



**HAL**  
open science

# MIGRATION DE SOLUTÉ DANS UNE SOLUTION SOLIDE ET SPECTRES INFRAROUGES DE POLYMÈRES DE HCl ET DE HBr

H. Vu, M. Atwood, M. Jean-Louis

► **To cite this version:**

H. Vu, M. Atwood, M. Jean-Louis. MIGRATION DE SOLUTÉ DANS UNE SOLUTION SOLIDE ET SPECTRES INFRAROUGES DE POLYMÈRES DE HCl ET DE HBr. Journal de Physique Colloques, 1966, 27 (C2), pp.C2-130-C2-131. 10.1051/jphyscol:1966230 . jpa-00213090

**HAL Id: jpa-00213090**

**<https://hal.science/jpa-00213090>**

Submitted on 4 Feb 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## DISCUSSION

S. LEACH. — Mlle Denariez a fait une étude analogue à celle de M. Le Roy, mais portant sur  $\text{CHCl}_3$  et  $\text{CDCl}_3$  ; elle a en particulier étudié la fréquence doublement dégénérée  $\nu_{\text{CH}}$  vers  $1\,200\text{ cm}^{-1}$  (M. M. Denariez, *J. Chim. Phys.*, 1965). Il nous manque toutefois des données essentielles sur la structure cristalline. La radiocristallographie des cristaux organiques à basse température a été peu étudiée et devrait

subir un développement notable pour conduire à l'interprétation des mesures en spectrométrie infrarouge et ultraviolette pour les cristaux moléculaires.

M. FREYMANN. — Les spectres obtenus à  $77\text{ °K}$  pour le cyclohexane, le cyclohexane deutérié et leurs cristaux mixtes prouvent l'existence du couplage intermoléculaire dans le solide moléculaire pur. Ce résultat expérimental est important si l'on veut préciser la structure cristalline.

## MIGRATION DE SOLUTÉ DANS UNE SOLUTION SOLIDE ET SPECTRES INFRAROUGES DE POLYMÈRES DE HCl ET DE HBr

H. VU, M. R. ATWOOD, M. JEAN-LOUIS

On étudie l'effet de la température sur les spectres des solutions solides de HCl et de HBr dans l'argon solide à très faible concentration ( $c < 1/1\,500$ ). La solution solide de 1 mètre d'épaisseur est obtenue à  $-165\text{ °C}$  par compression de la solution liquide à  $1\,600\text{ atm. environ}$ . A cette température le spectre de la bande fondamentale de vibration-rotation de HCl et de HBr montre un profil à trois maximums très larges : deux enveloppes correspondant aux deux branches *P* et *R* très perturbées, une branche *Q* centrale induite. Ce profil est typique des molécules hydracides emprisonnées dans une « cage » d'argon (spectre du monomère). Si l'on baisse la température de la solution solide à  $-196\text{ °C}$ , on voit alors apparaître sur le spectre de nouvelles raies très fines (demi-largeur apparente environ  $3\text{ à }5\text{ cm}^{-1}$ ) dont l'intensité évolue en fonction du temps. La vitesse de l'évolution est très fortement dépendante de la concentration. Si la concentration est de l'ordre de  $1/1\,500$  l'évolution des spectres est complètement terminée après quelques heures. On reconnaît alors le spectre typique des gros agrégats de molécules hydracides et qui est plus ou moins proche de celui des hydracides purs à l'état solide.

L'abaissement de la température a pour effet de provoquer le rassemblement des molécules hydracides initialement distribuées de façon uniforme dans la matrice d'argon. Ces molécules émigrent et forment successivement des dimères, trimères, etc. En faisant varier la concentration initiale de la solution solide, il est possible d'arrêter la migration à certains stades de polymérisation. Ainsi avec une concentration de

l'ordre de  $1/600\,000$  on a pu observer les spectres des dimères et des trimères. Des solutions mixtes HCl + HBr + Argon solide permettent d'observer les spectres des dimères HCl-HBr et d'autres polymères mixtes.

On présente un essai d'interprétation rendu difficile par la complexité des spectres.

## DISCUSSION

M. PAIC. — Depuis les recherches de Guinier et Calvet, sur les solutions solides Al-Cu, on sait que l'apparition d'une nouvelle phase ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) passe par une série d'états intermédiaires qui perturbent le réseau de la matrice (Al). Cela pourrait se produire aussi dans le système que vous étudiez, ce qui permettrait d'autres interprétations des raies que vous observez.

M. COULON — Peut-on établir des comparaisons entre vos résultats sur HCl et HBr et les spectres de FH, pour lequel les polymères existent dans les phases gazeuse ou liquide dans des conditions normales ?

M. VU. — Dans le cas de HBr et HCl, on ne s'intéresse ici qu'au dimère ou au trimère, tandis que pour HF gazeux les polymères supérieurs sont responsables du spectre. Une étude identique à celle décrite ici est très difficile sur HF (problème de la température, donc du choix de la matrice).

M. FREYMANN. — Peut-on faire intervenir les défauts de réseau dans l'interprétation des bandes de HCl ou HBr dans l'infrarouge à basse température,

par analogie avec la couleur, les propriétés diélectriques, la théorie et les travaux de Granicher sur la glace ?

M. VU. — Les défauts du réseau jouent certainement un très grand rôle dans le processus de migration et dans la vitesse de polymérisation des solutés. Quant aux spectres mêmes que nous avons observés, en particulier les 3 raies attribuées aux dimères et aux trimères, il nous paraît très difficile de les attribuer à une interaction entre un défaut du réseau d'argon et une molécule hydracide, car l'argon est une molécule monoatomique, sphérique et neutre dans le domaine des spectres moléculaires.

De toute façon, comme au départ nous avons un spectre de monomère et que sur le spectre final on reconnaît celui bien connu des hydracides solides purs (gros agrégats de molécules hydracides), il a fallu admettre qu'il y ait à un certain moment des phases intermédiaires, c'est-à-dire admettre l'existence des dimères et des trimères.

M. André KAHANE. — La méthode exposée est-elle applicable à l'étude de l'association de l'eau ?

M. VU. — Il faut trouver la matrice solide convenable.

P. LEACH. — Peyron à l'INSA de Lyon a fait des études sur HBr et HCl dans des matrices solides, à la température de l'hélium liquide ; il a obtenu des résultats analogues aux vôtres en élevant la température. Il serait intéressant de comparer les deux séries de résultats et les caractéristiques physiques des matrices utilisées.

En ce qui concerne la remarque de M. Kahane, sur la possibilité de suivre l'agrégation des molécules d'eau, je signale qu'il y a quelques années Pimentel et ses collaborateurs ont entrepris cette étude pour l'eau et pour  $\text{CH}_3\text{OH}$  dans des matrices à 20 °K, et ont examiné le rôle de la température.

M. VU. — Nous connaissons les travaux de M. Peyron et de ses collaborateurs et sommes très désireux de comparer nos résultats avec les leurs. Leur étude emploie une technique différente pour une température plus basse (He liquide ou  $\text{H}_2$  liquide). Nous avons écrit à M. Peyron à ce sujet, mais, malheureusement, sa publication n'est pas encore prête.

---

## ABSORPTION RÉSIDUELLE DES SOLIDES DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN

par A. HADNI

Faculté des Sciences de Nancy

A basse température, tous les cristaux deviennent complètement transparents dans l'infrarouge lointain [1] alors que les verres ne voient pas leur transmission modifiée [1]. Toutefois, nous avons constaté que lorsque le cristal contient des impuretés ou des défauts, la supertransmission n'est plus aussi parfaite et l'on peut observer une absorption résiduelle. Nous présentons une démonstration expérimentale, portant sur cinq phonons caractéristiques et vingt cristaux d'origines différentes, de la possibilité d'activer les vibrations propres des réseaux ioniques dans l'infrarouge lointain. Nous avons étudié le rôle des impuretés pour activer optiquement les ondes élastiques des cristaux ioniques. Il s'agissait de généraliser les travaux d'un certain nombre d'auteurs sur les cristaux homopolaires tels que le germanium, le silicium et le diamant. Les

difficultés dans le cas des cristaux ioniques, sont d'une part qu'il faut travailler à très basse température pour se débarrasser de l'absorption due au processus à deux phonons, d'autre part les impuretés efficaces sont loin d'être quelconques, ce qui peut expliquer les échecs rencontrés jusqu'à ce jour dans les recherches d'activation. Pour KBr, l'ion  $\text{Ba}^{2+}$  semble particulièrement actif, seul ou accompagné d'hydroxyles, et pour ClNa, l'ion  $\text{Ca}^{2+}$  est particulièrement actif. Nous donnerons aussi quelques détails sur la spectrométrie dans l'infrarouge lointain et l'utilisation des très basses températures pour refroidir un échantillon étudié en transmission ou en réflexion et nous présenterons un grand nombre de spectres de solides à basse température obtenus par ces techniques.