

purement thermodynamiques, que les expériences n'ont pas confirmées. Or, les expérimentateurs étudient depuis longtemps les propriétés de la molécule d'eau. Ils ont, notamment, mesuré au mieux la durée de vie de la liaison hydrogène et étudié la façon dont elle dépend de la température. Ils espéraient ainsi mettre en évidence un comportement particulier de cette liaison, susceptible d'expliquer la divergence de la viscosité de l'eau aux alentours de la température de nucléation homogène.

L'explication moléculaire

Ainsi, récemment, Geoffrey Gale, Savo Bratos et leurs collaborateurs de l'École polytechnique ont utilisé des lasers à impulsions ultra-brèves (dix milliardièmes de milliardième de seconde) pour «filmer» le retour à la position d'équilibre d'un atome d'hydrogène engagé dans une liaison. Leur expérience montre de quelle façon l'atome d'hydrogène revient à sa distance d'équilibre de 0,18 nanomètre après qu'il en a été écarté. G. Gale et S. Bratos ont trouvé que ce retour se fait en 0,7 picoseconde environ. De manière plus indirecte, des expériences de diffusion quasi élastique de neutrons avaient permis, dès 1982, d'évaluer la durée de vie d'une liaison (une picoseconde) et, surtout, d'établir de quelle façon, elle dépend de la température (jusqu'à -20 °C). Tous ces résultats montrent que la durée de vie de la liaison ne présente aucune anomalie susceptible d'expliquer la divergence de la viscosité à la température de nucléation. Il s'agit là de la seule propriété de l'eau qui ne soit pas une anomalie à basse température!

Depuis ces expériences, de nombreuses simulations des mouvements moléculaires ont été mises au point pour reproduire les résultats des mesures de la durée de vie de la liaison hydrogène et les extrapoler à des températures inférieures. Toutefois, les définitions de la durée de vie de la liaison hydrogène et des forces qu'elle représente varient d'un modèle à l'autre. Notons, en outre, que les résultats expérimentaux obtenus grâce aux expériences de diffusion de neutrons sont difficiles à interpréter, car deux phénomènes contribuent simultanément à la diffusion des neutrons : d'une part, les mouvements engendrés par la formation et la disparition constantes de liaisons hydrogène et, d'autre part,

les mouvements moléculaires d'ensemble dus à la diffusion des molécules.

C'est pourquoi, nous avons proposé puis utilisé une nouvelle méthode pour évaluer la durée de vie et la dynamique de la liaison hydrogène. Nous avons répété l'expérience de diffusion de neutrons par l'eau aux petits angles en utilisant de l'eau lourde, c'est-à-dire de l'eau où les atomes d'hydrogène ont été remplacés par des atomes de deutérium (un atome d'hydrogène dont le noyau comporte un neutron). Les neutrons sont alors surtout diffusés par les paires d'atomes qui se trouvent dans le liquide, c'est-à-dire les paires oxygène-oxygène, oxygène-deutérium et deutérium-deutérium. La contribution de chacune des paires possibles varie avec l'angle auquel on mesure l'intensité diffusée. Ainsi, quand on mesure sous un angle qui livre la contribution de la paire oxygène-oxygène, c'est essentiellement la contribution de la diffusion moléculaire que l'on perçoit. En revanche, l'intensité mesurée à un angle où ce sont les paires deutérium-deutérium qui dominent, livre les effets des mouvements des atomes de deutérium, donc les effets de la liaison hydrogène. Cette méthode a l'avantage de mettre en évidence les mouvements dus à la formation et à la disparition de nombreuses liaisons hydrogène dans le liquide.

On déduit de ces mesures que la diffusion moléculaire, donc la viscosité, changent rapidement avec la température. Ce résultat n'a rien d'étonnant, dans la mesure où l'agitation thermique modifie le nombre de liaisons entre molécules. En revanche, les mesures se rapportant à la liaison hydrogène montrent que sa durée de vie dépend très peu de la température. Même à -40 °C, cette durée est toujours très courte. Elle ne suit donc pas la divergence de la viscosité et ne saurait être évoquée pour l'expliquer.

Les résultats obtenus révèlent qu'une analogie existe entre le comportement moléculaire de l'eau et celui des polymères. Comme l'eau, les polymères sont des corps caractérisés par de nombreuses liaisons. Un polymère est un enchaînement de monomères, c'est-à-dire de molécules identiques reliées les unes aux autres. Ainsi, le polybutadiène est formé par l'enchaînement de nombreux monomères ayant tous la même composition ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$). Les mouvements de cette longue chaîne sont caractérisés par deux «temps de relaxa-

tion» (la durée du retour à l'équilibre). Le premier temps de relaxation, dit temps de relaxation alpha, correspond aux mouvements du squelette de la chaîne polymérique ; le second, dit temps de relaxation bêta, correspond à ceux des ramifications greffées sur le squelette. Les mouvements du squelette sont relativement lents et dépendent beaucoup de la température. Or, les polymères passent aussi par une transition vitreuse lorsqu'on abaisse la température (-95 °C pour le polybutadiène) ; quand la température tend vers celle de la transition vitreuse, le temps de relaxation alpha diverge, c'est-à-dire que les mouvements du squelette deviennent infiniment lents.

Le modèle des polymères

Quant aux mouvements rapides autour des liaisons simples, ils se déroulent sur des durées caractéristiques bien plus courtes et dépendent peu de la température : en 1998, Dieter Richter, du Centre de recherche de Jülich, en Allemagne, a séparé les contributions des deux types de mouvements au cours d'expériences de diffusion de neutrons au sein de polymères. Il a mis en évidence qu'à ces deux types de «dynamiques» correspondent des temps de relaxation différents. Dans les applications industrielles, le comportement du polymère est commandé par les mouvements de la chaîne, c'est-à-dire par le temps de relaxation alpha et par la température de transition vitreuse. Au-dessous de cette température, le polymère a l'aspect et les propriétés d'un solide, même si, au niveau moléculaire, la dynamique liée aux mouvements de type bêta est toujours présente. Les propriétés ne sont pas modifiées lors du passage par la température de transition vitreuse.

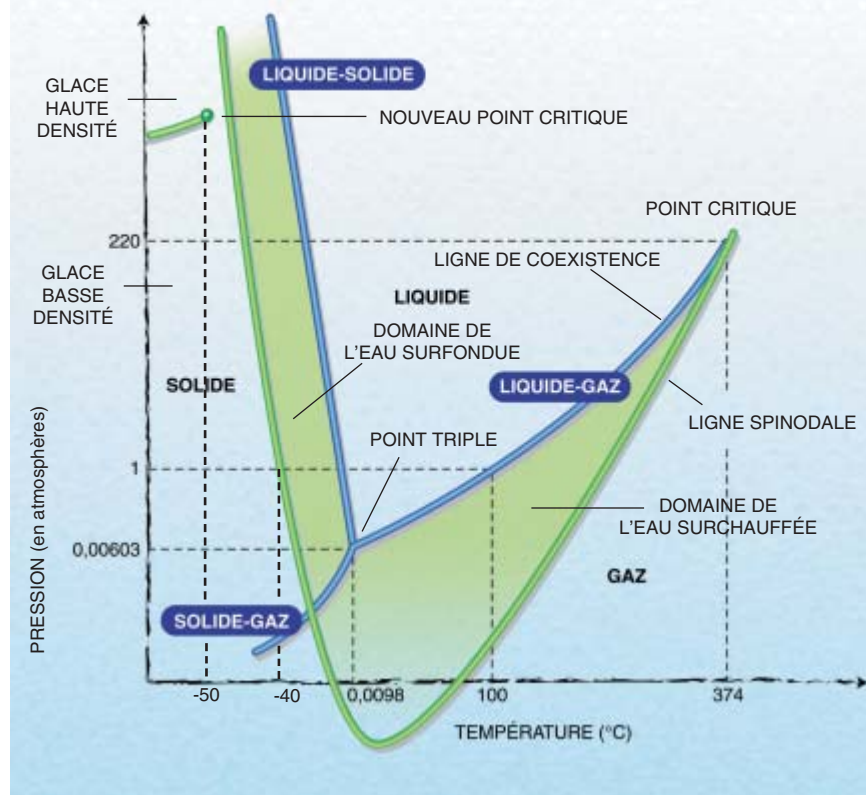
Peut-on tenter une analogie entre le comportement moléculaire des polymères et celui de l'eau ? Comme un polymère, l'eau est un réseau étendu, quasi infini, de liaisons hydrogène. Diverses mesures montrent que deux durées caractérisent les mouvements des molécules d'eau et qu'un scénario analogue à celui de la relaxation des polymères s'applique à l'eau. La durée la plus longue dépend de la température et passe de 1 à 20 picosecondes entre 20 °C et -20 °C. Elle représente la durée moyenne pendant laquelle une molécule reste piégée par ses proches voisines. Cette durée augmente à mesure que l'agitation thermique faiblit et que

la température baisse. En outre, elle est proportionnelle à la viscosité, puisque plus la viscosité augmente, plus les mouvements ralentissent. La durée la plus courte est d'environ une picoseconde, quelle que soit la température. Elle est du même ordre de grandeur que la durée de vie de la liaison hydrogène et correspond au phénomène de rupture et de formation incessantes de ces liaisons.

Les mouvements d'ensemble des molécules d'eau, c'est-à-dire les chocs entre molécules, la diffusion des molécules ou encore les déformations des mailles qu'elles forment, correspondent à la relaxation alpha des polymères. Pour sa part, l'arrêt de la formation et de la destruction incessantes des liaisons hydrogène correspond à la relaxation bêta des polymères. Les physiciens n'ont pu poursuivre jusqu'à la température de nucléation homogène l'étude de l'évolution du temps caractéristique des mouvements moléculaires d'ensemble. Toutefois, ils extrapolent les mesures faites jusqu'à -20°C , notamment celles de la viscosité. Ce travail indique une divergence de la viscosité (et donc du temps caractéristique) vers la température de nucléation homogène, c'est-à-dire vers -45°C .

On comprend alors que, si les mouvements d'ensemble des molécules d'eau étaient les seuls mis en jeu, cette température serait effectivement la température de transition vitreuse : celle à laquelle l'eau se fige ! Il n'en est rien, car les molécules d'eau peuvent aussi subir d'autres mouvements beaucoup plus rapides : ceux qu'occasionnent la formation et la destruction incessantes de liaisons hydrogène. Ce sont bien ces mouvements qui déterminent le comportement de l'eau entre -40°C et -135°C . Dans la partie supérieure de cette plage, vers -35°C , le comportement de la viscosité de l'eau est encore dominé par le mode alpha, mais, très rapidement, le mode bêta impose des mouvements (une dynamique) qui dépendent plus faiblement de la température.

Cette explication du comportement de l'eau est tout aussi spéculative que celle de O. Mishima et E. Stanley en ce qui concerne le «no man's land», la région où les résultats expérimentaux sont inexistantes. Elle a toutefois trois avantages : d'une part, elle donne une explication plausible du fait que la température de divergence de la viscosité coïncide avec la température de nucléation ; ensuite, elle s'appuie sur des observations microscopiques



5. CE DIAGRAMME DE PHASE indique les zones d'existence de la glace, de l'eau liquide ou de la vapeur d'eau en fonction de la température et de la pression. Ces zones d'existence sont séparées par des lignes de coexistence (en bleu). La ligne de coexistence liquide-gaz se termine sur le point critique. Au-delà de ce point, l'eau est supercritique, dans un état qui n'est ni un gaz ni un liquide. Les trois lignes de coexistence se croisent au point triple. L'eau est parfois dans un état métastable (dans la région verte) : elle reste liquide au-dessous de la ligne de coexistence liquide-solide et gazeuse au-delà de la ligne de coexistence liquide-gaz. La ligne spinodale (en vert) indique la limite des états métastables : quelles que soient les précautions prises, au-delà de cette ligne, le liquide se transforme inmanquablement en glace (à gauche) ou en vapeur (à gauche). Aux très basses températures deux états de glace amorphe semblent coexister : un état à basse densité et un état à haute densité. Ils seraient séparés par une courte ligne spinodale (en haut à gauche).

faites par les physiciens ; enfin, elle procède par analogie avec les polymères au lieu d'invoquer des notions abstraites, telle une ligne spinodale ou un nouveau point critique.

De nouvelles expériences diront si les deux théories évoquées sont incompatibles ou, au contraire, si elles sont les deux facettes d'une même médaille. Apparue au cours de la dernière décennie du XX^e siècle, les lasers femtoseconde rendent possible la mesure de phénomènes ultra-brefs ; ils sont l'instrument idéal pour étudier plus avant la liaison hydrogène, qui, nous l'avons vu, joue toujours un rôle

dans le comportement de l'eau. Grâce à ces études, les théoriciens pourront mettre au point des potentiels plus réalistes pour décrire la liaison hydrogène. Ces potentiels sont indispensables pour simuler correctement les comportements thermodynamiques de l'eau à toutes les températures accessibles à l'expérience, vers -40°C notamment. Vers -135°C , le flux très intense du rayonnement synchrotron constitue un bon instrument pour suivre en direct la structure de l'eau pendant la transition vitreuse. Saurons-nous bientôt à quoi ressemble vraiment l'eau entre -40°C et -135°C ?

José TEIXEIRA est directeur de recherche au CNRS et directeur adjoint du Laboratoire mixte CNRS/CEA Léon Brillouin, à Saclay, où il mène ses recherches.

J. Teixeira et Alenka Luzar, *Physics of liquid Water. Structure and dynamics*, in *Hydration Process in Biology : Theoretical and Experimental Approaches*, NATO ASI,

Series, sous la direction de M.-C. Bellissent-Funel, pp. 35-65, IOS Press, Amsterdam, 1999.

O. MISHIMA et E. STANLEY, *The relationships between liquid, supercooled and glass water*, in *Nature*, vol. 396, pp. 329-335, 1998.

P. RICHET, *Les bases physiques de la thermodynamique*, éditions Belin, 2000.