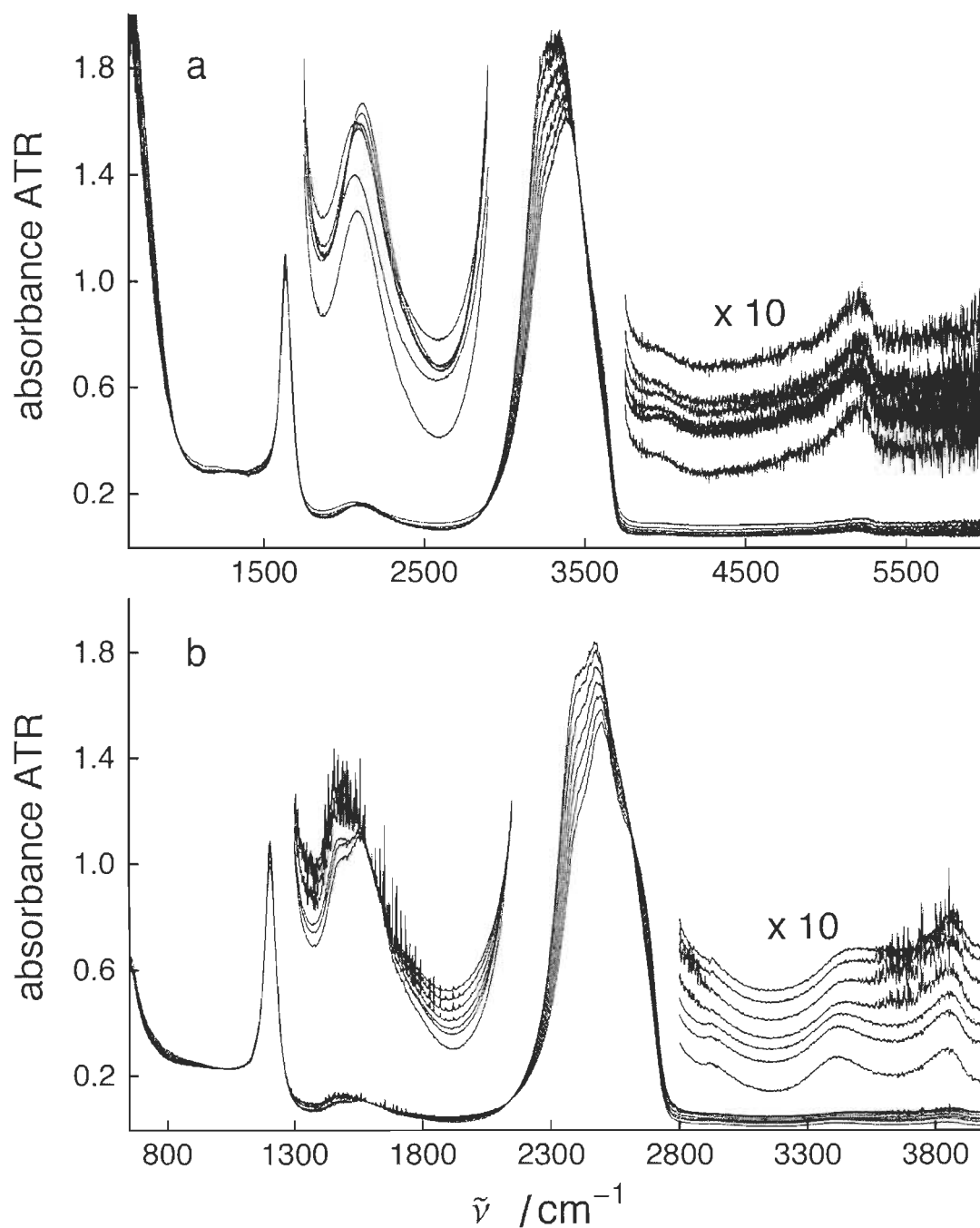


FIGURE 4.1 – Sélection de spectres ATR bruts de H₂O (a) et D₂O (b). L'utilisation d'un spectre de référence à la température de la pièce pour tous les spectres est la principale cause des perturbations; l'analyse par facteurs permettra de les corriger.

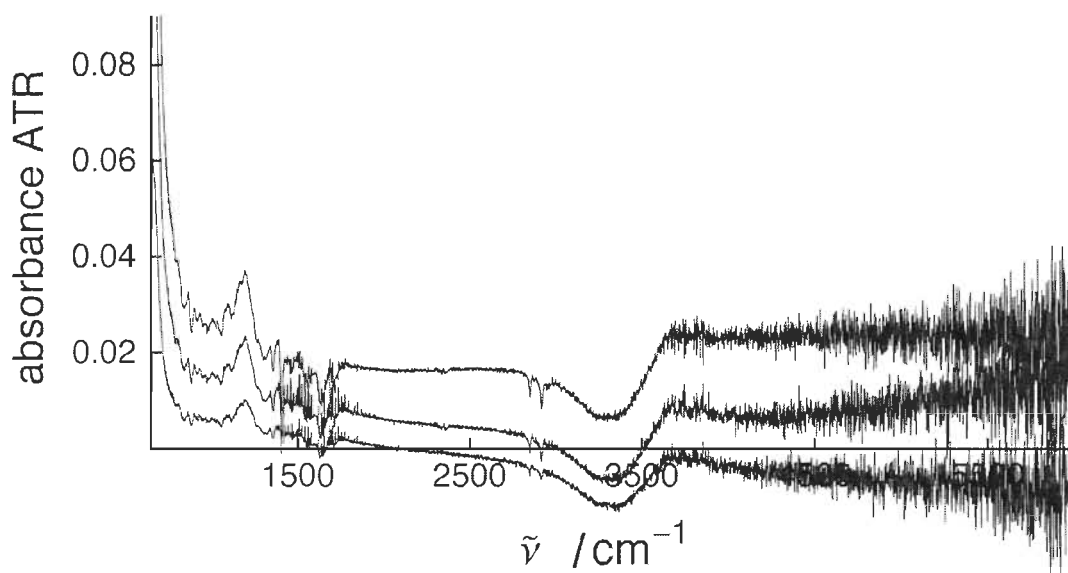


FIGURE 4.2 – **Effet de la température sur le spectre de la cellule vide.** La température des spectres est, de bas vers le haut, de 50.6, 69.2 et 87.2 °C. L'absorption du cristal de ZnSe produit une importante augmentation de l'absorbance ATR aux basses fréquences.

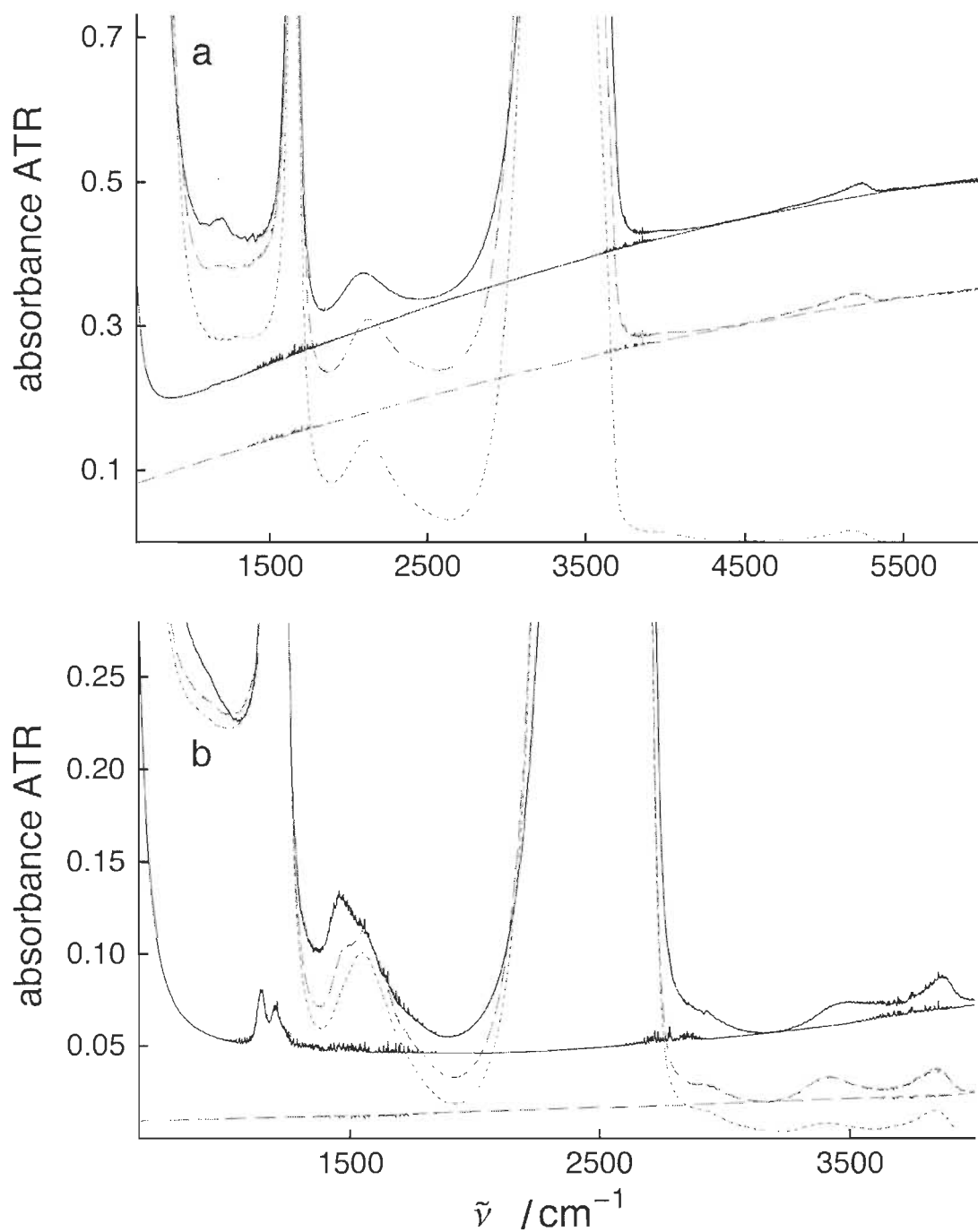


FIGURE 4.3 – Lignes de base soustraites des spectres du facteur froid (trait discontinu) et chaud (trait continu) de H_2O (a) et D_2O (b). La ligne de base utilisée pour corriger les facteurs chauds est facilement reconnaissable en raison de leur forte absorbance ATR aux basses fréquences.

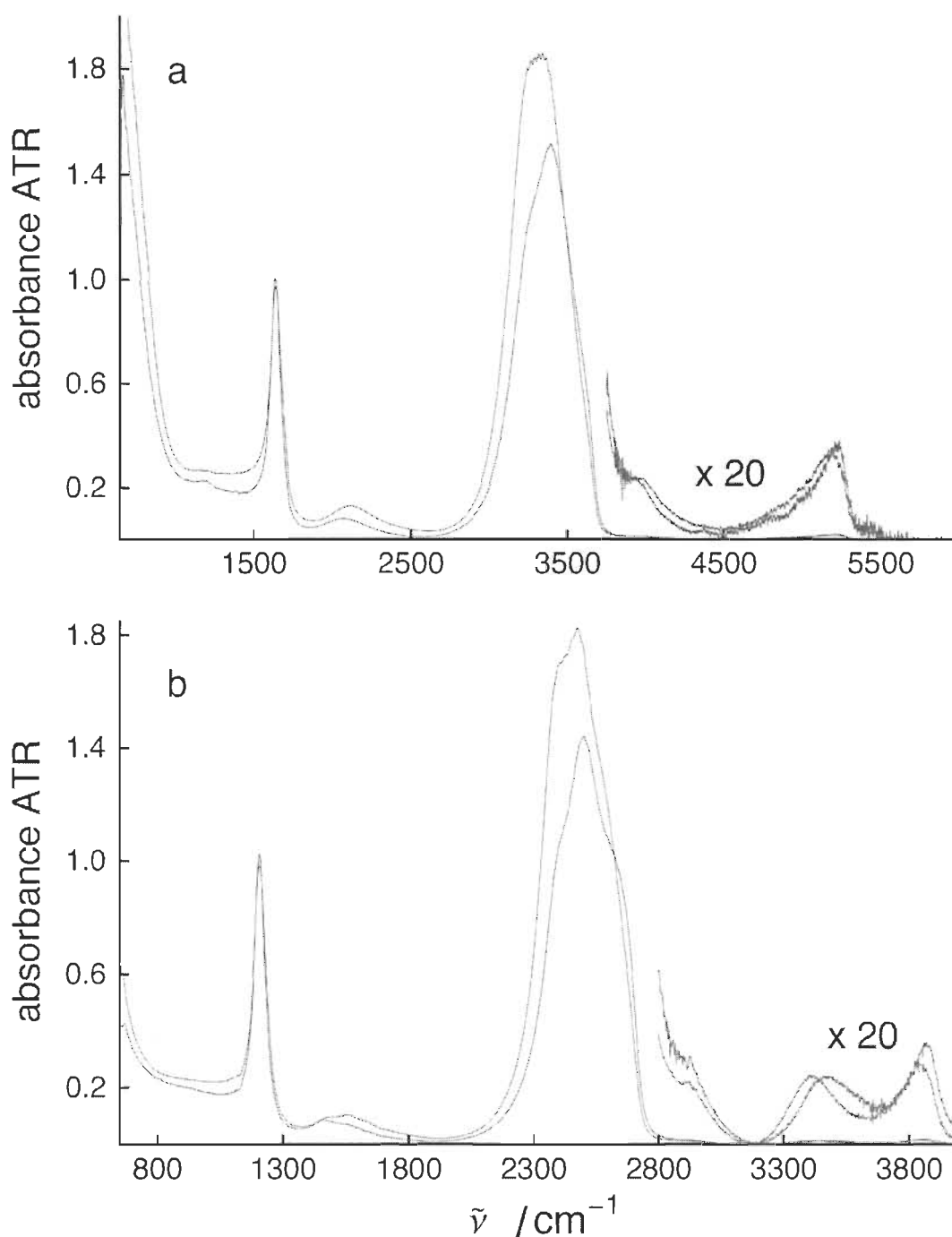


FIGURE 4.4 – Spectres des facteurs principaux de H₂O (a) et D₂O (b). Les spectres principaux ont été enregistrés à 29.0 et 91.2 °C pour H₂O, et 29.0 et 93.1 °C pour D₂O. Ils sont la moyenne de groupes de spectres dont la température n'avait pas variée de plus de 0.06 °C. Les spectres les plus intenses sont ceux enregistrés à basse température.

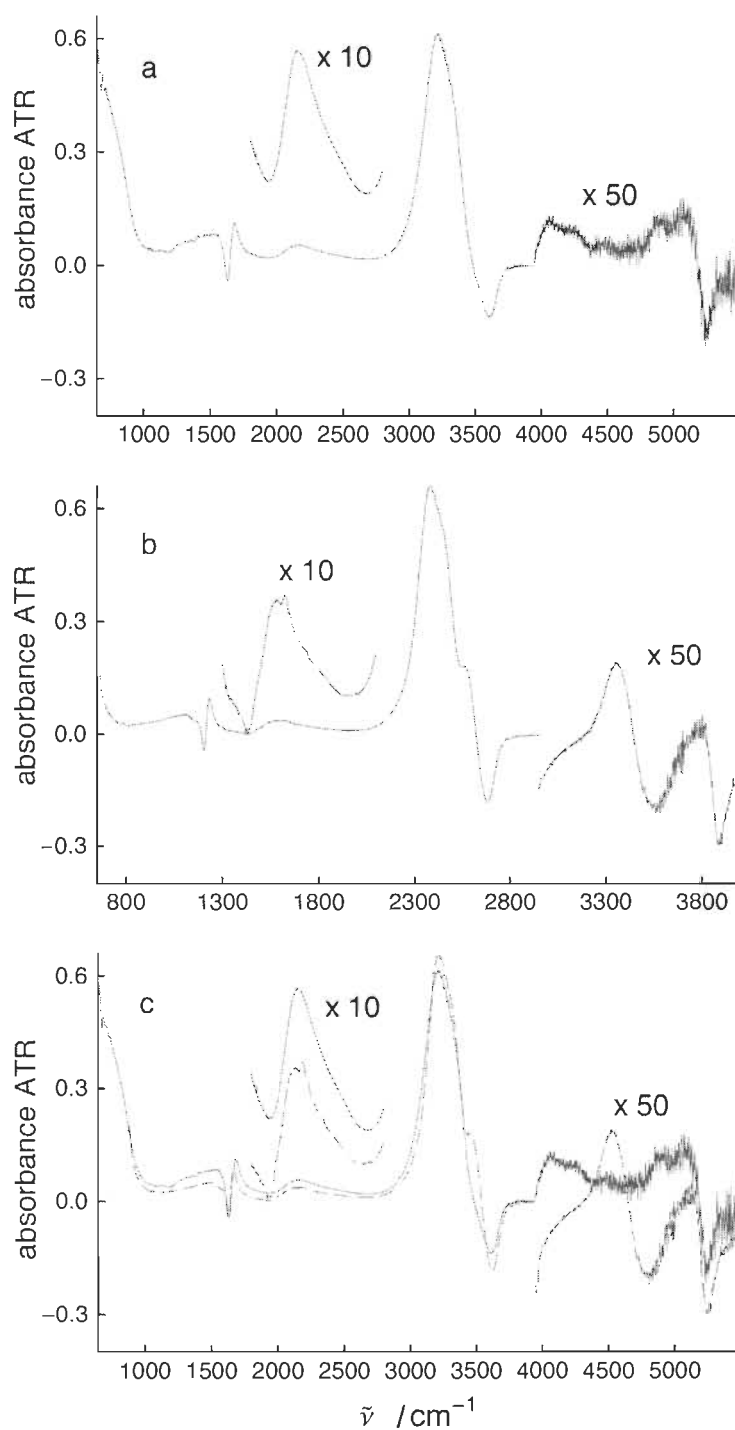


FIGURE 4.5 – Spectres de différence des facteurs principaux de H₂O (a), D₂O (b) et superposition des spectres de différence (c). Sur le graphique c, le spectre de différence de D₂O a été multiplié en fréquences par 1.35 de façon à permettre d'apprécier la cohérence des résultats.

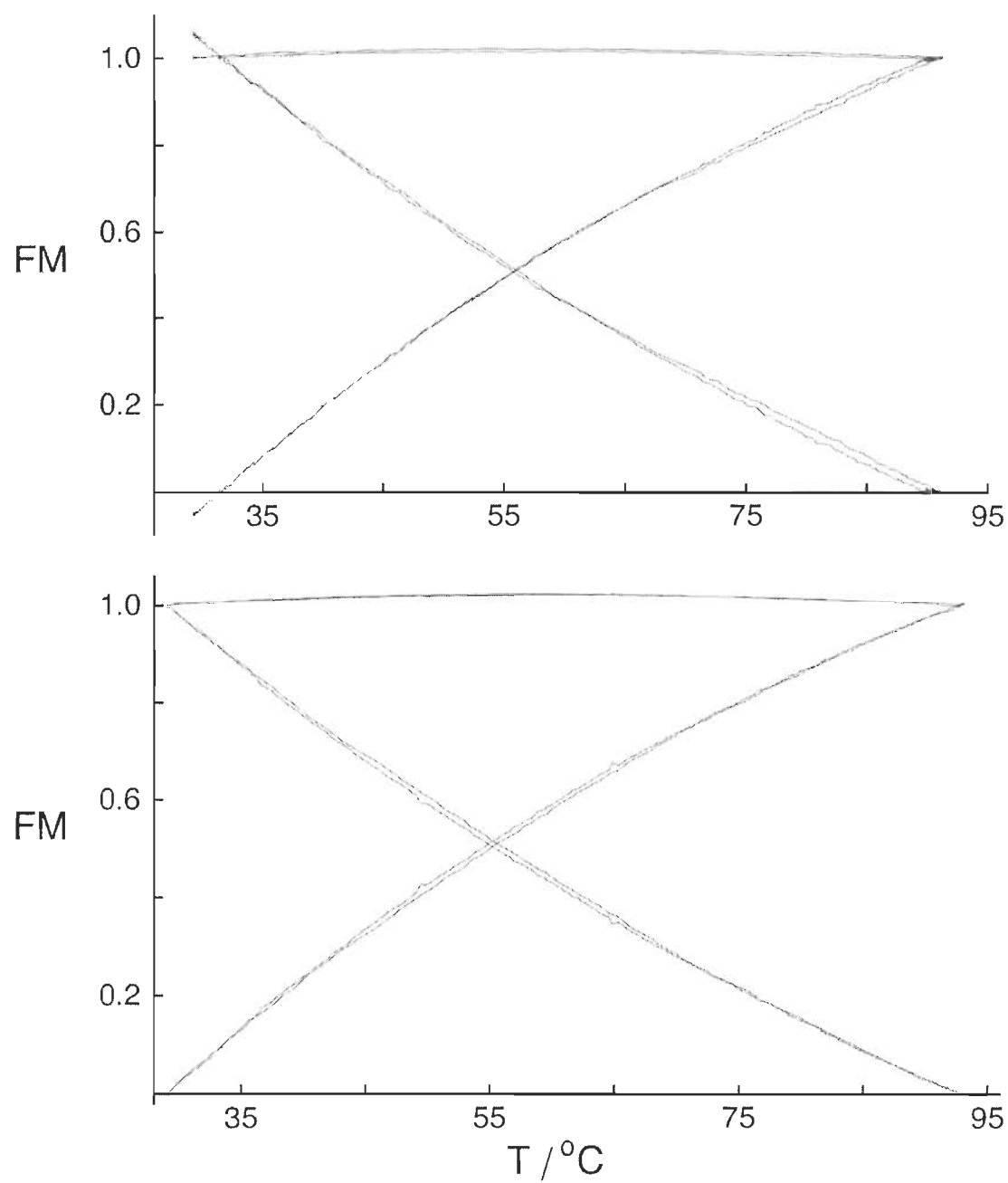


FIGURE 4.6 – Facteurs multiplicatifs de H_2O (a) et D_2O (b). Leur variation régulière indique que les corrections apportées aux spectres de facteurs sont adéquates.

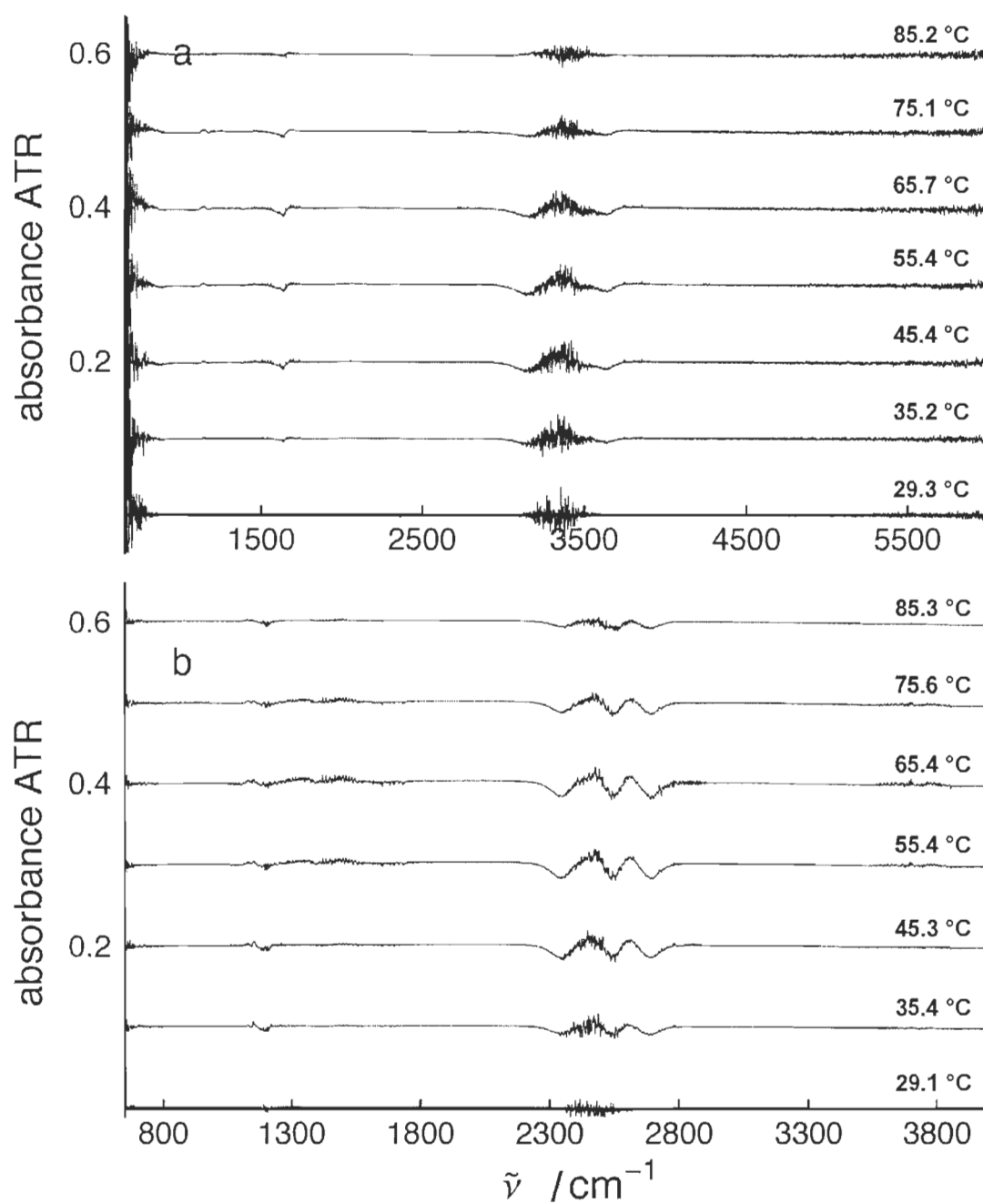


FIGURE 4.7 – Spectres de résidus de H_2O (a) et D_2O (b). La différence de niveau de bruit est causée par une absorbance ATR moins grande pour l'eau lourde ; les motifs sigmoïdaux peuvent être attribués à des effets de deuxième ordre et n'indiquent pas la présence d'un troisième facteur puisque leur amplitude est trop faible.

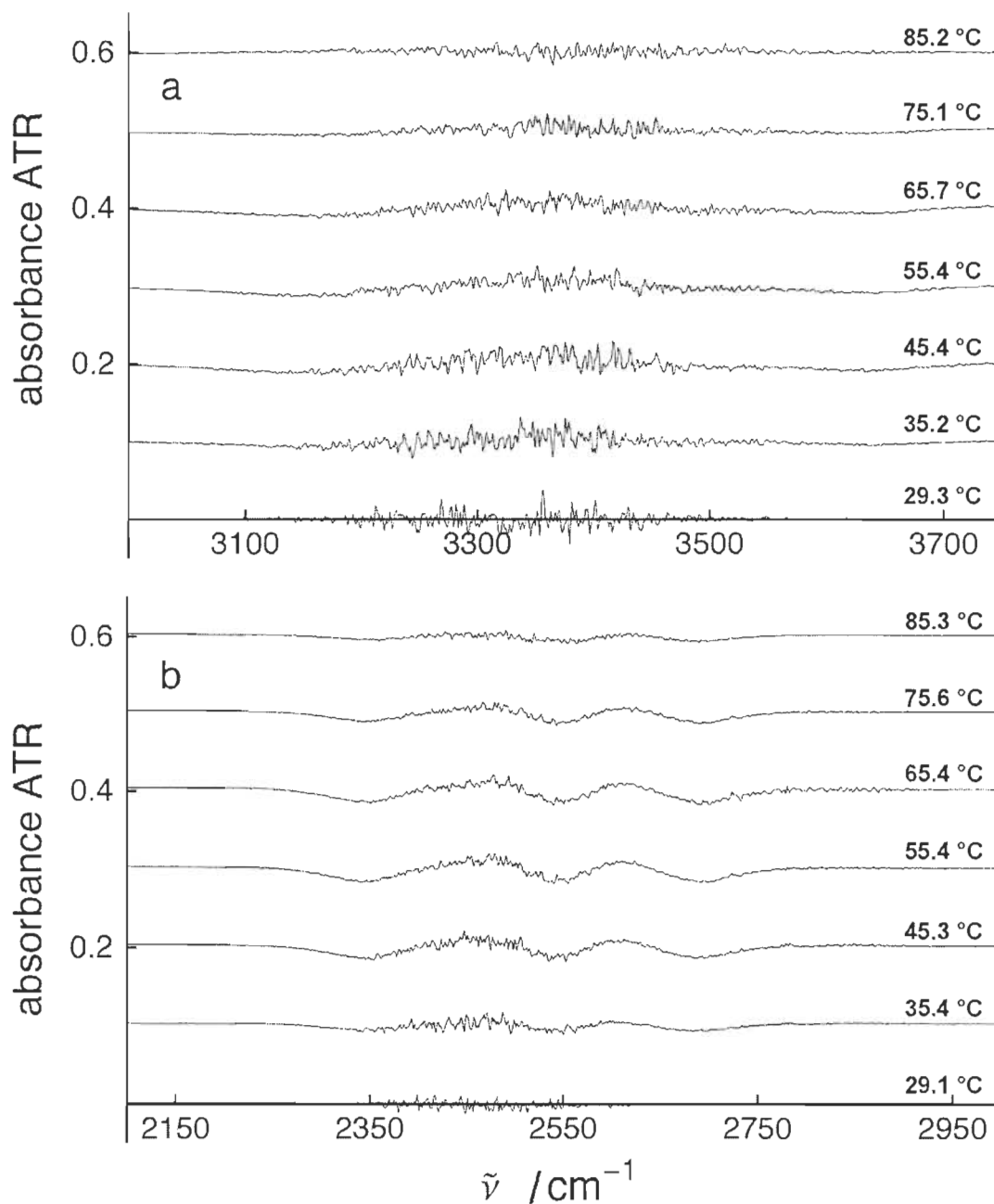


FIGURE 4.8 – Spectres de résidus aux hautes fréquences de H₂O (a) et D₂O (b). La différence de niveau de bruit est causée par une absorbance ATR moins grande pour l'eau lourde ; les motifs sigmoïdaux peuvent être attribués à des effets de deuxième ordre et n'indiquent pas la présence d'un troisième facteur puisque leur amplitude est trop faible.

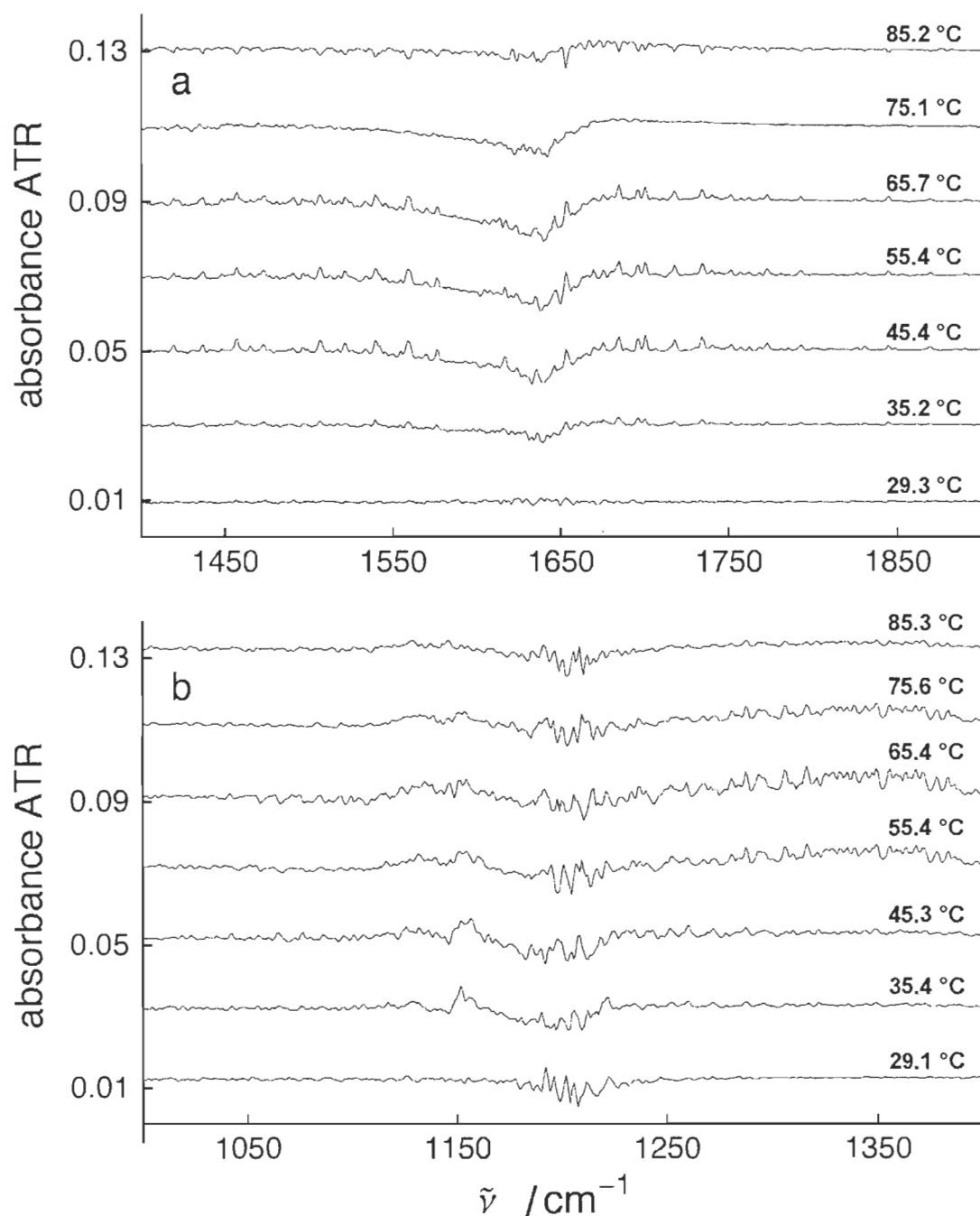


FIGURE 4.9 – Spectres de résidus aux basses fréquences de H_2O (a) et D_2O (b). La différence de niveau de bruit est causée par une absorbance ATR moins grande pour l'eau lourde ; les motifs sigmoïdaux peuvent être attribués à des effets de deuxième ordre et n'indiquent pas la présence d'un troisième facteur puisque leur amplitude trop faible.

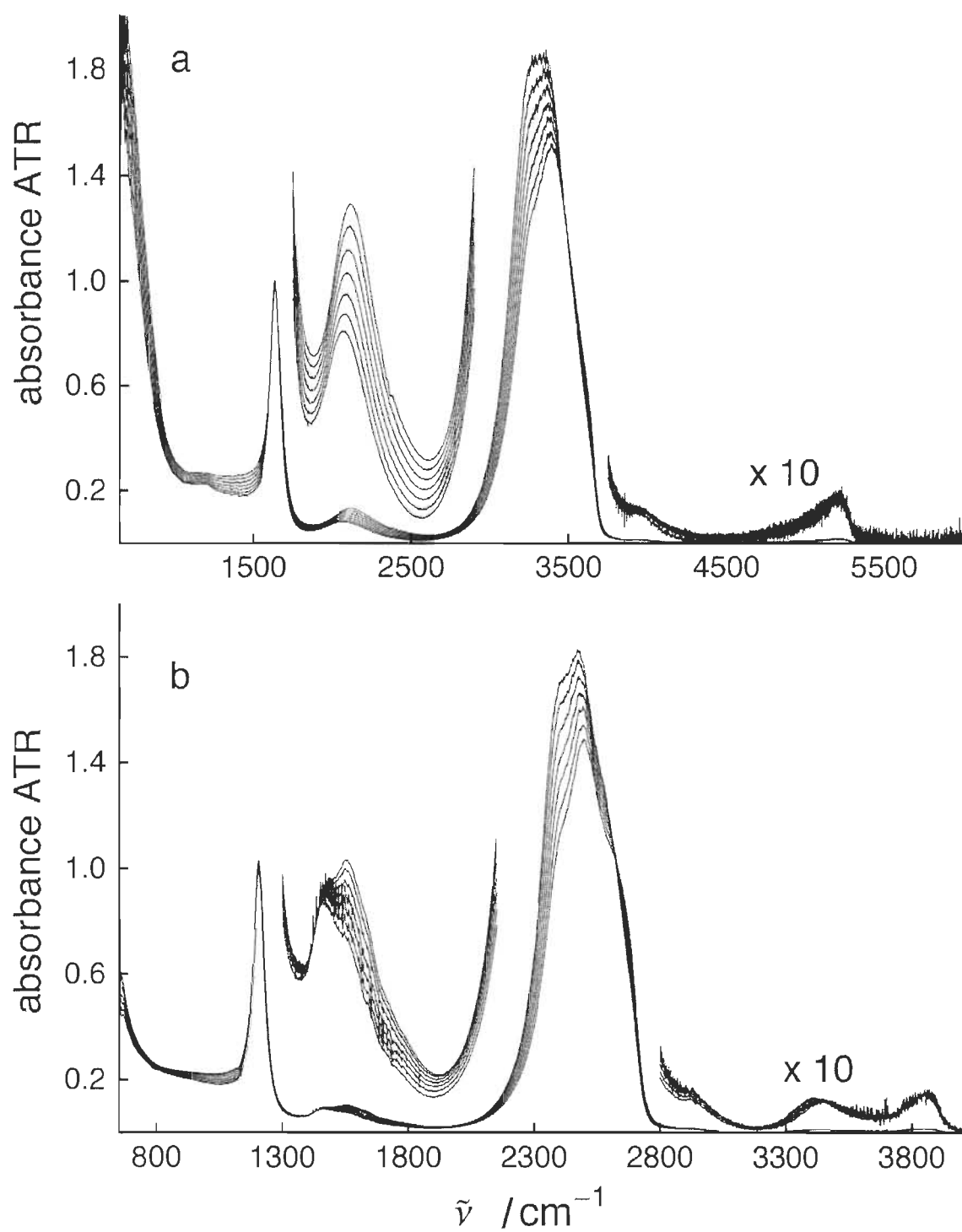


FIGURE 4.10 – Sélection de spectres ATR corrigés de H_2O (a) et D_2O (b). Cette sélection de spectres est la même que celle de la figure 4.1.

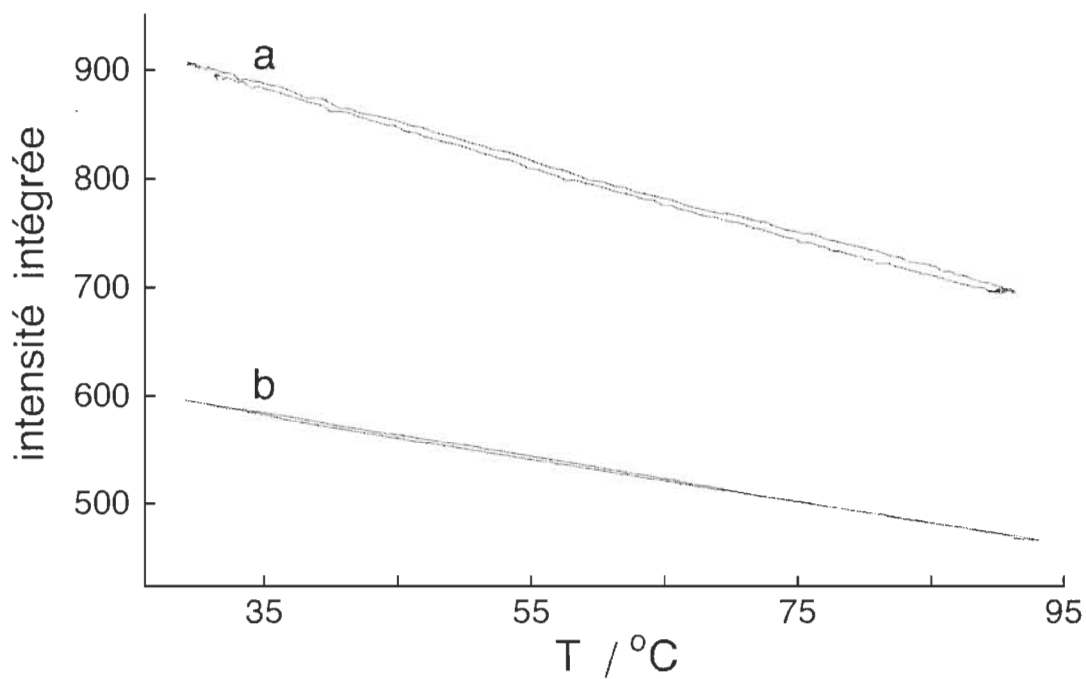


FIGURE 4.11 – **Intensité intégrée des spectres ATR corrigés de H₂O (a) et D₂O (b).** La variation régulière indique que la correction de ligne de base effectuée grâce à l'analyse par facteurs est correcte.

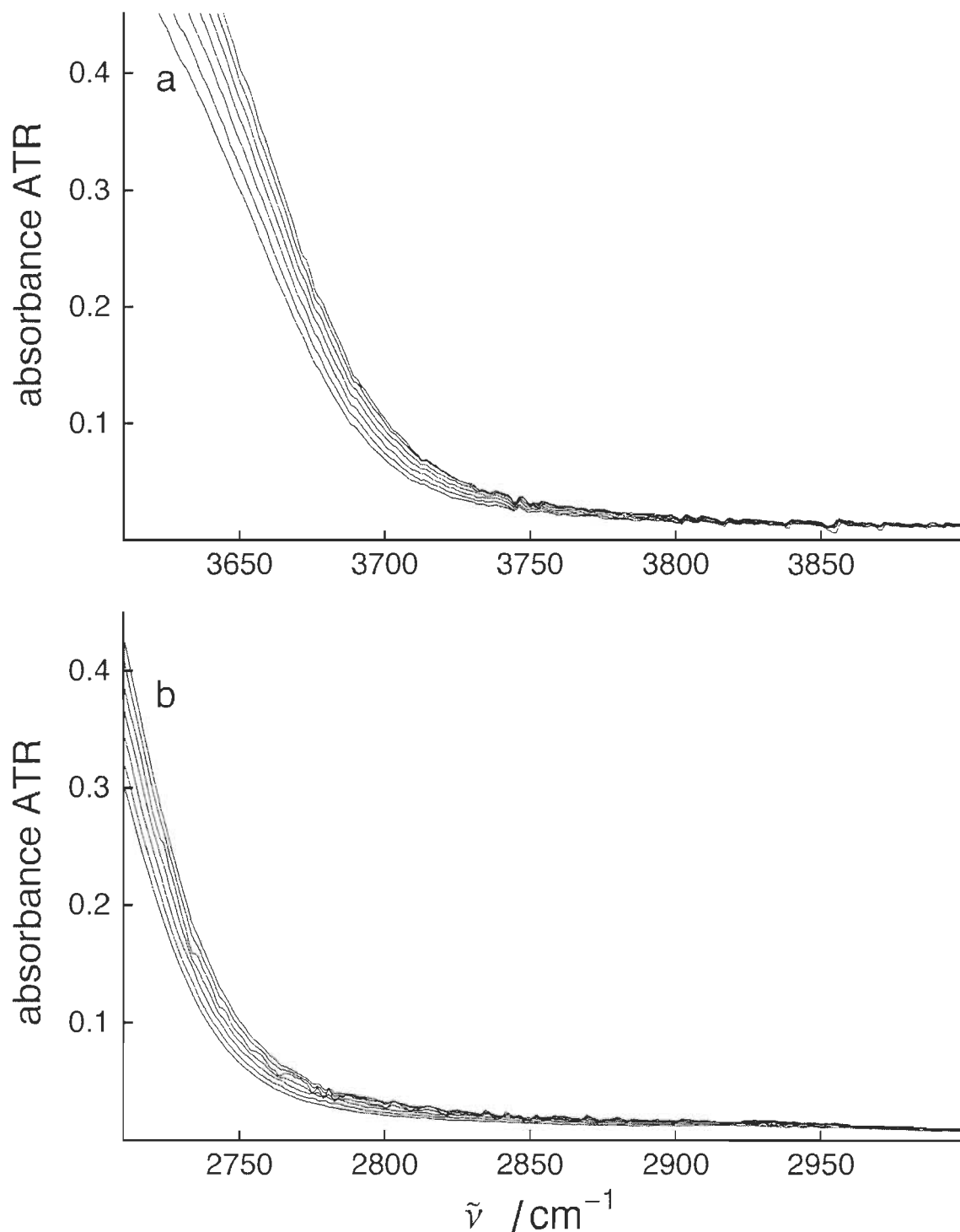


FIGURE 4.12 – Spectres de H_2O (a) et D_2O (b) dans la région des OH et OD libres. Dans ces régions, l'absorbance ATR est attribuable à la bande $\nu_1 + \nu_{L1}$, l'augmentation de l'intensité avec la température se produisant sur un trop large intervalle pour être produite par des OH (OD) libres.

Chapitre 5

Résultats et discussion. Partie 2

Traitement des résultats expérimentaux dans l'infrarouge lointain (FIR) et construction des spectres de transmission complets

5.1 Spectres de Zelsmann

La région FIR est le prolongement vers les plus basses fréquences de la région MIR. Puisque des bandes de vibrations fondamentales (rotations et vibrations) de l'eau liquide se situent dans cet intervalle, il en va de soi que l'analyse par facteurs de spectres FIR doit donner les mêmes résultats que celle de la région MIR. L'analyse par facteurs de spectres FIR constitue donc une façon intéressante de valider les résultats obtenus jusqu'à maintenant.

Peu d'études de l'eau liquide ont été réalisées par spectroscopie FIR [18, 81–87]. Celle de Zelsmann [18] est particulièrement intéressante et importante dans la mesure où il a enregistré des spectres FIR de H_2O et de D_2O entre -5.6 et 81.4 °C. Cette section abordera l'analyse par facteurs des mesures de Zelsmann. Par la suite, une

discussion suivra concernant les conditions sous lesquelles ils peuvent être utilisés pour la construction des spectres de transmission complets.

5.1.1 Spectres expérimentaux

Les spectres de transmission expérimentaux de Zelsmann sont présentés à la figure 5.1. Les températures d'enregistrement pour H_2O sont -5.6 , 0.4 , 20.2 , 38.7 , 57.2 et 81.4 °C, le plus intense ayant été mesurée à la plus haute température ; pour D_2O , les températures correspondantes sont 4.0 , 20.0 , 38.7 , 57.3 et 81.2 °C. À plus de 350 cm^{-1} , le niveau de bruit est important en raison de la saturation du signal. Certains spectres enregistrés aux basses températures ont une absorbance négative. Une constante (0.30 pour H_2O , et 0.25 pour D_2O) a été additionnée de manière à corriger cette évidente anomalie ; c'est la seule modification effectuée sur ces données expérimentales.

5.1.2 Analyse par facteurs des spectres expérimentaux

Pour H_2O , les spectres enregistrés à -5.6 et 81.4 °C ont été utilisés comme facteurs ; pour D_2O , les températures choisies sont 4.0 et 81.2 °C. Les résidus résultant de cette analyse sont présentés à la figure 5.2. La partie de ces spectres à plus de 350 cm^{-1} présente une amplitude importante en raison du fort niveau de bruit des spectres expérimentaux. Si cette région à hautes fréquences est négligée, le niveau des résidus correspond à moins de 2% de l'intensité des spectres de départ. Ces faibles résidus indiquent que l'analyse par facteurs a été correctement réalisée ; et que deux et seulement deux facteurs sont nécessaires pour modéliser l'évolution des spectres FIR. Cette conclusion confirme les résultats obtenus dans la région MIR.

5.1.3 Spectres calculés

Zelsmann propose des spectres de k et n couvrant l'intervalle $19.5 - 601.6 \text{ cm}^{-1}$ et ce, en dépit du fait que ces spectres expérimentaux n'ont été enregistrés qu'entre 25 et 450 cm^{-1} . Ces données supplémentaires ont été obtenues grâce à une extrapolation gaussienne des résultats expérimentaux. Malgré tout, ces spectres d'indice de réfraction peuvent être utilisés pour recalculer des spectres de transmission via l'équation 2.11. Les résultats de ce calcul sont présentés à la figure 5.3.

Des réserves peuvent être émises à propos de la pertinence de l'extrapolation gaussienne effectuée par Zelsmann puisqu'elle ajoute artificiellement des données aux résultats expérimentaux. L'analyse par facteurs de cette série de spectres recalculés permet de valider cette extrapolation : si les résultats de cette analyse sont aussi bons que ceux obtenus sur les spectres expérimentaux bruts, l'extrapolation est acceptable, sinon, seules les données couvrant un intervalle indentique à celui sur lequel les mesures expérimentales ont été enregistrées pourront être utilisées pour la suite de ce travail.

Pour H_2O , les spectres enregistrés à -5.6 et $81.4 \text{ }^\circ\text{C}$ ont été sélectionnés comme facteurs ; pour D_2O , ceux mesurés à 4.0 et $81.2 \text{ }^\circ\text{C}$ ont été choisis. Les résidus sont présentés à la figure 5.4. L'amplitude de ces spectres est de plus de 5 %. À la section 4.2.5, il a été démontré que des résidus dont l'amplitude dépasse 3 % sont symptomatiques d'au moins un facteur supplémentaire. Dans le cas présent, puisque l'analyse par facteurs des spectres expérimentaux indique la présence de seulement deux facteurs, ces importants résidus impliquent que l'extrapolation effectuée par Zelsmann n'est pas acceptable.

Quoique discutable en raison de l'extrapolation incorrecte, les travaux de Zelsmann demeure important pour une étude par spectroscopie infrarouge de l'eau li-

guide. En effet, Zelsmann est la seule personne à avoir enregistré des spectres FIR de H_2O et de D_2O à plusieurs températures. Manifestement, utiliser les données au-delà de l'intervalle couvert par les résultats expérimentaux n'est pas approprié. Pour la suite de ce travail, seulement les données coïncidant avec l'intervalle expérimental seront utilisées.

5.2 Spectres à très basses fréquences

Les mesures dans la région à très basses fréquences (0 à 3.3 cm^{-1}) montrent une variation continue de la permittivité avec la température [85, 86]. L'absorption dans cette région est attribuée à deux processus de relaxation de Debye qui sont bien décrits par des mécanismes classiques plutôt que quantiques. Ainsi, cette région étroite sera exclue de l'analyse aux plus hautes fréquences où l'eau absorbe dans des niveaux d'énergie bien décrits par la mécanique quantique. Cependant, quand une meilleure compréhension de l'organisation moléculaire de l'eau sera connue, la région des très basses fréquences pourra être reconsidérée.

5.3 Concaténation des spectres

L'eau liquide possède des modes de vibrations fondamentales qui génèrent des bandes d'absorption dans les régions MIR et FIR. Des spectres de bonnes qualités couvrant ces deux régions ne peuvent être enregistrés avec un seul appareil ; par contre, ils peuvent être obtenus en intégrant les régions FIR et MIR lors de la transformation des spectres ATR en spectres de la partie imaginaire k et réelle n de l'indice de réfraction. Cette méthode, en plus d'éliminer la dispersion anormale [70], fournit des quantités optiques indépendantes de l'approche expérimentale utilisée. Les

données de Zelsmann respectant l'intervalle expérimental [18] seront mises à contribution pour compléter la région FIR. Les équations de la section 2.2.6 seront mise à contribution pour ce calcul.

5.3.1 Calcul des spectres de k et n

Le calcul des spectres de k et n se déroule en quatre étapes.

Étape 1 : Interpolation des données Les résultats des régions FIR et MIR doivent être correctement interpolés en fréquence et en température avant d'être utilisés. L'interpolation en fréquence des mesures FIR est effectuée de manière à reproduire celui des spectres MIR. Par la suite, l'interpolation en température a été effectuée. Ce calcul a permis d'obtenir des spectres à 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 65, 70, 75 et 80 °C. Pour les données de la région MIR, les coefficients multiplicatifs et les spectres de facteurs ont été utilisés pour calculer des spectres aux mêmes températures grâce à l'équation 2.17.

Étape 2 : Estimation du premier spectre de k et n Une première estimation k_1 et n_1 de la partie imaginaire et réelle de l'indice de réfraction est obtenue à partir des équations 2.32 et 2.31 :

$$k_1 = \frac{\log(10)}{4N_r} n_c \sqrt{\sin(\theta)^2 - \frac{n_\infty^2}{n_c^2}} s_{ATR} \quad (5.1)$$

et :

$$n_1 = 4 \int_0^\infty \cos(2\pi\tilde{\nu}l) \left[\int_0^\infty \sin(2\pi\tilde{\nu}_a l) d\tilde{\nu}_a \right] dl + n_\infty \quad (5.2)$$

Étape 3 : Extrapolation des données manquantes Entre 450 et 735 cm^{-1} pour H_2O , et 715 cm^{-1} pour D_2O , les données sont manquantes. La figure 5.5 montre l'extrapolation effectuée sur la première estimation du spectre de k de H_2O calculée à 25 °C. L'extrapolation a été effectuée avec un polynôme de troisième degré calculé avec des données prélevées sur la partie FIR et MIR du spectre. Lorsque cette étape est correctement exécutée, une première estimation des spectres complets de k et n est connue. Les valeurs des paramètres utilisés pour effectuer l'extrapolation sont présentées au tableau 5.1. Les deux premières lignes de ce tableau présentent l'intervalle de fréquences des données ATR et FIR ; les troisième et quatrième lignes indiquent les intervalles de spectres FIR et ATR utilisés pour calculer le polynôme nécessaire pour réaliser l'interpolation ; n_p est le degré de ce polynôme ; et N le nombre d'itérations avant d'obtenir les valeurs exactes de k et n .

TABLE 5.1 – Régions ATR et FIR et degré du polynôme (n_p) et nombre d'itérations (N) utilisés pour la construction des spectres de k et n .

$\Delta\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	H_2O	D_2O
ATR	735 – 6000	715 – 6000
FIR	20 – 450	20 – 450
interpolation FIR	420 – 450	420 – 450
interpolation ATR	735 – 745	715 – 745
n_p	3	3
N	15	15

Étape 4 : Itérations L'itération débute après la première estimation des spectres complets de k et n . Les évaluations successives sont faites avec les équations de la section 2.2.6. Pour H_2O et D_2O , 15 itérations ont été effectuées. Les spectres com-

plets de H_2O et D_2O sont présentés à la figure 5.6 pour la partie imaginaire, et à la figure 5.7 pour la partie réelle.

La qualité des spectres obtenus peut être évaluée en comparant nos résultats avec les valeurs de référence fournies par Bertie et *al* [1, 2] à 25 °C. Pour H_2O , ces valeurs couvrent tout l'intervalle spectral (0 à 5400 cm^{-1}) ; pour D_2O , il débute à 698.1 cm^{-1} et va jusqu'à 4000 cm^{-1} . La figure 5.8 permet de comparer les valeurs de référence et les spectres obtenus dans ce travail. Tant pour H_2O que pour D_2O , la différence dans la région MIR est presque imperceptible. Dans la région FIR, un écart de 6 % existe à environ 634 cm^{-1} pour H_2O . Bertie et *al* [1, 2] ont reconstruit cette région en utilisant des données expérimentales, alors que dans le présent travail, cette région est comprise dans la partie extrapolée. Malgré tout, cet écart est trop faible pour affecter significativement les calculs qui seront effectués avec ces spectres.

Les figures 5.6 et 5.7 montrent les spectres de k et n . Sous l'effet de la température les spectres k de l'eau montrent les mêmes variation que les spectres ATR : les bandes d'élongation diminuent d'intensité et se déplacent vers les hautes fréquences ; les bandes de déformation varient peu. Dans la région FIR, les bandes présentent un comportement différent de celles de la région MIR : la bande à 600 cm^{-1} pour H_2O et à 450 cm^{-1} pour D_2O , affiche une augmentation d'intensité jumelée à un décalage vers les basses fréquences, tandis que les deux spectres ont une bande commune à 150 cm^{-1} dont l'amplitude augmente avec la température.

5.4 Spectres complets de transmission

Avec les données de k et n calculées à la section précédente, les spectres complets de transmission peuvent être calculés. La figure 5.9 montre des spectres de trans-

mission (avec des intensités en absorbance) qui ont été calculés à 25, 35, 50, 65 et 80 °C en utilisant un parcours optique de 1 μm . Ils affichent des caractéristiques intéressantes : une large bande associée aux élongations OH comprise entre 2800 et 3700 cm^{-1} qui diminue avec l'augmentation de la température et contenant au moins les bandes d'élongations symétrique et asymétrique ν_1 et ν_3 ; de plus, ce massif d'absorbance présente trois épaulements impliquant la présence d'au moins trois composantes ; une faible bande de combinaison à 2115 cm^{-1} attribuée à $\nu_2 + \nu_L$; et la bande de déformation ν_2 à 1638 cm^{-1} qui augmente légèrement en intensité avec la température. Les caractéristiques correspondantes pour D₂O sont situées, respectivement, à 2200 – 2700, 1550 et 1205 cm^{-1} . Dans la région FIR, la bande principale de H₂O se situe à 681 cm^{-1} à la température de la pièce. Avec l'augmentation de la température cette bande se déplace vers les basses fréquences et son intensité diminue. Pour le D₂O la bande équivalente se situe à 479 cm^{-1} . Avec l'augmentation de la température cette bande se déplace vers les basses fréquences et son intensité augmente. Ce comportement contradictoire peut être attribué à l'extrapolation des données manquantes. La bande à 183 cm^{-1} (H₂O) et 198 cm^{-1} (D₂O) change peu en intensité et demeure constante en fréquence. Cette analyse sommaire laissent entrevoir la riche structure de ces spectres. Comme il a été démontré par Max et Chapados [11], l'interprétation d'un spectre d'eau ne peut être réalisée qu'en faisant intervenir de nombreuses combinaisons et harmoniques générées par l'interaction des modes de vibrations internes et externes. Avec les spectres complets, cette analyse est réalisée à la section 6.2.

5.5 Analyse par facteurs des spectres complets

L'analyse par facteurs des spectres complets de transmission a été faite. Les spectres calculés à 30 et 85 °C ont été sélectionnés comme facteurs. Les coefficients multiplicatifs sont présentés à la figure 5.10. Ceux issus de l'analyse par facteurs des spectres MIR de H₂O et D₂O ont été recalculés pour correspondre à des facteurs à 30 et 85 °C. Tous ces résultats sont regroupés à la figure 5.10.

La cohérence des résultats est remarquable : tous les coefficients associés aux spectres MIR et complets coïncident presque parfaitement. Cette correspondance entre les divers coefficients indique que les calculs effectués sont justes. De plus, ils montrent clairement que la dynamique induite par la variation de la température a le même effet sur l'eau légère et l'eau lourde, comme l'avait démontré l'analyse des spectres de différences de la section 4.2.3.

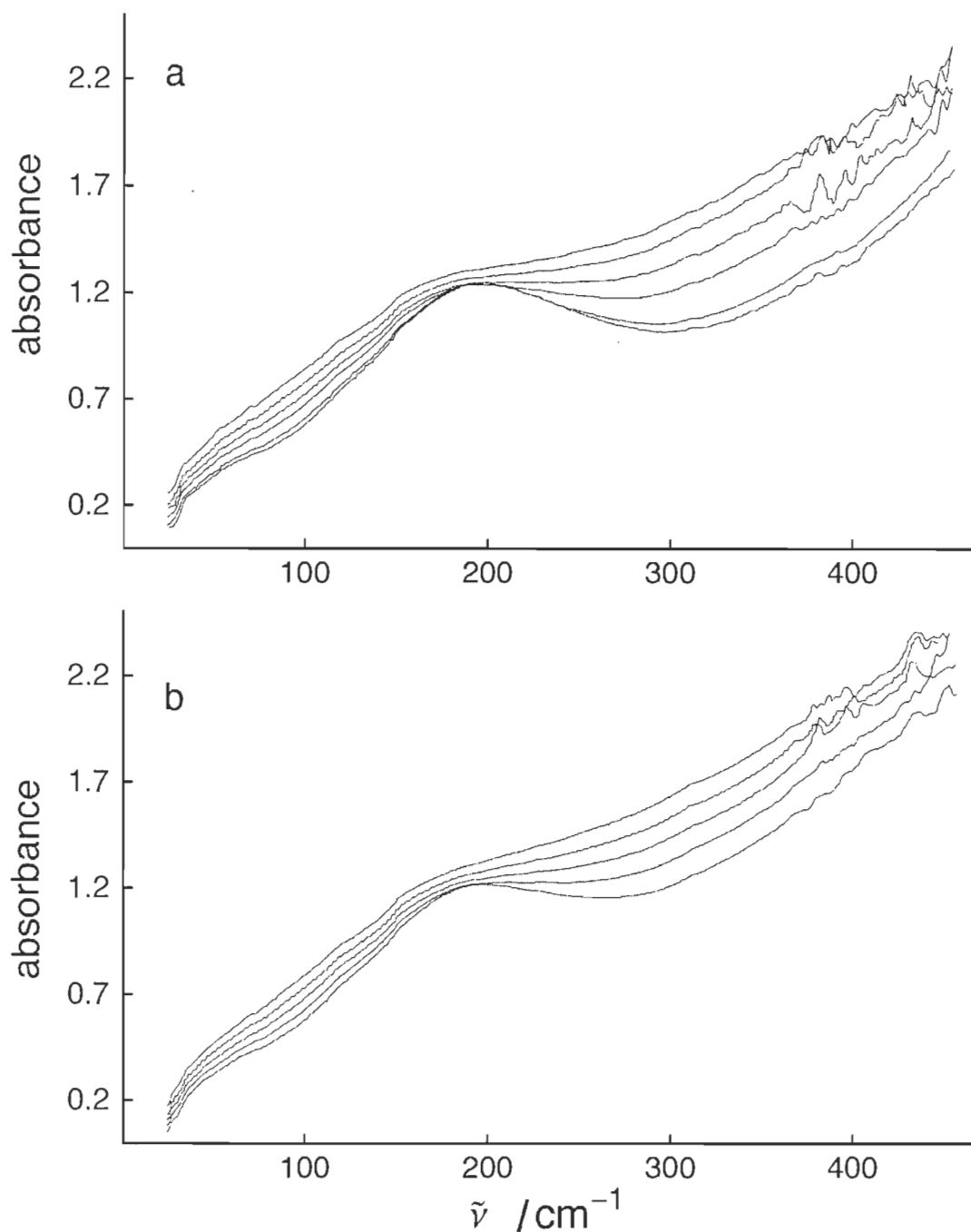


FIGURE 5.1 – Spectres de transmission expérimentaux de Zeldman de H_2O (a) et de D_2O (b). Les températures d'enregistrement des spectres de H_2O sont -5.6 , 0.4 , 20.2 , 38.7 , 57.2 et 81.4 $^{\circ}\text{C}$, le plus intense ayant été mesuré à la plus haute température; pour D_2O , les températures correspondantes sont 4.0 , 20.0 , 38.7 , 57.3 et 81.2 $^{\circ}\text{C}$. Une constante (0.30 pour H_2O , et 0.25 pour D_2O) a été additionnée pour corriger l'absorbance négative.

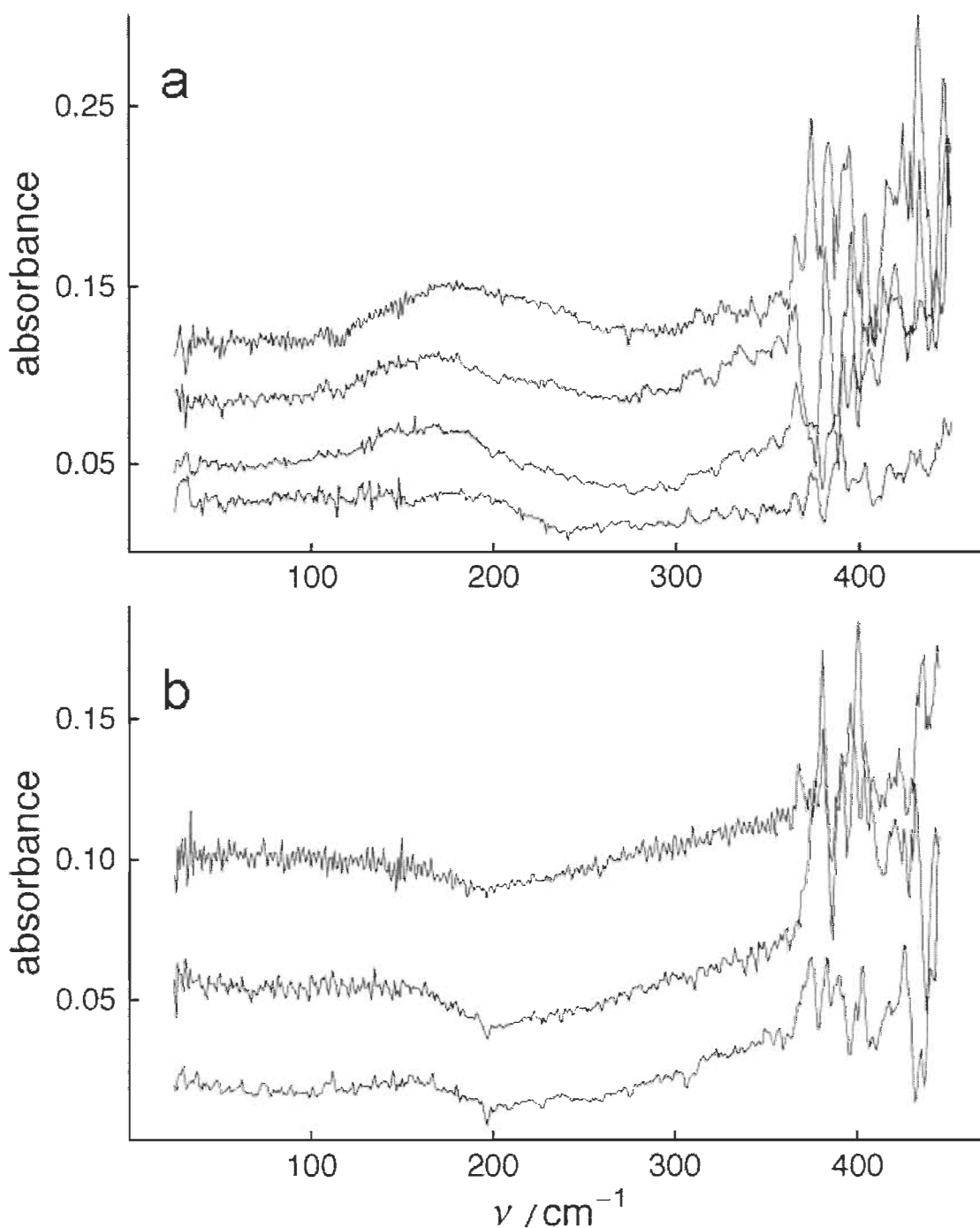


FIGURE 5.2 – Spectres de résidus des données expérimentales de Zelsmann de H_2O (a) et de D_2O (b). Pour H_2O , les spectres enregistrés à -5.6 et 81.4 °C ont été utilisés comme facteurs; pour D_2O , les températures équivalentes sont 4.0 et 81.2 °C. Si on néglige la portion plus bruyante, l'intensité correspond à moins de 2 % de l'intensité des spectres de départ.

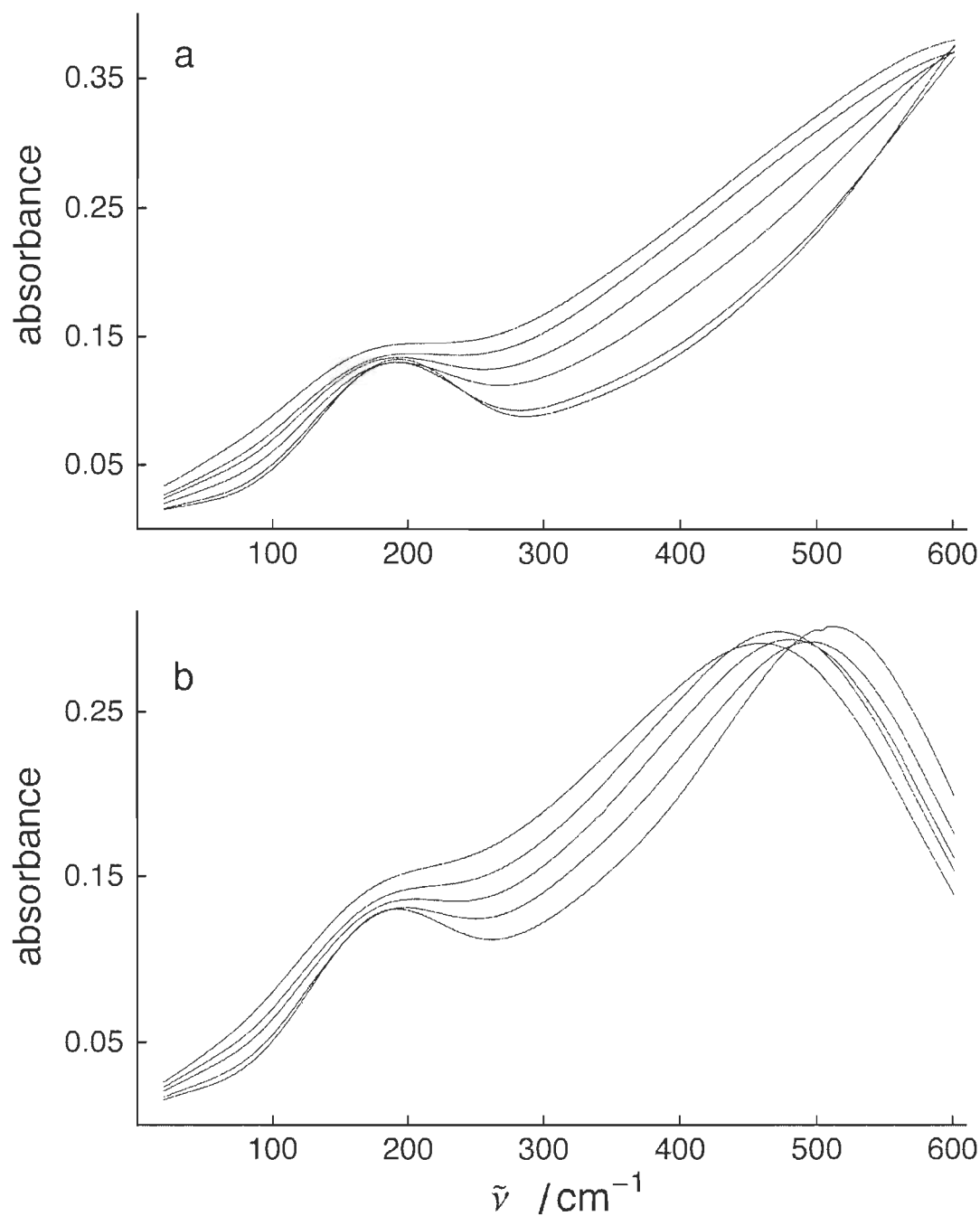


FIGURE 5.3 – **Spectres de transmission recalculés de Zelsmann de H_2O (a) et de D_2O (b).** Les températures d'enregistrement des spectres sont -5.6 , 0.4 , 20.2 , 38.7 , 57.2 et 81.4 $^{\circ}\text{C}$, le plus intense ayant été mesuré à la plus haute température. La portion extrapolée par Zelsmann est située entre 450 et 601.562 cm^{-1} .

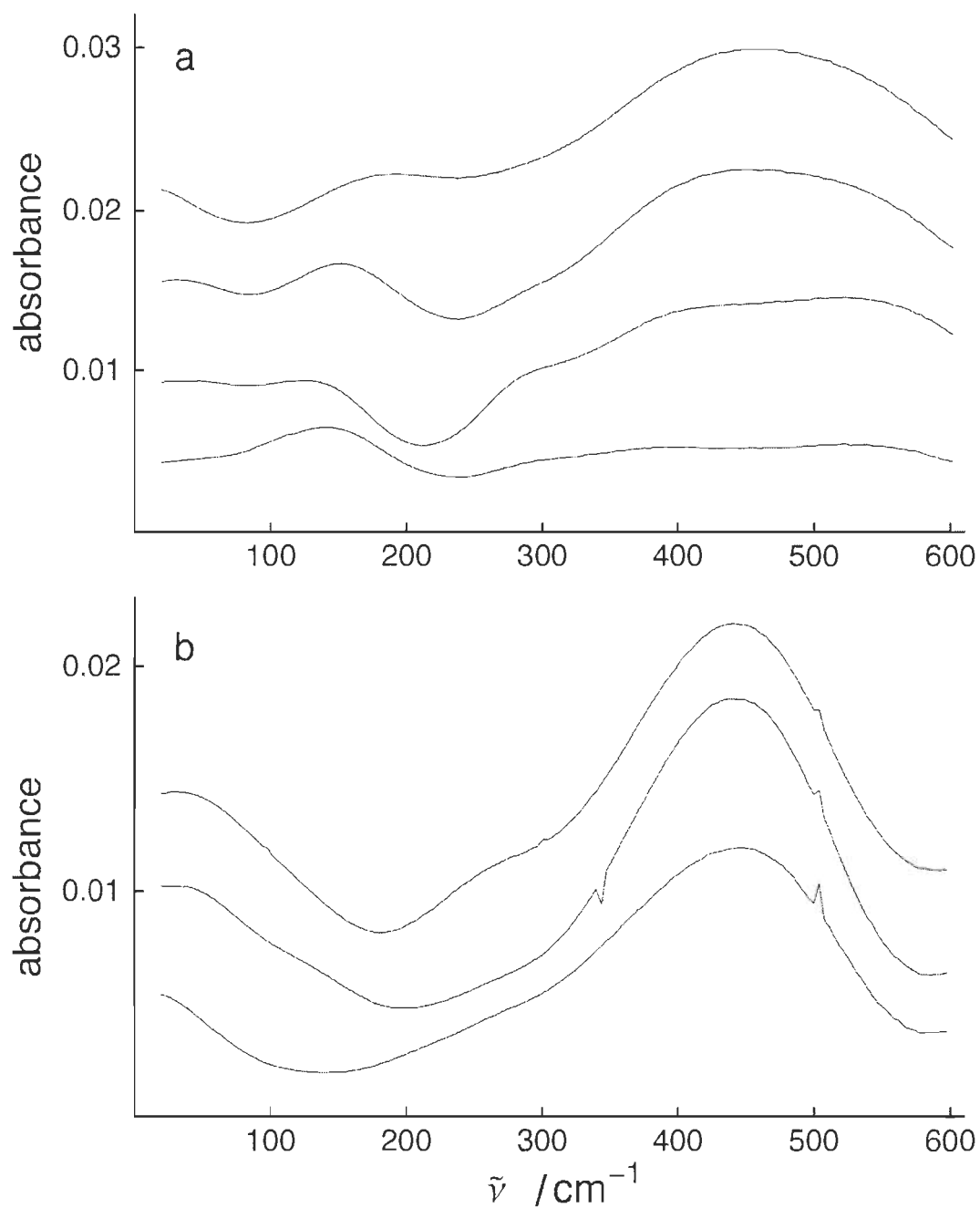


FIGURE 5.4 – Spectres de résidus des spectres recalculés de Zelsmann de H_2O (a) et de D_2O (b). Les spectres enregistrés à -5.6 et 81.4 °C (H_2O) et 4.0 et 81.2 °C (D_2O) ont été utilisés comme facteurs. L'amplitude de ces spectres est de plus de 5 % de l'intensité des spectres de départ.

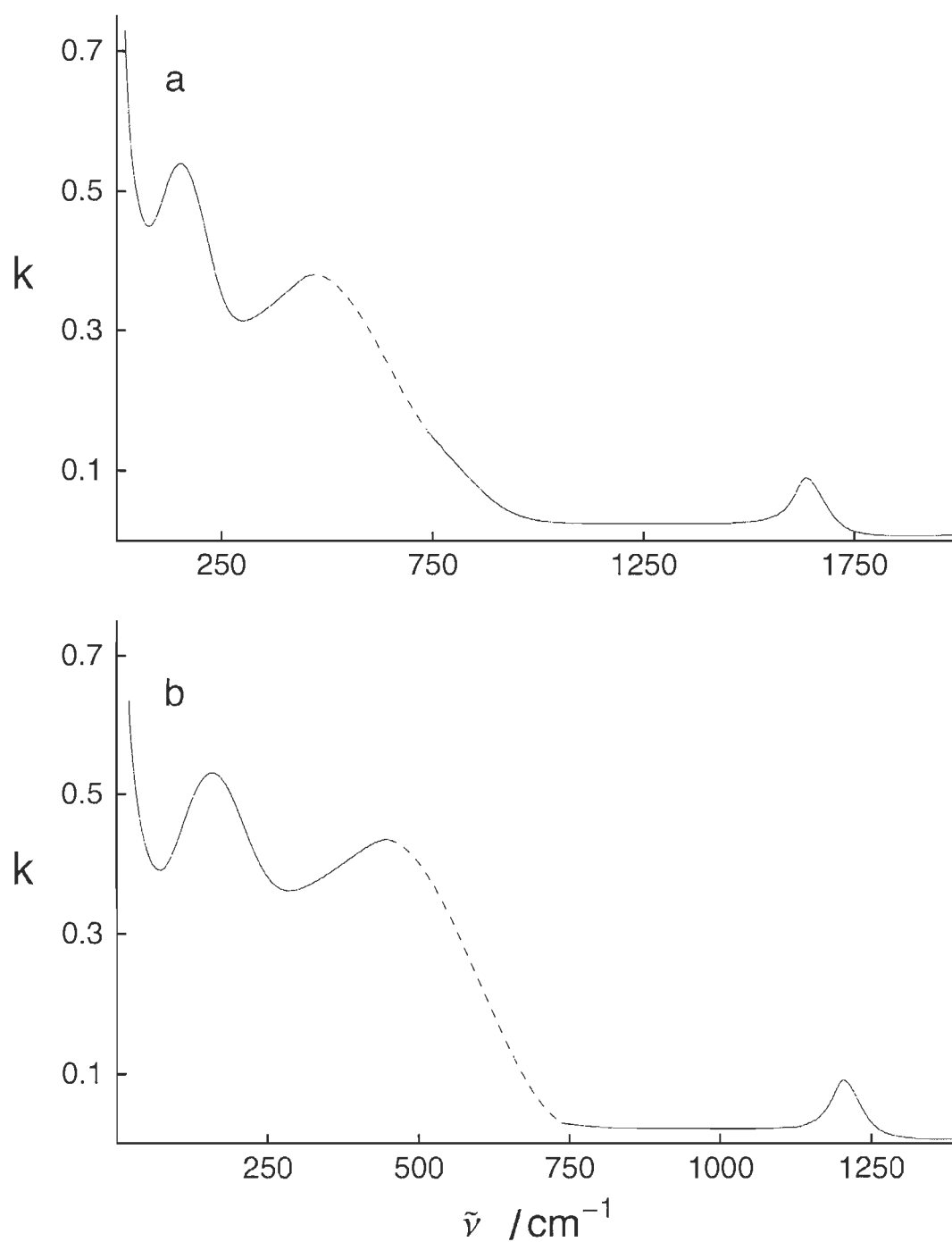
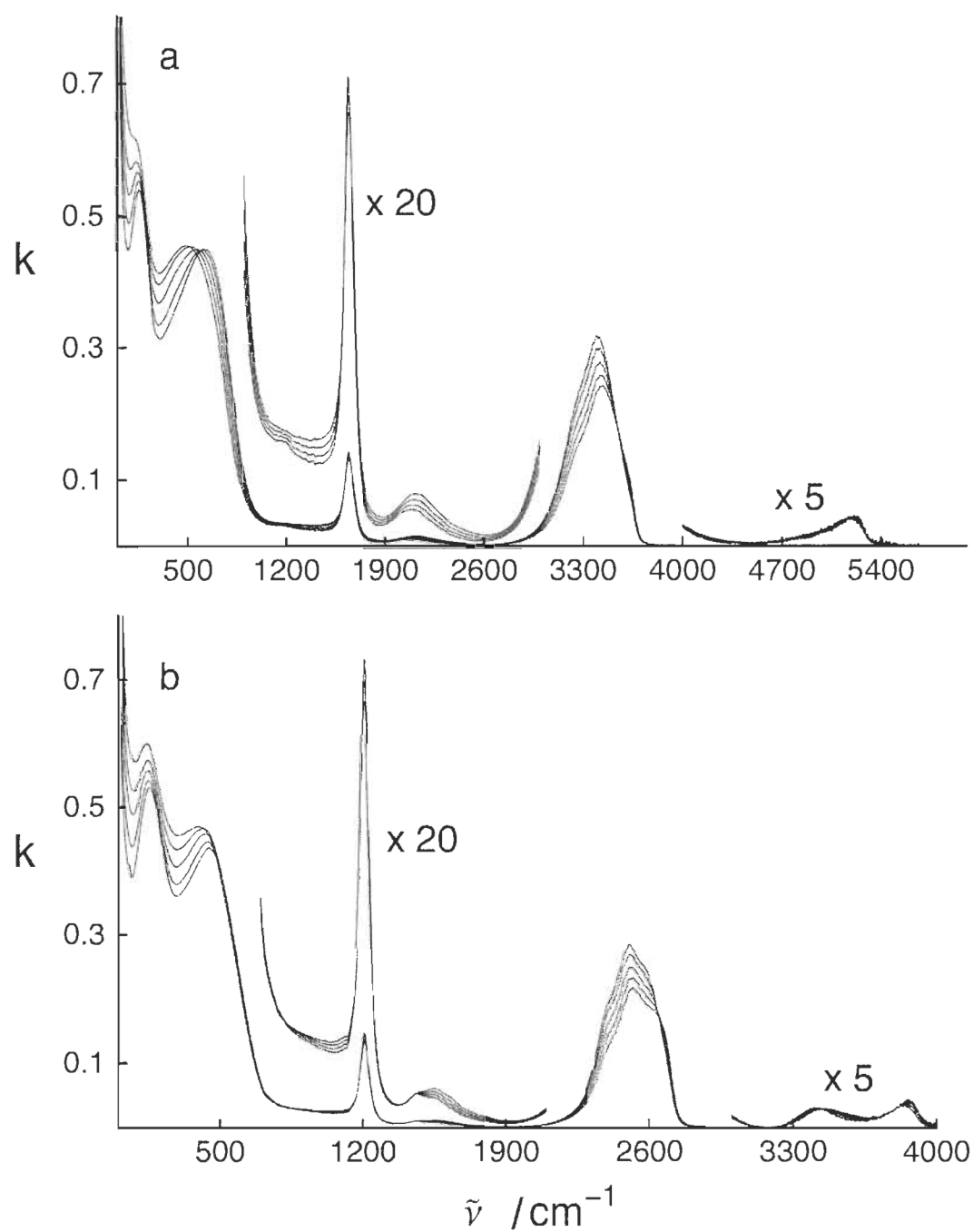
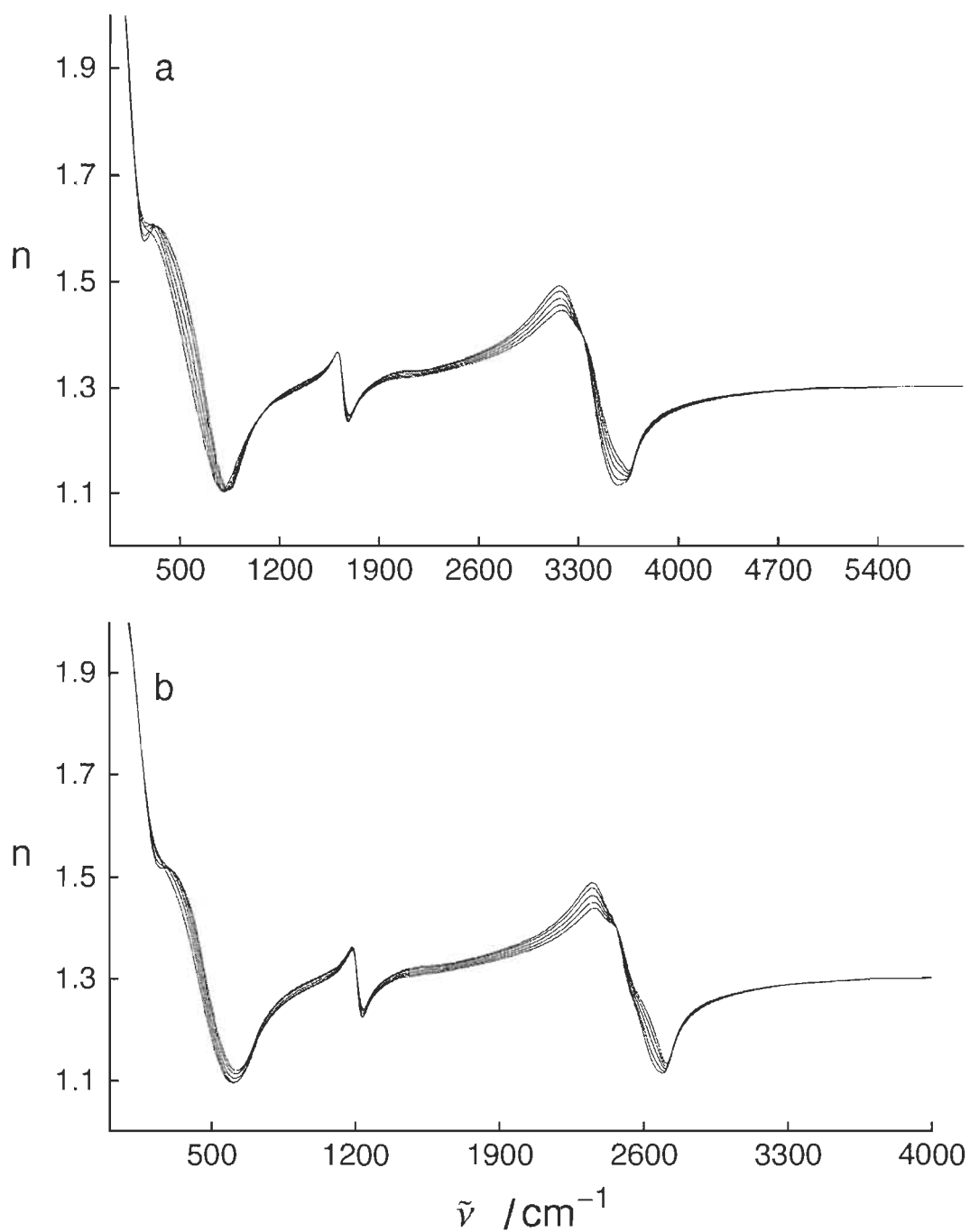


FIGURE 5.5 – **Extrapolation des données manquantes sur un spectre de k de H_2O .** Le spectre utilisé a été calculé à 25 °C ; la partie extrapolée est présentée en trait discontinu.

FIGURE 5.6 – Spectres complets de k de H_2O (a) et D_2O (b).

FIGURE 5.7 – Spectres complets de n de H_2O (a) et D_2O (b).

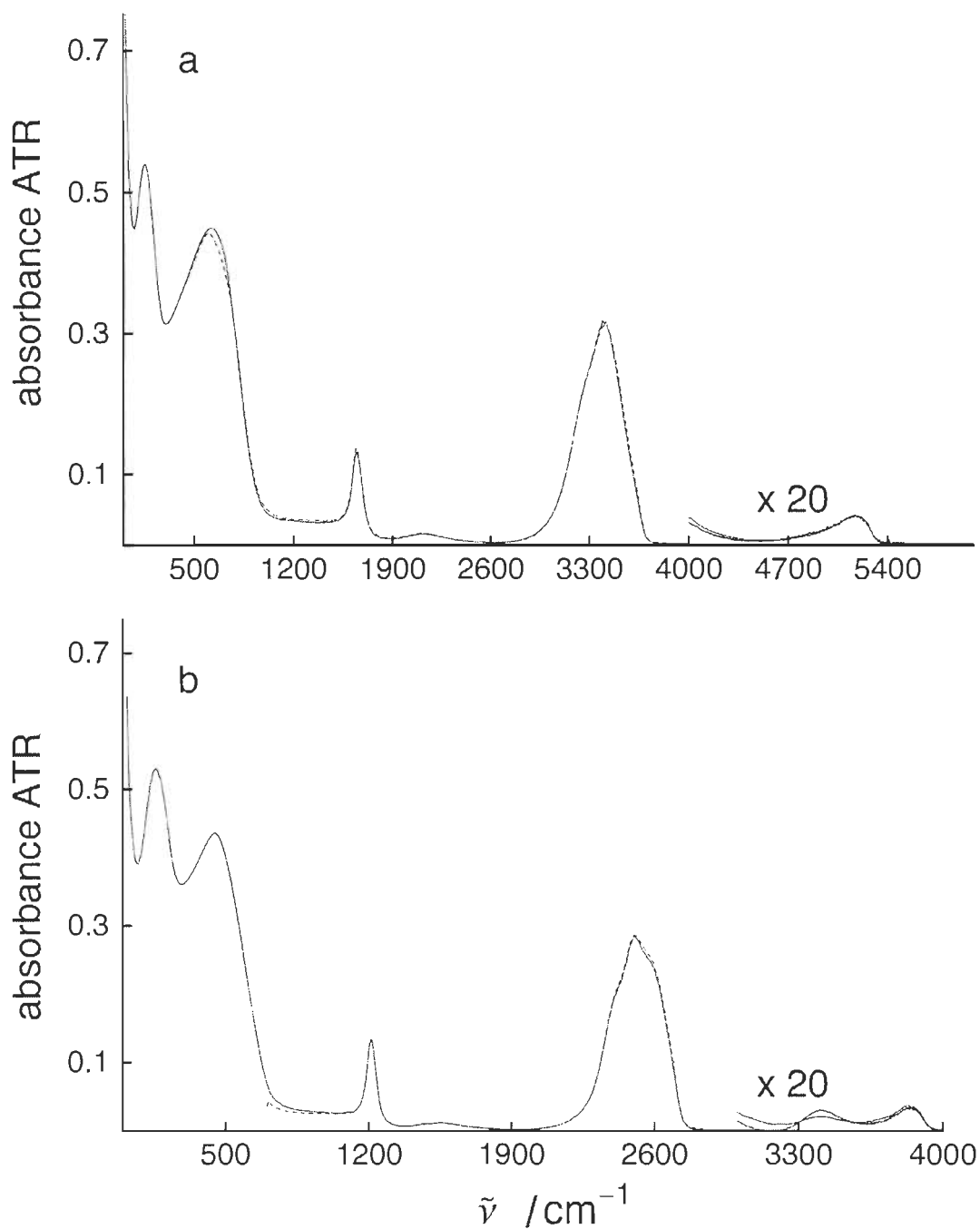


FIGURE 5.8 – **Comparaison entre les spectres calculés et de référence de k de H_2O (a) et D_2O (b).** Les spectres de références utilisés sont ceux de Bertie et *al* [1, 2]; le faible écart entre les valeurs de références et les spectres calculés implique que le calcul a été effectué correctement.

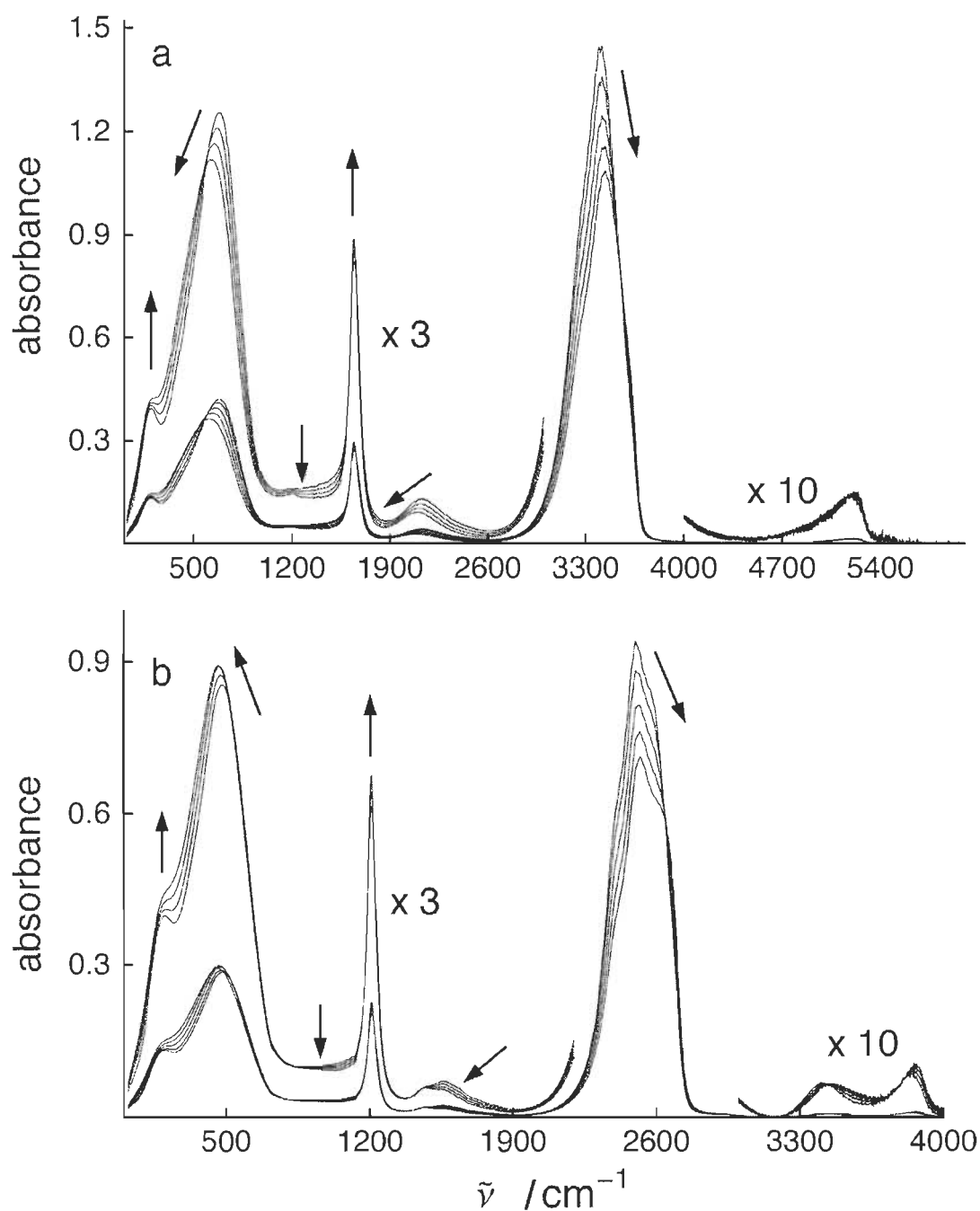


FIGURE 5.9 – Spectres complets de transmission de H_2O (a) et D_2O (b). Les flèches indiquent le sens de la variation de l'absorbance sous l'augmentation de la température.

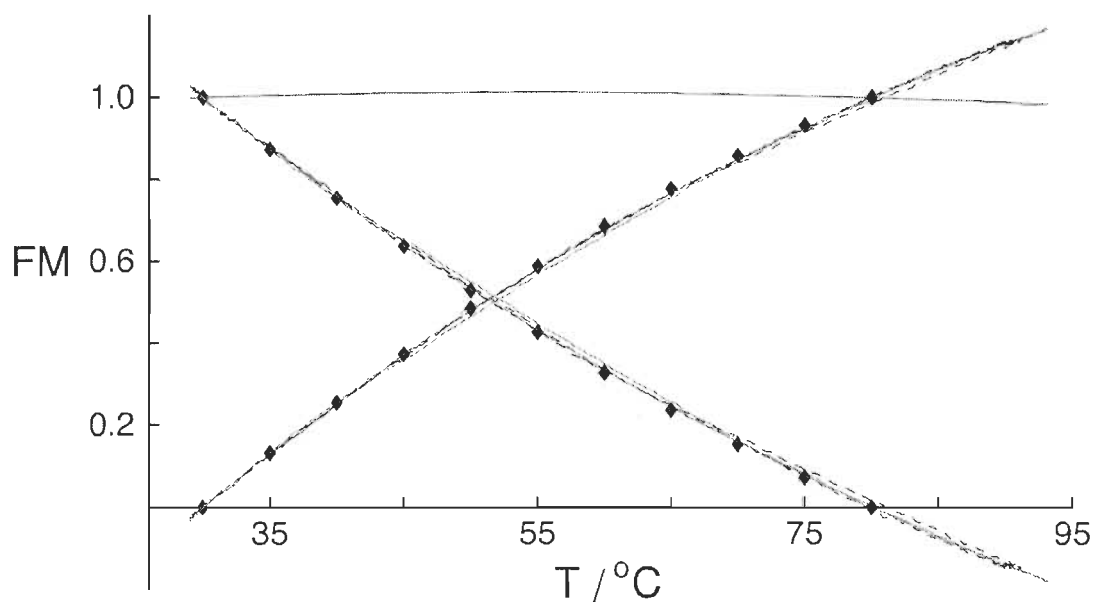


FIGURE 5.10 – Coefficients multiplicatifs des différentes analyses par facteurs : spectres MIR de H₂O (trait continu) et de D₂O (trait discontinu) ; spectres complets de transmission de H₂O (losanges vides) et D₂O (losanges pleins). La cohérence entre les divers résultats montrent que l'analyse par facteurs a été correctement réalisée pour les différentes séries de spectres.

Chapitre 6

Résultats et discussion. Partie 3

Calcul par extrapolation des spectres des espèces et décomposition gaussienne

6.1 Spectres des espèces

Les spectres complets de H_2O et D_2O entre 25 et 90 °C sont maintenant connus. Par contre, ceux des espèces chimiques constituant les liquides demeurent inconnus. Il reste maintenant à calculer ces spectres. Une fois cette opération terminée, il sera possible d'effectuer leur décomposition gaussienne.

6.1.1 Calcul des spectres des espèces

Le spectre des espèces peut être calculé en utilisant la procédure décrite à la section 2.2.5 et les spectres complets de transmission à 25 et 80 °C. Les résultats de ces calculs sont présentés à la figure 6.1. Les spectres de différence entre les espèces sont montrés à la figure 6.2.

Dans la région FIR, l'absorbance entre 0 et 1000 cm^{-1} présente un comportement qualitativement différent de celui de la région MIR. Dans cette dernière, le spectre de l'espèce chaude possède une amplitude plus faible que celui du spectre de l'espèce froide ; par contre, dans la région FIR, l'augmentation de la température provoque l'effet inverse. De plus, le maximum d'intensité centré à 588 cm^{-1} pour l'espèce froide se trouve plutôt à 708 cm^{-1} pour l'autre espèce ; finalement, l'épaule à 175 cm^{-1} ne semble pas subir l'effet de la température, tandis que son intensité augmente légèrement. Pour D_2O , par contre, les différences entre les deux espèces ne correspondent pas exactement à celles observées sur les spectres de H_2O . En effet, la différence d'intensité du maximum centré à 450 (espèce froide) et 507 cm^{-1} (espèce chaude) est négligeable. Quant à l'épaule à 174 cm^{-1} , sa position demeure fixe.

La relation entre les spectres d'espèces de H_2O et D_2O peut être mieux comprise grâce aux spectres de différence présentés à la figure 6.2. Comme pour ceux obtenus avec les données ATR (voir la section 4.2.3), ils ont été calculés en retranchant du spectre de l'espèce froide celui de l'espèce chaude ; de plus, le spectre de différence de D_2O a été multiplié en fréquences ($\bar{\nu} \times 1.35$) pour mieux apprécier la valeur des résultats. Ces spectres montrent une étonnante cohérence au niveau du décalage en fréquence provoqué par la substitution isotopique : la position des bandes des deux spectres coïncident presque parfaitement. Comme pour les données ATR, les différences entre les deux spectres proviennent de la présence d'une faible quantité de HDO dans le D_2O (0.3 ‰ H/D). Dans la région FIR, les spectres de différence ont le même profil, seul l'amplitude différant. Cette bonne correspondance indique que l'effet de la température est le même sur l'eau lourde et l'eau légère.

6.1.2 Facteurs multiplicatifs

Les températures limites auxquelles correspondent ces espèces -c'est-à-dire les températures pour lesquelles l'eau liquide n'est constituée que de l'une de ces deux espèces- peuvent être évaluées en réalisant une extrapolation polynômiale des facteurs multiplicatifs. La figure 6.3 montrent le résultat de cette opération ; ces températures limites sont de l'ordre de 15 et 120 °C pour H_2O , et -16 et 115 °C pour D_2O . Pour être en mesure d'apprécier la valeur des résultats obtenus, d'autres données ont été ajoutées sur les graphiques de la figure 6.3. Les facteurs multiplicatifs de Maréchal [61] ont été représentés en traits pointillés. Maréchal a obtenu ces résultats à partir de spectres ATR de mélanges $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ entre -5 et 80 °C. Pour les liquides purs, il a montré que sur l'intervalle de températures étudié, l'eau est composée de deux espèces. Il démontre également que l'abondance de ces espèces en fonction de la température peut être bien reproduite par un polynôme de deuxième ordre. Entre 29 et 93 °C, la correspondance entre les présents résultats et les siens est acceptable ; par contre, à basses températures, la dispersion est plus importante. Malgré tout, la bonne concordance entre les deux groupes de résultats est une preuve supplémentaire de l'existence de deux espèces dans l'eau liquide.

En dépit du faible nombre de spectres mesurés (six pour H_2O et cinq pour D_2O), l'analyse par facteurs des spectres de Zelsmann peut tout de même être effectuée (voir la section 5.1.2). Les facteurs multiplicatifs tirés de ce calcul sont présentés à la figure 6.3. La dispersion entre ces résultats et ceux obtenus des spectres complets et ATR peut être attribuée au faible nombre de spectres et à leur niveau non-négligeable de bruit. Il est de plus intéressant de noter que les facteurs multiplicatifs associés à des températures inférieures à 29 °C coïncident presque parfaitement avec ceux extrapolés, ce qui démontre la valeur de ce calcul. Finalement, la cohérence entre les résultats obtenus des différentes régions infrarouges implique que l'eau liquide est composée d'une espèce froide et d'une espèce chaude dont l'abondance varie en

fonction de la température.

6.2 Simulation gaussienne

Un spectre infrarouge est composé de plusieurs bandes d'absorption ; de façon générale, ces bandes s'enchevêtrent de telle sorte qu'elles ne sont plus distinguables, rendant alors difficile l'interprétation des spectres. Pour remédier à cet inconvénient, on peut décomposer à l'aide de fonctions gaussiennes les spectres, c'est-à-dire trouver quelle combinaison linéaire de ces fonctions va le mieux reproduire le spectre infrarouge. Par la suite, chaque bande gaussienne pourra être associée à un mode de vibration.

La réalisation d'un tel calcul est une tâche délicate ; en effet, d'un point de vue mathématique, un nombre arbitraire de bandes gaussiennes peuvent être utilisées de manière à obtenir des résidus aussi faibles que désiré ; par contre, d'un point de vue spectroscopique, les bandes utilisées doivent pouvoir être interprétées en termes de vibrations moléculaires. L'eau liquide possède huit bandes de vibrations fondamentales [11, 18] : ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_{LT} , ν_{L1} , ν_{L2} , ν_{T1} et ν_{T2} . La décomposition ne peut être effectuée avec seulement huit gaussiennes. Alors, il convient d'ajouter des bandes supplémentaires. On sait déjà que la bande à 2115 cm^{-1} (H_2O) et à 1550 cm^{-1} (D_2O) est produite par la combinaison $\nu_2 + \nu_{L2} + \nu_{T2}$ [11]. Cette bande est dû à une combinaison de trois modes fondamentaux ; on peut raisonnablement supposer que des combinaisons impliquant seulement deux modes fondamentaux génèrent également de l'absorbance. Max et Chapados ont montré qu'un grand nombre de combinaisons pouvaient être utilisées pour décomposer le spectre de l'eau liquide [11]. Mais ils n'ont pas utilisé toutes les bandes de combinaisons possibles. Dans ce travail, la décomposition gaussienne a été réalisée en utilisant toutes combinaisons

possibles.

TABLE 6.1 – Position, largeur à mi-hauteur, variation de la position (Δ), différence entre les espèces (δ) et amplitude des composantes gaussiennes des spectres des espèces froide (F) et chaude (C) de H_2O .

bandes	Position (cm^{-1})					Largeur (cm^{-1})			Amplitude (u.a.)		
	F	Δ	C	Δ	δ	F	C	δ	F	C	$\delta \%$
$\nu_3 + \nu_{LT}$	4190	-59	4190	-61	0	110	110	0	0.005	0.002	-60
$\nu_3 + \nu_{L1}$	4020	-35	4020	2	0	110	110	0	0.008	0.005	-38
$\nu_1 + \nu_{L1}$	3912	24	3890	35	-22	110	110	0	0.006	0.008	33
$\nu_3 + \nu_{L2}$	3760	-95	3741	-81	-19	110	110	0	0.009	0.017	89
$\nu_1 + \nu_{L2}$	3600	-88	3629	-30	29	95	95	0	0.180	0.350	94
$\nu_3 + \nu_{T1}$	3532	-54	3557	-38	25	105	105	0	0.490	0.510	4
$\nu_3 + \nu_{T2}$	3481	30	3490	28	9	105	105	0	0.680	0.570	-16
$\nu_1 + \nu_{T1}$	3427	8	3435	3	8	90	90	0	0.340	0.300	-12
ν_3	3391	...	3393	...	2	125	125	0	1.470	0.540	-63
$\nu_3 - \nu_{T2}$	3329	-2	3339	15	10	100	100	0	0.560	0.270	-52
$\nu_1 + \nu_{T2}$	3298	14	3302	3	4	90	90	0	0.250	0.060	-76
$2\nu_2$	3268	-42	3268	-20	0	105	105	0	0.390	0.210	-46
ν_1	3224	...	3230	...	6	125	125	0	0.560	0.190	-66
$\nu_3 - \nu_{T1}$	3203	7	3203	12	0	125	125	0	0.270	0.110	-59
$\nu_1 - \nu_{T2}$	3147	-17	3147	-14	0	105	105	0	0.220	0.090	-59
$\nu_1 - \nu_{T1}$	3074	45	3074	46	0	115	115	0	0.250	0.100	-60
$\nu_3 - \nu_{L2}$	2961	34	2969	5	8	135	135	0	0.090	0.045	-50
$\nu_1 - \nu_{L2}$	2840	80	2840	39	0	135	135	0	0.041	0.016	-61
$\nu_3 - \nu_{L1}$	2685	-42	2693	-75	8	135	135	0	0.023	0.004	-83

Suite du tableau 6.1.

Bandes	Position (cm ⁻¹)					Largeur (cm ⁻¹)			Amplitude (u.a.)		
	F	Δ	C	Δ	δ	F	C	δ	F	C	δ %
$\nu_3 - \nu_{LT}$	2574	41	2574	39	0	115	115	0	0.006	0.002	-67
$\nu_1 - \nu_{L1}$	2545	-15	2545	-60	0	115	115	0	0.015	0.001	-93
$\nu_2 + \nu_{LT}$	2460	-53	2460	-42	0	135	135	0	0.015	0.001	-93
$\nu_1 - \nu_{LT}$	2400	34	2400	28	0	135	135	0	0.020	0.004	-80
$\nu_2 + \nu_{L1}$	2293	-26	2293	24	0	135	135	0	0.030	0.007	-77
$\nu_2 + \nu_{L2} + \nu_{T2}$	2161	-18	2161	19	0	145	145	0	0.055	0.018	-67
$\nu_2 + \nu_{L2}$	2050	-69	2050	-23	0	105	105	0	0.046	0.020	-57
$\nu_2 + \nu_{T1}$	1867	17	1867	21	0	170	170	0	0.035	0.012	-66
$\nu_2 + \nu_{T2}$	1725	10	1725	12	0	85	85	0	0.070	0.025	-64
ν_2	1655	...	1644	...	-11	81	72	-9	0.250	0.280	12
$\nu_2 - \nu_{T2}$	1551	-44	1548	-27	-3	109	109	0	0.100	0.052	-48
$\nu_2 - \nu_{T1}$	1417	-43	1408	-34	-9	130	130	0	0.077	0.037	-52
$\nu_2 - \nu_{L2}$	1233	42	1223	8	-10	200	200	0	0.070	0.044	-37
$\nu_2 - \nu_{L1}$	1005	14	1009	-10	4	170	170	0	0.070	0.044	-37
ν_{LT}	858	...	858	...	0	150	150	0	0.100	0.060	-40
$\nu_2 - \nu_{LT}$	779	-18	759	-27	-20	155	155	0	0.250	0.088	-65
ν_{L1}	664	...	625	...	-39	225	225	0	0.420	0.310	-26
ν_{L2}	464	...	429	...	-35	235	235	0	0.130	0.250	92
ν_{T1}	195	...	202	...	7	140	170	30	0.100	0.140	40
ν_{T2}	60	...	69	...	9	95	95	0	0.010	0.040	300

Le tableau 6.1 montre les résultats de la décomposition pour H₂O, alors que les résultats correspondant pour D₂O sont au tableau 6.2. Les symboles *F* et *C* désignent les espèces froide et chaude, respectivement. Les colonnes avec les entêtes Δ contiennent la différence entre la position de la bande de combinaison et

sa position attendue. Par exemple, la bande $\nu_1 + \nu_{T1}$ à 3427 cm^{-1} a une position attendue égale à $3224 + 195 = 3419 \text{ cm}^{-1}$ (la somme de la position de la bande ν_1 et ν_{T1}); la différence Δ est alors $3427 - 3419 = 8 \text{ cm}^{-1}$. Les colonnes δ désignent, respectivement, la variation entre les deux espèces de la position, de la largeur à mi-hauteur et de l'amplitude (en pourcentage de l'intensité pour cette dernière).

TABLE 6.2 – **Position, largeur à mi-hauteur, variation de la position (Δ), différence entre les espèces (δ) et amplitude des composantes gaussiennes des spectres des espèces froide (F) et chaude (C) de D_2O .**

bandes	Position (cm^{-1})					Largeur (cm^{-1})			Amplitude (u.a.)		
	F	Δ^1	C	Δ	δ	F	C	δ	F	C	$\delta \text{ } \%$
$\nu_3 + \nu_{LT}$	3050	-107	3050	-117	0	80	80	0	0.001	0.001	0
$\nu_3 + \nu_{L1}$	2977	-30	2967	-15	-10	80	80	0	0.002	0.004	100
$\nu_1 + \nu_{L1}$	2880	-2	2865	18	-15	80	80	0	0.003	0.008	167
$\nu_3 + \nu_{L2}$	2761	-97	2786	-45	25	80	80	0	0.004	0.010	150
$\nu_1 + \nu_{L2}$	2667	-66	2693	-3	26	70	70	0	0.190	0.310	63
$\nu_3 + \nu_{T1}$	2622	-77	2644	-45	22	75	75	0	0.430	0.430	0
$\nu_3 + \nu_{T2}$	2593	34	2607	10	14	70	70	0	0.490	0.170	-65
$\nu_1 + \nu_{T1}$	2559	-15	2574	20	15	65	65	0	0.310	0.230	-26
ν_3	2515	...	2525	...	10	90	90	0	0.910	0.510	-44
$\nu_3 - \nu_{T2}$	2473	2	2475	22	2	75	75	0	0.440	0.210	-52
$\nu_1 + \nu_{T2}$	2449	15	2449	-13	0	65	65	0	0.170	0.045	-74
$2\nu_2$	2421	-16	2420	-8	-1	75	75	0	0.250	0.130	-48
ν_1	2390	...	2390	...	0	90	90	0	0.480	0.140	-71
$\nu_3 - \nu_{T1}$	2370	39	2369	8	-1	90	90	0	0.110	0.040	-64
$\nu_1 - \nu_{T2}$	2334	-12	2335	17	1	75	75	0	0.140	0.060	-57

Suite du tableau 6.2.

Bandes	Position (cm ⁻¹)					Largeur (cm ⁻¹)			Amplitude (u.a.)		
	F	Δ	C	Δ	δ	F	C	δ	F	C	δ %
$\nu_1 - \nu_{T1}$	2275	69	2275	49	0	75	75	0	0.140	0.065	-54
$\nu_3 - \nu_{L2}$	2190	18	2188	-31	-2	100	100	0	0.043	0.021	-51
$\nu_1 - \nu_{L2}$	2103	-56	2103	19	0	100	100	0	0.014	0.008	-43
$\nu_3 - \nu_{L1}$	2019	-4	2019	-49	0	100	100	0	0.008	0.003	-63
$\nu_3 - \nu_{LT}$	1930	57	1930	47	0	80	80	0	0.005	0.002	-60
$\nu_1 - \nu_{L1}$	1885	-13	1885	-48	0	80	80	0	0.004	0.001	-75
$\nu_2 + \nu_{LT}$	1822	-35	1822	-31	0	100	100	0	0.006	0.001	-83
$\nu_1 - \nu_{LT}$	1777	29	1777	29	0	100	100	0	0.008	0.002	-75
$\nu_2 + \nu_{L1}$	1698	-9	1698	30	0	100	100	0	0.015	0.004	-73
$\nu_2 + \nu_{L2}$	1600	-2	1600	11	0	105	105	0	0.030	0.010	-67
$\nu_2 + \nu_{L2} + \nu_{T2}$	1518	-40	1518	1	0	80	80	0	0.020	0.013	-35
$\nu_2 + \nu_{T1}$	1405	6	1405	30	0	125	125	0	0.013	0.013	0
$\nu_2 + \nu_{T2}$	1277	18	1275	-8	-2	60	60	0	0.026	0.019	-27
ν_2	1215	...	1211	...	-4	60	45	-15	0.180	0.220	22
$\nu_2 - \nu_{T2}$	1146	-25	1148	9	2	80	80	0	0.048	0.037	-23
$\nu_2 - \nu_{T1}$	1049	18	1049	2	0	95	95	0	0.041	0.027	-34
$\nu_2 - \nu_{L2}$	913	41	913	8	0	145	145	0	0.037	0.029	-22
$\nu_2 - \nu_{L1}$	741	18	741	-13	0	125	125	0	0.044	0.040	-9
ν_{LT}	642	...	642	...	0	110	110	0	0.063	0.051	-19
$\nu_2 - \nu_{LT}$	587	14	569	0	-18	110	110	0	0.093	0.121	30
ν_{L1}	492	...	457	...	-35	160	160	0	0.260	0.275	6
ν_{L2}	343	...	306	...	-37	170	170	0	0.095	0.190	100
ν_{T1}	184	...	164	...	-20	115	115	0	0.100	0.120	20
ν_{T2}	44	...	72	...	28	60	60	0	1.000	0.051	-95

Les graphiques 6.4 et 6.5 permettent de bien visualiser les résultats de la décomposition. Les courbes en traits continus sont associées à l'espèce froide et les traits discontinus à l'espèce chaude. La courbe au-dessus est le spectre de résidus, c'est-à-dire la différence entre le spectre de départ et celui calculé. Plus l'amplitude des spectres de résidus est faible, plus la décomposition gaussienne est bonne. Pour la présente décomposition, l'amplitude des spectres de résidus est inférieure à 4 % de celle des spectres des espèces, ce qui indique que la décomposition est acceptable. Le tableau 6.3 présente le rapport de la position des bandes de H₂O à celles de D₂O. Les valeurs obtenues pour la plupart des bandes sont très près de la valeur du rapport isotopique $\sqrt{34/18} = 1.37$, incluant la bande de déformation ν_2 , ce qui implique que ce mode est aussi correctement décrit par un potentiel harmonique. Ces résultats confirment ceux obtenus à la section 4.2.3 lors de la comparaison des spectres de différence. De plus, les valeurs attendues pour les combinaisons sont relativement près des valeurs trouvées. Ces deux dernières observations impliquent que la décomposition gaussienne a été correctement réalisée. Pour la région MIR, la plupart des bandes ont une position et une largeur à mi-hauteur presque constante, le passage de l'espèce froide à l'espèce chaude ne faisant que diminuer l'intensité des bandes. Ceci implique que le décalage en fréquence du massif d'absorbance sur les spectres expérimentaux n'est qu'apparent : la position des bandes est fixe, c'est la variation de leur intensité qui crée l'illusion d'un déplacement. Pour la région FIR, les résultats sont partiellement différents puisque les bandes ν_{L2} , ν_{T1} et ν_{T2} de l'espèce chaude sont plus intenses que celles de l'espèce froide. De plus, la déformation ν_2 est la seule bande à montrer une variation de la largeur à mi-hauteur.

TABLE 6.3 – Valeurs du rapport de substitution isotopique des bandes utilisées pour la décomposition gaussienne.

Bandes	Froide	Chaude	Bandes	Froide	Chaude
$\nu_3 + \nu_{LT}$	1.37	1.37	$\nu_1 - \nu_{L1}$	1.35	1.35
$\nu_3 + \nu_{L1}$	1.35	1.35	$\nu_2 + \nu_{LT}$	1.35	1.35
$\nu_1 + \nu_{L1}$	1.36	1.36	$\nu_1 - \nu_{LT}$	1.35	1.35
$\nu_3 + \nu_{L2}$	1.36	1.36	$\nu_2 + \nu_{L1}$	1.35	1.35
$\nu_1 + \nu_{L2}$	1.35	1.35	$\nu_2 + \nu_{L2} + \nu_{T2}$	1.35	1.35
$\nu_3 + \nu_{T1}$	1.35	1.35	$\nu_2 + \nu_{L2}$	1.35	1.35
$\nu_3 + \nu_{T2}$	1.34	1.34	$\nu_2 + \nu_{T1}$	1.33	1.33
$\nu_1 + \nu_{T1}$	1.34	1.33	$\nu_2 + \nu_{T2}$	1.35	1.35
ν_3	1.35	1.34	ν_2	1.36	1.36
$\nu_3 - \nu_{T2}$	1.35	1.35	$\nu_2 - \nu_{T2}$	1.35	1.35
$\nu_1 + \nu_{T2}$	1.35	1.35	$\nu_2 - \nu_{T1}$	1.35	1.34
$2\nu_2$	1.35	1.35	$\nu_2 - \nu_{L2}$	1.35	1.34
ν_1	1.35	1.35	$\nu_2 - \nu_{L1}$	1.36	1.36
$\nu_3 - \nu_{T1}$	1.35	1.35	ν_{LT}	1.34	1.34
$\nu_1 - \nu_{T2}$	1.35	1.35	$\nu_2 - \nu_{LT}$	1.33	1.33
$\nu_1 - \nu_{T1}$	1.35	1.35	ν_{L1}	1.35	1.37
$\nu_3 - \nu_{L2}$	1.35	1.36	ν_{L2}	1.35	1.40
$\nu_1 - \nu_{L2}$	1.35	1.35	ν_{T1}	1.06	1.23
$\nu_3 - \nu_{L1}$	1.33	1.33	ν_{T2}	1.36	0.96
$\nu_3 - \nu_{LT}$	1.33	1.33			

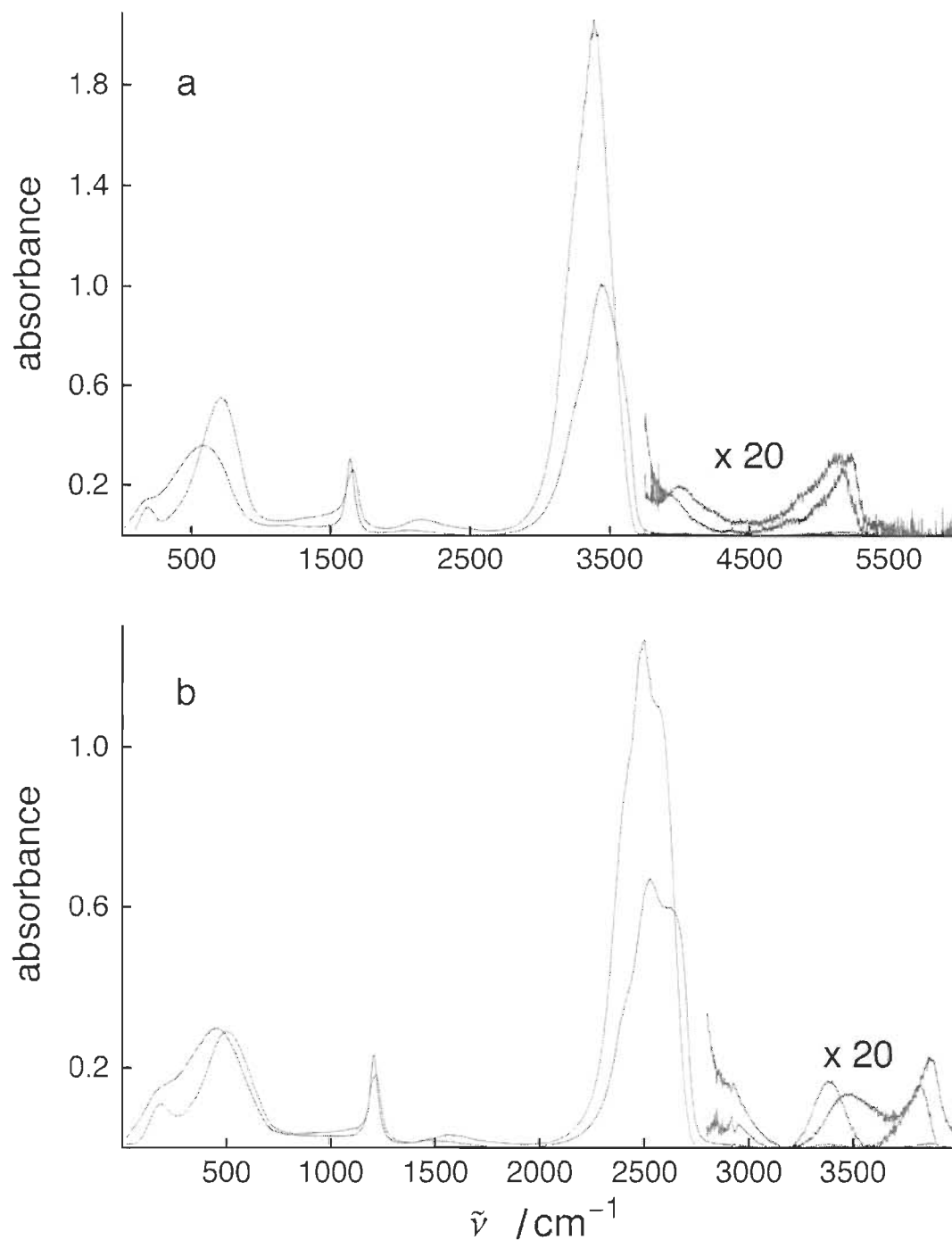


FIGURE 6.1 – Spectres complets de transmission des espèces de H_2O (a) et de D_2O (b). La partie aux plus hautes fréquences a été multipliée par 20 de manière à faciliter la présentation. Les spectres les plus intenses sont ceux des espèces froides.

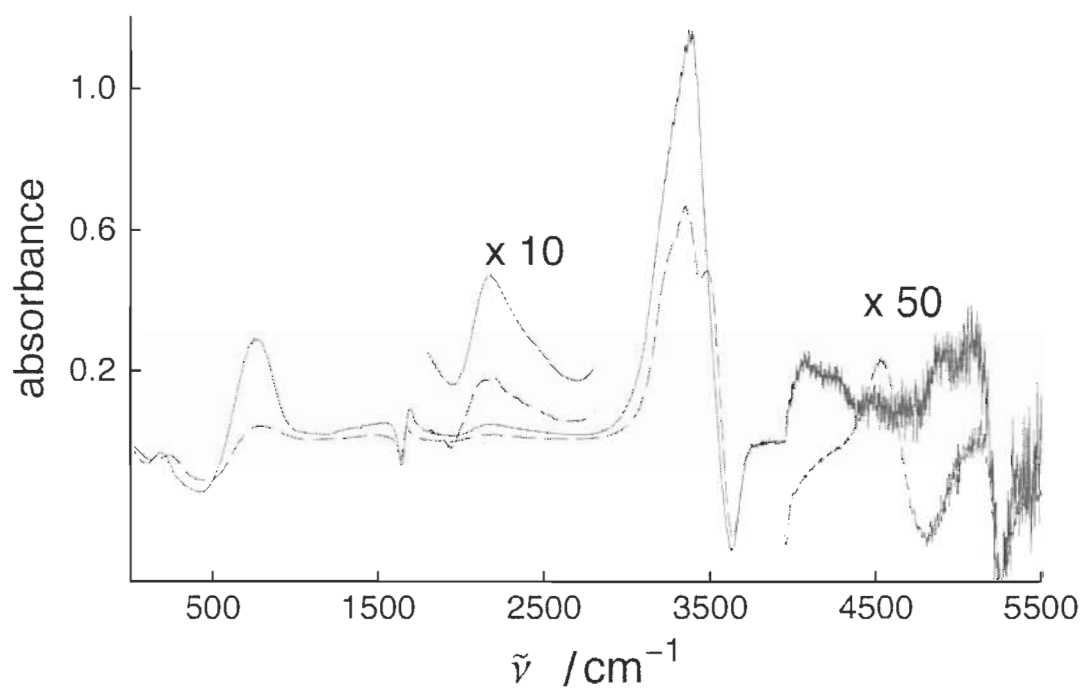


FIGURE 6.2 – Spectres de différence des spectres complets des espèces de H₂O (trait continu) et D₂O (trait discontinu). Le spectre de différence de D₂O a été multiplié en fréquence par 1.35 de façon à permettre d'apprécier la cohérence des résultats.

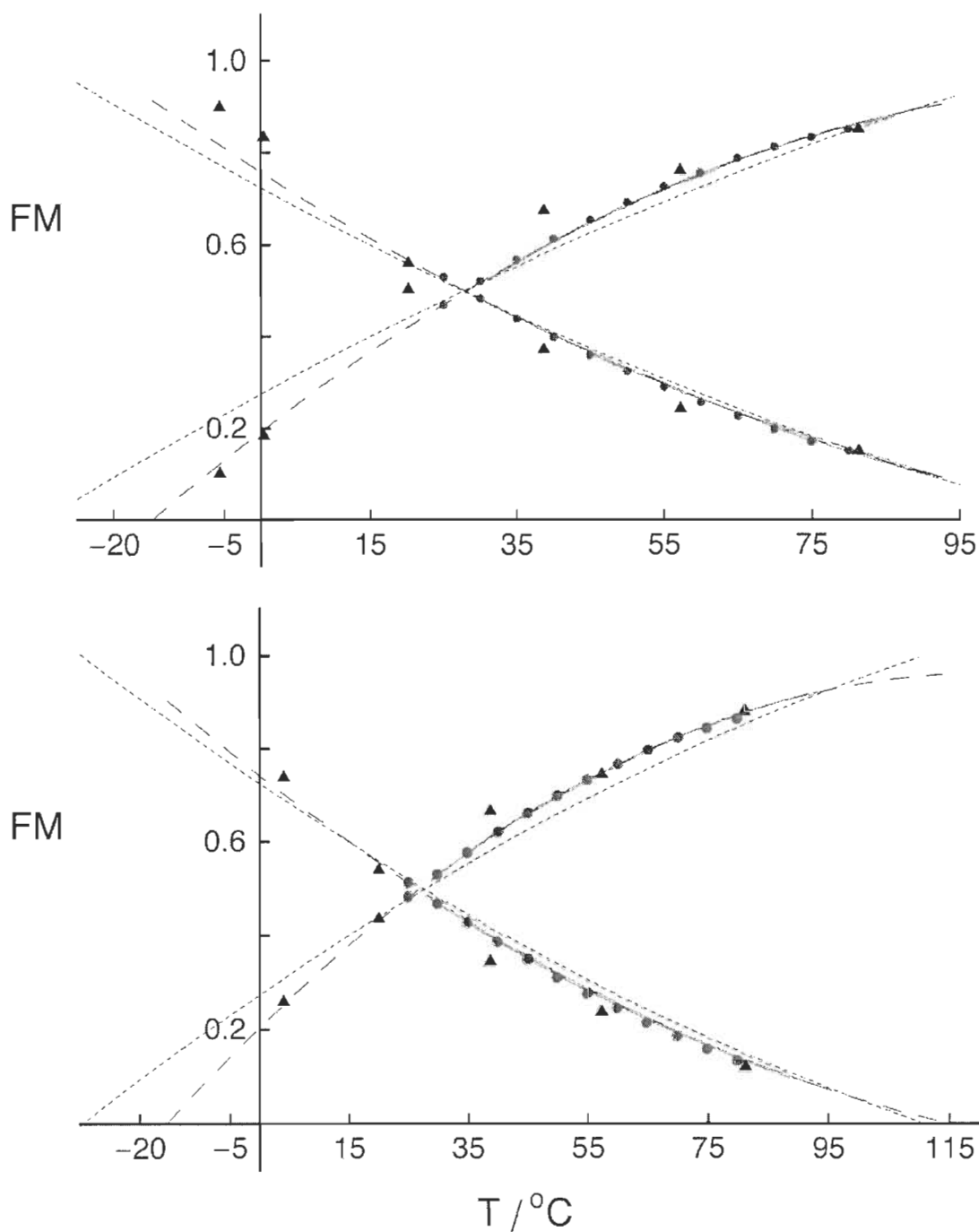


FIGURE 6.3 – Facteurs multiplicatifs de H_2O (a) et D_2O (a) associés aux différents spectres : MIR-ATR (traits continus), complets par transmission (cercles), FIR de Zelsmann (triangles) et données de Maréchal (traits pointillés). Les lignes discontinues sont une extrapolation polynômiale de deuxième ordre des facteurs associés aux spectres complets de transmission ; ce calcul permet de montrer que la température limite des espèces est -14.7 et 119.6 $^\circ\text{C}$ pour H_2O ; et -15.5 et 114.9 $^\circ\text{C}$ pour D_2O .

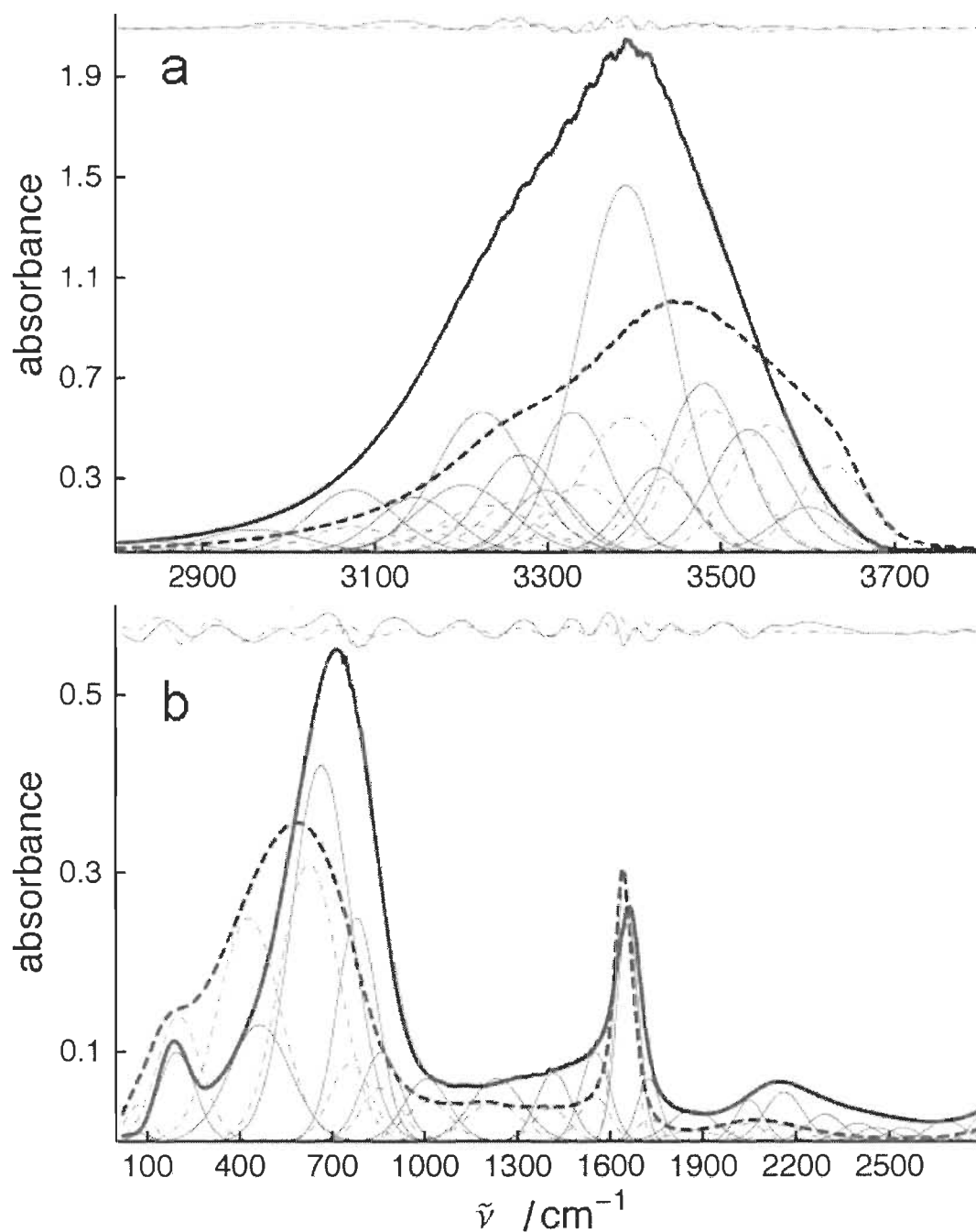


FIGURE 6.4 – Décomposition gaussienne du spectre de l'espèce froide (trait continu) et chaude (trait discontinu) de H_2O . Les gaussiennes associées à l'espèce froide et chaude sont représentées par des traits continus et discontinus, respectivement.

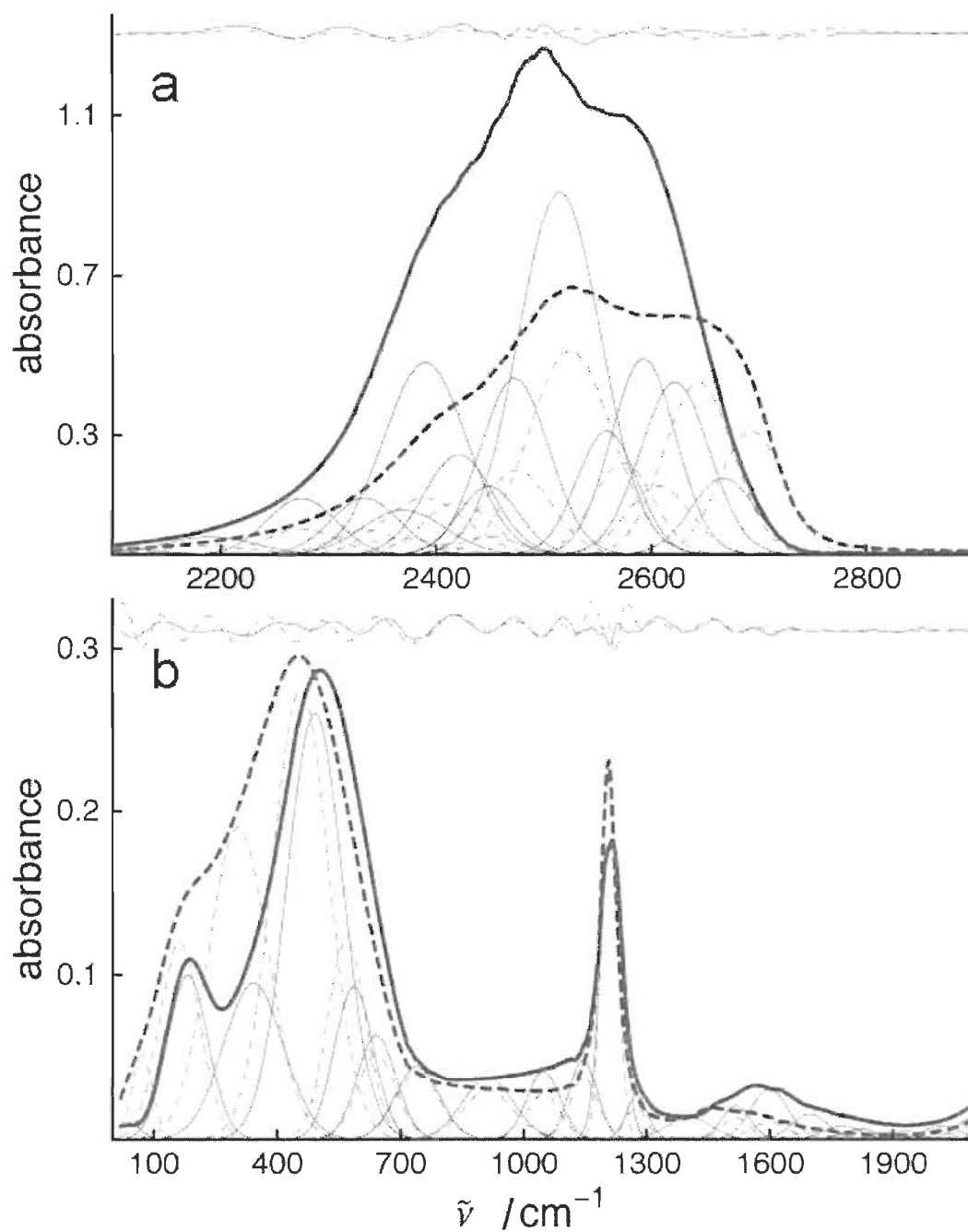


FIGURE 6.5 – Décomposition gaussienne du spectre de l'espèce froide (trait continu) et chaude (trait discontinu) de D₂O. Les gaussiennes associées à l'espèce froide et chaude sont représentées par des traits continus et discontinus, respectivement.

Chapitre 7

Résultats et discussion. Partie 4

Diffraction des rayons X

7.1 Distributions radiales

Les données de la spectroscopie ne fournissent pas d'information sur la position des atomes. Pour obtenir ce type d'information, il faut utiliser une autre approche expérimentale. La diffraction des neutrons et des rayons X est particulièrement appropriée pour déterminer des distances interatomiques. Puisque les fonctions de distributions radiales sont des quantités linéaires, les abondances des espèces connues grâce à l'analyse par facteurs peuvent être utilisées pour calculer les distributions de chaque espèce. Avec ces résultats en mains, il sera possible de déterminer les distances interatomiques entre les atomes des espèces.

7.1.1 Choix des résultats expérimentaux

Les fonctions de distributions radiales $G_{\alpha\beta}(r)$ d'un mélange sont, comme des spectres infrarouges, des grandeurs linéaires : la fonction de distribution radiale d'un mélange $G_{\alpha\beta}(r)$ est la somme des distributions radiales des espèces $g_{\alpha\beta}(r)$ pondérée

par l'abondance des espèces (voir la section 2.3.2 pour une discussion complète de ce dernier point). Ainsi, en utilisant les abondances des espèces calculées par l'analyse par facteurs des spectres infrarouges, il est possible d'obtenir les distributions radiales des espèces constituant le mélange.

Les fonctions de distributions radiales peuvent être obtenues par deux approches expérimentales distinctes : la diffraction des neutrons [110–115] et la diffraction des rayons X [110, 116–118]. Les études exploitant la diffraction des neutrons sont beaucoup plus nombreuses que leur contre-partie utilisant les rayons X. Malheureusement, dans ces premières, aucune étude récente ne propose une série de mesures effectuées sur l'eau liquide pure entre 0 et 100 °C et à pression atmosphérique. Pour trouver les mesures désirées, il faut regarder du côté des rayons X. Hura et *al* [118] ont enregistré des spectres de diffraction à 2, 25 et 77 °C et ont calculé les fonctions des distributions radiales correspondantes. Le principal inconvénient de ce type de mesures est que seules les distributions $G_{OO}(r)$ et $G_{OH}(r)$ peuvent être obtenues, $G_{HH}(r)$ ne pouvant être trouvée en raison des rayons X qui sont trop peu sensibles aux corrélations entre atomes d'hydrogène. De plus, des contraintes expérimentales font en sorte que les $G_{\alpha\beta}(r)$ ne sont connues que pour des distances supérieures à 1.2 Å. Malgré tout, les fonctions de distributions radiales des deux espèces peuvent être calculées. Et se sont ces résultats qui sont utilisés pour la discussion de ce chapitre. Leur interprétation exacte sera effectuée au prochain chapitre.

7.1.2 Fonctions de distributions radiales des espèces

Les fonctions de distributions radiales des deux espèces sont présentées à la figure 7.1. Pour g_{OO} de l'espèce froide, les principaux pics sont situés à 2.72, 4.38 et 6.54 Å ; pour l'espèce chaude, les maxima se trouvent plutôt à 2.76, 4.86 et 7.20 Å et se distinguent de ceux de l'espèce froide en étant beaucoup moins prononcés. Ces différences impliquent que *i*) la distance relative entre les atomes d'oxygène est plus grande dans l'espèce chaude que dans l'espèce froide et *ii*) que les positions des

atomes d'oxygène de l'espèce chaude sont moins stables et moins bien définies que celles de l'espèce froide. Une même délocalisation est observée sur les distributions radiales g_{OH} . Par contre, la position des maxima varie peu : 1.93 et 3.43 Å pour l'espèce froide, et 1.87 et 3.42 Å pour l'espèce chaude.

7.1.3 Nombre d'atomes

Les distributions du nombre d'atomes ne peuvent pas être calculées directement puisque la densité des espèces n'est pas connue. Mais puisque :

$$N_{\alpha\beta}(R) = 4\pi\rho c_{\beta} \int_0^R r^2 g_{\alpha\beta}(r) dr \quad (7.1)$$

on peut facilement calculer N_{OO}/ρ et N_{OH}/ρ [117]. Ces quantités sont présentées à la figure 7.2. Ces courbes montrent comment varie en fonction de R le nombre d'atomes d'hydrogène et d'oxygène contenus dans une sphère de rayon R centrée sur un atome d'oxygène. Une variation monotonique à partir d'une certaine valeur de $R \geq R_c$ indique que le nombre d'atomes varie proportionnellement au volume de la sphère ; c'est-à-dire qu'on peut considérer que la distribution des atomes est uniforme ; à l'opposé, une variation irrégulière montre la nature discrète de la répartition des atomes autour d'un atome d'oxygène. Il est difficile de déterminer la valeur de R à partir de laquelle la distribution des atomes devient continue sur la figure 7.2. Par contre, il est évident que pour l'espèce froide, cette transition vers une distribution continue se fait plus rapidement que pour l'espèce chaude. Dit autrement, la distance sur laquelle les atomes sont bien organisés est plus petite pour l'espèce chaude.

Pour $R \geq R_c$, on sait que :

$$N_{\alpha\beta}(R) = \frac{4}{3}\pi R_c^3 \rho c_{\beta} \quad (7.2)$$

Ainsi, le nombre total $N_T(R)$ d'atomes situés à une distance $R \geq R_c$ d'un atome d'oxygène est donné par :

$$N_T(R) = N_{OO}(R) + N_{OH}(R) \quad (7.3)$$

$$= \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_{CO} + \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_{CH} \quad (7.4)$$

$$= \frac{4}{3}\pi R^3 \rho(c_O + c_H) \quad (7.5)$$

$$= \frac{4}{3}\pi \rho R^3 \quad (7.6)$$

ou encore :

$$\sqrt[3]{N_T(R)/\rho} = (\sqrt[3]{\frac{4}{3}\pi})R \quad (7.7)$$

Cette dernière équation est intéressante : elle implique que la racine cubique du nombre total d'atomes situés à une distance $R \geq R_c$ est proportionnel à R . La figure 7.3 montre $\sqrt[3]{N_T(R)/\rho}$ en fonction de R , et une régression linéaire a été effectuée de telle sorte à obtenir une droite qui s'ajustait bien à la portion linéaire des courbes. Avec ces droites en mains, on peut évaluer graphiquement la valeur de R_c pour les deux espèces : 4.73 (froide) et 4.17 Å (chaude). Ces valeurs impliquent que les atomes de l'espèce froide demeurent organisés sur une plus grande distance que ceux de l'espèce chaude.

De plus, pour $R \geq R_c$, la droite de régression doit avoir une pente égale à $\sqrt[3]{\frac{4}{3}\pi}$ et une ordonnée à l'origine nulle. Les droites de la figure 7.3 ont une ordonnée à l'origine de -0.40 et -0.34 molécule $^{-3}$ et une pente de 1.63 et 1.65 pour les espèces froides et chaudes, respectivement. Les valeurs des pentes sont très proches de la valeur attendue : $\sqrt[3]{\frac{4}{3}\pi} = 1.61$, tandis que celles pour les ordonnées à l'origine sont suffisamment petites, car pour $R \geq R_c$, elles correspondent à moins de 5 % de la valeur de $\sqrt[3]{N_T(R_c)/\rho}$. Ces derniers résultats montrent que les calculs effectués avec les données de diffraction des rayons X sont exacts. Ainsi, par rapport à l'espèce froide, l'espèce chaude a *i)* des distances relatives entre ces atomes d'oxygène plus grandes, *ii)* des atomes dont les positions sont moins stables et moins bien définies et *iii)* une distance plus faible sur laquelle les atomes sont bien organisés.

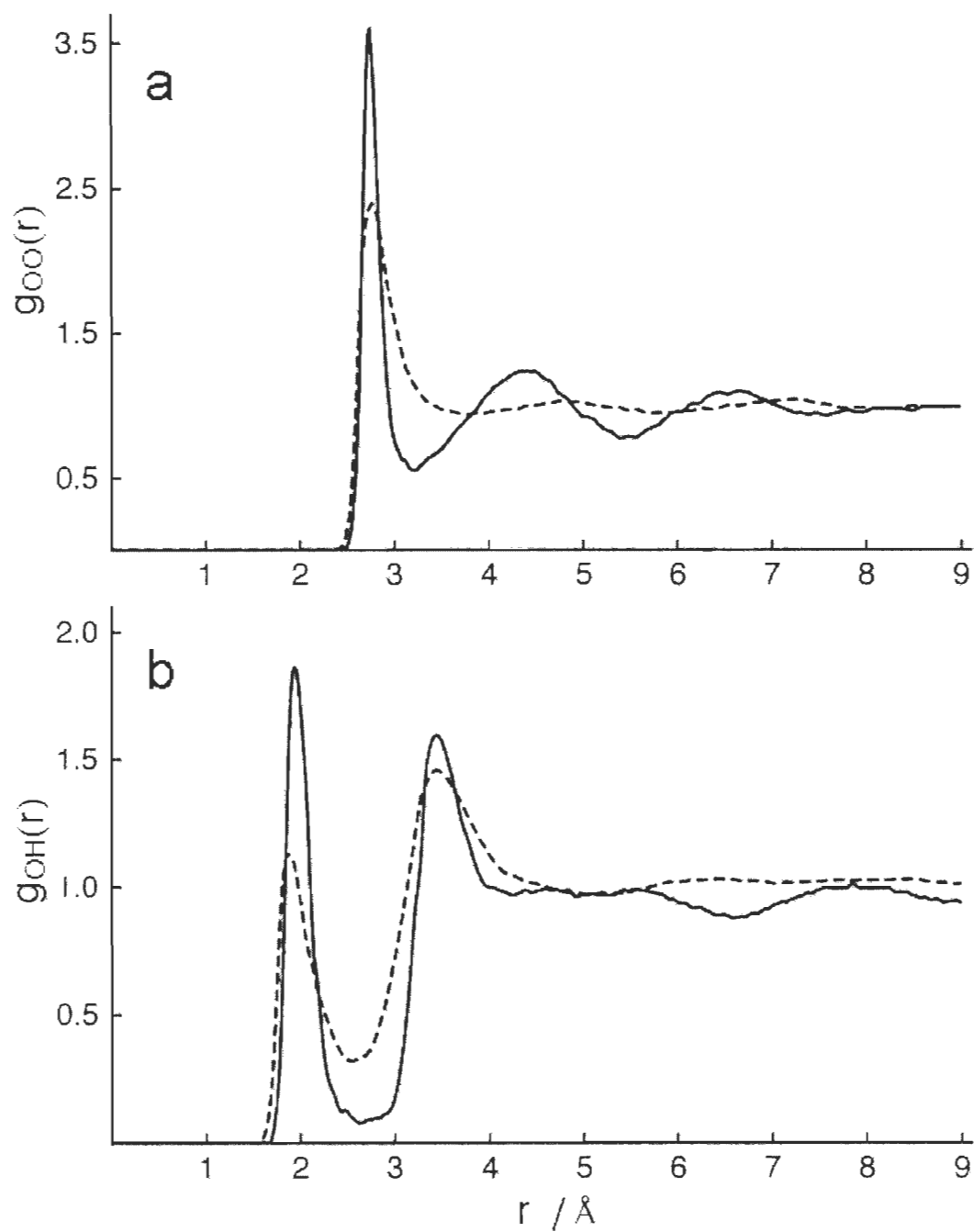


FIGURE 7.1 – Distributions radiales g_{OO} (a) et g_{OH} (b) des espèces froide (trait continu) et chaude (trait discontinu) de H_2O . Les mesures de Hura et al [118] ont été utilisées pour calculer ces courbes.

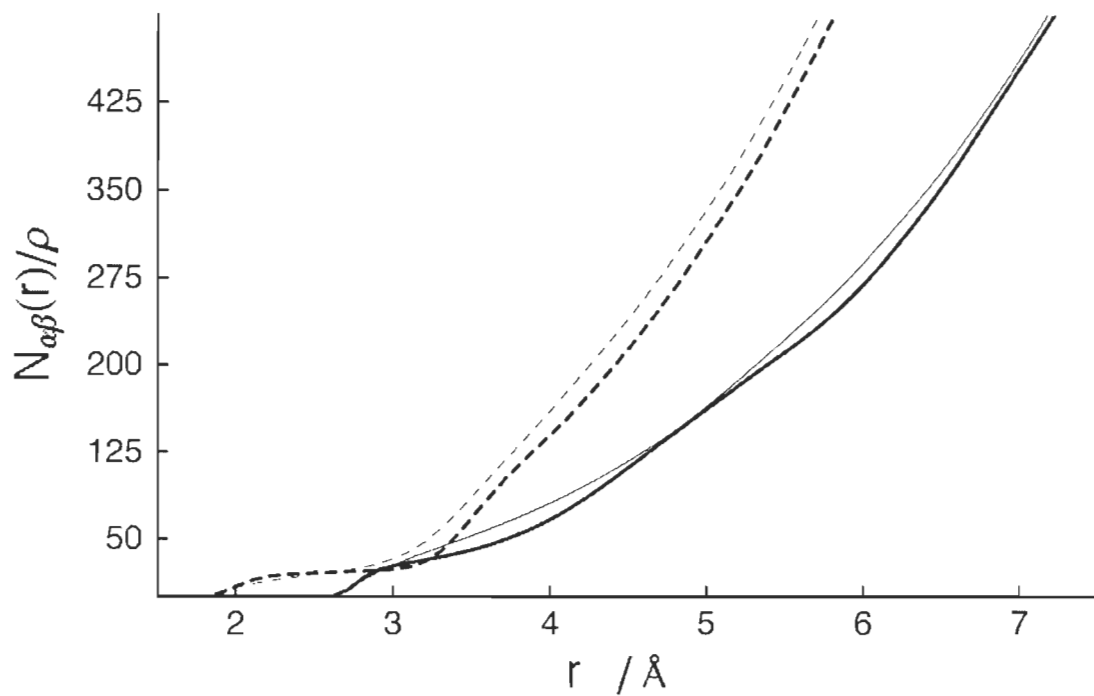


FIGURE 7.2 – Distributions radiales N_{OO}/ρ (trait épais) et N_{OH}/ρ (trait mince) des espèces froide (trait continu) et chaude (trait discontinu) de H_2O . Les mesures de Hura et *al* [118] ont été utilisées pour calculer ces courbes.

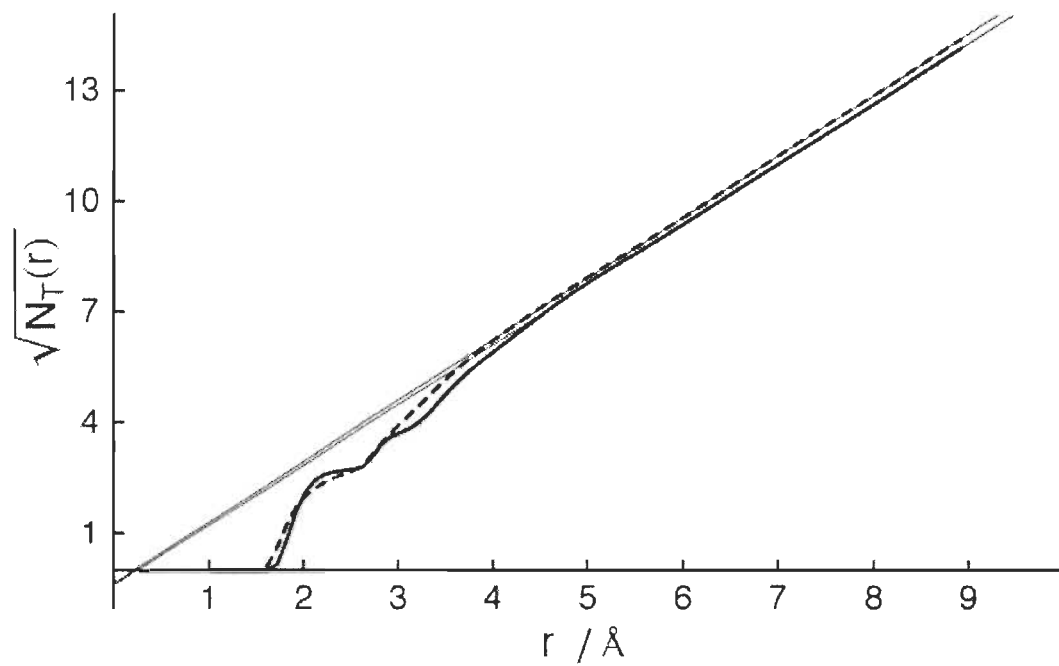


FIGURE 7.3 – Racine cubique de la distribution radiale du nombre total d'atomes des espèces froide (trait épais continu) et chaude (trait épais discontinu) de H_2O . Les mesures de Hura et *al* [118] ont été utilisées pour calculer ces courbes.

Chapitre 8

Un modèle de l'eau liquide

8.1 La nature des espèces

L'analyse par facteurs a produit deux facteurs principaux, alors que l'orthogonalisation a permis d'obtenir le spectre de deux espèces étiquetées "froide" et "chaude" en raison des températures limites auxquelles elles sont associées. Il reste maintenant la tâche la plus difficile à réaliser : déterminer qu'elles sont les organisations moléculaires qui produisent ces deux spectres. Pour y arriver, les fonctions de distributions radiales issues de la diffraction des rayons X seront analysées puis à l'aide de certaines hypothèses simples, une représentation de la géométrie particulière des espèces émergera. Par la suite, une discussion sur la simulation gaussienne des spectres d'espèces permettra de mettre en évidence leur structure riche et complexe, de même que leurs différences. Finalement, cette section se terminera par un résumé de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus.

8.1.1 Diffraction des rayons X

Au chapitre 7, trois importants résultats ont été obtenus de l'analyse des données de diffraction des rayons X : *i)* les distances relatives entre les atomes d'oxygène de l'espèce chaude sont plus grandes que celles de l'espèce froide, *ii)* les positions des

atomes dans l'espèce chaude sont moins bien définies et stables que celles de l'espèce froide et *iii*) la distance sur laquelle les atomes sont organisés est plus grande dans l'espèce froide.

Ces conclusions sont qualitatives. Il convient maintenant de leur donner une tournure plus précise. Dans l'eau liquide, un atome d'oxygène est entouré de quatre autres atomes d'oxygène grâce à quatre liens-H. Tous les atomes d'oxygène sont dans une telle situation puisqu'il n'y a pas de OH libres. Ces atomes d'oxygène définissent un cube avec le cinquième atome au milieu. La figure 8.1 permet de visualiser cette structure avec les paramètres significatifs : a , b et c les trois côtés du cube, r la longueur d'un lien covalent, θ l'angle HOH, et ϕ l'angle du plan moléculaire dans le cube.

La distance la plus petite entre deux atomes d'oxygène est celle entre l'atome central et un atome situé sur un des coins du cube. Notons cette distance d_{OO}^1 ; on a alors :

$$d_{OO}^1 = \frac{1}{2} \sqrt{a^2 + b^2 + c^2} \quad (8.1)$$

La deuxième distance d_{OO}^2 est celle entre deux atomes situés sur la même face du cube. En fonction de a , b et c , cette dernière peut être écrite de trois manières différentes :

$$d_{OO}^2 = \sqrt{a^2 + b^2} = \sqrt{b^2 + c^2} = \sqrt{a^2 + c^2} \quad (8.2)$$

Les deux premiers pics des fonctions de distributions radiales g_{OO} correspondent à ces distances (voir la figure 7.1). Pour l'espèce froide, ils sont situés à 2.72 et 4.38 Å ; si on pose $a = b = c = 3.15$ Å, on obtient, à l'aide des deux équations précédentes, $d_{OO}^1 = 2.73$ Å et $d_{OO}^2 = 4.45$ Å. Pour l'espèce chaude, il est impossible de reproduire adéquatement la position des pics à 2.76 et 4.86 Å en choisissant des valeurs de a , b et c identiques. Les meilleurs résultats sont obtenus pour 3.00, 3.20 et 3.40 Å. Avec ces valeurs, on trouve un premier maximum à 2.77 Å et trois autres

à 4.39, 4.53 et 4.67 Å. La moyenne de ces trois valeurs est 4.53 Å. Les courbes g_{OO} possèdent un troisième pic à 6.54 Å et 7.20 Å pour l'espèce froide et chaude, respectivement. Ces distances sont trop importantes pour être associées à des atomes d'oxygène d'un même cube ; en effet, la distance la plus grande à l'intérieur d'un tel arrangement est celle entre deux atomes situés à des coins opposés et qui est égale à $\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}$. Pour l'espèce froide, avec les paramètres présentés précédemment, cette distance vaut seulement 5.46 Å, et pour l'espèce chaude, 5.55 Å. Par contre, ces maxima peuvent être attribués à deux atomes centraux situés dans des cubes différents. De tels atomes se trouvent à $2a = 2b = 2c = 6.30$ Å pour l'espèce froide et à $2a \approx 2b \approx 2c \approx 6.4$ Å pour la chaude, cette dernière distance correspondant à une moyenne pour chaque paramètres. Les valeurs des paramètres utilisés sont regroupées au tableau 8.1 en plus des valeurs pour les molécules en phase gazeuse et dans une configuration tétraédrale parfaite.

TABLE 8.1 – Paramètres géométriques utilisés pour le calcul de la position des maxima des fonctions de distributions radiales.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	r (Å)	θ (°)	ϕ (°)
espèce froide	3.15	3.15	3.15	0.84	108.7	43.2
espèce chaude	3.00	3.20	3.40	1.00	109.3	40.0
gaz	—	—	—	0.96	104.5	—
tétraédral	—	—	—	—	109.5	45

Des calculs similaires peuvent être exécutés avec les fonctions g_{OH} . Le pic associé à la distance entre un atome d'hydrogène attaché à un atome d'oxygène par un lien covalent (moins de 1 Å) ne peut être observé en raison des contraintes expérimentales qui font en sorte que les fonctions g_{OH} ne sont disponibles qu'à partir de 1.2 Å. Le premier maxima des fonctions g_{OH} à 1.93 Å (espèce froide) et 1.87 Å (espèce chaude) est donc lié à la seconde distance OH ; cette distance d_{OH}^2 est celle entre un atome

d'hydrogène en lien-H avec un atome d'oxygène :

$$d_{OH}^2 = \frac{1}{2} \sqrt{3a^2 + 4r^2 + 4ar(\cos(\frac{\theta}{2}) + \sin(\frac{\theta}{2})(\cos(\phi) + \sin(\phi)))} \quad (8.3)$$

Si on pose $r = 0.84 \text{ \AA}$, $\theta = 108.7^\circ$ et $\phi = 43.2^\circ$ pour l'espèce froide, et $r = 1.00 \text{ \AA}$, $\theta = 109.3^\circ$ et $\phi = 40.0^\circ$ pour l'espèce chaude, avec les valeurs de a , b et c déjà connues, on obtient que d_{OH}^2 égale 1.89 et 1.85 \AA pour les espèces froide et chaude, respectivement. Le second maxima des fonctions g_{OH} à 3.42 \AA (espèce froide) et 3.44 \AA (espèce chaude) est associé aux distances d_{OH}^3 qui regroupent toutes celles entre un atome d'hydrogène et un atome d'oxygène entre lesquels il n'y a aucun lien. Pour l'espèce froide, il existe quatre valeurs de d_{OH}^3 qui peuvent être calculées avec les équations suivantes :

$$d_{OH}^3(froide) = \begin{cases} \frac{1}{2} \sqrt{3a^2 + 4r^2 + 4ar(\cos(\frac{\theta}{2}) + \sin(\frac{\theta}{2})(-\cos(\phi) + \sin(\phi)))} \\ \frac{1}{2} \sqrt{3a^2 + 4r^2 + 4ar(-\cos(\frac{\theta}{2}) + \sin(\frac{\theta}{2})(\cos(\phi) + \sin(\phi)))} \\ \frac{1}{2} \sqrt{3a^2 + 4r^2 - 4ar(\cos(\frac{\theta}{2}) + \sin(\frac{\theta}{2})(\cos(\phi) + \sin(\phi)))} \\ \frac{1}{2} \sqrt{3a^2 + 4r^2 - 4ar(\cos(\frac{\theta}{2}) + \sqrt{2}\sin(\frac{\theta}{2}))} \end{cases} \quad (8.4)$$

En utilisant les valeurs des paramètres déjà connues (tableau 8.1), on trouve :

$$d_{OH}^3(froide) = \begin{cases} 3.10 \text{ \AA} \\ 3.11 \text{ \AA} \\ 3.12 \text{ \AA} \\ 3.57 \text{ \AA} \end{cases} \quad (8.5)$$

Si on fait la moyenne de ces quatre valeurs, on obtient 3.23 \AA . Pour l'espèce chaude, les résultats sont plus compliqués en raison de l'inégalité entre les dimensions du cube. L'asymétrie du cube fait en sorte que les équations utilisées pour le calcul de $d_{OH}^3(froide)$ ne sont plus valables. On a plutôt :

$$d_{OH}^3(chaude) = \begin{cases} \frac{1}{2}\sqrt{a^2 + b^2 + c^2 + 4r^2 - 4cr \cos(\frac{\theta}{2}) + 4r \sin(\frac{\theta}{2})(a \cos(\phi) + b \sin(\phi))} \\ \frac{1}{2}\sqrt{a^2 + b^2 + c^2 + 4r^2 - 4r(c \cos(\frac{\theta}{2}) + 4r \sin(\frac{\theta}{2})(a \cos(\phi) + b \sin(\phi)))} \\ \frac{1}{2}\sqrt{a^2 + b^2 + c^2 + 4r(r + c \cos(\frac{\theta}{2}) + \sin(\frac{\theta}{2})(a \cos(\phi) - b \sin(\phi)))} \\ \frac{1}{2}\sqrt{a^2 + b^2 + c^2 + 4r^2 - 4cr \cos(\frac{\theta}{2}) - 2\sqrt{2}r \sin(\frac{\theta}{2})(a + b))} \end{cases} \quad (8.6)$$

Avec ces équations et les paramètres associés à l'espèce chaude, on trouve :

$$d_{OH}^3(chaude) = \begin{cases} 3.07 \text{ Å} \\ 3.19 \text{ Å} \\ 3.43 \text{ Å} \\ 3.73 \text{ Å} \end{cases} \quad (8.7)$$

La moyenne de ces distances est 3.36 Å.

Le tableau 8.2 résume l'ensemble des résultats obtenus¹. L'écart entre les valeurs calculées et mesurées ne dépasse jamais 5 %. Ainsi, on peut conclure que les paramètres présentés au tableau 8.2 décrivent bien la géométrie des deux espèces. Ces paramètres peuvent être utilisés pour représenter schématiquement les deux espèces de molécules. La figure 8.2 montre un tel schéma ; on peut y voir que l'espèce froide est proche de la configuration tétraédrale parfaite : les côtés du cube sont égaux ; et les angles θ et ϕ (108.7 et 43.2 °) sont très près de ceux retrouvés dans un tétraèdre (109.5 et 45 °). Pour l'espèce chaude, les valeurs inégales des côtés du cube et la valeur faible de ϕ (40 °) éloigne l'espèce de la configuration tétraédrale. Somme toute, il n'y a pas de différences structurelles majeures entre les deux espèces : chaque atome d'oxygène établit quatre liens-H, les différences provenant d'une déformation du cube associé à l'espèce chaude.

Les différentes valeurs de a , b et c du cube de l'espèce chaude peuvent être permutées sans changer la position des maxima des fonctions de distributions radiales.

1. Puisque pendant une vibration le déplacement d'un atome est d'environ 10 %, on peut considérer que l'incertitude sur les valeurs de distance sont du même ordre de grandeur.

TABLE 8.2 – Valeurs mesurées et calculées des positions des maxima des fonctions de distributions radiales des deux espèces.

Maxima	Espèce froide		Espèce chaude	
	Mesurées (Å)	Calculées (Å)	Mesurées (Å)	Calculées (Å)
<i>g_{OO}</i>				
1	2.72	2.73	2.76	2.77
2	4.38	4.45	4.86	4.53 ^a
3	6.54	6.30	7.20	6.40
<i>g_{OH}</i>				
1	1.93	1.89	1.87	1.85
2	3.42	3.23 ^b	3.44	3.36 ^c

a. Distance moyenne calculée avec les 3 valeurs d_{OO}^2 de l'espèce froide

b. Distance moyenne calculée avec les 4 valeurs d_{OH}^3 de l'espèce froide.

c. Distance moyenne calculée avec les 4 distances d_{OH}^3 de l'espèce chaude.

Il y a six permutations au total ; ceci permet de générer autant d'espèces chaudes, et elles sont représentées à la figure 8.3.

L'augmentation de la température a pour effet d'élargir les maxima des fonctions de distributions radiales, la glace ayant ceux qui sont les plus étroits [114]. La largeur finie des maxima implique que la position des atomes n'est pas fixe, cette largeur étant d'autant plus grande que les atomes sont délocalisés. Les schémas des figures 8.2 et 8.3 présentent les atomes à des positions fixes comme s'ils constituaient un cristal. Il s'agit évidemment d'une simplification. Il faut plutôt voir ces schémas comme représentant la valeur moyenne de la position des atomes.

8.1.2 Simulation gaussienne

Une vibration harmonique se produit à la fréquence :

$$\nu = \sqrt{K \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}} \quad (8.8)$$

où K est la constante de rappel de la force harmonique, et m_1 et m_2 la masse des deux atomes impliqués dans la vibration. Le rapport des fréquences de vibrations de H_2O à D_2O est :

$$\frac{\tilde{\nu}_{\text{H}_2\text{O}}}{\tilde{\nu}_{\text{D}_2\text{O}}} = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \frac{m_{\text{D}} m_{\text{H}} + m_{\text{O}}}{m_{\text{D}} m_{\text{H}}}}{K_{\text{D}_2\text{O}} \frac{m_{\text{H}} m_{\text{D}} + m_{\text{O}}}{m_{\text{H}} m_{\text{D}}}}} \quad (8.9)$$

En substituant les valeurs de masse atomique, on trouve facilement :

$$\frac{\tilde{\nu}_{\text{H}_2\text{O}}}{\tilde{\nu}_{\text{D}_2\text{O}}} = 1.37 \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{D}_2\text{O}}}} \quad (8.10)$$

Le rapport des fréquences de vibrations de H_2O à D_2O est près de 1.37 pour la plupart des bandes (voir le tableau 6.3) ; ceci implique que les vibrations se produisant dans l'eau liquide sont harmoniques et que les constantes de forces $K_{\text{H}_2\text{O}}$ et $K_{\text{D}_2\text{O}}$ sont identiques ; c'est-à-dire qu'à l'intérieur d'un lien-H, un atome d'hydrogène est

équivalent à un atome de deutérium².

Pour les espèces froide et chaude, on trouve que le rapport des fréquences est plutôt :

$$\frac{\tilde{\nu}_{froide}}{\tilde{\nu}_{chaude}} = \sqrt{\frac{K_{froide}}{K_{chaude}}} \quad (8.11)$$

Les modes internes ν_1 , ν_2 et ν_3 sont produits par la vibration des liens covalents OH ou OD. Pour ces modes, le rapport des fréquences de l'espèce froide à l'espèce chaude varie entre 0.99 et 1.00 (voir le tableau 8.3); cette variation est trop faible pour être significative, ce qui implique que $K_{froide} \approx K_{chaude}$ pour les modes internes; ou dit autrement, le passage de l'espèce froide à l'espèce chaude ne change pas la nature des liens covalents entre les espèces. Pour les modes externes ν_{L1} , ν_{L2} , ν_{T1} et ν_{T2} , la situation est différente. Ces modes représentent les vibrations entre des atomes d'oxygène en interaction via des liens-H avec des atomes d'hydrogène ou de deutérium. Ces modes sont modifiés par le passage de l'espèce froide à l'espèce chaude puisque le rapport des fréquences diffère de façon importante de l'unité. Les modes de translations ν_{T1} et ν_{T2} sont les plus affectés : 0.97 (H₂O) et 1.12 (D₂O) pour le premier, et 0.87 (H₂O) et 0.61 (D₂O) pour le second. Ces variations indiquent que les liens-H de l'espèce froide diffèrent de ceux de l'espèce chaude.

Dans l'approximation dipolaire, l'intensité d'une bande d'absorption est proportionnelle au carré des éléments de matrice M_{km} [128] :

$$M_{km} = \langle E_k | \sum_i^{N-1} e_i \vec{R}_{iN} | E_m \rangle \quad (8.12)$$

où $|E_k\rangle$ et $|E_m\rangle$ sont les vecteurs d'état représentant les états d'énergie E_k et E_m ; et \vec{R}_{iN} la coordonnée relative de l'atome i portant une charge e_i . La somme $\sum_i^{N-1} e_i \vec{R}_{iN}$

2. Considérer les vibrations d'une molécule polyatomique comme harmonique n'est au mieux qu'une bonne approximation; dans ce chapitre, une telle hypothèse permet de trouver un début d'interprétation aux résultats de la simulation gaussienne.

TABLE 8.3 – **Rapport de la position des gaussiennes de l'espèce froide à l'espèce chaude.**

Bandes	H ₂ O	D ₂ O	Bandes	H ₂ O	D ₂ O
$\nu_3 + \nu_{LT}$	1.00	1.00	$\nu_1 - \nu_{L1}$	1.00	1.00
$\nu_3 + \nu_{L1}$	1.00	1.00	$\nu_2 + \nu_{LT}$	1.00	1.00
$\nu_1 + \nu_{L1}$	1.01	1.01	$\nu_1 - \nu_{LT}$	1.00	1.00
$\nu_3 + \nu_{L2}$	1.01	0.99	$\nu_2 + \nu_{L1}$	1.00	1.00
$\nu_1 + \nu_{L2}$	0.99	0.99	$\nu_2 + \nu_{L2} + \nu_{T2}$	1.00	1.35
$\nu_3 + \nu_{T1}$	0.99	0.99	$\nu_2 + \nu_{L2}$	1.00	1.00
$\nu_3 + \nu_{T2}$	1.00	0.99	$\nu_2 + \nu_{T1}$	1.00	1.00
$\nu_1 + \nu_{T1}$	1.00	0.99	$\nu_2 + \nu_{T2}$	1.00	1.00
ν_3	1.00	1.00	ν_2	1.01	1.36
$\nu_3 - \nu_{T2}$	1.00	1.00	$\nu_2 - \nu_{T2}$	1.00	1.00
$\nu_1 + \nu_{T2}$	1.00	1.00	$\nu_2 - \nu_{T1}$	1.01	1.00
$2\nu_2$	1.00	1.00	$\nu_2 - \nu_{L2}$	1.01	1.00
ν_1	1.35	1.00	$\nu_2 - \nu_{L1}$	1.00	1.00
$\nu_3 - \nu_{T1}$	1.00	1.00	ν_{LT}	1.00	1.00
$\nu_1 - \nu_{T2}$	1.00	1.00	$\nu_2 - \nu_{LT}$	1.03	1.03
$\nu_1 - \nu_{T1}$	1.00	1.00	ν_{L1}	1.06	1.08
$\nu_3 - \nu_{L2}$	1.00	1.00	ν_{L2}	1.08	1.12
$\nu_1 - \nu_{L2}$	1.00	1.00	ν_{T1}	0.97	1.12
$\nu_3 - \nu_{L1}$	1.00	1.00	ν_{T2}	0.87	0.61
$\nu_3 - \nu_{LT}$	1.00	1.00			

est le moment dipolaire \vec{D} de la molécule. Grâce aux résultats de la section 8.1.1 sur la diffraction des rayons X, les vecteurs \vec{R}_{iN} sont connus ; posons que la charge d'un atome d'hydrogène est Q ; alors on trouve que le moment dipolaire de l'espèce froide et chaude sont, respectivement :

$$\vec{D}_{froide} = (0, 0, 5.12 Q) \quad (8.13)$$

et :

$$\vec{D}_{chaude} = (0, 0, 4.54 Q) \quad (8.14)$$

En première approximation, on peut poser que l'intensité des bandes gaussiennes est proportionnelle au carré de \vec{D}_{froide} et \vec{D}_{chaude} , c'est-à-dire simplement :

$$I_{froide} \propto 26.2 Q^2 \quad (8.15)$$

et :

$$I_{chaude} \propto 20.6 Q^2 \quad (8.16)$$

Les deux dernières équations impliquent que les intensités des gaussiennes de l'espèce chaude sont plus faibles que celles de l'espèce froide. Cette conclusion est en accord avec les résultats obtenus de la simulation gaussienne. Mais ces équations simples n'expliquent pas précisément la variation d'intensité des bandes ; ces phénomènes sont complexes et font intervenir d'autres variables que le moment dipolaire. Par exemple, il se pourrait que les vecteurs $|E_k\rangle$ et $|E_m\rangle$ diffèrent d'une espèce à l'autre. Mais le fait que les résultats de la diffraction des rayons X puissent être utilisés pour expliquer semi-quantitativement la variation d'intensité des bandes gaussiennes montrent la cohérence des résultats expérimentaux obtenus jusqu'à maintenant.

8.1.3 Résumé des résultats expérimentaux

Il est pertinent de résumer maintenant l'ensemble des éléments obtenus jusqu'à maintenant :

1. deux et seulement deux facteurs principaux sont nécessaires pour décomposer tous les spectres infrarouges entre 29.0 et 91.2 °C (93.1 °C pour D₂O) ;
2. les spectres complets ont été construits avec des données de la région FIR ; l'analyse par facteurs de ces spectres donne les mêmes résultats que celle effectuée avec les spectres expérimentaux MIR-ATR ;
3. par extrapolation, les spectres des espèces ont été obtenus et ils correspondent à des températures limites de -18 et 122 °C ;
4. les abondances de chacune des espèces montrent que les molécules passent d'un état à l'autre ; à 0 °C, 76 % des molécules sont dans l'état associé à l'espèce froide, à 100 °C, seulement 7 % ;
5. dans la limite de détection de notre spectromètre (100 ppm), il n'y a pas de bandes dans les spectres infrarouges qui peuvent être associées aux OH libres ;
6. il faut 13.6 kJ/mol pour briser un lien-H, tandis que 7.5 kJ/mol d'énergie sont nécessaire pour chauffer l'eau liquide de 0 à 100 °C ; le chauffage ne peut donc briser des liens-H ;
7. les résultats de la simulation gaussienne permettent d'affirmer que la position des bandes change peu ou pas, mais que l'intensité diminue pour la plus plupart d'entre elles, produisant les différences spectrales observées dans les spectres ;
8. les vibrations moléculaires sont toutes bien décrites par un potentiel harmonique ;
9. la constante de force des liens covalents des espèces sont semblables ; celles des liens-H sont différentes ; ceci est dû au fait que H₂O et D₂O ont la même structure électronique puisqu'ils sont des isotopes ;

10. les atomes d'oxygène de l'eau chaude forment un cube dont les dimensions sont plus grandes que celui associé à l'espèce froide ;
11. les atomes de l'espèce chaude sont plus délocalisés que ceux de l'espèce froide ;
12. les atomes de l'espèce froide sont organisés sur une distance (4.73 \AA) plus grande que ceux de l'espèce chaude (4.17 \AA) ;
13. il existe plusieurs ensembles de paramètres géométriques (les valeurs de a , b et c pouvant être permutées) qui permettent de reproduire la position des maxima des fonctions de distributions radiales de l'espèce chaude ;
14. il n'y a qu'un ensemble de paramètres géométriques qui permettent de reproduire la position des maxima des fonctions de distributions radiales de l'espèce froide.

Ces résultats expérimentaux sont importants. C'est à partir de ceux-ci qu'un modèle de l'eau liquide sera construit.

8.2 Une proposition de modèle

8.2.1 Généralisation du modèle discret à deux états

La présence de deux facteurs n'implique pas nécessairement que l'eau liquide possède seulement deux organisations moléculaires distinctes. Le modèle à deux espèces peut être généralisé de manière à inclure un plus grand nombre d'espèces sans pour autant produire plus de deux facteurs lors de l'analyse. La discussion qui suit présente cette importante généralisation³.

Soit une population de N molécules d'eau. Supposons que ces molécules sont réparties dans m états différents d'énergie E_i , chacun de ces états produisant un

3. L'essentiel de cette généralisation est dû à Jean-Joseph Max ; la contribution du présent auteur se limite à des modifications mineures intervenues lors de la formulation mathématique de ces idées.

spectre infrarouge distinct. Si $P_i(T)$ est le nombre de molécules dans l'état d'énergie E_i à la température T , alors on a :

$$N = \sum_{i=1}^m P_i(T) \quad (8.17)$$

Supposons maintenant que chaque population varie sous l'effet de la température entre deux sous-états de population n_{1i} et n_{2i} qui sont associées à deux températures limites T_1 et T_2 telles que :

$$P_i(T) = a(T)n_{1i} + (1 - a(T))n_{2i} \quad (8.18)$$

$$a(T_1) = 1 \quad (8.19)$$

$$a(T_2) = 0 \quad (8.20)$$

où $a(T)$ est la fraction de molécules dans le sous-état de population n_{1i} . A la température T_1 et T_2 , on a simplement $P_i(T_1) = n_{1i}$ et $P_i(T_2) = n_{2i}$. En combinant les équations 8.17 et 8.18, on trouve facilement :

$$N = \sum_{i=1}^m (a(T)n_{1i} + (1 - a(T))n_{2i}) \quad (8.21)$$

où encore :

$$N = a(T) \sum_{i=1}^m n_{1i} + (1 - a(T)) \sum_{i=1}^m n_{2i} \quad (8.22)$$

Définissons maintenant les populations étendues $F_1 = \sum_{i=1}^m n_{1i}$ et $F_2 = \sum_{i=1}^m n_{2i}$; alors la dernière équation devient simplement :

$$N = a(T)F_1 + (1 - a(T))F_2 \quad (8.23)$$

L'analyse par facteurs d'un système décrit par l'équation 8.23 ne produira que deux facteurs principaux même si la population de N molécules est composée de m états d'énergie E_i distincts possédant chacun un spectre particulier. Le spectre de

F_1 sera la somme de tous les spectres produit par les m populations n_{1i} , et celui de F_2 , la somme des m populations n_{2i} .

Cette formulation est la plus générale qu'on puisse trouver pour décrire un système à deux facteurs principaux. Comme l'indique l'équation 8.18, un tel système survient lorsque les différentes populations d'un système évolues entre deux états de n_{1i} et n_{2i} molécules, la variation se faisant proportionnellement à la température et de la même façon pour les m états. Cette description peut être appliquée à la situation présente. On sait que l'eau liquide est composée de deux espèces. Comme il a été démontré à la section 8.1, l'espèce froide présente des caractéristiques de molécules organisées, alors que l'espèce chaude montre le contraire. Il n'y a qu'une seule façon pour les molécules d'eau d'être organisées ; c'est-à-dire que l'espèce froide correspond à une seule organisation microscopique ; alors que l'espèce chaude est formée par plusieurs organisations différentes, chacune étant associées à des cubes déformés d'atomes d'oxygène. L'effet de l'augmentation de la température est de faire passer les molécules de l'unique état organisé à un des états désorganisés. La fraction des molécules dans l'état organisé est $a(T)$, et celle dans les états désorganisés $(1 - a(T))$. S'il y a m états dans lesquels les molécules sont désorganisés, alors on peut écrire :

$$N = a(T)n_1 + (1 - a(T)) \sum_{i=1}^m \beta_i n_{2i} \quad (8.24)$$

avec $\sum_{i=1}^m \beta_i = 1$, et où β_i est la fraction de molécules désorganisées dans l'état désorganisé i . La conséquence de l'équation 8.24 est que le spectre de l'eau liquide à la température T prend maintenant la forme particulière suivante :

$$S(T) = a(T)S(n_1) + (1 - a(T))S\left(\sum_{i=1}^m \beta_i n_{2i}\right) \quad (8.25)$$

Mais en vertu de la linéarité de l'absorbance, on a finalement :

$$S(T) = a(T)S(n_1) + (1 - a(T)) \sum_{i=1}^m \beta_i S(n_{2i}) \quad (8.26)$$

L'analyse par facteurs a donné deux facteurs. Quant à l'extrapolation, elle a permis de trouver deux spectres d'espèces. Si l'hypothèse précédente concernant la répartition des molécules entre un état organisé et plusieurs états désorganisés est exacte, $S(n_1)$ et $\sum_{i=1}^m \beta_i S(n_{2i})$ sont les deux spectres d'espèce. Cette formulation du problème permet de bien interpréter les résultats obtenus jusqu'à maintenant à partir des données de diffraction des rayons X. En effet, les maxima des fonctions de distributions radiales de l'espèce chaude peuvent être reproduits en utilisant plusieurs valeurs de paramètres, chaque ensemble de paramètres correspondant à un état désorganisé différent ; quant à l'espèce froide, l'unique choix de valeurs est associé à la seule configuration organisée.

8.2.2 Le saut du proton et la rotation moléculaire

Dans le cadre de l'interprétation traditionnelle, les bandes de l'eau liquide dans la région FIR sont causées par les mouvements de rotations et de translations de la molécule. Dans un réseau intègre et complet de liens-H, les mouvements de translations se traduisent par des vibrations de réseau ; par contre, pour les rotations, la représentation usuelle d'une molécule en rotation libre comme en phase gazeuse est difficilement acceptable, la présence des quatre liens-H intacts par molécules rendant impossible une telle rotation. Une réinterprétation des mouvements de la molécule d'eau est nécessaire pour comprendre comment elle peut produire un spectre FIR.

La symétrie d'une molécule d'eau en phase liquide est une question importante. Si elle établit moins de quatre liens-H, la symétrie d'une molécule d'eau ne sera plus bien définie, alors que lorsqu'il y a quatre liens-H de formés, leur nature précise déterminera la symétrie de la molécule (voir la section 2.1.2). A la section 6.2, il a été démontré que la simulation gaussienne des spectres des espèces peut être réalisée de façon satisfaisante en posant la présence de ν_1 , ν_2 et ν_3 et d'un groupe de bandes de combinaisons. La qualité de cette simulation et la cohérence dans l'interprétation de toutes les bandes imposent une conclusion claire : une molécule d'eau en phase

liquide possède toujours une symétrie C_{2v} . Cette symétrie implique que les liens-H ne sont pas tous équivalents, c'est-à-dire que pour un atome d'oxygène donné, les deux liens-H constitués à partir des sites donneurs ne sont pas équivalents aux deux autres formés à partir des sites receveurs.

Lorsque qu'un saut de proton se produit, la partie covalente devient un lien-H, et le lien-H devient covalent ; cette transformation peut être formellement représentée par l'équation suivante⁴ :



pour $i = 1$ ou 2 . Lorsqu'un seul saut de proton se produit, la molécule d'eau perd sa symétrie C_{2v} . Par contre, si deux protons exécutent un saut simultanément, la symétrie de la molécule est conservée. La figure 8.4 illustre ce mécanisme. La molécule **a** est une molécule avant le premier saut de proton ; la molécule **b** a subi un seul saut de proton ($d_1 r \rightarrow r'_1 d$) et ne possède plus la symétrie C_{2v} . À partir de la molécule **b**, il y a deux possibilités pour le deuxième saut de proton : $r_1 d \rightarrow d'_1 r$ (molécule **c**) ou $r_2 d \rightarrow d'_2 r$ (molécule **d**), ces deux sauts ramenant la symétrie C_{2v} . Un examen attentif de la figure 8.4 permet de constater que les deux sauts de protons correspondent en fait à une rotation de $\pi/3$ et $-\pi/3$ autour de l'axe formé par le lien $d_2 r$. Dit autrement, une paire de sauts de proton de type $dr \rightarrow rd + rd \rightarrow dr$ génère une rotation autour d'un axe dr . Le cas illustré à la figure 8.4 n'est pas unique. On a également que la paire de sauts $rd \rightarrow dr + dr \rightarrow rd$ génère une rotation autour d'un axe rd . Ces résultats sont importants car ils montrent comment les sauts de proton génèrent la rotation de la molécule sans briser les liens entre les atomes d'oxygène.

4. Puisque la fréquence du saut de proton est de l'ordre de la picoseconde alors que l'enregistrement d'un spectre nécessite quelques minutes, il va de soit que ce phénomène n'a pu être directement observé par notre spectromètre.

8.2.3 Les modèles de la littérature

Étant donné la complexité et l'importance du problème, de nombreux modèles de la structure de l'eau liquide ont été proposés. Faire une revue de toutes ces études dépasse certainement les limites de ce travail. Dans la discussion qui suit, nous aborderons seulement les travaux ayant utilisé la spectroscopie infrarouge pour étudier l'effet de la température sur l'eau liquide.

En raison des difficultés liées à la prise de spectres, la spectroscopie FIR a été peu utilisée pour étudier l'effet de la température sur la structure de l'eau liquide. Zelsmann [18] est le seul auteur à avoir réalisé une étude entre -5.6 et 81.4 °C sur presque tout l'intervalle FIR ($20 - 460$ cm^{-1}) pour H_2O et D_2O . Ronne et *al* [83, 84] ont étudié, pour H_2O et D_2O , l'intervalle restreint $3.3 - 66.7$ cm^{-1} entre -2.1 et 93.5 °C. Buchner et *al* [85] ont scruté la région $1.8 - 67$ cm^{-1} pour H_2O entre 0.2 et 35 °C; et finalement, Vij et *al* [86] pour H_2O , entre 4 et 50 °C, ont enregistré des spectres couvrant la région $60 - 220$ cm^{-1} . Cet ensemble de travaux présente un portrait relativement cohérent des caractéristiques spectrales de l'eau liquide dans la région FIR. La seule contradiction évidente provient des résultats de Vij et *al* [86]. Contrairement à Zelsmann, Buchner et Ronne et *al* [18, 83–85] qui présentent des spectres dont l'intensité ne varie que positivement avec la température, Vij et *al* [86] montrent un spectre enregistré à 50 °C dont l'intensité est inférieure à celui obtenu à 30 °C.

A l'exception de Zelsmann, qui ne propose pas une interprétation précise de ses spectres, les conclusions auxquelles ces auteurs parviennent sont obtenues en appliquant un modèle de relaxation de Debye. Sur le court intervalle $1.8 - 67$ cm^{-1} , Buchner et *al* [85] montrent que deux processus de relaxation sont présents, un premier, lent (~ 10 ps), attribué à la cinétique du réseau de liens-H lors de la formation

de molécules possédant moins de deux liens-H, et un second, plus rapide (~ 1 ps), qui est attribué à des molécules partiellement détachées du réseau de liens-H. Ronne et *al* [83, 84] montrent que quatre processus de relaxation sont à l'oeuvre. Ils avancent que le déplacement d'une molécule d'un site tétraédral [129] à l'autre est le principal processus de relaxation, alors que les trois autres sont causés par la réorientation des molécules libres de tous liens-H, l'élongation des liens-H et leurs déformations transversales.

En raison de la forte absorptivité de l'eau dans la région MIR, un parcours optique de l'ordre du micron doit être réalisé de manière à éviter la saturation du signal. Par transmission, un tel parcours peut difficilement être réalisé avec précision. Senior et *al* [49] ont montré qu'une façon de contourner ce problème consiste à étudier de D_2O fortement dilué dans du H_2O ; de cette manière, l'absorptivité de la région d'élongation OD de HDO ($2200 - 2800\text{ cm}^{-1}$) est suffisamment faible pour permettre l'utilisation d'un parcours optique de plus de deux microns. Ils notent la présence de points isobestiques, et démontrent qu'ils sont une preuve nécessaire mais pas suffisante de l'existence d'espèces discrètes. La dérivée de leurs spectres montrent que deux composantes sont présentes dans la région d'élongation OD; ils en concluent que ces composantes doivent être attribuées à des groupes OD dans deux états différents : en lien-H et libre. Freda et *al* [78] ont réussi à obtenir des spectres de transmission de l'eau liquide à différentes températures en dépit de la difficulté de réaliser un parcours optique inférieur à un micron. Ils décomposent la région d'élongations OH avec trois gaussiennes, et les associent à autant d'espèces distinctes, soit des molécules dans un réseau tétraédral parfait, des molécules faiblement ou pas en liens-H, et d'autres dans un réseau énergétiquement défavorable de liens-H. Ils invoquent la présence d'un point isobestique et une dynamique de van't Hoff pour appuyer leur modèle discret.

Une autre approche consiste à enregistrer des spectres par réflectance. Cette technique élimine complètement l'inconvénient du parcours optique ; par contre, deux problèmes majeurs surgissent : la température de l'eau peut être difficilement variée en raison de l'évaporation de l'échantillon, et les résultats, pour être physiquement interprétables, nécessitent des calculs longs et complexes. Malgré ces inconvénients, Hale et *al* [55] ont enregistré une série de spectres entre 5 et 70 °C sur l'intervalle $350 - 5000 \text{ cm}^{-1}$. Ils font une attribution précise des bandes fondamentales en envisageant, de plus, la présence de bandes de combinaisons pour expliquer toutes les caractéristiques de leurs spectres. Malheureusement, ils ne tentent pas une interprétation en terme de paramètres moléculaires de leurs résultats.

Jusqu'à l'apparition de la géométrie ATR, les difficultés techniques liées à l'enregistrement de spectres MIR ont fait en sorte que cette spectroscopie a été peu utilisée pour étudier la structure de l'eau liquide. La spectroscopie MIR-ATR ne présente pas les inconvénients des autres approche, et des spectres MIR-ATR de l'eau liquide peuvent être facilement enregistrés. Maréchal a étudié l'influence de la température sur des mélanges isotopiques d'eau légère et d'eau lourde [61, 63]. Avec l'analyse par facteurs, il montre que de tels mélanges sont composés à toutes les températures par approximativement trois espèces : H_2O pur, D_2O pur et HDO ; pour H_2O et D_2O purs, il met en évidence la présence de deux espèces. Par contre, la valeur de ces résultats est entâchée par la présence sur ces spectres de bandes d'allure négatives et de motifs sigmoïdaux caractéristiques de soustractions incorrectement exécutées [11]. Libnau et *al* [62, 65, 66] ont effectué une série similaire d'enregistrement de spectres MIR-ATR pour H_2O pur seulement. Leurs résultats ont été traités par une régression PLS (*Partial-Least-Square*), et ils montrent que l'eau liquide est composée de deux espèces. Ils émettent l'hypothèse que ces espèces se distinguent par la différence du nombre de liens-H que chaque molécule établie, la première espèce comptant en moyenne $1/2$ liens-H de plus que la seconde. Ils avancent qu'un comportement de

van't Hoff de la variation de l'intensité de leurs spectres tend à confirmer cette hypothèse. Iwata et *al* [69] ont enregistré une série de spectres entre 14 et 57 °C dans l'intervalle restreint 2700 – 3900 cm^{-1} . Ils effectuent une analyse PCA (*Partial Component Analysis*) et une régression PLS 1 (*Partial Least Squares 1*), et montrent que 98.5 % de la variation spectrale peut être correctement décrite avec deux espèces. Malheureusement, ils ne tentent pas une interprétation complète de leurs spectres, se limitant à affirmer que leurs résultats démontrent que les molécules passent d'un état à l'autre. Masuda et *al* [74] ont étudié l'effet de la température sur des solutions aqueuses de sels. Ils concluent que ces systèmes sont constitués par différentes espèces produites par l'interaction des molécules avec les sels, les différences résidant uniquement dans la longueur des liens-H. Mais la valeur de leurs résultats est douteuse car leurs spectres subissent une importante diminution d'intensité avec l'augmentation de la température, en évidente contradiction avec les résultats déjà rapportées dans la littérature [61, 66, 77, 78]. Il est possible que ce comportement anormal soit produit par la formation de bulles de gaz sur leur cristal ATR. Czarnik-Matusiewicz et *al* [19] ont enregistré une série de spectres MIR et NIR entre 25 et 80 °C sur l'intervalle 4000 – 8000 cm^{-1} . Ces auteurs font une correction de ligne de base arbitraire et erronée en utilisant une parabole pour soustraire la contribution des elongations à la région NIR. Par la suite, ils appliquent une analyse MCR (*Multivariate Curve Resolution*) à leur spectres et parviennent malgré tout à mettre en évidence l'existence de deux espèces. Par contre, la valeur de leur analyse est douteuse puisque les spectres des espèces qu'ils obtiennent sont presque identique à ceux enregistrés à 25 et 80 °C, ce qui laisse entrevoir un résultat trivial puisque dépendant de l'intervalle de températures étudié. Czarnik-Matusiewicz et *al* [19] notent ce problème, mais n'y proposent pas de solution, alors qu'une reprise des calculs avec un intervalle de températures différent aurait permis de valider les résultats. Malgré ces inconvénients, ils affirment que les deux espèces qu'ils ont identifié se distinguent dans la façon d'établir les liens-H, la première en établissant des forts, alors que la

seconde, des faibles. Brubach et *al* [77] ont enregistré une série de spectres FIR et MIR entre -9 et 47 °C. Ils appliquent un modèle de percolation à leurs spectres en posant l'existence de cinq états se distinguant par le nombre de liens-H qu'une molécule établie (entre zéro et quatre). Mais ils décomposent à l'aide de seulement trois gaussiennes la région d'élongations OH ($3000 - 3800$ cm^{-1}), et attribuent sans justification chacune de ces bandes à trois types de molécules différentes, leur abondance étant proportionnelle à l'aire des gaussiennes. Ce traitement les amènent à regrouper les cinq états de leur modèle de percolation en 3 espèces, soit les molécules ayant constitué entre $0 - 1$, $2 - 3$ et $4 - 5$ liens-H. Malheureusement, ils n'expliquent pas pourquoi ils n'utilisent pas les abondances qu'ils ont obtenu grâce à la simulation gaussienne pour calculer le spectre de leurs espèces. L'analyse de ces spectres leur aurait permis de valider les hypothèses de leur modèle.

La spectroscopie NIR présente deux inconvénients majeurs : une fenêtre d'enregistrement étroite (3900 à 7600 cm^{-1}), et l'impossibilité d'observer directement des bandes de vibrations fondamentales. En dépit de ces inconvénients, cette spectroscopie fut la première utilisée pour l'étude de l'eau en raison de sa simplicité technique. Comme pour la spectroscopie MIR, les spectres NIR sont traités par un type d'analyse par facteurs et/ou une simulation gaussienne. Czarnik-Matusiewicz et *al* [19, 41] exécutent une analyse PCA et de corrélation 2D sur une série de spectres NIR (3900 à 7600 cm^{-1}) entre 20 et 80 °C. Ils montrent qu'une seule composante suffit à capter 99.6 % de la variation de l'absorbance dans la région restreinte $5585 - 4500$ cm^{-1} . Ils affirment qu'il y a trois espèces dans l'eau liquide, les deux premières étant constituées par des molécules établissant des liens-H forts et faibles, tandis que la troisième, stable sur l'ensemble des températures étudiées, est interprétée comme un catalyseur conformationnel qui permet le passage entre les deux premières espèces. Des résultats similaires sont obtenus par Segtnan et *al* [39] dans la région 6200 à 7700 cm^{-1} par une analyse PCA et de corrélation 2D ; ils trouvent qu'une seule composante suffit à

capter 99.6 % de la variation de l'absorbance, et que trois espèces coexistent, dont une stable sur tout l'intervalle de température (20 à 80 °C). Pour chaque spectres, ils utilisent deux gaussiennes pour décomposer la région 6250 à 7700 cm^{-1} . Ils montrent que l'intensité de ces gaussiennes varie inversement l'une de l'autre en fonction de la température, et interprètent ce comportement comme étant caractéristique d'un passage des molécules d'un état vers un autre. Dans un second travail, Segtnan et *al* [39] utilisent un algorithme SIMPLISMA pour déterminer le nombre, le spectre et l'abondance des espèces entre 6 et 76 °C. Cette fois, ils affirment que l'eau est constituée approximativement de deux espèces, car ils notent qu'un modèle binaire est moins valable aux plus basses températures. McCabe et *al* [30] enregistrent leur série de spectres NIR entre 20 et 80 °C sur l'intervalle restreint de 6100 à 7600 cm^{-1} , mais sans en faire l'analyse par facteurs. Ils tirent leurs conclusions de l'examen de spectres de différences et de solutions aqueuses. Ils montrent que l'eau liquide est constituée de trois espèces, dont une avec une concentration constante sur tout l'intervalle de températures. Les deux autres espèces sont formées par des molécules n'ayant qu'un seul lien-H, et par des molécules de type "glace". Dans ce modèle, comme dans celui proposé par Segtnan, les molécules de l'espèce stable facilitent le passage d'entre les autres états. Finalement, Khoshtariya et *al* [72] ont étudié par spectroscopie NIR l'eau lourde entre 5 et 85 °C sur l'intervalles 4250 à 5750 cm^{-1} . Ces auteurs font une analyse à cinq gaussiennes de la bande à 5100 cm^{-1} , et attribuent chacune de ces bandes à des oscillateurs OH dans des états différents. De ces cinq états, deux dépendent fortement de la température, un troisième faiblement, alors que les deux autres présentent une abondance stable sur l'ensemble des températures étudiées.

Dans le but de simplifier le spectre NIR de l'eau, certaines études ont été faites avec le mélange isotopique de H_2O fortement dilué dans du D_2O . Luck et *al* [28, 33, 38] ont été les premiers à réaliser ce type d'étude. L'essentiel de leur argumentation

repose sur l'observation de la bande à 7168 cm^{-1} . Ils interprètent cette bande comme étant la première combinaison de l'élongation fondamentale associée aux OH libres. Luck et *al* [28, 33, 38] défendent un modèle à trois types de groupe OH : ceux qui sont libres, ceux qui sont en liens-H parfaits, et ceux qui sont dans des liens-H imparfaits. Un modèle similaire est défendu par Angell et *al* [34]. Leurs résultats sont accompagnés par des spectres de H_2O dilué dans du D_2O , du glycérol ou en émulsion. Ils observent une constante diminution de la bande à 7168 cm^{-1} lorsque la température diminue. À $0\text{ }^\circ\text{C}$, elle disparaît complètement pour ne laisser qu'un épaulement similaire à celui de la glace. Comme Luck et *al* [28, 33, 38], ils invoquent la présence qu'une espèce de molécules dont l'abondance est relativement constante en fonction de la température, les deux autres espèces étant constituées par des molécules ayant établi des liens-H faibles ou forts.

Malgré son intérêt, ce corpus de travaux de spectroscopie NIR présente trois défauts majeurs. Premièrement, le spectre des espèces n'est jamais calculé, ou calculé de façon fiable. Les analyses PCA ne permettent d'obtenir que des spectres abstraits qui ne peuvent être interprétés physiquement. Dans le cas de Segtnan et *al* [39], l'approche SIMPLISMA produit des résultats dont la fiabilité est douteuse. La correction arbitraire de la ligne de base, dont les conséquences négatives sont visibles sur les spectres de résidus, perturbe l'exécution de l'algorithme ; mais surtout, la première fréquence identifiée par SIMPLISMA (7700 cm^{-1}) comme étant une fréquence où il n'y a qu'une seule espèce qui absorbe est le dernier point de l'intervalle qu'ils ont étudié (6250 à 7700 cm^{-1}). Les auteurs n'ont pas repris leur analyse avec un intervalle plus large, de façon à montrer que l'identification des fréquences par SIMPLISMA n'est pas trivial⁵. La seconde critique concerne la si-

5. La même technique appliquée sur les spectres de ce travail a produit des résultats qui dépendaient de l'intervalle étudié, les fréquences identifiées par l'algorithme SIMPLISMA étant toujours les fréquences extrême de l'intervalle.

mulation en gaussiennes des spectres expérimentaux. Tous ces travaux montrent que l'eau liquide est composée d'un minimum de deux espèces; de cette façon, chaque spectre expérimental est la somme de deux spectres d'espèce. Mais puisque chaque spectre d'espèce peut être décomposé à l'aide d'une série de gaussiennes, un spectre expérimental sera la somme de deux séries de gaussiennes. Ainsi, décomposer un spectre expérimental avec une seule série de gaussiennes constitue une erreur. De plus, Khoshtariya, Czarnik-Matusiewicz et *al* [41, 72] n'attribuent pas les gaussiennes aux modes de vibrations fondamentaux de l'eau, mais plutôt à des types d'oscillateurs, ce qui constitue une étonnante erreur d'interprétation concernant la nature des spectres de vibrations⁶. Finalement, les études de H₂O fortement dilué dans du D₂O, quoique intéressantes, ont deux défauts importants. Premièrement, l'interprétation des spectres est incomplète. Dans la région typiquement étudiée (5400 à 7800 cm⁻¹), au moins cinq bandes sont manifestement visibles, et ni Luck, ni Angell et leurs coauteurs [28, 33, 34, 38] n'en fournissent une interprétation satisfaisantes. Deuxièmement, le type de spectres qu'ils interprètent n'est pas bien défini. En effet, Max et Chapados ont montré qu'au degré de dilution étudié (environ 17 % de H₂O), un mélange isotopique est composé de trois facteurs distincts [11]. Ainsi, il est possible que la bande à 7168 cm⁻¹ qu'ils associent aux OH libres soit attribuable à un de ces facteurs. Autrement dit, il se peut que la dilution de H₂O dans du D₂O, au lieu d'apporter la simplification attendue, complique d'avantage le problème⁷. On peut également invoquer un autre argument pour invalider ce type de résultats : la bande ν_3 d'un OH libre est située à 3707 cm⁻¹ [124] de telle sorte que l'harmonique de cette bande serait un peu en bas de 7414 cm⁻¹. Même en tenant compte de l'anharmonicité la bande à 7168 cm⁻¹ est trop loin pour être attribuée à des OH libres.

6. Erreur d'autant plus étonnante que la majorité des manuels d'initiation à la spectroscopie vibrationnelle utilisent l'exemple de la molécule d'eau pour illustrer le concept de modes normaux de vibrations.

7. Ce dernier point met en évidence la nécessité d'élucider la nature des liquides purs avant d'aborder le problème des mélanges isotopiques.

Aucunes des études citées précédemment n'apportent une réponse satisfaisante au problème de la structure de l'eau liquide. Les modèles proposés, à la lumière des résultats obtenus jusqu'à maintenant, ont essentiellement trois défauts majeurs : *i)* ils ne trouvent pas le bon nombre d'espèces ou le trouvent de façon triviale ou inexploitable ; *ii)* ils posent l'existence de liens-H brisés ; *iii)* ils interprètent de la mauvaise façon leur simulation gaussienne.

La dernière section de ce chapitre aborde l'élaboration d'un modèle de la structure de l'eau liquide qui prend en compte l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus jusqu'à maintenant.

8.2.4 Une autre proposition : un empilement de cubes

Il n'est pas facile de construire un modèle précis de la structure de l'eau liquide. Jusqu'à maintenant, il a été démontré que ce liquide est composé de deux types de sous-structures formant des cubes différant légèrement dans l'arrangement de leurs atomes d'oxygène et d'hydrogène : l'espèce froide est un cube régulier, alors que la seconde espèce est un parallélépipède irrégulier. L'eau liquide est un empilement plus ou moins parfait de ces cubes, le degré de perfection dépendant de l'abondance de l'espèce chaude. En effet, il est possible d'empiler parfaitement les cubes de l'espèce froide en raison de leurs dimensions régulières, ce qui n'est pas possible avec ceux de l'espèce chaude en raison de leur nature irrégulière. Faisons l'hypothèse suivante.

Hypothèse 1 \rightarrow **L'empilement des cubes** : lorsque la première espèce est en assez grande abondance, l'empilement est stable malgré les défauts apportés par l'espèce chaude, et les molécules constituent alors un liquide ; mais lorsque les cubes de l'espèce chaude sont trop nombreux, l'empilement n'est plus stable et les molécules se séparent les unes des autres : il y a évaporation.

Pour valider cette hypothèse, il faut tenter de comprendre comment leur équilibre peut être rompu. Rappelons qu'il n'y a pas de liens-H de brisés lorsque la température de l'eau est augmentée. Les ruptures de liens-H, évidemment nécessaire pour produire l'évaporation, interviennent brusquement à 100 °C ; avant ce changement, il n'y a que le passage des molécules de l'espèce froide à l'espèce chaude. On doit insister sur cet aspect crucial : le chauffage de l'eau augmente le nombre de défauts de sa structure mais ne brise aucuns liens-H. L'origine du déséquilibre des cubes se trouve ailleurs.

Pour identifier cette origine, il faut regarder du côté du saut de proton. On sait que la rotation des molécules est assurée par les sauts de protons, et ils se produisent d'autant plus facilement qu'une ligne d'atomes OHO forment un axe bien défini. Ceci est possible dans les cubes de l'espèce froide en raison de ces dimensions régulières ; par contre, il en va autrement pour l'espèce chaude. Faisons maintenant une deuxième hypothèse.

Hypothèse 2 → L'effet stabilisateur du saut de proton : lorsque l'abondance de l'espèce chaude est trop grande, la présence de tous les défauts structuraux qui lui sont associés empêchent les sauts de protons de se produire régulièrement. À partir de ce moment, les liens-H se trouvent affaiblis et ne suffisent plus à maintenir la cohésion du liquide, et l'évaporation se produit.

La première hypothèse est relativement facile à démontrer à partir des résultats expérimentaux obtenus jusqu'à maintenant. A 0 °C, l'espèce froide constitue 76 % de l'eau liquide, à 100 °C, seulement 7 %. Manifestement, cette espèce a un effet fortement stabilisateur sur l'organisation moléculaire : elle doit avoir presque complètement disparue pour que le liquide s'évapore.

TABLE 8.4 – **Fréquences de vibrations des modes ν_1 et ν_3 pour différentes configurations.**

	ν_1 (cm ⁻¹)	Δ^a (cm ⁻¹)	ν_3 (cm ⁻¹)	Δ^a (cm ⁻¹)	Nb. de sauts
vapeur	3657	...	3756	...	0
OH ₂	3508	-149	3608	-148	0
OH ₃	3282	-226	3473	-135	1
OH ₄	3223	-59	3391	-82	2
espèce froide	3224	+1	3391	0	4
espèce chaude	3230	+6	3393	+2	4

a. Valeurs de la variation de la position par rapport à la valeur de la ligne précédente.

La deuxième hypothèse est plus difficile à valider. L'effet stabilisateur du saut du proton peut être démontré à partir des fréquences de vibrations des modes ν_1 et ν_3 dans différentes configurations. La fréquence de vibration des modes ν_1 et ν_3 varie inversement en fonction de la force des liens-H : un lien-H fort affaiblit le lien covalent OH en "tirant" sur l'atome d'hydrogène ; en conséquence, les vibrations ν_1 et ν_3 se produisent à des fréquences plus basses puisqu'elles nécessitent moins d'énergie. Ainsi, l'examen de la fréquence de vibrations des modes symétrique et asymétrique permettra de voir l'effet du saut proton sur la stabilité d'une molécule d'eau.

En étudiant des mélanges acétone-eau [93], Max et Chapados ont montré qu'un atome d'oxygène peut se retrouver dans trois configurations distinctes : OH₂, OH₃ et OH₄. L'acétone peut recevoir deux liens-H, mais ne peut en donner en raison de l'absence d'hydrogène labile. Dans OH₂, l'atome d'oxygène a donné deux liens-

H à autant de molécules d'acétone; dans OH₃, en plus des deux liens-H donnés à l'acétone, l'atome d'oxygène a reçu un lien-H d'une molécule d'eau voisine; et finalement, dans OH₄, l'oxygène a reçu un deuxième lien-H d'une seconde molécule d'eau. Le tableau 8.4 montre les positions des bandes ν_1 et ν_3 pour la vapeur, OH₂, OH₃ et OH₄ dans l'acétone, et pour les espèces froide et chaude [93].

En phase gazeuse, les molécules d'eau n'établissent aucun lien-H : ν_1 et ν_3 sont alors à leur fréquence maximale (3508 et 3608 cm⁻¹, respectivement). Pour OH₂, la formation de deux liens-H avec l'acétone produit par rapport à la phase gazeuse une baisse de fréquence de 149 et 148 cm⁻¹ pour ν_1 et ν_3 , respectivement; la formation d'un troisième lien-H avec OH₃ induit une diminution de 226 et 135 cm⁻¹ par rapport à OH₃; quant à OH₄, la diminution est, par rapport à OH₃, de seulement 59 et 82 cm⁻¹. Mais pour OH₃ et OH₄, les liens-H établis avec une autre molécule d'eau sont différents de ceux formés avec l'acétone : dans le premier cas, le saut du proton est possible en raison de la présence d'hydrogène labile, tandis que dans le second, le saut du proton est impossible. Ce qu'il y a de particulier avec ces positions, c'est que la création d'un seul lien-H avec saut de proton provoque un abaissement en fréquence plus important que la formation de deux liens-H sans saut. Les positions de ν_1 et ν_3 pour OH₄ et les espèces froide et chaude montrent que l'ajout d'un deuxième lien-H avec le saut du proton ne modifie pas significativement la force des liens-H. Cette analyse des fréquences de vibrations des modes ν_1 et ν_3 permet d'obtenir deux conclusions importantes : *i*) la formation de liens-H affaiblit les liens covalents OH; et *ii*) la création de liens-H avec le saut de proton possible renforce considérablement les autres liens-H; dit autrement, les sauts de proton stabilise la molécule d'eau.

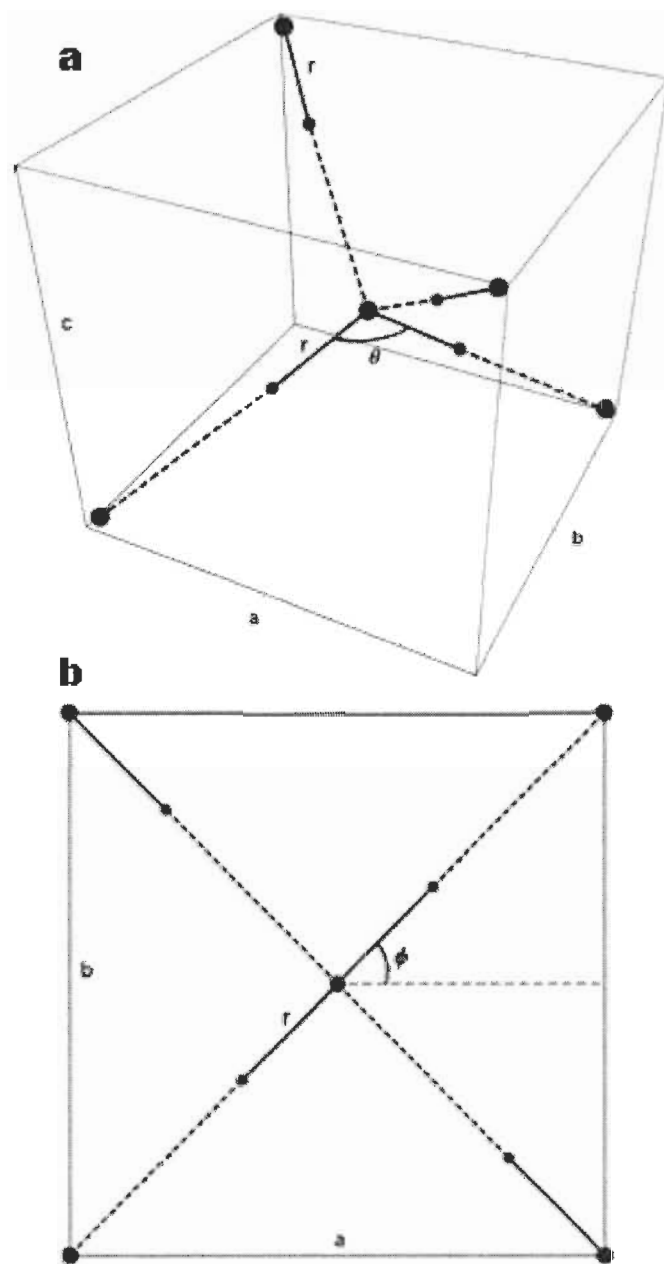


FIGURE 8.1 – Représentation schématique d'un atome d'oxygène entouré de quatre autres atomes identiques : vue latérale (a) et du dessus (b). Les atomes d'hydrogène sont représentés par des petites sphères ; et les liens covalents et H par des traits continus et discontinus, respectivement.

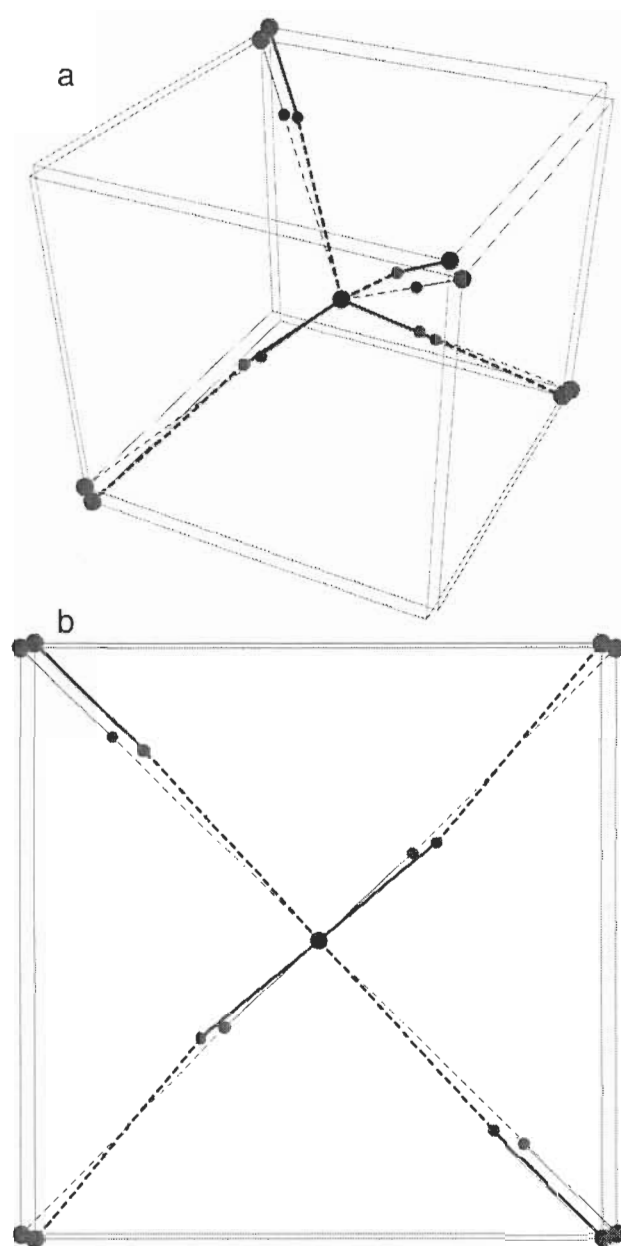


FIGURE 8.2 – Représentation schématique de l'espèce froide (traits minces) et chaude (traits épais) : vue latérale (a) et du dessus (b). Les atomes d'hydrogène sont représentés par des petites sphères ; et les liens covalents et H par des traits continus et discontinus, respectivement.

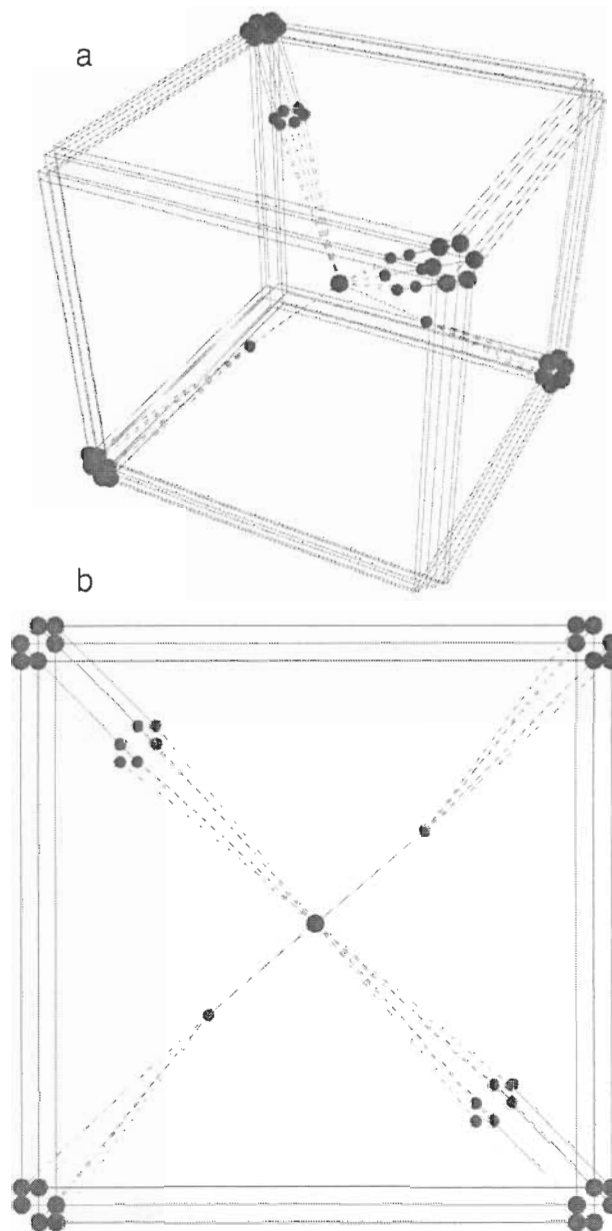


FIGURE 8.3 – Représentation schématique des différentes espèces chaudes : vue latérale (a) et du dessus (b). Ces différentes espèces chaudes sont obtenues en faisant prendre aux paramètres a , b et c les six valeurs possibles.

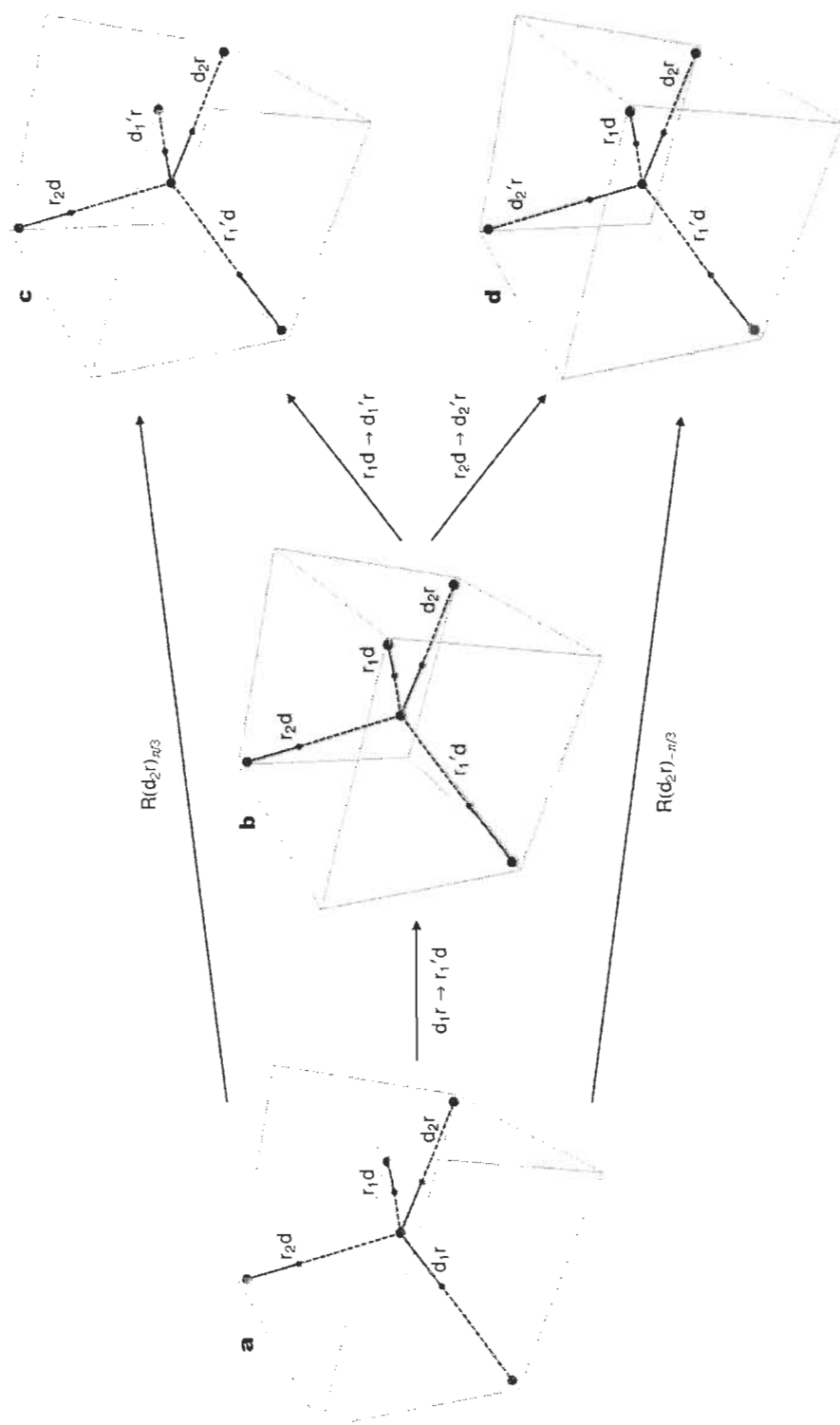


FIGURE 8.4 – Représentation schématique de la rotation d'une molécule d'eau. La molécule b a subi un seul saut de proton et ne possède plus la symétrie C_{2v} ; par contre, après un deuxième saut, la symétrie C_{2v} est retrouvée (molécule c et d); et ces sauts produisent la rotation de la molécule.

Chapitre 9

Conclusion

9.1 Objectifs

Cette thèse avait trois objectifs : *i)* collecte de spectres MIR-ATR de H_2O et D_2O purs en fonction de la température, *ii)* l'analyse par facteurs des séries de spectres MIR-ATR, réaliser la construction des spectres complets des espèces et leur décomposition gaussienne; et *iii)* l'élaboration d'un modèle de la structure de l'eau liquide. Ils ont tous été atteints.

Collecte de spectres MIR-ATR Le chapitre 3 décrit avec précision l'approche expérimentale utilisée pour l'enregistrement des spectres MIR-ATR de H_2O et D_2O purs en fonction de la température. Ces spectres ont été présentés au chapitre 4. En raison des difficultés liées à la formation de bulles de gaz sur le cristal ATR, l'intervalle de température étudié a été restreint à $29.0 - 91.2$ °C pour H_2O , et $29.0 - 93.1$ °C pour D_2O . En dépit du fait que la température limite de 100 °C n'ait pu être atteinte, les spectres obtenus couvrent une gamme de température suffisamment importante pour qu'il soit possible d'en tirer de l'information sur la structure de l'eau liquide.

Analyse par facteurs des spectres MIR-ATR L'analyse par facteurs des spectres MIR-ATR de H_2O et D_2O purs en fonction de la température a été exécutée avec succès, les résultats étant présentés au chapitre 4. Ces calculs ont permis de montrer que deux et seulement deux facteurs principaux sont nécessaires pour reproduire les spectres expérimentaux de chaque liquide. De plus, ces résultats ont été confirmés par une analyse identique appliquée à des spectres de la région FIR. Par la suite, en utilisant des résultats de la région FIR, la transformation des spectres MIR-ATR en spectres de la partie réelle n et imaginaire k de l'indice de réfraction a permis de construire les spectres complets de transmission de H_2O et D_2O entre 25 et 80 °C. Ces spectres complets ont été utilisés pour calculer les spectres et l'abondance des deux espèces ; la décomposition gaussienne des spectres d'espèces a permis de mieux comprendre leur structure ; finalement, il a été démontré que ces espèces étaient associées à des températures limites de -18 et 122 °C.

Élaboration d'un modèle L'élaboration d'un modèle exact de la structure de l'eau liquide n'est pas une tâche facile à accomplir. Le problème est complexe. Malgré tout, de la collection de résultats expérimentaux énumérés à la section 8.1.3, a émergé un intéressant modèle. D'une part, l'analyse par facteurs a montré que l'eau liquide est composée de deux espèces et qu'aucuns liens-H n'est brisés lorsque la température est augmentée ; et d'autre part, les données de diffraction des rayons X montrent que les deux espèces diffèrent uniquement par leur géométrie, les atomes d'oxygène de l'espèce froide, contrairement à ceux de l'espèce chaude, définissant un cube régulier. L'eau liquide, dans l'intervalle de température étudié, est toujours composée d'un empilement de ces cubes. L'espèce froide est nécessaire à la stabilité du liquide, alors que les défauts de l'espèce chaude déstabilisent la structure ; dit autrement, plus l'espèce chaude est abondante, plus les défauts dans le réseau de liens-H sont nombreux, et plus la structure de l'eau diffère de l'organisation optimale. Cette première partie du modèle n'explique pas la transition de phase intervenant à 100 °C : immédiatement

sous cette température, les molécules possèdent quatre liens-H et forment un liquide ; immédiatement au-dessus de cette même température, ils constituent un gaz et ne possède plus de liens-H. Il a été suggéré que la soudainement rupture des liens-H à 100 °C résidait dans l'arrêt complet des sauts de protons. En examinant les modes de vibrations ν_1 et ν_3 dans divers états, il a été démontré que le saut de proton a un effet stabilisateur sur les liens-H. Il devient alors possible qu'une trop grande abondance de défauts induite par l'espèce chaude provoque un arrêt des sauts de protons, déstabilisant ainsi toute l'architecture de liens-H.

9.2 Problèmes à résoudre

Malgré les avancées réalisées jusqu'à maintenant, le problème de la structure de l'eau liquide est loin d'être complètement résolu. Il reste certainement deux autres problèmes majeurs qui n'ont pu être abordés directement dans ce travail, soit le mécanisme exact du saut de proton, et la mobilité des molécules.

9.2.1 Le saut du proton

Le saut du proton est un phénomène mal compris et peu étudié, même si manifestement il joue un grand rôle dans la structure de l'eau liquide. A la section 8.2.2, il a été représenté par l'équation suivante :

$$d_i r \rightleftharpoons r_i d \quad (9.1)$$

c'est-à-dire que lorsqu'il se produit, les sites donneurs et receveurs échangent leur rôle ; ou encore, que la partie covalente du lien entre deux atomes d'oxygène devient un lien-H, alors que la partie lien-H se transforme en lien covalent. Mais cette équation ne fait que représenter formellement le saut du proton sans pour autant expliquer son fonctionnement exact. Par contre, elle indique que le proton d'un atome d'hydrogène peut se trouver dans deux états différents : en lien-H ou covalent. Puisqu'il s'agit

d'un phénomène microscopique, on peut certainement utiliser le formalisme de la mécanique quantique pour tenter de le décrire. Ainsi, soit $|C\rangle$ et $|H\rangle$ les vecteurs d'état du proton lorsqu'il est dans un lien covalent et hydrogène, respectivement. L'hamiltonien H décrivant un système à deux états est [128] :

$$H = \begin{pmatrix} E & -a \\ -a & E \end{pmatrix} \quad (9.2)$$

où a est une constante réelle positive. Les vecteurs propres $|E_1\rangle$ et $|E_2\rangle$ d'un tel hamiltonien sont :

$$|E_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|C\rangle + |H\rangle) \quad (9.3)$$

$$|E_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|C\rangle - |H\rangle) \quad (9.4)$$

$$(9.5)$$

tandis que pour les valeurs propres associées E_1 et E_2 , on trouve :

$$E_1 = E - a \quad (9.6)$$

$$E_2 = E + a \quad (9.7)$$

Puisque le proton n'est pas dans un état stationnaire, la probabilité qu'il se trouve dans l'état $|C\rangle$ et $|H\rangle$ change avec le temps; en fait, il oscille entre $|C\rangle$ et $|H\rangle$ avec une période égale à $\frac{h}{a}$ où h est la constante de Planck. La constante a est la différence d'énergie entre les deux états : $\Delta E = E_2 - E_1 = a$; et elle peut être évaluée si la période à laquelle le saut de proton se produit est connue. Saykally et al [130] suggèrent que la valeur de cette période ne peut dépasser 200 ps; si on prend cette valeur précise, on trouve $a \approx 4.2$ cal/mole. Comparé à la force d'un lien-H (2 à 21 kcal), cette valeur est plutôt faible. Mais elle permet certainement de mieux comprendre comment les défauts de l'espèce chaude peuvent stopper le saut

de proton. En effet, dans la situation idéale où les liens-H sont linéaires, le proton peut sauter la barrière de potentiel de 4.2 cal/mole, mais lorsque les défauts sont en trop grande abondance, la hauteur de cette barrière augmente et le saut du proton n'est plus possible¹.

9.2.2 La mobilité des molécules

La mobilité des molécules est probablement le plus important problème créé par le modèle de l'empilement des cubes. Il a été clairement démontré que toutes les molécules formaient à toutes les températures quatre liens-H, la rupture de ces derniers n'intervenant qu'à 100 °C. *A priori*, ce réseau intègre de liens-H est rigide, la position relative des molécules ne pouvant véritablement varier ; mais une telle organisation est plutôt caractéristique d'un solide, alors que l'eau liquide est ... un liquide ! Il a été proposé à la section 8.2.2 un mécanisme pour la rotation moléculaire qui laissait intact le réseau de liens-H : en quelque sorte, la moitié du problème est résolu. Il est raisonnable d'émettre l'hypothèse que le saut du proton joue un rôle prépondérant dans la mobilité des molécules. Mais pour la moment, aucune solution n'a pu être trouvée à ce problème.

9.2.3 Pistes de solutions

Le problème de la structure de l'eau liquide peut encore être exploré avec la spectroscopie infrarouge. L'étude de l'effet de la température sur des mélanges isotopiques H₂O/D₂O est la suite logique de ce travail. Même si Maréchal a déjà examiné ces systèmes [61], les résultats qu'il a obtenu ne sont pas satisfaisants en raison de la présence de motifs sigmoïdaux sur ces spectres d'espèces. Max et Chapados ont

1. Cette description du saut du proton aurait pu se retrouver à la section 8.2.4 comme argument en faveur de l'hypothèse relative à l'effet stabilisateur du saut du proton. Mais en raison de sa tournure (assez) spéculative, il a été jugé plus adéquat que cette description soit considérée comme une éventuelle piste de solution plutôt qu'un fait établi.

démontré que de tels mélanges sont constitués de cinq facteurs principaux [11]; il serait intéressant de vérifier si la variation de la température ne doublerait pas ce nombre.

La température n'est pas le seul moyen efficace pour perturber la structure de l'eau. La pression peut également être utilisée [103, 112, 114, 131, 132]; il a été observé [112] que la pression a un effet similaire à la température, dans la mesure où elle laisse le nombre de liens-H intact, mais modifie les distances relatives entre les atomes d'oxygène.

Au-delà des mesures expérimentales, des calculs *ab initio* peuvent aussi être une source intéressante d'information sur l'arrangement possible des molécules. En particulier, il serait peut-être possible de calculer les spectres des deux espèces puisque plusieurs paramètres géométriques sont déjà connus. De tels calculs pourraient également être utilisés pour tenter de mieux saisir la nature du saut du proton. Bizarrement, les auteurs réalisant ce genre d'opérations négligent d'inclure cet important phénomène dans leurs hypothèses de départ [133, 134].

9.3 La nature de l'eau liquide

Affirmer que l'eau liquide est une substance unique tient de la tautologie. En plus des problèmes déjà discutés, un tout autre niveau de complexité apparaît lorsqu'on pose la question suivante : qu'est-ce qu'une molécule d'eau ? Pour les autres molécules, il est facile de répondre à ce genre de question. Prenons par exemple une molécule de dodécane ($C_{12}H_{26}$). En phase gazeuse, en l'absence d'interactions moléculaires, ces objets forment des entités covalentes qui sont toujours bien définies ; il en va de même en phase liquide en raison des interactions de van der Waals trop

faibles; c'est-à-dire que pour ce type de molécules, l'entité covalente $C_{12}H_{26}$ peut être "suivi" en tout temps dans le liquide. Pour l'eau, la situation est différente. En phase gazeuse, une molécule d'eau est un ensemble de trois atomes (un oxygène et deux hydrogène) unis par des liens covalents, et elle est toujours bien définie. Mais il en va différemment en phase liquide. Cette fois, la triade atomique covalente H_2O n'est plus bien définie; on ne peut pas "suivre" une molécule d'eau en raison de l'incessant saut du proton qui échange constamment les atomes d'hydrogène entre les atomes d'oxygène. L'interaction hydrogène estompe littéralement les limites entre les molécules. Il devient dès lors plus approprié de parler de l'eau liquide comme des d'atomes d'oxygène en interaction avec d'autres atomes d'oxygène via des atomes d'hydrogène. Puisque chaque atome d'hydrogène est partagé entre deux atomes d'oxygène, il serait alors adéquat de remplacer la formule habituelle H_2O par une autre qui reflète mieux cette réalité, soit $OH_{4(1/2)}$.

Bibliographie

- [1] J. E. Bertie, M. K. Ahmed, H. H. Eysel. Infrared intensities of liquids. 5. optical and dielectric constants, integrated intensities, and dipole moment derivatives of H_2O and D_2O at $22^\circ C$. *J. Phys. Chem.*, 93 :2210–2218, 1989.
- [2] J. E. Bertie, Z. Lan. Infrared intensities of liquids XX : the intensity of the *oh* stretching band of liquid water revisited, and the best current values of the optical constant of $H_2O(l)$ at $25^\circ C$ between 15,000 and 1 cm^{-1} . *Appl. Spectrosc.*, 50 :1047–1057, 1996.
- [3] P. Ball. Water -an enduring mystery. *Nature*, 452 :291–292, 2008.
- [4] Y. Gingras, P. Keating, C. Limoges. *Du scribe au savant*. Boréal, 1998.
- [5] J. Baker. Water, water, not everywhere? *Science*, 317 :1705–1705, 2007.
- [6] Y. Maréchal. *The hydrogen bond and the water molecule*. Elsevier, 2007.
- [7] P. Ball. *Life's matrix : a biography of water*. University of california press, 2001.
- [8] M. Prakash, D. Quéré, J. W. M. Bush. Surface tension transport of prey by feeding shorebirds : the capillary ratchet. *Science*, 320 :931–934, 2008.
- [9] J. R. Collins. Change in the infra-red absorption spectrum of water with temperature. *Phys. Rev.*, 26 :771–779, 1925.

- [10] A. Tokmakoff. Shining light on the rapidly evolving structure of water. *Science*, 317 :54–55, 2007.
- [11] J.-J. Max, C. Chapados. Isotope effects in liquid water by infrared spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 116 :4626–4642, 2002.
- [12] F. N. Keutsch, R. S. Fellers, M. G. Brown, M. R. Viant, P. B. Petersen, R. J. Saykally. Hydrogen bond breaking dynamics of the water trimer in the translational and librational band region of liquid water. *J. Am. Chem. Soc.*, 123 :5938–5941, 2001.
- [13] D. R. Lide. *Handbook of chemistry and physics*. CRC Press, 1997.
- [14] A. K. Ångström. Some observations on selective reflection from solutions in the infra-red. *Phys. Rev.*, 3 :47–55, 1914.
- [15] G. E. Grantham. The infra-red absorption spectra of alkali hydroxides. *Phys. Rev.*, 18 :339–349, 1921.
- [16] J. R. Collins. The effect of certain dissolved substances on the infra-red absorption of water. *Phys. Rev.*, 20 :486–498, 1922.
- [17] J. R. Collins. The effect of high pressure on the near infrared absorption spectrum of certain liquids. *Phys. Rev.*, 39 :305–310, 1930.
- [18] H. R. Zelsmann. Temperature dependence of the optical constant for liquid H₂O and D₂O in the far IR region. *J. Mol. Struc.*, 350 :95–114, 1995.
- [19] B. Czarnik-Matusiewicz, S. Pilorz, J. P. Hawranek. Temperature-dependent water structural transitions examined by near-ir and mid-ir spectra analyzed by multivariate curve resolution and two-dimensional correlation spectroscopy. *Anal. Chim. Acta*, 544 :15–25, 2005.

- [20] J. W. Ellis. Polymers and new infrared absorption bands of water. *Phys. Rev.*, 38 :693–698, 1931.
- [21] J. R. Collins. The near infrared absorption band of liquid water at $1.79\ \mu$. *Phys. Rev.*, 52 :88–90, 1937.
- [22] J. R. Collins. A new infra-red absorption band of liquid water at 2.52μ . *Phys. Rev.*, 55 :470–472, 1939.
- [23] D. Williams, W. Millett. The effects of various ions on the infra-red absorption of water. *Phys. Rev.*, 66 :6–8, 1944.
- [24] R. L. Meeker, F. E. Critchfield, E. T. Bishop. Water determination by near infrared spectrophotometry. *Anal. Chem.*, 34 :1510–1511, 1962.
- [25] M. R. Thomas, H. A. Scheraga. A near-infrared study of hydrogen bonding in water and deuterium oxide. *J. Phys. Chem.*, 69 :3722–3726, 1965.
- [26] W. E. Keder, D. R. Kalkwarf. Near-infrared determination of deuterium oxide in water. *Anal. Chem.*, 38 :1288–1288, 1966.
- [27] R. D. Kimbrough Jr, R. W. Askins. Infrared analysis of heavy water-water mixtures of intermediate ($3 - 97\%$) concentration. *Anal. Chem.*, 41 :1147–1148, 1969.
- [28] W. A. P. Luck, W. Ditter. Approximate methods for determining the structure of H_2O and HOD using near-infrared spectroscopy. *J. Phys. Chem.*, 74 :3687–3695, 1970.
- [29] W. A. P. Luck. The near-infrared spectra of water and heavy water at temperatures between 25 and 390° . *J. Phys. Chem.*, 74 :4006–4007, 1970.
- [30] W. C. MacCabe, S. Subramanian, H. F. Fisher. A near-infrared spectroscopic investigation of the effect of temperature on the structure of water. *J. Phys. Chem.*, 74 :4360–4369, 1970.

- [31] J.-J. Péron, C. Bourdéron, C. Sandorfy. On the existence of free OH groups in liquid water. *Can. J. Chem.*, 49 :3901–3903, 1971.
- [32] K. F. Palmer, D. Williams. Optical properties of water in the near infrared. *J. Opt. Soc. Am.*, 64 :1107–1110, 1974.
- [33] W. A. P. Luck. A model of hydrogen-bonded liquids. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 :28–41, 1980.
- [34] C. A. Angell, V. Rodgers. Near infrared spectra and the disrupted network model of normal and supercooled water. *J. Chem. Phys.*, 80 :6245–6252, 1984.
- [35] J. Lin, C. W. Brown. Near-IR fiber-optic temperature sensor. *App. Spectrosc.*, 47 :62–68, 1993.
- [36] J. Lin, C. W. Brown. Universal approach for determination of physical and chemical properties of water by near-IR spectroscopy. *App. Spectrosc.*, 47 :1720–1727, 1993.
- [37] W. A. P. Luck, D. Klein, K. Rangswatananon. Anti-cooperativity of the two water OH groups. *J. Mol. Struct.*, 416 :287–296, 1997.
- [38] W. A. P. Luck. The importance of cooperativity for the properties of liquid water. *J. Mol. Struct.*, 448 :131–142, 1998.
- [39] V. H. Segtnan, S. Šašić, T. Isaksson, Y. Ozaki. Studies on the structure of water using two-dimensional near-infrared correlation spectroscopy and principal component analysis. *Anal. Chem.*, 2001 :3153–3161, 2001.
- [40] S. Šašić, V. H. Segtnan, Y. Ozaki. Self-modeling curve resolution study of temperature-dependent near-infrared spectra of water and the investigation of water structure. *J. Phys. Chem. A*, 106 :760–766, 2002.

- [41] B. Czarnik-Matusiewicz, S. Pilorz. Study of the temperature-dependent near-infrared spectra of water by two-dimensional correlation spectroscopy and principal components analysis. *Vib. Spectrosc.*, 40 :235–245, 2006.
- [42] M. Falk, T. A. Ford. Infrared spectrum and structure of liquid water. *Can. J. Chem.*, 44 :1699–1707, 1966.
- [43] V. Thornton, F. E. Condon. Infrared spectrometric determination of deuterium oxide in water. *Anal. Chem.*, 22 :690–691, 1950.
- [44] P. A. Giguère, K. B. Harvey. On the infrared absorption of water and heavy water in condensed states. *Can. J. Chem.*, 34 :798–808, 1956.
- [45] E. Fishman, P. Saumagne. Near-infrared spectrum of liquid water from 30 to 374°. *J. Phys. Chem.*, 69 :3671, 1965.
- [46] C. Salama, D. A. I. Goring. A thermally induced transition in the intensity of the infrared absorption of water at 2100 cm^{-1} . *J. Phys. Chem.*, 12 :3838–3841, 1966.
- [47] K. A. Hartman Jr. The structure of water and the stability of the secondary structure in biological molecules. an infrared and proton magnetic resonance study. *J. Phys. Chem.*, 70 :270–276, 1966.
- [48] M. R. Querry, B. Curnutte, D. Williams. Refractive index of water in the infrared. *J. Opt. Soc. Am.*, 59 :1299–1305, 1969.
- [49] W. A. Senior, R. E. Verrall. Spectroscopic evidence for the mixture model in HOD solutions. *J. Phys. Chem.*, 73 :4242–4249, 1969.
- [50] H. R. Wyss, M. Falk. Infrared spectrum of HDO in water and in NaCl solution. *Can. J. Chem.*, 48 :607–614, 1970.

- [51] R. Oder, D. A. I. Goring. Temperature dependence of the 1555 cm^{-1} infrared absorption band in liquid D_2O : inflection points. *Can. J. Chem.*, 48 :3790–3796, 1970.
- [52] A. N. Rusk, D. Williams, M. R. Querry. Optical constants of water in the infrared. *J. Opt. Soc. Am.*, 61 :895–903, 1971.
- [53] C. W. Robertson, D. Williams. Lambert absorption coefficients of water in the infrared. *J. Opt. Soc. Am.*, 61 :1316–1320, 1971.
- [54] E. C. W. Clarke, D. N. Glew. Evaluation of unbonded O-H groups for HDO in liquid D_2O from infrared absorptivity measurements. *Can. J. Chem.*, 50 :1655–1665, 1971.
- [55] G. M. Hale, M. R. Querry, A. N. Rusk, D. Williams. Influence of temperature on the spectrum of water. *J. Opt. Soc. Am.*, 62 :1103–1108, 1972.
- [56] O. D. Bonner. Resolution of an infrared band of HDO into hydrogen-bonded and nonbonded components. *J. Phys. Chem.*, 76 :1228–1229, 1972.
- [57] P. P. Sethna, K. F. Palmer, D. Williams. Optical constants of D_2O in the infrared. *J. Opt. Soc. Am.*, 68 :815–817, 1978.
- [58] Y. Y. Efimov, Y. I. Naberukhin. Justification for the continuous model of the structure of liquid water from an analysis of the temperature dependence of the vibrational spectra. *J. Struct. Chem.*, 21 :328–336, 1980.
- [59] D. M. Wieliczka, S. Weng, M. R. Querry. Wedge shaped cell for highly absorbent liquids : infrared optical constants of water. *Appl. Opt.*, 28 :1714–1719, 1989.
- [60] J. E. Bertie, M. K. Ahmed, S. Baluja. Infrared intensities of liquids. 6. a study of the effect of water purity and dissolved gases on the intensity of the OH stretching band of $\text{H}_2\text{O(l)}$. *J. Phys. Chem.*, 93 :6660–6661, 1989.

- [61] Y. Maréchal. Infrared spectra of water. I. effect of temperature and of H/D isotopic dilution. *J. Chem. Phys.*, 95 :5565–5573, 1991.
- [62] A. A. Christy, O. M. Kvalheim, F. O. Libnau, G. Aksnes, J. Toft. Interpretation of chemical structural changes by target-projection analysis of infrared profiles. *Vib. spectrosc.*, 6 :1–14, 1993.
- [63] Y. Maréchal. Infrared spectra of a poorly know species : water. 3. *J. Phys. Chem.*, 97 :2846–2850, 1993.
- [64] Y. Maréchal. Infrared spectra of water. *ii* : dynamics of H₂O(D₂O) molecules. *J. Phys. II France*, 3 :557–571, 1993.
- [65] F. O. Libnau, J. Toft, A. A. Christy, O. M. Kvalheim. Structure of liquid water determined from infrared temperature profiling and evolutionary curve resolution. *J. Am. Chem. Soc.*, 116 :8311–8316, 1994.
- [66] F. O. Libnau, O. M. Kvalheim, A. A. Christy, J. Toft. Spectra of water in the near- and mid-infrared region. *Vib. spectrosc.*, 7 :243–254, 1994.
- [67] F. O. Libnau, A. A. Christy, O. M. Kvalheim. Determination of the equilibrium constant and resolution of the HOD spectrum by alternating least-squares and infrared analysis. *Appl. Spectrosc.*, 49 :1431–1437, 1995.
- [68] S. Y. Venyaminov, F. G. Prendergast. Water (H₂O and D₂O) molar absorptivity in the 1000 – 4000 cm⁻¹ range and quantitative infrared spectroscopy of aqueous solutions. *Anal. Biochem.*, 248 :234–245, 1997.
- [69] T. Iwata, J. Koshoubu, C. Jin, Y. Okubo. Temperature dependence of the mid-infrared OH spectral band in liquid water. *Appl. Spectrosc.*, 51 :1269–1275, 1997.
- [70] J.-J. Max, C. Chapados. Influence of anomalous dispersion on the ATR spectra of aqueous solutions. *Appl. Spectrosc.*, 53 :1045–1053, 1999.

- [71] M. Hancer, R. P. Sperline, J. D. Miller. Anomalous dispersion effects in the IR-ATR spectroscopy of water. *Appl. Spectrosc.*, 54 :138–143, 2000.
- [72] D. E. Khoshtariya, T. D. Dolidze, P. Lindqvist-Reis, A. Neubrand, R. van Eldik. Liquid water (D_2O) : a dynamic model emerging from near-infrared DO-D stretching overtones studies. *J. Mol. Liq.*, 96-97 :45–63, 2002.
- [73] T. Tassaing, Y. Danten, M. Besnard. Infrared spectroscopic study of hydrogen-bonding in water at high temperature and pressure. *J. Mol. Liq.*, 101 :149–158, 2002.
- [74] K. Masuda, T. Haramaki, S. Nakashima, B. Habert, I. Martinez, S. Kashiwabara. Structural change of water with solutes and temperature up to 100°C in aqueous solutions as revealed by attenuated total reflectance infrared spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, 57 :274–281, 2003.
- [75] S. Y. Choi, J. Choo, H. Chung, W. Sohn, K. Kim. Feasibility of fourier transform (FT) infrared spectroscopy for monitoring heavy water concentration in pressurized heavy water reactor. *Vib. spectrosc.*, 31 :251–256, 2003.
- [76] S. E. Lappi, B. Smith, S. Franzen. Infrared spectra of $H_2^{16}O$, $H_2^{18}O$ and D_2O in the liquid phase by single-pass attenuated total internal reflection spectroscopy. *Spectro. Acta A*, 60 :2611–2619, 2004.
- [77] J.-B. Brubach, A. Mermet, A. Filabozzi, A. Gerschel, P. Roy. Signatures of the hydrogen bonding in the bands of water. *J. Chem. Phys.*, 122 :184509–1–7, 2005.
- [78] M. Freda, A. Piluso, A. Santucci, P. Sassi. Transmittance fourier transform infrared spectra of liquid water in the whole mid-infrared region : temperature dependence and structural analysis. *Appl. Spectrosc.*, 59 :1155–1159, 2005.

- [79] S. Han, H. Chung, J. W. Han. Improved accuracy of on-line heavy water measurement using infrared spectroscopy by investigation of signal-to-noise ratio and temperature influences. *Analyst*, 130 :745–749, 2005.
- [80] F. Mallamace, M. Broccio, C. Corsaro, A. Faraone, D. Majolino, V. Venuti, L. Liu, C.-Y. Mou, S.-H. Chen. Evidence of the existence of the low-density liquid phase in supercooled, confined water. *P.N.A.S.*, 104 :424–428, 2007.
- [81] C. H. Cartwright. Hindered rotation in liquid H_2O and D_2O . *Phys. Rev.*, 49 :470–471, 1936.
- [82] C. W. Robertson, B. Curnutte, D. Williams. The infra-red spectrum of water. *Mol. Phys.*, 26 :183–191, 1973.
- [83] C. Rønne, L. Thrane, P.-O. Åstrand, A. Wallqvist, K. V. Mikkelsen, S. R. Keiding. Investigation of the temperature dependence of dielectric relaxation in liquid water by THz reflection spectroscopy and molecular dynamics simulation. *J. Chem. Phys.*, 107 :5319–5331, 1997.
- [84] C. Rønne, P.-O. Åstrand, S. R. Keiding. THz spectroscopy of liquid H_2O and D_2O . *Phys. Rev. Lett.*, 82 :2888–2891, 1999.
- [85] R. Buchner, J. Barthel, J. Stauber. The dielectric relaxation of water between 0°C and 35°C . *Chem. Phys. Lett.*, 306 :57–63, 1999.
- [86] J. K. Vij, D. R. J. Simpson, O. E. Panarina. Far infrared spectroscopy of water at different temperatures : GHz to THz dielectric spectroscopy of water. *J. Mol. Liq.*, 112 :125–135, 2004.
- [87] K. N. Woods, H. Wiedemann. The relationship between dynamics and structure in the far infrared absorption spectrum of liquid water. *Chem. Phys. Lett.*, 393 :159–165, 2004.

- [88] D. Williams, T. Gatica, W. Gordy. The infra-red absorption of mixtures of water and organic liquids. *J. Phys. Chem.*, 41 :645–649, 1937.
- [89] R. A. Nicodemus, A. Tokmakoff. Infrared spectroscopy of tritiated water. *Chem. Phys. Lett.*, 449 :130–134, 2007.
- [90] E. R. Malinowski, D. G. Howery. *Factor analysis in chemistry*. Kriger, Malabar, 1989.
- [91] J.-J. Max, C. Chapados. Infrared spectroscopy of acetone-methanol liquid mixtures : Hydrogen bond network. *J. Chem. Phys.*, 122 :014504–1–18, 2005.
- [92] J.-J. Max, C. Chapados. Infrared spectroscopy of acetone–water liquid mixtures. i. factor analysis. *J. Chem. Phys.*, 119 :5632–5643, 2003.
- [93] J.-J. Max, C. Chapados. Infrared spectroscopy of acetone–water liquid mixtures. ii. molecular model. *J. Chem. Phys.*, 120 :6625–6641, 2004.
- [94] J.-J. Max, C. Chapados. Infrared spectroscopy of aqueous carboxylic acids : comparison between different acids and their salts. *J. Phys. Chem. A*, 108 :3324–3337, 2004.
- [95] J.-J. Max, C. Chapados. Sucrose hydrates in aqueous solution by ir spectroscopy. *J. Phys. Chem. A*, 105 :10681–10688, 2001.
- [96] J.-J. Max, C. Chapados. Infrared spectra of cesium chloride aqueous solutions. *J. Chem. Phys.*, 113 :6803–6814, 2000.
- [97] J.-J. Max, S. de Blois, A. Veilleux, C. Chapados. Ir spectroscopy of aqueous alkali halides. factor analysis. *Can. J. Chem.*, 79 :13–21, 2001.
- [98] J.-J. Max, C. Chapados. Ir spectroscopy of aqueous alkali halide solutions : pure salt-solvated water spectra and hydration numbers. *J. Chem. Phys.*, 115 :2664–2675, 2001.

- [99] G. E. Walrafen, M. S. Hokmabadi, W.-H. Yang. Raman isosbestic points from liquid water. *J. Chem. Phys.*, 85 :6964–6969, 1986.
- [100] G. E. Walrafen, M. R. Fisher, M. S. Hokmabadi, W.-H. Yang. Temperature dependence of the low- and high-frequency raman scattering from liquid water. *J. Chem. Phys.*, 85 :6970–6982, 1986.
- [101] G. E. Walrafen, M. S. Hokmabadi, W.-H. Yang. Raman investigation of the temperature dependence of the bending ν_2 and combination $\nu_2 + \nu_L$ bands from liquid water. *J. Phys. Chem.*, 92 :2433–2438, 1988.
- [102] G. E. Walrafen, M. S. Hokmabadi, W.-H. Yang, Y. C. Chu, B. Monosmith. Collision-induced raman scattering from water and aqueous solutions. *J. Phys. Chem.*, 93 :2909–2917, 1989.
- [103] G. E. Walrafen, W.-H. Yang, Y. C. Chu, M. S. Hokmabadi. Raman OD-stretching overtone spectra from liquid D₂O between 22 and 152 °C. *J. Phys. Chem.*, 100 :1381–1391, 1996.
- [104] Ph. Wernet, D. Nordlund, U. Bergmann, M. Cavalleri, M. Odelius, H. Ogasawara, L. Å. Näslund, T. K. Hirsch, L. Ojamäe, P. Glatzel, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson. The structure of the first coordination shell in liquid water. *Science*, 304 :995–999, 2004.
- [105] H. Graener, G. Seifert, A. Laubereau. New spectroscopy of water using tunable picosecond pulses in the infrared. *Phys. Rev. Lett.*, 66 :2092–2095, 1991.
- [106] S. Woutersen, U. Emmerichs, H.-K. Nienhuys, H. J. Bakker. Anomalous temperature dependence of vibrational lifetimes in water and ice. *Phys. Rev. Lett.*, 81 :1106–1109, 1998.
- [107] C. P. Lawrence, J. L. Skinner. Ultrafast infrared spectroscopy probes hydrogen-bonding dynamics in liquid water. *Chem. Phys. Lett.*, 369 :472–477, 2003.

- [108] S. Ashihara, N. Huse, A. Espagne, E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser. Ultrafast structural dynamics of water induced by dissipation of vibrational energy. *J. Phys. Chem. A*, 111 :743–746, 2007.
- [109] N. Matubayasi, C. Wakai, M. Nakahara. Structural study of supercritical water. I. nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 107 :9133–9140, 1997.
- [110] L. Bosio, S.-H. Chen, J. Teixeira. Isochoric temperature differential of the x-ray structure factor and structural rearrangements in low-temperature heavy water. *Phys. Rev. A*, 27 :1468–1475, 1983.
- [111] R. H. Tromp, P. Postorino, G. W. Neilson, M. A. Ricci, A. K. Soper. Neutron diffraction studies of H₂O/D₂O at supercritical temperatures. a direct determination of $g_{HH}(r)$, $g_{OH}(r)$, and g_{OO} . *J. Chem. Phys.*, 101 :6210–6215, 1994.
- [112] M.-C. Bellissent-Funel, L. Bosio. A neutron scattering study of liquid D₂O under pressure and at various temperatures. *J. Chem. Phys.*, 102 :3727–3735, 1995.
- [113] A. K. Soper, F. Bruni, M. A. Ricci. Site-site pair correlation functions of water from 25 to 400 °C : revised analysis of new and old diffraction data. *J. Chem. Phys.*, 106 :247–254, 1997.
- [114] A. K. Soper. The radial distribution functions of water and ice from 220 to 673 K and at pressure up to 400 MPa. *Chem. Phys.*, 258 :121–137, 2000.
- [115] A. K. Soper. An asymmetric model for water structure. *J. Phys. : Condens. Matter*, 17 :3273–3282, 2005.
- [116] K. Yamanaka, T. Yamaguchi, H. Wakita. Structure of water in the liquid

- and supercritical states by rapid x-ray diffractometry using an imaging plate detector. *J. Chem. Phys.*, 101 :9830–9836, 1994.
- [117] T. Head-Gordon, G. Hura. Water structure from scattering experiments and simulation. *Chem. Rev.*, 102 :2651–2670, 2002.
- [118] G. Hura, D. Russo, R. M. Glaeser, T. Head-Gordon, M. Krack, M. Parrinello. Water structure as a function of temperature from X-ray scattering experiments and *ab initio* molecular dynamics. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5 :1981–1991, 2003.
- [119] L. T. Minassian, P. Pruzan. Thermodynamic properties of water under pressure up to 5 kbar and between 28 and 120 °c. estimations in the supercooled region down to -40 °c. *J. Chem. Phys.*, 75 :3064–3072, 1981.
- [120] M.-P. Bassez, J. Lee, G. W. Robinson. Is liquid water really anomalous? *J. Phys. Chem.*, 91 :5818–5825, 1987.
- [121] D. R. Lide. *Handbook of chemistry and physics*. CRC Press, Boca Raton, FL, 84 edition, 2003-2004.
- [122] W. A. P. Luck, H. Borgholte, T. Habermehl. H-bond in methanol-water mixtures : indications of non-H-bonded OH in liquid water. *J. Mol. Struct.*, 177 :523–530, 1988.
- [123] L. F. Scatena, M. G. Brown, G. L. Richmond. Water at hydrophobic surfaces : weak hydrogen bonding and strong orientation effects. *Science*, 292 :908–912, 2001.
- [124] J.-J. Max, C. Chapados. Infrared spectroscopy of methanol-hexane liquid mixtures. i. free oh present in minute quantities. *J. Chem. Phys.*, 128 :224512–1–11, 2008.

- [125] J. D. Smith, C. D. Cappa, K. R. Wilson, R. C. Cohen, P. L. Geissler, R. J. Saykally. Unified description of temperature-dependent hydrogen-bond rearrangements in liquid water. *P. N. A. S.*, 102 :14171–14174, 2005.
- [126] V. I. Gaiduk, D. S. F. Crothers. Influence of temperature on wideband water spectra : semi-phenomenological calculation. *J. Mol. Struc.*, 798 :75–88, 2006.
- [127] J.-J. Max, C. Chapados. Acetonitrile hydrates in aqueous solutions by infrared spectroscopy. *Can. J. Anal. Sc. Spectrosc.*, 47 :72–90, 2002.
- [128] L. Marchildon. *Mécanique quantique*. De Boeck, 2000.
- [129] Agmon, N. Tetrahedral displacement : the molecular mechanism behind the debye relaxation in water. *J. Phys. Chem.*, 100 :1072–1080, 1996.
- [130] R. J. Saykally, G. A. Blake. Molecular interactions and hydrogen bond tunneling dynamics : some new perspectives. *Science*, 259 :1570–1575, 1993.
- [131] G. E. Walrafen. Raman h-bond pair volume for water. *J. Chem. Phys.*, 121 :2729–2736, 2004.
- [132] G. E. Walrafen. Effects of equilibrium h-bond distance and angle changes on raman intensities from water. *J. Chem. Phys.*, 120 :4868–4876, 2004.
- [133] L. H. de la Peña, P. G. Kusalik. Temperature dependence of quantum effects in liquid water. *J. A. C. S.*, 127 :5246–5251, 2005.
- [134] A. G. Donchev, N. G. Galkin, A. A. Illarionov, O. V. Khoruzhii, M. A. Olevanov, V. D. Ozrin, M. V. Subbotin, V. I. Tarasov. Water properties from first principles : simulations by a general-purpose quantum mechanical polarizable force field. *P. N. A. S.*, 103 :8613–8617, 2006.

Annexe A

Article publié

Les pages suivantes contiennent l'article publié dans *The journal of chemical physics* et s'intitulant : *Isotope effects in liquid water by infrared spectroscopy. II. Factor analysis of the temperature effect on H₂O and D₂O*. L'essentiel du matériel présenté au chapitre 4 est tiré de cet article.

Isotope effects in liquid water by infrared spectroscopy. II. Factor analysis of the temperature effect on H₂O and D₂O

Pascal Larouche, Jean-Joseph Max,^{a)} and Camille Chapados^{b)}
*Département de chimie-biologie, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières,
 Québec G9A 5H7, Canada*

(Received 15 May 2008; accepted 26 June 2008; published online 12 August 2008)

Some 500 infrared (IR) spectra of light and heavy waters were obtained between 29 and 93 °C in order to identify the species present in liquid water. Factor analysis of these gives two species for each type of water with their IR spectra and abundance curves. Using an orthogonalization procedure, we obtained the temperature factor limits of −22 and +118 °C (± 5 °C) that we coined cold and hot factors, respectively. Within experimental error, these limits are the same for light and heavy waters. The spectra of the orthogonalized factors presented show a decrease of the OH (OD) stretch band integrated intensities of almost 36% from the cold to the hot factors. No “free” OH (OD) group is present or formed in the temperature ramp. This indicates that all water molecules in the bulk are made of an oxygen atom surrounded with four hydrogen atoms, two covalently bonded, and two hydrogen bonded. This is consistent with the previous study of mixtures of H₂O and D₂O [part I: J.-J. Max and C. Chapados, *J. Chem. Phys.* **116**, 4626 (2002)]. To maintain the ordinary liquid within the limits of 0 and 100 °C at atmospheric pressure, a fraction of the cold and hot factors are necessary. With the spectra of the cold and hot factors and the abundance curves, one can generate the spectrum at any temperature between −22 and +118 °C of light and heavy liquid waters. © 2008 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2960583]

I. INTRODUCTION

The molecular organization of liquid water is not yet completely resolved despite the numerous articles published on the subject. This is surprising considering the vital role that liquid water plays in all living systems and in many chemical systems. Maréchal makes an eloquent presentation of the situation in his recent book, with many references cited.¹

In our effort to add some pieces to the puzzle, we made a study a few years ago using infrared (IR) spectroscopy of light and heavy water mixtures at room temperature and compared the results with a statistical distribution of the species (hereafter I).² This model yielded 16 possible arrangements of water (H/D) molecules surrounding a target molecule (H₂O, D₂O, or HOD), some of which are redundant. Combining these gave us nine distinct physical species. The target molecule is an oxygen atom surrounded by four hydrogen (H or D) atoms, two of which are covalent bonded and two are H-bonded. However, fast proton hopping results in an interchange between the covalent bonds and H-bonds at a picosecond rate.³ This makes the four hydrogen atoms indistinguishable for the target molecule OH₄D_j ($i+j=4$), which can be any bulk molecules except those at the interface. The 60 odd mixtures that we made gave as many IR spectra, each of which is a collection of 500 interferograms. This number was gathered to reduce the noise. In these three

chemical species were identified: H₂O, HDO, and D₂O. Recall that liquid HDO cannot be obtained pure because it is in equilibrium with the parent molecules through proton hopping, which makes it unstable.

The analysis by direct factor analysis (FA) gave us five principal factors and their multiplying factors (MFs). These contained H₂O, HDO, and D₂O in, respectively, the following ratios: (1:0:0), (1:1:0), (1:4:1), (0:1:1), and (0:0:1). Recall that factors are obtained from a numerical treatment of an evolving system whereas the species are the physical entities. Depending on the system, MFs may contain one or more species. In the H/D water mixtures the five MFs contained the nine distinct physical species, but because some of these evolve concomitantly they could not be separated by FA. Since the statistical model gave the species distributions as a function of concentration, we added the two groups of two species and one of three species evolving concomitantly. The resulting curves matched perfectly the MF distribution curves obtained from FA. This indicated that the statistical model was correct and that the FA of the IR spectra of pure water (H and D) mixtures was excellent. From this we concluded that the target molecule is OH₄, where two hydrogen atoms make covalent bonds and two hydrogen atoms make H-bonds. In isotopic mixtures it is OH₄D_j with $i+j=4$. This represents the five factors (combinations) that are retrieved from FA. Since no evidence of free OH groups was observed, it indicated that in the H₂O/D₂O mixtures the interchange between covalent bonds and H-bonds is done with synchrony as in a square dance.

So we have nine species that are gathered into five independent factors at room temperature on the theoretical side

^{a)}Current address: ITF Labs, 400 Montpellier Blvd., Montréal, QC, Canada H4N 2G7. Electronic mail: jjmax@itfoptical.com.

^{b)}Author to whom correspondence should be addressed. FAX: 819-376-5084. Electronic mail: camille.chapados@uqtr.ca.

and five factors on the IR experimental side that contain the species. So in our search to separate the degenerate species we thought that a study of temperature perturbations on the water systems would be a good method because variation with temperature causes some modifications in the spectroscopic measurements from the microwave to the OH stretch overtone regions ($7200\text{ cm}^{-1}/1.4\text{ }\mu\text{m}$).^{4–12} Therefore, a possible way of lifting the degeneracy in the factor spectra is to use the temperature as an evolving parameter. The previous temperature studies indicated clearly that more than one factor is present in liquid water. Since none of these studies used the direct FA that proved adequate in separating the factors of mixed $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ solutions in I and in many aqueous solutions,^{8,13–16} we decided, as a starting point, to take the IR spectra of pure liquid light and heavy waters from room temperature to a few degrees below $100\text{ }^\circ\text{C}$. The direct FA on the liquid water spectra could determine the number of factors, give their distributions in the temperature range, obtain the spectra of the orthogonal factors, and determine if free OH groups would be generated in the process.

Standards for pure water spectra (H_2O at $25\text{ }^\circ\text{C}$ and D_2O at $22\text{ }^\circ\text{C}$) have been reported,^{17,18} but none exist for the pure hot water ones. Therefore, one objective of this study was to obtain the IR spectra of liquid water at different temperatures, by using the direct FA to obtain hot and cold water (H/D) IR spectra. Recently, Ellison proposed simplified equations that use 33 parameters to calculate the $0\text{--}25\text{ THz}$ ($0\text{--}830\text{ cm}^{-1}$) spectrum of water (H) in the temperature range of $0\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$.⁹ This spectrum contains three relaxation frequencies and two resonance frequencies whose positions vary with temperature. These results convey the idea of multitude organizations. However, previous IR studies indicated that two water factor spectra were sufficient to reproduce any IR liquid water spectrum in the liquid temperature range.^{19–23}

Since it is difficult to reconcile these two views, the first objective of this study is to obtain the evolving pattern of the liquid water spectrum with temperature. The direct FA will determine clearly if the number of factors in the IR spectra of liquid water (H/D) is two (hot and cold) or more for the entire liquid temperature range. The second objective is to obtain the spectra of these factors and their MFs in the whole liquid temperature range. These, in turn, will be used to recalculate the water (H/D) spectra at any temperature and compare them with the original spectra to evaluate the effectiveness of the factorization procedure. The third objective is to orthogonalize the water (H/D) factor spectra to obtain exclusive factor spectra that will show clearly the difference between the factors without concomitant absorption. The fourth objective, which is a corollary of the third one, is to obtain the temperature limit of the factors.

II. THEORETICAL CONSIDERATIONS

A. Factor analysis

The chemical analysis of a mixture starts with the Beer-Lambert law. From this we gather that each species in the mixture will absorb light in proportion to its concentration. Hence, with the intensities in absorbance units (AU), the spectrum of a mixture is the sum of its component spec-

tra. Due to variations of one or more parameters in an evolving system (temperature in the present case), the spectrum will vary following the species abundances. FA is a powerful numerical tool used to sort out the different species in relation to the prepared mixtures. The first step in the FA procedure is to determine the number of principal factors in an experimental set.²⁴ However, when two or more species evolve simultaneously with the varying parameter, FA cannot separate them because their relative concentrations remain constant. It may happen that a principal factor retrieved by FA contains more than one molecular species. This situation was reported in I for isotopic water mixtures and in binary aqueous solutions of *n*-propanol, sucrose, glucose, and fructose where some hydrated species could not be sorted from the principal factors obtained by FA.^{14,15} In spite of these shortcomings, FA was successfully used to study many aqueous systems.^{2,8,13–16} We will use it to attain the present study objectives.

From evolving spectra of a given system, several mathematical methods using matrix multiplication can give the system principal factors.^{25–27} However, most methods lead to abstract factors with negative absorption bands. Although useful for analytical purposes, these methods do not provide an easy interpretation at the molecular level.^{25,26} Fortunately, it is possible to transform the abstract factors into real ones by imposing non-negativity and maximum entropy criteria.^{27–29} This method is generally not easy to use and does not operate properly with water because of its broad bands. Since we successfully employed a more direct procedure limited to real spectra, this is the procedure we will use.^{13,30} This was fully described in I and in a previous study on aqueous salt solutions.⁸

Briefly the FA procedure consists of the following basic equations. A set of n experimental IR spectra S^e of length ℓ (S^e) $_{\ell,n}$ of aqueous solutions is obtained. A subset of f experimental spectra (S^e_p) $_{\ell,f}$ is used in the determination of the minimum number of principal factors present in the mixture. The MFs are the abundances of the S^e_p in the different samples (MF) $_{f,n}$. The Beer-Lambert law is satisfied when the product of the two terms [S^e_p and (MF) $_{f,n}$] reproduces the entire set of the experimental spectra which consists of linear combinations of the principal factor spectra. In mathematical terms we have

$$(S^e)_{\ell,n} = (S^e_p)_{\ell,f} \times (\text{MF})_{f,n} + (R^e)_{\ell,n}, \quad (1)$$

where (R^e) $_{\ell,n}$ represents the matrix of the residue spectra obtained from the difference between the recombined or calculated spectra and the experimental ones. The procedure goes on by increasing the number of factors f until (R^e) $_{\ell,n}$ reaches a null matrix, within experimental error. When this condition is satisfied, the subset of f spectra (S^e_p) $_{\ell,f}$ forms the principal factor spectra matrix. The matrix containing the multiplying factor (MF) $_{f,n}$ is obtained from Eq. (1) in the following way:⁸

$$(\text{MF})_{f,n} = [(S^e_p)_{\ell,f}^T \times (S^e_p)_{\ell,f}]^{-1} \times (S^e_p)_{\ell,f}^T \times (S^e)_{\ell,n}. \quad (2)$$

There are two scalar product matrices in Eq. (2): (i) the scalar products of the principal factor spectra with themselves [$(S^e_p)_{\ell,f}^T \times (S^e_p)_{\ell,f}$] and (ii) the scalar products of the princi-

pal factor spectra with each of the experimental spectra $[(S_p^e)^T \times (S^e)_{\ell,n}]_{f,n}$. The scalar product of two spectra S_1 and S_2 is the integrated intensity of the product of the two spectra: $\int_0^\infty S_1(\tilde{\nu}) \times S_2(\tilde{\nu}) \times d\tilde{\nu}$. Hence, the calculations can be made in a spreadsheet program with the basic arithmetic operations. This method uses spectral intensity and residues to sort out the principal spectra and the species abundances. This data treatment limited to real (experimental) spectra has advantages over that of working with matrix multiplication to obtain orthogonal abstract spectra that have positive and negative bands.³⁶ By definition, orthogonal spectra have their scalar product equal to zero $[\int_0^\infty S_1(\tilde{\nu}) \times S_2(\tilde{\nu}) \times d\tilde{\nu} = 0]$. This mathematical property can only be obtained when one or both spectra have some negative bands. Some procedures exist that can transform abstract spectra into real ones,²⁴ but these could not be used for this study because the bands are too broad. This is our prime motivation for working only with real IR spectra that have only positive bands.

B. Factor analysis: Orthogonalization procedure

The principal factor spectra retrieved with the above method are real spectra that are not necessarily independent or mutually exclusive. In other words, these spectra are not spectra of orthogonal factors.³¹ Although orthogonal factors are not necessary for FA to work, real orthogonal factors are necessary to interpret them at the molecular level since these will generate real abundances and real spectra of pure independent factors. From these, band assignments are unique and intensities derived from the MFs are exclusive for each factor.³² This operation for the liquid water system evolving with temperature will be performed similarly to that of aqueous salt solutions.³³

III. EXPERIMENTAL AND DATA TREATMENT

A. Chemicals and solutions

De-ionized freshly distilled water was used for light water. Heavy water (CDN Isotopes, Co., purity >99.9% D) maintained in a sealed bottle was used without further purification.

B. Heating system and temperature measurement

The IR sampling cell is a cylindrical stainless steel unit suited to attenuated total reflection (ATR) measurements. The cell was filled with water and tightly closed with a metal cover for the measurements at different temperatures. For this the heating element was made of two copper rings of 12 mm long covered with 13 m insulated copper wire loops inserted at the cylinder extremities. This provided 16 W of heating power that could be decreased at will. Cooling was carried out with a nitrogen gas flow through the sampling chamber. A temperature cycle was applied to the samples: A plateau at ambient temperature, followed by a ramp up, a plateau at maximum temperature, a decreasing temperature ramp, and finally a plateau back at ambient temperature. The cycle duration was approximately 30 h for each series. The temperature was measured with a copper-constantan thermocouple secured on the cell.

C. IR measurements

The IR measurements were obtained using a model 510P Nicolet Fourier transformed IR spectrometer with a DTGS (deuterium triglycine sulfate) detector. Two KBr windows isolated the measurement chamber from the outside. The samples were contained in a Circle cell (SpectraTech, Inc.) equipped with a ZnSe crystal rod (8 cm long) in an ATR configuration where the beam is incident at an angle of 45° with the rod's axis and makes 11 internal reflections of which nearly 6.4 are in contact with the liquid sample.³⁴ The rod was maintained in the steel cell by using two Teflon O rings.

The spectral range of this system is 6000–650 cm⁻¹. The source energy is weak in the 6000–4800 cm⁻¹ region, which produces a higher noise level than in the other regions. The spectra were recorded under nitrogen flow to ensure low CO₂ and water vapor levels in the spectrometer. Each spectrum represents an accumulation of 100 scans at 2 cm⁻¹ resolution (0.965 cm⁻¹ sampling interval). The measurements were made in the temperature range of 29–93 °C. The temperature variation rate was less than 3 mK/s. The cell was carefully dried before each series of measurements. With Model 510P being a single-beam spectrometer, a background reference was taken with the empty cell before measuring the series of sample spectra.

The IR measurements consisted in obtaining the ATR background and sample interferograms. These are transformed into spectral intensities R_0 and R , respectively. The ratio of R/R_0 is the intensity I for the spectral range being studied. Thereafter, the 5547 data points $[I(\tilde{\nu}) \text{ vs } \tilde{\nu}(\text{in cm}^{-1})]$ of each spectrum were transferred to a spreadsheet program for numerical analysis. The intensities I were transformed into AU $[\log(1/I)]$. Base line correction was made with FA. A series of spectra with the cell empty was recorded during a temperature cycle. The analysis of this series gives the principal factors required for the base line correction. Each series of measurements was obtained automatically at regular time intervals, giving approximately 500 spectra for each series. The sample temperature varied less than 0.16 °C during the acquisition of each spectrum.

D. Factor analysis (FA)

1. Number of principal factors

The FA procedure started with two principal water factors: A hot water spectrum and a cold one. These are the minimum number of factors in the present series of water spectra. The other factors introduced are instrument dependent. These are necessary for fine-tuning the base line correction and removing the residual gas spectra (water and CO₂ vapors). If the residues with the two principal water factors indicate supplementary ones, these are added progressively.

2. Orthogonalization

Before applying the orthogonalization procedure, the base line of the two principal factor spectra retrieved were carefully adjusted with the help of the spectra of water optical properties.^{17,18} These adjustments are minimal and consist of base line fine-tuning. However, this operation is es-

sential because we deal with intensity spectra. Briefly, the orthogonalization procedure with two principal factors is simple.³³ On each principal factor spectrum the amount of the other is subtracted to its maximum with the criterion of non-negative intensities and non-negative MFs. The same procedure is repeated with the other principal factor. The subtractions are increased until satisfactory results are obtained, providing the orthogonalized spectra.

IV. RESULTS AND DISCUSSION

A. Temperature variations of the cell

A series of background spectra were obtained with the empty cell as the temperature was varied. FA applied to this series gave four factors. The first three represent the components of a second order polynomial variation: $O_0(\tilde{\nu})=1$, $O_1(\tilde{\nu})=\tilde{\nu}$, and $O_2(\tilde{\nu})=\tilde{\nu}^2$. Those dealing with the cell dimension variations are the ZnSe rod, Teflon seals, and stainless steel casting.^{8,15(b)} After a complete heating cycle, the MFs of these do not go back exactly to their initial values because of small alignment modifications that must be precisely evaluated. Other minor variations may come from the optical systems of the spectrometer. Although these are not taken into account by the FA procedure, they must be evaluated for possible bias.

The fourth principal factor was obtained from the empty cell at 90 °C. This factor, important only below 1600 cm^{-1} , is due to the absorption of the ZnSe crystal whose intensity varies with temperature in that region. This band was simulated with the high frequency edge of a Cauchy band centered at 593 cm^{-1} , an intensity of one, and full width at half height (FWHH) of 32.5 cm^{-1} following the relation: $I(\tilde{\nu}) = 1/[1+(\tilde{\nu}-593/32.5)^2]$. Since the intensity varies in the same proportion as the temperatures between 29 and 90 °C, the MFs vary linearly between zero and one with variations in temperatures from 29 to 90 °C. After a complete heating cycle, the absorptivity of the cell's rod is the same as in the beginning. This gave us confidence in the system reproducibility.

B. Water ATR spectra FA results

1. The number of water principal factors

The FA procedure was applied with two water principal factors for light and heavy waters. The starting temperature and the high temperature plateau were selected because both temperature regions were stable enough to obtain between 20 and 50 spectra within a temperature variation less than ± 0.06 °C. These were averaged to form the principal factor spectra with reduced noise.

Base line and other corrections were added to the two water factors (hot and cold ones) to form the factors spectra. To these the water and CO₂ vapor spectra were added as factors since residuals of these were observed in the spectra despite the nitrogen purging system. Finally, the Teflon O-rings flatten a little in the heating cycle, which causes tiny variations of the 1147 and 1202 cm^{-1} bands. Since the position of these does not vary with temperature they were eliminated with a ninth factor in the FA procedure. All the cor-

recting factors are very weak and do not influence the water spectral analysis. However, removing them improves the quality of the experimental water spectra. The FA results of the IR spectra of liquid water (H₂O and D₂O) give two and only two principal factors in the temperature range of 29–93 °C.

2. Base line correction of the two water principal factor spectra

We carefully corrected the base line of the retrieved principal factor spectra with the principal water factors determined from the ATR spectra.

Correction of the spectrum of the 29 °C sample. With the optical water properties reported for light water at 25 °C (Ref. 17) and heavy water at 22 °C,¹⁸ the base line correction was made on the cold (29 °C) sample spectra. From the infrared water refractive index values^{17,18} and the ZnSe refractive index, the ATR spectra of water were recalculated^{35,36} for light and heavy waters. The residual water and CO₂ vapor spectra were removed from the water spectra. Also, the Teflon bands were removed because of their proximity with the heavy water deformation band. Once these easily subtracted bands were removed, the base line adjustment is undertaken using the three components of the second order polynomial function in order to maximize the match between the present experimental ATR spectra and the recalculated ones. The base line adjustment was made between 5500 and 650 cm^{-1} in regions where there is no band. Since only minor differences exist between the standard reference spectra^{17,18} and ours, it indicates that the correcting procedure is adequate and gives us confidence in the spectral corrections at the other temperatures. Notwithstanding these remarks, we found below 750 cm^{-1} a few errors in the D₂O refractive index reported in Ref. 18. These were corrected before using them for the standard D₂O spectrum.

Spectrum corrections of the 93 °C sample. Both H₂O and D₂O hot spectra (91.2 and 93.1 °C, respectively) were corrected in the same fashion as the cold ones. Any other perturbations than the base line were first removed. Second, the ZnSe absorption band modification was removed proportionally to the sample temperature.

Since there are no standard data reported for H₂O and D₂O near 90 °C as for cold light and heavy waters, the base line was adjusted in the following way using the three components of the second order polynomial function: (i) The same intensity is used in the 5500–4400 cm^{-1} region (5500–3150 cm^{-1} for D₂O); (ii) a reasonable intensity is maintained in the 2700–2500 cm^{-1} region (1950–1800 cm^{-1} for D₂O) where the spectral minimum decreases slightly with temperature while being red shifted. However, since both the combination and stretch bands are lowered and shifted away from this minimum, we considered that the hot minimum intensity in this region was about 33% that of the cold water one; and (iii) the ν_2 maximum of the hot water was kept slightly above the cold one (1%–4%) since this band narrows and increases in intensity with temperature.

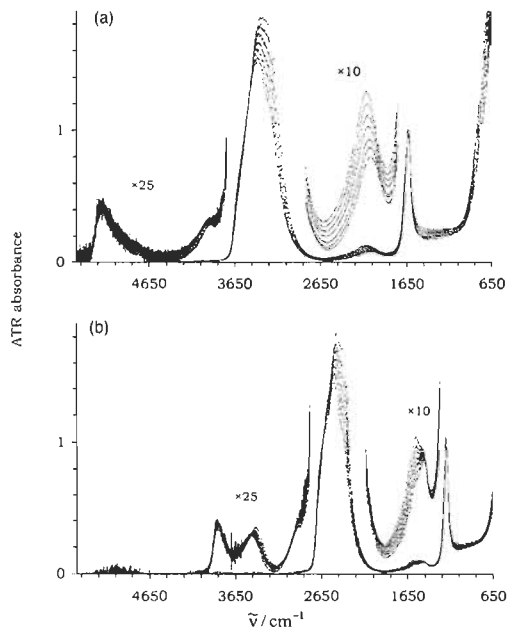


FIG. 1. Seven of about 500 water ATR-IR spectra at different temperatures of (a) H₂O and (b) D₂O. From top to bottom the temperatures are 31, 41, 51, 61, 71, 81, and 91 °C.

3. Corrected experimental ATR water spectra

With the corrected spectra of the water principal factors, and the entire set of MFs for the series of 500 spectra, we calculated the new MF's with the following equation:³⁰

$$(\mathbf{MF}')_{f,n} = (\mathbf{P}')_{f,f} \times (\mathbf{P})_{f,f}^{-1} \times (\mathbf{MF})_{f,n}, \quad (3)$$

where $(\mathbf{P})_{f,f}$ is the MF matrix of the principal factors before the corrections (this matrix is simply the unit matrix) and $(\mathbf{P}')_{f,f}$ is the principal factor MF matrix used for correcting the two water principal factor spectra. In $(\mathbf{P}')_{f,f}$, only the MFs of the two water principal factors are modified compared to $(\mathbf{P})_{f,f}$. Therefore, the individual cold and hot water MFs as well as the residue spectra remain unchanged through this MF transformation.

The MFs related to base line and other perturbations are used to correct each of the 500 experimental ATR spectra. For reasons of clarity, only seven of the light and heavy water spectra are shown in frames (a) and (b) of Fig. 1. However, the evolving pattern of the spectra is clearly seen. Because the 29 °C spectra have the most intense bands, they are the upper ones. With increasing temperature, the spectra evolve continuously with an overall intensity decrease. Taking into account the isotope effect, light water [Fig. 1(a)] and heavy water [Fig. 1(b)] spectra are very similar.

4. Free OH (OD) absorption

The amount of free OH (OD) in liquid water is still a matter of debate.³⁷ There was no evidence of free OH/OD in

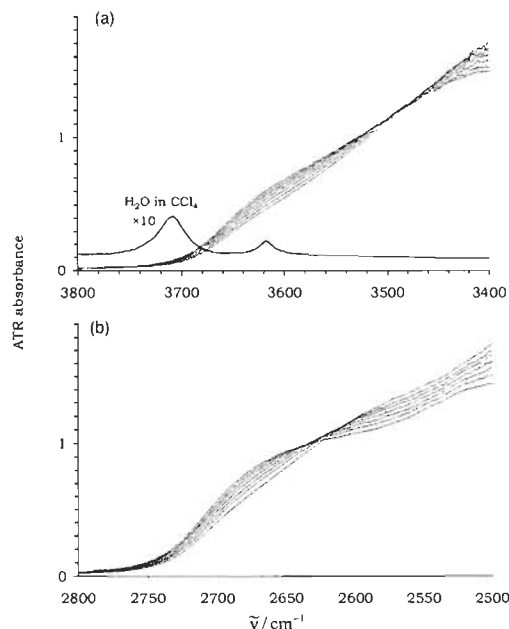


FIG. 2. ATR spectra of liquid water in the free OH (OD) regions: (a) H₂O and (b) D₂O. Spectra are the same as in Fig. 1. In (a) the IR spectrum of saturated water in CCl₄ (25 μm) is added for comparison.

I dealing with H₂O/D₂O mixtures at room temperature. However, this situation could change with temperature.

To determine the location of the free OH stretch bands, we first looked at CCl₄ saturated with water, where ν_3 of H₂O at 3707 cm⁻¹ (FWHH of 32 cm⁻¹) is assigned to free OH.^{38,39} Although the bands in this system are weak we wanted to determine the lower intensity limit where free OH could be observed. For this we made an IR study of methanol in liquid hexane where we found that most of the OH stretch absorption appears near 3350 cm⁻¹, which was assigned to H-bonded groups.⁴⁰ However, a very small band at 3654 cm⁻¹ (FWHH=35 cm⁻¹) was found that was assigned to free OH. The concentration of this species is very weak at less than 5 mM in the mole fraction between 0.252 and 0.067 (2.5 and 0.5 mol, respectively). This sets our lower limit capability of detecting free OH in liquid water.

With these references, we looked closely in the 3800–3400 and 2800–2500 cm⁻¹ ranges of light and heavy waters, whose spectra are presented in frames (a) and (b), respectively, of Fig. 2. In Fig. 2(a), a broad band centered near 3620 cm⁻¹ with a FWHH of 100 cm⁻¹ shows an intensity increase with temperature. This band cannot be assigned to free OH because its position is too low and its broadness is too wide. As in I, this band is assigned to $\nu_1 + \nu_{L1}$. The apparent fixed position is due to ν_1 which is almost not shifted and to ν_{L1} which is slightly red shifted¹⁰ accompanied by an intensity increase. The combination band intensity increase with increasing temperature is related to that of the libration band.¹⁰ The same arguments apply to the D₂O band near 2660 cm⁻¹ [Fig. 2(b)].

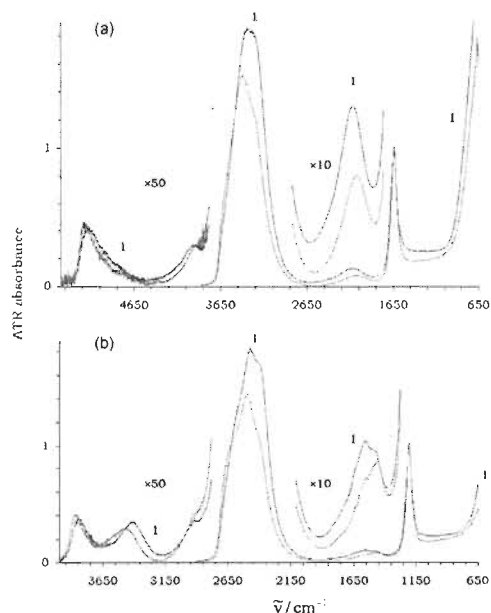


FIG. 3. (Color online) Water principal factor spectra of (a) H_2O at (1) 31.0 °C, (2) 91.1 °C and (b) D_2O at (1) 29.0 °C and (2) 93.1 °C.

As a result of the above considerations, no “free” OH (OD)-type absorption (position near 3700 cm^{-1} and $\text{FWHM} < 40\text{ cm}^{-1}$) can be detected in Fig. 2(b). This indicates that no free OH (OD) is present in liquid water from room temperature to 93 °C , which is almost at its normal boiling point. These results confirm that (i) there is no free OH (OD) in liquid water at 29 °C ; and (ii) increasing the temperature does not produce any free OH (OD). This indicates that in the bulk the H-bonds that water molecules make between them are maintained as the temperature is raised. Furthermore, the two principal water factors are not related to any hydrogen bond breaking. This agrees with recent computed results indicating that the local hydrogen-bonding network remains largely intact between -35 and 90 °C where it was concluded that the temperature impact is minimal occurring within 2.0 Å of a central molecule (target molecule).⁴¹

5. Principal water factor spectra

The two principal water factor spectra are presented in Fig. 3: In (a) for H_2O , where (1) and (2) stand for the cold (30 °C) and hot (92 °C) water spectra, respectively, and similarly in Fig. 3(b) for D_2O . Light and heavy waters show the same pattern: (i) The broad stretching band (3400 and 2500 cm^{-1} for H_2O and D_2O , respectively) seems blue shifted and its intensity decreases with increasing temperature; (ii) the deformation band (1638 and 1205 cm^{-1} , respectively) is very slightly shifted with an intensity increase; (iii) the combination (2150 and 1550 cm^{-1} , respectively) and libration (~ 650 and $< 600\text{ cm}^{-1}$, respectively) bands are red

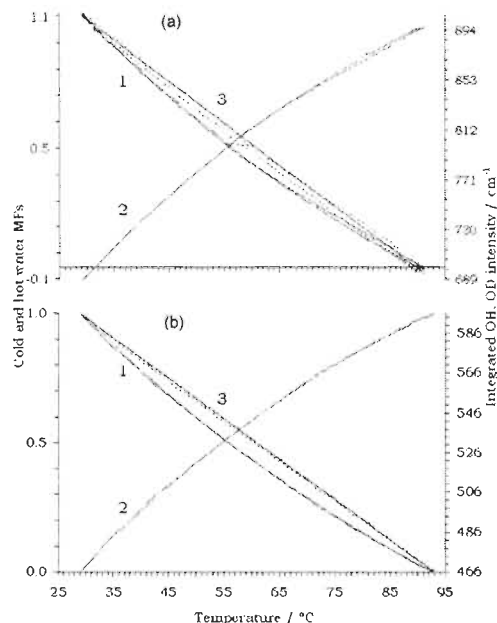


FIG. 4. (Color online) MFs of water retrieved from FA and OH/D stretch intensities of (a) H_2O and (b) D_2O . (1) MFs of cold and (2) hot water; (3) OH/D integrated intensities with the experimental results as dashed lines and full lines as linear fits. In each plot one curve is for the temperature increase and the other is for the decrease.

shifted; and (iv) the combination band (5150 and 3850 cm^{-1} , respectively) is slightly blue shifted with no intensity variation.

The major difference between D_2O and H_2O in Fig. 3 is due to the small amount of OH in D_2O ($\sim 0.3\%$ H/D) (Ref. 42) that produces the small OH stretching band in the D_2O spectrum close to 3450 cm^{-1} and two perturbations in the D_2O combination band (1550 cm^{-1}), one due to HOH (very small shoulder) and another due to the HOD deformation bands (~ 1640 and 1470 cm^{-1} , respectively). The OH stretch vibration observed in the D_2O sample [Fig. 3(b)] is blue shifted with increasing temperature.

6. Water MFs

The MFs retrieved from the ~ 500 samples relative to the two water principal factors are shown in Fig. 4: (a) H_2O and (b) D_2O . Both the cold (1) and hot (2) MFs slightly deviate from a linear relation with temperature. They both display a small second order variation. The OH and OD stretch integrated intensities have been computed in the ranges of $4100\text{--}2600$ and $3000\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$, respectively. They both display a near linear relationship with temperature [dotted curves (3) in Fig. 4]. The thick lines are the best linear fit for the integrated OH (OD) intensities. The small second order polynomial observed in the MFs of water is in agreement with that previously reported by Maréchal over the -5 to $+80\text{ °C}$ range.¹⁹

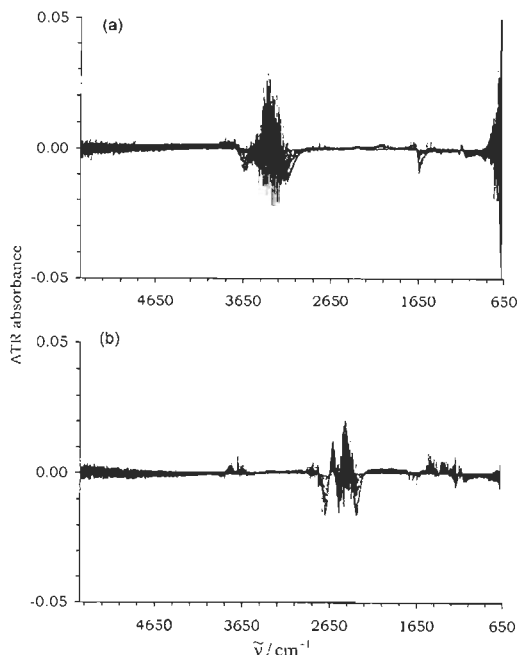


FIG. 5. Residue spectra from the difference between calculated and experimental spectra (Fig. 1) for (a) H₂O and (b) D₂O. Note a 19 intensity scale expansion between Fig. 5 and that of Fig. 1.

7. Residue spectra

One obtains a clear indication of the accuracy of the FA results by looking at the residue spectra. The difference spectra (experimental spectrum minus the recalculated one) are illustrated in Fig. 5 for each of the spectra in Fig. 1 (with an intensity scale increased by a factor of 19). These are representative of the 500 residue spectra. The “null” spectra show only noise whose intensity is stronger in regions of low light intensities where strong absorption bands are present (ν_{OH} , δ_{HOH} , and $\nu_{\text{L HOH}}$, ν_{OD} , δ_{DOD} , and $\nu_{\text{L DOD}}$, respectively) and in the region where the IR beam is weak ($>4050\text{ cm}^{-1}$). The noise level is a little higher in the light water spectrum than that of heavy water because the IR beam intensity is lower in the ν_{OH} than in the ν_{OD} region.

A small similar sigmoid pattern is observed in the stretch regions of both the H₂O and D₂O residue spectra. In D₂O the cleaner look comes from the weaker noise. Because of the residue similarities some effort was made to introduce another factor in the FA procedure. This was fruitless because the sigmoid intensities are less than 0.8% of the band intensities. For the residue spectra to indicate the presence of supplementary species, they must be about 2% or more of the main bands in the spectra. In the case in point, we give in I the FA with three principal factors for the spectra of the H₂O–D₂O mixtures: H₂O, D₂O, and HDO at room temperature. The resulting sigmoids, which were about $\pm 3\%$ in amplitude, indicated the presence of supplementary factors. Introducing them in the procedure led to five principal factors

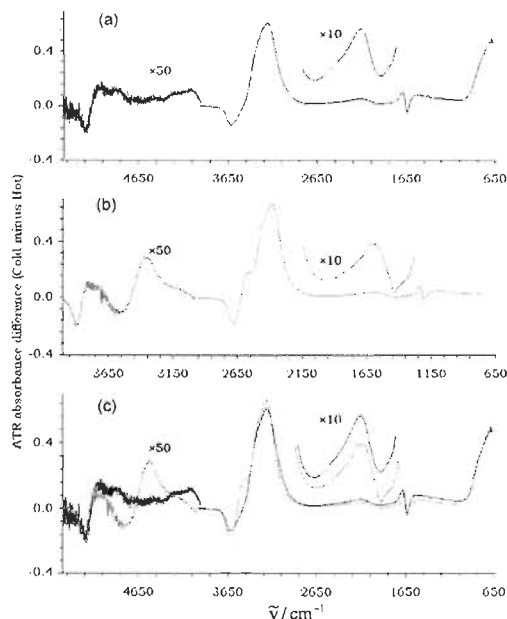


FIG. 6. (Color online) Liquid water difference spectra between cold (30 °C) and hot (92 °C) factors: (a) H₂O, (b) D₂O, and (c) superposition of the H₂O spectrum with that of D₂O scaled to that of H₂O ($\bar{\nu} \times 1.35$).

in that system. With these the noise level for the worst case was around 0.6%, which was attributed to variations in temperature. Consequently, the residue pattern shown in Fig. 5 is not from a third factor; we tentatively attribute it to some second order perturbations originating from the spectrometer since these are more intense with strong absorbers and narrow bands.

Other possible sources for the sigmoid patterns observed in Fig. 5 are (i) the portion of water molecules that transform from one water species to another through the constant proton hopping. This portion of course varies with the respective concentrations; it is obviously at its highest when the two species are in equal amounts. Due to the double weight of the deuterium compared to the hydrogen atom, the transition time could be slightly longer, which, in turn, could explain a slightly greater sigmoid in D₂O than in H₂O; (ii) the pressure inside the cell varies due to variations in temperature. It varies in a nonlinear way due to the nonlinear variation in water vapor pressure as a function of temperature.⁴³ The conclusion in this section on the FA of ATR spectra (6000–650 cm^{-1}) of liquid water (both light and heavy) is that they are both composed of two principal factors whose abundances vary with temperature.

C. Difference ATR spectra: Cold minus hot water

The evolving pattern of the water IR spectrum with temperature is clearly illustrated in Fig. 6, which shows the difference spectra between the cold and hot factor spectra

[frames (a) and (b) for light and heavy waters, respectively]. In frame (a), the difference spectrum indicates that an increase in temperature causes the OH stretch massive absorption of light water ($3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) to be blue shifted accompanied by a decrease in intensity. The deformation band at 1638 cm^{-1} is not displaced, but its intensity has increased with some narrowing; the libration band ν_L ($<650\text{ cm}^{-1}$) is red shifted. Because of our spectrum limit at 650 cm^{-1} , we cannot indicate exactly the intensity behavior of this band with temperature. The combination band $\nu_2 + \nu_L$ near 2150 cm^{-1} is red shifted with a decrease in intensity. Not only is this displacement in accord with the lack of displacement in ν_2 and the red shift of ν_L , it confirms the assignment of this band. Another combination band ($5250\text{--}5050\text{ cm}^{-1}$), which is blue shifted, agrees with the blue shifting of ν_1 and ν_3 massive absorption.

In frame (b) a very similar pattern is observed for heavy water with, however, a general bathochromic displacement because the deuterium atoms have replaced the hydrogen ones. The major difference is in the OD stretch region, where a shoulder near 2500 cm^{-1} is more prominent than in light water.

To emphasize the similarities between light and heavy waters, we rescaled the heavy water spectrum by a factor of 1.35 to match the light one. The result in frame (c) indicates a very close match between the two spectra. Not surprisingly, the scaling factor is very close to $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ isotopic ratio $(34/18)^{1/2}$. The two traces show only minor differences that come essentially from the presence of a small amount of HOD in D_2O ($\sim 0.3\%$ H/D). This is illustrated by the band near 4500 cm^{-1} , which is attributed to OH stretch of HOD at 3350 cm^{-1} ($\times 1.35 = 4520\text{ cm}^{-1}$) and to a small kink near 1960 cm^{-1} which is attributed to δ_{HOD} at 1450 cm^{-1} ($\times 1.35 = 1960\text{ cm}^{-1}$). Notwithstanding these minor differences, the almost perfect match between the two curves illustrates clearly that the influence of the temperature is the same on light and heavy waters.

D. Orthogonalization

1. Pure water species spectra

With the principal water factor spectra in Fig. 3 being experimental, these factors are not orthogonal. A similar situation was obtained with aqueous salt solutions.^{8(a),8(c),15} We use the same orthogonalization procedure successfully used there. Essentially, this is a curve extrapolation technique described briefly in what follows.⁴⁴ Let us assume that the principal water factors (the experimental spectra S_e^c and S_e^h) are made of two pure species (spectra S_p^c and S_p^h), that is,

$$\begin{aligned} S_e^c &= aS_p^c + (1-a)S_p^h, \\ S_e^h &= bS_p^c + (1-b)S_p^h, \end{aligned} \quad (4)$$

where $a \in [1,0]$ and $b \in [0,1]$. With this equation, the orthogonal principal factors are

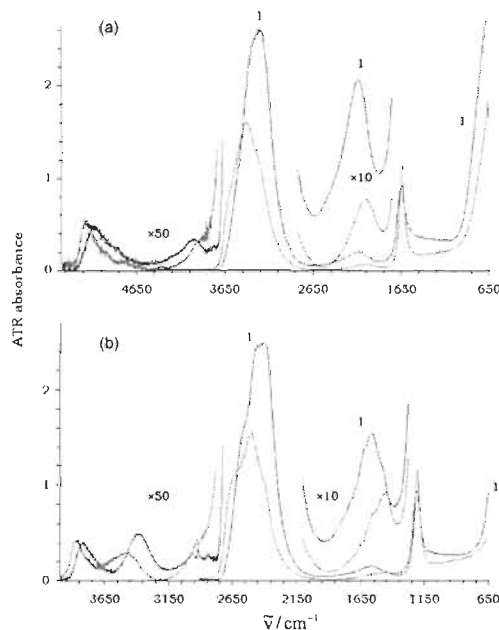


FIG. 7. (Color online) IR spectra of the two orthogonalized water principal factors: (a) H_2O and (b) D_2O . (1) cold species and (2) hot species.

$$\begin{aligned} S_p^c &= \frac{(1-b)S_e^c - (1-a)S_e^h}{a-b}, \\ S_p^h &= \frac{bS_e^c - aS_e^h}{b-a}. \end{aligned} \quad (5)$$

Hence, the method is to increase $(1-a)$ and b values independently to their maximum limit taking care that no negative band appears in the resulting extrapolated spectra. This operation is made without any other restriction. Figure 7 shows the resulting spectra assigned to two pure liquid water factors in (a) and (b) for light and heavy waters, respectively. The extrapolation procedure enhances the difference between the two water factors, which are now exclusive one from the other.

Due to the ATR characteristics that probe the sample through the evanescent wave, the best comparison of the species spectra is obtained after correction of the ATR spectra for the number of molecules involved. This is done by a normalization process involving the sample densities and refractive indices.³³ This correction requires first the evaluation of the temperature in the resulting pure species. With this temperature, the corresponding values of the sample refractive index and density are calculated from the literature values.⁴³ Figure 7 illustrates the ATR corrected spectra of the two pure water principal factors. These can now be evaluated quantitatively. Since the spectra of the water factors are now pure, a specific detailed analysis of their band components is possible.

The comparison between the cold (trace 1) and hot (trace 2) spectra of liquid light water (frame a) shows that temperature influences only slightly the deformation band near 1650 cm⁻¹. However, the OH stretch massive absorption near 3400 cm⁻¹ is slightly blue shifted with the temperature increase but accompanied by a significant intensity decrease of almost 36%. The far IR (FIR) bands (Fig. 7) show only the far from resonance absorption of a lower frequency band which is presented elsewhere.¹⁰ This FIR band is red shifted accompanied with a large intensity decrease with a temperature increase. In frame (b) a similar situation is observed for liquid heavy water. As indicated in I and in other aqueous electrolytes solutions,^{8,9,13} the massive mid IR (MIR) bands are made of the fundamental modes accompanied by satellites originating in the FIR. Therefore, there is a relation between the FIR band absorptivities and those in the MIR. However, since the FIR spectra were obtained by transmission measurements and those in the MIR were by ATR measurements, the two regions cannot be added to obtain a complete spectrum. Only after extracting the optical characteristics of each region will it be possible to make such a splice. This is in the works. Thereafter the spectral characteristics of the four water orthogonal principal factors (two *H* and two *D*) will be extracted and evaluated.

The important conclusion of this section is that pure liquid light and heavy water samples are made up of two factors, one cold and one hot, whose abundances vary with temperature. Of course, the cold factor is more abundant at low temperature and the hot one at high temperature. However, the transformation of the cold factor to the hot one is done without involving free OH group formation. Moreover, we establish unambiguously that in the bulk liquid water free OH groups are not present in the whole liquid temperature range.

2. Temperature limit of the pure water species

Having at hand the values of *a* and *b* in Eq. (4), one can make another MF transformation, similar to that done for correcting the experimental spectra for base line and other perturbations, to obtain the temperature limit of each factor. Equation (3) is used again to obtain the water sample MFs of the pure water species whose spectra were obtained in the preceding section. The results are shown in Fig. 8 where the decreasing thick lines represent the MFs of the cold species and the increasing thick lines that of the hot species. These lines represent the ~500 MFs obtained from the experimental samples between 29 and 93 °C. The thin lines are the second order polynomial fit of the experimental data, and the broken lines are the complement of the cold species MFs. There is a slight divergence between these and those of the hot species MFs because the sum of the experimental MFs in Fig. 4 differs slightly from 1.00. This small divergence comes essentially from the variation of the density that obeys a cubic relationship. This is not incorporated in the MFs.

With the second order variation of the experimental MFs, we made the extrapolation to their limits to obtain their temperature. At -22 ± 5 °C the relative abundance of the pure cold water species is one (trace 1, where MF=1.00), which indicates that pure water at this temperature is com-

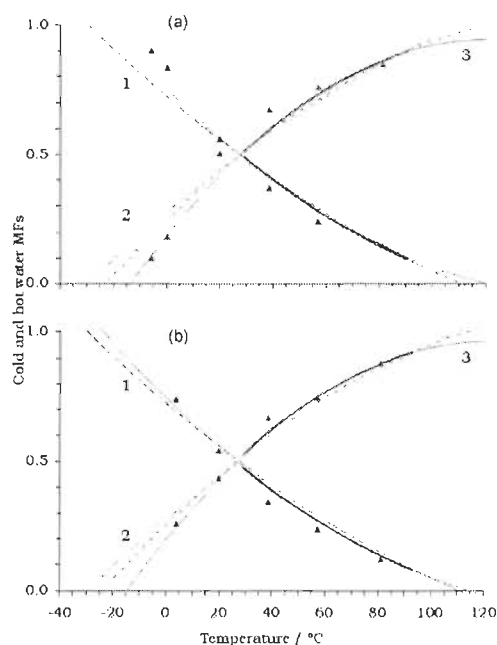


FIG. 8. (Color online) MFs of the two principal factors of water after orthogonalization: (a) H₂O and (b) D₂O. The full lines are the second order polynomial fit of experimental results from Fig. 4, which are indicated as larger lines: (1) cold water and (2) (red) hot water, respectively. The dotted line is the complement of cold water to unity. Dashed lines are the fitted results from Maréchal (Ref. 19, 1991) and the full triangles are the FA results of Zelsmann's FIR spectra (Ref. 10, 1995). The estimated temperature limits of the orthogonal factors are -22 and +118 °C for H₂O and D₂O, respectively.

posed uniquely of the cold species. Similarly, at 118 ± 5 °C the relative abundance of the pure hot water species is one (trace 2, where MF=1.00) indicating that, at that temperature, pure water is composed uniquely of the hot species. As the temperature is increased, the abundance of the cold species decreases monotonously while that of the hot one increases. Likewise, frame (b) of Fig. 8 shows the MFs curves with their extrapolation for liquid heavy water. These curves are similar to that of liquid light water and the extrapolation values are the same. This is not surprising because the freezing and boiling temperatures at normal pressure of heavy water are almost the same as that of light water.⁴³

What is the meaning of the temperature of -22 °C obtained for the limit of the cold-water species? Within experimental limits, this value is comparable to the value of -38 °C obtained for the freezing point of supercooled water at normal pressure.⁴⁵ This indicates that the cold water species is similar (maybe the same) as that of supercooled water. Consequently, since normal water is made of "cold" and "hot" water species and one can be transformed into the other, the freezing temperature can be lowered to -38 °C experimentally, or evaluated spectroscopically to -22 °C, by allowing all the hot water species to be transformed into the cold water one. In either case the temperature is well below

the normal freezing temperature of water at 0 °C. The pressure influences the freezing temperature in the supercooled experiment.⁴⁵ This together with the cell conditions may explain the difference between the experimental -38 °C and our extrapolated -22 ± 5 °C. Recall that this value is obtained in the water bulk at near atmospheric pressure; therefore the wall conditions do not influence the values obtained.

E. Discussion concerning the water species

The situation is now clear: Liquid water is made up of two factors in equilibrium. As the temperature is modified, one factor is transformed into the other. For the pure waters (H₂O and D₂O), we have identified in I the factors as the pure species OH₄ and OD₄. These are made of an oxygen atom surrounded by two hydrogen atoms covalently bonded and two hydrogen atoms that are H-bonded. The difference between the pure hot and cold species is not yet determined. However, there is no free OH group. Notwithstanding proton hopping, the heating of water while maintaining the two covalent bonds and the two H-bonds transforms the cold species into the hot one until the equilibrium is reached for a given temperature. Then there is evaporation at the hot temperature limit and crystallization at the cold-water limit.

1. Comparison with Maréchal's results in MIR

Similar results were reported by Maréchal.¹⁹ From the ATR spectra of H/D water and mixtures between -5 and 80 °C, he concluded that three isotopic species represent all the isotopic mixtures. Furthermore, each of the three water isotopic species was found to be composed of two different spectra: A low temperature one and a high temperature one. These results were obtained after transforming the ATR spectra into the complex dielectric constant ϵ' and ϵ'' (an approximation of these because the low frequency region is lacking in the ATR spectra).⁴⁶ Although these transformations have some merit because they reflect adequately the dielectric environments, they are not necessary to obtain quantitative information on the system from the ATR spectra, which is the case here.^{36,44}

Nonetheless, Maréchal found that two water species make up the pure isotopic liquid waters.¹⁹ Using a different approach than the one presented here, he found that the hot water species content followed a second order polynomial function of the temperature. Although measurements were made between -5 and 80 °C, the function uses the 0 and 75 °C samples as references, giving them the relative content of 0.0 and 1.0, respectively. After extrapolating to the limiting temperatures established in this work, we plot the Maréchal function in Fig. 8 as a broken line in order to compare it with our results. The match is excellent in the experimental region (29–93 °C). There is a little dispersion between the two results in the lower temperature extrapolated region, but this is well within experimental error. This verification indicates that the present results and their analysis corroborate those of Maréchal, and is a further proof that liquid water is made of two species: One hot and one cold. Further, the validity of our second order polynomial fit is established. Recall also that IR spectroscopy is a benign

method that perturbs the molecules probed very little, making sure that their covalent bonds and H-bonds are not modified during the analysis.

2. Comparison with Zelsmann's results in FIR

Zelsmann made some measurement of pure light and heavy waters in the FIR region between 30 and 450 cm⁻¹.¹⁰ Six transmission spectra of light water were obtained between -5 and 81 °C and five spectra of heavy water between 4 and 81 °C. Although the number of spectra is very limited, we nevertheless successfully applied the FA procedure to these data. Two principal factors were retrieved for light and heavy waters. In Fig. 8, the MFs of these factors are plotted as full triangles in frames (a) and (b), respectively. The liquid water MFs from the FIR data follow the same pattern as our 500 odd MIR spectra of light and heavy waters. The slight deviations between the points and the curves are attributed to the noise and the very small number of FIR spectra. Note that the MFs obtained in the FIR below our lowest temperature (29 °C) fall on the extrapolated curves in frames (a) and (b) for light and heavy waters, respectively. This gives credence to the FA used and is further proof of the validity of our second order polynomial fit. Furthermore, this indicates that in the two regions (6000–650 and 450–30 cm⁻¹) covering almost the entire IR spectra region two different water factors are present in the temperature range of liquid water (H/D).

3. Gigahertz region

Measurements in the gigahertz range (0–100 GHz, that is, 0–3.3 cm⁻¹) indicate a continuously evolving pattern of water permittivity with increasing temperature.^{9,11,12} The absorption in this region is attributed to two Debye relaxation processes, which is best described by a classical process rather than a quantum one. Consequently, this small spectral region will be excluded from the analysis at higher frequencies, where water absorbs in the energy levels best described by quantum levels. However, when a clear picture of the molecular organization emerges from spectra at higher frequencies, the gigahertz region will be reconsidered.

4. Energies

If some H-bonds were broken in the 0–100 °C range, free OH groups would be generated. In Sec. IV B 4 we determined that no free OH groups are formed in that temperature range. Is this consistent with an energy analysis of this system? Below 0 °C water is in the ice state where each water molecule makes four H-bonds giving fully hydrogen bonded molecules. At temperatures higher than 100 °C (and normal pressure) water is in the vapor state without any H-bonds. Recall that water needs 6.0 kJ/mol for melting,^{47–49} absorbs 7.5 kJ/mol to heat it from 273 to 373 K,⁴⁷ and finally absorbs 40.8 kJ/mol to vaporize at 373 K.⁴⁹ Therefore, water absorbs 54.3 kJ/mol from ice to vapor, which gives 13.6 kJ/mol to break one H-bond if one considers all four H-bonds to be equivalent. This is a value higher than the 7.5 kJ/mol needed for liquid water to be heated from 0 to 100 °C; consequently, not one H-bond is

broken in this temperature range. This argument is consistent with the spectroscopic evaluation of this system.

Moreover, we determined from our results that a water molecule near the boiling point still has four H-bonds, so that $(40.8/4=)$ 10.2 kJ/mol are needed to break one H-bond. Even this energy is higher than the energy needed to heat water from 0 to 100 °C.

5. Molecular models of liquid water

Data treatment of the water spectra can be carried out without an exact model of the molecular organization. However, the interpretation of the spectra requires it. Two opposite molecular models exist for liquid water, and the arguments for one or the other model provide vivid discussion.^{1,50} Essentially these deal with the hydrogen-bonding configuration of the water molecules. On the one hand there is the two-state model that indicates that the water molecules have two distinct organizations where one is transformed into the other as a function of temperature.^{19–23} On the other hand there is the continuous model that consists of numerous H-bonds the population of which is progressively modified with temperature.⁵⁰ Implications of the model proposed by Smith *et al.* are discussed further in the Appendix.

The discussion on the water organization model is not a major topic when establishing standard water spectra. However, when dealing with physical description of liquid water we have to distinguish between the two opposite models. First, the two-state model is simple to describe: The hydrogen bonding of liquid water has two different states or organizations that generate two distinct categories of molecules the quantity of which varies inversely with temperature. This does not preclude anything on the interchanging law between both states; this question will be answered later with the help of the entire water spectrum that represents the totality of the intra- and intermolecular vibrations. Some models have already been proposed.^{1,19} The two-state model is fully compatible with the quantum aspect of the vibrations involved whose fundamental modes are restrained to limited frequencies.

The continuum model arises from a continuous variation of O–H···O hydrogen bond angles and distances.⁵⁰ Considering a typical H-bond of liquid water situated near 600 cm^{–1}, its continuous variation with temperature¹⁰ is easily explained with the two water factors whose abundances vary with temperature. Similarly, the continuous relationship between the H-bond frequency and the O–H···O–H distance⁵¹ may not be a continuous property of the hydrogen bond but a distribution of distinct states that can be fitted by an analytical function. Recent results militate against the concept of a continuous distribution of H-bond distances in a given system. Water and methanol in acetone or in acetonitrile, two strong H-bond acceptors, display a few distinct H-bond regimes that have distinct OH stretch vibration characteristics.^{13,30,40,52} From these a new result also was obtained: The OH stretch frequency of a H-bonded OH group largely depends on how many H-bonds the oxygen atom itself accepts.^{13,30} This indicates that the correlation between the OH stretch frequency and the H-bond strength is not straightforward. In the above studies it was not possible to

describe the evolving system using continuously varying H-bond configurations: The different H-bonding configurations were very distinct, with well-resolved IR spectra.

Furthermore, the OH stretch absorption bands of methanol and water molecules that are isolated in acetone are very broad (>90 cm^{–1}), whereas there is no competition between different H-bond configurations—the only one possible is acetone accepting the H-bond from either methanol or water molecule (two acetone molecules in the latter case). This indicates that the broadening of the OH stretch band is not related to a continuously varying H-bond configuration, as proposed by Smith *et al.*

Lastly, the rapid (in the femtosecond range) and frequent (in the picosecond range) proton hopping that occurs along the three-dimensional H-bond network is generally not taken into account in molecular dynamics and other simulations. This phenomenon is an important part of the strong three-dimensional H-bond network that liquid water and alcohols make. The importance of OH networking was made evident in a recent publication on methanol diluted in *n*-hexane. Even at very low methanol concentrations the H-bond network is preferred by methanol molecules, leaving only very few methanol monomers having their OH free.⁴⁰

The results that we present above indicate clearly that the two-state model is the one that best explains the situation of the molecules in liquid water. However, when one looks at the spectra in Fig. 1 we observe a progressive variation of the absorption bands with temperature, and one is tempted to explain this variation as a variation of the molecule parameters. The FA on the whole IR spectrum (FIR and MIR) of liquid light and heavy waters shows that this explanation is erroneous because the analysis indicates clearly that two factors emerge from the process whose abundances vary progressively with the temperature. From the statistical model the two factors are made of two chemical species with fixed parameters. However, the abundances of these vary with temperature, which explains the continuous variations observed in the spectra.

V. CONCLUSION

From our experimental results obtained by IR of light and heavy waters in the temperature range of 29–93 °C and on the direct factor analysis of the 500 odd spectra of each substance, we arrive at the following conclusions. (1) Two factors are obtained for light and heavy liquid waters that we have coined cold and hot waters. (2) The spectra of the two orthogonalized factors are presented. (3) The abundance curves of the two factors as a function of temperature (29–93 °C) are presented. (4) The curves of these were extrapolated to their limits giving the temperature limits from –22 to +118 °C (± 5 °C). (5) The curves are almost the same for H₂O and D₂O. (6) These results confirm the previous ones obtained by Maréchal in the temperature range of –5 to 80 °C.¹⁹ (7) The FA results of Zelsmann's spectra obtained in the FIR between 30 and 450 cm^{–1} for H₂O and D₂O in the temperature range from –5 to 81 °C fall on the distribution curves of the present results. (8) This indicates that the spectra of the two orthogonalized factors obtained

for each H_2O and D_2O in the IR region from 30 to 5000 cm^{-1} are reliable and can be used to reproduce the whole IR spectra of liquid light and heavy waters in the temperature range from -22 to 118°C . (9) No free OH group is formed nor present in that temperature range. (10) The consequence of this is that the energy added with the increase of temperature is not sufficient to break a H-bond. This agrees with the energy evaluation of this system. (11) With a clear picture of the situation of liquid water we are better off to understand the situation at the limit of viability of the pure factors. (12) At the lower temperature (-22°C) the pure liquid factor freezes and at the higher temperature ($+118^\circ\text{C}$) the pure liquid factor boils off. (13) For the ordinary liquid it seems that a fraction of the two factors are necessary for the cohesiveness of the liquid. At 0°C the pure liquid (of light and heavy waters) is made of 72% of the cold factor and 28% of the hot factor. At 100°C the pure liquid is made of 93% for the hot factor and 7% of the cold factor (also for light and heavy waters). Beyond these limits the liquid freezes or boils. What triggers the freezing and boiling of ordinary water is not yet clear.

The statistical model of liquid water given in I indicated that 16 orientations surrounding a target molecule are possible. Recall that in bulk water every molecule can be a target molecule. These gathered into three different configurations for a target molecule gives nine (3×3) different physical entities or species. In I we showed that, at room temperature, the IR spectra of pure liquid waters (H and D) and mixtures of these revealed five factors. Each of these could contain more than one entity. The present result indicates that the pure water species (light and heavy waters) are made of two entities that we have coined hot and cold waters. Five factors each would make a total of ten factors. Recall that the target molecules of liquid water are made up of one oxygen atom surrounded by four H or D atoms, depending on the mixtures. Since we found no evidence of "free" OH along the temperature ramp, the $\text{O}(\text{H/D})_4$ organization persists throughout the ramp. This result indicates clearly that the popular and often-cited model of Stillinger containing a distribution of free OH groups⁴⁷ is not valid.

If the Stillinger model is not valid, what can we propose to replace it? For the time being we cannot do this because we still have some homework to do. However, we can use the path indicated in I. That is by measuring a sufficient number of water (H/D) mixtures in the temperature range between 29 and 93°C and applying FA to the results should give us more information on the water structure: If ten principal factors are retrieved, this will indicate that the OH_iD_j ($i+j=4$) structure exists in two configurations, one cold and one hot. If not, this could indicate that the cold and hot structures are larger entities than the OH_iD_j cell. Work is in progress on that path to complete the puzzle.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the Natural Science and Engineering Research Council of Canada and l'Université du Québec à Trois-Rivières for some financial support.

APPENDIX: POPULATION OF PRINCIPAL FACTORS

The following contains an analysis of the situation depicted by Smith *et al.*⁵⁰ It is assumed that a very high number of different H-bonding configurations are present in liquid water, the population of which evolves with temperature. Let N be the number of molecules in a given sample. This population is distributed into m states i of different energies E_i , which produces a specific spectrum. Let P_i be the population at energy state E_i that varies with temperature T . Hence

$$N = \sum_{i=1}^m P_i(T). \quad (\text{A1})$$

For the special case in which each population P_i varies similarly with temperature between two populations n_{1i} and n_{2i} related to two temperature limits T_1 and T_2 , one gets

$$\begin{aligned} P_i(T) &= a(T)n_{1i} + [1 - a(T)]n_{2i}, \\ a(T_1) &= 1, \\ a(T_2) &= 0. \end{aligned} \quad (\text{A2})$$

Where $a(T)$ can be any function. Equation (A2) implicitly relates to $P_i(T_1)=n_{1i}$ and $P_i(T_2)=n_{2i}$. Therefore, Eq. (A1) can be written as follows:

$$N(T) = \sum_{i=1}^m \{a(T)n_{1i} + [1 - a(T)]n_{2i}\} = N. \quad (\text{A3})$$

Equation (A3) can be separated into a sum of two terms,

$$N(T) = N = \sum_{i=1}^m \{a(T)n_{1i}\} + \sum_{i=1}^m \{[1 - a(T)]n_{2i}\}. \quad (\text{A4})$$

Hence,

$$N(T) = N = a(T) \sum_{i=1}^m \{n_{1i}\} + [1 - a(T)] \sum_{i=1}^m \{n_{2i}\}. \quad (\text{A5})$$

Let us define populations F_1 and F_2 as follows:

$$\begin{aligned} F_1 &= N(T_1) = \sum_{i=1}^m \{n_{1i}\} = N, \\ F_2 &= N(T_2) = \sum_{i=1}^m \{n_{2i}\} = N. \end{aligned} \quad (\text{A6})$$

Therefore, the population $N(T)$ becomes

$$N(T) = a(T)F_1 + [1 - a(T)]F_2. \quad (\text{A7})$$

This expression indicates that the population property $N(T)$ is made of two subpopulations defined by Eq. (A6) which are expressed by two factors: F_1 and F_2 . These are called principal factors by opposition to noise factors. Defining a molecular species to be related to all molecules (the same chemical compounds) with the same energy state indicates that two factors can be retrieved, each of which could be made of many different species. Such is the situation of

Smith *et al.*⁵⁰ that, however, could not generate orthogonal factors because the two factors would have populations in all available energy states.

Can the above situation exist in water? If so, the n_{1i} population of one species would be transformed to the n_{2i} population when the temperature passes from T_1 to T_2 . This is similar to looking at two different organizations each one having a very specific population distribution that transforms from one into the other as the temperature varies. Such a situation was reported in I for the water H/D mixtures at one temperature with a very limited number of species. For these, factor analysis of their IR spectra retrieved five factors. These were explained by nine species made from three chemical species (H₂O, HDO, and D₂O) with the molecular ratios of (1:0:0), (1:1:0), (1:4:1), (0:1:1), and (0:0:1). These were related to OH₂D_j with $i+j=4$ where the oxygen atom makes four bonds, two covalent, and two H-bonds. The species rapidly and frequently switch from one to another through proton hopping between neighbors. Note that the nine species are gathered into the five factors retrieved. After orthogonalization their IR spectra showed their particular characteristics. The above argumentation in water H/D mixtures cannot hold for a large number of energy states (as described in the Smith model) that involve too many molecules at large distances from one another.

- ¹Y. Maréchal, *The Physics and Chemistry of Water: Aqueous and Bio Media* (Elsevier, Amsterdam, 2007).
- ²J.-J. Max and C. Chapados, J. Chem. Phys. 116, 4626 (2002).
- ³F. N. Keutsch, R. S. Fellers, M. G. Brown, M. R. Viant, P. B. Petersen, and R. J. Saykally, J. Am. Chem. Soc. 123, 5938 (2001).
- ⁴J. D. Bernal and R. H. Fowler, J. Chem. Phys. 1, 515 (1933).
- ⁵G. E. Walrafen, J. Chem. Phys. 47, 114 (1967).
- ⁶G. M. Hale, M. R. Querry, A. N. Rusk, and D. Williams, J. Opt. Soc. Am. 62, 1103 (1972).
- ⁷W. A. P. Luck, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19, 28 (1980).
- ⁸(a) J.-J. Max, V. Gessinger, C. van Driessche, P. Larouche, and C. Chapados, J. Chem. Phys. 126, 184507 (2007); (b) J.-J. Max and C. Chapados, *ibid.* 126, 154511 (2007); (c) 127, 114509 (2007).
- ⁹W. J. Ellison, J. Phys. Chem. Ref. Data 36, 1 (2007).
- ¹⁰H. R. Zelsmann, J. Mol. Spectrosc. 350, 95 (1995).
- ¹¹J. K. Vij, D. R. J. Simpson, and O. E. Panarina, J. Mol. Liq. 112, 125 (2004).
- ¹²R. Buchner, J. Barthel, and J. Stauber, Chem. Phys. Lett. 306, 57 (1999).
- ¹³J.-J. Max and C. Chapados, J. Chem. Phys. 122, 014504 (2005).
- ¹⁴J.-J. Max, S. Daneault, and C. Chapados, Can. J. Chem. 80, 113 (2002).
- ¹⁵(a) J.-J. Max and C. Chapados, J. Phys. Chem. A 105, 10681 (2001); (b) 111, 2679 (2007).
- ¹⁶J.-J. Max, C. Ménichelli, and C. Chapados, J. Phys. Chem. A 104, 2845 (2000); J. Baril, J.-J. Max, and C. Chapados, Can. J. Chem. 78, 490 (2000).
- ¹⁷J. E. Bertie and Z. Lan, Appl. Spectrosc. 50, 1047 (1996).
- ¹⁸J. E. Bertie, M. K. Ahmed, and H. H. Eysel, J. Phys. Chem. 93, 2210 (1989).
- ¹⁹Y. Maréchal, J. Chem. Phys. 95, 5565 (1991).
- ²⁰V. I. Gaiduk and D. S. F. Crothers, J. Mol. Spectrosc. 798, 75 (2006).
- ²¹S. Sasic, V. H. Segtnan, and Y. Ozaki, J. Phys. Chem. A 106, 7601 (2002).
- ²²T. Iwata, J. Koshouh, C. Jin, and Y. Okubo, Appl. Spectrosc. 51, 1269 (1997).
- ²³F. Libnau, J. Toft, A. A. Christy, and M. Kvalbeim, J. Am. Chem. Soc. 116, 8311 (1994).
- ²⁴C. Chapados and M. Trudel, Biophys. Chem. 47, 267 (1993).
- ²⁵E. R. Malinowski and D. G. Howery, *Factor Analysis in Chemistry* (Krieger, Malabar, FL, 1989).
- ²⁶*Multivariate Pattern Recognition in Chemometrics*, edited by R. G. Brereton. (Elsevier, Amsterdam, 1992).
- ²⁷C. Chapados and M. Trudel, Biophys. Chem. 47, 267 (1993).
- ²⁸C. Chapados, J. Barwicz, and I. Gruda, Biophys. Chem. 51, 71 (1994).
- ²⁹C. Chapados, D. Girard, M. Trudel, and M. Ringuet, Biophys. Chem. 54, 165 (1995); 55, 289 (1994).
- ³⁰J.-J. Max and C. Chapados, J. Chem. Phys. 119, 5632 (2003); 120, 6625 (2004).
- ³¹The expression "orthogonal spectra" cannot be used because the integrated product of two real spectra is not zero.
- ³²The factors are the terms obtained from FA. The species, which are the physical entities, may be the same or multiple of these factors depending on the evolving nature of the species [Ref. 15(b)].
- ³³J.-J. Max and C. Chapados, J. Chem. Phys. 115, 2664 (2001); 113, 6803 (2000).
- ³⁴The cell effective number of reflections which is 6.4 was determined with the pure light water spectrum given in Ref. 17.
- ³⁵J. E. Bertie and H. H. Eysel, Appl. Spectrosc. 39, 392 (1985).
- ³⁶J.-J. Max and C. Chapados, Appl. Spectrosc. 53, 1045 (1999).
- ³⁷W. A. P. Luck, H. Borgholte, and T. Habermehl, J. Mol. Spectrosc. 177, 523 (1988); J. E. Bertie, A. M. Khalique, and H. H. Eysel, J. Phys. Chem. 93, 2210 (1989).
- ³⁸C. Chapados, D. Girard, and M. Ringuet, Can. J. Chem. 66, 273 (1988).
- ³⁹L. F. Scatena, M. G. Brown, and G. L. Richmond, Science 292, 908 (2001).
- ⁴⁰J.-J. Max and C. Chapados, J. Chem. Phys. 128, 224512 (2008).
- ⁴¹S. Y. Liem and P. L. A. Popelier, J. Chem. Theory Comput. 4, 353 (2008).
- ⁴²The hydrogen content in the D₂O sample was obtained by comparing the integrated intensity of a Gaussian band centered at 3450 cm⁻¹ with the light water OH band integrated intensity.
- ⁴³D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 84th ed. (CRC Press, Boca Raton, FL, 2004).
- ⁴⁴J.-J. Max and C. Chapados, Appl. Spectrosc. 53, 1681 (1999).
- ⁴⁵H. Kanno, R. J. Speedy, and C. A. Angell, Science 189, 880 (1975).
- ⁴⁶The transformation of ATR spectra into optical constants requires the knowledge of the entire spectrum which cannot be obtained with ATR. This leaves an unknown part. However, by combining the results from both ATR and transmission techniques, one can make the transformation. This requires supplementary efforts that will be reported in a following paper.
- ⁴⁷F. H. Stillinger, Science 209, 451 (1980).
- ⁴⁸I. Ohmine and S. Saito, Acc. Chem. Res. 32, 741 (1999).
- ⁴⁹R. Chang, *Physical Chemistry for the Chemical and Biological Sciences* (University Science Books, Sausalito, CA, 2000).
- ⁵⁰J. D. Smith, C. D. Cappa, K. R. Wilson, R. C. Cohen, P. L. Geissler, and R. J. Saykally, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 102, 14171 (2005).
- ⁵¹G. C. Pimentel and A. L. McLellan, *The Hydrogen Bond* (Freeman, San Francisco, 1960).
- ⁵²J.-J. Max and C. Chapados, Can. J. Anal. Sci. Spectrosc. 47, 72 (2002).