

Where: ILM, Université Claude Bernard Lyon 1

Who:

Frédéric CAUPIN

frederic.caupin@univ-lyon1.fr

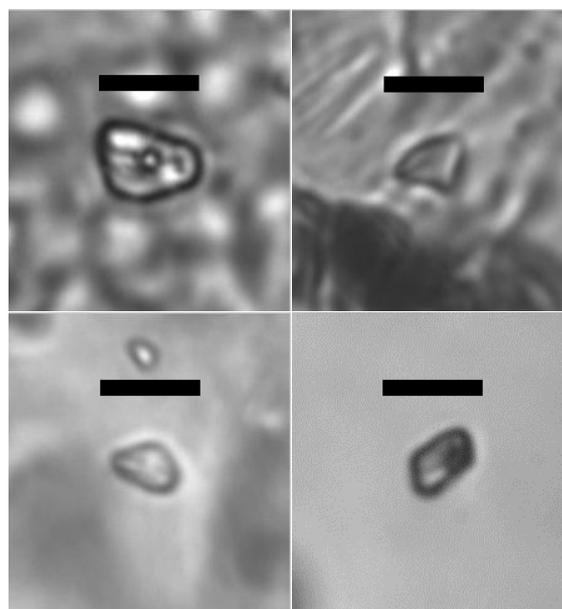
<http://ilm-perso.univ-lyon1.fr/~fcaupin/>

Tél : 04 72 44 85 65

WATER : ONE LIQUID, TWO STRUCTURES ? Spectroscopic study

An hypothesis proposed for water more than 20 years ago [1] is still highly debated [2]. Water might exist in two liquid states, that would differ by the local arrangement of the molecules. The problem is that the two liquids would separate only at very low temperature. Thus, up to now, even the experiments which achieved the highest supercooling of water (-46°C [3]) were not able to detect this transition. However, such a liquid-liquid transition has been experimentally observed in water-glycerol mixtures [4].

We develop a new approach where we study not only supercooled water, but also water at negative pressure. Negative pressures can exist thanks to the liquid cohesion (trees use them to pull their sap up!), and can exceed -1000 bar. Negative pressures are generated in water inclusions in quartz crystals. Brillouin spectroscopy gives access to the sound velocity. We have thus recently discovered new anomalies in water [5] and deduced the pressure reached [5]. Our results, confirmed by numerical simulations, suggest that this behavior is the signature of a change in structure. The internship will consist in characterizing the hydrogen bonds in supercooled water at negative pressure with Raman spectroscopy.



Experimental setup and examples of inclusions studied (scale bar = 7 μ m)

PhD opportunity : The internship may be followed by a PhD. Adding salt has a structure-breaking effect on hydrogen bonds: we will extend Brillouin and Raman measurements to inclusions of salty water. We also envision X-rays measurements, and we will study the effect of other solutes on water. We also have a collaboration with M. Anisimov (Univ. of Maryland) on theoretical aspects. Other topics are available (supercooled water and solutions, dewetting...).

[1] Poole *et al.*, *Nature* **360** 324 (1992)

[2] Gallo *et al.*, *Chem. Rev.* **116** 7463 (2016)

[3] Sellberg *et al.*, *Nature* **510** 381 (2014)

[4] Suzuki and Mishima, *J. Chem. Phys.* **141** 094505 (2014)

[5] Pallares *et al.*, *PNAS* **111** 7936 (2014)

[6] Pallares *et al.*, *PCCP* **18** 5896 (2016)

Lieu : ILM, Université Claude Bernard Lyon 1

Responsables du stage et/ou thèse:

Frédéric CAUPIN

frederic.caupin@univ-lyon1.fr

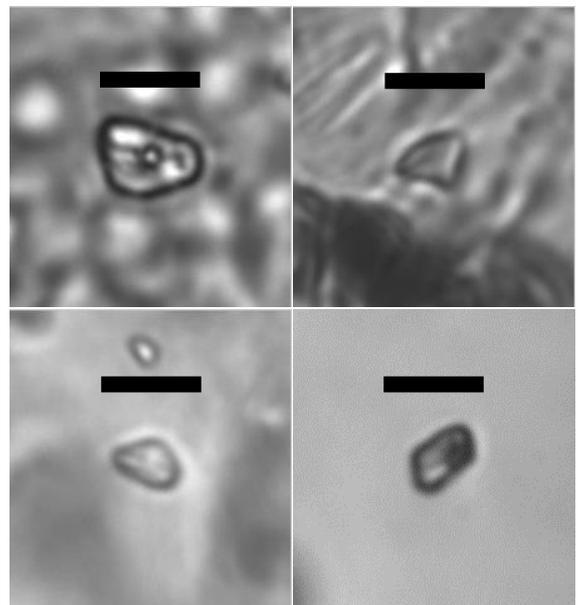
<http://ilm-perso.univ-lyon1.fr/~fcaupin/>

Tél : 04 72 44 85 65

L'EAU : UN LIQUIDE, DEUX STRUCTURES ? Etude Spectroscopique

Une hypothèse formulée pour l'eau il y a plus de 20 ans [1] fait toujours l'objet de débats acharnés [2]. L'eau pourrait exister sous deux formes liquides qui diffèreraient par l'arrangement local des molécules. Le problème est que leur séparation ne se produirait qu'à très basse température. Aussi, à ce jour, même les expériences ayant réussi à « surfondre » l'eau le plus loin (-46°C [3]) n'ont pu détecter de transition. Cependant, une telle transition liquide-liquide a été observée expérimentalement dans des mélanges eau-glycérol [4].

Nous développons une nouvelle approche consistant à étudier l'eau non seulement surfondue, mais aussi à pression négative. Ces pressions peuvent exister grâce à la cohésion du liquide (les arbres s'en servent pour faire monter leur sève !), et dépasser -1000 bar. Les pressions négatives sont générées dans des inclusions d'eau dans des cristaux de quartz. La spectroscopie Brillouin permet de mesurer la vitesse du son. Nous avons ainsi découvert de nouvelles anomalies de l'eau [5], et établi une équation d'état de l'eau à pression négative [6]. Nos résultats, confirmés par des simulations numériques, suggèrent la proximité d'un changement de structure. Le stage consistera à caractériser les liaisons hydrogènes dans l'eau surfondue à pression négative par la spectroscopie Raman.



Dispositif expérimental et exemples d'inclusions étudiées (barre = $7\ \mu\text{m}$)

Ouverture vers un sujet de thèse : Le stage pourra se poursuivre en thèse. L'ajout de sel a un effet déstructurant sur les liaisons hydrogène : nous étendrons les mesures Brillouin et Raman à des inclusions d'eau salée. Nous étudions également la possibilité de mesures par rayons X, et les effets d'autres solutés sur l'eau. Nous avons également une collaboration avec M. Anisimov (Univ. of Maryland) sur les aspects théoriques. D'autres thématiques sont envisageables (eau et solutions surfondues, démouillage...).

[1] Poole *et al.*, *Nature* **360** 324 (1992)

[2] Gallo *et al.*, *Chem. Rev.* **116** 7463 (2016)

[3] Sellberg *et al.*, *Nature* **510** 381 (2014)

[4] Suzuki and Mishima, *J. Chem. Phys.* **141** 094505 (2014)

[5] Pallares *et al.*, *PNAS* **111** 7936 (2014)

[6] Pallares *et al.*, *PCCP* **18** 5896 (2016)