

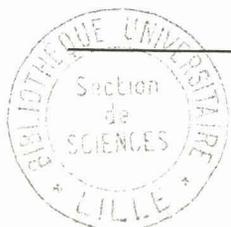
UNIVERSITÉ DE LILLE

FACULTÉ DES SCIENCES

CENTRE DE 3^e CYCLE D'ÉLECTRONIQUE

THÈSE DE 3^e CYCLE

contribution à l'étude des états
de surface d'une zéolithe 13x par
R.P.E. et mesures diélectriques



Membres du Jury : M. GABILLARD	Président
M. LEBRUN	Rapporteur
M. BEAUFILS	Examineur
M. SALMER	Examineur

Présentée à Lille, le 20 Mars 1972

par

Pierre TABOURIER

UNIVERSITE DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE.

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCOQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISSELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. ANGRAND Jean Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	I.U.T. Lille
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BIAYS Pierre	Géographie et aménagement Spatial
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CAPET Marcel-Francis	Institut de Préparation aux Affaires
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques
M. DEDECKER Paul	Mathématiques
M. DEFRETIN René	Biologie Animale - Directeur de l'Institut de Biologie Maritime de Wimereux
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale

M. DURCHON Maurice	Biologie Animale
M. FLATRES Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. FOURET René	Physique
M. CABILLARD Robert	Electronique
M. GEHU Jean Marie	Institut Agricole
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. POUZET Pierre	I.U.T. Lille
Mme SCHWARTZ Marie Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1er Cycle
M. LEBRUN André	Electronique
M. LINDER Robert	Biologie Végétale
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. PRUDHOMME Rémy	Sciences Economiques et Sociales
M. SAVARD Jean	Chimie Générale
M. SCHALLER François	Biologie Animale
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLET Pierre	Physique
M. DERCOURT Jean Michel	Géologie et Minéralogie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. LOMBARD Jacques	Sciences Economiques et Sociales
M ^{lle} MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Minérale Appliquée
M. PROUVOST Jean	Géologie et Minéralogie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés des fonctions)

M. ADAM Michel	Sciences Economiques et Sociales
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques et Sociales
M. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BONNEMAIN Jean Louis	Biologie Végétale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Bethune
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Calcul Numérique
M. CHOQUET Marcel	I.U.T. Lille
M. CORDONNIER Vincent	Calcul Numérique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean Paul	Electrotechnique
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. ESCAIG Bertrand	Physique
M ^{me} EVRARD Micheline	I.U.T. Lille
M. FAIDHERBE Jacques	Biologie Animale
M. FONTAINE Jacques	I.U.T. Lille

M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie et Aménagement Spatial
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sciences Economiques et Sociales
M. COUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRANELLE	Sciences Economiques et Sociales
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	Calcul Numérique
M. JOLY Robert	Biologie (Amiens)
M. JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
Mlle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Générale
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie Organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LAVAGNE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
Mlle LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	I.U.T. Lille
M. LHENAFF René	Géographie et Aménagement Spatial
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. MAES Serge	Physique
Mme MAILLET Monique	Sciences Economiques et Sociales
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MALAUSSENA Jean Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Sciences Appliquées
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. MUSSCHE Guy	Sciences Economiques et Sociales

M. NICOLE Jacques	E.N.S.C.L.
M. OUZIAUX Roger	Sciences Appliquées
M. PANET Marius	Electrotechnique
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mécanique des Fluides
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY Ladislas	Radioélectricité
Mme RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques et Sociales
M. ROUSSEAU Jean Paul	Physiologie Animale
M. ROYNETTE Bernard	Mathématiques
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEQUIER Guy	I.U.T. Bethune
M. SIMON Michel	Sciences Economiques et Sociales
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie et Aménagement Spatial
M. THOMAS Daniel	Chimie Minérale Appliquée
M. TOULOTTE Jean Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Sciences Appliquées
M. VILETTE Michel	I.U.T. Bethune
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques.

A mes parents,

A Bernard,

A Elisabeth.

Ce travail a été effectué au Département I.E.E.A. Service de Radioélectricité et Electronique - Laboratoire de Spectrométrie des Solides de la Faculté des Sciences de Lille.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur GABILLARD de m'avoir fait l'honneur de présider ce Jury, et d'avoir permis les mesures en R.M.N. présentées ci-dessous.

Je prie Monsieur le Professeur LEBRUN d'accepter l'expression de ma profonde gratitude pour m'avoir accueilli dans son Service et confié ce sujet, et pour les encouragements qu'il m'a toujours prodigués.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur BEAUFILS de me faire l'honneur de juger mon travail.

Monsieur le Professeur SALMER a toujours porté beaucoup d'intérêt à cette étude. Je suis très sensible à sa présence dans ce Jury.

L'ensemble de ce travail a été réalisé en collaboration étroite avec Messieurs WACRENIER et DRUON.

Monsieur WACRENIER n'a cessé de m'encourager et a sacrifié beaucoup de son temps de recherche pour m'aider sur le plan théorique et expérimental. J'ai bénéficié constamment de son expérience et de ses conseils.

Monsieur DRUON a contribué largement à l'expérimentation. Il a réalisé en particulier l'électronique associée au spectromètre et s'est chargé de la mise au point des programmes concernant la simulation des spectres.

C'est dire que j'ai tiré de leur aide très efficace et très amicale beaucoup de réconfort et d'enseignement. Je leur suis donc tout particulièrement reconnaissant.

J'ai bénéficié des techniques de la spectrométrie diélectrique dont s'occupent Monsieur CHAPOTON et ses collaborateurs. Je les remercie vivement d'avoir pu utiliser le résultat de leurs efforts.

Je tiens également à remercier Monsieur CROSNIER, qui a accepté de faire les mesures en R.M.N. J'ai bénéficié de ses remarques pour rédiger certaines conclusions.

Enfin, je remercie tout le personnel technique et administratif pour l'amabilité et la compétence dont il a fait preuve à propos de ce travail.

CHAPITRE I - RAPPELS SUR LES PROPRIETES

DES CORPS POREUX

ET LES METHODES DE MESURE

I - ETUDES PHYSICO-CHEMIQUES SUR LES CORPS POREUX

- I - 1. Modification de la phase adsorbée*
- I - 2. Modification de la surface par dessiccation*
- I - 3. Modification de la surface par rayonnement X ou γ*
- I - 4. Modification de la surface des zéolithes par changement de cations*
- I - 5. Modification de la surface par changement du rapport Si/Al*
- I - 6. Etude de l'influence de la structure*

II - METHODOLOGIE

- II - 1. Mise au point expérimentale*
- II - 2. Interprétation physique des phénomènes observés*
- II - 3. Etude physico-chimique*

III - SPECTROMETRIE HERTZIENNE

- III - 1. Caractéristiques générales des domaines du premier groupe*
- III - 2. Caractéristiques générales des domaines du second groupe.*

IV - RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE (R.P.E.)

- IV - 1. Création de défauts par irradiation de la surface*
- IV - 2. Création de radicaux paramagnétiques par rayonnement*
- IV - 3. Remplacement des cations de la structure par des cations paramagnétiques*
- IV - 4. Création de centres paramagnétiques par adsorption de molécules convenables*
 - IV - 4.a) Analyse des propriétés des centres actifs*
 - IV - 4.b) Mesure du nombre de centres R.P.E. créés par adsorption*

CHAPITRE II - UTILISATION DE LA R. P. E. POUR

L'ETUDE DES ETATS DE SURFACE

I - PERFORMANCES NECESSAIRES POUR L'ETUDE DU PROBLEME POSE

- I - 1. Puissance hyperfréquence*
- I - 2. Modulation 100 kHz et stabilité du champ continu*
- I - 3. Sensibilité du spectromètre*

II - PERFORMANCES DU SPECTROMETRE REALISE

- II - 1. Etalonnage en puissance*
 - II - 1.a) Calcul et mesure de H_1*
 - II - 1.b) Etude de la saturation pour le DPPH*
- II - 2. Etalonnage de la modulation 100 kHz*
- II - 3. Sensibilité du spectromètre*
- II - 4. Caractéristiques et reproductibilité des réglages*

III - MODIFICATIONS A APPORTER AU SPECTROMETRE POUR DES MESURES QUANTITATIVES

- III - 1. Mesure absolue du nombre de centres R.P.E.*
- III - 2. Mesure du facteur g*

CHAPITRE III - ETUDES EXPERIMENTALES

SUR UNE ZEOLITHE 13 X

I - CHOIX DE LA ZEOLITHE ETUDIEE

II - PREPARATION DES ECHANTILLONS POUR LA R.P.E. ET LA SPECTROMETRIE HERTZIENNE

II - 1. *Dessication*

II - 2. *Préparation de l'échantillon pour la spectrométrie diélectrique*

II - 3. *Préparation de l'échantillon pour la R.P.E.*

II - 3.a) *Rôle de l'oxygène et de l'air*

II - 3.b) *Banc à vide*

II - 3.c) *Préparation des solutions de l'adsorbat -
Technique des ampoules*

II - 3.d) *Technique d'adsorption sous vide*

III - ETUDE EN R.P.E. DE LA SURFACE EN L'ABSENCE DE REACTION CHIMIQUE

III - 1. *Mesure sur une zéolithe X 13 sous forme de granules finement
broyés*

III - 1.a) *Mesures à la balance de Weiss*

III - 1.b) *Etude en R.M.N.*

III - 2. *Mesures sur une zéolithe 13 X sous forme de poudre*

III - 2.a) *Mesures en R.P.E.*

III - 2.b) *Mesures en R.M.N.*

III - 3. *Rôle des impuretés pour l'étude expérimentale avec TCNE*

IV - ETUDE EN R.P.E. DE LA SURFACE APRES REACTION CHIMIQUE AVEC TCNE

IV - 1. *Vitesse de réaction*

IV - 2. *Choix de la concentration pour les ampoules de TCNE*

IV - 3. *Reproductibilité des résultats*

IV - 4. *Forme du signal R.P.E.*

IV - 5. *Détermination du nombre de centres (TCNE) à partir du signal
R.P.E. enregistré*

V - ETUDE EN SPECTROMETRIE HERTZIENNE

CHAPITRE IV - INTERPRETATION DES RESULTATS

EXPERIMENTAUX OBTENUS AVEC

LA ZEOLITHE 13 X

I - RESULTATS EN R.P.E. SANS REACTION D'ADSORPTION AVEC TCNE

- I - 1. Raie située à 1 480 G correspondant à $g = 4,3$
- I - 2. Raie située à $g = 2,2$

II - RESULTATS OBTENUS PAR R.P.E. AVEC REACTION D'ADSORPTION DU TCNE

- II - 1. Analyse des résultats expérimentaux obtenus en R.P.E. avec $(TCNE)^{\cdot-}$ adsorbé sur la zéolithe 13 X. Cas de l'ion $(TCNE)^{\cdot-}$ libre.
 - II - 1.1. Etude expérimentale du spectre de $(TCNE)^{\cdot-}$ libre
 - II - 1.2. Etude expérimentale du spectre de $(TCNE)^{\cdot-}$ adsorbé sur la zéolithe 13 X.
- II - 2. Essai d'interprétation théorique des spectres de l'ion $(TCNE)^{\cdot-}$ libre et de $(TCNE)^{\cdot-}$ adsorbé sur une surface activée.
 - II - 2.1. Généralités
 - a) Effets de l'environnement sur l'ion radicalaire
 - b) Formalisme de l'hamiltonien de spin
 - II - 2.2. Etude théorique de l'ion $(TCNE)^{\cdot-}$ en solution
 - a) Remarques et hypothèses pour le choix d'un hamiltonien de spin
 - b) Calcul du spectre R.P.E.
 - II - 2.3. Etude théorique de l'ion $(TCNE)^{\cdot-}$ adsorbé
 - a) Remarques et hypothèses pour le choix d'un hamiltonien de spin
 - b) Calcul du spectre correspondant à un ion $(TCNE)^{\cdot-}$ adsorbé
 - c) Calcul du spectre de poudre
- II - 3. Recomposition des spectres par calcul machine. Comparaison avec les spectres expérimentaux.
 - II - 3.1. Cas de l'ion $(TCNE)^{\cdot-}$ en solution
 - II - 3.2. Cas de l'ion adsorbé sur la surface d'une zéolithe 13 X

CONCLUSION

I N T R O D U C T I O N

§§§

Depuis plusieurs années, le thème de recherche du laboratoire de spectrométrie des solides de Lille est l'étude, à large bande de fréquence, des propriétés diélectriques de corps poreux, tels que zéolithes artificielles, gels de silice, alumines activées, etc...

Cette étude a montré l'existence de nombreux domaines d'absorption anormale d'énergie, et a permis de dégager les principales caractéristiques de chacun d'eux. L'examen de ces caractéristiques montre qu'elles sont rattachées à des propriétés superficielles du produit considéré. De cette façon, il est possible d'aborder un aspect de l'activité de la surface de ces corps.

Malgré les nombreux résultats recueillis grâce aux techniques de mesure déjà utilisées, l'interprétation des spectres diélectriques demeure partielle et souvent difficile. En particulier, une analyse détaillée des domaines distribués en fréquence reste à faire. Leur décomposition systématique doit permettre une meilleure exploitation de la spectrométrie hertzienne, qui s'est révélée riche d'informations.

De ce point de vue, la multiplication des techniques de mesure est souhaitable, sinon indispensable. En effet, grâce à ces autres techniques, l'apport de nouveaux résultats doit aider à la compréhension des mécanismes, mis en évidence par la spectrométrie hertzienne. De plus, l'analyse du caractère complémentaire de ces résultats conduit à proposer un modèle de surface plus complet, donc plus général que celui élaboré à partir d'un seul type de mesures.

Dans cet exposé, il est fait une très large place aux résultats de résonance paramagnétique électronique (R.P.E.), puisque notre travail a consisté essentiellement à les obtenir. Il faut cependant insister sur le fait que cette méthode n'est pas développée pour elle-même, mais doit s'inscrire en tant que méthode complémentaire, dans un cadre d'étude beaucoup plus vaste. Une première confrontation des résultats R.P.E. et diélectrique est faite. Nos efforts ultérieurs tendront à concilier ces

résultats, et, de façon plus générale, à mettre en évidence des corrélations entre l'ensemble des informations apportées par toutes les méthodes envisagées.

Ce travail est divisé en quatre chapitres. Dans un premier chapitre, nous indiquons les différentes études physico-chimiques possibles sur les corps poreux, sur les zéolithes en particulier. Nous détaillons ensuite les deux principales méthodes de mesure qui nous concernent : la spectrométrie hertzienne et la R.P.E. Nous précisons, pour le cas de la R.P.E., les diverses options expérimentales et le choix qui est fait.

Dans un second chapitre, nous examinons les performances de l'appareillage R.P.E. nécessaires pour l'étude projetée sur la zéolithe 13 X, et nous faisons une critique détaillée du spectromètre réalisé.

Au chapitre trois, nous présentons l'ensemble des résultats expérimentaux acquis en R.P.E. et en diélectrique, lors d'une étude des propriétés superficielles de la zéolithe 13 X, en fonction de sa température d'activation.

La discussion de ces résultats est faite au chapitre quatre. Un premier essai d'interprétation des spectres R.P.E. obtenus est tenté à partir d'un modèle simplifié. Enfin, la confrontation des résultats théoriques et expérimentaux permet de fixer les limites de l'étude réalisée en R.P.E. Dans ces conditions, on peut conclure sur le caractère complémentaire des résultats en R.P.E. et en diélectrique.

CHAPITRE I - R A P P E L S S U R L E S P R O P R I E T E S

D E S C O R P S P O R E U X

E T L E S M E T H O D E S D E M E S U R E

I - ETUDES PHYSICO-CHIMIQUES SUR LES CORPS POREUX

Les corps poreux étudiés, tels que les gels de silice, alumines activées, silices-alumines, zéolithes naturelles ou synthétiques, sont des solides minéraux constitués de granules à structure alvéolaire. Ces matériaux sont caractérisés par une grande surface spécifique (de 100 à 800 m²/g), et par un volume poreux important (de l'ordre de 0,3 cm³/g). Ils possèdent des pores de rayon compris entre 10 Å (zéolithe 4 A) et environ 100 Å (gels de silice). Ces solides peuvent retenir, par adsorption, de grandes quantités de fluide (eau, NH₃, etc...). Ils sont utilisés dans l'industrie comme catalyseurs ou supports de catalyseurs, comme des séchant, tamis moléculaires, etc... La variété des résultats expérimentaux obtenus sur les corps poreux est très grande.

En effet, l'aspect fort complexe de l'activité catalytique de telles surfaces conduit à des études physico-chimiques qui tendent à décomposer le problème initial. En faisant varier séparément les divers paramètres qui interviennent pour définir l'état de surface, on parvient à mieux dégager le rôle de chacun d'eux. Dans ces conditions, seule la multiplicité des expériences et des méthodes de mesure adaptées permet une étude expérimentale complète. A ce sujet, de nombreux travaux ont déjà été effectués. L'ensemble de ceux que nous avons relevés dans la littérature peut prendre place dans la classification proposée ci-dessous. Cette classification n'est donnée qu'à titre indicatif. En effet, selon la méthode utilisée, la distinction entre phase adsorbée et surface proprement dite peut être différente.

I - 1. Modification de la phase adsorbée.

L'activité superficielle des corps poreux envisagés se traduit par l'adsorption de nombreuses molécules différentes (1) (2) (3) (4) (5) (6). On met ainsi en évidence l'existence de sites actifs pour le type de molécule correspondant. Cependant, l'identification de ces sites et l'étude de leurs propriétés restent difficiles. Selon le produit considéré et sa température d'activation, on a pu montrer (7) (8) que la surface possède des sites acides ou basiques. Par adsorption de molécules dont le potentiel d'ionisation est différent (3), on parvient à mesurer leur pouvoir oxydo-réducteur.

I - 2. Modification de la surface par dessiccation.

La température d'activation du produit est un paramètre variable dans de très nombreuses études physico-chimiques (7) (9) (10) (11). Il a l'avantage d'être facilement contrôlable. Par dessiccation, en effet, on parvient à éliminer l'eau superficielle de la structure. Son rôle est donc déterminant, dans la mesure où l'eau est toujours présente sur la surface des corps poreux étudiés, sous forme d'hydroxyles en particulier.

I - 3. Modification de la surface par rayonnement X ou γ .

L'irradiation d'un solide modifie certaines de ses propriétés électriques, magnétiques ou mécaniques. En traversant la matière, les rayonnements perdent de leur énergie. Ils modifient le solide de façon plus ou moins durable, en créant des "défauts". Parmi les effets observables, signalons l'excitation des électrons, faiblement liés, qui conduit parfois à des ruptures de liaison, et aussi le déplacement d'atomes dans le réseau, à l'origine de la formation des lacunes et des atomes interstitiels.

L'irradiation par rayonnement γ d'une silice-alumine crée une grande variété de défauts paramagnétiques. Leur étude (12) (13) (14) permet de mettre en évidence des corrélations entre ces défauts et les sites oxydants ou réducteurs les plus forts du catalyseur.

I - 4. Modification de la surface des zéolithes par changement de cations.

Dans le cas des zéolithes, la neutralité électrique du cristal est assurée par la présence de cations. Certains d'entre eux sont plus mobiles, et donc plus susceptibles d'être échangés facilement (15). De ce fait, la structure électronique de la surface est changée sans modification profonde du réseau cristallin. On analyse ainsi l'influence des cations (9) (10) (13) (16) (17), et leur contribution à l'activité superficielle des zéolithes.

I - 5. Modification de la surface par changement du rapport Si/Al.

En passant d'une zéolithe X à une zéolithe Y, on conserve la même structure cristalline. Seule la valeur du rapport Si/Al se trouve modifiée. Dans ces conditions, une étude expérimentale met en évidence l'influence de ce paramètre.

D'une manière plus générale, en parcourant toute la gamme des gels de silice (18), silices-alumines (3) (19), et alumines, on peut analyser en détail le rôle, dans l'activité catalytique, des Al et Si, et celui de leur rapport, pour le cas où ils sont tous deux présents dans la structure.

I - 6. Etude de l'influence de la structure.

Dans les produits amorphes, la distribution des caractéristiques géométriques complique certaines études expérimentales. De ce fait, les zéolithes synthétiques sont très utilisées, car leur structure a l'avantage d'être bien définie. Le rôle de la structure peut donc se manifester, par exemple, lors d'une étude parallèle sur des zéolithes de type A et X.

Pour faire toutes les mesures utiles, on utilise de nombreuses méthodes appropriées. Mises à part les analyses purement chimiques, citons l'analyse thermique différentielle (A.T.D.), l'analyse enthalpique différentielle (A.E.D.), les isothermes d'adsorption, l'analyse thermogravimétrique (A.T.G.), l'analyse par diffraction des rayons X, la spectrophoto-

métrie, l'étude par infra-rouge (I.R.), les méthodes de résonance magnétique (R.P.E., R.M.N.).

Ces dernières années, une autre méthode de mesure a été développée au laboratoire (20)(21) : la spectrométrie diélectrique. Cette méthode particulièrement bien adaptée dans le cas des corps poreux, consiste à mesurer la permittivité complexe des échantillons dans une très large bande de fréquences. Elle permet d'obtenir de nombreuses informations sur les propriétés superficielles des corps poreux, en particulier sur les mouvements moléculaires ou atomiques qui se produisent à la surface. Cependant, elle s'avère insuffisante pour étudier les propriétés chimiques de ces échantillons. Il est nécessaire de la compléter en recherchant d'autres informations. Parmi les techniques déjà signalées, certaines sont déjà en place au laboratoire. Nous avons cherché à élargir l'éventail des méthodes disponibles en développant la R.P.E.

II - METHODOLOGIE

Le but final que nous nous proposons est de rattacher les grandeurs mesurées à des paramètres physico-chimiques, servant à définir l'activité catalytique de la surface. Ce but ne peut être atteint directement par un seul type de mesure. Quelles que soient les méthodes de mesure employées, la progression dans l'étude s'effectue en trois étapes. Les deux premières sont propres à chaque méthode, la dernière étape, au contraire, est celle de la synthèse, où l'on fait intervenir la totalité des résultats acquis par les diverses techniques.

I - 1. Mise au point expérimentale.

Il s'agit de mettre en place la méthode expérimentale proprement dite, d'apprécier ensuite sa validité et ses limites pour le problème posé. De nombreuses études préliminaires sont nécessaires pour classer les résultats.

II - 2. Interprétation physique des phénomènes observés.

Il est nécessaire ensuite d'analyser en détail les résultats expérimentaux pour les interpréter et dégager de quelle manière on accède, par leur intermédiaire, à la mesure de paramètres purement physiques, caractéristiques de l'état superficiel envisagé.

Dans ces conditions, lors d'une étude physico-chimique, tout changement de l'état de la surface, qui se traduit par une modification de ces paramètres, pourra être contrôlé et interprété.

II - 3. Etude physico-chimique.

Cette dernière étape prend des aspects variés, souvent complexes, et n'est abordée que partiellement par chaque méthode de mesure. Elle consiste à relier les informations obtenues à des grandeurs physico-chimiques, et implique que les deux premières étapes soient parfaitement réalisées, pour les méthodes concernées. Elle nécessite, d'autre part, le concours de nombreuses méthodes et la conjugaison de leurs résultats.

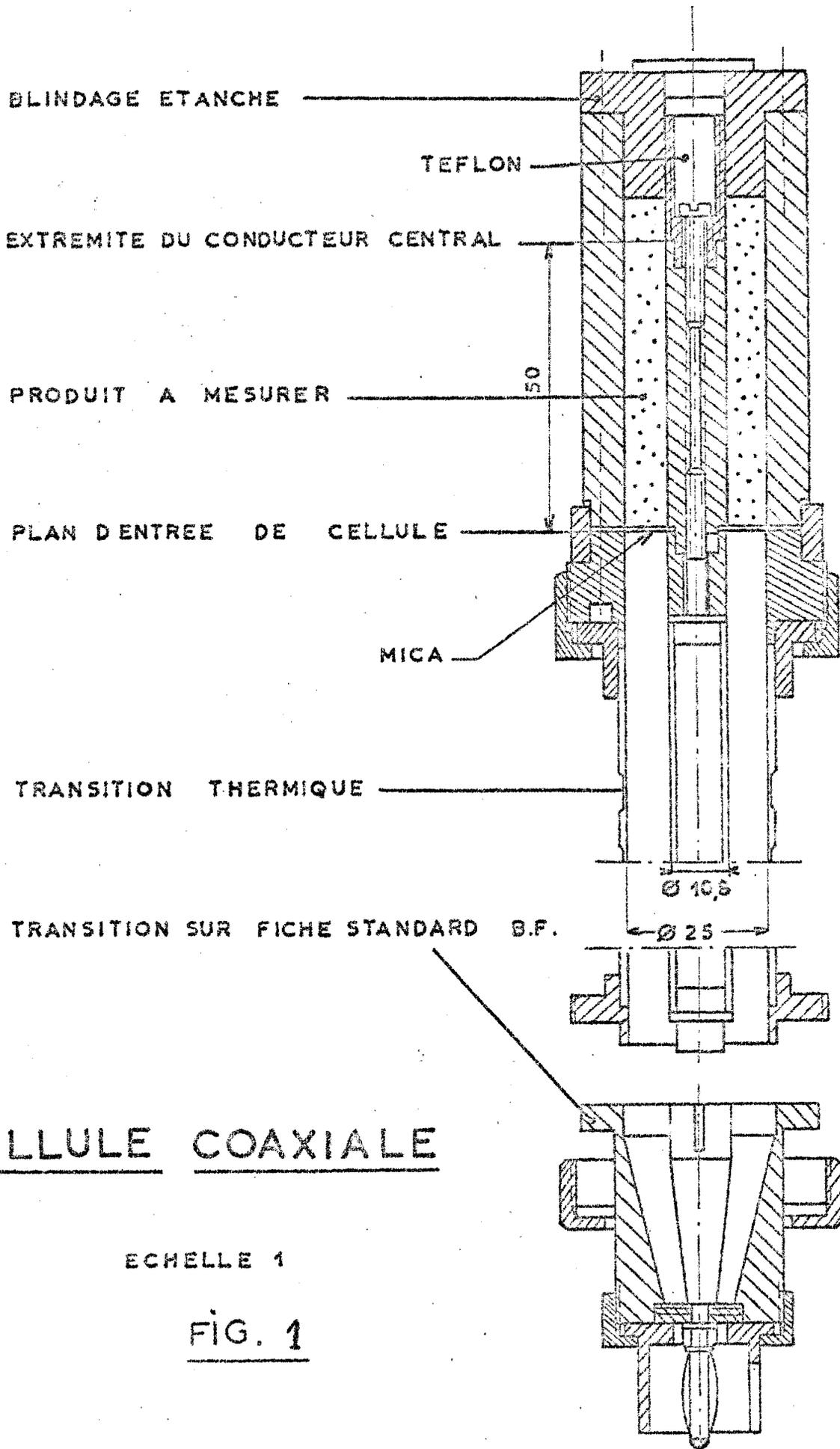
Dans ce travail, nous nous intéressons en particulier à deux méthodes qui permettent d'étudier les propriétés superficielles des corps poreux : la spectrométrie hertzienne et la R.P.E. Nous rappelons ci-dessous en quoi elles consistent, et la manière dont elles sont exploitées.

III - SPECTROMETRIE HERTZIENNE

Cette méthode de mesure est largement utilisée au laboratoire, où elle a été mise en place depuis plusieurs années. (20) (21) (22) (23) (2) (1). Comme nous l'avons déjà indiqué, elle consiste à mesurer les composantes réelle et imaginaire de la permittivité complexe : $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$ du diélectrique hétérogène, constitué par les granules du matériau poreux et le milieu inerte qui les enrobe. Ce milieu, inerte du point de vue chimique et diélectrique (huile de parafine, résines synthétiques de faible permittivité) évite les échanges entre le solide et l'air. Il assure la stabilité du produit pendant le temps nécessaire aux mesures, et aussi une bonne reproductibilité du tassement dans la cellule de mesure représentée fig. 1.

Les mesures sont effectuées dans la bande de fréquences comprises entre 0,1 Hz - 24 GHz et, dans chaque cas, sur échantillon unique, grâce à l'utilisation de dispositifs bien adaptés : comparateurs d'admittances, résonateurs, ligne de mesure coaxiale, guide surdimensionné. Ces dispositifs ont fait l'objet de plusieurs publications (24) (25) (26).

Nous donnons, fig. 2, l'allure des spectres $\log \epsilon'' = f(\log f)$ et $\epsilon' = g(\log f)$ obtenus avec une zéolithe 4 A dans le cas où les pa-



CELLULE COAXIALE

ECHELLE 1

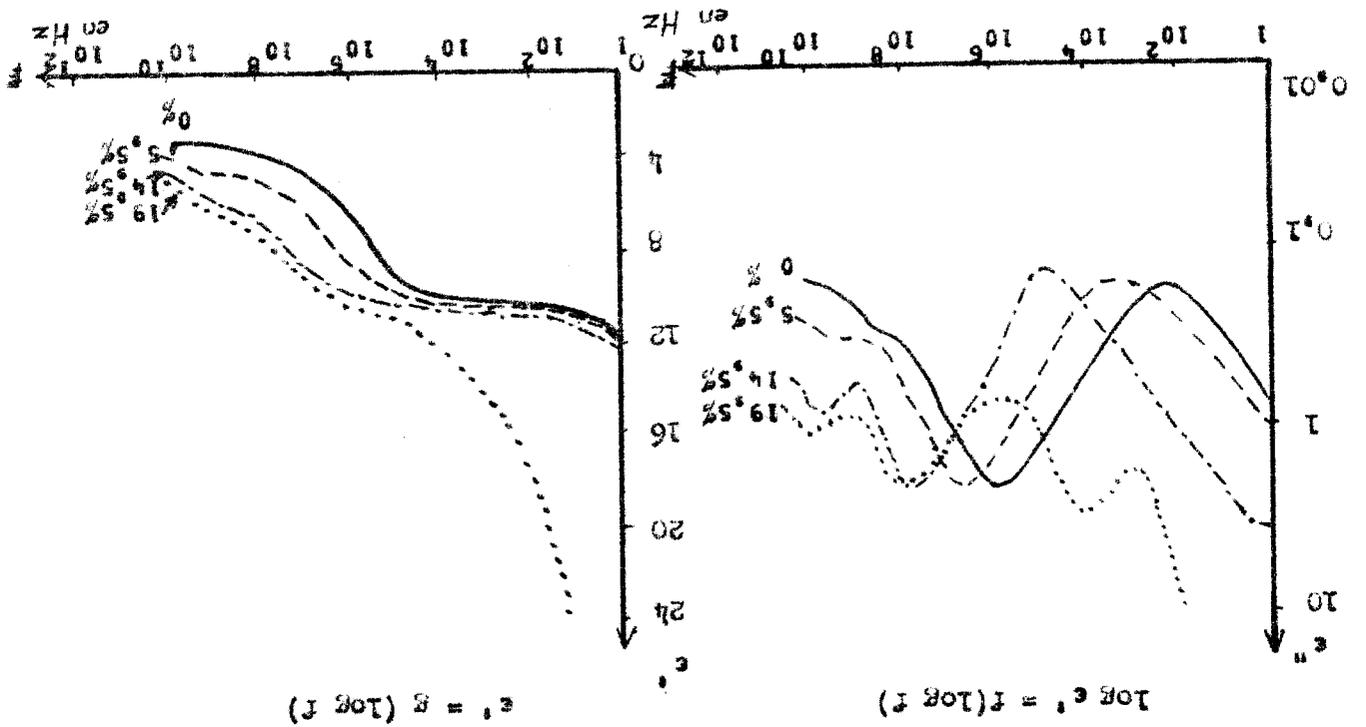
FIG. 1



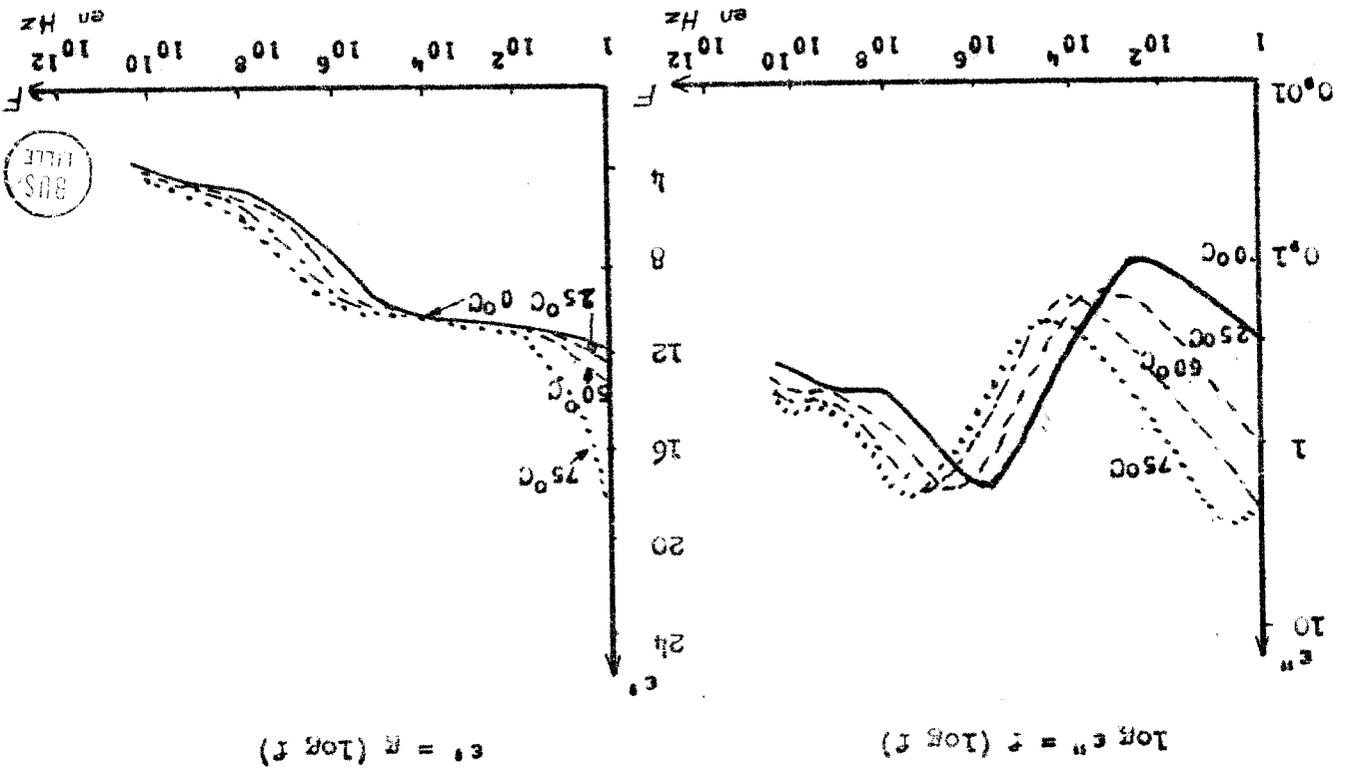
Spectres hertziens d'une zéolithe 4A

Température 25°C ; Paramètre : % en poids d'eau adsorbée

Fig. 2



Pourcentage 5,5 % d'eau adsorbée ; paramètre : température



paramètres variables sont le pourcentage d'eau adsorbée et la température de mesure. Des exposés détaillés sur des études expérimentales faites notamment sur l'influence de certains paramètres ont été publiés dans différentes revues (21) (27) (28) (29) (30) (31) (32) (33) (24) (1) (2), et dans des colloques (34).

On remarque sur le spectre $\log \epsilon'' = f(\log f)$ de la fig. 2, l'existence de plusieurs domaines d'absorption d'énergie.

De façon générale, on peut diviser les domaines d'absorption en deux groupes, de caractéristiques très différentes :

- Les domaines du premier groupe (domaines I et II) ;
- Les domaines du second groupe (domaines III et IV).

III - 1. Caractéristiques générales des domaines du premier groupe.

Les domaines de ce premier groupe ont des amplitudes très importantes $\epsilon''_{\text{Max}} \sim 10$ pour le domaine I, et $\epsilon''_{\text{Max}} \sim 4$ pour le domaine II. Celles-ci restent pratiquement constantes lorsqu'on fait varier la quantité de fluide adsorbé. Par contre, leurs fréquences critiques, généralement basses, varient considérablement avec ce paramètre (de 0,1 Hz à 1 MHz, pour le domaine II).

Ces caractéristiques s'interprètent au moyen de mécanismes de polarisation interfaciale, dont l'un a lieu au niveau des granules, et l'autre au niveau des cavités du diélectrique hétérogène étudié.

L'examen à l'échelle macroscopique montre l'existence de deux milieux de conductivités différentes :

- Le granule poreux de permittivité ϵ_1 et de conductivité σ_1
- Le milieu inerte enrobant, généralement isolant, $\sigma_e = 0$.

L'accumulation des charges électriques sur la surface des granules peut créer un phénomène de polarisation interfaciale du type Maxwell-Wagner (35), responsable de l'existence du domaine I.

L'examen, à l'échelle semi-microscopique cette fois, fait apparaître une nouvelle hétérogénéité au niveau des pores du matériau :

- Les cavités remplies du fluide adsorbé ;
- La matrice solide qui délimite les cavités.

Un mécanisme de polarisation interfaciale au niveau des cavités semble expliquer l'origine du domaine II. Cependant, étant donnée la taille des cavités, l'accumulation de charges à leur surface implique la présence de pièges superficiels (35), que l'on peut figurer par des puits de potentiel.

En conclusion, les domaines du premier groupe peuvent s'interpréter par le déplacement de charges mobiles à la surface des granules ou des pores. En particulier, dans le cas des zéolithes, les cations sont les éléments responsables de la polarisation au niveau des cavités, c'est-à-dire du domaine II. Ce domaine présente un grand intérêt dans la mesure où il est lié aux propriétés superficielles du produit.

III - 2. Caractéristiques générales des domaines du second groupe.

Les caractéristiques des domaines du second groupe sont très différentes. L'amplitude de ces domaines varie en fonction du nombre de dipôles élémentaires (nombre de molécules polaires adsorbées), et reste faible, même pour de fortes proportions en poids de fluide adsorbé ($\epsilon''_{\text{Max}} \sim 1$ pour des concentrations de 30 % en poids). La fréquence critique est assez élevée ($f \sim 100$ MHz pour le domaine III, à 25° C), et varie peu avec la quantité d'adsorbat. La distribution en fréquence des domaines est souvent importante.

Une étude plus détaillée de ces propriétés (1) (36) (31) (25) a montré que l'existence de ces domaines est liée à des mécanismes de polarisation dipolaire, d'orientation de molécules ou d'association de molécules polaires, durée de vie de liaisons labiles, etc...

Ces domaines correspondent donc à des mouvements moléculaires superficiels ; ils renseignent sur l'interaction surface-adsorbat.

En conclusion, en ce qui concerne la spectrométrie hertzienne, la classification des spectres est acquise ; l'interprétation des divers domaines présente plus de difficultés, et reste incomplète. On a pu mettre en évidence, expérimentalement, le fait, qu'en général, les domaines d'absorption distribués en fréquence résultent de la sommation de plusieurs domaines élémentaires. La décomposition de ces domaines résultants apporte des informations supplémentaires, et permet d'expliquer leur

comportement.

Ce travail est en cours, et les résultats obtenus demandent à être confirmés par d'autres méthodes de mesure. Par ailleurs, ces autres mesures permettraient, éventuellement, de faciliter cette recherche, d'apporter les compléments nécessaires.

C'est pour obtenir ces résultats complémentaires que nous avons développé la R.P.E. au laboratoire.

IV - RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE (R.P.E.)

L'observation du phénomène de R.P.E. est basée sur le fait que le passage par la résonance d'un échantillon paramagnétique modifie les propriétés électromagnétiques de la cavité hyperfréquence, dans laquelle il est situé.

En effet, l'apparition de la résonance confère à la substance étudiée une susceptibilité magnétique

$$\chi = \chi' - j\chi''$$

dont la partie réelle χ' modifie la fréquence de résonance de la cavité (signal de dispersion), tandis que la partie imaginaire χ'' introduit une diminution du coefficient de qualité de la cavité, qui correspond aux pertes supplémentaires (signal d'absorption). Ces deux composantes sont reliées par les relations de KRAMER KRONIG (37).

Pour observer la résonance R.P.E., il suffit d'introduire l'échantillon dans la cavité résonante, de manière à ce qu'il subisse l'action simultanée du champ magnétique hyperfréquence existant dans la cavité, et d'un champ magnétique statique extérieur H_0 . Ces deux champs sont orthogonaux.

Sous l'action du champ H_0 , il y a levée plus ou moins complète de la dégénérescence d'ordre $(2J + 1)$. Par effet Zeeman, les niveaux d'énergie se séparent en fonction du champ appliqué, et l'onde électromagnétique de fréquence ν peut alors induire des transitions entre ces différents niveaux. Pour des questions de technologie et de sensibilité (38), la fréquence de travail se situe vers 10 GHz, et H_0 est de l'ordre de 3 000 G.

La probabilité de transition, entre deux niveaux d'écart énergétique ΔW , n'est vraiment importante que si la condition de résonance $\Delta W = h\nu$ se trouve réalisée.

Il se produit à la fois des transitions d'absorption et d'émission, régies par les relations d'Einstein, mais si l'équilibre thermique est peu perturbé (39), l'effet global est une absorption d'énergie par le système, qui la cède ensuite au réseau par le phénomène de relaxation spin-réseau.

L'augmentation du taux des transitions d'absorption entraîne une modification détectable du système : c'est le phénomène de résonance R.P.E.

Parmi tous les corps poreux envisagés, aucun ne donne de signal R.P.E. important, qui soit caractéristique de ses propriétés superficielles. Nous sommes donc amenés, pour utiliser cette méthode d'étude de la surface, à faire apparaître de façon indirecte un paramagnétisme qui nous renseigne sur l'état de surface. Plusieurs solutions sont possibles.

IV - 1. Création de défauts par irradiation de la surface.

Stamires (14), puis Vedrine (12) et Lunsford (13) en particulier, ont montré que l'irradiation par rayonnement γ crée de nombreux défauts paramagnétiques, d'espèces différentes, à la surface de silices-alumines.

IV - 2: Création de radicaux paramagnétiques par rayonnement.

Kasansky et Pariisky (40) ont obtenu des signaux R.P.E. de différents radicaux adsorbés sur un gel de silice à 77° K, et créés par photolyse ou radiolyse. Par exemple, des radicaux métyl par photolyse de CH_3I , des radicaux éthyl par radiolyse de l'éthane adsorbé, des radicaux HO_2 par photolyse de H_2O_2 et des radicaux C_6H_7 par radiolyse du benzène adsorbé.

La comparaison des spectres R.P.E. de ces radicaux libres adsorbés sur la surface du gel de silice avec ceux des radicaux libres correspondants, stabilisés dans des matrices solides polycristallines à 77° K, permet d'obtenir des informations sur la nature de leur liaison

avec la surface du gel de silice.

Adrian (41) et Lunsford (13) ont également étudié des effets analogues.

IV - 3. Remplacement des cations de la structure par des cations paramagnétiques.

L'échange des ions d'un cristal de chabasie par des ions Mn^{++} paramagnétiques permet d'obtenir un signal R.P.E. dont l'analyse renseigne sur la nature des liaisons des ions échangés, et sur le champ cristallin (42).

Un étude basée sur le même principe a été faite par Richardson (17), lors de l'échange des ions de faujasites synthétiques par des ions Cu^{2+} .

IV - 4. Création de centres paramagnétiques par adsorption de molécules convenables.

L'adsorption de molécules convenables, non paramagnétiques, sur la surface de corps poreux, donne naissance, dans certaines conditions, à des centres paramagnétiques (3) (18) (14)(43). On obtient des informations sur les différents sites actifs de la surface, en particulier en changeant l'énergie d'ionisation des molécules adsorbées.

Parmi ces méthodes, nous avons choisi d'utiliser, pour commencer, celle qui consiste à créer des centres paramagnétiques par adsorption de molécules sur la surface. Cette méthode est plus facile à mettre en oeuvre, et présente de nombreux aspects intéressants. En particulier, elle permet de ne pas modifier profondément la structure de la surface, ce qui est important pour comparer les résultats avec ceux de la méthode diélectrique. Ceci est irréalisable en utilisant, par exemple, la méthode d'irradiation par rayonnement γ .

D'autre part, les informations obtenues ainsi sont de deux types. L'un correspond au nombre de centres actifs mis en évidence, l'autre à certaines propriétés de ces centres. Ces deux aspects de l'étude peuvent être examinés indépendamment, à partir des spectres R.P.E.

IV - 4.a) Analyse des propriétés des centres actifs.

L'étude détaillée des spectres R.P.E. doit permettre d'identifier la nature des centres R.P.E., et donner certains éléments concernant l'interaction des molécules avec les sites actifs correspondants de la surface. Cette analyse concerne l'étape 2, signalée a propos de la mise en place de la méthode d'étude, c'est-à-dire l'interprétation purement physique des phénomènes (voir II - 2). Ce point est très important pour la suite de l'étude physico-chimique. Nous chercherons donc à le développer dans ce travail, malgré les difficultés que présente l'utilisation de poudres pour l'interprétation des spectres R.P.E.

IV - 4.b) Mesure du nombre de centres R.P.E. créés par adsorption.

Ce point est relatif à l'étape 3 de la méthodologie (voir II - 3), c'est-à-dire l'étude physico-chimique proprement dite. L'adsorption est une étape très importante de la catalyse hétérogène (44), ce qui explique l'intérêt attaché aux sites superficiels. A ce sujet, plusieurs auteurs (45) (46) (40) ont étudié le rôle de sites actifs superficiels, et des radicaux libres adsorbés dans la catalyse hétérogène.

En conclusion, pour développer la R.P.E. sur les corps poreux, nous avons choisi la méthode d'adsorption. Nous n'envisageons ici que l'adsorption de molécules de tétracyanoéthylène (TCNE) sur la surface d'une zéolithe 13 X. Une première étude physico-chimique nous conduit à mettre en évidence les modifications de la surface en fonction de sa température d'activation, par la mesure du nombre d'ions radicalaires (TCNE)[•] formés. Une analyse complète des spectres R.P.E. devrait permettre de préciser certaines caractéristiques physiques des sites actifs.

Enfin, dans le but de compléter ces résultats, nous avons cherché à observer les modifications de la surface par une étude parallèle en spectrométrie hertzienne.

CHAPITRE II - UTILISATION DE LA R. P. E. POURL'ÉTUDE DES ÉTATS DE SURFACE

L'adsorption à la surface des zéolithes de certaines molécules non paramagnétiques donne naissance à des ions radicalaires. Ces ions radicalaires paramagnétiques sont observés directement en R.P.E. La mesure du nombre de centres paramagnétiques formés et l'étude des spectres correspondants donnent des informations qualitatives sur les interactions surface-adsorbat, et les sites actifs correspondants de la surface.

Dans notre travail, nous avons utilisé cette méthode d'adsorption pour étudier l'activité catalytique de la surface d'une zéolithe. Pour donner une interprétation valable des spectres R.P.E., il est indispensable de connaître parfaitement les performances de l'appareil de mesure, c'est-à-dire du spectromètre R.P.E. Il faut également pouvoir se placer, pour chaque cas envisagé, dans les meilleures conditions d'enregistrement du signal. Ceci nécessite l'étalonnage complet de la partie hyperfréquence, et de la partie amplification électronique du spectromètre. Enfin, pour déterminer la précision des résultats, il faut connaître le degré de reproductibilité des réglages et contrôler de façon quantitative les paramètres intervenant dans l'élaboration du signal R.P.E.

Il n'est pas utile de reprendre en détail chaque élément du spectromètre R.P.E. que nous avons entièrement réalisé au laboratoire (47). Cet appareil est de conception classique. Nous donnons simplement ses principales caractéristiques. Ceci permet de préciser dans quelle mesure le spectromètre réalisé convient pour l'étude projetée sur une zéolithe 13 X. Nous indiquons en dernier lieu les modifications de l'appareillage nécessaires pour faire des mesures absolues sur les spectres obtenus, et préciser ainsi quantitativement les informations tirées de leur analyse.

I - PERFORMANCES NECESSAIRES POUR L'ETUDE DU PROBLEME POSE

Les radicaux libres sont des molécules ou des parties de molécules qui sont caractérisées par la présence d'un ou de plusieurs électrons à spin non couplés sur des orbitales atomiques ou des orbitales moléculaires extérieures. Ces électrons rendent possible une étude des radicaux libres, par des méthodes physiques magnétiques.

Les méthodes magnétiques de mesure de la susceptibilité statique des corps paramagnétiques ne sont ni assez sensibles, ni assez sélectives. Elles sont incapables de mettre en évidence, avec suffisamment de précision, la nature des centres magnétiques. La méthode de R.P.E. ne présente pas ces inconvénients.

Les études faites ont révélé, dans les spectres de résonance des radicaux libres, toute une série de particularités :

a) Le facteur g a une valeur très proche de la valeur correspondant à l'électron libre ;

b) Le spectre montre la présence d'une structure hyperfine caractéristique, qui permet, dans la majorité des cas, d'identifier les radicaux libres étudiés ;

c) La structure fine fait généralement défaut ; en particulier, dans le cas des radicaux libres avec un seul électron non couplé ;

d) La largeur de la raie de résonance est presque toujours petite.

Dans le cadre de notre étude sur la zéolithe 13 X, nous avons choisi de modifier l'état de la surface en faisant varier la température de calcination du produit. L'adsorption sur la surface de molécules de Tétracyanoéthylène (TCNE) donne naissance à des ions radicalaires (TCNE)⁻ correspondants, qui sont paramagnétiques. L'affinité de cet adsorbat pour les électrons de la surface permet en effet la création de complexes de transfert de charges paramagnétiques.

La mesure du nombre de centres paramagnétiques formés revient par conséquent, jusqu'à un certain point qu'il convient de préciser, à la mesure du nombre de sites actifs correspondants de la surface.

En fait, dans ce travail, nous nous attachons à mesurer les variations du nombre de centres (TCNE)⁻ en fonction de la température de calcination de la zéolithe 13 X. Il s'agit donc de mesures relatives

effectuées par comparaison des spectres enregistrés, et non de mesures absolues faites à partir d'un échantillon de référence étalonné en nombre de centres paramagnétiques.

Cependant, pour avoir des résultats significatifs, il faut tenir compte, dans la mise au point du spectromètre, de quatre facteurs essentiels, dont les rôles sont étroitement liés.

I - 1. Puissance hyperfréquence.

La première obligation est d'utiliser une puissance hyperfréquence telle que l'échantillon soit en dehors de la zone de saturation (48) (49). Cette zone de saturation est spécifique de l'échantillon, et dépend des temps de relaxation T_1 et T_2 . Le phénomène de saturation entraîne une déformation sensible du signal enregistré (50). Cet effet se répercute sur la détermination de l'aire sous la courbe d'absorption, c'est-à-dire du nombre de centres paramagnétiques que nous mesurons.

Il est donc indispensable d'étalonner la puissance hyperfréquence dans la cavité résonante au niveau de l'échantillon, et aussi de déterminer, à partir de l'allure des spectres enregistrés, la zone où la saturation n'a pas lieu pour le produit étudié.

I - 2. Modulation 100 kHz et stabilité du champ continu.

L'étude envisagée implique la possibilité d'observer, sans déformation, la structure hyperfine du spectre. Cette structure hyperfine est caractéristique de l'ion radicalaire formé, et permet donc de l'identifier. De cette façon, il est possible de suivre l'évolution du nombre de centres d'une espèce donnée, quand varient certains paramètres (dans notre cas : la température de calcination de la surface).

Pour faire apparaître la structure hyperfine, il faut une stabilité du champ magnétique continu suffisante pour que les fluctuations de celui-ci soient négligeables devant la largeur des différentes raies du signal enregistré.

Le signal enregistré est en fait la dérivée de la courbe d'absorption. Chaque raie du signal de résonance est explorée par une modulation en champ de fréquence 100. kHz. L'amplitude de cette

modulation affecte à la fois la forme et l'amplitude du signal R.P.E. Afin d'obtenir une bonne résolution du signal, l'amplitude du champ 100 kHz ne doit pas excéder 1/10e de la largeur de la raie la plus étroite. Pour ces raisons, il est nécessaire de procéder à l'étalonnage du champ 100 kHz, et de connaître par ailleurs la relation qui relie l'amplitude de ce champ à celle du signal R.P.E. correspondant.

I - 3. Sensibilité du spectromètre.

La dernière condition est relative à la sensibilité du spectromètre. Une étude bibliographique (3) (14), et des expériences préalables, ont montré que, dans notre cas, il faut être capable de mesurer, avec le meilleur rapport signal-bruit possible ($V/V_B > 10$), des signaux d'une largeur de 10 G environ, correspondant à 10^{15} centres. Soit une sensibilité voisine de 10^{14} ΔH spins.

Nous sommes tenus de travailler à faible puissance, en général moins de 1 mW, pour éviter la saturation et de moduler avec une amplitude très faible pour le champ 100 kHz. Or, le signal de résonance est proportionnel à l'amplitude du champ 100 kHz et à la puissance dans la cavité pour le cas d'une détection linéaire. Ceci oblige à améliorer considérablement la qualité de l'amplification électronique du spectromètre, pour conserver un bon rapport signal-bruit à faible puissance.

Nous avons tenu compte de tous ces facteurs pour réaliser le spectromètre R.P.E.

II - PERFORMANCES DU SPECTROMETRE REALISE

Le spectromètre R.P.E. permet de faire les mesures nécessaires pour l'étude déjà précisée sur la zéolithe 13 X. Nous rappelons brièvement les principales caractéristiques de cet appareil, et les résultats des différents étalonnages qui ont été faits. Nous tirons les conclusions concernant les limites d'utilisation optimale, et le degré de reproductibilité des réglages.

Le schéma synoptique du spectromètre (47) est rappelé sur la

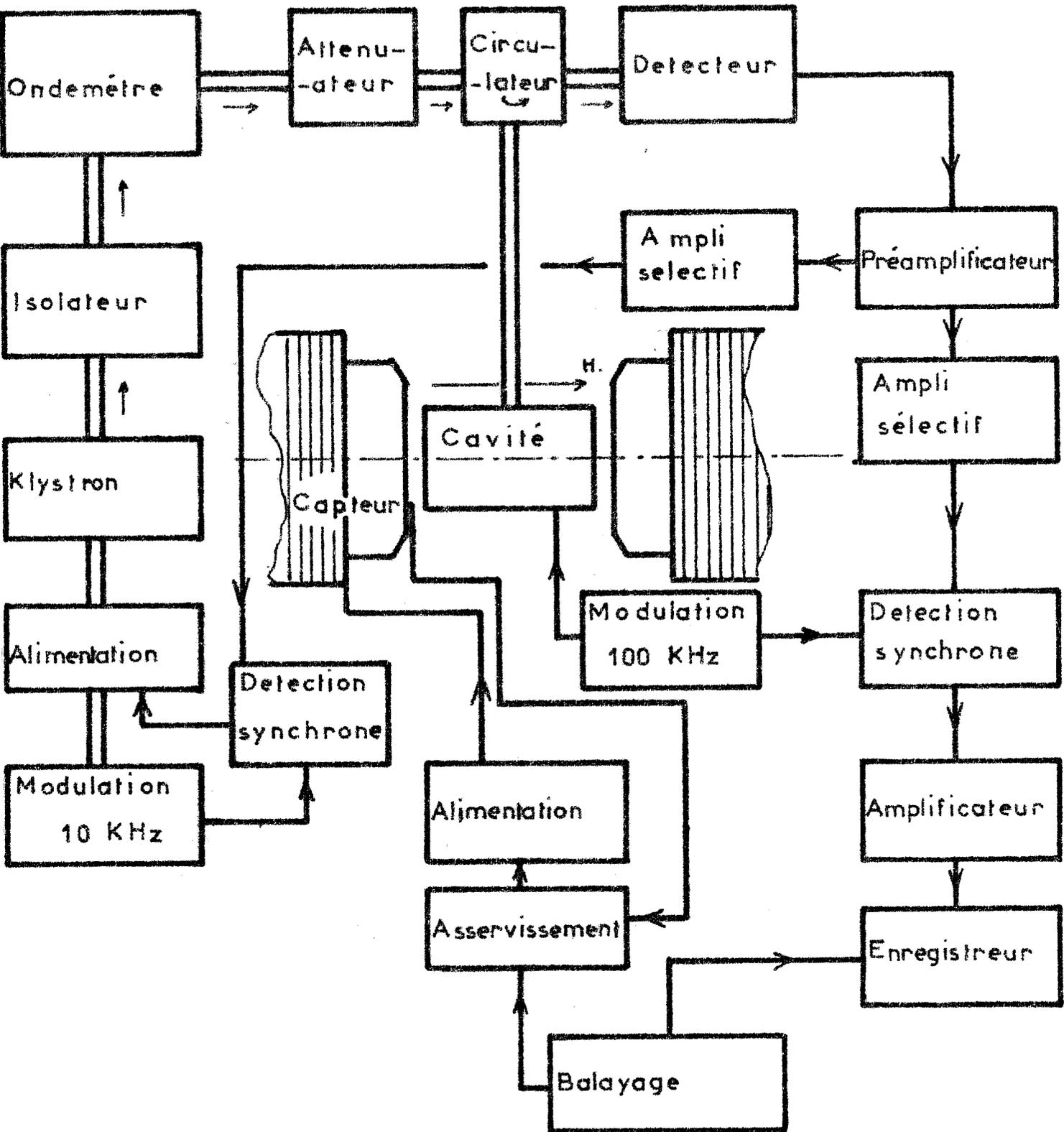


fig: 3

SCHEMA SYNOPTIQUE DU SPECTOMETRE



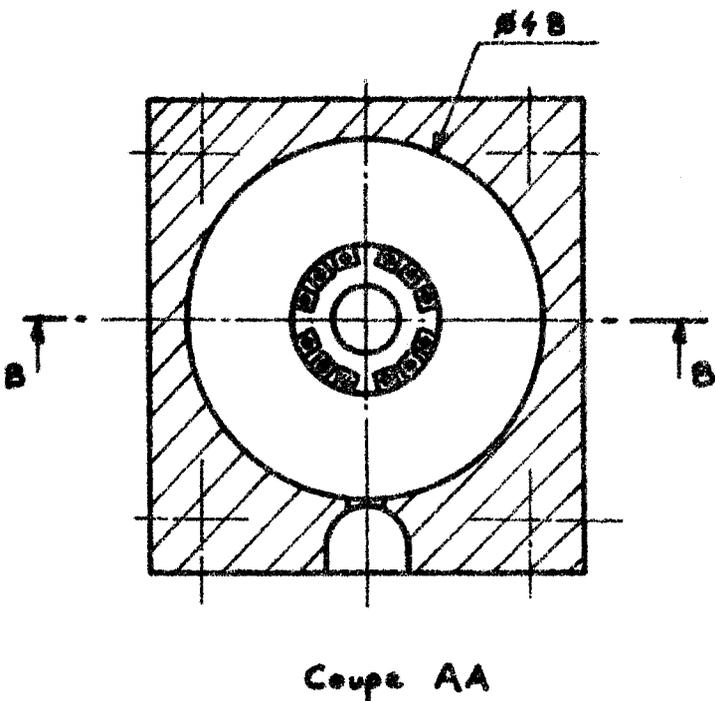
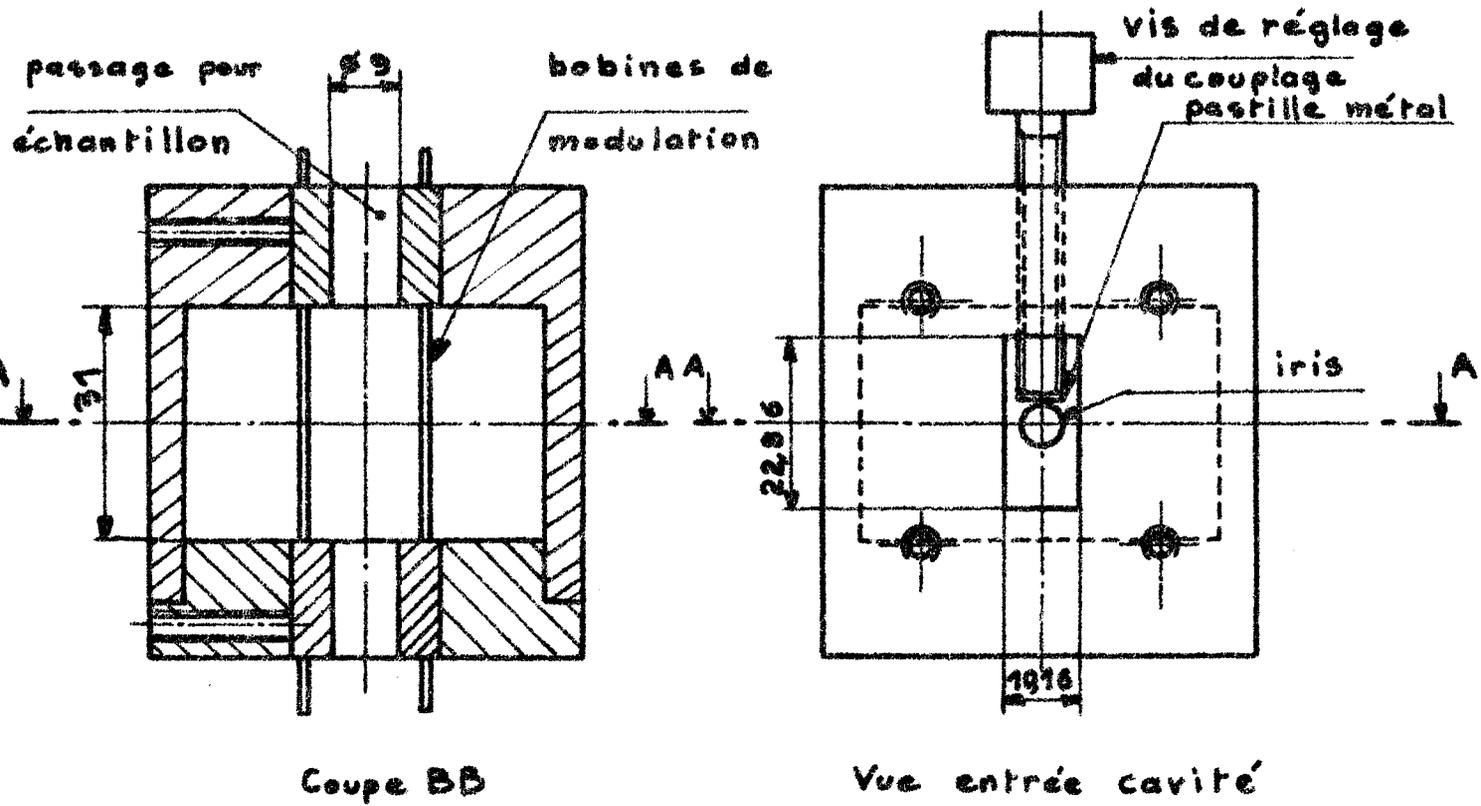


Fig: 4 CAVITÉ CYLINDRIQUE EN TE011.



fig. 3. La cavité, dont les caractéristiques sont données sur la fig. 4, est de type cylindrique et fonctionne en mode TE_{011} . Cette cavité est excitée par l'onde hyperfréquence, que délivre un klystron VARIAN X 13. La fréquence de l'onde émise par le klystron est calée sur la fréquence de résonance de la cavité par un dispositif d'asservissement. L'onde réfléchie par la cavité est envoyée sur un détecteur. Un circulateur permet de séparer l'onde réfléchie de l'onde incidente.

Au champ magnétique continu, on superpose une modulation à 100 kHz. Le signal détecté est donc un signal alternatif dont l'amplitude est proportionnelle à la dérivée de la courbe d'absorption. Un amplificateur suivi d'une détection synchrone permet la restitution des spectres. Le champ continu est produit par un électro-aimant dont l'alimentation est programmée par un balayage. On explore ainsi lentement la raie de résonance R.P.E.

Un capteur à effet Hall assure l'asservissement du champ continu au balayage de référence.

Dans le spectromètre réalisé, l'échantillon est placé au centre de la cavité, selon la fig. 5 :

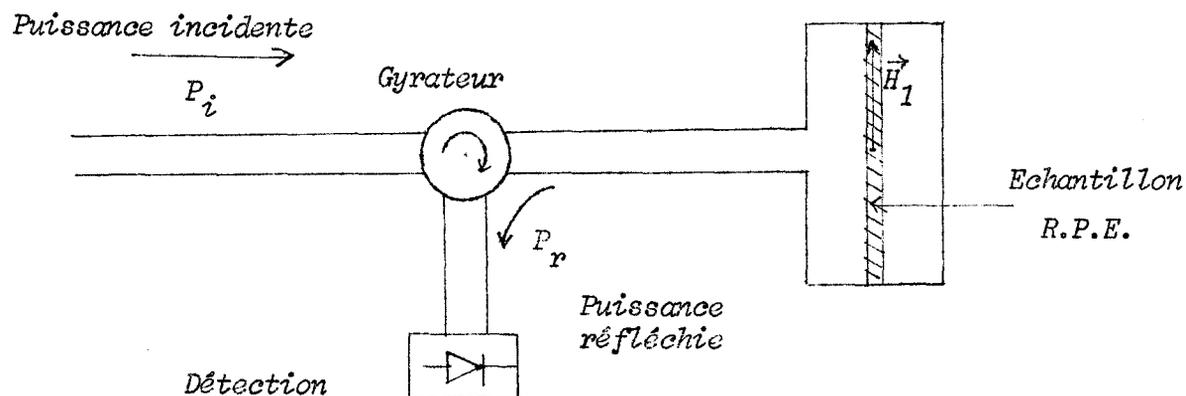


fig. 5

La variation de puissance réfléchie par la cavité est égale à la variation de puissance absorbée par l'échantillon.

La puissance absorbée par un échantillon paramagnétique lors de la résonance est donnée par la relation (51) :

$$P_a = \frac{1}{2} \chi'' H_1^2$$

dans laquelle χ'' est la composante d'absorption de la susceptibilité magnétique, et H_1 l'amplitude maximale du champ magnétique de pulsation ω auquel est soumis l'échantillon.

L'expression de χ'' est donnée par la relation :

$$\chi'' = \frac{1}{2} \frac{\gamma H T_2 \chi_0}{1 + T_2^2 (\omega - \gamma H)^2 + \gamma^2 H_T^2 T_1 T_2}$$

avec

$$H_T = \frac{H_1}{2}$$

γ = rapport gyromagnétique des électrons célibataires ;

T_1 = temps de relaxation longitudinal ;

T_2 = temps de relaxation transversal (théorie phénoménologique de Bloch).

Le terme $\gamma^2 H_T^2 T_1 T_2$ est un facteur de saturation. Ce dernier, lorsqu'il n'est plus négligeable devant 1, provoque une diminution de l'amplitude du spectre, une augmentation de sa largeur, une mauvaise résolution dans le cas où la raie présente une structure hyperfine.

La gamme de puissance hyperfréquence dans laquelle la saturation n'existe pas, varie selon les échantillons considérés. D'autre part, nous cherchons toujours à avoir le plus grand rapport signal/bruit et la meilleure résolution possibles. Il est donc indispensable de pouvoir comparer des enregistrements faits à puissance hyperfréquence et amplitude de modulation 100 kHz différentes.

Connaissant les gains des divers éléments de la chaîne d'amplification et les courbes d'étalonnage de l'atténuateur, nous pouvons déterminer, dans chaque cas, le terme multiplicatif qu'il convient de faire intervenir suivant la puissance hyperfréquence utilisée.

Le contrôle expérimental de la valeur des différents termes multiplicatifs a été fait sur un échantillon ponctuel de Diphenyl pyrrol Hydrazil (DPPH), dont nous connaissions bien la loi de saturation en

fonction de la puissance hyperfréquence. L'accord, très satisfaisant, des courbes expérimentale et théorique indique que l'étalonnage du spectromètre R.F.E. est complet dans la gamme de puissance hyperfréquence 100 mW - 0,1 mW (52).

II - 1. Etalonnage en puissance.

A cause de la modulation 100 kHz du champ continu, la puissance hyperfréquence réfléchie par la cavité et envoyée au détecteur lors du passage par la résonance paramagnétique, est de la forme :

$$\frac{1}{2} H_1^2 \frac{d\chi''}{dH}$$

Le signal détecté dépend donc directement de la puissance incidente sur la cavité. Nous avons déterminé la gamme de variation de l'amplitude H_1 du champ magnétique hyperfréquence au centre de la cavité.

II - 1.a) Calcul et mesure de H_1

Le banc hyperfréquence est représenté sur la fig. 6.

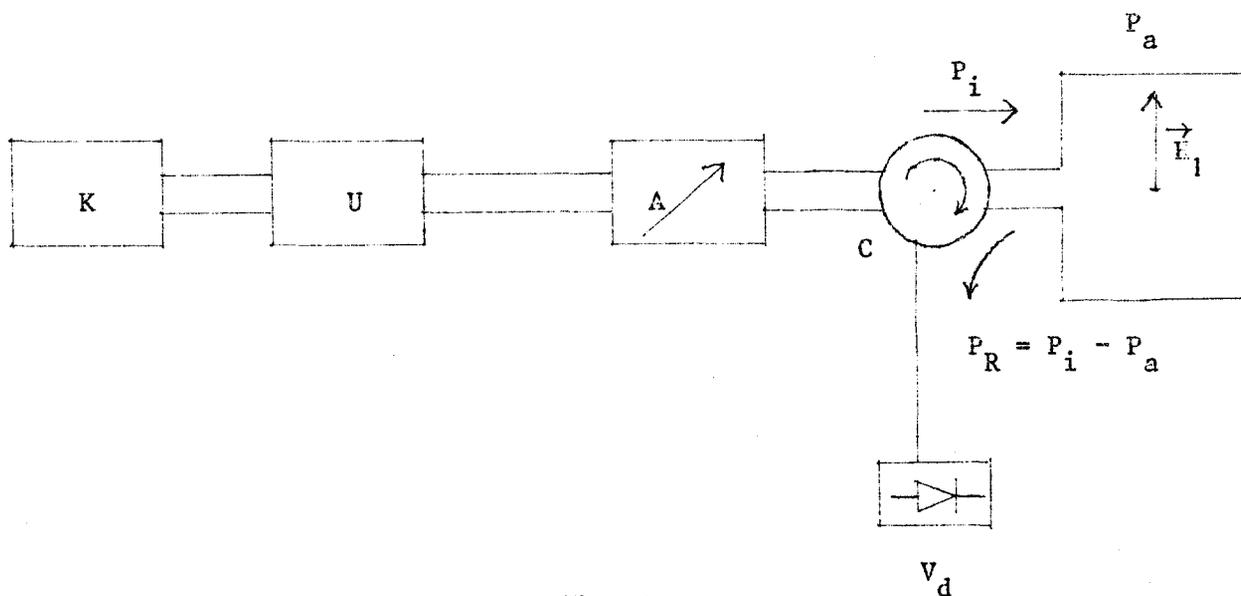


fig. 6

K : Klystron qui délivre une puissance incidente P_i . Sa fréquence est calée sur la fréquence de résonance de la cavité.

U : Ligne unidirectionnelle.

A : Atténuateur variable 0 - 30 db Philips PM 7110 χ .

C : Circulateur.

Les seules grandeurs mesurables sont la puissance incidente et le coefficient de qualité de la cavité. Nous avons fait les mesures suivantes :

II - 1.a. α - Puissance maximale délivrée par le klystron X 13 :
 $P_i = 100 \text{ mW}$
Mesure avec un milliwattmètre HP type 431 C.

II - 1.a. β - Relevé de la caractéristique du détecteur utilisé :
Le détecteur aperiodique HP placé dans une monture HP X 424 A, est chargé par une résistance de $100 \text{ k}\Omega$ (égale à l'impédance d'entrée du préamplificateur du spectromètre). Les courbes d'étalonnage données sur les fig. 7 et 8 représentent la tension détectée V_d en fonction de la racine carrée de la puissance incidente P_R sur le détecteur.

II - 1.a. γ - Mesure du coefficient de qualité de la cavité chargée par un tube de quartz qui sert de porte-échantillon.
Cette mesure est effectuée au couplage critique, c'est-à-dire $\beta = 1$.

$$Q_0 = Q (1 + \beta) = 2Q = 9400$$

Q = coefficient de qualité mesuré ;

Q_0 = coefficient de qualité propre de la cavité.

Lors des mesures en R.P.E., la cavité est légèrement sous-couplée pour obtenir une meilleure sensibilité à la détection. Une étude expérimentale a montré que le maximum de sensibilité s'obtient pour une valeur de $\beta \approx 0,74$. Ainsi, à partir de la relation (53) :

Fig. 7 Caractéristique de détection

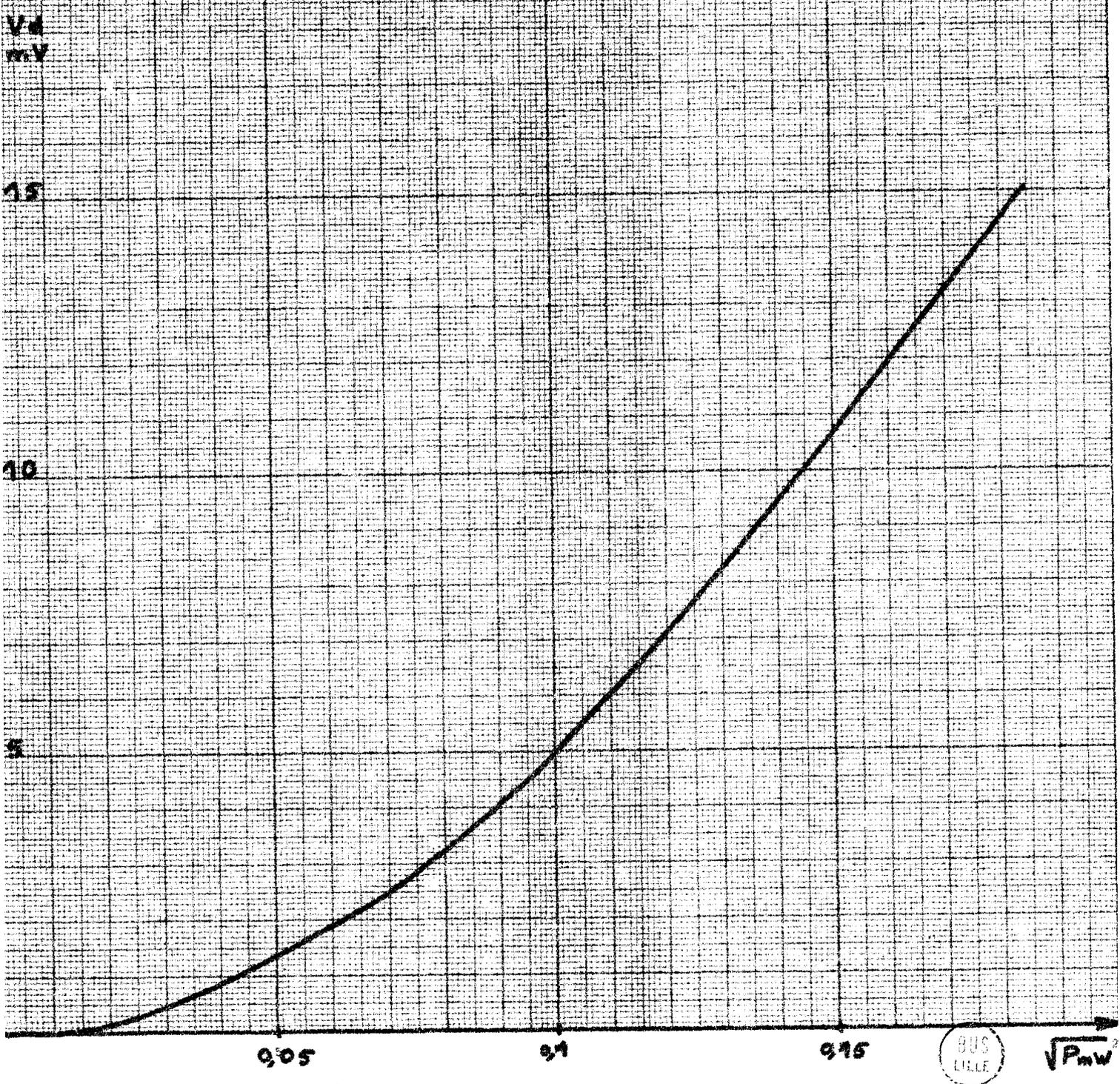


Fig. 8 Caractéristiques de détection.

V_a
mV

300

200

100

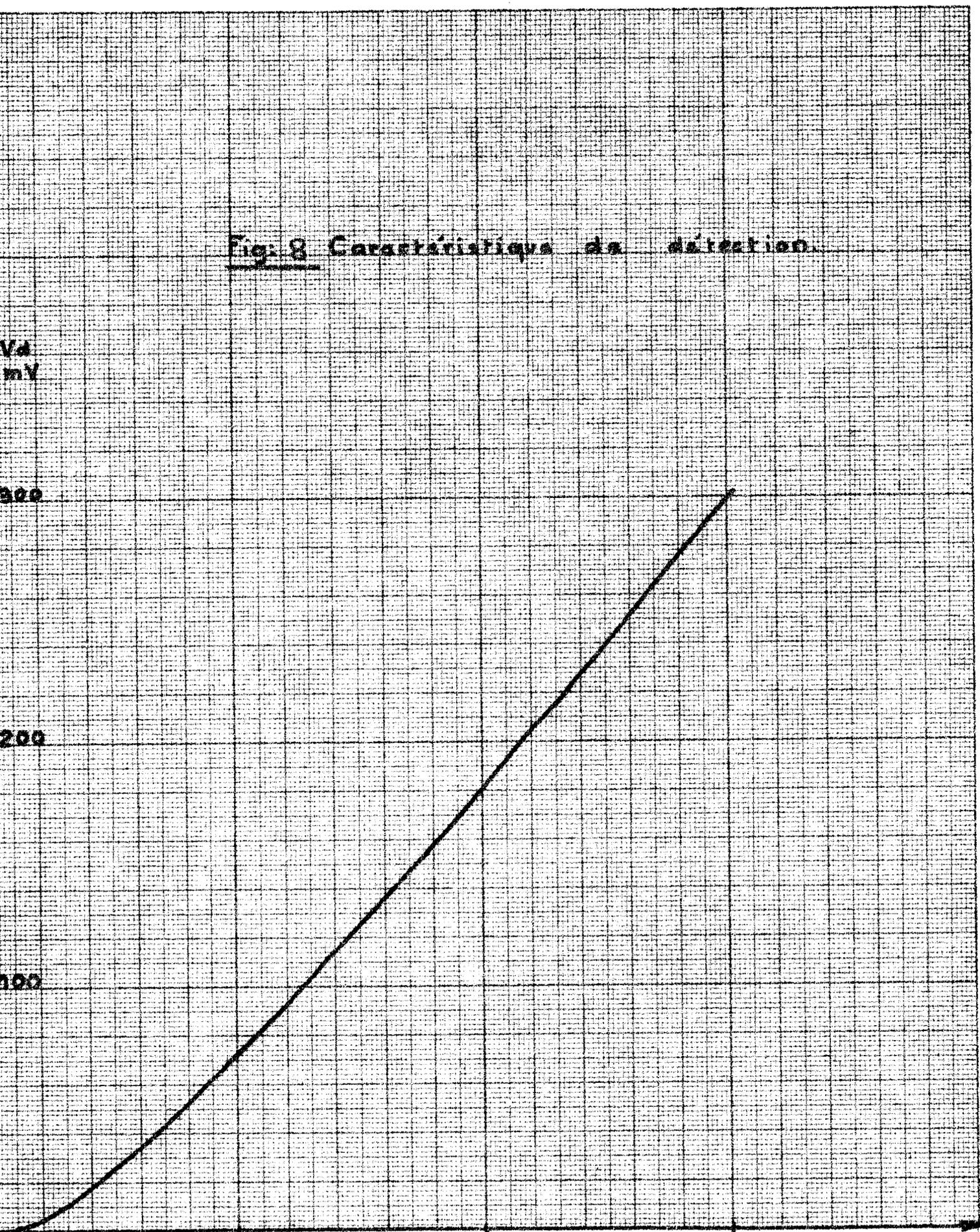
0,5

1

1,5



$\sqrt{P_{mw}}$



$$P_a = P_i \frac{4\beta}{(\beta + 1)^2}$$

Pour $P_i = 100 \text{ mW}$, on a :

$$P_a = 97,4 \text{ mW}$$

Le calcul de H_1 , amplitude maximale du champ hyperfréquence au centre de la cavité à l'endroit où se trouve l'échantillon paramagnétique, se fait facilement à partir de la formule (52) :

$$H_1 = 2 \sqrt{\frac{Q \cdot P_j}{0,9}} \text{ A/m}$$

où P_j est l'énergie perdue par effet joule dans la cavité.

En dehors de la résonance paramagnétique $P_j = P_a$, on trouve avec les valeurs expérimentales :

$$H_1 = 63,5 \text{ A/m}$$

soit :

$$H_1 = 0,8 \text{ Gauss}$$

Nous avons, par ailleurs, mesuré H_1 expérimentalement (52) en utilisant une méthode de perturbation proposée par Ginzton (54) :

La valeur trouvée est :

$$H_1 = 86 \text{ A/m}$$

soit :

$$H_1 = 1,1 \text{ Gauss}$$

Cette valeur confirme le calcul précédent. Nous prendrons $H_1 = 1 \text{ Gauss}$ comme valeur maximale du champ hyperfréquence dans la cavité.

Nous connaissons ainsi la valeur du champ hyperfréquence au centre de la cavité, en fonction de la position de l'atténuateur.

II - 1.b) Etude de la saturation pour le DPPH

Cette étude expérimentale a été faite dans le but de contrôler les différents étalonnages sur le spectromètre.

L'échantillon est constitué par un grain de DPPH placé juste au centre de la cavité. Dans ces conditions, il est plongé dans un champ H_1 homogène, bien déterminé. Le signal d'absorption du DPPH présente, dans sa portion centrale, une forme lorentzienne et conserve, aux extrémités, une forme gaussienne (55).

Le calcul théorique de l'amplitude pic à pic de $\frac{d\chi''}{dH}$ pour une raie lorentzienne, donne (52) :

$$\left(\frac{d\chi''}{dH}\right)_{\text{pic à pic}} = \frac{T_2 \chi_0 \omega \gamma}{8\sqrt{3}} \frac{1}{(1 + \gamma^2 H_T^2 T_1 T_2)^{3/2}}$$

Cette valeur est proportionnelle au terme de saturation.

$$A_s = \frac{1}{(1 + \gamma^2 \frac{H_1^2}{4} T_1 T_2)^{3/2}}$$

Sur la fig. 9, nous avons porté en trait plein la valeur théorique de A_s en fonction de H_1 , en prenant les valeurs suivantes pour γ , T_1 , T_2 :

$$\begin{aligned} \gamma &= 17,63 \cdot 10^6 \text{ Hz/G} \\ T_1 = T_2 &= 6,6 \cdot 10^{-8} \text{ s} \end{aligned} \quad (56)$$

Nous avons porté, par ailleurs, les points expérimentaux obtenus à partir des spectres du DPPH faits à différentes puissances hyperfréquence. Le signal enregistré est de la forme :

$$V = k H_1 \sqrt{d \chi''/dH}$$

où k est un coefficient déterminé à partir des gains de la chaîne d'amplification et de la caractéristique de détection. On a donc :

$$V^2_{\text{pic à pic}} = k^2 H_1^2 \left(\frac{d\chi''}{dH}\right)_{\text{pic à pic}}$$

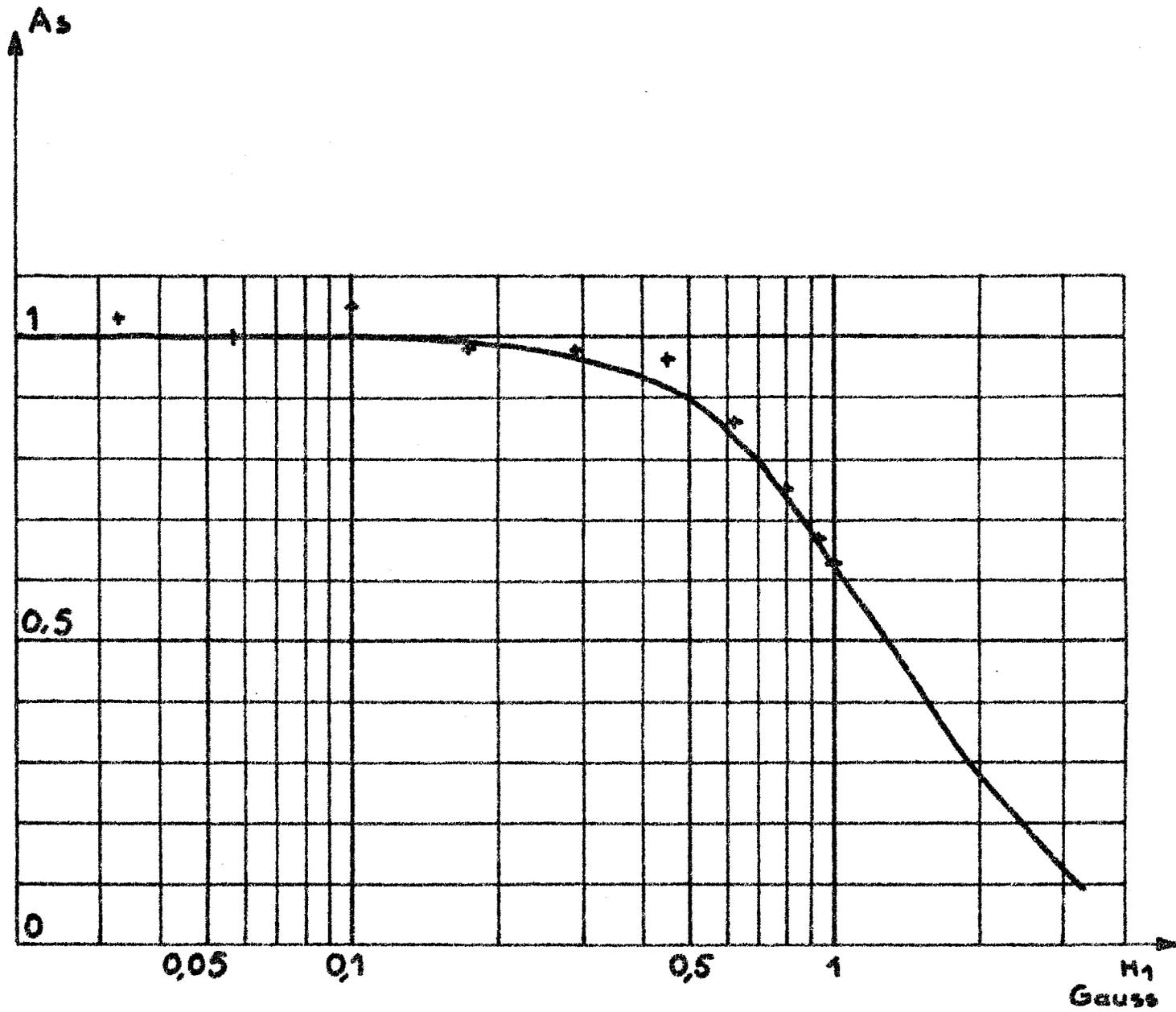


Fig: 9 Saturation du DPPH



Pour obtenir la valeur expérimentale de A_s , il suffit, à partir de la mesure de $V_{\text{pic à pic}}$ et de H_1 , d'appliquer la relation :

$$\frac{V_{\text{pic à pic}}^2}{H_1^2} = A_s$$

en prenant soin de normaliser la valeur de A_s à 1 pour la plus faible valeur de H_1 . Dans ce cas, en effet, nous sommes certains que la mesure est faite en l'absence de saturation.

Les points obtenus dans ces conditions se placent sur la courbe théorique, ce qui montre la validité des étalonnages précédents.

II - 2. Etalonnage de la modulation 100 kHz.

Le signal enregistré est directement proportionnel à l'amplitude du champ de modulation 100 kHz. Nous l'avons vérifié expérimentalement. Nous avons donc intérêt à choisir une amplitude de modulation aussi grande que possible, et cependant compatible avec la largeur et la structure hyperfine de la raie étudiée. L'amplitude du champ magnétique 100 kHz a une valeur maximale de 12 G crête à crête au centre de la cavité. Ceci est réalisable, grâce à la disposition rectiligne des fils constituant les bobines à l'intérieur même de la cavité résonnante. Cette réalisation a l'avantage de donner un champ magnétique d'amplitude constante, tout le long de l'axe vertical, au centre de la cavité, là où se trouve l'échantillon paramagnétique. Il n'y a donc pas de terme de correction à apporter au résultat, pour tenir compte de l'inhomogénéité du champ de modulation.

Les mesures du champ magnétique ont été faites avec une sonde à boucle de très petite taille. Son étalonnage a été réalisé au préalable en basse fréquence (1 kHz), par comparaison avec les indications d'une sonde à effet Hall.

II - 3. Sensibilité du spectromètre.

Nous avons mesuré la sensibilité ultime du spectromètre avec deux échantillons différents.

II - 3.a) Avec un échantillon constitué par un poids déterminé de DPPH.

en solution dans du benzène. La mesure donne $3 \cdot 10^{12}$ ΔH spins.

II - 3.b) Avec un échantillon-témoin VARIAN.

La fig. 10 montre les enregistrements pour le Strong Pitch VARIAN, contenant $3 \cdot 10^{15}$ spins/cm utile (soit $9 \cdot 10^{15}$ spins dans notre cas), et pour le Weak Pitch VARIAN, contenant 10^{13} spins/cm utile (soit $3 \cdot 10^{13}$ spins dans notre cas).

Le rapport signal/bruit, V/V_B , est égal à 5 sur le spectre correspondant, et la largeur pic à pic $\Delta H = 3,5$ G.

Avec la définition (2) :

$$S = \frac{N}{\Delta H} / V/V_B$$

pour la sensibilité, on trouve :

$$S = 2 \cdot 10^{12} \Delta H \text{ spins}$$

Cette sensibilité est très suffisante pour l'étude projetée.

II - 4. Caractéristiques et reproductibilité des réglages.

Nous donnons en résumé les principales caractéristiques du spectromètre réalisé :

Cavité :

Hauteur utile : 30 mm

Coefficient de qualité en charge : 9 400

Fréquence de résonance en charge : 8 925 MHz

Puissance hyperfréquence :

Réglable entre 100 mW et 0,1 mW pour une fréquence voisine de
8 925 MHz

Modulation 100 kHz :

Amplitude crête à crête du champ magnétique H_1 réglable entre
0 et 12 G.

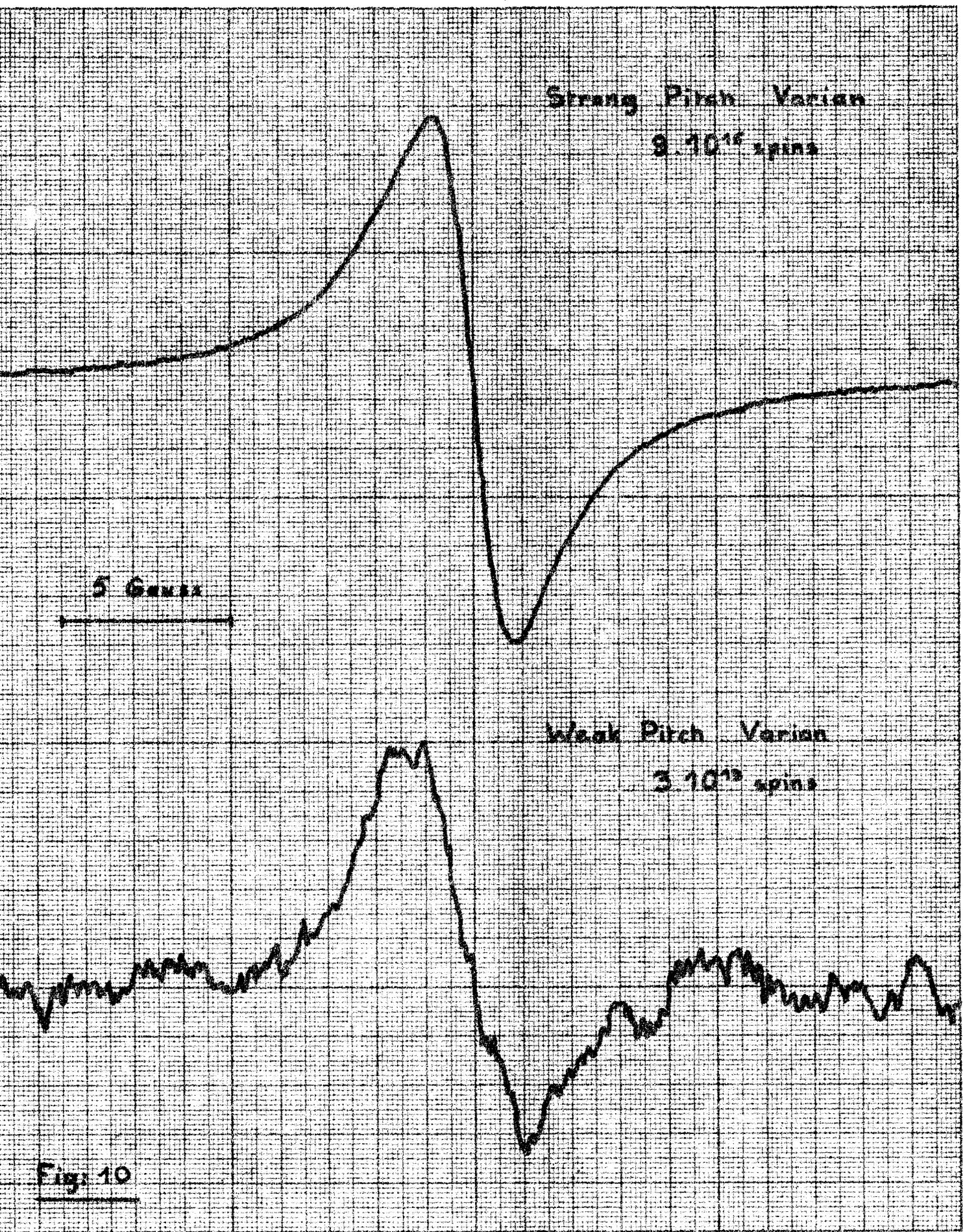


Fig. 10

Champ magnétique :

Balayage possible entre 0 et 2 000 G maximum

Valeur moyenne du champ magnétique réglable entre
0 et 3 900 G

Stabilité à court terme (15 ms) : 10^{-3}

Sensibilité :

$2 \cdot 10^{12} \Delta H$ spins.

Par ailleurs, nous avons testé la reproductibilité des réglages en comparant plusieurs enregistrements du Strong Pitch VARIAN, faits après avoir retouché les réglages à chaque fois. L'erreur sur la mesure des aires due aux défauts de reproductibilité de l'ensemble des réglages, est de 5 % environ. La précision est suffisante pour notre étude. Cependant, l'appareil réalisé ne nous permet pas de faire une analyse très fine des spectres R.P.E. obtenus. En particulier, il n'autorise pas des mesures significatives de "g" et du nombre absolu de spins contenus dans l'échantillon étudié. Certaines modifications sont à envisager pour rendre possibles ces mesures.

III - MODIFICATIONS A APPORTER AU SPECTROMETRE POUR DES MESURES QUANTITATIVES

L'examen critique que nous venons de faire met en évidence les limites de l'appareillage. Les améliorations envisagées sont destinées à permettre une mesure absolue du nombre de centres paramagnétiques de l'échantillon, et la mesure du facteur "g" des différentes raies.

Ces deux grandeurs sont, en effet, les principales informations tirées de l'analyse d'un spectre R.P.E., et accessibles à la mesure.

III - 1. Mesure absolue du nombre de centres R.P.E.

La comparaison de l'échantillon, dont il faut déterminer le nombre de spins, avec le "Strong Pitch" échantillon étalonné en nombre de spins par VARIAN, remplace les mesures absolues par des mesures

relatives. L'utilisation d'une cavité double, représentée sur la fig. 11, permet d'atteindre une bonne précision avec la méthode proposée par VARIAN (57).

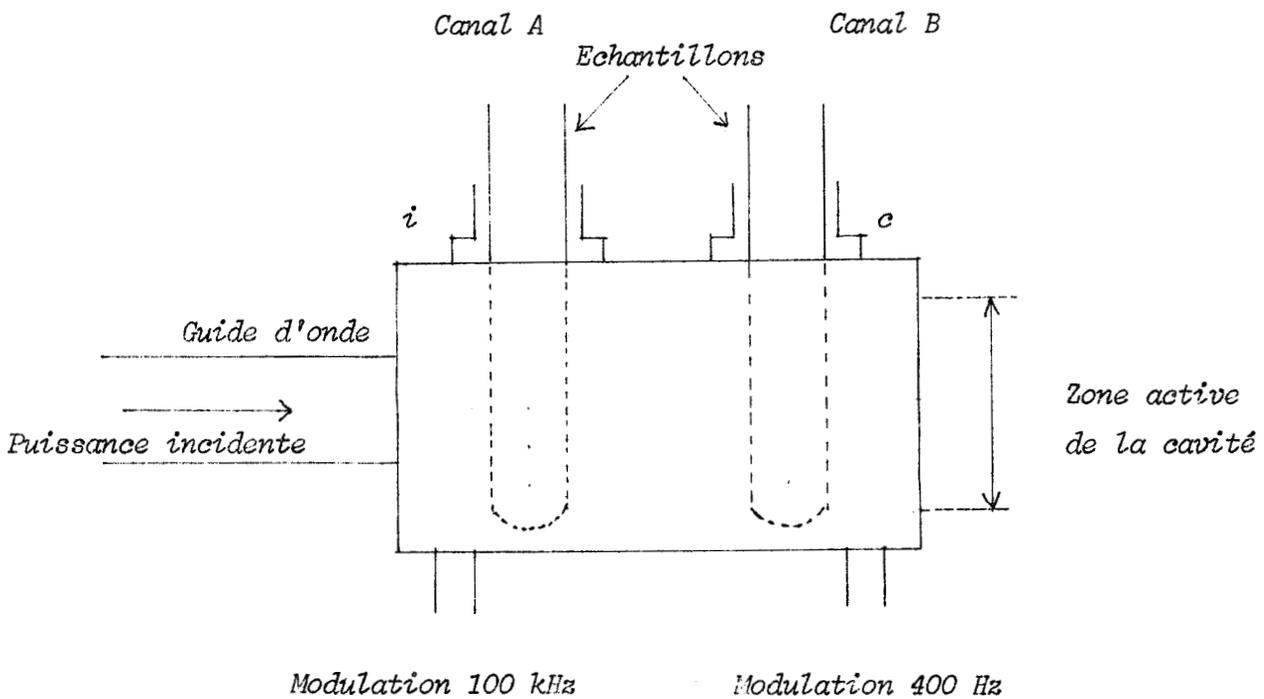


fig. 11

III - 2. Mesure du facteur g .

L'utilisation d'une cavité simple impose de retoucher aux réglages, lorsque l'on change d'échantillon. En particulier, la fréquence du klystron est en général légèrement modifiée. Dans ces conditions, il n'est pas possible de mesurer précisément le facteur g_i d'un échantillon inconnu, en le remplaçant par un échantillon de facteur g_c connu.

Par contre, l'emploi d'une cavité double permet d'enregistrer simultanément les deux signaux qui correspondent donc à la même fréquence ν du klystron.

$$H\nu = g_i \beta H_i = g_c \beta H_c \quad (\beta : \text{Magneton de Bohr})$$

d'où :

$$g_i = g_c \left(1 - \frac{\Delta H}{H_c}\right)$$

avec :

$$\Delta H \ll H_c$$

$$H_i = H_c + \Delta H$$

$$\frac{\Delta H}{H_c} \text{ est un terme de l'ordre de quelques } 10^{-3}.$$

Il faut donc, pour mesurer g_i , avoir un champ stabilisé à court terme (30 mn) à 10^{-4} , et pouvoir faire la mesure de H_c et ΔH avec une précision de 10^{-4} . Ceci nécessite de revoir l'asservissement en champ, qui assure actuellement une stabilité de 10^{-3} . En particulier, il faut un capteur plus sensible et une thermostatisation de l'aimant, et des éléments de la chaîne d'asservissement. Toutes ces réalisations sont en cours, et doivent donner des résultats meilleurs que ceux acquis jusqu'à présent. Cependant, les performances du spectromètre sont très convenables pour la première partie de l'étude envisagée. Seule l'analyse ultérieure, plus détaillée, des spectres requiert des méthodes de mesure plus élaborées que celles que nous avons indiquées.

CHAPITRE III - E T U D E S E X P E R I M E N T A L E S

S U R U N E Z E O L I T H E 1 3 X

Dans ce Chapitre, nous indiquons les résultats des études expérimentales faites sur une zéolithe 13 X, parallèlement en R.P.E. et en spectrométrie hertzienne. Au préalable, nous analysons en détail la préparation des échantillons, puisqu'elle conditionne fortement les résultats obtenus.

La spectrométrie hertzienne est largement utilisée au laboratoire depuis plusieurs années, pour l'étude des alumines activées (24), des gels de silice (1) (2), et des zéolithes (15) (21) (22). Il n'a pas été nécessaire de modifier la technique correspondante pour notre étude. Par contre, l'utilisation de la R.P.E. a posé, au départ, de nombreux problèmes. Nous indiquons les solutions adoptées dans le cas de la zéolithe 13 X. L'étude initiale est compliquée par la présence d'un signal R.P.E., dû à la zéolithe. L'analyse faite permet d'attribuer ce signal à des impuretés de Fer, et montre que l'observation des ions (TCNE)⁻ adsorbés n'est pas affectée par leur présence.

I - CHOIX DE LA ZEOLITHE ETUDIEE

Notre but est de mettre en place l'appareillage R.P.E. et la technique correspondante de préparation des produits, pour montrer que cette méthode, au même titre que la spectrométrie hertzienne, est susceptible de donner des informations caractéristiques de l'état de surface du produit considéré.

Les mesures déjà faites indiquent que la spectrométrie hertzienne convient en particulier pour l'étude des gels de silice, des alumines activées, des zéolithes A, X, Y. Aucune des structures ne

présente de paramagnétisme important, caractéristique de son état de surface. Par conséquent, il est nécessaire d'utiliser une méthode d'étude indirecte des propriétés superficielles. Parmi les différentes méthodes envisagées en R.P.E. (Chap. I), nous avons choisi de former des centres paramagnétiques sur la surface, par adsorption de molécules convenables.

Nous laissons de côté les structures de type alumines activées ou gels de silice, déjà étudiées en R.P.E. (3) (18) et en diélectrique (24) (1) (2). Nous nous intéressons, dans ce travail, uniquement aux zéolithes synthétiques, dont la structure est mieux définie.

Les différentes molécules utilisables dans les expériences d'adsorption ont un encombrement stérique trop important pour être adsorbées sur une zéolithe A.

Parmi les structures de type X ou Y qui conviennent pour la réalisation d'échantillons à la fois en R.P.E. et en diélectrique, nous avons sélectionné une zéolithe 13 X.

La zéolithe 13 X étudiée est une silice-alumine synthétique, commercialisée par la "Linde Company, division of Union Carbide" (58), de composition $\text{Na}_{86} \left[(\text{AlO}_2)_{86} (\text{SiO})_{106} \right] 264 \text{H}_2\text{O}$ dans l'état hydraté (59). Cette formule correspond à une cellule unité. Une zéolithe Na X est structurée en blocs élémentaires octaédriques, reliés les uns aux autres en une coordination tétraédrique, comme les atomes de carbone dans la structure du diamant. Ces blocs élémentaires sont constitués de tétraèdres SiO_4 et $(\text{AlO}_4)^-$ et délimitent des cavités identiques dans la structure. Dix blocs élémentaires délimitent une cavité dont le diamètre a environ 24 Å. Chaque cavité se trouve en communication avec quatre autres cavités semblables, à travers des ouvertures de 10 Å de diamètre (60), disposées de manière tétraédrique. Un bloc élémentaire est ainsi commun à dix cavités, ce qui donne donc un bloc élémentaire par cavité.

A chaque $(\text{AlO}_4)^-$ est associé un cation monovalent pour assurer la neutralité électrique du cristal.

Les positions des cations ont été définies et classées en trois types de sites cationiques (60). Parmi les 86 cations d'une cellule unité, 48 d'entre eux sont plus faiblement liés au réseau et sont distribués dans les cavités.

La zéolithe se présente sous la forme de poudre ou de bâtonnets.

La poudre est constituée de petits polycristaux de quelques microns de diamètre (0,1 μ à 10 μ). Les bâtonnets sont formés de l'agglomérat de ces polycristaux, au moyen d'un ciment inerte.

II - PREPARATION DES ECHANTILLONS POUR LA R.P.E. ET LA SPECTROMETRIE HERTZIENNE

Pour notre étude, nous utilisons la zéolithe 13 X en bâtonnets. Les bâtonnets sont broyés et tamisés. Le produit se présente sous forme de granules de diamètre compris entre 0,2 et 0,5 mm. Le choix d'une telle granulométrie assure une bonne reproductibilité au point de vue tassement, à la fois dans le tube de quartz qui sert en R.P.E., et dans la cellule de mesure en diélectrique.

Nous cherchons à mettre en évidence les variations de l'état de surface, en fonction de la température de calcination du produit. Cette opération de dessiccation est faite dans les conditions précisées ci-dessous.

II - 1. Dessiccation.

Cette étape de la préparation du produit permet de fixer l'état de surface de la zéolithe.

La dessiccation est faite dans un four ADAMEL qui permet, avec le dispositif de régulation thermique en place, de fixer une température à 2° C près, dans la gamme 100° C - 900° C qui nous concerne.

La zéolithe 13 X est placée dans un tube de calcination en quartz. Un balayage continu et très lent d'azote N.48 permet d'évacuer l'eau perdue par la zéolithe, et d'éviter une réhydratation par contact avec l'air ambiant.

La quantité de poudre est d'environ 30 g. Le volume correspondant occupé dans le four est tel que le gradient de température est inférieur à 4° C pour tout l'échantillon. Dans ces conditions, l'erreur totale sur la température de dessiccation de l'échantillon est inférieure à 6° C. La durée de dessiccation est de huit heures.

Cette opération terminée, la poudre est transférée dans une boîte à gants à atmosphère d'azote. Les manipulations sont effectuées

à l'abri de l'humidité.

La quantité de zéolithe 13 X ainsi préparée est fractionnée en deux échantillons, dont les préparations ultérieures sont différentes et totalement séparées.

Une quantité de 1 g sert pour l'échantillon R.P.E. ; une quantité de 20 g environ constitue l'échantillon diélectrique.

II - 2. Préparation de l'échantillon pour la spectrométrie diélectrique.

La poudre de zéolithe 13 X est noyée dans un enrobant. L'enrobant utilisé est une huile au silicone SI 200 cts.

Le choix d'une granulométrie de 0,2 à 0,5 mm évite un phénomène d'émulsion pour les granules en suspension dans l'huile. Par suite de la différence de taille des cavités de la zéolithe et des molécules d'huile, la pénétration de ces dernières est stoppée dans les granules au niveau des polycristaux.

Une éventuelle pénétration des molécules d'huile dans les cavités de la zéolithe entraînerait des modifications sensibles du spectre diélectrique correspondant. Le contrôle expérimental montre que, à température ordinaire, la diffusion n'a toujours pas lieu après deux mois d'enrobage.

L'ensemble huile-zéolithe est mis à dégazer dans une enceinte à vide. Lorsque le dégazage est terminé, on remplit lentement la cellule de mesure avec le produit. Cette cellule est de type classique (21).

Le tassement se fait par gravitation, et l'excès d'huile est éliminé. Cette technique assure une reproductibilité meilleure que 5 % pour les spectres diélectriques.

II - 3. Préparation de l'échantillon pour la R.P.E.

La technique utilisée consiste à créer des ions-radicalaires par adsorption sur la surface de la zéolithe, de certains acides pi. La technique est compliquée par le fait que la réaction d'adsorption est réalisée sous vide.

L'acide utilisé est le tétracyanoéthylène (TCNE) -Formule chimique : $(CN)_2 C = C (CN)_2$. Ce produit se présente sous forme de

poudre. Pour permettre sa pénétration à l'intérieur des cavités, on l'utilise en solution. De façon générale, tous les solvants du TCNE ne conviennent pas. En effet, il faut éviter que le solvant ne modifie la structure des molécules de TCNE, ou celle des sites actifs, par une éventuelle attaque chimique de la surface. Dans ces conditions, le phénomène d'adsorption observé en R.P.E. est très peu modifié par la présence d'un solvant.

Signalons que, pour certains adsorbats, la présence d'un solvant n'est pas indispensable. Il est possible, par exemple, de réaliser des expériences d'adsorption en phase de vapeur. Ainsi, par comparaison avec le cas de l'adsorbat en solution, on peut contrôler le rôle du solvant (14).

II - 3.a) Rôle de l'oxygène et de l'air.

Nous avons comparé les signaux R.P.E. obtenus avec des échantillons préparés dans des conditions identiques, mais dont les réactions d'adsorption sont faites sous vide pour certains, et à l'air pour d'autres. Cette étude préalable met en évidence la nécessité de réaliser le contact surface-adsorbat sous vide. En effet, pour une même expérience d'adsorption à l'air répétée plusieurs fois, les résultats diffèrent de 100 %. Nous interprétons ce manque de reproductibilité par la présence, en quantité variable, de molécules d'air non déplacées à l'intérieur des cavités microscopiques du 13 X. Les conditions de la réaction sont alors modifiées, puisque les molécules de TCNE ne sont pas en contact suffisamment étroit avec les sites actifs de la surface, pour que le transfert électronique ait lieu.

D'autre part, une étude bibliographique a montré que l'oxygène, à cause de son paramagnétisme (51), peut jouer un double rôle.

Dans certaines expériences de R.P.E., la présence d'oxygène contribue à un élargissement des raies (38) et gêne l'observation de la structure hyperfine. C'est le cas, par exemple, pour le DPPH en solution (55).

L'oxygène peut aussi jouer un rôle prépondérant dans certaines réactions d'adsorption, où il y a création d'ions radicalaires positifs (4) (5) (45) (6).

Il semble que, dans notre cas, la présence d'oxygène ne soit pas critique, du moins lorsque les centres $(TCNE)^-$ sont déjà formés.

Nous avons vérifié ce point expérimentalement, en remettant en contact avec l'air un échantillon pour lequel l'adsorption avait eu lieu sous vide. Aucune modification n'a été enregistrée sur le spectre R.P.E., à la précision de nos mesures près.

Pour simplifier l'étude expérimentale, nous faisons toutes les réactions sous vide. Il faut par conséquent dégazer soigneusement la zéolithe et la solution d'adsorbat, et réaliser ensuite le contact des deux sous vide. L'ensemble de ces opérations peut être réalisé au moyen d'un montage très simple, qui permet de limiter au maximum le nombre des manipulations, et donc les risques constants de réhydratation pour une quantité de poudre faible.

II - 3.b) Banc à vide.

L'ensemble des opérations de dégazage est effectué grâce à une installation à vide, de conception classique, qui permet d'atteindre un vide de 10^{-5} Torr. La pompe secondaire est une pompe à diffusion de mercure, relayée par une pompe à vide primaire qui assure les conditions d'amorçage. Trois pièges à azote liquide protègent la pompe primaire et évitent, d'autre part, la diffusion des vapeurs de mercure jusqu'au niveau de l'échantillon.

II - 3.c) Préparation des solutions de l'adsorbat - Technique des ampoules.

La solution de l'adsorbat utilisée fait l'objet d'une préparation séparée. La technique, pour le TCNE, consiste à préparer des ampoules de 10 cm^3 de la solution, scellées sous vide.

Les produits, très purs, utilisés sont conservés soigneusement à l'abri de l'humidité. Les taux d'impuretés paramagnétiques qu'ils contiennent sont trop faibles pour être décelés. Nous utilisons donc ces produits sous leur forme d'origine, sans purification ultérieure.

Le solvant utilisé est le benzène. Le benzène très pur utilisé est garanti pour moins de 0,03 % d'eau. Ce solvant répond, en outre, aux conditions fixées :

- Il n'est pas paramagnétique ;
- Ses molécules ont un encombrement stérique assez faible pour pénétrer dans les cavités du 13 X ;

- Il est chimiquement neutre pour la surface étudiée et pour l'adsorbat ;
- Il dissout le TCNE dans de fortes proportions ;
- La solution est stable dans le temps, ce qui est indispensable, compte-tenu de la durée des expériences d'adsorption.

Il est nécessaire de titrer avec précision les solutions de TCNE. Pour comparer les différents échantillons, il faut être en mesure de contrôler qu'à chaque fois, une quantité de zéolithe donnée est en contact avec le même nombre de molécules de l'acide pi considéré.

La solution préparée est ensuite versée dans des ampoules de 10 cm³, dont les extrémités sont étirées pour les rendre fragiles. Chaque ampoule, maintenue à la température de l'azote liquide, est alors scellée sous vide. En alternant les opérations de pompage sur l'ampoule, à la température de l'azote liquide, et les opérations de réchauffage sous vide, on parvient à éliminer l'air dissout dans la solution. Cette opération de désorption est répétée quatre fois.

Les ampoules sont ensuite scellées sous vide, et peuvent être stockées sans inconvénient, les solutions préparées étant stables dans le temps.

II - 3.d) Technique d'adsorption sous vide.

Nous avons déjà précisé que le contact de la surface avec l'adsorbat doit se faire sous vide pour permettre une meilleure pénétration de la solution, et pour éliminer l'influence de l'oxygène.

Le montage, très simple, que nous utilisons permet de réaliser cette opération. Le tube de réaction présenté sur la fig. 12 est en même temps le tube de mesure R.P.E. Il a l'avantage de pouvoir servir un très grand nombre de fois, ce qui est indispensable compte-tenu de son prix de revient à la fabrication.

Après calcination à la température voulue, on transfère sous atmosphère d'azote 1 g de zéolithe 13 X dans le tube de réaction R.P.E., par l'ouverture C qui est ensuite scellée.

La zéolithe est placée dans la partie A, et l'on introduit l'ampoule de solution. L'ensemble est alors placé sur la rampe à vide.

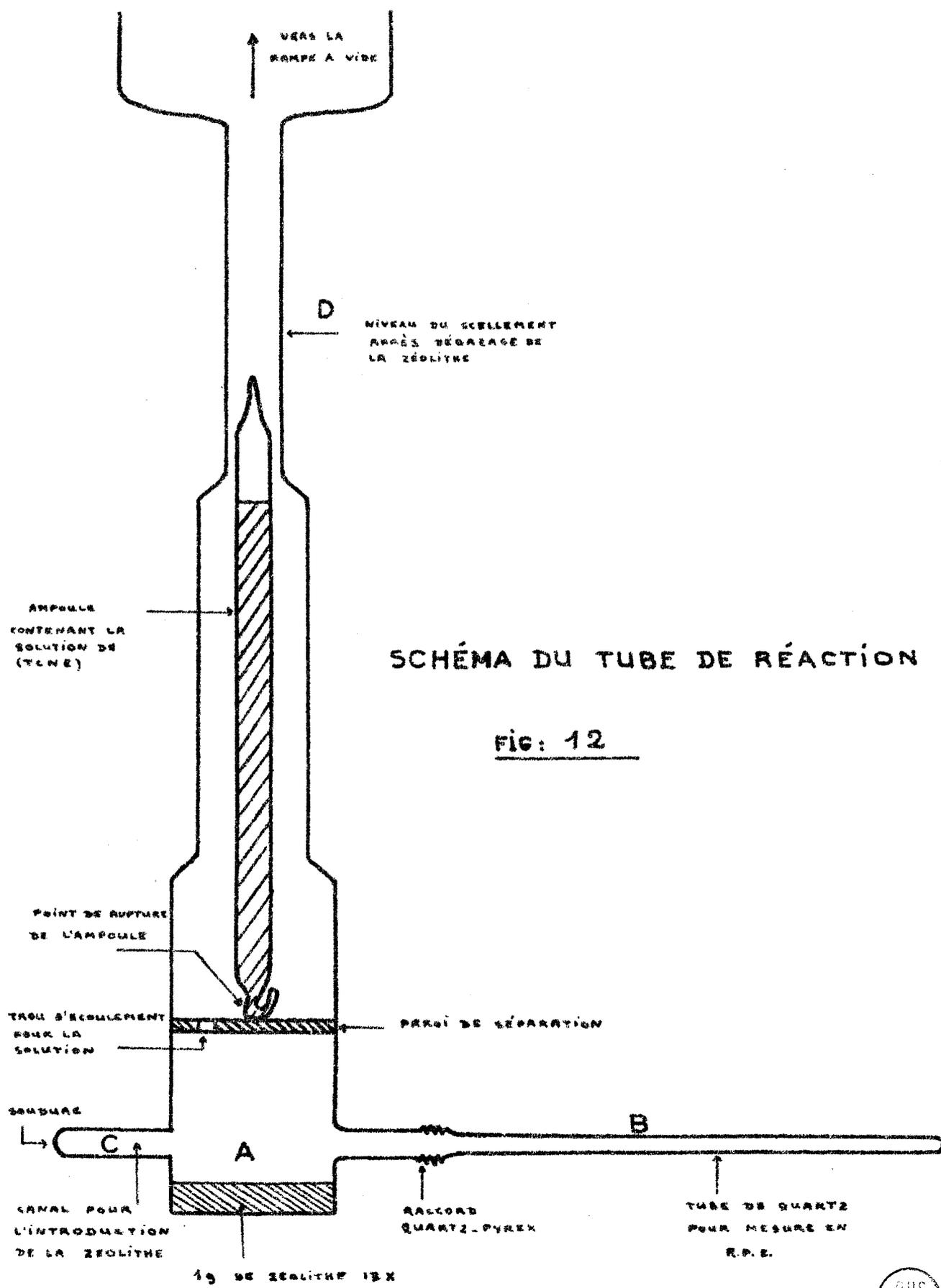


SCHÉMA DU TUBE DE RÉACTION

Fig: 12



La zéolithe est mise à dégazer pendant huit heures, sous un vide voisin de 10^{-5} Torr. Après cette opération, le tube est scellé sous vide au niveau D. Il suffit ensuite, par simple agitation, de briser l'ampoule contre la paroi de séparation. La solution s'écoule vers la partie A par les trous prévus à cet effet, et vient en contact avec la zéolithe.

Lorsque la réaction est bien amorcée, on bascule l'ensemble zéolithe-solution dans le tube de quartz B, qui sert à la mesure R.P.E. La réaction se poursuit ainsi toujours sous vide, et il est possible de suivre la formation des centres paramagnétiques de façon continue.

III - ETUDE, EN R.P.E., DE LA SURFACE EN L'ABSENCE DE REACTION CHIMIQUE

La zéolithe 13 X synthétique que nous utilisons est celle que fournit le constructeur. En dehors de l'activation thermique, nous ne faisons subir à la surface aucun pré-traitement chimique particulier.

Turkevich, Nozaki et Stamires (45) signalent à propos de zéolithes Y et de zéolithes décationisées, la présence d'impuretés de fer donnant un signal observable en R.P.E.

Nous avons donc étudié la zéolithe 13 X en R.P.E. avant de réaliser l'adsorption d'acides pi sur sa surface.

Pour chaque échantillon de zéolithe 13 X calciné à une température comprise entre 200° C et 900° C, nous avons effectué le contrôle en R.P.E. Dans chaque cas, l'étude du spectre obtenu montre la présence de plusieurs raies de formes et d'intensités différentes.

Il est donc nécessaire de savoir si le signal R.P.E. observé est caractéristique de la surface étudiée, ou s'il s'agit seulement d'impuretés. Pour la seconde éventualité, il est très important de pouvoir déterminer le taux et la nature de ces impuretés et de les localiser dans la structure. Enfin, nous avons à préciser si ces impuretés jouent un rôle dans la création des ions radicalaires (TCNE)⁻. Les expériences rapportées ci-dessous permettent d'établir ces différents points.

III - 1. Mesures sur une zéolithe 13 X, sous forme de granules finement broyés.

La zéolithe 13 X que nous utilisons pour l'étude de (TCNE)⁻ adsorbé, se présente sous forme de petits grains. Chaque grain est constitué de polycristaux microscopiques agglomérés entre eux par un ciment.

Un échantillon de cette zéolithe présente un signal R.P.E. Une étude systématique faite à température ambiante a montré que le signal R.P.E. présente des caractéristiques très analogues, que l'échantillon soit calciné ou non. Le signal R.P.E. ne résulte pas d'une décomposition du produit consécutive au pré-traitement thermique. La température de calcination, pour des valeurs comprises entre 20° C et 900° C, n'a pas d'influence sur le signal R.P.E.

Par contre, les résultats de mesure peuvent être très variables pour des échantillons différents, préparés dans les mêmes conditions. Une telle dispersion indique que les spectres obtenus ne sont pas caractéristiques de l'état de surface. Seule la présence en quantités variables, d'impuretés détectables par R.P.E. explique de tels résultats.

La fig. 13 montre un spectre typique, obtenu avec une zéolithe 13 X sous forme de granules. Le balayage en champ s'étend sur 3 800 G environ. Les valeurs indiquées sont approximatives par suite de l'insuffisance de précision de l'appareillage utilisé pour la mesure de H.

Le spectre comprend trois raies :

1° Une raie centrée à 1 480 G environ, ce qui correspond à $g = 4,3$. Largeur de la raie mesurée pic à pic sur la courbe dérivée : 63 G environ.

2° Une raie très large, centrée à 2 884 G environ, ce qui correspond à $g \approx 2,2$. Largeur de la raie mesurée pic à pic sur la courbe dérivée : 1000 G environ.

3° Une raie très étroite, centrée à 3 170 G, ce qui correspond à $g \approx 2$. Largeur de la raie mesurée pic à pic sur la courbe : 8,3 G environ.

Les raies 1° et 2° sont inchangées lorsque la zéolithe

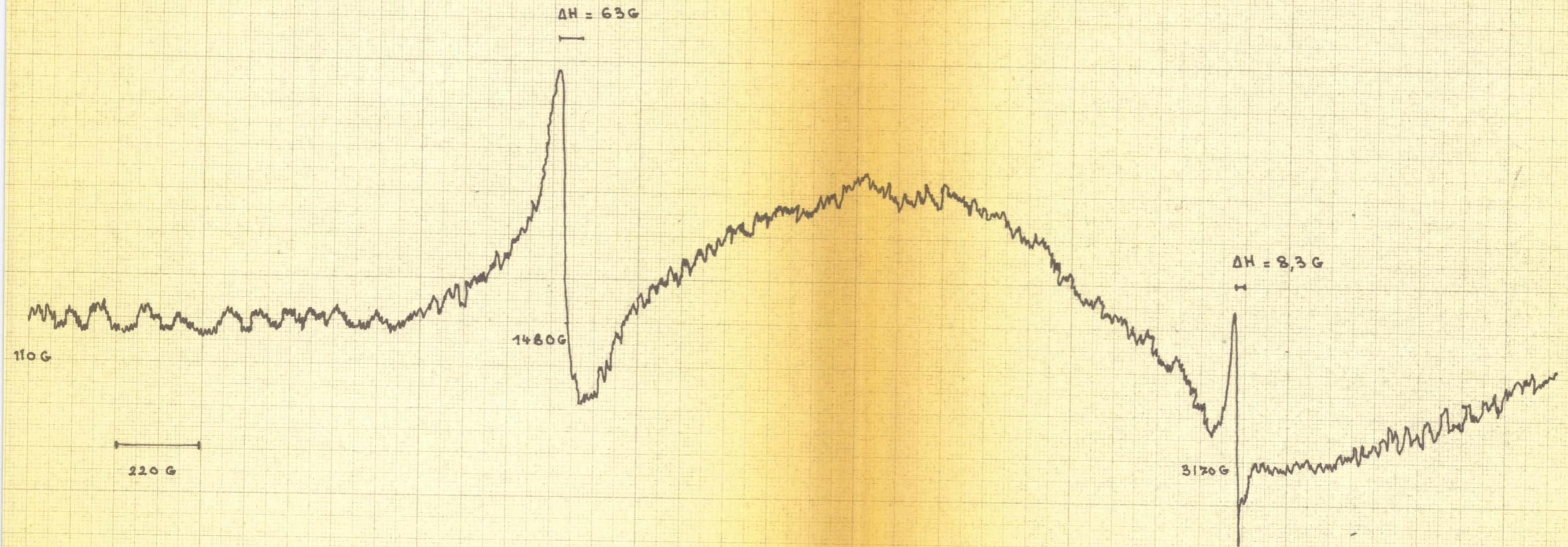


FIG: 13

SIGNAL R.P.E. D'UNE ZÉOLITHE 13X SOUS FORME DE GRANULES

est activée dans une gamme de températures comprises entre 20° C et 900° C. Par contre, la raie 3° disparaît pour une température de calcination supérieure à 650° C.

Une étude bibliographique (45) (62) montre que les zéolithes contiennent très souvent des impuretés ferromagnétiques. A ce propos, Singer et Stamires (62), par des mesures de susceptibilité statique faites sur des zéolithes NH_4^+Y , ont mis en évidence la présence de matériaux ferromagnétiques, en quantité très faible, dans la structure étudiée. Nous avons tenté une étude similaire en utilisant une balance de Weiss.

III - 1.a) Mesures à la balance de Weiss.

Cette étude en statique permet un tracé, point par point, de la courbe $M = \chi B$ où χ est la susceptibilité globale de l'échantillon étudié. Pour les impuretés de type ferromagnétique, la courbe $M_f = \chi_f B$ a l'allure de la fig. a.

La zéolithe 13 X hydratée, supposée sans impuretés, a un comportement diamagnétique. La courbe correspondante $M_D = \chi_D B$ a l'allure représentée fig. b.

Nous pouvons donc nous attendre, pour une zéolithe contenant des impuretés ferromagnétiques, à une courbe ayant l'allure indiquée fig. c, où $\chi = \chi_f + \chi_D$.

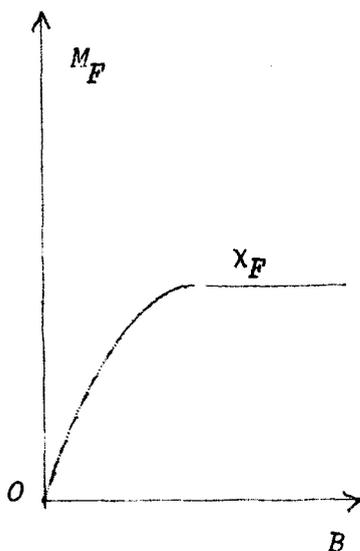


Fig. a

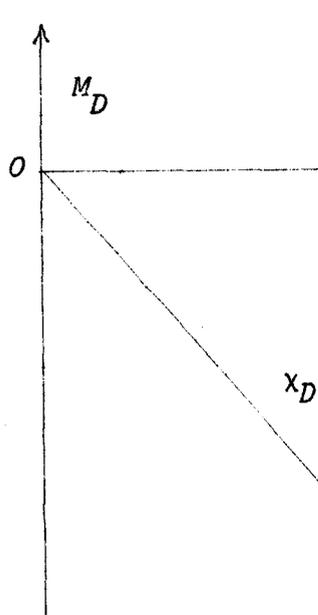


Fig. b

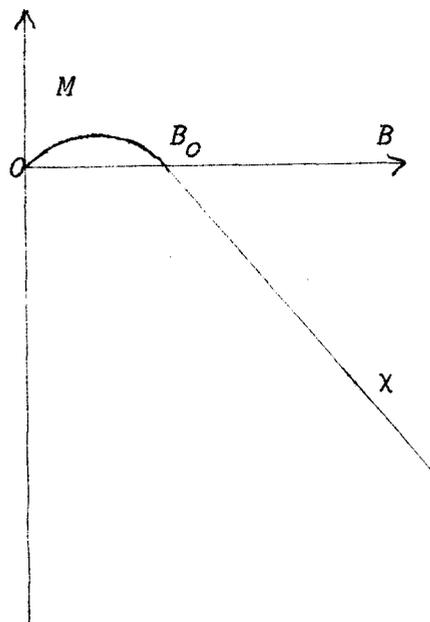


Fig. c

Le léger dépassement vers les valeurs $M > 0$ pour $0 < B < B_0$ indique de façon formelle la présence de matériau ferromagnétique (63).

D'après les mesures faites par Singer et Stamires (62), B_0 a très probablement une valeur inférieure à 3 000 G.

Avec la balance de Weiss que nous avons utilisée, les mesures précises sont possibles seulement pour des valeurs de B comprises entre 3 300 et 8 600 G. Nous ne pouvons donc pas explorer la zone intéressante de la courbe $M = \chi B$. Cependant, le tracé expérimental de la courbe de la fig. c, pour des valeurs $B > B_0$, pourrait suffire à mettre en évidence l'existence d'un dépassement.

Plusieurs séries de mesures faites sur une zéolithe 13 X, calcinée à des températures différentes, ont montré que, dans tous les cas, les valeurs de χ correspondent à la limite de sensibilité de l'appareillage. Les résultats ne sont donc pas significatifs.

Cependant, nous pouvons affirmer que $|\chi| < 10^{-7}$ CGS/g pour la zéolithe 13 X étudiée. Dans ces conditions, le taux d'impuretés ferromagnétiques éventuellement présentes est très faible.

Pour mettre en évidence le comportement ferromagnétique des impuretés décelées par R.P.E., il est nécessaire d'utiliser une méthode plus sensible. Dans ce but, nous avons réalisé une expérience de précession libre en champ magnétique terrestre.

III - 1.b) Etude en R.M.N.

La mesure du temps de relaxation transversal T_2 des spins nucléaires d'un liquide, peut être effectuée directement à partir d'une expérience de précession libre (64).

Des études théoriques et expérimentales (65) ont montré que la présence de petites particules ferromagnétiques, en très faible quantité et réparties de manière homogène et aléatoire dans le liquide, conduit à raccourcir T_2 .

Nous avons utilisé cette propriété pour tenter de déceler d'éventuelles particules ferromagnétiques dans la zéolithe. Pour avoir la meilleure sensibilité possible, l'expérience de précession libre a été réalisée au moyen d'un dispositif fonctionnant en champ terrestre (64), avec les spins nucléaires de l'eau. La manipulation s'effectue en deux étapes.

- On mesure tout d'abord le temps T_2 de l'eau seule placée

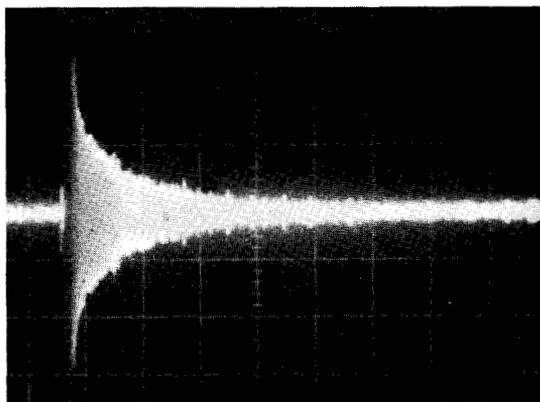
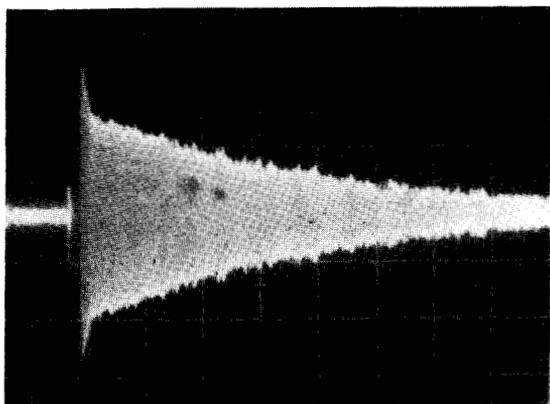
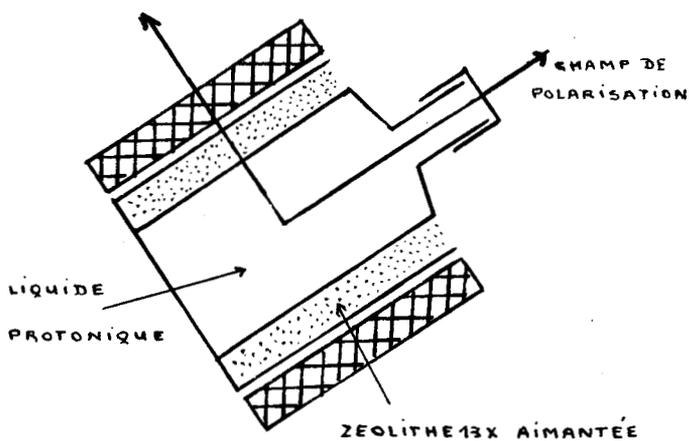
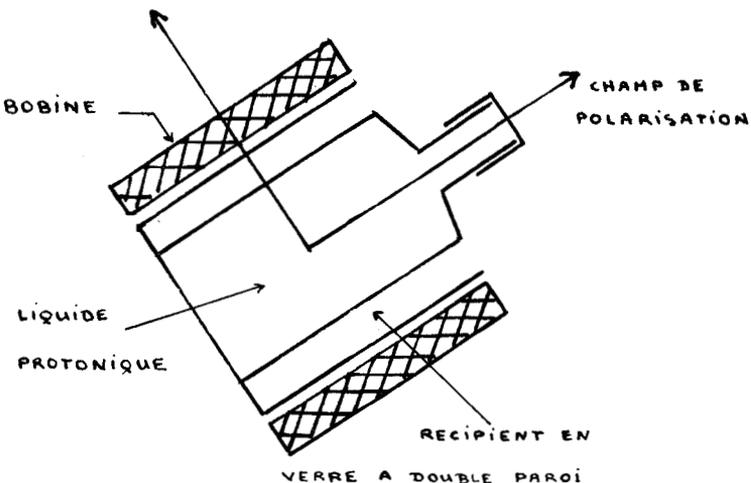
FIG: 14 PRÉCESSION LIBRE EN CHAMP TERRESTRE

a: LIQUIDE PROTONIQUE SEUL

b: LIQUIDE PROTONIQUE ENTOURÉ DE ZÉOLITE AIMANTÉE

CHAMP MAGNÉTIQUE TERRESTRE

CHAMP MAGNÉTIQUE TERRESTRE

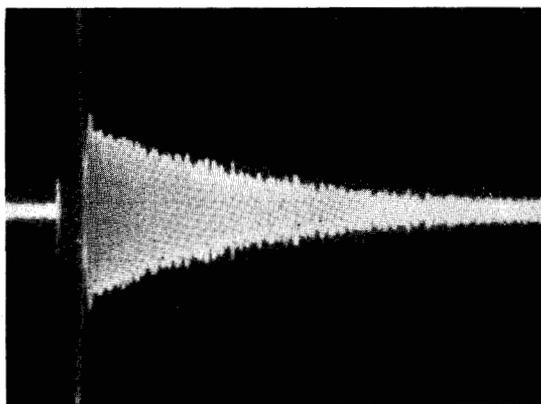
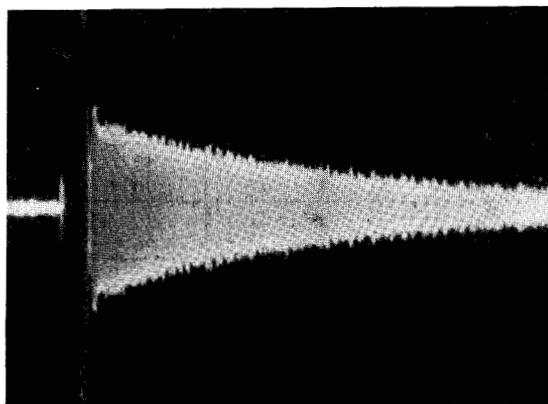


c: LIQUIDE PROTONIQUE SEUL

$T_2 \approx 2,1 \text{ Sec}$

d: ZÉOLITE 13X AVEC CIMENT

$T_2' \approx 0,7 \text{ Sec}$



e: LIQUIDE PROTONIQUE SEUL

$T_2 \approx 2,3 \text{ Sec}$

f: ZÉOLITE 13X SANS CIMENT

$T_2' \approx 1,6 \text{ Sec}$

BUS LILLE

dans un vase en verre à double paroi, schématisé par la fig. 14a ; l'observation du signal d'aimantation nucléaire correspondant (fig. 14c) conduit à une valeur de $T_2 \approx 2,1$ sec.

- On introduit ensuite, entre les deux parois (fig. 14b), la zéolithe 13 X préalablement aimantée dans un champ magnétique de 2 500 G ; une nouvelle mesure de T_2 , dans ces conditions, donne $T_2 \approx 0,7$ sec. (fig. 14d).

D'après ce qui précède, nous pouvons conclure que cette diminution de T_2 est due à l'ensemble des petits champs locaux apportés par les grains de zéolithe, qui conservent une aimantation rémanente. Nous mettons donc ainsi en évidence le caractère ferromagnétique des impuretés de la zéolithe 13 X considérée.

Nous avons cherché à localiser les impuretés ferromagnétiques dans la structure. L'étude en R.P.E. et en R.M.N. d'une zéolithe 13 X sous forme de poudre, c'est-à-dire constituée seulement de polycristaux de taille micrométrique, nous permet de savoir si les impuretés sont situées au niveau du ciment ou des polycristaux.

III - 2. Mesures sur une zéolithe 13 X sous forme de poudre.

Nous reprenons les expériences précédentes sur une zéolithe 13 X sous forme de poudre. Dans cette structure, le ciment inerte n'existe pas.

III - 2.a) Mesures en R.P.E.

Le passage des divers échantillons de zéolithe sur les calibres de plus forte sensibilité du spectromètre R.P.E. n'a pas permis de mettre en évidence les raies précédemment observées avec une zéolithe sous forme de granules.

Il semble donc que les impuretés ferromagnétiques soient situées dans le ciment.

III - 2.b) Mesures en R.M.N.

Les deux expériences de précession libre déjà décrites ont été reprises. Une première mesure sur l'eau seule donne un temps de relaxation :

$T_2 \approx 2,3$ sec.

Fig. 14e

Lorsque l'eau est entourée d'une gaine de zéolithe aimantée au préalable dans un champ magnétique continu de 2 500 G, le nouveau temps de relaxation mesuré pour les protons est :

$T'_2 \approx 1,6$ sec.

Fig. 14f

La diminution du temps T_2 montre que les impuretés ferromagnétiques sont, en partie, situées au niveau des polycristaux.

Le rapport $\frac{T'_2}{T_2} = 0,69$ pour la zéolithe sous forme de poudre est plus grand que celui de la zéolithe sous forme de granules :

$$\frac{T'_2}{T_2} = 0,33.$$

La comparaison de ces rapports permet d'affirmer que la plus grande partie des impuretés se trouve dans le ciment. Ce résultat est confirmé par la R.P.E. de façon qualitative.

III - 3. Rôle des impuretés pour l'étude expérimentale avec TCNE.

Lorsque nous réalisons l'adsorption de TCNE sur la surface d'une zéolithe 13 X sous forme de granules, la raie R.P.E. des ions $(TCNE)^-$ formés, se situe au voisinage de $g = 2$. Cette raie vient donc se superposer aux raies des impuretés ferromagnétiques qui sont situées à $g \neq 2$ et $g \neq 2,2$. A priori, le signal observé correspondant aux ions $(TCNE)^-$ s'en trouve perturbé.

En réalité, le signal d'adsorption R.P.E. de $(TCNE)^-$ a une amplitude au moins cinquante fois plus importante que celle correspondant aux raies provenant des impuretés. Dans le cas le plus défavorable, une mesure très grossière donne une valeur de 100 pour le rapport de l'aire correspondant au signal de $(TCNE)^-$ à celle des signaux parasites. La perturbation introduite reste toujours négligeable, compte-tenu des autres causes d'erreur.

D'autre part, le contrôle des raies parasites centrées à $g = 4,3$ et $g = 2,2$, avant et après adsorption de TCNE, ne met en

évidence aucune modification.

De plus, l'expérience montre que l'amplitude du signal d'adsorption R.P.E. de $(TCNE)^{\cdot-}$ ne dépend pas de la quantité d'impuretés contenues dans l'échantillon.

En conclusion, les impuretés ferromagnétiques situées en très faible quantité dans le ciment de la zéolithe 13 X ne jouent pas un rôle dans la création des ions radicalaires $(TCNE)^{\cdot-}$, et ne nuisent pas à l'observation du signal R.P.E. correspondant.

IV - ETUDE EN R.P.E. DE LA SURFACE APRES REACTION CHIMIQUE AVEC TCNE

L'activité catalytique d'une surface est une notion complexe. L'étude physico-chimique faite par R.P.E. nous permet seulement d'en aborder un aspect particulier : l'activité de la surface d'une zéolithe 13 X pour le TCNE. Certains points de cette étude ont été indiqués dans les chapitres I et II. L'adsorption sous vide de molécules de TCNE sur les sites actifs superficiels d'une zéolithe 13 X donne naissance à des ions radicalaires $(TCNE)^{\cdot-}$, observables par R.P.E. à température ambiante. Les échantillons utilisés ne diffèrent que par leur température d'activation, seul paramètre variable de cette étude expérimentale. La mesure de la variation du nombre d'ions $(TCNE)^{\cdot-}$, formés en fonction de la température de calcination, permet de mettre en évidence une modification des propriétés de la surface, ou encore une variation d'activité superficielle.

Pour comparer les résultats obtenus en R.P.E. de façon significative, chaque échantillon doit faire intervenir la même quantité de zéolithe 13 X en contact avec un même nombre de molécules de TCNE. La détermination des conditions expérimentales les plus favorables, et l'étude de la précision des résultats nécessitent des études préliminaires que nous indiquons ci-dessous.

IV - 1. Vitesse de réaction.

Lorsque la solution benzénique de TCNE est mise en contact

sous vide avec l'échantillon de zéolithe étudié, il apparaît immédiatement un signal R.P.E., attribué aux ions $(TCNE)^-$ adsorbés (3). Des mesures échelonnées dans le temps montrent que la réaction se poursuit, et que le nombre de centres $(TCNE)^-$ formés augmente avec le temps. Cette augmentation est repérée par la mesure de l'amplitude pic à pic du signal R.P.E. enregistré. La fig. 15 indique la variation de cette amplitude en fonction du temps pour un cas typique sur une zéolithe 13 X.

La réaction se fait de façon exponentielle, avec une constante de temps de l'ordre de cent heures. On peut admettre qu'au bout de cinq cents heures un palier est atteint, et que la réaction est pratiquement terminée. Une fois créés, les centres sont d'une remarquable stabilité. Aucune variation n'est appréciable deux mois après la fin de la réaction.

Pour améliorer la vitesse de réaction, nous avons chauffé l'échantillon à 35° C. Un essai préliminaire fait sur un produit arrivé au palier, a montré que, pour un chauffage modéré, le benzène se vaporise très lentement et que les centres $(TCNE)^-$ formés ne sont ni détruits ni modifiés. Le résultat de ce chauffage est une diminution de rapport 2 environ, pour la constante de temps.

IV - 2. Choix de la concentration pour les ampoules de TCNE.

Le TCNE est dissout dans du benzène. Puisque toutes les ampoules contiennent 10 cm³ de benzène, la concentration de l'ampoule repère le nombre de molécules de TCNE en contact avec la zéolithe 13 X.

Pour différents échantillons, contenant tous 1 g de zéolithe calcinée à la même température T, l'expérience montre que le niveau du palier atteint en fin de réaction dépend de la concentration choisie. La fig. 16 indique les résultats pour une zéolithe 13 X calcinée à 540° C, avec des concentrations dans les rapports : 1, 4, 16, 32. La concentration la plus forte correspond à 204,8 mg de TCNE, soit environ 10²¹ molécules en contact avec un gramme de zéolithe.

L'examen des différentes courbes de la fig. 14 met en évidence le fait que la valeur du palier atteint n'est pas proportionnelle à la concentration. Stamires (14) signale, à propos de la triphenylamine, que le nombre de molécules adsorbées sur la surface excède le nombre

Amplitude
UNIT ABSTRACT

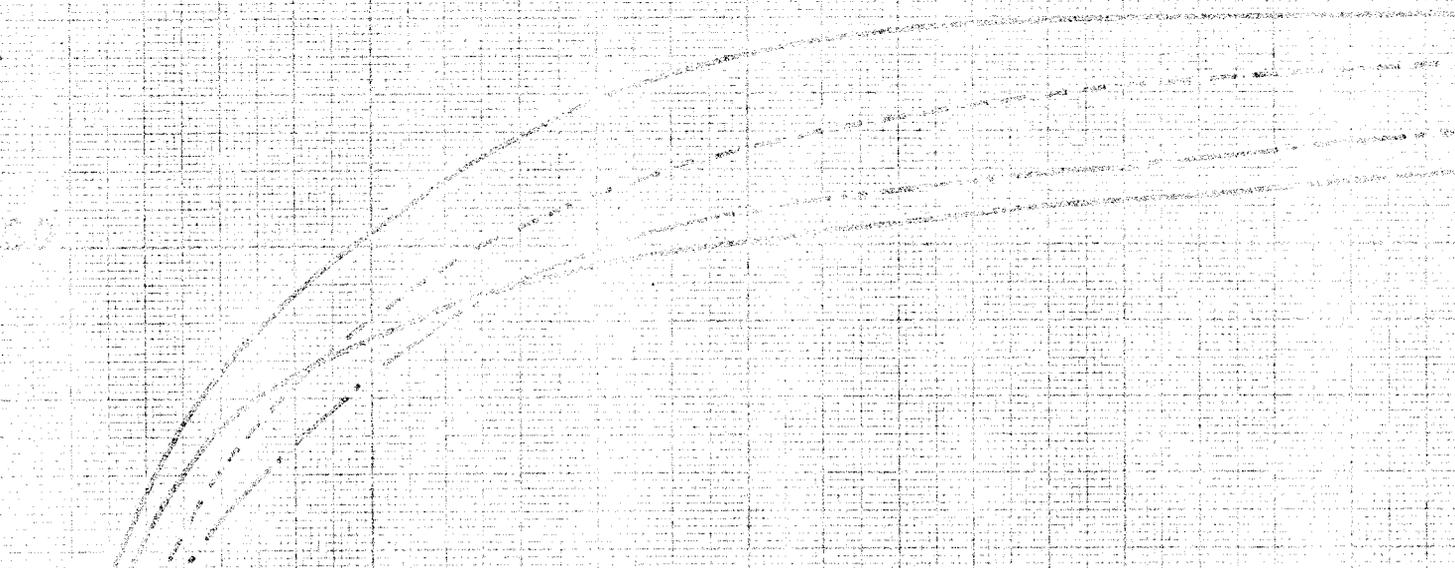


Fig. 15 - Viruses: decrease in
reproducibility.

100

200

300



neu

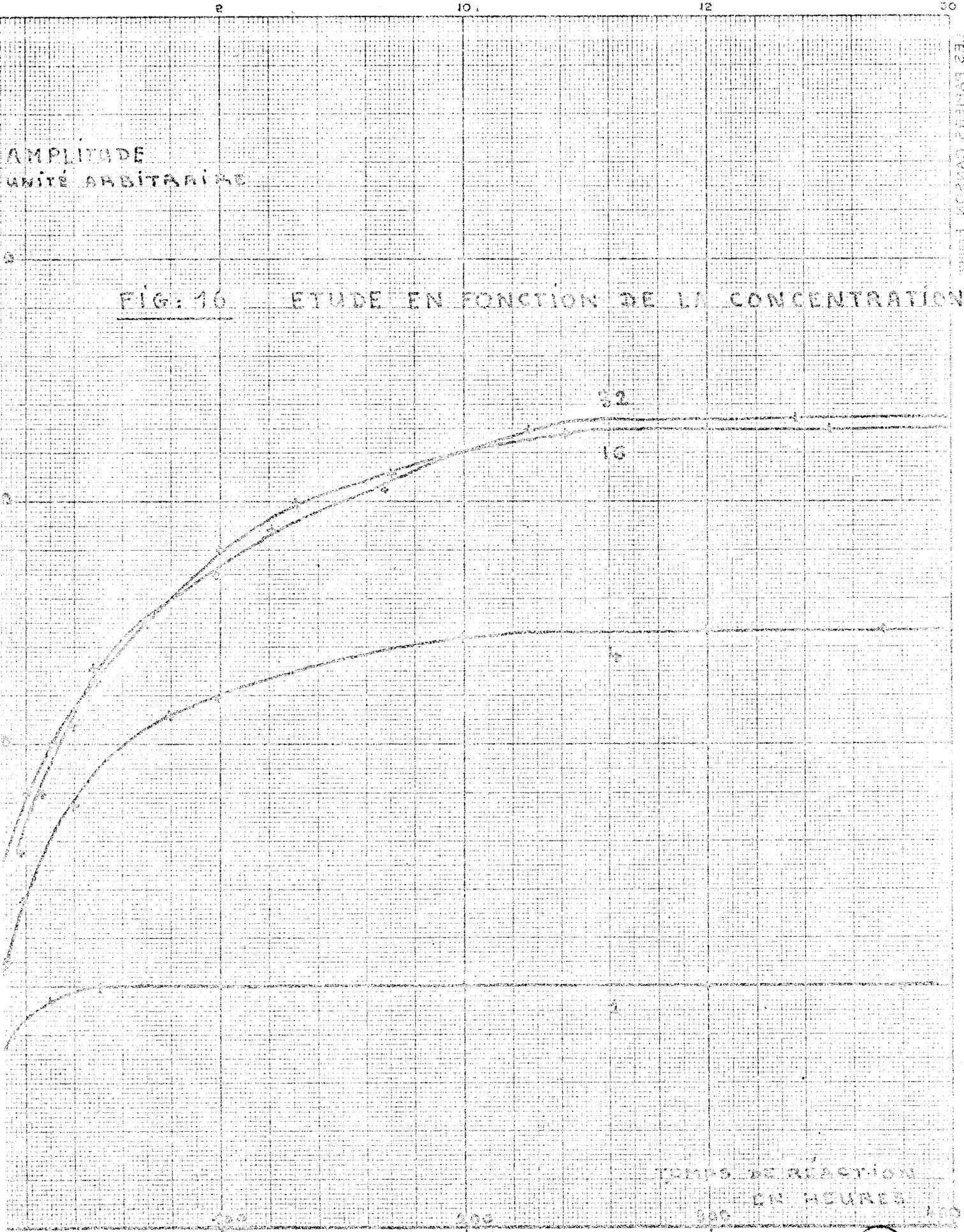


FIG: 16 ETUDE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION

de centres (triphenylamine)⁺ paramagnétiques mesurés. Plusieurs molécules n'ayant pas réagi semblent participer à la formation d'un seul centre R.P.E. Ainsi, pour mettre en évidence tous les sites superficiels présents, à une température de calcination T, il faut que la solution contienne un nombre excédentaire de molécules de TCNE.

L'étude expérimentale préliminaire nous sert donc à fixer la concentration des ampoules de TCNE. Nous constatons une saturation à partir de la concentration 16, puisque la valeur du palier correspondant est la même que celle obtenue pour la concentration 32. Nous choisissons une concentration intermédiaire pour notre étude, c'est-à-dire 150 mg de TCNE dans 10 cm³ de benzène. Nous avons vérifié que cette valeur convient pour l'étude projetée dans la gamme de températures de calcination comprises entre 200° C et 850° C.

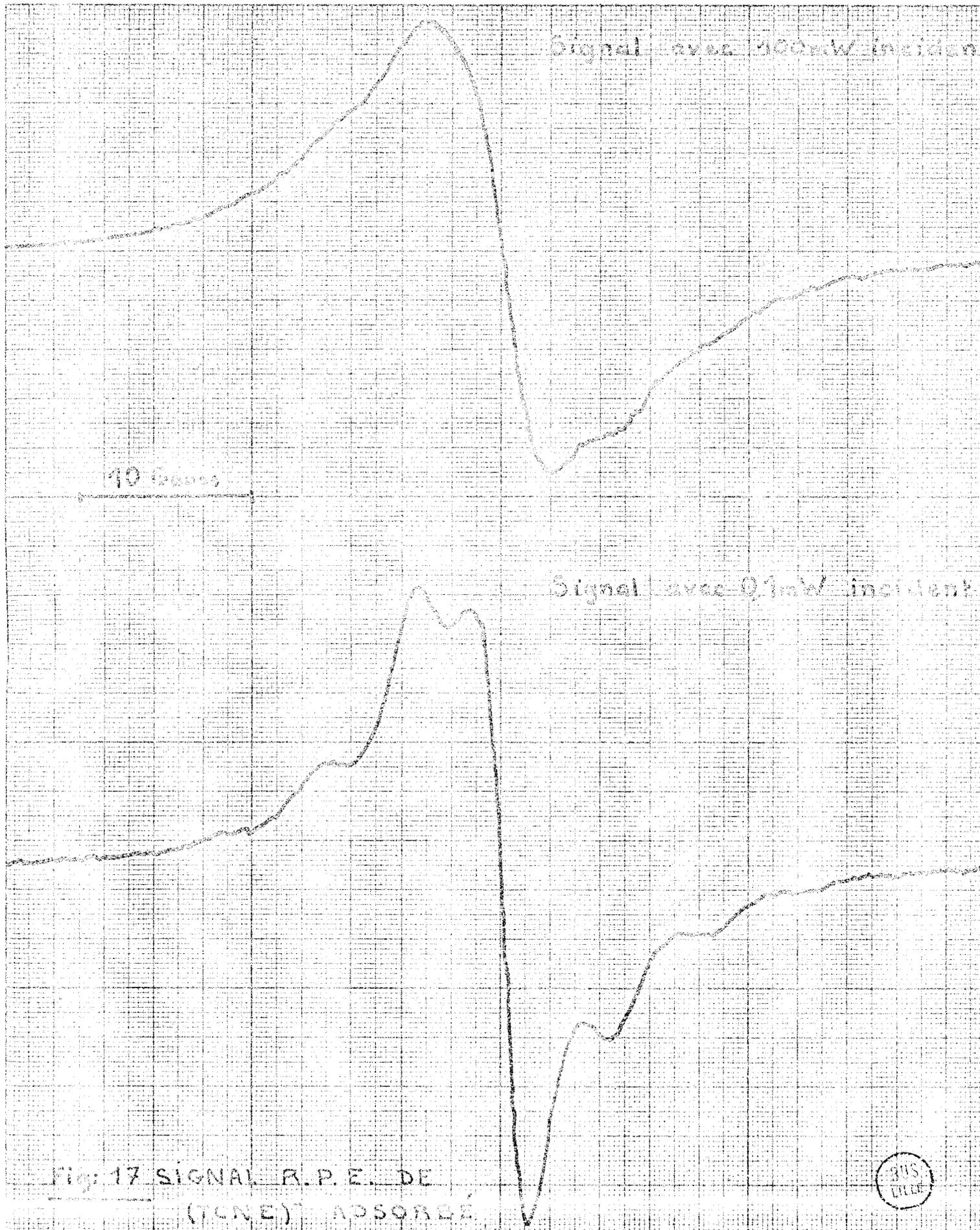
IV - 3. Reproductibilité des résultats.

La fig. 15 montre la dispersion des résultats obtenus dans une expérience de reproductibilité, sur une zéolithe 13 X calcinée à 540° C. Pour chaque échantillon, nous avons utilisé une ampoule de 10 cm³ de benzène, contenant 150 mg de TCNE. La dispersion est de l'ordre de 15 %.

IV - 4. Forme du signal R.P.E.

Nous avons enregistré le signal d'adsorption de (TCNE)⁻ fixé sur la surface, à différentes puissances hyperfréquence. Nous donnons, fig. 17, les courbes obtenues pour deux valeurs extrêmes de la puissance incidente : 100 mW (Atténuation 0 db) et 0,1 mW (Atténuation *Max.* 4,5 db). Pour des champs micro-ondes supérieurs à 0,5 G crête à crête au centre de la cavité, nous observons un phénomène de saturation. Son importance est telle que la structure hyperfine disparaît totalement, et que la raie devient symétrique.

Dans l'étude projetée de la courbe : nombre de centres (TCNE)⁻ en fonction de la température de calcination T de la zéolithe, il apparaît donc nécessaire de tracer des spectres à différentes puissances, de



façon à sélectionner pour les mesures ceux exempts de saturation. Dans ce but, nous avons enregistré, pour chaque échantillon, cinq spectres aux puissances suivantes : 100 mW.; 40 mW.; 1 mW.; 0,1 mW.

Nous n'avons pas constaté d'amélioration dans la résolution de la structure hyperfine, en passant de 1 mW à 0,1 mW. On peut donc admettre qu'en dessous de 1 mW incident, la saturation est levée, et l'enregistrement correspondant est valable.

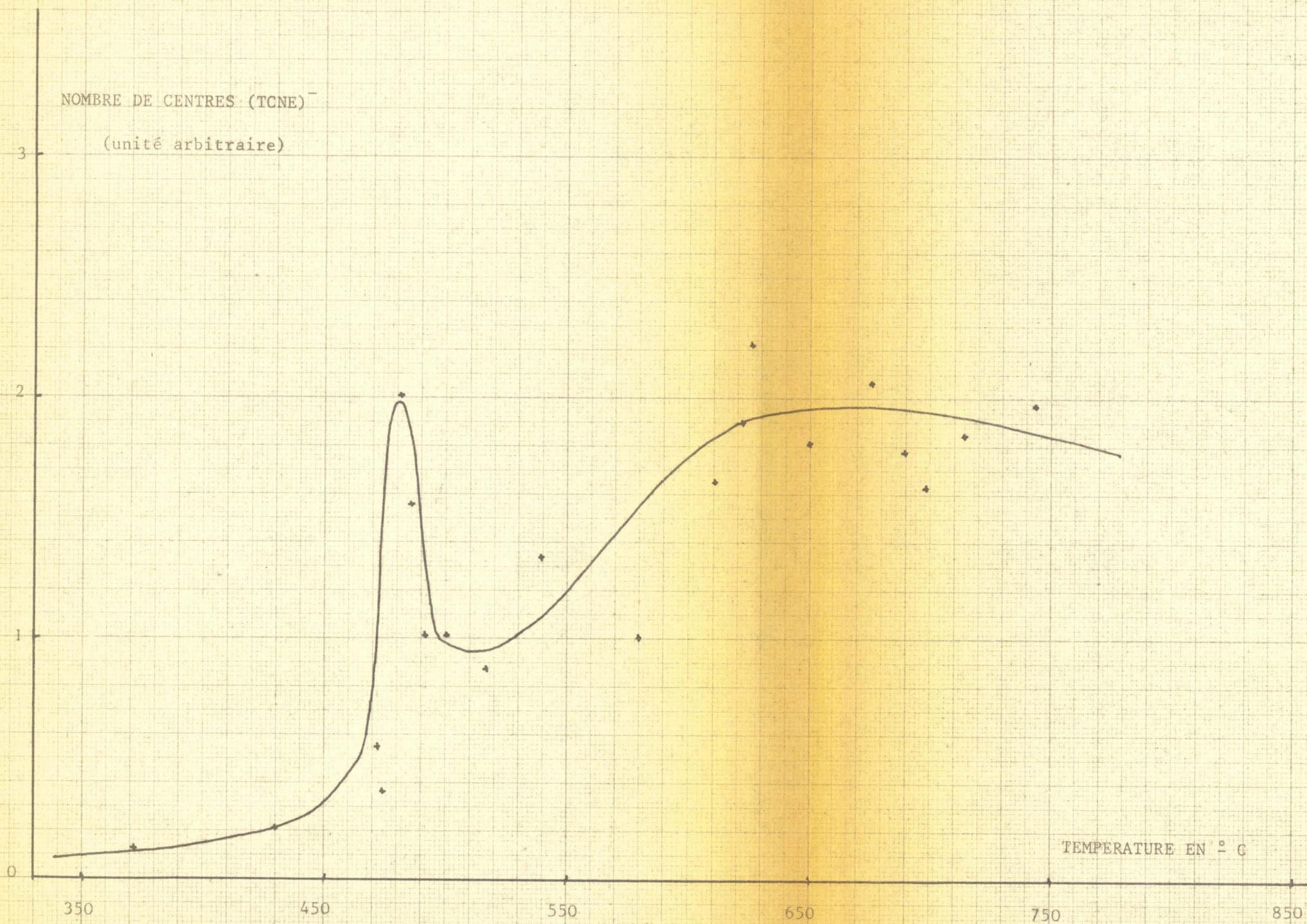
IV - 5.. Détermination du nombre de centres (TCNE)⁻ à partir du signal R.P.E. enregistré.

Le spectromètre R.P.E. est conçu de façon à enregistrer la dérivée du signal d'absorption. Nous savons par ailleurs (66) que le nombre de centres R.P.E. est proportionnel à l'aire sous la courbe du signal d'absorption. Pour accéder à cette grandeur, il faut donc faire une double intégration. L'utilisation d'une méthode électronique (52) n'est pas satisfaisante, en général, parce que le réglage trop délicat du zéro du double intégrateur entraîne des dérives, et donc des erreurs importantes sur le résultat final.

La méthode proposée par WYARD (67) nous a servi de base pour réaliser un programme de double intégration sur la calculatrice Hewlett Packard 9100 B. La comparaison avec une intégration électronique conduit à une divergence de résultats qui n'excède pas 10 %. Nous avons vérifié que cette méthode de détermination du nombre de centres R.P.E. conduit, dans tous les cas, à des erreurs inférieures à 10 %. Cette erreur vient s'ajouter à la dispersion de 15 %, signalée à propos de la reproductibilité des résultats expérimentaux. Il faut tenir compte également, dans le résultat final, de la reproductibilité des divers réglages au moment de la mesure. L'erreur est donc de 30 % environ. Ceci signifie que, sur la courbe du nombre de centres (TCNE)⁻ en fonction de la température de calcination, toute variation d'amplitude inférieure à 30 % ne pourra être considérée comme significative.

La fig. 18 montre la courbe résultant de la mesure du nombre de centres (TCNE)⁻ formés sur la surface d'une zéolithe 13 X, calcinée à la température T correspondante. Chaque échantillon résulte de la mise en contact, sous vide, de 1 g de zéolithe 13 X avec une ampoule de 150 mg de TCNE, en solution dans 10 cm³ de benzène. Les enregis-

FIG. 18 - FORMATION DES CENTRES (TCNE)⁻ SUR UNE ZEOLITHE 13 X



trements ont été faits un mois après le début des réactions. La puissance hyperfréquence incidente est de 0,1 mW.

Mise à part l'aire, c'est-à-dire le nombre de centres, qui diffère d'un échantillon à l'autre, les spectres R.P.E. présentent strictement les mêmes caractéristiques. De ce fait, nous observons toujours le même type de sites actifs de la surface, en fonction de la température de la zéolithe. Il semble que les caractéristiques R.P.E. de ces sites ne se modifient pas avec la température, et que seul leur nombre soit variable. Ce point mérite, du reste, une étude expérimentale approfondie.

Au Chapitre IV, nous ferons une analyse plus détaillée de la courbe obtenue (fig. 18). Signalons dès maintenant qu'il apparaît une modification importante dans l'activité superficielle de la surface étudiée lorsque la température varie.

Nous avons cherché à mettre en évidence ces modifications de manière parallèle, par des mesures en spectrométrie hertzienne.

V - ETUDE EN SPECTROMETRIE HERTZIENNE

Nous avons indiqué, dans la partie concernant la préparation des échantillons, la possibilité de faire correspondre à chaque mesure en R.P.E. une mesure en spectrométrie hertzienne.

La courbe notée 25° C de la fig. 17, représente un spectre hertzien caractéristique de la zéolithe 13 X calcinée à 540° C. Sur ce spectre, fait à la température de 25° C, apparaissent essentiellement le domaine I bis et le domaine II de fréquence critique $f_c = 100$ kHz. Le domaine III, situé vers 1 GHz, possède une amplitude faible, difficilement mesurable. Pour mieux faire apparaître ce domaine III, nous avons diminué la température de mesure (fig. 19). Même pour le spectre à -50° C, l'imprécision sur les mesures correspondant au domaine III ne permet pas d'étudier ses caractéristiques.

Le domaine I bis, dû à la présence du ciment, ne donne pas d'information relative à la structure. Seul le domaine II concerne notre étude et se prête aux mesures.

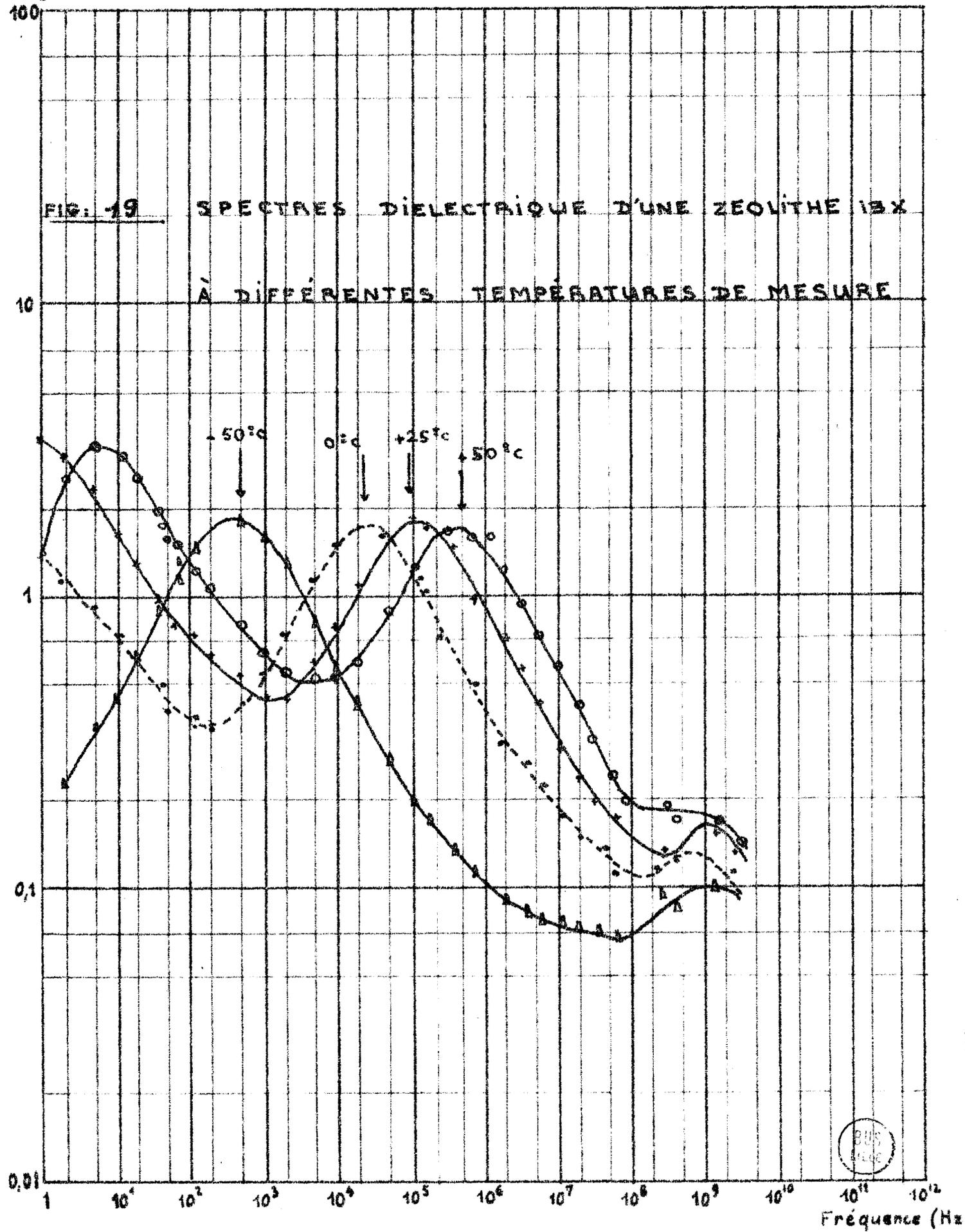
Nous avons tracé, sur la fig. 20, les spectres relevés à

ϵ''

FIG. 19

SPECTRES DIELECTRIQUE D'UNE ZEOLITHE 13X

À DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES DE MESURE



Fréquence (Hz)

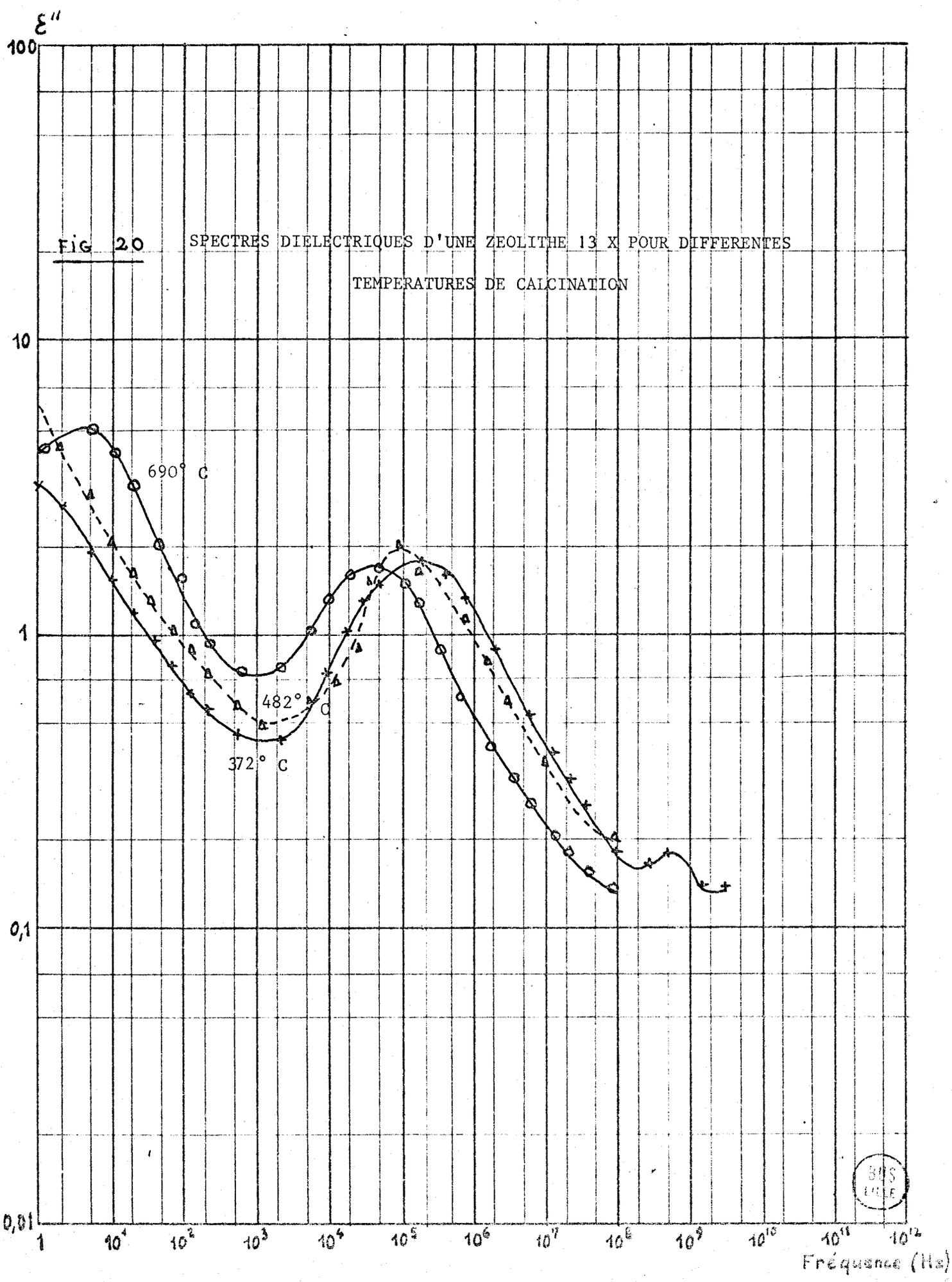


FIG 20 SPECTRES DIELECTRIQUES D'UNE ZEOLITHE 13 X POUR DIFFERENTES TEMPERATURES DE CALCINATION

BOS LILLE

2

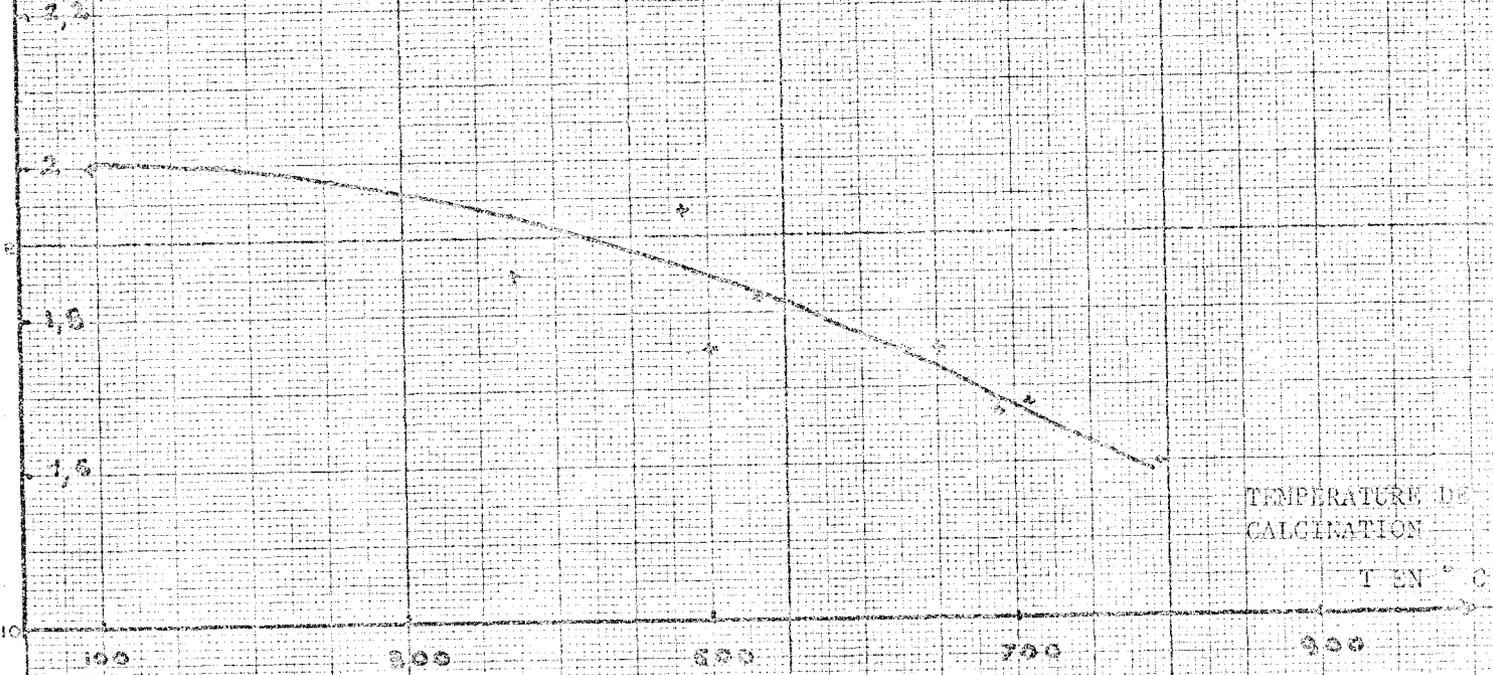
10

12

AMPLITUDE DU DOMAINE II

FIG. 21

$A_{cII} = f(T)$ POUR UNE ZEOLITE 13 X



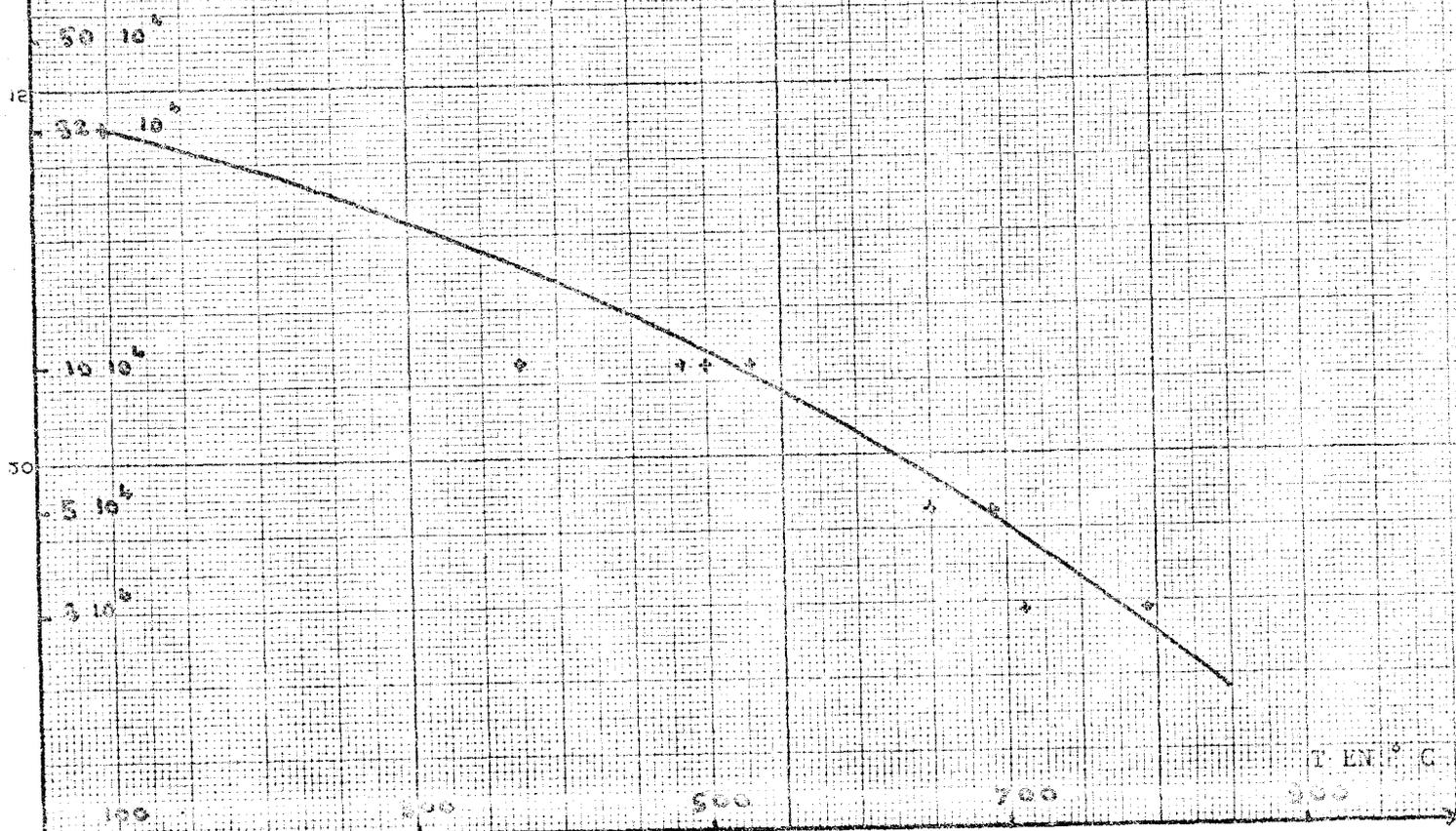
TEMPÉRATURE DE CALCINATION

T EN °C

FREQUENCE CRITIQUE DU DOMAINE II

FIG. 22

$f_{cII} = f(T)$ POUR UNE ZEOLITE 13 X



T EN °C



+25° C. Nous observons que les caractéristiques du domaine II restent pratiquement inchangées, lorsque la température de calcination varie de 100° C à 200° C environ. Son amplitude A_{II} (fig. 21) reste constante, tandis que sa fréquence critique f_{cII} (fig. 22) se déplace vers les basses fréquences, et passe de 320 kHz, pour une température de calcination de 96° C, à 30 kHz, pour 149° C. Ce déplacement de la fréquence f_{c2} correspond à un départ d'eau de la zéolithe. Aucune modification d'importance comparable à celles obtenues en R.P.E. n'est observable.

L'examen de l'ensemble des résultats expérimentaux permet d'avancer certaines hypothèses concernant l'interprétation des phénomènes observés. Les éléments de cette discussion sont donnés dans le Chapitre IV.

CHAPITRE IV - INTERPRETATION DES RESULTATS

EXPERIMENTAUX OBTENUS AVEC

LA ZEOLITHE 13 X

Dans ce chapitre, nous étudions les résultats expérimentaux obtenus sur la zéolithe 13 X, avec et sans réaction d'adsorption du TCNE. Dans les deux cas, nous tentons d'interpréter les spectres R.P.E.

Pour le cas où il y a création d'ions radicalaires (TCNE)^{•-} sur la surface, nous cherchons à dégager les paramètres physiques accessibles à la mesure par l'analyse des spectres de poudre correspondants.

Nous proposons un modèle théorique dans le but de retrouver les spectres expérimentaux, et nous comparons les résultats théoriques et pratiques. Nous donnons ensuite les premiers éléments d'une critique de l'étude physico-chimique, faite parallèlement en R.P.E. et en spectrométrie hertzienne.

I - RESULTATS EN R.P.E. SANS REACTION D'ADSORPTION AVEC TCNE

L'étude expérimentale, rapportée au chapitre III, a permis de montrer que le signal R.P.E. présenté spontanément par la zéolithe 13 X provient d'impuretés ferromagnétiques, situées en grande partie au niveau du ciment.

Le problème, plus précis, de l'attribution des raies observées en R.P.E., l'une centrée à $g = 4,3$, l'autre à $g \approx 2,2$ est un problème difficile, et, pour nous, un peu marginal. D'après la bibliographie faite, nous pouvons simplement avancer des hypothèses. Leur confirmation demande une expérimentation plus complète et plus systématique que la nôtre.

Il s'agit, très vraisemblablement, d'impuretés de fer. Cette conclusion a été vérifiée par différents auteurs, dans le cas des zéolithes (62)(45). L'étude des raies du spectre R.P.E. permet d'indiquer sous quelle forme se trouve le fer dans la zéolithe 13 X.

I - 1. Raie située à 1 480 G, correspondant à $g = 4,3$

Castner (68) a observé, dans des verres, un signal R.P.E. qu'il a pu attribuer à des ions Fe^{3+} isolés. La raie dissymétrique correspondante est centrée autour de $g = 4,27$, et a une largeur de 63 G pic à pic. Ces caractéristiques sont tout à fait voisines de celles que nous avons mesurées. Nous pouvons donc faire l'hypothèse que la raie de la zéolithe 13 X, située à $g = 4,3$, est une raie de résonance paramagnétique due à des ions isolés Fe^{3+} .

I - 2. Raie située à $g = 2,2$

Etant donné la grande largeur de cette raie (environ 1 000 G pic à pic), son attribution est plus délicate. Il s'agit, vraisemblablement, d'une raie de résonance ferromagnétique (R.F.M.)⁽⁶⁹⁾ due à l'un des matériaux suivants : γFe_2O_3 ; αFe_2O_3 ; Fe_3O_4 , sous forme de grains microscopiques.

Les caractéristiques de ces matériaux sont les suivantes :

- γFe_2O_3 (symétrie cubique). Ce matériau présente un ferromagnétisme important (χ environ 1 000 fois supérieur à celui de αFe_2O_3), mais il est instable en température. Sous l'action thermique, il se transforme en αFe_2O_3 pour une température située entre 400°C et 600°C (70).
- αFe_2O_3 (symétrie rhomboédrique). Ce produit présente un ferromagnétisme très faible ($\chi \approx 2 \cdot 10^{-5}$ U.E.M. C.C.S./g), et se rencontre de façon très courante à l'état naturel.
- Fe_3O_4 . La magnétite est très stable en température, et présente un ferromagnétisme important, du même ordre de grandeur que celui de γFe_2O_3 .

La raie centrée à $g \approx 2,2$, que présente la zéolithe 13 X, ne peut être attribuée à γFe_2O_3 . En effet, les caractéristiques de la raie R.P.E. restent inchangées pour des températures de calcination de la zéolithe comprises entre 200°C et 900°C, alors que la modification de structure $\gamma Fe_2O_3 \rightarrow \alpha Fe_2O_3$ qui s'opère vers 500°C, laisse prévoir, au contraire, des changements importants pour le spectre R.P.E. correspondant.

Par ailleurs, Anderson (71) a étudié un monocristal de αFe_2O_3 et a donné, en fonction de la fréquence ν du champ micro-onde, la position de la raie de R.F.M., lorsque le champ H extérieur est appliqué perpendiculairement à l'axe ternaire du monocristal.

Ses travaux ont été complétés par ceux de Kumagai (72) qui a indi-

qué la position de la raie de R.F.M. dans le cas, plus général, où le champ H fait un angle θ quelconque avec cet axe ternaire.

Ici, nous observons, en fait, le spectre d'une poudre contenant une très grande quantité de grains microscopiques orientés au hasard, chaque monocristal faisant, avec le champ H , un angle θ différent. L'utilisation des résultats de Kumagai permet d'affirmer, qu'à la fréquence de travail utilisée (~ 9 GHz), la raie de R.F.M. correspondant à des grains de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ serait située en grande partie au voisinage de $H = 0$. Ceci ne correspond pas à notre observation, puisque la raie est centrée en $H = 2884$ G. Un tel décalage en champ ne peut être expliqué par la présence d'un champ démagnétisant important, puisque, pour $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, dont la susceptibilité vaut $\chi = 2 \cdot 10^{-5}$ U.E.M. C.G.S./g, le champ démagnétisant reste faible. Nous ne pouvons donc pas attribuer la raie observée à $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$.

La raie de R.F.M., centrée à $g = 2,2$, est probablement due à des particules de Fe_3O_4 . Signalons à ce propos que Singer (62), étudiant les traces de ferromagnétisme dans les zéolithes, a observé une raie large de 1600 G pic à pic, située à $g = 2,4 \pm 0,1$, qu'il attribue sans ambiguïté à Fe_3O_4 .

En conclusion de cette discussion, nous pouvons donner l'interprétation suivante pour les raies du spectre R.P.E. de la zéolithe 13 X : la raie située à $g = 4,3$ est due au paramagnétisme des ions Fe^{3+} isolés. La raie située à $g = 2,2$ est due à la R.F.M. de petites particules de Fe_3O_4 . Pour confirmer ce dernier point, il faudrait réaliser des mesures en R.P.E. à température variable et comparer la température de Curie trouvée, à celle de Fe_3O_4 .

II - RESULTATS OBTENUS PAR R.P.E. AVEC REACTION D'ADSORPTION DU TCNE

Lors de l'adsorption du TCNE sur une zéolithe 13 X, le transfert plus ou moins partiel d'un seul électron, de la surface sur la molécule de TCNE (3), conduit à la formation d'un ion (TCNE^-) paramagnétique, observable par R.P.E.

L'étude détaillée des complexes de transfert de charge, faite par Mulliken (73)(74), permet de préciser mieux les conditions de ce transfert. Cet aspect du problème n'est pas abordé dans notre travail.

A partir d'un modèle théorique simplifié, nous indiquons la méthode

utilisée pour exploiter les spectres R.P.E. expérimentaux. La théorie phénoménologique, développée au moyen d'un hamiltonien de spin (75)(76) grâce à la méthode des opérateurs équivalents (77), a l'avantage de faire intervenir un nombre restreint de paramètres accessibles à la mesure. Les spectres calculés par la théorie sont comparés et ajustés aux spectres expérimentaux. Nous précisons ainsi les caractéristiques du modèle théorique choisi. Cette analyse, valable dans le cas où la structure hyperfine n'est pas masquée par des phénomènes d'élargissement trop importants, doit permettre d'obtenir des informations sur la surface, plus précisément sur certains paramètres physiques du centre superficiel actif, pour la molécule considérée.

II - 1. Analyse des résultats expérimentaux obtenus par R.P.E. avec (TCNE⁻) adsorbé sur la zéolithe 13 X - Cas de l'ion (TCNE⁻) libre.

Lorsque nous réalisons le contact sous vide d'une solution benzénique de TCNE avec une zéolithe 13 X calcinée à une température supérieure à 400°C, il apparaît un signal R.P.E. intense, que nous attribuerons aux ions (TCNE⁻).

Le TCNE adsorbé sur des alumines et des silices-alumines, a déjà été étudié par Kodratoff (3). Il constate que l'effet de matrice entraîne une importante modification du spectre, par rapport au cas de l'ion (TCNE⁻) libre.

Au cours d'une expérience préliminaire, nous avons cherché à obtenir le spectre de l'ion libre avec la méthode préconisée par cet auteur, de préférence au procédé plus classique de Phillips, Rowell et Weissmann (78), qui consiste à créer des radicaux (TCNE⁻) à partir de TCNE et NaI ou NaSCN dans le tétrahydrofurane (T.H.F.).

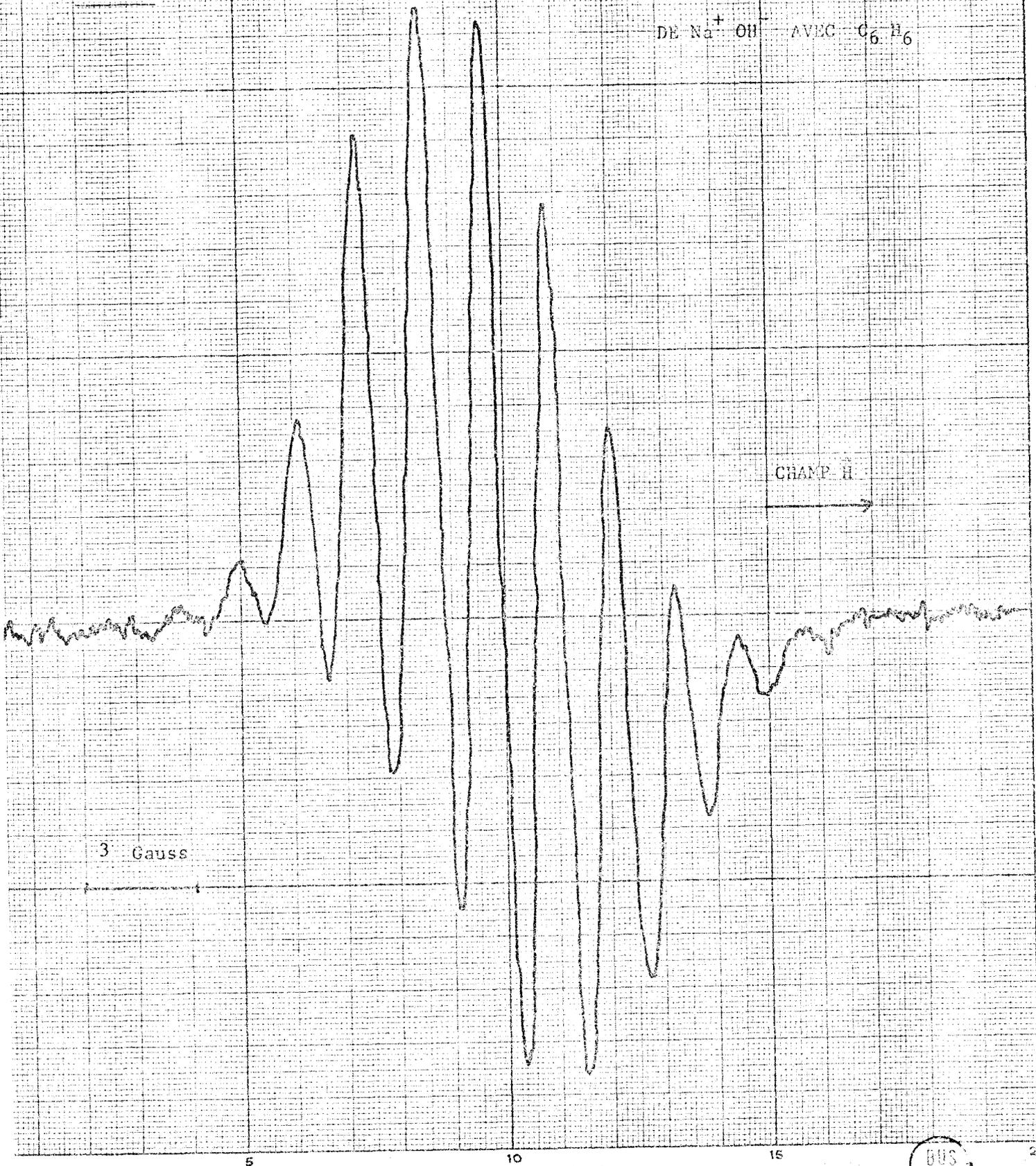
Dans notre cas, les ions (TCNE⁻) sont formés par mélange d'une solution aqueuse de potasse, de soude ou d'ammoniac, et d'une solution de TCNE dans du T.H.F. En présence d'un tel accepteur d'électron, la base (OH⁻) est suffisamment réductrice pour former des ions négatifs (TCNE⁻). Les conditions expérimentales sont telles que la structure hyperfine caractéristique de (TCNE⁻) apparaît nettement et peut servir de référence pour l'étude expérimentale de l'adsorption sur la zéolithe 13 X.

II - 1.1. Etude expérimentale du spectre de (TCNE⁻) libre

La fig. 23 montre le spectre de l'ion libre (TCNE⁻), obtenu par le mélange d'une solution aqueuse de NaOH et de TCNE, en solution dans du benzène. La dissociation $\text{Na}^+(\text{OH})^-$, qui se produit, permet de réaliser un échange électronique entre les (OH)⁻ et les molécules de TCNE.

FIG. 23

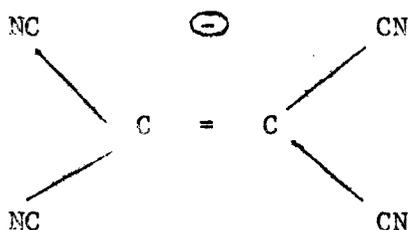
SPECTRE DE (CN)⁻ A PARTIR
DE Na⁺ OH⁻ AVEC C₆H₆



Le spectre expérimental, centré au voisinage de $g = 2$, présente une structure hyperfine, comportant neuf raies également espacées. L'écart hyperfin, mesuré, vaut $A_h = 1,65 \pm 0,1$ Gauss. Nous remarquons que le spectre est légèrement dissymétrique. Ce fait s'explique par l'instabilité des centres $(TCNE)^{\cdot -}$ créés. Leur temps de vie, de quelques minutes, est du même ordre que celui nécessaire à la durée d'enregistrement du signal. Comme nous n'avons pas de dispositif permettant de créer les ions de manière continue, les amplitudes des raies de la partie droite du spectre (fig. 23), correspondant aux valeurs du champ H plus élevées, se trouvent légèrement affaiblies. Avec les mesures d'amplitude faites dans la partie correcte du signal, on trouve la distribution $- 1 : 4 : 10 : 16 : 23 -$ pour les cinq premières raies.

Le spectre de $(TCNE)^{\cdot -}$, comme nous le verrons dans la partie (II-2.2), possède neuf raies de rapports d'intensité $- 1 : 4 : 10 : 16 : 19 : 16 : 10 : 4 : 1 -$. L'écart hyperfin donné dans la littérature (14) vaut $A_h = 1,56 \pm 0,02$ G. Signalons, à ce propos, que l'échange électronique entre TCNE et $(TCNE)^{\cdot -}$ en solution, affecte la largeur des raies (78).

Pour interpréter ces résultats, on fait appel au modèle de l'électron célibataire, situé dans une orbitale π de la molécule de TCNE, en interaction équivalente avec les quatre noyaux d'azote N^{14} ($I = 1$).



Nos résultats expérimentaux, bien qu'obtenus dans des conditions difficiles, sont assez proches de ceux des autres auteurs (73)(3)(79) ; nous pouvons donc prendre ce spectre de $(TCNE)^{\cdot -}$ libre comme point de départ pour l'étude sur le 13 X.

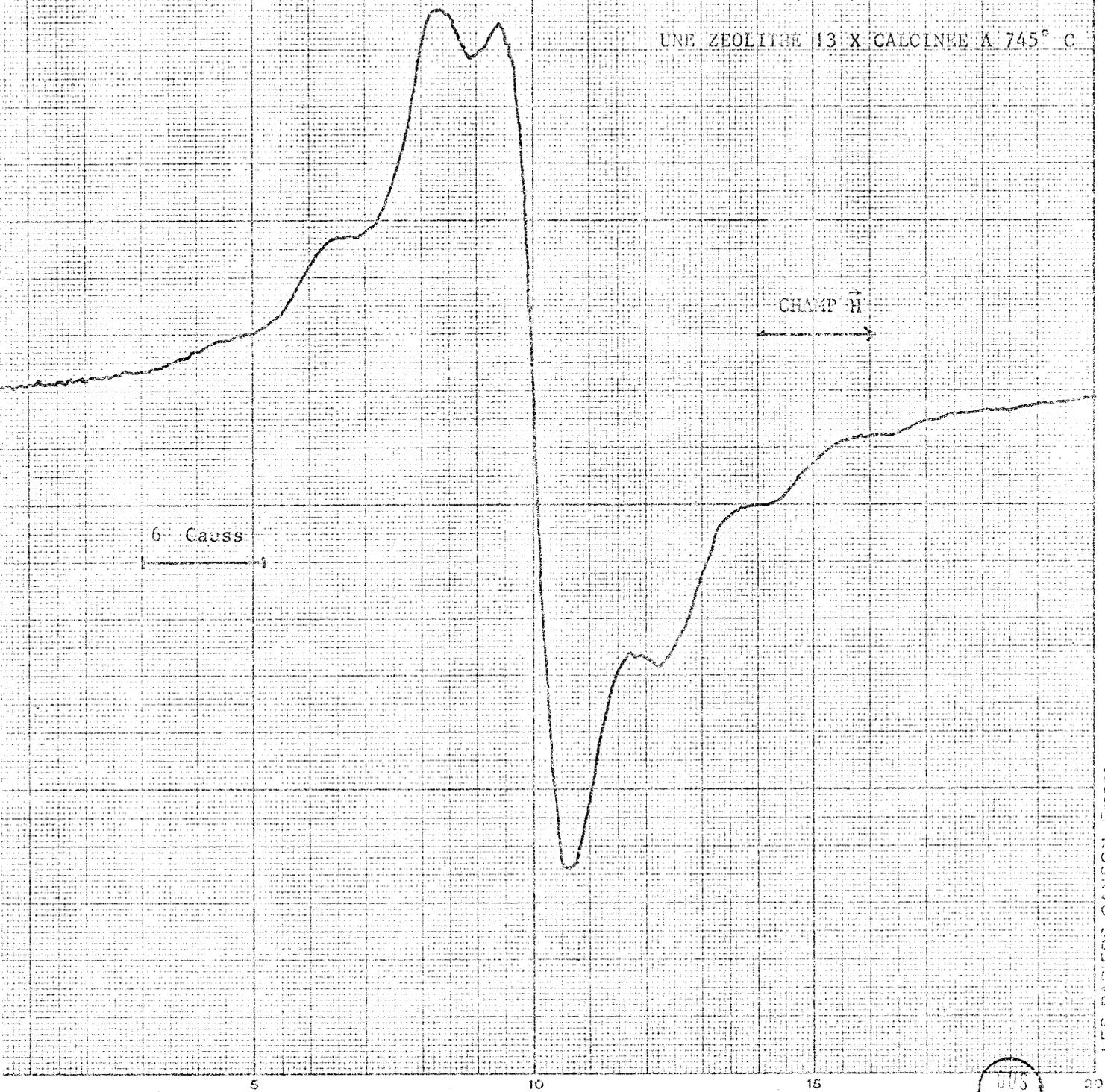
II - 1.2. Etude expérimentale du spectre de $(TCNE)^{\cdot -}$ adsorbé sur la zéolithe 13 X.

Le spectre R.P.E. du TCNE adsorbé sur le 13 X, présente la même forme pour des températures d'activation de la zéolithe comprises entre 100°C et 750°C. Seule, l'amplitude des spectres est variable.

Un spectre typique, obtenu dans les meilleures conditions, est représenté fig. 24. Il s'étend sur 45 G environ, autour de $g \sim 2$, et montre

FIG. 24

SPECTRE DE $(\text{CO})^+$ ADSORBE SUR
UNE ZEOLITE 13 X CALCINEE A 745°C



605
LILLE

une structure hyperfine mal résolue, même en l'absence de saturation. On distingue sept raies caractérisées par des indentations du profil et dont les positions relatives en champ sont bien déterminées.

De plus, le spectre présente une certaine dissymétrie. La théorie développée devra rendre compte de ces principales caractéristiques.

II - 2. Essai d'interprétation théorique des spectres de l'ion (TCNE)⁻ libre, et de (TCNE)⁻ adsorbé sur une surface activée.

Pour interpréter les résultats expérimentaux, nous utilisons le formalisme de l'hamiltonien de spin. Cette théorie est une théorie phénoménologique. Son intérêt provient du fait qu'elle doit permettre d'identifier le radical responsable du spectre R.P.E. observé et de mesurer les différents paramètres introduits.

La méthode que nous utilisons consiste à choisir un modèle pour le radical en interaction avec son environnement. Ce procédé nous oblige, pour développer complètement les calculs, à présumer de la nature du centre R.P.E., et à faire des hypothèses simplificatrices. En ajustant la valeur des paramètres utilisés, on cherche à réaliser la superposition du profil des spectres expérimentaux et théoriques. Dans la mesure où nous réalisons cette coïncidence de manière unique et satisfaisante, nous pouvons justifier, à posteriori, l'ensemble des hypothèses de départ, et utiliser alors le modèle théorique pour contrôler et interpréter les déformations des spectres expérimentaux.

D'autre part, les paramètres introduits sont reliés à des caractéristiques physiques des centres R.P.E. et, par eux, il est possible d'accéder aux interactions surface-centre adsorbé. Cette analyse directe est cependant fort complexe et d'autant plus difficile que nos informations sur les sites actifs sont très limitées. Ce point, plus précis, ne peut être abordé qu'après de nombreuses études physico-chimiques.

Avant de traiter en détail le cas de l'ion (TCNE)⁻ en solution, et celui de l'ion (TCNE)⁻ adsorbé sur une surface de 13 X, nous examinons les perturbations apportées par l'environnement de l'ion considéré et le formalisme de l'hamiltonien de spin, qui permet de rendre compte des diverses interactions introduites.

a) Effets de l'environnement sur l'ion radicalaire
.....

De façon générale, en ce qui concerne la R.P.E., l'influence de l'entourage sur l'ion (TCNE)⁻ se traduit par deux effets :

- Effet magnétique :

Si l'entourage de l'ion paramagnétique considéré comporte des noyaux à spins non nuls, il peut exister un couplage magnétique entre ces spins nucléaires et les spins électroniques de l'ion.

- Effet électrique :

L'ion radicalaire paramagnétique est entouré de molécules, d'atomes ou d'ions diamagnétiques. L'action de ceux-ci, au niveau de l'ion, peut se traduire par l'existence d'un champ électrostatique : le champ cristallin qui a même symétrie que le voisinage de l'ion paramagnétique.

L'hamiltonien \mathcal{H}' , correspondant à l'ion libre soumis au champ cristallin, s'écrit :

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_c$$

\mathcal{H}_0 est l'énergie de l'ion libre, qui ne dépend pas du spin. Ce terme représente la somme des énergies cinétiques, des énergies potentielles d'interaction des électrons et des énergies d'interaction électrostatiques entre les noyaux et les électrons.

\mathcal{H}_c permet de tenir compte du champ cristallin. Ce champ peut être fort, moyen ou faible, selon sa valeur vis-à-vis de \mathcal{H}_0 et de \mathcal{H}_{LS} .

\mathcal{H}_{LS} représente l'interaction spin-orbite, qui a l'expression suivante, dans le cas du couplage Russel-Saunders : $\mathcal{H}_{LS} = \lambda LS$, où λ est une constante d'interaction spin-orbite (L est le moment orbital et S le spin total des électrons).

- \mathcal{H}_c est dit fort quand il a l'ordre de grandeur de l'énergie d'interaction entre les électrons de l'ion considéré ;

- \mathcal{H}_c est dit moyen quand il est du même ordre de grandeur, ou plus grand, que l'interaction spin-orbite \mathcal{H}_{LS} des électrons, mais plus petit que l'énergie d'interaction électrostatique des électrons ;

- \mathcal{H}_c est dit faible quand il est petit en comparaison de l'interaction spin-orbite.

Le champ cristallin a pour effet de lever, par effet STARK, la dégénérescence orbitale de façon plus ou moins complète, et reste sans influence sur les niveaux de spin.

La théorie des groupes (80) prévoit, en relation avec la symétrie du champ cristallin, le nombre des sous-niveaux qui apparaissent. Dans le cas où $\mathcal{H}_c \ll \mathcal{H}_0$, le calcul des écarts entre ces sous-niveaux peut se faire par une théorie de perturbation en utilisant la méthode des opérateurs équivalents (75)(77).

Pour les ions comportant un nombre impair d'électrons non appariés

le théorème de Kramers indique, qu'en l'absence de champ magnétique extérieur, le champ cristallin laisse chaque sous-niveau Stark au moins doublement dégénéré. Cette dégénérescence peut être levée par application d'un champ magnétique extérieur.

Pour le cas où $S \geq 1$, sous l'action combinée de \mathcal{H}_c et de \mathcal{H}_{LS} , il peut y avoir une levée partielle de la dégénérescence de spin en champ magnétique nul, responsable d'une structure fine dans le spectre R.P.E.

b) Formalisme de l'hamiltonien de spin

Ce formalisme, développé par Abragam et Pryce (81), a été utilisé pour interpréter de nombreux résultats de R.P.E. Nous rappelons brièvement les principaux éléments de cette théorie, avant de l'appliquer au problème des ions (TCNE)⁻ libres et adsorbés.

L'expression complète de l'hamiltonien \mathcal{H} , pour la molécule paramagnétique en interaction avec son entourage et placée dans un champ magnétique extérieur H, s'écrit :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_c + \mathcal{H}_{LS} + \mathcal{H}_M + \mathcal{H}_Q$$

où \mathcal{H}_0 , \mathcal{H}_c , \mathcal{H}_{LS} ont la signification précédente ; \mathcal{H}_Q représente le terme d'interaction quadripolaire, et \mathcal{H}_M s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_M = & \beta_e (\vec{L} + g_0 \vec{S}) \cdot \vec{H} + \frac{1}{2} g_0^2 \beta_e^2 \left[\sum_{i,k} \frac{\vec{S}^i \cdot \vec{S}^k}{r_{ik}^3} - 3 \frac{(\vec{S}^i \cdot \vec{r}_{ik})(\vec{S}^k \cdot \vec{r}_{ik})}{r_{ik}^5} \right] \\ & + \sum_{i,j} g_0 \gamma_j \beta_e \beta_N \left[\frac{(\vec{L}^i - \vec{S}^i) \cdot \vec{I}^j}{r_{ij}^3} + \frac{3 (\vec{S}^i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{I}^j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right] + \frac{8 \pi}{3} \delta(r_{ij}) \vec{S}^i \cdot \vec{I}^j \\ & - \sum_j \gamma_j \beta_N \vec{I}^j \cdot \vec{H} \end{aligned}$$

Les sommations portent sur l'ensemble des électrons de la molécule. Puisqu'ils jouent tous des rôles équivalents, on ne peut pas considérer, au départ, que le système possède un seul électron impair, dans le cas d'un radical par exemple.

Dans cette relation, \vec{L} et \vec{S} sont les moments orbital et de spin de l'ensemble des électrons, \vec{H} le champ magnétique appliqué, \vec{S}^i et \vec{S}^k sont les spins des électrons i et k, r_{ik} leur distance, \vec{L}^i le moment orbital de l'électron i, \vec{I}^j le spin du noyau j, r_{ij} la distance de l'électron i au noyau j, β_e le magnéton de Bohr ($\beta_e = \frac{h e}{2mc}$), β_N le magnéton nucléaire, γ le rapport gyromagnétique en unité $\frac{e \hbar}{2Mc}$ (81), g_0 le facteur spectroscopique électronique ($g_0 \approx 2,0023$).

Le premier terme de \mathcal{H}_M représente le couplage Zeeman des électrons avec le champ externe, le deuxième les interactions spin-spin entre électrons, le troisième les interactions spin-spin entre électrons et noyaux (dipolaire et de contact), le dernier le couplage Zeeman des noyaux.

L'expression générale de cet hamiltonien total \mathcal{H} est très compliquée. La technique de l'hamiltonien de spin permet de construire plus simplement un modèle de champ qui agit sur la molécule paramagnétique considérée, en utilisant des facteurs déterminés directement par les mesures R.P.E.

Les écarts énergétiques dus à \mathcal{H}_c sont souvent très grands devant ceux qu'on obtient par levée de dégénérescence, lorsqu'on applique les champs magnétiques usuels de la R.P.E. De ce fait, seul le niveau orbital fondamental se trouve peuplé, et le sous-groupe inférieur des niveaux d'énergie qui lui correspond, entre lesquels on lieu les transitions R.P.E., peut être considéré comme isolé. On le caractérise par un spin effectif S' , dont on obtient la valeur en égalant le nombre de ces niveaux à $2 S' + 1$. La valeur de S' peut être différente de celle du spin S correspondant à l'ion libre. Le nombre d'électrons non appairés à considérer est alors $2 S'$.

Nous supposons que l'état fondamental est un singulet orbital et que l'ensemble des termes $\mathcal{H}_{LS} + \mathcal{H}_M + \mathcal{H}_Q$ est un terme de perturbation pour l'hamiltonien \mathcal{H} , dont on considère les effets du premier et du second ordre. Au préalable, il est nécessaire d'exprimer \mathcal{H} en fonction des opérateurs \vec{L} , \vec{S} et \vec{I}^j . Cette transformation s'effectue en utilisant le théorème de WIGNER-ECKART.

On remarque que la partie principale de \mathcal{H} ne dépend pas du spin. Il est donc possible de calculer l'énergie de perturbation à l'aide de fonctions d'onde qui dépendent seulement des coordonnées d'espace, en considérant les coordonnées de spin comme ^{des} paramètres. De cette façon, on obtient, pour l'énergie de perturbation \mathcal{H}_{SP} , une expression qui dépend seulement des coordonnées de spin (2 S' coordonnées de spin électronique et autant de coordonnées de spin nucléaire que de noyaux), laquelle représente précisément l'hamiltonien de spin.

\mathcal{H}_{SP} se met sous la forme condensée suivante :

$$\mathcal{H}_{SP} = \beta_e \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S}' + \vec{S}' \cdot \vec{D} \cdot \vec{S}' + \sum_j \vec{S}' \cdot \vec{\tau}_j \cdot \vec{I}^j - \sum_j \gamma_j \beta_N \vec{I}^j \cdot \vec{H} + \mathcal{H}_Q^{SP}$$

où \mathcal{H}_Q^{SP} représente le terme d'interaction quadripolaire de l'hamiltonien de spin (dans la suite, pour des raisons de commodité, nous noterons par S le spin effectif S').

L'hamiltonien de spin contient une série de coefficients qui sont

des grandeurs tensorielles et qui dépendent de la forme de la fonction d'onde et du champ cristallin (82).

- \bar{g} est le tenseur spectroscopique électronique. Il traduit le défaut de blocage du moment orbital électronique.

- \bar{D} est le tenseur de couplage spin-spin électronique qui mesure l'interaction entre les moments magnétiques distribués et corrélés des électrons non appairés.

- $\bar{\tau}_j$ est le tenseur de couplage hyperfin électron-noyau j.

On peut exprimer \mathcal{H}_{SP} sous une forme différente, en écrivant :

$$\bar{\tau}_j = \bar{A}_j + \bar{B}_j.$$

$$\mathcal{H}_{SP} = \beta_e \vec{H} \cdot \bar{g} \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \bar{D} \cdot \vec{S} + \sum_j \bar{A}_j \cdot \vec{I}^j \cdot \vec{S} + \sum_j \vec{I}^j \cdot \bar{B}_j \cdot \vec{S} - \sum_j \gamma_j \beta_N \vec{I}^i \cdot \vec{H} + \mathcal{H}_Q^{SP}$$

- \bar{A}_j est le tenseur de couplage hyperfin isotrope pour le noyau j. Il représente le terme d'interaction de contact, et est proportionnel à la densité d'électrons non appairés au niveau du noyau (82) (83).

- \bar{B}_j est le tenseur d'interaction hyperfine anisotrope. Il correspond au couplage dipôle-dipôle des spins électroniques avec le spin nucléaire j ($\text{Tr } \bar{B}_j = 0$).

Pour un problème considéré, la recherche de l'hamiltonien de spin convenable, revient donc à la détermination de ses termes prépondérants. Cette opération, effectuée dans les conditions que nous précisons au § II.3, conduit à la mesure des divers paramètres introduits (\bar{g} , \bar{D} , $\bar{\tau}_j$), qui correspondent au spectre expérimental observé. Ceci constitue un premier résultat.

Une exploitation plus poussée de la théorie de l'hamiltonien de spin s'obtient en étudiant la manière dont ces paramètres sont liés à la fonction d'onde électronique. C'est dans ces conditions seulement que l'on peut tirer des informations précises sur la molécule : conformation, nature des interactions, position dans la cavité de la zéolithe, etc...

Dans la suite de ce travail nous appliquons la méthode générale précédente pour traiter le cas de l'ion (TCNE)⁻ libre et celui de l'ion (TCNE)⁻ adsorbé sur une zéolithe 13 X. Pour celà, nous introduisons des hypothèses de travail supplémentaires, que nous précisons dans chaque cas.

II - 2.2. Etude théorique de l'ion (TCNE)⁻ en solution

L'analyse du spectre R.P.E. expérimental de l'ion (TCNE)⁻ libre (fig. 23) montre la présence d'une structure hyperfine bien résolue. Ce fait

indique que le spin \vec{S} , situé sur une orbitale moléculaire de TCNE, interagit de manière équivalente, par raison de symétrie, avec les quatre noyaux d'azote N^{14} ($I = 1$) de la molécule même.

a) Remarques et hypothèses pour le choix d'un hamiltonien de spin

L'expression de l'hamiltonien de spin \mathcal{H}_{SP} est celle donnée au § II.2.1.

$$\mathcal{H}_{SP} = \beta_e \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S} + \sum_j \bar{A}_j \vec{I}^j \cdot \vec{S} + \sum_j \vec{I}^j \cdot \vec{B}_j \cdot \vec{S} - \sum_j \gamma_j \beta_N \vec{I}^j \cdot \vec{H} + \mathcal{H}_Q^{SP}$$

Afin de rendre compte des résultats expérimentaux, nous sommes amenés à faire les hypothèses suivantes :

- Nous admettons que le spin effectif vaut $S = \frac{1}{2}$ et que le tenseur \vec{D} est nul ($\vec{D} = 0$). Il n'y a qu'un seul électron libre à considérer.
- Nous négligeons la faible anisotropie pour \vec{g} . Nous supposons ainsi le tenseur \vec{g} isotrope, c'est-à-dire le moment orbital de l'électron libre parfaitement bloqué par l'action du champ cristallin et du champ intramoléculaire.
- En ce qui concerne l'interaction hyperfine, nous considérons que les seules interactions de \vec{S} se font avec les quatre noyaux d'azote de la molécule, les interactions dipolaires entre molécules différentes étant nulles en moyenne, par suite de leur mouvement relatif dans la solution. Par ailleurs, pour une molécule donnée, nous négligeons l'influence des noyaux de C^{13} ($I = 1/2$) (84).
- Nous admettons que le terme d'interaction hyperfine anisotrope reste petit devant le terme d'interaction de contact isotrope $\sum_j \bar{A}_j \vec{I}^j \cdot \vec{S}$ (84). De plus, nous pouvons négliger, devant l'interaction hyperfine isotrope, le terme très faible d'interaction quadripolaire (85) et le terme d'interaction Zeeman des noyaux, qui est petit par suite de la valeur du champ \vec{H} appliqué en R.P.E.

Dans ces conditions, l'hamiltonien de spin a pour expression :

$$\mathcal{H}_{SP} = g_0 \beta_e \vec{H} \cdot \vec{S} + \sum_{j=1}^4 A_0 \vec{S} \cdot \vec{I}^j$$

Terme principal
Terme de perturbation

Pour le calcul des valeurs propres de \mathcal{H}_{SP} , nous considérons l'interaction hyperfine isotrope comme un terme de perturbation, et compte tenu des approximations précédentes, nous nous arrêtons au premier ordre.

b) Calcul du spectre R.P.E.

Le champ extérieur \vec{H} est appliqué selon oz, et nous choisissons cet axe comme axe de quantification.

$$\mathcal{H}_{SP} = g_o \beta_e H.S_z + \sum_{j=1}^4 A_o \left[S_z I_z^j + 1/2 (S_+ I_-^j + S_- I_+^j) \right]$$

Terme principal

Terme de perturbation

Avec :

$$S_+ = S_x + i S_y \quad ; \quad S_- = S_x - i S_y$$

$$I_+^j = I_x^j + i I_y^j \quad ; \quad I_-^j = I_x^j - i I_y^j$$

D'après la théorie de l'hamiltonien de spin, l'opérateur \mathcal{H}_{SP} agit sur des vecteurs $|m_s, m_{I_1}, m_{I_2}, m_{I_3}, m_{I_4}\rangle$ qui dépendent uniquement des nombres quantiques de spin. Puisque les opérateurs \mathcal{H}_{SP}, S, I^j commutent, et que $[I^i, I^j] = 0$, on peut construire l'espace des états dans lequel agit \mathcal{H}_{SP} comme produit tensoriel des différents espaces d'états de spins électronique et nucléaires.

Une base de cet espace est constituée par les vecteurs :

$$|m_s, m_{I_1}, m_{I_2}, m_{I_3}, m_{I_4}\rangle = |m_s\rangle \otimes |m_{I_1}\rangle \otimes |m_{I_2}\rangle \otimes |m_{I_3}\rangle \otimes |m_{I_4}\rangle$$

Les relations d'orthogonalité s'écrivent, pour les vecteurs normés :

$$\langle m_s', m_{I_1}', m_{I_2}', m_{I_3}', m_{I_4}' | m_s, m_{I_1}, m_{I_2}, m_{I_3}, m_{I_4} \rangle = \delta_{s's} \delta_{I_1' I_1} \delta_{I_2' I_2} \delta_{I_3' I_3} \delta_{I_4' I_4}$$

Comme $m_s = \pm 1/2$ et $m_{I_j} = 0, \pm 1$ (pour $j = 1, 2, 3, 4$), cette base comporte $2 \times 3^4 = 162$ vecteurs.

Par commodité pour la suite du calcul, ces vecteurs peuvent être classés en deux groupes appelés $|1/2\rangle$ et $|-1/2\rangle$ qui comportent chacun 81 vecteurs respectivement du type :

$$|1/2, m_{I_1}, m_{I_2}, m_{I_3}, m_{I_4}\rangle \quad \text{et} \quad |-1/2, m_{I_1}, m_{I_2}, m_{I_3}, m_{I_4}\rangle$$

A l'intérieur de chaque groupe, on peut opérer le rangement des 81 vecteurs selon des séquences déterminées pour les nombres quantiques qui interviennent. On obtient, pour le groupe $|1/2\rangle$ par exemple, le tableau suivant :

Vecteurs de base $|m_s, m_{I_1}, m_{I_2}, m_{I_3}, m_{I_4}\rangle$

correspondant au groupe $|1/2\rangle$ ($m_s = + 1/2$)

Séquence 81 27 9 3	$\sum_{j=1}^4 m_j$	Séquence	$\sum_{j=1}^4 m_j$	Séquence	$\sum_{j=1}^4 m_j$
$ 1/2, 1, 1, 1, 1\rangle$	4	$ 1/2, 0, 1, 1, 1\rangle$	3	$ 1/2, -1, 1, 1, 1\rangle$	2
$ 1/2, 1, 1, 1, 0\rangle$	3	$ 1/2, 0, 1, 1, 0\rangle$	2	$ 1/2, -1, 1, 1, 0\rangle$	1
$ 1/2, 1, 1, 1, -1\rangle$	2	$ 1/2, 0, 1, 1, -1\rangle$	1	$ 1/2, -1, 1, 1, -1\rangle$	0
$ 1/2, 1, 1, 0, 1\rangle$	3	$ 1/2, 0, 1, 0, 1\rangle$	2	$ 1/2, -1, 1, 0, 1\rangle$	1
$ 1/2, 1, 1, 0, 0\rangle$	2	$ 1/2, 0, 1, 0, 0\rangle$	1	$ 1/2, -1, 1, 0, 0\rangle$	0
$ 1/2, 1, 1, 0, -1\rangle$	1	$ 1/2, 0, 1, 0, -1\rangle$	0	$ 1/2, -1, 1, 0, -1\rangle$	-1
$ 1/2, 1, 1, -1, 1\rangle$	2	$ 1/2, 0, 1, -1, 1\rangle$	1	$ 1/2, -1, 1, -1, 1\rangle$	0
$ 1/2, 1, 1, -1, 0\rangle$	1	$ 1/2, 0, 1, -1, 0\rangle$	0	$ 1/2, -1, 1, -1, 0\rangle$	-1
$ 1/2, 1, 1, -1, -1\rangle$	0	$ 1/2, 0, 1, -1, -1\rangle$	-1	$ 1/2, -1, 1, -1, -1\rangle$	-2
$ 1/2, 1, 0, 1, 1\rangle$	3	$ 1/2, 0, 0, 1, 1\rangle$	2	$ 1/2, -1, 0, 1, 1\rangle$	1
$ 1/2, 1, 0, 1, 0\rangle$	2	$ 1/2, 0, 0, 1, 0\rangle$	1	$ 1/2, -1, 0, 1, 0\rangle$	0
$ 1/2, 1, 0, 1, -1\rangle$	1	$ 1/2, 0, 0, 1, -1\rangle$	0	$ 1/2, -1, 0, 1, -1\rangle$	-1
$ 1/2, 1, 0, 0, 1\rangle$	2	$ 1/2, 0, 0, 0, 1\rangle$	1	$ 1/2, -1, 0, 0, 1\rangle$	0
$ 1/2, 1, 0, 0, 0\rangle$	1	$ 1/2, 0, 0, 0, 0\rangle$	0	$ 1/2, -1, 0, 0, 0\rangle$	-1
$ 1/2, 1, 0, 0, -1\rangle$	0	$ 1/2, 0, 0, 0, -1\rangle$	-1	$ 1/2, -1, 0, 0, -1\rangle$	-2
$ 1/2, 1, 0, -1, 1\rangle$	1	$ 1/2, 0, 0, -1, 1\rangle$	0	$ 1/2, -1, 0, -1, 1\rangle$	-1
$ 1/2, 1, 0, -1, 0\rangle$	0	$ 1/2, 0, 0, -1, 0\rangle$	-1	$ 1/2, -1, 0, -1, 0\rangle$	-2
$ 1/2, 1, 0, -1, -1\rangle$	-1	$ 1/2, 0, 0, -1, -1\rangle$	-2	$ 1/2, -1, 0, -1, -1\rangle$	-3
$ 1/2, 1, -1, 1, 1\rangle$	2	$ 1/2, 0, -1, 1, 1\rangle$	1	$ 1/2, -1, -1, 1, 1\rangle$	0
$ 1/2, 1, -1, 1, 0\rangle$	1	$ 1/2, 0, -1, 1, 0\rangle$	0	$ 1/2, -1, -1, 1, 0\rangle$	-1
$ 1/2, 1, -1, 1, -1\rangle$	0	$ 1/2, 0, -1, 1, -1\rangle$	-1	$ 1/2, -1, -1, 1, -1\rangle$	-2
$ 1/2, 1, -1, 0, 1\rangle$	1	$ 1/2, 0, -1, 0, 1\rangle$	0	$ 1/2, -1, -1, 0, 1\rangle$	-1
$ 1/2, 1, -1, 0, 0\rangle$	0	$ 1/2, 0, -1, 0, 0\rangle$	-1	$ 1/2, -1, -1, 0, 0\rangle$	-2
$ 1/2, 1, -1, 0, -1\rangle$	-1	$ 1/2, 0, -1, 0, -1\rangle$	-2	$ 1/2, -1, -1, 0, -1\rangle$	-3
$ 1/2, 1, -1, -1, 1\rangle$	0	$ 1/2, 0, -1, -1, 1\rangle$	-1	$ 1/2, -1, -1, -1, 1\rangle$	-2
$ 1/2, 1, -1, -1, 0\rangle$	-1	$ 1/2, 0, -1, -1, 0\rangle$	-2	$ 1/2, -1, -1, -1, 0\rangle$	-3
$ 1/2, 1, -1, -1, -1\rangle$	-2	$ 1/2, 0, -1, -1, -1\rangle$	-3	$ 1/2, -1, -1, -1, -1\rangle$	-4



Le tableau correspondant à l'ensemble $| - 1/2 \rangle$ s'en déduit facilement. Nous avons vu que $\mathcal{H}_{SP} = \mathcal{H}_{SP}^0 + \mathcal{H}_{SP}^1$, où \mathcal{H}_{SP}^1 est un terme de perturbation. Il est immédiat de vérifier que les vecteurs $| m_s, m_{I_1}, m_{I_2}, m_{I_3}, m_{I_4} \rangle$ sont vecteurs propres de \mathcal{H}_{SP}^0 . Calculons les termes énergétiques

$$\langle m_s, m_{I_1}, m_{I_2}, m_{I_3}, m_{I_4} | \mathcal{H}_{SP} | m_s, m_{I_1}, m_{I_2}, m_{I_3}, m_{I_4} \rangle$$

dans cette base, les vecteurs étant rangés dans l'ordre indiqué par le tableau précédent. On obtient une matrice (162 x 162), qui peut être considérée comme une super-matrice, constituée de quatre matrices (81 x 81).

	$ 1/2 \rangle$ 81 vecteurs	$ -1/2 \rangle$ 81 vecteurs
$ 1/2 \rangle$	$\left[\begin{array}{cc} 1/2 & , & 1/2 \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{cc} -1/2 & , & 1/2 \end{array} \right]$
$ -1/2 \rangle$	$\left[\begin{array}{cc} 1/2 & , & -1/2 \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{cc} -1/2 & , & -1/2 \end{array} \right]$

La matrice $\left[\begin{array}{cc} 1/2 & , & 1/2 \end{array} \right]$ par exemple, correspond à la restriction de l'opérateur \mathcal{H}_{SP} au sous-espace $(| 1/2 \rangle) \times (| 1/2 \rangle)$.

L'application de \mathcal{H}_{SP}^0 lève seulement la dégénérescence de spin électronique. Un résultat classique de mécanique quantique (86) indique que, pour trouver les valeurs propres de \mathcal{H}_{SP} au premier ordre, il suffit de diagonaliser séparément les matrices $\left[\begin{array}{cc} 1/2 & , & 1/2 \end{array} \right]$ et $\left[\begin{array}{cc} -1/2 & , & -1/2 \end{array} \right]$. Nous avons donc à calculer des termes énergétiques du type :

$$\langle 1/2, m_{I_1}, m_{I_2}, m_{I_3}, m_{I_4} | \mathcal{H}_{SP} | 1/2, m_{I_1}, m_{I_2}, m_{I_3}, m_{I_4} \rangle$$

$$\text{et } \langle -1/2, m_{I_1}, m_{I_2}, m_{I_3}, m_{I_4} | \mathcal{H}_{SP} | -1/2, m_{I_1}, m_{I_2}, m_{I_3}, m_{I_4} \rangle$$

ou, de façon condensée : $\langle 1/2 | \mathcal{H}_{SP} | 1/2 \rangle$ et $\langle -1/2 | \mathcal{H}_{SP} | -1/2 \rangle$

D'après les propriétés des opérateurs échelles S_+ et S_-

$$\langle 1/2 | S_+ | 1/2 \rangle = 0$$

$$\langle 1/2 | S_- | 1/2 \rangle = 0$$

$$\langle -1/2 | S_+ | -1/2 \rangle = 0$$

$$\langle -1/2 | S_- | -1/2 \rangle = 0$$

il s'ensuit que les opérateurs $S_+ I_-^j$ et $S_- I_+^j$ n'agissent que dans les sous-espaces $(| 1/2 \rangle) \times (| -1/2 \rangle)$ et $(| -1/2 \rangle) \times (| 1/2 \rangle)$.

D'autre part, on a la relation :

$$\begin{aligned} & \langle m_{s'} , m_{I_1'} , m_{I_2'} , m_{I_3'} , m_{I_4'} | S_z I_z^j | m_s , m_{I_1} , m_{I_2} , m_{I_3} , m_{I_4} \rangle \\ & = m_{I_j} m_s \delta_{ss'} \delta_{I_1 I_1'} \delta_{I_2 I_2'} \delta_{I_3 I_3'} \delta_{I_4 I_4'} \end{aligned}$$

On en déduit que les matrices $\begin{bmatrix} 1/2 & , & 1/2 \end{bmatrix}$ et $\begin{bmatrix} -1/2 & , & -1/2 \end{bmatrix}$ sont diagonales.

Par suite, on peut considérer qu'au premier ordre, \mathcal{H}_{SP} est diagonale dans la représentation $|m_s , m_{I_1} , m_{I_2} , m_{I_3} , m_{I_4}\rangle$. Les valeurs propres correspondantes sont données par la relation :

$$\begin{aligned} & \langle m_s , m_{I_1} , m_{I_2} , m_{I_3} , m_{I_4} | \mathcal{H}_{SP} | m_s , m_{I_1} , m_{I_2} , m_{I_3} , m_{I_4} \rangle \\ & = m_s \left[g_o \beta_e H + A_o \sum_{j=1}^4 m_j \right] \end{aligned}$$

Entre ces niveaux énergétiques, ont lieu des transitions magnétiques. La probabilité (37) pour que se produise une transition

$$|m_{s'} , m_{I_1'} , m_{I_2'} , m_{I_3'} , m_{I_4'}\rangle \implies |m_s , m_{I_1} , m_{I_2} , m_{I_3} , m_{I_4}\rangle$$

est proportionnelle au terme

$$\begin{aligned} & | \langle m_{s'} , m_{I_1'} , m_{I_2'} , m_{I_3'} , m_{I_4'} | S_+ | m_s , m_{I_1} , m_{I_2} , m_{I_3} , m_{I_4} \rangle |^2 \\ & = | \langle m_{s'} | S_+ | m_s \rangle |^2 \delta_{m_s m_{s'} \pm 1} \delta_{I_1 I_1'} \delta_{I_2 I_2'} \delta_{I_3 I_3'} \delta_{I_4 I_4'} \end{aligned}$$

D'après les règles de sélection, les transitions ne sont possibles qu'entre les niveaux $|-1/2, m_{I_1}, m_{I_2}, m_{I_3}, m_{I_4}\rangle \implies |1/2, m_{I_1}, m_{I_2}, m_{I_3}, m_{I_4}\rangle$ pour lesquels on a à la fois : $\Delta m_s = \pm 1$ et $\Delta m_{I_j} = 0$ ($j = 1, 2, 3, 4$).

Il y aura donc 81 transitions possibles, qui ont toutes la même amplitude de probabilité, puisque seul le nombre quantique m_s intervient pour la déterminer. Pour une transition permise, les niveaux quantiques d'arrivée et de départ ont même valeur, au signe près.

Il suffit donc de regrouper, parmi tous les états caractérisés par $m_s = -1/2$ par exemple, ceux qui correspondent à une même valeur de $\sum_{j=1}^4 m_j$, et de les dénombrer. Puisque toutes les transitions sont équiprobables, ce

nombre correspond au poids de la transition permise. A partir du classement des vecteurs propres que nous avons fait, cette opération de dénombrement est immédiate. On trouve les résultats suivants :

$\sum_{j=1}^k m_j$	Nombre d'états quantiques correspondants	Ecart énergétique pour les transitions correspondantes
4	1	$g_0 \beta_e H + 4 A_0$
3	4	$g_0 \beta_e H + 3 A_0$
2	10	$g_0 \beta_e H + 2 A_0$
1	16	$g_0 \beta_e H + A_0$
0	19	$g_0 \beta_e H$
1	16	$g_0 \beta_e H - A_0$
-2	10	$g_0 \beta_e H - 2 A_0$
-3	4	$g_0 \beta_e H - 3 A_0$
-4	1	$g_0 \beta_e H - 4 A_0$

En conclusion, le spectre théorique de $(TCNE)^-$ libre comporte neuf raies également espacées en champ, d'une quantité $A_0/g_0 \beta_e$, et dont la distribution des intensités est : 1 - 4 - 10 - 16 - 19 - 16 - 10 - 4 - 1.

Nous envisageons maintenant le cas de l'ion $(TCNE)^-$ en interaction avec son environnement lorsqu'il est adsorbé sur la surface de la zéolithe 13 X.

II - 2.3. Etude théorique de l'ion $(TCNE)^-$ adsorbé

La formation d'un ion $(TCNE)^-$ par adsorption d'une molécule de TCNE résulte du transfert partiel d'un électron de la surface sur une orbitale π de la molécule. L'influence de la surface sur les caractéristiques du spectre R.P.E. est donc fort importante.

Les données expérimentales sur les conditions de ce transfert électronique sont encore trop insuffisantes pour proposer un modèle élaboré du complexe paramagnétique. De ce fait, nous sommes amenés à faire des hypothèses de travail qui sont suggérées par une première analyse qualitative du spectre expérimental (II.1.2). Nous discutons ensuite de leur validité par confrontation des résultats théoriques, obtenus avec de telles hypothèses, et des résultats expérimentaux.

a) Remarques et hypothèses pour le choix d'un hamiltonien de spin

L'ion (TCNE)⁻ adsorbé sur la surface est relativement peu mobile. Son orientation, par rapport au champ magnétique extérieur \vec{H} , est donc bien définie, et il apparaît, dans ces conditions, des effets d'anisotropie. Ces effets existent pour tous les ions de l'échantillon orientés au hasard. Ils se traduisent, de façon globale, par un élargissement important et une certaine dissymétrie du spectre de poudre enregistré. A ce propos, Adrian (88) a montré que l'élargissement par anisotropie n'exclut pas forcément la présence, dans le spectre, de raies bien observables qui permettent la mesure de certains paramètres d'une molécule adsorbée. Ainsi, il semble encore possible, malgré l'importante dégradation du spectre de poudre, d'accéder aux caractéristiques d'un ion (TCNE)⁻ en interaction avec son environnement.

Pour étudier ce point plus précisément, nous procédons en deux étapes : nous analysons d'abord le cas d'un seul ion (TCNE)⁻ adsorbé, puis celui du spectre de poudre, en calculant l'effet de moyenne sur l'ensemble des ions considérés.

b) Calcul du spectre correspondant à un ion (TCNE)⁻ adsorbé

Sous sa forme générale, l'hamiltonien de spin a l'expression donnée ci-dessous :

$$\mathcal{H}_{SP} = \beta_e \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S} + \sum_j \vec{A}_j \cdot \vec{I}^j \cdot \vec{S} + \sum_j \vec{I}^j \cdot \vec{B}_j \cdot \vec{S} - \sum_j \gamma_j \beta_N \vec{I}^j \cdot \vec{H} + \mathcal{H}_Q^{SP}$$

Pour interpréter les résultats, nous faisons les hypothèses suivantes :

Le spin effectif vaut $\vec{S} = \frac{1}{2}$, ce qui entraîne $\vec{D} = 0$, puisqu'il n'existe qu'un seul électron célibataire. D'autre part, nous supposons négligeables les termes d'interaction quadripolaire et de couplage Zeeman des noyaux. Dans ces conditions, \mathcal{H}_{SP} s'écrit :

$$\mathcal{H}_{SP} = \beta_e \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \sum_j \vec{A}_j \cdot \vec{I}^j \cdot \vec{S} + \sum_j \vec{I}^j \cdot \vec{B}_j \cdot \vec{S}$$

La seconde catégorie d'hypothèses est relative à la manière d'introduire l'effet de surface dans l'expression de \mathcal{H}_{SP} .

Toutes les cavités de la zéolithe 13 X sont identiques. Nous admettons d'autre part que, s'il existe plusieurs centres R.P.E. à l'intérieur d'une même cavité, ces centres ont des caractéristiques R.P.E. identiques. L'hamiltonien de spin \mathcal{H}_{SP} est donc le même quel que soit l'ion (TCNE)⁻ consi-

déré parmi tous ceux de l'échantillon. Seule, l'orientation des différents ions, par rapport au champ \vec{H} , est variable et il n'est pas nécessaire de faire intervenir plusieurs paramètres \bar{A}_j et \bar{B}_j , ni de distributions statistiques, comme ce serait le cas si on avait affaire à différentes catégories de centres R.P.E. (89), ou à un corps amorphe.

Pour un ion (TCNE)⁻ adsorbé, nous traduisons globalement l'effet de surface de la manière suivante :

- Nous négligeons l'anisotropie de \bar{g} devant l'anisotropie hyperfine. Ceci implique que \bar{g} est isotrope, et vaut : $g_0 \approx 2$.

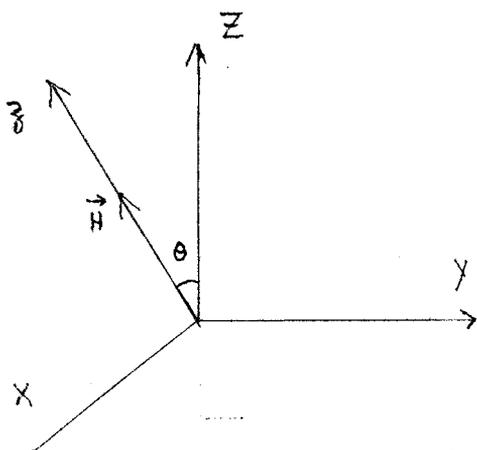
- Nous particularisons un des quatre noyaux d'azote N¹⁴ de l'ion (TCNE)⁻ qui sont en interaction avec l'électron π . Pour les trois noyaux N¹⁴ équivalents (I¹, I², I³), le terme d'interaction isotrope est prépondérant. Par contre, pour le noyau I⁴, qui se trouve en contact plus étroit avec la surface, l'interaction hyperfine isotrope et anisotrope sont du même ordre de grandeur. Nous supposons que le tenseur \bar{B} anisotrope a une symétrie axiale. Cette hypothèse, pour la symétrie de \bar{B} , semble raisonnable, compte tenu de la géométrie du système, et conduit aux calculs les plus simples. L'hamiltonien considéré devient :

$$\mathcal{H}_{SP} = g_0 \beta_e \vec{H} \cdot \vec{S} + A (\vec{S} \cdot \vec{I}_1 + \vec{S} \cdot \vec{I}_2 + \vec{S} \cdot \vec{I}_3) + A' \vec{S} \cdot \vec{I}_4 + \vec{S} \cdot \bar{B} \cdot \vec{I}_4$$

Soit (O ; X ; Y ; Z) un système d'axes principaux qui diagonalise \bar{B} . On a :

$$B_{XX} = B_{YY} = B_{\perp} \quad \text{et} \quad B_{ZZ} = B_{//}$$

$$\text{De plus,} \quad 2 B_{\perp} + B_{//} = 0 \quad (\text{Tr } \bar{B} = 0)$$



Le champ extérieur \vec{H} est situé dans le plan XoZ, ce qui ne restreint pas la généralité du problème. Puisque la symétrie est axiale, le choix des axes oX, oY est quelconque, dans le plan perpendiculaire à oZ. L'axe de quantification est l'axe oZ, selon lequel est appliqué \vec{H} . L'angle de \vec{H} avec oZ vaut θ .

$$\mathcal{H}_{SP} = \mathcal{H}_{SP}^0 + \mathcal{H}_{SP}^1$$

avec :

$$\mathcal{H}_{SP}^0 = g_0 \beta_e H S_z \quad \text{Terme principal}$$

$$\mathcal{H}_{SP}^1 = A \vec{S} \cdot \left(\sum_{j=1}^3 \vec{I}^j \right) + A' \vec{S} \vec{I}^4 + \vec{S} \cdot \vec{B} \cdot \vec{I}_4 \quad \text{Terme de perturbation}$$

Le calcul de perturbation est fait au premier ordre.

Si $R(\theta)$ est la matrice de rotation $(0, x, y, z) \xrightarrow{R(\theta)} (0, X, Y, Z)$

$$\text{On a : } \vec{B}_{0,x,y,z} = R^{-1} \vec{B}_{0,X,Y,Z} R$$

avec :

$$\vec{B}_{0,x,y,z} = \begin{bmatrix} B_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & B_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & B_{//} \end{bmatrix}; \vec{B}_{0,x,y,z} = \begin{bmatrix} B_{\perp} \cos^2\theta + B_{//} \sin^2\theta & 0 & \sin\theta \cos\theta (B_{\perp} - B_{//}) \\ 0 & B_{\perp} & 0 \\ \sin\theta \cos\theta (B_{\perp} - B_{//}) & 0 & B_{\perp} \sin^2\theta + B_{//} \cos^2\theta \end{bmatrix}$$

$$\mathcal{H}_{SP}^1 = A \cdot S_z \cdot \left(\sum_{j=1}^3 I_z^j \right) + \frac{A}{2} \sum_{j=1}^3 (S_+ I_-^j + S_- I_+^j) + A' S_z I_z + \frac{A'}{2} (S_+ I_-^4 + S_- I_+^4)$$

$$+ \frac{1}{2} (S_+ + S_-) \left[(B_{\perp} \cos^2\theta + B_{//} \sin^2\theta) I_x^4 + \sin\theta \cos\theta (B_{\perp} - B_{//}) I_z^4 \right]$$

$$+ \frac{1}{2} (S_+ - S_-) B_{\perp} I_y^4 + S_z \left[\sin\theta \cos\theta (B_{\perp} - B_{//}) I_x^4 + (B_{\perp} \sin^2\theta + B_{//} \cos^2\theta) I_z^4 \right]$$

L'ensemble des vecteurs $|m_s, m_{I_1}, m_{I_2}, m_{I_3}, m_{I_4}\rangle$ constitue une base de l'espace des états où agit l'opérateur \mathcal{H}_{SP} .

Puisque les opérateurs $\vec{S}, \vec{I}^1, \vec{I}^2, \vec{I}^3, \vec{I}^4$, agissent dans des espaces différents, on peut écrire :

$$|m_s, m_{I_1}, m_{I_2}, m_{I_3}, m_{I_4}\rangle = |m_s\rangle \otimes |m_{I_1}\rangle \otimes |m_{I_2}\rangle \otimes |m_{I_3}\rangle \otimes |m_{I_4}\rangle$$

Nous calculons dans cette base les termes énergétiques

$$\langle m_s, m_{I_1}, m_{I_2}, m_{I_3}, m_{I_4} | \mathcal{H}_{SP} | m_s, m_{I_1}, m_{I_2}, m_{I_3}, m_{I_4} \rangle$$

Comme pour le cas de l'ion libre (voir II.2.2.), on peut montrer que, pour faire le calcul au premier ordre, il suffit de considérer l'hamiltonien suivant :

$$\mathcal{H}_{SP} = g_o \beta_e H S_z + A S_z \cdot \left(\sum_{j=1}^3 I_z^j \right) + A' S_z I_z^4 + S_z \left[\sin\theta \cos\theta (B_{\perp} - B_{//}) I_x^4 + (B_{\perp} \sin^2\theta + B_{//} \cos^2\theta) I_z^4 \right]$$

De plus, nous négligeons l'action de l'opérateur $\sin\theta\cos\theta(B_{\perp}-B_{//})I_x^4$ devant celle de $(B_{\perp} \sin^2\theta + B_{//} \cos^2\theta) I_z^4$. Cette approximation est valable pour $\theta = 0$, et $\theta = \pi/2$, qui sont les valeurs les plus importantes dans l'étude du spectre de poudre (voir II.2.3.c). En dehors de ces valeurs, l'approximation précédente n'est plus justifiée, et conduit à une déformation du profil de courbe calculé. Nous faisons, néanmoins, cette approximation, car elle simplifie considérablement le problème de la diagonalisation de \mathcal{H}_{SP} , et ne donne pas un résultat trop grossier.

$$\mathcal{H}_{SP} = g_o \beta_e H S_z + A S_z \cdot \left(\sum_{j=1}^3 I_z^j \right) + A' S_z I_z^4 + S_z (B_{\perp} \sin^2\theta + B_{//} \cos^2\theta) I_z^4$$

On vérifie que, dans la représentation $|m_s, m_{I_1}, m_{I_2}, m_{I_3}, m_{I_4}\rangle$, \mathcal{H}_{SP} est diagonale. Les valeurs propres correspondantes sont données par la relation :

$$\langle m_s, m_{I_1}, m_{I_2}, m_{I_3}, m_{I_4} | \mathcal{H}_{SP} | m_s, m_{I_1}, m_{I_2}, m_{I_3}, m_{I_4} \rangle = m_s \left[g_o \beta_e H + A \cdot \sum_{j=1}^3 m_{I_j} + (A' + E(\theta)) m_{I_4} \right]$$

avec : $E(\theta) = B_{\perp} \sin^2\theta + B_{//} \cos^2\theta$

D'après les règles de sélection, les transitions électroniques ne sont possibles qu'entre les états

$$|-1/2, m_{I_1}, m_{I_2}, m_{I_3}, m_{I_4}\rangle \longrightarrow |+1/2, m_{I_1}, m_{I_2}, m_{I_3}, m_{I_4}\rangle$$

qui respectent les conditions $\Delta m_s = \pm 1$ et $\Delta m_{I_j} = 0$ ($j = 1, 2, 3, 4$). Il suffit donc de regrouper, parmi tous les états caractérisés par $m_s = -1/2$, par exemple, ceux qui correspondent à une même valeur de m_{I_4} et une même valeur de $\sum_{j=1}^3 m_{I_j}$ à la fois, et de dénombrer ces états. Puisque toutes les transitions permises sont équiprobables, ce nombre d'états correspond au poids de la raie considérée.

On trouve que le spectre R.P?E. d'un seul ion (TCNE)⁻, repéré par l'angle θ , comporte au total 21 raies dont les positions dépendent de θ . Elles sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

$\sum_{j=1}^3 mI_j, m_{I_4}$	Intensité de la raie	Ecart énergétique correspondants
3, 1	1	$g_o \beta_e H + 3 A + A' + E (\theta)$
3, 0	1	$g_o \beta_e H + 3 A$
3, -1	1	$g_o \beta_e H + 3 A - A' - E (\theta)$
2, 1	3	$g_o \beta_e H + 2 A + A' + E (\theta)$
2, 0	3	$g_o \beta_e H + 2 A$
2, -1	3	$g_o \beta_e H + 2 A - A' - E (\theta)$
1, 1	6	$g_o \beta_e H + A + A' + E (\theta)$
1, 0	6	$g_o \beta_e H + A$
1, -1	6	$g_o \beta_e H + A - A' - E (\theta)$
0, 1	7	$g_o \beta_e H + A' + E (\theta)$
0, 0	7	$g_o \beta_e H$
0, -1	7	$g_o \beta_e H - A' - E (\theta)$
-1, 1	6	$g_o \beta_e H - A + A' + E (\theta)$
-1, 0	6	$g_o \beta_e H - A$
-1, -1	6	$g_o \beta_e H - A - A' - E (\theta)$
-2, 1	3	$g_o \beta_e H - 2 A + A' + E (\theta)$
-2, 0	3	$g_o \beta_e H - 2 A$
-2, -1	3	$g_o \beta_e H - 2 A - A' - E (\theta)$
-3, 1	1	$g_o \beta_e H - 3 A + A' + E (\theta)$
-3, 0	1	$g_o \beta_e H - 3 A$
-3, -1	1	$g_o \beta_e H - 3 A - A' - E (\theta)$

A partir de ces résultats, nous pouvons aborder l'étude théorique du spectre de poudre.



c) Calcul du spectre de poudre

Le calcul précédent a montré que, pour un ion (TCNE)⁻ adsorbé, repéré par l'angle θ de l'axe oZ par rapport au champ \vec{H} , la condition de résonance s'écrit :

$$h\nu_0 = g_0 \beta_e H_R + A \cdot \left(\sum_{j=1}^3 m_{I_j} \right) + m_{I_4} \left[A' + E(\theta) \right]$$

que l'on peut mettre sous la forme :

$$H_R(m_I) = H_0(m_I) - \frac{m_{I_4}}{g_0 \beta_e} E(\theta)$$

où (m_I) désigne l'ensemble $(m_{I_1}, m_{I_2}, m_{I_3}, m_{I_4})$

$$H_R(m_I) - H_0(m_I) = - \frac{m_{I_4}}{g_0 \beta_e} \frac{B_{//}}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$H_R(m_I) - H_0(m_I) = -m_{I_4} \frac{T_{//}}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

Pour $m_{I_4} \neq 0$, la position des raies de résonance R.P.E. dépend de l'angle θ . Le spectre de poudre résulte de la superposition d'un très grand nombre de spectres dûs à l'ensemble des ions (TCNE)⁻ orientés au hasard. Puisque seule, l'anisotropie d'orientation intervient, il suffit de faire le calcul de moyenne sur la variable θ . Nous supposons, par ailleurs, pour simplifier, que la probabilité de transition pour les raies de résonance est indépendante de θ .

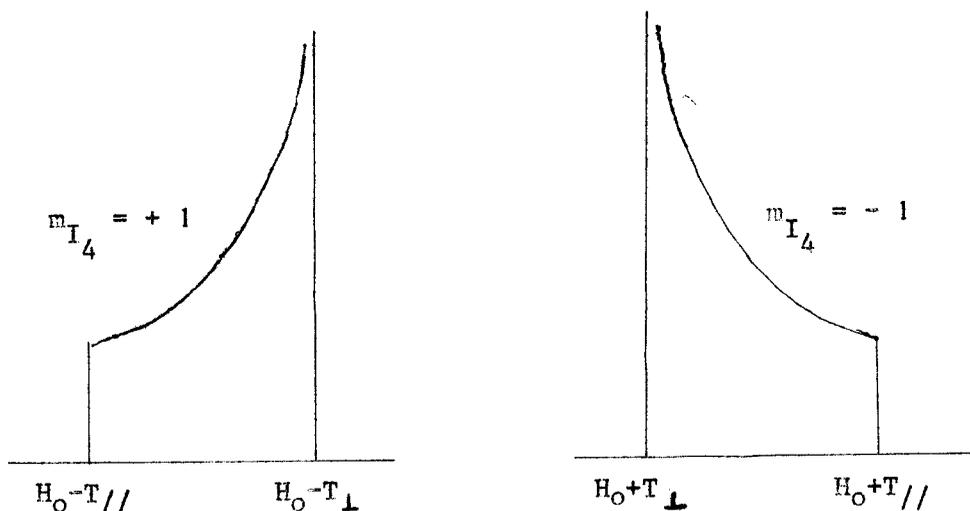
Si $I_p(H_R)$ représente l'intensité du spectre de poudre au point H_R et $P(\theta) = \frac{1}{2} \sin \theta d\theta$, la probabilité pour que l'axe oZ fasse un angle compris entre θ et $\theta + d\theta$ avec \vec{H} , alors $I_p(H_R) dH_R$ représente la probabilité pour qu'un ion résonne pour une valeur du champ comprise entre H_R et $H_R + dH_R$.

$$I_p(H_R) dH_R = \frac{1}{2} \sin \theta \left(\frac{d\theta}{dH_R} \right)_{H_R} dH_R$$

On obtient :

$$I_p(H_R) = \begin{cases} = \frac{1}{2 \sqrt{3} T_{//} m_{I_4} \left[T_{//} m_{I_4} - 2 (H_R - H_0) \right]} \\ \text{pour } (H_R - H_0) \text{ compris entre } -T_{//} m_{I_4} \text{ et } \frac{1}{2} T_{//} m_{I_4} = T_{\perp} m_{I_4} \\ = 0 \text{ ailleurs} \end{cases}$$

Ce qui donne, puisque $m_{I_4} = \pm 1$, si on suppose $T_{//} > 0$ avec $T_{\perp} = -\frac{T_{//}}{2}$:



$$H_0 = H_0 (m_{I_1}, m_{I_2}, m_{I_3}, + 1)$$

$$H_0 = H_0 (m_{I_1}, m_{I_2}, m_{I_3}, - 1)$$

On observe donc un effet d'élargissement pour toutes les raies du spectre calculé, qui correspondent à $m_{I_4} \neq 0$.

L'élargissement est le même pour les raies correspondant à $m_{I_4} = \pm 1$. Il faut noter, cependant, que les positions en champ du maximum et du minimum sont inversées quand on passe de $m_{I_4} = - 1$ à $m_{I_4} = 1$.

II - 3. Recomposition des spectres par calcul machine - Comparaison avec les spectres expérimentaux.

Le calcul théorique exact du spectre d'absorption R.P.E. est extrêmement complexe. Il oblige, en effet, à tenir compte de tous les types d'interaction qui apparaissent dans le système de spins et aussi de l'interaction de ce système avec le champ hyperfréquence et avec le réseau.

L'étalement en champ de la raie de résonance R.P.E. peut s'expliquer plus simplement par l'existence de différents mécanismes d'élargissement (90) dont l'importance relative dépend de l'échantillon considéré et des conditions expérimentales.

Dans les deux cas que nous traitons (ions (TCNE)⁻ libre et adsorbé), l'interaction hyperfine est le facteur prépondérant pour l'élargissement de la raie. Les calculs précédents (II.2.2. et II.2.3.) ont conduit à des spectres discrets car il supposent les raies de transition R.P.E. infiniment étroites. En réalité, ces raies ont toujours une certaine largeur en champ, fixée au minimum par le temps de relaxation spin-spin. Pour reconstituer par calcul le profil expérimental à partir de raies élémentaires, il faut donc préciser la largeur et la forme de chacune des composantes hyperfines.

III - 3.1. Cas de l'ion (TCNE)⁻ en solution

Le calcul mené pour l'ion (TCNE)⁻ en solution à partir de l'hamiltonien de spin donne un spectre en champ H du type indiqué par la fig. 25 ci-dessous, où n'intervient qu'un seul paramètre à déterminer :

$$X_0 = \frac{A_0}{g_0 \beta_e}$$

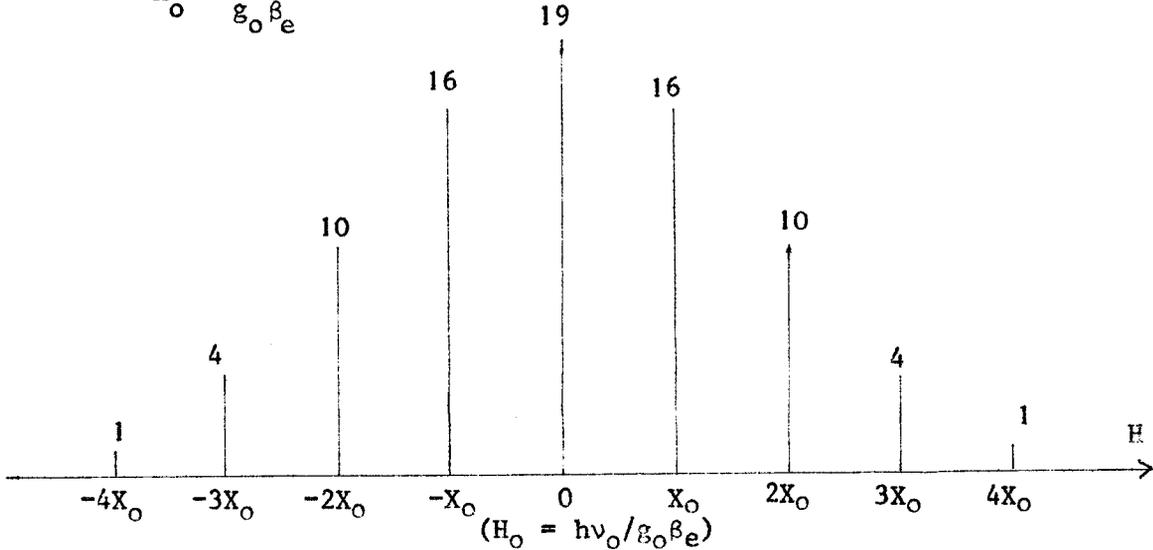


Fig. 25 : Spectre théorique de l'ion (TCNE)⁻ en solution, calculé à partir de l'hamiltonien de spin

Pour contrôler la validité de nos hypothèses de départ et mesurer X_0 , nous cherchons à réaliser une superposition aussi parfaite que possible du spectre théorique, obtenu avec notre modèle du centre R.P.E., et le spectre expérimental. Dans ce but, nous sommes amenés à remplacer, dans la fig. 25, les composantes hyperfines d'absorption de largeur nulle, par des courbes gaussiennes. Ce choix, très courant pour le profil, n'est pas dicté par un résultat expérimental, mais résulte d'un souci de simplicité pour les calculs et reste sans conséquences sur la détermination de la valeur de X_0 .

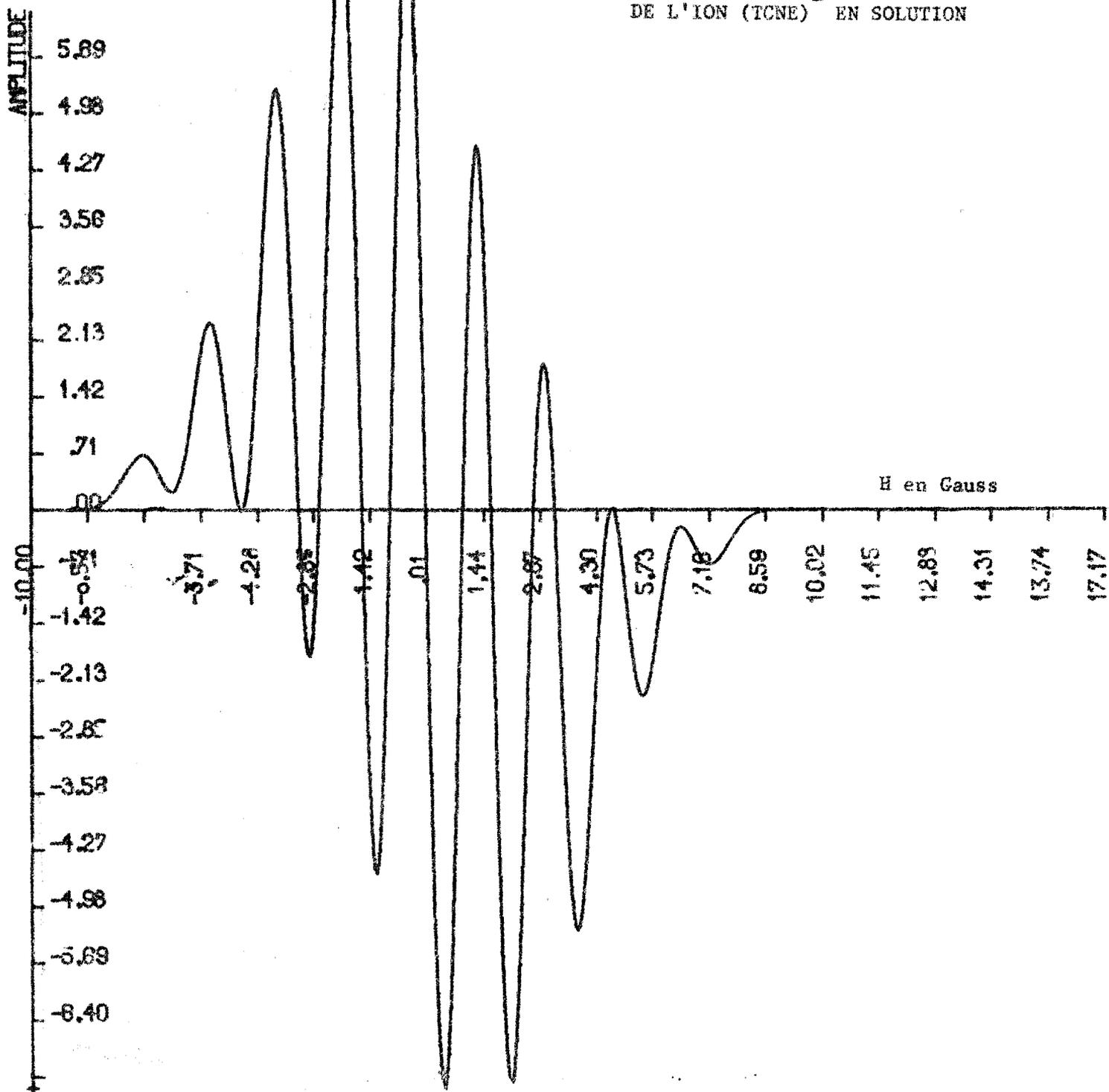
Dans notre cas, les courbes gaussiennes ont toutes même largeur et sont centrées respectivement aux abscisses précédentes ; leurs amplitudes sont telles que l'aire sous chaque courbe est égale au poids de la raie correspondante. La largeur Δ est en liaison avec un mécanisme d'élargissement homogène de la raie de résonance du paquet de spins concernés.

L'expression d'une courbe gaussienne normée ($\int_{-\infty}^{+\infty} G(H) dH = 1$), centrée en X, dont la largeur Δ représente la largeur aux points de pente maximale, est donnée par la relation :

$$G(H) = \frac{1}{\Delta} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \exp. \left[- \frac{2 (X - H)^2}{\Delta^2} \right]$$

FIG. 26 - SIMULATION DU SPECTRE R.P.E.

DE L'ION (TCNE)⁻ EN SOLUTION



Pour calculer le spectre théorique, nous avons donc à composer neuf courbes de ce type. En fait, pour obtenir une meilleure précision dans la coïncidence des spectres d'absorption R.P.E. théoriques et expérimentaux, il est préférable de comparer leurs courbes dérivées. Nous composons par conséquent sur ordinateur directement les courbes $G'(H) = \frac{dG}{dH}$, plutôt que $G(H)$.

Le seul paramètre fixant la résolution du spectre théorique est le paramètre $\beta = \frac{\Delta}{X_0}$; comme la largeur totale en champ est déterminée par le résultat expérimental (fig. 23), le lot de valeurs (β, X_0) , qui réalise la superposition, est unique.

Après quelques essais, on obtient :

$$\beta = 0,728 \qquad X_0 = 1,65 \text{ G} \qquad \text{et} \qquad \Delta = 1,2 \text{ G}$$

Cet ensemble de valeurs correspond au spectre de la fig. 26, obtenu sur le traceur d'un calculateur numérique. Ce spectre se superpose de façon pratiquement parfaite au spectre expérimental de la fig. 23. La très légère différence correspond à la déformation du spectre expérimental proprement dit, consécutive à la fugacité du signal R.P.E.

Nous pouvons donc conclure à la validité des hypothèses faites en II.2.2., et à celle du modèle proposé pour l'ion $(\text{TCNE})^-$ libre. D'autre part, l'exploitation de ce modèle permet de déterminer $X_0 = \frac{A_0}{g_0 \beta e}$

II - 3.2. Cas de l'ion $(\text{TCNE})^-$ adsorbé sur la surface d'une zéolithe 13 X

Le calcul fait pour un ion $(\text{TCNE})^-$ adsorbé, à partir de l'hamiltonien de spin, donne un spectre discret de raies dont la position en champ pour certaines d'entre elles, dépend d'un angle θ (voir II.2.3.). Cet angle repère l'orientation par rapport au champ \vec{H} , de l'axe principal oz du tenseur hyperfin anisotrope. Sa valeur dépend donc de l'ion considéré.

A partir de ce résultat théorique, nous pouvons donc chercher à retrouver le profil du spectre d'un ion $(\text{TCNE})^-$ adsorbé, en procédant de façon analogue à celle utilisée pour l'ion libre (II.3.1.). Nous remplaçons ainsi chaque composante hyperfine du spectre, infiniment étroite, par une courbe gaussienne centrée à la même abscisse en champ H , de largeur Δ_{M_I} , et dont l'amplitude est telle que l'aire correspondante soit égale au poids de la raie. Une composante hyperfine est caractérisée par l'ensemble de quatre nombres quantiques $(m_{I_1}, m_{I_2}, m_{I_3}, m_{I_4})$. Si on pose :

$$M_I = \sum_{j=1}^4 m_{Ij}$$

la largeur Δ_{M_I} s'écrit :

$$\Delta_{M_I} = \sqrt{a^2 + M_I (M_I + 1) b^2}$$

où a et b sont des paramètres ajustables, en relation avec des causes d'élargissement homogène. Dans l'expression précédente, le terme $M_I(M_I + 1) b^2$ correspond au couplage dipolaire entre spins \vec{S} et \vec{I}_j différents. Abragan (91) a montré que cet élargissement est proportionnel à $M_I (M_I + 1)$, où M_I représente la valeur du nombre quantique en interaction avec le spin électronique \vec{S} considéré.

En fait, nous avons à recomposer autant de spectres de ce type qu'il y a d'ions (TCNE)⁻ dans l'échantillon R.P.E.

- Pour comparer les raies dont la position est indépendante de θ , le problème est simple. Chacune des raies du spectre de poudre résulte de l'addition de raies toutes centrées en une même valeur H (m_{I1}, m_{I2}, m_{I3}) du champ, et qui ont même largeur Δ_{M_I} et même poids. La raie résultante est une gaussienne pure de largeur Δ_{M_I} centrée en H (m_{I1}, m_{I2}, m_{I3}) et dont le poids est celui d'une raie composante.

- Le cas des raies dont la position dépend de l'angle θ , est plus complexe et conduit à un effet d'élargissement par anisotropie, déjà examiné dans la partie (II.2.3.). Ce phénomène provient de la composition de raies gaussiennes de même largeur Δ_{M_I} et de même poids, mais dont les positions en champ sont décalées. De plus, la proportion $\frac{d}{N}$ de centres R.P.E. résonnants pour une valeur H_R du champ, dépend de H_R . Ceci est à l'origine de la forme dissymétrique de la raie résultante. Le poids de cette raie est celui d'une quelconque de ses raies composantes. Le calcul complet du spectre en présence d'anisotropie hyperfine, fait sur calculatrice numérique, se déroule selon le programme suivant ;

a) Calcul des raies gaussiennes pures.....

D'après ce que nous avons vu plus haut, il suffit de reprendre les résultats obtenus pour un ion (TCNE)⁻ adsorbé, et de sélectionner les raies dont la position en champ est indépendante de θ . Cette position est donnée par la

relation :

$$H_R(m_I) = H'_0(m_{I_1}, m_{I_2}, m_{I_3}) - m_{I_4} \frac{T_{//}}{2} (3 \cos^2\theta - 1)$$

avec $m_{I_4} = 0$

Il y a donc sept raies dont la distribution des amplitudes est :

1 - 3 - 6 - 7 - 6 - 3 - 1.

b) Calcul des raies dissymétriques

Les raies dissymétriques, au nombre de 14, sont groupées par paires. Une paire correspond aux valeurs $m_{I_4} = \pm 1$, et se trouve associée à un jeu de nombres quantiques $(m_{I_1}, m_{I_2}, m_{I_3})$ déterminés. Le calcul étant le même pour toutes les raies dissymétriques, nous le précisons pour une paire quelconque de raies relatives à un ensemble de valeurs $(m_{I_1}, m_{I_2}, m_{I_3})$ fixées.

A partir des deux relations :

$$2 T_{\perp} + T_{//} = 0$$

$$H_R(m_I) = H'_0(m_{I_1}, m_{I_2}, m_{I_3}) - m_{I_4} \frac{A'}{g_0 \beta_e} - m_{I_4} \frac{T_{//}}{2} (3 \cos^2\theta - 1)$$

et des résultats du paragraphe (II.2.3.), on obtient, en posant :

$$|T_{//} - T_{\perp}| = \delta H$$

$$H_0^+ = H'_0(m_{I_1}, m_{I_2}, m_{I_3}) - \frac{A'}{g_0 \beta_e} \quad (m_{I_4} = 1)$$

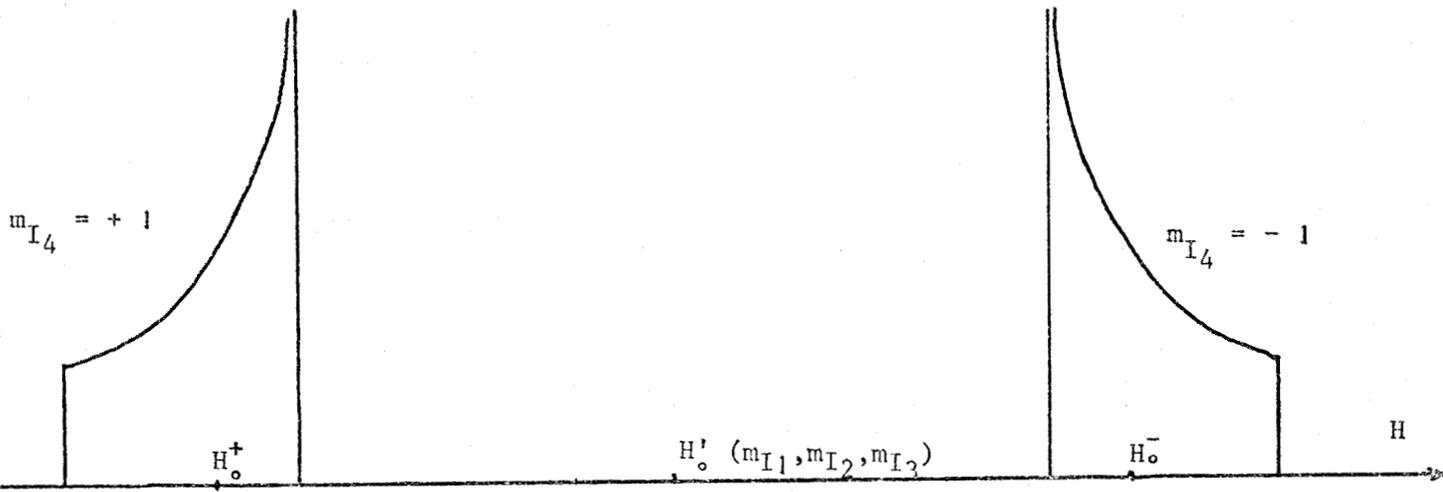
$$H_0^- = H'_0(m_{I_1}, m_{I_2}, m_{I_3}) + \frac{A'}{g_0 \beta_e} \quad (m_{I_4} = -1)$$

deux cas de figures possibles (voir fig. 27), selon que $T_{//}$ est positif ou négatif. On a supposé ici que $\frac{A'}{g_0 \beta_e} > \delta H$.

En fait, aucune raie dissymétrique ne présente d'amplitude infinie, correspondant à une absorption d'énergie infinie, comme l'indique le calcul théorique de $I_p(H_R)$, fait en (II.2.3.). Nous avons précisé qu'en fait, une telle raie résulte de la composition de courbes gaussiennes ; on peut donc, pour la décrire, multiplier $I_p(H_R)$ par une fonction de forme gaussienne.

FIG. 27 - ETUDE DES RAIES DISSYMETRIQUES

$T_{//} > 0$



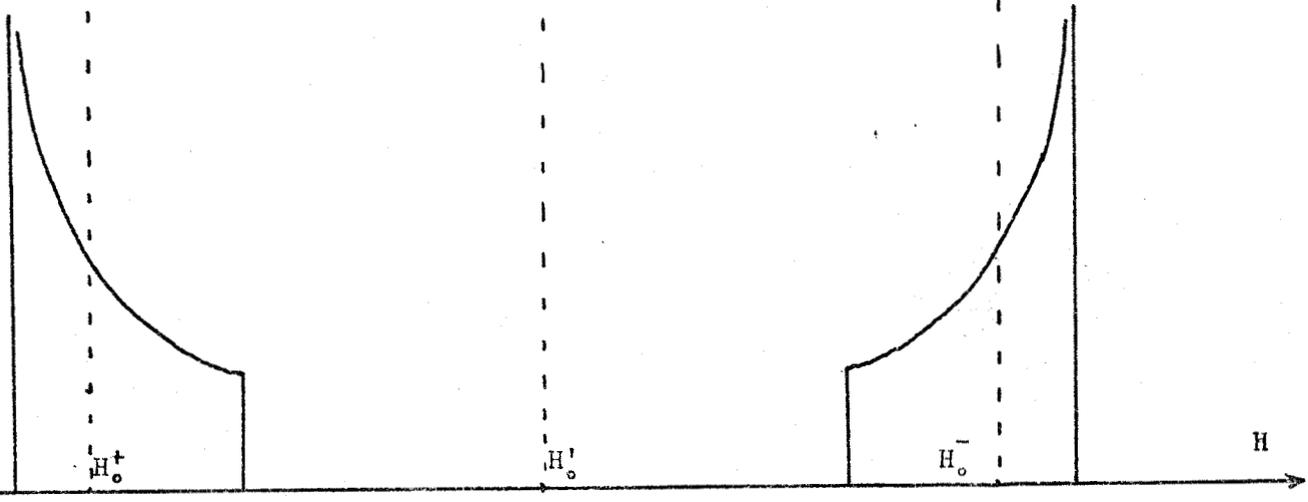
$H_0^+ - \frac{2}{3} \delta H$

$H_0^+ + \frac{1}{3} \delta H$

$H_0^- - \frac{1}{3} \delta H$

$H_0^- + \frac{2}{3} \delta H$

$T_{//} < 0$



$H_0^+ - \frac{1}{3} \delta H$

$H_0^+ + \frac{2}{3} \delta H$

$H_0^- - \frac{2}{3} \delta H$

$H_0^- + \frac{1}{3} \delta H$



Ainsi, dans le cas, par exemple, où $T_{//} > 0$, au lieu d'utiliser les fonctions :

$$I_p(H_R) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{3 T_{//} [T_{//} - 2 (H_R - H_O^+)]}} & \text{pour } -T_{//} \leq H_R - H_O^+ \leq \frac{T_{//}}{2} \\ 0 & \text{ailleurs} \end{cases}$$

pour $m_{I_4} = +1$

et

$$I_p(H_R) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{3 T_{//} [T_{//} + 2 (H_R - H_O^-)]}} & \text{pour } \frac{T_{//}}{2} \leq H_R - H_O^- \leq T_{//} \\ 0 & \text{ailleurs} \end{cases}$$

pour $m_{I_4} = -1$

nous utilisons, pour décrire les deux raies dissymétriques associées, les fonctions $I_p(H')$, définies partout en H' :

$$I_p(H') = \int_{H_O^+ - T_{//}}^{H_O^+ + \frac{T_{//}}{2} - \epsilon} K \frac{1}{\Delta_{M_I}} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \exp. \left[\frac{-2 (H' - H_R)^2}{\Delta_{M_I}^2} \right] \frac{1}{\sqrt{3 T_{//} [T_{//} - 2 (H_R - H_O^+)]}} dH_R$$

pour $m_{I_4} = +1$

(K est une constante de normalisation, et ϵ un infiniment petit par rapport à $T_{//}$), ce qui donne, après les changements de variables : $H_R - H_O^+ = H_r$ et $H' - H_O^+ = H$

$$I_p(H) = \int_{-T_{//}}^{+\frac{T_{//}}{2} - \epsilon} K \frac{1}{\Delta_{M_I}} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \exp. \left[\frac{-2 (H_r - H)^2}{\Delta_{M_I}^2} \right] \frac{1}{\sqrt{3 T_{//} [(T_{//} - 2 H_r)]}} dH_r$$

pour $m_{I_4} = +1$

et

$$I_p(H) = \int_{H_0^- + T_{//}}^{H_0^- - \frac{T_{//}}{2} + \epsilon} K \frac{1}{\Delta_{M_I}} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \exp. \left[\frac{-2(H' - H_R)^2}{\Delta_{M_I}^2} \right] \frac{1}{\sqrt{3T_{//} [T_{//} + 2(H_R - H_0^-)]}} dH_R$$

pour $m_{I_4} = -1$

On peut condenser les résultats en une seule formule, valable pour décrire les deux raies dissymétriques correspondant à $m_{I_4} = \pm 1$, dans le cas où $T_{//} > 0$.

$$I_p(H) = \int_{-m_{I_4} T_{//}}^{m_{I_4} \left(\frac{T_{//}}{2} - \epsilon \right)} \eta K \frac{1}{\Delta_{M_I}} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \exp. \left[\frac{-2(H_R - H)^2}{\Delta_{M_I}^2} \right] \frac{1}{\sqrt{3 m_{I_4} T_{//} [m_{I_4} T_{//} - 2 H_R]}} dH_R$$

Avec $\eta = \pm 1$ selon que $m_{I_4} = \pm 1$

On en déduit aisément la relation correspondant au cas où $T_{//} < 0$. Le coefficient K se calcule de telle manière que l'aire S sous la courbe $I_p(H)$ soit égale à 1, si la raie dissymétrique a un poids de 1.

$$S = \int_{-\infty}^{+\infty} I_p(H) dH = 1$$

En reportant la valeur de K trouvée dans l'expression de $I_p(H)$, on obtient l'expression finale du profil de chacune des raies dissymétriques de la paire considérée. Signalons que la valeur de δH , par rapport à Δ_{M_I} fixe l'importance de la dissymétrie. On peut alors recomposer l'ensemble des raies gaussiennes pures et de toutes les paires de raies dissymétriques pour obtenir le spectre résultant.

c) Simulation du spectre expérimental
.....

En pratique, dans une première étape, on simule le spectre expérimental en remplaçant les raies dissymétriques par des courbes gaussiennes de largeur Δ_{MT} , centrées en H_0^+ et H_0^- et dont le poids correspond à celui des raies dissymétriques concernées.

Cette première approche permet d'ajuster les paramètres A et A' qui sont liés à l'étendue en champ H du spectre. Ces valeurs, une fois fixées, ne sont plus modifiées par la suite.

Dans un second stade, on fait intervenir les raies dissymétriques calculées précédemment ; ceci fixe la valeur des paramètres a, b et δH et termine le calcul de simulation.

Cette façon de mener l'exploitation numérique nous permet d'étudier plus systématiquement l'influence des divers paramètres A, A' et H introduits dans l'hamiltonien de spin, compte tenu du modèle choisi pour le complexe paramagnétique.

Les principaux résultats sont résumés sur les fig. 28, 29, 30. A chaque fois, nous avons fait apparaître en pointillés le spectre expérimental pour permettre la comparaison.

L'étude faite avec l'ensemble de gaussiennes pures montre que le meilleur spectre de départ que nous avons réussi à obtenir correspond à $A = A' = 3,8$ G (voir fig. 28).

Nous avons introduit ensuite l'influence des raies dissymétriques au moyen du paramètre δH . La meilleure approche du spectre expérimental est réalisée pour $\delta H = 5$ G (voir fig. 29).

La précision sur les valeurs de A et A' est satisfaisante (meilleure que 15 %). Par contre, il subsiste une grande indétermination sur la valeur de δH . En effet, comme l'indique la fig. 30, nous obtenons une simulation pratiquement aussi bonne que sur la fig. 29, en prenant un autre lot de valeurs pour a, b, δH . De ce fait, nous n'avons pu déterminer le signe de $T_{//}$.

Ce manque d'unicité est lié à l'imprécision de la théorie faite qui conduit à une solution incomplète.

On remarque également que le spectre expérimental présente une dissymétrie qui n'apparaît pas dans nos résultats. Nous pensons que cet effet est dû à l'anisotropie du tenseur \bar{g} . Quelques essais faits dans ce sens ont confirmé cette hypothèse : l'anisotropie en \bar{g} semble être du même ordre de grandeur que celle en \bar{B} . Les calculs pourront donc être repris en supposant, pour simplifier, que \bar{g} et \bar{B} ont même système d'axes principaux.

FIG. 28 : SPECTRES DE POUFRE POUR (TCNE)⁻ ADSORBE

Courbe ——— Spectre simulé au moyen de gaussiennes pures
($\Delta_0 = 3,1 \text{ G}$; $\Delta_1 = 4,3 \text{ G}$) $A = A' = 3,8 \text{ G}$

Courbe - - - - - Spectre expérimental

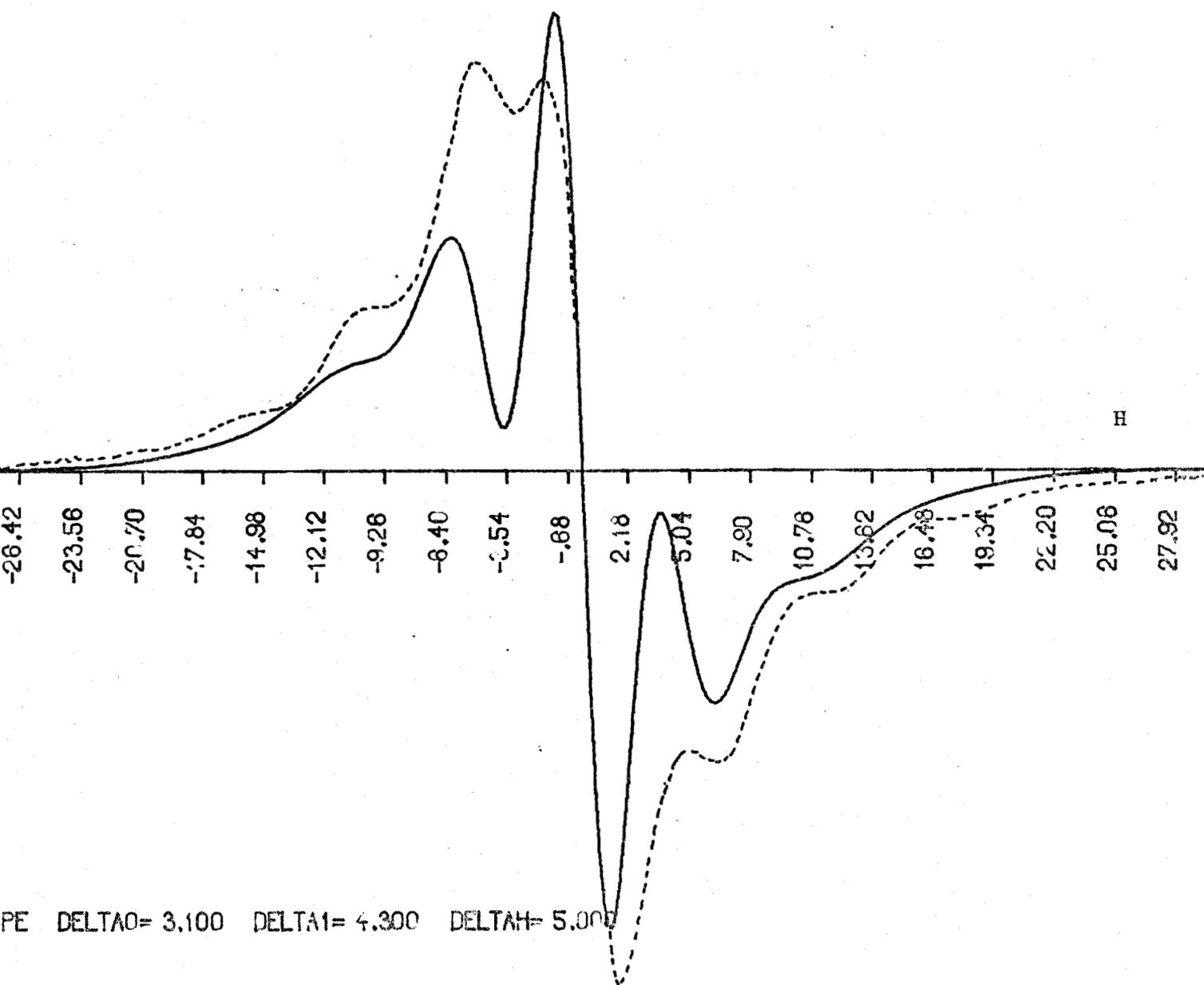


FIG. 29 : SPECTRES DE POUFRE POUR (TCNE)⁻ ADSORBE

Courbe — Spectre simulé ($\Delta_0 = 3,1 \text{ G}$; $\Delta_1 = 4,3 \text{ G}$)

$A = A' = 3,8 \text{ G}$ $\delta H = 5 \text{ G}$

Courbe - - - Spectre expérimental

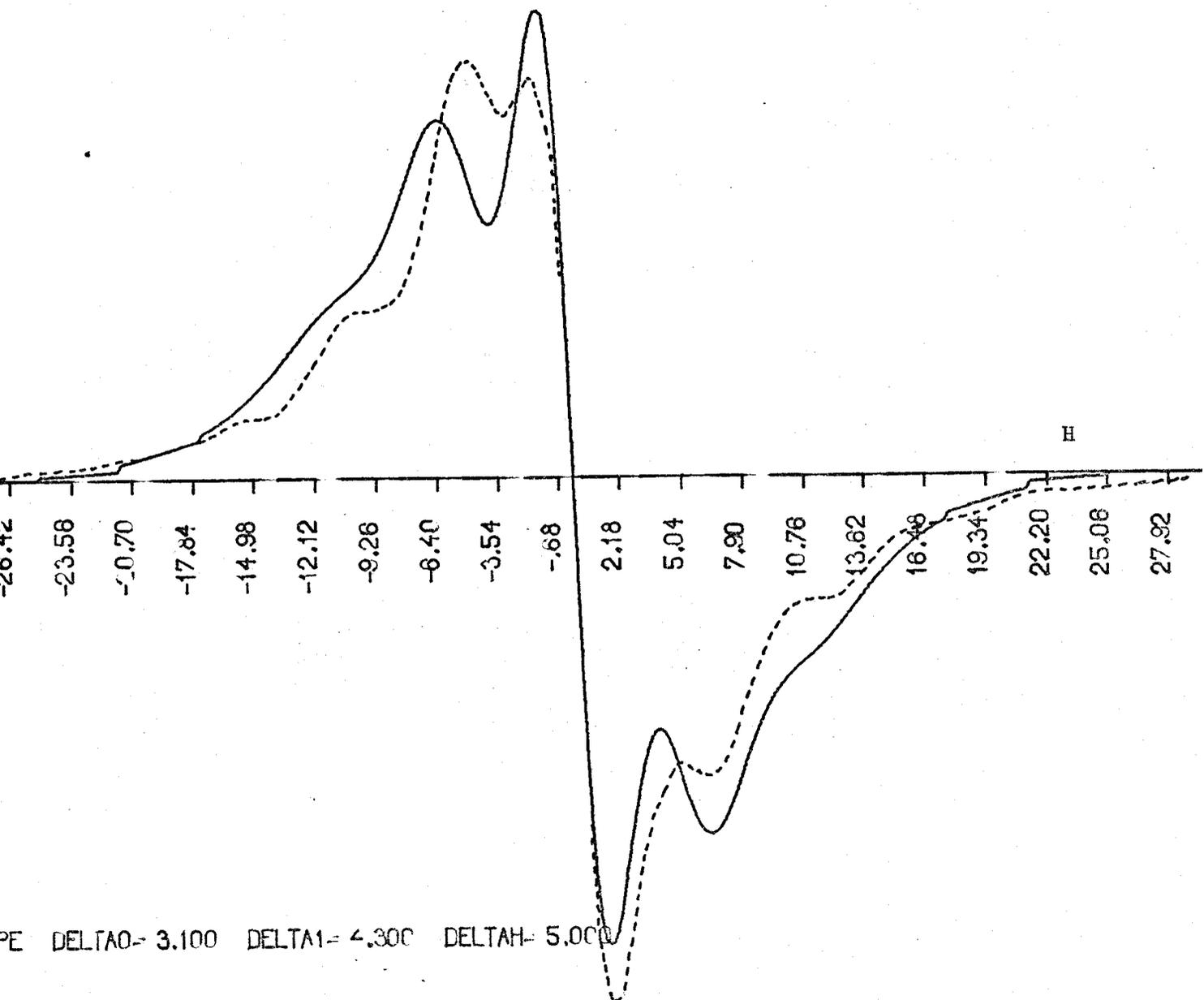
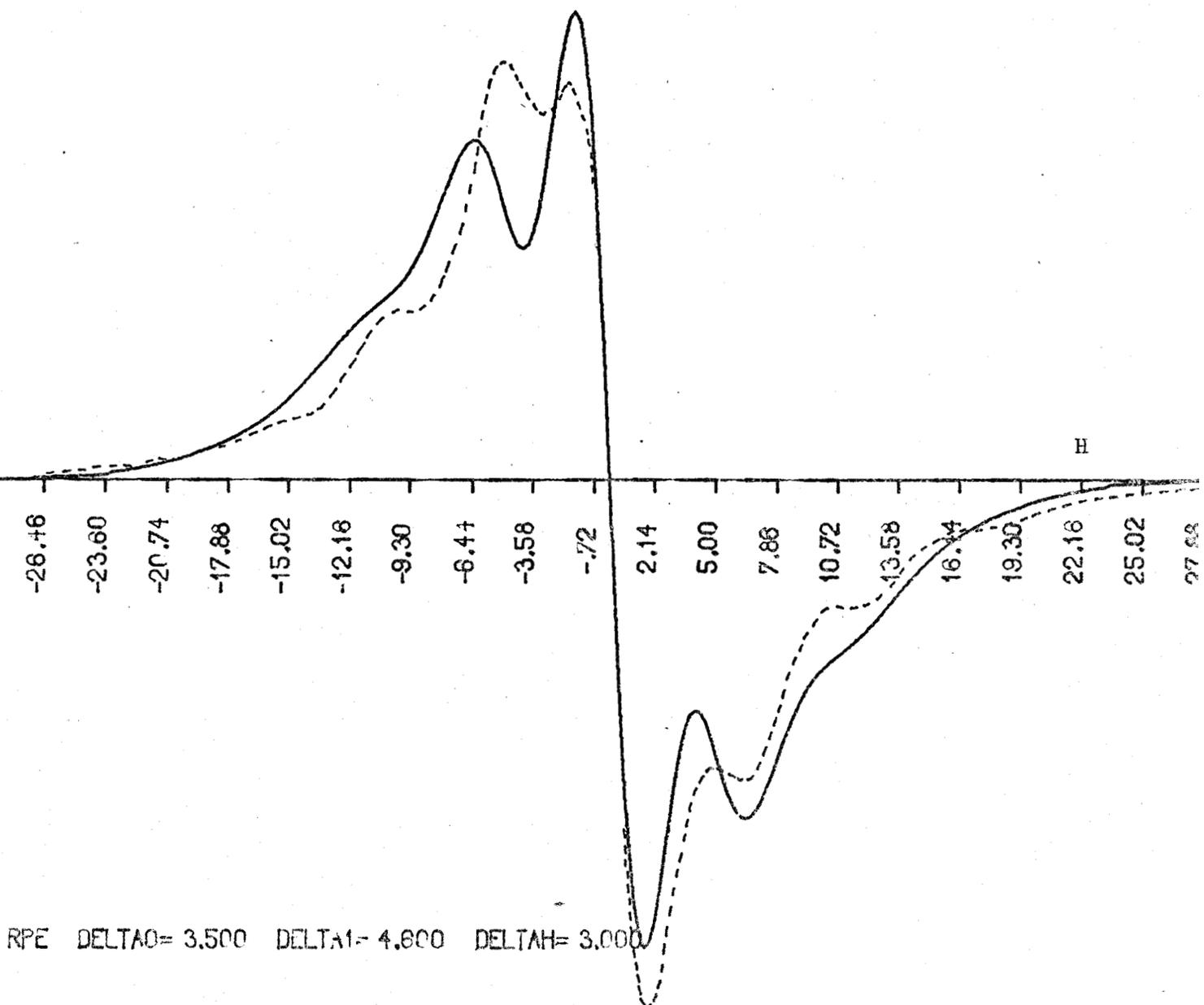


FIG. 30 : SPECTRES DE POUDDRE POUR (TCNE)⁻ ADSORBE

Courbe — Spectre simulé ($\Delta_0 = 3,5 \text{ G}$; $\Delta_1 = 4,6 \text{ G}$)
 $A = A' = 3,8 \text{ G}$ $\delta H = 3 \text{ G}$

Courbe - - - Spectre expérimental



CONCLUSION

Les études expérimentales par R.P.E. et par spectrométrie hertzienne sur la zéolithe 13 X font apparaître les résultats suivants :

La formation de centres paramagnétiques par absorption de TCNE se produit seulement pour une température d'activation de la zéolithe supérieure à 460°C. La courbe du nombre de centres R.P.E. fonction de la température de calcination présente un front raide pour la valeur remarquable de 470°C.

Par ailleurs, les caractéristiques des centres R.P.E. considérés sont identiques lorsque la zéolithe est calcinée entre 350°C et 750°C. Seul, le nombre de centres paramagnétiques créés est variable.

L'étude parallèle par spectrométrie hertzienne de la surface activée en absence de TCNE montre simplement une évolution continue de la fréquence critique et de l'amplitude du domaine II. Aucune variation brutale de ces grandeurs n'est enregistrée dans une gamme de températures voisines de 470°C.

La méthode utilisée en R.P.E. pour étudier la surface apporte donc, dans ce cas précis, des informations d'un type différent, qu'il convient de relier ultérieurement à celles fournies par la spectrométrie hertzienne.

D'autre part, la théorie élémentaire développée permet de conclure que les centres à l'origine du signal R.P.E. sont très probablement des complexes formés entre les molécules de TCNE et certains sites actifs de la surface.

Les mesures faites sur les spectres expérimentaux de (TCNE)⁻ adsorbé montrent que les valeurs de A et A' sont fort différentes de la valeur A₀, trouvée pour l'ion en solution. En effet, nous avons vérifié que, par simple déformation continue simulant une perte de résolution du spectre de l'ion libre, il n'est pas possible de retrouver le cas de l'ion adsorbé. Les paramètres hyperfins A et A', introduits dans l'hamiltonien de spin, sont donc très sensibles à l'effet de surface et permettent de le traduire d'une façon quantitative.

Nous avons vu, par ailleurs, que les spectres théorique et expérimental, pour l'ion adsorbé, ne se recouvrent pas de façon parfaite. En particulier, nos résultats ne font pas apparaître la dissymétrie qui existe sur la fig. 24. Ceci s'explique par le fait que nous avons négligé, dans nos calculs, l'anisotropie du tenseur \bar{g} .

En tenant compte de ce fait, nous pouvons donc compléter la détermination des termes prépondérants de l'hamiltonien de spin.

Signalons, de plus, que le modèle décrivant l'évolution des états de surface, en fonction de la température de dessiccation, n'est pas précisé pour le moment. Il est donc très difficile de relier les paramètres de l'hamiltonien de spin à des propriétés physico-chimiques de la surface. Dans ces conditions, une interprétation de la courbe du nombre de centres (TCNE)^{••}, en fonction de la température de calcination, semble prématurée.

Nous voyons ainsi que l'étude des sites actifs proprement dits, à travers celle des centres R.P.E., nécessite l'amélioration de nos résultats sur le plan théorique, et la poursuite d'une expérimentation complémentaire. Les conclusions de notre travail permettent de faire apparaître clairement certaines directions de recherche.

- Le calcul théorique du spectre de l'ion (TCNE)^{••} adsorbé doit être repris avec un hamiltonien de spin où intervient un terme de perturbation supplémentaire, dû à l'anisotropie du tenseur \bar{g} .

- Du point de vue expérimental, nous chercherons à dégager des corrélations entre les résultats de la R.P.E. et de la spectrométrie hertzienne, en reprenant la même étude diélectrique, cette fois sur une zéolithe 13 X, mise en contact avec la solution benzénique de TCNE. L'examen des modifications du spectre hertzien (en particulier, du domaine II) devrait nous renseigner sur le comportement des molécules adsorbées. Nous aurons, en même temps, à préciser, en R.P.E., la courbe déjà obtenue avec le TCNE autour de la température de 470°C, où semble se produire un phénomène intéressant. A cet effet, il sera important d'examiner l'influence du solvant et des concentrations sur la résolution des spectres R.P.E.

Par ailleurs, nous chercherons à compléter le tableau relatif aux propriétés d'adsorption de la surface du 13 X, en utilisant d'autres molécules dont l'affinité électronique est différente et aussi, à créer des ions radicalaires positifs.

Ces travaux sont en cours : ils doivent contribuer à un premier rapprochement des résultats de la R.P.E. et de la spectrométrie hertzienne, ainsi qu'à une meilleure compréhension des mécanismes que mettent en évidence chacune de ces méthodes de mesure. Il serait alors possible de les utiliser de manière systématique, pour l'étude des propriétés superficielles de corps poreux activés.

B I B L I O G R A P H I E

- | | | |
|------|---|---|
| (1) | FONTAINE J. | Thèse d'Etat - Lille, 1971 |
| (2) | GENGEMBRE L. | Thèse de 3e cycle - Lille, 1971 |
| (3) | KODRATOFF Y. | Thèse d'Etat - Lyon, 1967 |
| (4) | DOLLISH & KEITH HALL | J. Phys. chem. Vol 71 Nb 4 p. 1005 ; 1967 |
| (5) | KEITH HALL | Journal of catalysis 1 p. 5361 ; 1962 |
| (6) | PORTER & KEITH HALL | Journal of catalysis 5 p. 366.389 ; 1966 |
| (7) | BARTHOMEUF, PERRIN,
TRAMBOUZE | Soc. Chim. 5e série ; 1966 - Mémoires |
| (8) | FRIPIAT; LEONARD,
UYTTERHOEVEN | J. Phys. chem. Vol 69 Nb 10 p. 3274 ; 1965 |
| (9) | LUNSFORD | J. Phys. chem. Vol 74 Nb 7 p. 1518 ; 1970 |
| (10) | LUNSFORD | J. Phys. chem. Vol 72 Nb 12 p. 4163 ; 1968 |
| (11) | PERI & HANNAN | J. Phys. chem. Vol 64 p. 1526 ; 1960 |
| (12) | VEDRINE | Thèse d'Etat - Lyon, 1968 |
| (13) | WANG & LUNSFORD | J. Phys. chem. Vol 74 Nb 7 p. 1512 ; 1970 |
| (14) | STAMIREs & TURKEVICH | J. Amer. chem. Soc. 86 p. 757 ; 1964 |
| (15) | CHOQUET M. | D.E.A. - Lille, 1970 |
| (16) | BANDIERA, YOUNES BEN
TARIT, NACCACHE | Bul. Soc. chim. de France N° 10 p. 3419 ; 1969 |
| (17) | RICHARDSON | Journal of catalysis 9 p. 178 ; 1967 |
| (18) | MASSARDIER J. | Thèse - Lyon, 1968 |
| (19) | MC LAUGHLAN & MARSHALL | J. Phys. chem. Vol 74 Nb 6 p. 1359 ; 1970 |
| (20) | LEBRUN A. | Thèse d'Etat - Lille, 1953 |
| (21) | CHAPOTON A. | Thèse de 3e cycle - Lille, 1966 |
| (22) | RAVALITERA G. | D.E.A. - Lille, 1969 |
| (23) | GERBER J.C. | D.E.A. - Lille, 1969 |
| (24) | WACRENIER J.M. | Mémoire Ingénieur C.N.A.M. - Lille, 1965 |
| (25) | NENIN M. | Mémoire Ingénieur C.N.A.M. - Lille, 1966 |
| (26) | SCHOUTHEER | D.E.S. - Lille, 1964 |
| (27) | FONTAINE J. CHAPOTON A. | Proc. 12 Colloque AMPERE, Bordeaux, 1966
North Holland Publish Cy Amsterdam p. 367.373 |

- (28) LEBRUN A. LIEBAERT R. FONTAINE J., RISBOURG A. C.R. Acad. Sc., Paris 256 p. 5334 ; 1963
- (29) LEBRUN A. Contrat D.G.R.S.T. 62 F.R. 107, Rapport Interne I.R.E.L. 64.1 ; 1964
- (30) LEBRUN A. Colloque D.G.R.S.T., Rapport Interne I.R.E.L. 64.2 ; 1964
- (31) LEBRUN A. Rev. Gén. Elect. 74 N° 11 p. 948.954 ; 1965
- (32) VINDEVOGHEL J. D.E.A. - Lille, 1966
- (33) VINDEVOGHEL J. Thèse 3e cycle - Lille, 1968
- (34) LEBRUN A., LIEBAERT R., RISBOURG A. Proc. 12 Colloque AMPERE, Bordeaux, 1963 North Holland Publish Cy Amsterdam p. 359.366
- (35) WACRENIER J.M. Thèse 3e cycle - Lille, 1968
- (36) FONTAINE J., LEBRUN A. C.R. Acad. Sc. Paris, 266 p. 1227.1229 ; 1968
- (37) ABRAGAM A. Les principes du magnétisme nucléaire p.100 PUF 61
- (38) SOUTIF J. chem. Phys. Tome 61 N° 11.12 p. 1549 ; 1964
- (39) ORTON J.W. Electron Paramagnetic Resonance, London ILIFE Books Ltd, p. 4 & 5 ; 1968
- (40) KASANSKY & PARIISKY Congress in catalysis, Amsterdam, 1964 Vol 1 p. 367 - North Holland Publish Cy
- (41) ADRIAN Journal of Colloïde and Interface Science 26 317-354 ; 1968
- (42) MICHOULIER & DUCROS Electronic Magnetic Resonance and Solid Dielectric Proeedings of the XIIth Colloque AMPERE, Bordeaux, p. 125 ; 1963
- (43) RICHARDSON Journal of catalysis 9, 172 ; 1967
- (44) GERMAIN Catalogue hétérogène - Monographies DUNOD Chap. 3 p. 46 ; 1958
- (45) TURKEVICH, NOZAKI, STAMIREN Congress in catalysis, Amsterdam ; 1964 Vol 1 p. 586 North Holland Publish Cy
- (46) TETENYL, BABERNICS, GUCZI, SCHACHTER Congress in catalysis, Amsterdam ; 1964 Vol 1 p. 547 North Holland Publish Cy
- (47) DRUON C. Mémoire Ingénieur C.N.A.M. - Lille, 1970
- (48) ABRAGAM A. Les principes du magnétisme nucléaire p.44 PUF 1961
- (49) URSU I. La résonance paramagnétique électronique p. 51 DUNOD ; 1968
- (50) INGRAM D.J.E. Free radicals as studied by electron spin resonance, p. 128 - Butterworths scientific Publications ; 1958
- (51) ABRAGAM A. Les principes du magnétisme nucléaire p.46 PUF 1961
- (52) DRUON C. D.E.A. - Lille, 1971
- (53) PONCHEL D.E.S. - Lille, 1960
- (54) GINZTON E. Microwaves measurements p.448 Mc Graw Hill Co, 1967
- (55) URSU I. La résonance paramagnétique électronique, p. 247 DUNOD ; 1968

- (56) ABRAGAM A. Les principes du magnétisme nucléaire p.53 PUF 1961
- (57) VARIAN Notice technique du spectromètre V.4502
- (58) K. HERSCH Charles Molecular sieves - Reinhold Publ. Corp. p. 54
- (59) BREK Journal of chemical Education 678, Vol 41 Nb 12,1964
- (60) UNION CARBIDE
DOCUMENTATION
- (61) INGRAM D.J.E. Free radicals as studied by electron spin resonance, p. 219 - Butterworths scientific Publications ; 1958
- (62) L.S. SINGER & D.N. STAMIRENS J. chem. Phys. Vol 42 Nb 9 p. 3299 ; 1965
- (63) P.W. SELWOOD Magnetochemistry p. 27 ; Int. Publ. Inc. New York ; 1956
- (64) BERTHE Thèse 3e cycle - Lille, 1968
- (65) J.S. BROWN Robert Phys. Rev. Vol 121 Nb 5 p. 1379 ; 1961
- (66) ABRAGAM A. Les principes du magnétisme nucléaire p.38 PUF 1961
- (67) WYARD J. Sci. Instrum. Vol 42 p. 769 ; 1965
- (68) T. CASTNER, G. NEWELL, J. chem. Phys. Vol 32 Nb 3, p. 668 ; 1960
W.C. HOLTON, C.P. SLICHTER
- (69) I. URSU La résonance paramagnétique électronique ; p. 79, DUNOD ; 1968
- (70) L. NEEL Annales de Phys., tome 4, p. 249 ; 1949
- (71) P.W. ANDERSON Phys. Rev., Vol 93 Nb 4 ; 1954
- (72) KUMAGAI Phys. Rev., Vol 99 Nb 4 ; 1955
- (73) MULLIKEN R. J. Chim. phys. 61, p. 20 ; 1964
- (74) MULLIKEN R. J. Amer. chem. Soc. 74, p. 811 ; 1952
- (75) B. BLEANEY, K.W.H. STEVENS Repts. Prog. Phys. 16, p. 108 ; 1953
- (76) M.H.L. PRYCE Proc. Phys. Soc. A 63, p. 25 ; 1950
- (77) K.W.H. STEVENS Proc. Phys. Soc. A 65, p. 209 ; 1952
- (78) W.D. PHILIPPS, J.C. ROWELL J. chem. Phys. 33, p. 626 ; 1960
S.I. WEISSMAN
- (79) R.M. HAINES, A. PRYCE, J. chem. Soc. (B,G.B.) N° 5, p. 820 ; 1970
L. SHIELDS
- (80) BETHE Ann. de Phys. 3-133 ; 1929
- (81) A. ABRAGAM, M.H.L. PRYCE Proc. Roy. Soc. A 205, p. 135 ; 1951
- (82) R. LEFEBVRE J. Chim. phys. 61, p. 1592 ; 1964
- (83) A. ABRAGAM Les principes du magnétisme nucléaire, p.177 PUF 1961
- (84) A. CARRINGTON, ANDREW, Introduction to magnetic resonance, p. 94 et p. 110
D. Mc LACHLAN HARPER & ROW Publish
- (85) A. CARRINGTON, ANDREW, Introduction to magnetic resonance, p. 2 et p. 36 ;
D. Mc LACHLAN HARPER & ROW Publish

- (86) J.W. ORTON Electron paramagnetic resonance, p. 42 ;
London Ilife Books Ltd ; 1968
- (87) A.CARRINGTON,ANDREW,Introduction to magnetic resonance, p. 21
D. Mc LACHLAN HARPER & ROW Publish
- (88) FRANK J. ADRIAN J. of Colloid and Interface Sc 26-317 ; 1968
- (89) D.L. GRISCOM J. chem. Phys. Vol 55 Nb 3, 1113 ; 1971
- (90) I. URSU La résonance paramagnétique électronique, p. 132-136-147,
DUNOD ; 1968
- (91) A. ABRAGAM Les principes du magnétisme nucléaire, p.130 PUF 1968
- (92) D. STAMIREs,
J. TURKEVITCH J. A. C. S. Vol 86 Nb 5, p. 749 ; 1964

