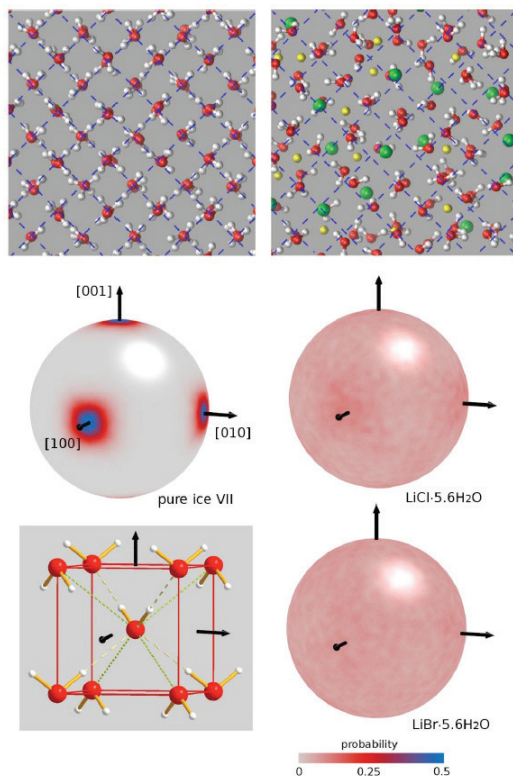


## Un verre orientationnel dans la glace salée sous pression

*L'interaction entre l'eau et les ions qui y sont dissous a un intérêt fondamental pour des domaines de recherche très divers allant des sciences de la vie jusqu'à la planétologie. La glace en contact avec du sel semble, par exemple, être un ingrédient majeur de la géologie des satellites du système solaire lointain. Son étude sous haute pression permet de mieux comprendre les interactions qui gouvernent les propriétés physiques de ces systèmes aqueux. C'est dans cet objectif que des chercheurs de l'équipe Physique des systèmes simples en conditions extrêmes (PHYSIX) de l'IMPMC, en collaboration avec des collègues Japonais de l'université de Tokyo et du Centre de diffusion neutronique J-PARC (Tokai, Ibaraki), ont observé comment l'inclusion d'ions dans une glace haute pression peut perturber le réseau de liaisons à un point tel que l'orientation des molécules d'eau devient isotrope.*

Ces chercheurs ont étudié l'inclusion des ions des sels LiCl et LiBr dans une phase haute pression de la glace, la glace VII, par diffraction de neutrons sur un instrument japonais dédié à de telles études, ainsi que par simulation numériques. Ils ont d'abord produit un verre en refroidissant rapidement les solutions aqueuses à 160 K, c'est-à-dire au-dessous de leur température de vitrification. En comprimant ces échantillons à cette température puis en les réchauffant à une pression de 5 GPa (50 000 fois la pression atmosphérique), ils ont observé que ces verres cristallisent à 270 K, mais sous une forme fortement désordonnée. L'analyse des diffractogrammes de neutrons montre en effet que cette cristallisation n'est que « fractionnelle » ; elle affecte uniquement les positions des molécules d'eau, qui se rangent sur une maille cubique centrée (bcc), tandis que leurs orientations restent aléatoires. Cet arrangement, qu'on appelle aussi un « verre orientationnel », se distingue donc fortement de celui de la glace VII pure, dans laquelle les molécules forment la même maille bcc, mais avec des atomes d'hydrogène qui suivent la règle de Bernal-Fowler, les moments dipolaires des molécules pointant alors strictement le long des directions  $\langle 100 \rangle$ . Ces résultats ont été confirmés par des simulations qui permettaient d'extraire des propriétés structurales très détaillées (figure).



### Figure

Structure de la glace VII pure (trois panels de la colonne à gauche) comparée à celle de la glace VII « salée » (trois panels de la colonne à droite). Les images du haut montrent des configurations moléculaires instantanées obtenues par simulations moléculaires, une configuration locale dans la glace VII pure est montrée sur le panel en bas à gauche. Les trois sphères indiquent la distribution orientationnelle des moments dipolaires. On voit que les moments sont alignés le long de  $\langle 100 \rangle$  dans la glace VII pure, mais ont une orientation complètement aléatoire dans les phases cristallines correspondant aux solutions salines. L'oxygène est en rouge, l'hydrogène en blanc, le lithium en jaune et le chlore/bromure en vert.

Ces échantillons montrent également un surprenant comportement lors de leur dé-compression. Contrairement à toutes les formes de haute pression des glaces pures, ces glaces salées ne restent pas sous une forme cristalline si on les refroidit à nouveau au-dessous de 100 K et que l'on relâche ensuite la pression jusqu'à la pression ambiante ; elles retournent à un état vitreux. Mais, curieusement, la structure de ce verre est très différente de ce qu'elle était avant le cycle de compression-cristallisation !

Ces observations sont importantes pour la physique des glaces car elles montrent quelles modifications structurales se produisent quand le réseau de liaisons-hydrogène est détruit par inclusion des espèces ioniques. Elles sont aussi utiles pour la physique des verres car elles indiquent comment certains verres peuvent cristalliser partiellement sous pression en incorporant des ions.

### Référence

"Ice VII from aqueous salt solutions: From a glass to a crystal with broken H-bonds"  
S. Klotz, K. Komatsu, F. Pietrucci, H. Kagi, A.A. Ludl, S. Machida, T. Hattori, A. Sano-Furukawa, L.E. Bove  
*Nature - Scientific Reports* 6, 32040 (2016), 26.8. 2016

### Contact

Stefan Klotz : [Stefan.Klotz@imPMC.jussieu.fr](mailto:Stefan.Klotz@imPMC.jussieu.fr)