

2. Spectres d'absorption de l'iodure de méthyle liquide et dissous dans l'hexane

par Daniel Porret.

(5. XI. 37.)

Les spectres d'absorption continus de l'iodure de méthyle gazeux¹⁾ et dissous²⁾ ont été étudiés quantitativement. Ils présentent un large continu de 28000 à 50000 cm^{-1} environ, avec un maximum à 38800 cm^{-1} . Le spectre de l'iodure gazeux présente un minimum à 47400 cm^{-1} , mais d'après *Scheibe*, le spectre de l'iodure dissous dans l'hexane ne présenterait pas ce minimum.

La continuité du spectre montre que la molécule est dissociée par la lumière, très probablement en un atome d'iode et en un radical CH_3 . Le spectre du gaz n'est pas précédé d'un système de bandes. L'état excité des molécules est donc purement répulsif, c'est-à-dire que la courbe représentant les variations de l'énergie potentielle en fonction de la distance internucléaire (C—I) ne présente pas de minimum (voir fig. 2).

Les spectres d'absorption n'ont en général été étudiés que pour des gaz ou des solutions. Pour un liquide pur, dans les régions de grande absorption, les mesures sont difficiles et nécessitent de très fines couches de liquide (500 à 1000 Å environ). Elles n'ont été faites que pour le brome dans un grand intervalle de fréquences³⁾. Cependant, la comparaison des deux spectres (du gaz et du liquide pur) présente un grand intérêt en ce qui concerne l'influence des molécules environnantes sur les transitions électroniques. Il nous a donc paru utile de mesurer le spectre d'absorption de l'iodure de méthyle liquide et de mesurer à nouveau, dans un plus large intervalle de fréquences, celui de l'iodure dissous dans l'hexane.

Substance employée.

De l'iodure de méthyle purissimum de la maison *Hopkin et Williams* a été utilisé, après avoir été fractionné 3 fois et séché avec du pentoxyde de phosphore. Le point d'ébullition était constant et la substance très stable, même lorsqu'elle était exposée à la lumière ultra-violette.

¹⁾ *Porret et Goodeve*, *Faraday* **33**, 690 (1937).

²⁾ *Scheibe*, *Z. El. Ch.* **34**, 497 (1928).

³⁾ *Porret*, *Proc. Roy. Soc. [A]* **158**, 414 (1937).

Méthode expérimentale.

Toutes les mesures ont été effectuées à 20°, photographiquement et la plupart au moyen d'un photomètre de *Spekker* qui permet d'obtenir deux rayons lumineux, dont l'un peut être réduit dans un rapport donné, et d'un spectrographe *Hilger E₃*. Deux cuves identiques étaient utilisées. Le rayon d'intensité invariable traversait la cuve contenant le liquide ou la solution et le rayon d'intensité variable la cuve vide ou remplie avec le dissolvant (hexane). Les deux rayons donnaient deux spectres juxtaposés sur la plaque photographique et les points d'égal noircissement étaient déterminés visuellement. Pour ces points, l'extinction ($E = \log I_0/I$) est égale au logarithme du rapport de l'intensité des deux rayons. La source lumineuse était une étincelle éclatant entre deux électrodes d'acier au tungstène. Des plaques photographiques Ilford ortho furent utilisées.

Avec la solution, les mesures ne présentent pas de difficultés. En utilisant des cuves de 8,1 et 0,1 cm. d'épaisseur et différentes concentrations, il est aisé de couvrir l'intervalle d'épaisseurs optiques nécessaires.

Avec le liquide pur, les mêmes cuves furent tout d'abord utilisées et les points de la courbe d'extinction compris entre 27000 et 33000 cm^{-1} obtenus. Pour obtenir une couche plus mince, une cuve en forme de coin fut tout d'abord utilisée. L'angle de celle-ci correspondait à une augmentation de l'épaisseur de 0,00953 mm. par mm. de hauteur¹⁾. Deux lignes horizontales, parallèles au fond de la cuve étaient tracées sur une face de celle-ci, à 4 mm. et 14 mm. du fond. La cuve était placée devant la fente d'un spectrographe *Hilger E₃* de manière que les lignes de référence et le fond de la cuve apparaissent dans les photographies des spectres. La source de lumière était une lampe à hydrogène. Une photographie était tout d'abord prise avec la cuve pleine, puis une série de photographies avec la cuve vide et des temps décroissants. Le noircissement des spectres était comparé au moyen d'un microphotomètre de *Zeiss* et les temps correspondant à un même noircissement et à une même épaisseur, avec la cuve pleine et la cuve vide, déterminés par interpolation. L'intervalle continu d'épaisseurs, entre 0,00953 et 0,14 mm. permet la détermination du coefficient d'extinction de 33000 à 39500 cm^{-1} .

Pour mesurer l'absorption dans la région du maximum, des couches de liquide plus minces étaient nécessaires. Elles furent obtenues en pressant une goutte de liquide entre deux plaques de quartz spécialement aplanies et en entourant les bords de celles-ci avec de la paraffine. Un même dispositif sans liquide était également préparé et le photomètre de *Spekker* utilisé comme dans les

¹⁾ *Goodeve et Richardson, Faraday* 33, 453 (1937).

premières mesures. L'épaisseur de la couche d'iodure de méthyle était déterminée optiquement et calculée à partir du rapport des intensités des deux rayons nécessaires pour obtenir des points d'égal noircissement à une fréquence dont le coefficient d'extinction avait été mesuré au moyen de la cuve en coin.

De telles couches de liquide ont été préparées précédemment par d'autres auteurs¹⁾, mais ceux-ci déterminaient l'épaisseur au moyen de franges de *Newton*. Comme l'épaisseur est de l'ordre de 1 à 2 longueurs d'onde et varie considérablement d'un point à un autre, cette méthode n'est pas très précise. Dans nos mesures, le rayon lumineux traversait la couche de liquide toujours au même endroit, dans les mesures d'épaisseur comme dans celles de l'absorption. Ainsi, la précision de la méthode dépend essentiellement de celle des mesures faites avec la cuve en forme de coin. Dans celles-ci, l'épaisseur est connue avec précision et les erreurs, pour le coefficient d'extinction, ne dépassent pas 3%.

Résultats.

Le coefficient d'extinction moléculaire et le coefficient absolu d'extinction sont définis par les formules :

$$\varepsilon = \log \frac{I_o}{I_t} \cdot \frac{1}{c \cdot l} \quad \text{et} \quad \alpha = \ln \frac{I_o}{I_t} \cdot \frac{1}{n \cdot l}$$

où I_o et I_t représentent les intensités des rayons incident et transmis respectivement, c et n la concentration en mol.-gr. par litre et en molécules par cm^3 respectivement et l l'épaisseur de la couche absorbante en centimètres.

Les logarithmes de ε et de α sont reportés en fonction de la fréquence (cm^{-1}) dans la fig. 1, page 10. La courbe d'absorption pour le gaz obtenue par *Porret* et *Goodeve*²⁾ est aussi indiquée.

Discussion des résultats.

La fig. 1 montre que les courbes d'absorption de l'iodure gazeux, dissous ou liquide, sont très semblables. Toutes trois présentent un maximum à 38800 cm^{-1} suivi d'un minimum du côté des petites longueurs d'onde. Dans la région du minimum et pour la solution, il est bon de faire les mesures avec une cuve étroite (0,1 ou 1 cm.) pour que l'absorption du solvant soit faible par rapport à celle de l'iodure. Dans ces conditions, contrairement aux indications de *Scheibe*³⁾, le minimum indiqué dans la fig. 1 a été obtenu.

Le coefficient d'extinction maximum a la même valeur pour les trois états; dans les autres parties du spectre, pour une fréquence

¹⁾ *Bovis*, J. Phys. Rad. [6] 10, 265 (1929).

²⁾ *Porret* et *Goodeve*, Faraday 33, 690 (1937).

³⁾ *Scheibe*, Z. El. Ch. 34, 497 (1928).

déterminée, ϵ décroît quand on passe du liquide à la solution et au gaz. Cette différence peut s'expliquer aisément, d'une manière qualitative, au moins pour le gaz et le liquide.

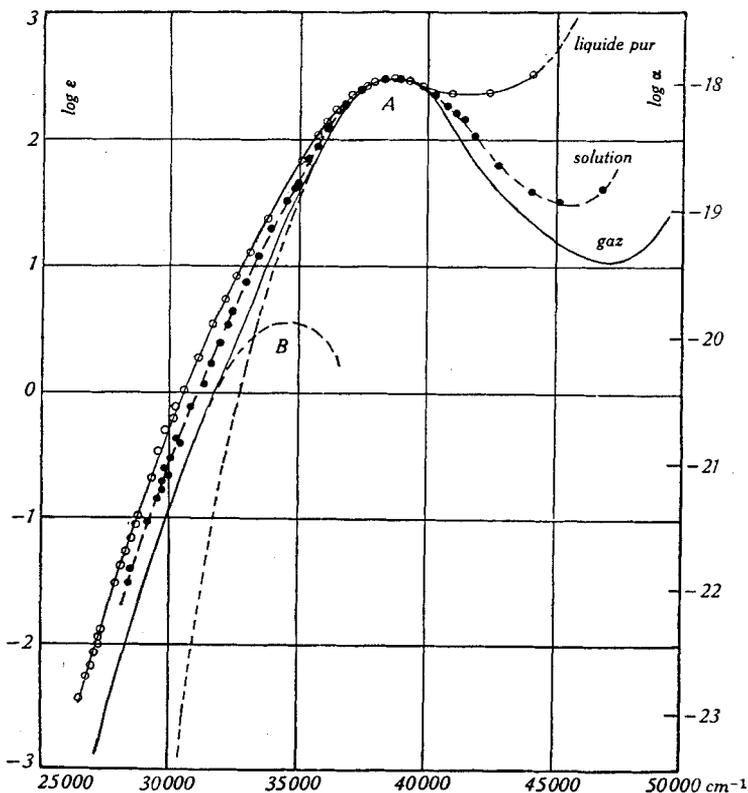


Fig. 1.

Les courbes d'extinction de l'iodure de méthyle liquide, dissous et gazeux.

Dans une récente publication¹⁾, il a été montré, par une analyse quantique du spectre d'absorption de l'iodure de méthyle gazeux, que la partie principale du continu en question est en réalité composée de deux bandes partiellement superposées (fig. 1, trait pointillé): une bande principale, *A*, dont le maximum, est à 38800 cm⁻¹ et une bande beaucoup plus faible, *B*, dont le maximum est à 34500 cm⁻¹ environ. Ce fait rend compte de l'apparence spéciale de la courbe d'absorption du côté des grandes longueurs d'onde. L'existence du minimum indique la présence d'une troisième bande d'absorption, *C*, ou de plusieurs bandes, dans l'u.-v. lointain. Dans la bande *A*

¹⁾ Porret et Goodeve, Proc. Roy. Soc. (à l'impression).

les produits de la dissociation sont un radical CH_3 non excité et un atome d'iode $^2P_{1/2}$ excité, tandis que dans la bande B , les deux produits sont dans leur état normal.

Le fait que les trois courbes sont très semblables montre que l'absorption est due aux mêmes transitions électroniques pour les trois états. Les données sont cependant insuffisantes pour savoir de quelles transitions il s'agit. Pour le gaz, la probabilité de la transition qui correspond à la bande B est très faible comparativement à celle qui correspond à la bande A . Or, on sait, par l'effet *Stark*, qu'un champ électrique peut affaiblir les règles de sélection, c'est-à-dire accroître la probabilité de transitions peu probables. Il est clair que le champ électrique des molécules environnantes doit croître avec la concentration et que ε sera, au moins pour les bandes faibles, plus grand pour le liquide que pour le gaz. On doit donc s'attendre à ce que la bande B soit accrue plus que la bande A . En fait, la bande A n'est pas changée du tout, comme le montre la coïncidence des maxima. Du côté des grandes longueurs d'onde, l'accroissement est entièrement dû à celui de la bande B .

La bande C est aussi considérablement accrue, mais, à cause de sa connaissance incomplète, il est difficile de discuter son cas. Cependant, il est fort probable que l'accroissement d'une bande d'absorption sous l'influence d'un champ électrique, qui, comme nous l'avons dit, dépend de la probabilité de la transition, doit aussi dépendre de l'état énergétique final. Un état électronique est d'autant plus affecté par un champ électrique extérieur, que l'énergie d'excitation de cet état est plus élevée.

Des constatations très semblables ont été faites au sujet des spectres du brome liquide et gazeux¹⁾, mais, dans ce cas, la bande A , elle-même, varie.

Analyse quantique.

La détermination de la courbe d'énergie potentielle de l'état fondamental peut se faire facilement au moyen d'une fonction de *Morse*²⁾. Les états excités sont purement répulsifs de sorte que le même procédé ne peut pas être utilisé. Dans ce cas, on doit tout d'abord calculer „quantiquement“ la courbe d'absorption en fonction de $x = r - r_e$, l'augmentation de la distance internucléaire à partir de la position d'équilibre, et comparer celle-ci avec la courbe expérimentale. On obtient ainsi la relation requise entre la fréquence (cm^{-1}) et la distance internucléaire.

¹⁾ *Porret*, Proc. Roy. Soc. [A] **158**, 414 (1937).

²⁾ *Phys. Rev.* **34**, 57 (1929).

D'après *Gibson, Rice et Bayliss*¹⁾, le coefficient absolu d'extinction, qui est la probabilité d'absorption d'un quantum de lumière par une molécule et par seconde, est donné par la formule:

$$\epsilon = K\nu \left[\int \psi' \cdot M \cdot \psi'' d\sigma \right]^2 \quad (1)$$

où K est une constante, ν la fréquence, ψ'' et ψ' les fonctions propres totales de toutes les particules (noyaux et électrons) des états initial et final, M le moment électrique de la molécule et σ l'ensemble des coordonnées électroniques et nucléaires.

Le calcul des fonctions propres totales est pratiquement impossible de sorte qu'on doit faire un certain nombre de simplifications^{2) 3)}. La fréquence fondamentale de vibration de la liaison C—H est voisine de 3000 cm⁻¹, elle est donc pratiquement non excitée à la température ordinaire. Par conséquent, le groupe CH₃ peut être considéré comme un tout vibrant par rapport à l'atome d'iode et les calculs peuvent être faits comme pour une molécule diatomique. D'autre part, d'après *Franck*⁴⁾ et d'après *Condon*⁵⁾, les fonctions propres totales sont égales au produit des fonctions propres nucléaires et électroniques et, d'autre part, la part de la probabilité liée aux électrons est pratiquement constante, de même que M , le moment électrique, au moins si les variations de la distance internucléaire ne sont pas trop élevées et l'équation (1) peut s'écrire:

$$\epsilon = K\nu \left[\int \psi'_e \cdot M \cdot \psi''_e d\tau \right]^2 \cdot \left[\int_0^\infty \psi'_N \cdot \psi''_N dx \right]^2$$

ou

$$\epsilon = K_1\nu \left[\int_0^\infty \psi'_N \cdot \psi''_N dx \right]^2 \quad (2)$$

où ψ_N et ψ_e sont les fonctions propres nucléaires et électroniques respectivement et τ l'ensemble des coordonnées électroniques.

Dans le cas de l'iodure de méthyle, à 20° toutes les molécules ne sont pas dans l'état fondamental de vibration. Pour 92,6% des molécules, v , le nombre quantique de vibration, est égal à zéro, pour 6,8% il est égal à un, pour 0,52% à 2 et pour 0,044% à 3. Les niveaux plus élevés peuvent être négligés. Le calcul de cette répartition peut se faire aisément au moyen d'une fonction de partage de *Maxwell*.

Les fonctions propres nucléaires associées à ces 4 états vibratoires peuvent être calculées facilement au moyen d'équations bien

¹⁾ Phys. Rev. **44**, 193 (1933).

²⁾ Porret et Goodeve, Proc. Roy. Soc. (à l'impression).

³⁾ Fink et Goodeve, Proc. Roy. Soc. (à l'impression).

⁴⁾ Z. physikal. Ch. **120**, 144 (1926).

⁵⁾ Phys. Rev. **32**, 858 (1928).

connues¹⁾. Ce sont des fonctions de la distance internucléaire qui contiennent aussi la masse réduite de la molécule et la fréquence fondamentale. Les fonctions propres des états finaux de répulsion peuvent être déterminées au moyen de la méthode d'approximation de *Wentzel, Kramers et Brillouin*²⁾. D'après *Zwaan*³⁾, elles sont des solutions de l'équation de *Schrödinger*:

$$\frac{d\psi'^2}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} kx\psi' = 0 \quad (3)$$

où k représente la pente de la courbe d'énergie potentielle et m la masse réduite de la molécule. La pente peut être déterminée avec une bonne approximation par la méthode de *Goodeve et Taylor*⁴⁾ qui donne la même pente pour les deux courbes d'énergie potentielle correspondant aux bandes A et B (ν qui entre dans l'équation (2) peut également être déterminé par cette méthode). Il en résulte que les fonctions propres nucléaires des deux états excités seront les mêmes, de même que les intégrales qui correspondent aux deux bandes d'absorption. Ainsi les courbes partielles d'extinction correspondant aux 4 transitions qui ont lieu entre les 4 niveaux inférieurs de vibration et l'état répulsif final (pour chaque bande) seront donc les mêmes, pour les deux bandes, à une constante près. En réalité, la pente k varie un peu, mais ce ne sont que ses racines carrée, cubique où quatrième qui entrent dans les solutions de l'équation (3), de sorte que les fonctions propres correspondantes, calculées avec une pente moyenne, sont très sensiblement exactes. L'intégration de l'équation (2) a été remplacée par une sommation.

Au maximum, seul le niveau de vibration zéro entre en ligne de compte (voir fig. 2, page 14) de sorte que K_1 peut être déterminé, pour la bande A et la bande B , en égalant les coefficients d'absorption maxima calculé (pour le niveau zéro) et expérimentaux. K_1 a la même valeur pour toutes les transitions s'effectuant entre deux mêmes états électroniques, mais il est beaucoup plus petit pour la bande B que pour la bande A . Cette différence provient essentiellement d'une différence des fonctions propres électroniques des états finaux.

Dans la fig. 2 ont été tracées les 4 courbes partielles d'absorption ainsi calculées correspondant à la bande A et la courbe totale qui par comparaison avec la courbe expérimentale permet de tracer la courbe d'énergie potentielle de l'état excité. Le maximum de la courbe B calculée est aussi indiqué. Avant d'additionner les coefficients partiels d'extinction, pour chaque fréquence, pour obtenir

¹⁾ *Pauling et Wilson*, Quantum Mechanics, p. 74, New-York et Londres (1935).

²⁾ *Pauling et Wilson*, Quantum Mechanics, p. 198, New-York et Londres (1935).

³⁾ *Zwaan*, Arch. Néerland. **12**, 1 (1929).

⁴⁾ Proc. Roy. Soc. [A] **152**, 221 (1935).

la courbe totale, on doit apporter une petite correction en relation avec le fait que les vibrations internucléaires ne sont pas harmoniques. Cette correction se traduit par un léger décalage des courbes partielles du côté des grandes distances internucléaires. Cette question est du reste traitée en détail par *Fink et Goodeve*¹⁾.

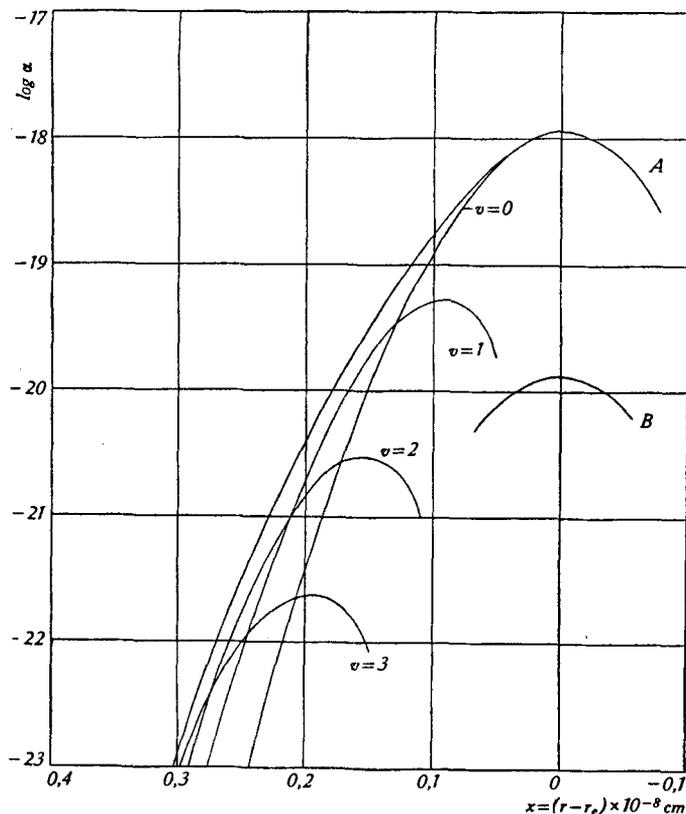


Fig. 2.
Les courbes d'extinction calculées.

En transformant convenablement les abscisses de la courbe *A* ainsi calculée (\AA en cm^{-1}) on peut l'amener à coïncider avec la bande expérimentale *A*, mais pas avec la courbe expérimentale totale. Il en serait de même de la bande *B*.

Pour le gaz, les fonctions propres nucléaires des états finaux sont les mêmes que pour le liquide et celles des états initiaux n'en diffèrent que très peu. La seule différence provient de la différence des fréquences fondamentales de vibration qui sont égales à 533 cm^{-1} pour le gaz et à 523 cm^{-1} pour le liquide. Les intégrales (équation (2))

¹⁾ *Fink et Goodeve*, Proc. Roy. Soc. (à l'impression).

seront donc sensiblement les mêmes pour ces deux états. Il s'en suit que, puisque les maxima se trouvent à la même fréquence, les courbes d'énergie potentielle seront aussi sensiblement les mêmes.

La pente k utilisée dans nos calculs et déterminée comme il a été dit plus haut, est égale à $-3,8 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ par Å ou $-7,47 \times 10^{-4}$ ergs par cm. et la fréquence fondamentale à 530 cm^{-1} . Les courbes d'énergie potentielle obtenues sont dessinées dans la fig. 3. Les

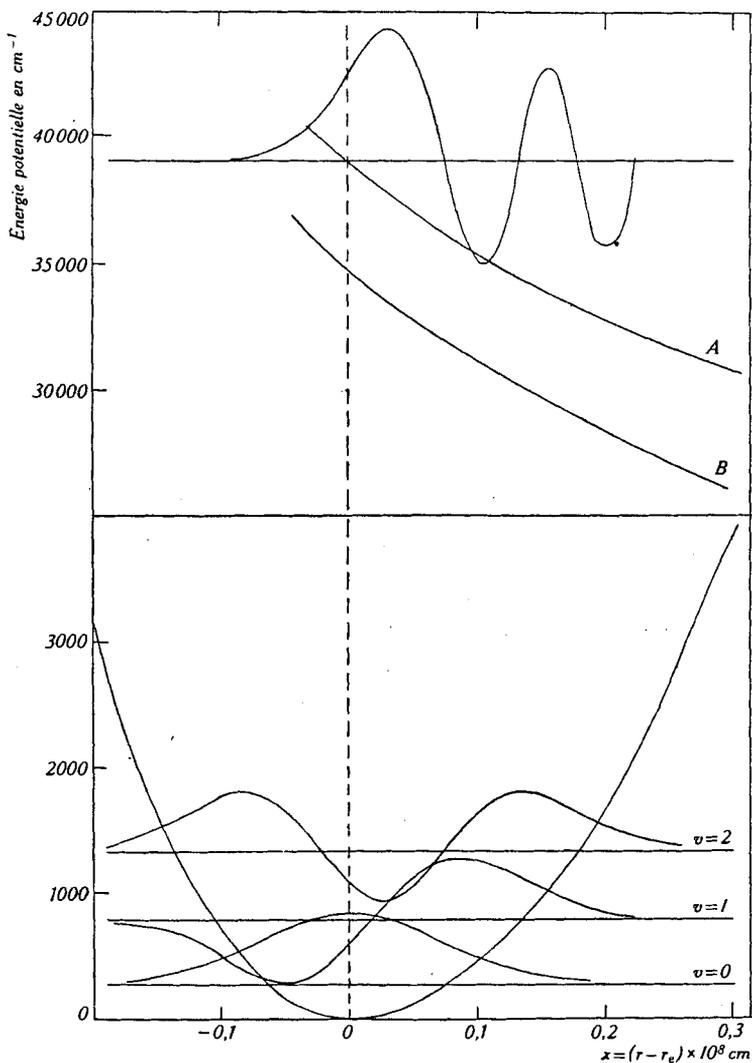


Fig. 3.

Les courbes d'énergie potentielle de la liaison C—I et les fonctions propres de quelques niveaux énergétiques.

3 premiers niveaux vibratoires de l'état fondamental sont aussi indiqués avec les fonctions propres correspondantes, de même que la fonction propre de l'état final de répulsion en unités arbitraires. On voit que la pente de la courbe *B* est un peu plus grande que celle de la courbe *A*. L'énergie potentielle varie donc plus rapidement avec la distance internucléaire lorsque la molécule est moins excitée.

La différence des coefficients d'extinction dans la bande *B*, pour le gaz et le liquide, provient donc presque entièrement d'une différence de la constante K_1 . Cette variation de K_1 est due essentiellement à une variation des fonctions propres électroniques qui sont à peu près constantes pour les états initiaux et pour l'état final d'une même transition électronique et pour un même état d'aggrégation, mais qui peuvent varier considérablement d'une transition à une autre et d'un état d'aggrégation à un autre. Les variations du moment électrique sont probablement négligeables. On comprend aisément que le champ électrique des molécules environnantes modifie en premier lieu la position des électrons et non pas celle des noyaux qui sont protégés par eux.

Comme la bande *C* n'est pas entièrement connue, sa structure ne peut pas être discutée au point de vue quantique.

RÉSUMÉ.

Les spectres d'absorption de l'iodure de méthyle liquide et dissous dans l'hexane ont été mesurés entre 17000 et 47000 cm^{-1} environ. Pour le liquide et dans la région du maximum, les mesures ont été faites par une méthode partiellement nouvelle.

La courbe d'extinction du liquide est comparée à celle du gaz et une interprétation de la différence est tentée.

La courbe d'absorption a été analysée quantitativement et les courbes d'énergie potentielle ont été déterminées pour l'état fondamental et deux états excités. Elles sont pratiquement les mêmes pour le gaz et le liquide.

Je tiens à exprimer ma plus vive reconnaissance au Professeur *Donnan* pour l'hospitalité qu'il m'a accordée dans ses laboratoires et pour l'intérêt bienveillant qu'il m'a témoigné. Je tiens aussi à remercier le comité suisse du « *Ramsay Memorial Fund* » et les « *Ramsay Memorial Fellowship Trustees* » pour l'octroi d'une bourse.

The Sir William Ramsay Laboratories of Inorganic and
Physical Chemistry, University College, London.