

impuretés qui définissent une configuration d'équilibre quasi-orthogonale des axes ainsi que l'importance de la nature de la matrice sur la valeur d'équilibre de la distance intermoléculaire.

4. Les propriétés spectrales dans les domaines infrarouge proche et infrarouge lointain sont alors déterminées à travers le calcul du coefficient d'absorption. Une étude préliminaire est nécessaire, qui consiste à résoudre les équations aux valeurs propres pour les mouvements d'orientation et de vibration-orientation des dimères et à calculer les éléments de matrice du moment dipolaire total du couple d'impuretés. Les résultats essentiels sont les suivants.

a) En IR lointain (*), les transitions les plus intenses sont dues au mouvement de libération de la molécule dont l'axe est voisin de l'axe intermoléculaire; elles sont situées dans le domaine 180 à 250 cm^{-1} et leur position dépend fortement (25 % en passant du néon au xénon) de la nature des atomes de la matrice, par suite de la variation de la distance d'équilibre entre les deux molécules considérées.

b) En IR proche (**), l'existence du couplage mécanique des deux vibreurs internucléaires par l'intermédiaire du potentiel d'interaction entre les impuretés lève la dégénérescence du premier niveau de vibration-orientation du dimère. Cette levée de dégénérescence entraîne l'apparition de deux transitions intenses entre le niveau fondamental de vibration-orientation et les deux sous-niveaux de vibration excitée du couple. L'intensité relative de ce doublet dépend de façon essentielle de l'angle d'équilibre entre les deux axes du dimère. Le déplacement du doublet est caractéristique des dérivées par rapport aux coordonnées de vibration interne de chaque impureté, l'écart entre les 2 raies ayant une dépendance quadratique par rapport à la dérivée du quadripôle permanent. Ainsi, les résultats théoriques expliquent la quasi-indépendance observée expérimentalement des raies du dimère lors d'une substitution d'une matrice à une autre. Elle est liée à un effet combiné des variations de la distance intermoléculaire d'équilibre et de la polarisabilité des atomes en passant du néon au xénon.

De plus, l'existence de dimères intermédiaires qui donnent une réponse spectrale dans la région propre au monomère est étudiée et les résultats confirment les observations expérimentales qui signalent dans cette région des bandes de faible intensité dépendant de la concentration.

Conclusion.

La complexité des spectres implique que différentes études expérimentales et théoriques sont encore indispensables pour aider à la compréhension des processus d'absorption de ces impuretés moléculaires en matrice solide.

Nous développons actuellement un calcul de la conformation des polymères de plus haut degré, et en particulier une étude de la réponse spectrale (fréquence et intensité des bandes) des trimères d'hydracide en matrice monoatomique.

L'extension aux matrices moléculaires est cependant plus complexe du fait de la grande intensité des interactions anisotropes entre les impuretés et les molécules de la matrice comparativement aux interactions impureté-impureté, contrairement au cas des gaz rares. L'interprétation de tels spectres fait actuellement l'objet de travaux théoriques menés de front avec les travaux expérimentaux du groupe de spectrochimie moléculaire à Paris-VI et du Laboratoire des Hautes Pressions et des Interactions Moléculaires du CNRS à Bellevue.

Des études expérimentales et théoriques préliminaires ont été également développées pour mieux comprendre les phénomènes d'association dans de telles matrices, elle consiste à « doper » de façon croissante une matrice de gaz rares par des molécules de N_2 ou CO jusqu'à l'obtention des structures caractéristiques des hydracides dans la matrice pure de N_2 ou CO .

D'autre part, les effets de pression sur les spectres d'absorption des hydracides dans ces différentes matrices font également l'objet d'une collaboration théorique et expérimentale avec le laboratoire des Interactions Moléculaires à Paris-XIII. On espère par cette étude pouvoir mieux appréhender la cinétique de diffusion de molécules dans un solide.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) W. H. FLYGARE. — *J. chem. Phys.*, 1963, **39**, 2263.
- (2) H. FRIEDMANN et S. KIMEL. — *J. chem. Phys.*, 1965, **43**, 3925; 1967, **47**, 3589.
- (3) L. F. KEYSER et G. W. ROBINSON. — *J. chem. Phys.*, 1966, **44**, 3225.
- (4) C. GIRARDET, D. ROBERT et L. GALATRY. — *J. chem. Phys.*, 1971, **55**, 5304.
- (5) Toutes les références à ces travaux pourront être trouvées par exemple dans la référence suivante : H. E. HALLAM, *Mol. Spectr.*, 1968, **22**, 329.
- (6) D. F. HORNIG et G. I. HIEBERT. — *J. chem. Phys.*, 1957, **27**, 752.
- (7) C. GIRARDET et D. ROBERT. — *J. chem. Phys.*, 1973, **58**, 4110.
- (8) C. GIRARDET et D. ROBERT. — *J. chem. Phys.*, 1973, **59**, 5020.

PHOTOCHEMIE EN MATRICES DE GAZ INERTES,

par M^{me} C. VERMEIL.

(*Photochimie, ER 57, EPCL.*)

La photoproduction d'espèces chimiques instables en matrices de gaz inertes a permis, au cours des 15 dernières années, la caractérisation de quelque 80 radicaux neutres ou chargés. Beaucoup d'entre eux ont été obtenus par photolyse dans l'UV à vide d'une substance chimique adéquate. L'interprétation photochimique de processus primaires de cette photolyse pose toute une série de problèmes qu'on a essayé de circonscrire en se basant sur quelques exemples particuliers. Les problèmes d'ordre chimique comprennent : l'effet cage, la diffusion dans la matrice d'atomes légers, les isomérisations, les réactions chimiques à basse température, la photolyse secondaire des photofragments. D'un point de vue plus physique on distingue les différents sites de piégeage, les problèmes liés aux transformations des spectres d'absorption; déplacements et élargissements des bandes; états de Rydberg; potentiels d'ionisation et enfin ceux posés par l'observation de transitions radiatives intersystème et de conversions internes non radiatives. La comparaison entre la photolyse du méthane en phase gazeuse et en matrice laisse à penser que deux états excités différents pourraient être formés dans les deux milieux avec des modes de fragmentation différents dans les deux cas.

Les spectres en matrices d'argon de phosphorescence de C_6H_6 et de SO_2 et de fluorescence de C_6H_6 obtenus au laboratoire par Mesdames Hellner et Lalo mettent en évidence les avantages de l'irradiation dans l'UV à vide pour peupler les niveaux luminescents de ces molécules.

CALCUL DU COEFFICIENT D'ABSORPTION IR D'UNE MOLÉCULE DIATOMIQUE PIÉGÉE DANS UNE MATRICE DE GAZ RARE,

par E. BLAISTEN-BAROJAS et M. ALLAVENA.

(*Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée, 23, rue du Maroc, Paris, 19^e.*)

Le spectre infrarouge de vibration-rotation des molécules piégées dans des matrices inertes subit par rapport à la phase gazeuse des modifications dues, d'une part au champ cristallin statique et d'autre part au couplage dynamique des mouvements moléculaires internes et externes avec les vibrations cristallines. Ce travail est consacré à l'étude de ces couplages dynamiques qui se traduisent par des élargissements des raies d'absorption.

A partir d'un modèle à une dimension (molécule diatomique hétéronucléaire isolée dans une chaîne d'atomes de gaz rare), on calcule analytiquement le coefficient d'absorption en ne considérant que le couplage entre les modes externes (libration et translation) et les vibrations cristallines.

Les résultats sont les suivants :

1) Expression analytique du coefficient d'absorption IR d'une molécule avec trois degrés de liberté : vibration, translation et rotation dont seuls les deux derniers sont couplés aux atomes voisins du réseau linéaire. Le potentiel d'interaction molécule-cristal dépend dans ce cas de l'orientation de la molécule par rapport à l'axe de la chaîne, ainsi que de la position des atomes dans cette chaîne.

L'expression obtenue est exacte dans l'approximation harmonique compte tenu des défauts de constante de force et de masse. Ce spectre s'étend de l'infrarouge lointain au proche infrarouge. Dans l'IR lointain : le spectre se compose d'une raie centrée près de ν_L , la fréquence de libration.

Cette raie pour certains jeux des constantes de force et de couplage et suivant la hauteur de la barrière à la rotation est très déformée, et interfère éventuellement avec le mode résonant du réseau. Dans l'IR proche : le spectre se compose de trois raies, une extrêmement fine en ν_{01}^J (correspondant à la transition $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$) et deux raies situées de part et d'autre de la raie de vibration ν_{01}^J (correspondant au spectre de combinaison). Ces deux raies ont des formes analogues à celle de la raie de libration, la raie $\nu_{01}^J - \nu_L^J$ ayant une intensité beaucoup plus faible que la raie $\nu_{01}^J + \nu_L^J$.

Lorsque les corrections anharmoniques sont incluses dans le calcul précédent, on obtient notamment un fort élargissement supplémentaire des raies, dépendant de la température comme le montre la figure 1. (Le coefficient d'absorption est proportionnel à G_L^2 .)

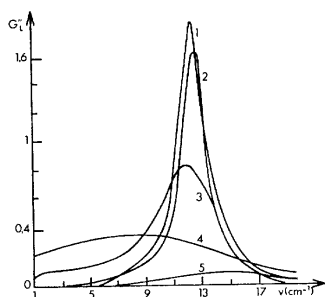


Fig. 1. — CO en matrice d'argon. Spectre anharmonique de libration (IR lointain). Les courbes 1-5 correspondent à différentes températures, respectivement : 0, 4, 8, 15 et 30 °K. Les constantes utilisées sont $\epsilon/k_B = 50$ °K, $\sigma = 3,5$ Å.

2) Détermination de l'expression analytique de la densité des phonons du réseau perturbé pour le cas décrit en (1).

Pour calculer le coefficient d'absorption dans les cas (1) et (2), on a utilisé, dans le cadre de la réponse linéaire, la méthode des fonctions de Green doublement dépendantes du temps (3). Dans cette perspective, l'étude du spectre IR se ramène à l'évaluation des fluctuations temporelles du moment dipolaire, et non plus à la détermination des états stationnaires du système absorbant (3).

3) La connaissance analytique de la forme générale du spectre IR pour le modèle linéaire étudié a ensuite rendu possible une application numérique qui a porté sur les cas de CO et NO piégés dans des chaînes de Ne, Ar, Kr et Xe. Nous avons utilisé comme potentiel d'interaction un potentiel atome-atome, entre paires d'atomes n'appartenant pas à une liaison chimique et chaque interaction linéaire est représentée par un potentiel Lennard-Jones (6,12). Lorsque les constantes de ce potentiel (ϵ , σ) sont ajustées sur la partie du spectre connue expérimentalement (position du pic en $\nu_{01}^J = \nu_{01}^J + \nu_L^J$) on peut prédire le spectre dans les autres régions. Dans la figure 2 nous donnons le spectre obtenu à partir de deux jeux des constantes ajustées. Par ν_{01}^J , ν_L^J et $\nu_{01}^J - \nu_L^J$ nous indiquons les valeurs de fréquences de libration et combinaison non perturbées par les interactions dynamiques.

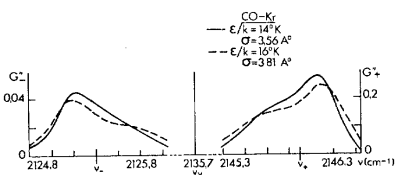
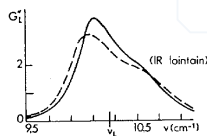


Fig. 2. — Profil du spectre de libration (a) et de libration (b) pour deux couples (ϵ , σ).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) D. N. ZULAREV. — *Sov. Phys. Usp.*, 1960, **3**, 320.
- (2) E. BLAISTEN-BAROJAS et M. ALLAVENA. — *Int. J. of Q. Chem.*, 1973, **7**, 195.

ÉTUDE DE NH₃ ISOLÉ DANS DES SOLIDES INERTES A 8 °K,

par M^{me} L. ABOUAF-MARGUIN.

(Photophysique moléculaire, Paris-Sud, Orsay.)

Dans le but de déterminer la durée de vie vibrationnelle de $\nu_2 = 1$ de la molécule NH₃ piégée dans une matrice inerte à basse température, nous avons été amenée à étudier tout d'abord le mouvement de NH₃ dans les matrices suivantes, Ne, Ar, Kr, Xe, N₂ et CH₄.

Les échantillons, dont les dilutions varient de 20 à 2 000, sont effectués par condensation d'un jet gazeux sur une fenêtre de CsBr refroidie à 8 K. Les vitesses de dépôt sont de 10 à 200 mmol/h.

Les gaz rares cristallisent dans le système cfc. La molécule occupe dans le cristal un site substitutionnel simple, de symétrie O_h, excepté dans le néon où le site semble avoir un rayon double. Nous avons mis en évidence la rotation et l'inversion de NH₃ dans le néon, l'argon, le krypton et le xénon. La conversion de spin nucléaire a été observée; lente vers 8 K (2 h environ), elle devient plus rapide lorsque la température croît (inférieure à une minute à 20 K). La rotation est peu gênée; les écarts rotationnels sont voisins de ceux du gaz, mais ne se ramènent cependant pas à une simple diminution de la constante rotationnelle B. Nous discutons la barrière à la rotation avec la théorie de W. H. Flygare (1), qui définit un paramètre de barrière K (cm⁻¹) relié au moment hexadécapolaire H₆ de la molécule. La valeur de H₆ ainsi déterminée, — 1, 1 10⁻⁴² esu cm⁴, a un ordre de grandeur cohérent avec les valeurs connues pour les moments hexadécapolaires.

Le tableau suivant, accompagné d'un schéma de niveaux, résume les résultats obtenus (2). Dans le cas du néon, deux catégories de monomères sont observées. Nos sommes amenée à supposer la coexistence des 2 phases cfc et hep dans l'échantillon : A correspond à NH₃ piégé dans des micro-cristaux cfc et B correspond à NH₃ piégé dans des micro-cristaux hep.

Nos attributions ont été confirmées par les travaux de J. A. Cugley et A. D. E. Pullin (3).

La théorie de H. Friedmann et S. Kimmel (4) n'explique pas les déplacements vibrationnels qui, dirigés vers les grandes fréquences, indiquent des forces repulsives importantes.

La barrière à l'inversion, les structures des polymères, les raies apparaissant dans les expériences de « double dopage » avec N₂, O₂, CO₂ et H₂O sont aussi étudiées.