50376
1975
100

N° d'ordre : 556

50376
1975
100

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

(ELECTRONIQUE)

par

Daniel PASQUET

CONTRIBUTION A L'ANALYSE DU SPECTRE DE RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE D'UNE ZEOLITHE X AYANT ADSORBE DU TETRACYANOETHYLENE

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE LILLE
Section de SCIENCES

Soutenue le 26 Septembre 1975, devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :	MM.	A.	LEBRUN	Président
		J.M.	WACRENIER	Rapporteur
		J.P.	BONNELLE	Examinateur
		G.	SALMER	Examinateur
		P.	THERY	Examinateur

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Spectrométrie des Solides de l'Université des Sciences et Techniques de Lille.

Je remercie Monsieur le Professeur LEBRUN qui m'a accueilli dans son Laboratoire et qui me fait l'honneur de présider mon jury.

Je tiens à remercier Monsieur BONNELLE d'avoir accepté de juger ce travail.

Monsieur le Professeur SALMER m'a fait l'honneur de participer à mon jury. Je lui en suis très reconnaissant.

Je remercie Monsieur THERY d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur WACRENIER dont la compétence et l'amicale collaboration ont été des éléments essentiels pour mener à bien cette étude.

Je remercie vivement tous les membres de l'Equipe de Spectrométrie des Solides et tout particulièrement Messieurs TABOURIER et DRUON pour leur aide efficace et l'amitié qu'ils ont bien voulu me témoigner.

Enfin, je remercie vivement Mesdames DECOUSU et CASTEGNIER, ainsi que tous ceux qui ont contribué sur le plan technique et administratif à l'élaboration de ce travail.

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION 1

Bibliographie 4

CHAPITRE I - RAPPEL DES ETUDES ANTERIEURES

I - 1 CONDITIONS EXPERIMENTALES 5

I - 1 - 1 Spectromètre 5

I - 1 - 2 Préparation des échantillons 6

I - 2 MESURES SUR UNE ZEOLITHE 13X AYANT ADSORBE DU T.C.N.E. 8

I - 2 - 1 Principaux résultats expérimentaux 8

I - 2 - 2 Conclusion 11

I - 3 ANALYSE NUMERIQUE DU SPECTRE 11

I - 3 - 1 Simulation du spectre expérimental 11

I - 3 - 2 Modèles proposés pour l'interprétation des spectres R.P.E. 12

I - 3 - 3 Conclusion 16

Bibliographie 17

Pages

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

II - 1 REACTION ZEOLITHE 13 X - T.C.N.E. SOUS PHASE GAZEUSE 18

II - 1 - 1 Préparation de l'échantillon 18

II - 1 - 2 Spectres R.P.E. relevés lors d'une réaction en phase gazeuse 19

II - 1 - 3 Influence du benzène 21

II - 1 - 4 Conclusion 21

II - 2 SPECTRE R.P.E. D'UNE ZEOLITHE 10 X AYANT ADSORBE DU T.C.N.E... 23

II - 2 - 1 Réaction en phase liquide 23

II - 2 - 2 Réaction en phase gazeuse 23

II - 2 - 3 Conclusion 28

II - 3 FORME DU SPECTRE R.P.E. EN BANDE Q 28

II - 4 CONCLUSION 30

Bibliographie 31

Pages

CHAPITRE III - ETUDE NUMERIQUE DU SPECTRE R.P.E. D'UNE ZEOLITHE 13 X AYANT ADSORBE DU T.C.N.E. EN SOLUTION BENZENIQUE.

III - 1 GENERALITES 32

III - 2 HAMILTONNIEN DE SPIN 32

III - 3 FORME DES RAIES ELEMENTAIRES 34

III - 3 - 1 Profil des raies élémentaires 34

III - 3 - 2 Relation entre les caractéristiques des raies élémentaires 34

III - 3 - 3 Conclusion 35

III - 4 DETERMINATION NUMERIQUE DES PARAMETRES 35

III - 4 - 1 Paramètres utilisés dans le calcul de simulation.. 35

III - 4 - 2 Principe du calcul d'optimalisation..... 36

III - 5 RESULTATS DE L'ANALYSE NUMERIQUE DU SPECTRE 38

III - 5 - 1 Comparaison entre les simulations effectuées avec des formes de raies élémentaires gaussiennes et lorentziennes 38

III - 5 - 2 Valeurs optimales des paramètres 40

III - 5 - 3 Précision sur la détermination des paramètres 41

III - 5 - 4 Reconstitution des spectres de chaque espèce paramagnétique 42

III - 6 CONCLUSION 42

Bibliographie 45

Pages

CHAPITRE IV : APPLICATION A L'ETUDE DE LA SECONDE ESPECE PARAMAGNETIQUE

IV - 1 ETUDE EN BANDE Q. EXISTENCE DE LA SECONDE ESPECE PARAMAGNETIQUE ... 46

IV - 1 - 1 Généralités 46

IV - 1 - 2 Simulation du spectre en bande Q 46

IV - 1 - 3 Conclusion 48

IV - 2 FORME DU SPECTRE DE LA SECONDE ESPECE PARAMAGNETIQUE 49

IV - 3 CONCLUSION 49

Bibliographie 52

Pages

CHAPITRE V : APPLICATIONS A L'INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

V - 1 ANALYSE DE L'INFLUENCE DES CONDITIONS EXPERIMENTALES SUR LA FORME DU SPECTRE DE CHAQUE ESPECE PARAMAGNETIQUE 53

V - 1 - 1 Généralités 53

V - 1 - 2 Influence du benzène 53

V - 1 - 3 Influence de la nature du cation de la zéolithe 55

V - 2 INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX 57

V - 2 - 1 Rappel des résultats expérimentaux et numériques 57

V - 2 - 2 Interprétation 57

Bibliographie 59

CONCLUSION 60

Bibliographie 62

Pages

ANNEXES

A - 1 MESURE DU FACTEUR SPECTROSCOPIQUE g 63

A - 2 ANISOTROPIES DES TENSEURS $\bar{\bar{g}}$ et $\bar{\bar{A}}$ 66

A - 2 - 1 Anisotropie du spectre pour un seul ^{14}N 66

A - 2 - 1 - 1 Transitions possibles 67

A - 2 - 1 - 2 Anisotropie de $\bar{\bar{g}}$ 68

A - 2 - 1 - 3 Anisotropie de $\bar{\bar{A}}$ 68

A - 2 - 1 - 4 Amplitude de chaque raie 69

A - 2 - 1 - 5 Spectre de raies 70

A - 2 - 1 - 6 Tracé du spectre 71

A - 2 - 2 Anisotropie avec quatre noyaux ^{14}N 71

A - 2 - 2 - 1 Transitions 71

A - 2 - 2 - 2 Amplitude de chaque raie 72

A - 2 - 2 - 3 Tracé du spectre 72

A - 3 PROGRAMMES DE CALCUL UTILISES 73

A - 3 - 1 Programme d'optimalisation 73

A - 3 - 2 Précision sur la détermination des paramètres 73

A - 3 - 2 - 1 Caractérisation de la précision 73

A - 3 - 2 - 2 Résultats 74

A - 4 STRUCTURE DES ZEOLITHES X 77

A - 4 - 1 Tétraèdre fondamental 77

A - 4 - 2 Bloc élémentaire 77

A - 4 - 3 Maille élémentaire 77

A - 4 - 4 Remarque sur les zéolithes Y 78

Bibliographie 80

INTRODUCTION

L'étude des propriétés électriques, magnétiques et thermodynamiques des corps poreux et en particulier des zéolithes synthétiques a pris une grande importance due au nombre croissant d'applications dont ces corps ont fait l'objet dans l'industrie durant ces dernières années. Le Laboratoire de Spectrométrie des Solides s'est attaché à mettre en évidence les corrélations qui existent entre ces diverses propriétés afin de les relier à l'activité catalytique à la surface de ces corps. Cette étude a nécessité la mise au point d'un ensemble de dispositifs de mesure de la permittivité complexe des solides à large bande de fréquence (de 1 Hz à 26 GHz) et la construction d'un spectromètre R.P.E. (résonance paramagnétique électronique). Des méthodes complémentaires ont été utilisées : l'analyse thermique différentielle, l'absorption en infrarouge, etc. Notre travail se place dans le domaine de la R.P.E.

L'étude par R.P.E. de la surface des corps peut s'envisager de trois façons différentes :

a) On peut étudier le paramagnétisme de la surface, celle-ci ayant subi un traitement préalable approprié (changement de cation, défaut créé par irradiation,...).

b) On peut observer les modifications des propriétés d'un corps paramagnétique (nitroxyde par exemple) adsorbé sur la surface active.

c) On peut suivre l'évolution des propriétés d'un corps diamagnétique adsorbé sur la surface active et devenant paramagnétique.

Cette dernière méthode a été utilisée au Laboratoire de Spectrométrie des Solides par P. TABOURIER et C. DRUON et donnée dans plusieurs publications[(1)(2)].

Dans une première phase, P. TABOURIER[1] a étudié le paramagnétisme créé par l'adsorption de tétracyanoéthylène (T.C.N.E.) sur la surface d'une zéolithe 13 X. Il a mis en évidence l'influence de la température de dessiccation des échantillons utilisés sur les propriétés paramagnétiques observées. Il a proposé un premier modèle théorique permettant le calcul du spectre expérimental.

C. DRUON[2] a poursuivi ce travail en étudiant systématiquement l'influence du traitement thermique de la surface sur ses propriétés paramagnétiques et diélectriques. Il a complété le modèle de calcul en faisant l'hypothèse de l'existence de deux espèces paramagnétiques distinctes. Il est parvenu à simuler le spectre expérimental de façon satisfaisante en assimilant chaque raie élémentaire du modèle théorique à une courbe de forme gaussienne.

Dans ce travail, nous reprenons cette étude en nous intéressant essentiellement à l'étude de la forme du signal R.P.E. enregistré. Sur le plan expérimental, nous recherchons systématiquement les conditions de mesure et de préparation des échantillons susceptibles de modifier la forme du signal R.P.E. relevé. Par ailleurs, nous utilisons le modèle théorique à deux espèces paramagnétiques distinctes proposé par C. DRUON pour mettre au point une méthode de calcul permettant de déterminer systématiquement les caractéristiques rendant compte des propriétés paramagnétiques du complexe formé. De plus, nous apportons des précisions concernant l'existence et la nature de chaque espèce paramagnétique.

Dans le premier chapitre de ce travail, nous rappelons les principaux résultats expérimentaux et numériques obtenus par P. TABOURIER[1] et C. DRUON[2].

Dans le chapitre II, nous examinons l'influence de plusieurs paramètres physico-chimiques de préparation et de mesure sur la forme du signal R.P.E., en particulier les conditions d'adsorption du T.C.N.E. sur la surface, la nature des cations de la zéolithe et la fréquence de mesure.

Au chapitre III nous proposons une méthode d'optimalisation permettant de déterminer le spectre simulé le plus proche du spectre expérimental en utilisant un modèle à deux espèces paramagnétiques. Nous examinons l'influence du profil de courbe, attribué à chaque raie (forme gaussienne ou lorentzienne), sur la qualité de la simulation, l'unicité de la solution, la valeur de paramètres calculés et la précision avec laquelle ils sont déterminés.

Nous proposons au chapitre IV une vérification expérimentale du modèle théorique de C. DRUON en effectuant des mesures R.P.E. à des fréquences différentes. Cette vérification nous permet d'envisager l'étude du spectre de la seconde espèce paramagnétique.

Enfin, nous étudions dans le chapitre V, l'influence de plusieurs paramètres physico-chimiques (présence ou absence de benzène, nature du cation de la zéolithe) sur le spectre R.P.E. de chacune des deux espèces paramagnétiques afin d'en préciser la nature. A l'aide des résultats expérimentaux et numériques précédents, nous proposons une interprétation des propriétés paramagnétiques du complexe "zéolithe-T.C.N.E.".

BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION

1 - P. TABOURIER - Thèse de 3è Cycle (Lille 1972)

2 - C. DRUON - Thèse de 3è Cycle (Lille 1974)

CHAPITRE I : RAPPEL DES ETUDES ANTERIEURES

Dans ce chapitre, nous rappelons les principaux résultats déjà obtenus par R.P.E. sur différents échantillons de zéolithe 13X ayant adsorbé du tétracyanoéthylène (TCNE). Nous faisons un examen critique des résultats expérimentaux des études physico-chimiques et des analyses numériques correspondantes qui ont été menées par P. TABOURIER[1] et C. DRUON[4].

I - 1 CONDITIONS EXPERIMENTALES

Nous rappelons les caractéristiques du spectromètre RPE utilisé. Nous indiquons ensuite les différents modes de préparation des échantillons de zéolithe.

I - 1 - 1 Spectromètre

Le spectromètre utilisé a été réalisé au Laboratoire. Il a été décrit en détail par ailleurs[1][2][3]. La figure I-1 en donne un schéma synoptique succint.

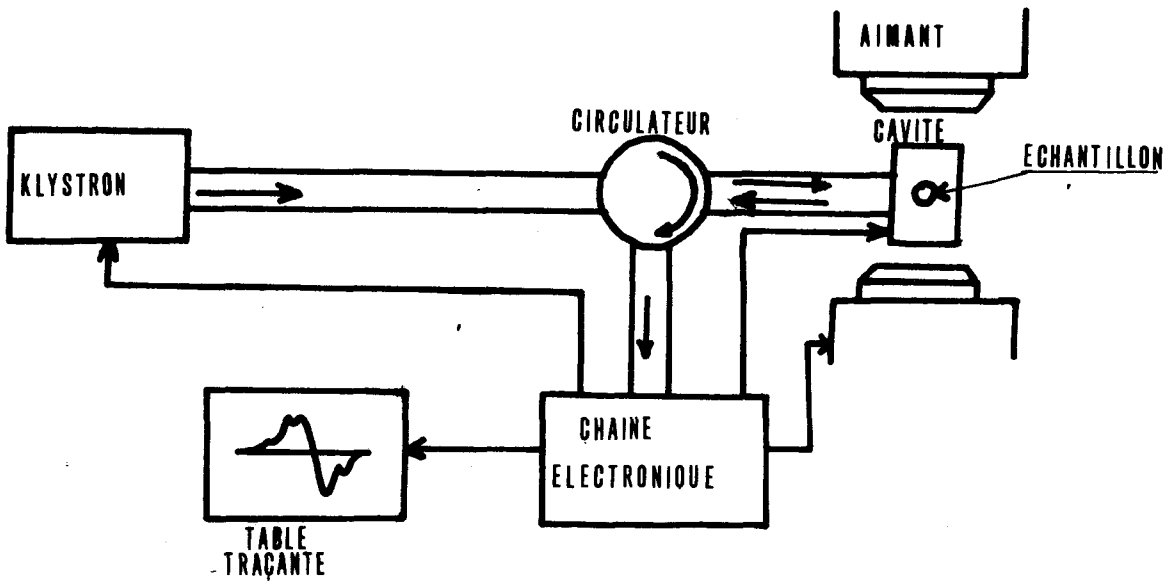


Figure 1 - 1 : Schéma synoptique du spectromètre.

L'appareil permet de tracer la dérivée du signal d'absorption en fonction du champ magnétique continu appliqué à l'échantillon.

La fréquence du générateur est ajustable autour de 9 GHz et la puissance de l'onde incidente est réglable de 0,1 à 100 mW. La cavité est cylindrique et résonne sur le mode TE 011. Le champ magnétique peut varier de 0 à 3900 gauss.

La sensibilité de l'appareil, 2×10^{12} ΔH. spins, suffit pour l'étude physico-chimique envisagée. Il est possible de mesurer le nombre de centres paramagnétiques contenus dans l'échantillon par comparaison avec un échantillon témoin : le "Strong Pitch" VARIAN.

L'introduction d'un dewar dans la cavité permet d'effectuer des mesures en basse température dans la gamme -130°C + 20°C.

Nous décrivons dans l'annexe 1 le procédé de mesure du facteur spectroscopique g. La méthode que nous avons développée permet l'utilisation d'une cavité simple à la différence du procédé VARIAN qui utilise une cavité double.

I-1-2- Préparation des échantillons

L'adsorption de T.C.N.E. est réalisée sur des échantillons de zéolithes 13X et 10X fournis par la Société LINDE du groupe UNION CARBIDE.

Nous décrivons dans l'annexe 4 la structure de ces zéolithes.

Les échantillons subissent une préparation thermique avant l'adsorption de T.C.N.E. Comme l'indique le tableau récapitulatif I-1, cette préparation comporte 2 phases appelées "prétraitement" et "traitement". Le "prétraitement", lorsqu'il a lieu, est fait sous oxygène. Le "traitement" comprend une dessiccation sous azote ou sous vide. C. DRUON[4] a consacré une étude complète à l'influence du mode de préparation de la zéolithe sur les résultats observés.

Tableau I - 1

PRETRAITEMENT		TRAITEMENT	
Nature	Durée	Nature	Durée
A U C U N		Sous N_2 à T_c	8 H
A U C U N		Sous vide à T_c	8 H
Sous O_2 à T_c - 10 deg	8 H	Sous vide à T_c	15 H
Sous O_2 à 300 °C	8 H	Sous N_2 à 400°C	15 H
	15 H	Sous vide à 400°C	8 H
Sous O_2 à 300°C puis sous vide à 25°C	6 H 3 H	Sous N_2 à 400°C	15 H

T_c est appelée température de dessiccation.

Dans tous les cas, l'adsorption du T.C.N.E. en solution dans le benzène a lieu sous vide, après dégazage de la zéolithe. La figure I-2 représente le dispositif simple utilisé pour réaliser l'ensemble de ces opérations. Le produit est amené dans le tube de quartz pour la mesure R.P.E.

BUS LILLE

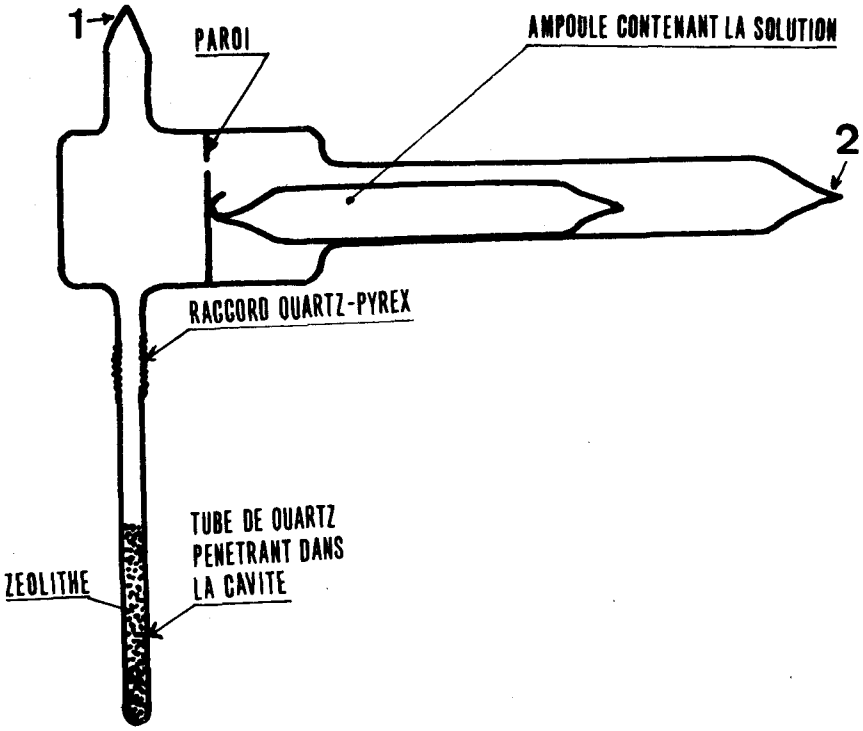


Figure I - 2 : Dispositif utilisé pour le dégazage de la zéolithe et l'adsorption du T.C.N.E. sur la zéolithe.

I - 2 MESURES SUR UNE ZEOLITHE 13X AYANT ADSORBE DU T.C.N.E.

I - 2 - 1 Principaux résultats expérimentaux

Les études antérieures menées par P. TABOURIER[1] et C. DRUON[4] ont permis une première analyse du signal R.P.E. d'une zéolithe ayant adsorbé du T.C.N.E. en solution benzénique. Cette analyse a été faite pour déterminer l'influence de deux types de paramètres sur le spectre R.P.E. enregistré.

a) D'une part, les paramètres physico-chimiques qui sont :

- les paramètres caractérisant la préparation thermique subie par l'échantillon (voir tableau I-1),
- la température de dessiccation choisie pour le traitement thermique,
- la concentration de la solution benzénique du T.C.N.E.,
- le temps de contact entre cette solution et une masse donnée de zéolithe 13X,
- le rapport du nombre de noyaux Si au nombre de noyaux Aℓ dans la structure de la zéolithe (mesures R.P.E. sur une zéolithe Na Y effectuées par C. BOURGEOIS[9]).

b) D'autre part, des paramètres relatifs aux conditions de mesure :

- puissance hyperfréquence envoyée sur l'échantillon,
- température de mesure.

Dans ces conditions, trois résultats essentiels apparaissent :

- le nombre de centres paramagnétiques créés, proportionnel à l'aire sous la courbe d'absorption du spectre R.P.E., dépend fortement de la valeur fixée pour les paramètres de types a et b. La loi d'évolution du nombre de centres en fonction de ces paramètres est toujours complexe[1][4].

- la forme du spectre R.P.E. relevé dans des conditions favorables d'enregistrement (en particulier en l'absence de saturation hyperfréquence) ne subit pas de modification sensible lorsqu'on fait varier les paramètres de types a et b énumérés ci-dessus. La figure I-3 représente la forme de ce spectre.

- l'amplitude du signal R.P.E. enregistré est une fonction croissante du nombre de noyaux d'aluminium présents dans la structure. Ce résultat confirme les conclusions de B.D. FLOCKHART, L. McLOUGHLIN et R.C. PINK[10] concernant les zéolithes Y, les silice - alumines et l'alumine, et de J. MASSARDIER[11] concernant les silices.

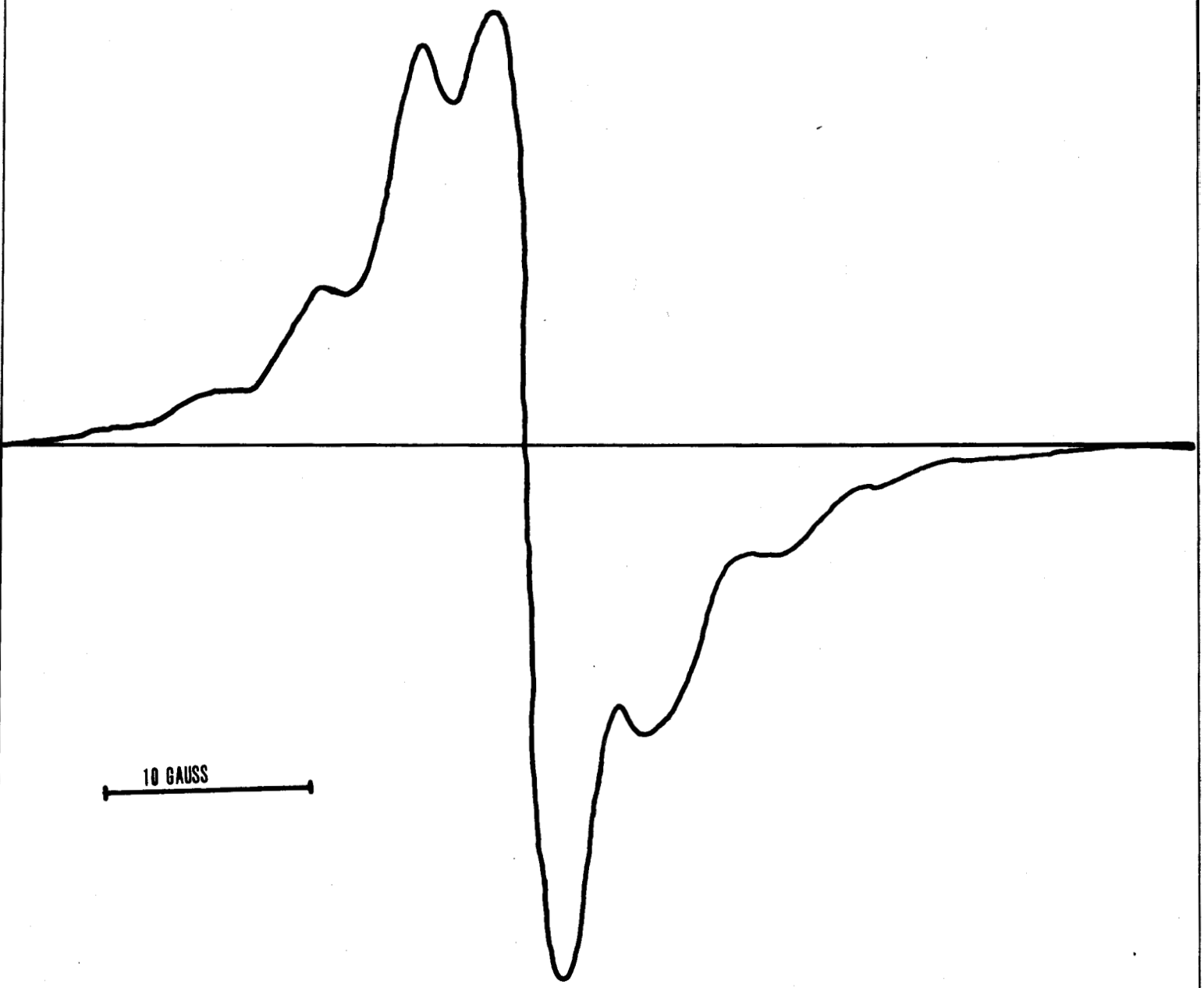


Figure I - 3 : Spectre R.P.E. d'une zéolithe 13X ayant adsorbé du TCNE en solution benzénique.

BUS LILLE

I - 2 - 2 Conclusion

Les remarques précédentes relatives à l'invariance de la forme du spectre R.P.E. sont intéressantes par leur simplicité face à la complexité des résultats concernant le nombre de centres R.P.E. créés dans des conditions variées. Cependant, cette invariance ne doit pas être considérée comme totale car l'étude expérimentale précédente n'a mis en jeu qu'un nombre de paramètres limités. En particulier :

- l'adsorption du T.C.N.E. est toujours pratiquée en solution benzénique.
- tous les cations présents dans la structure de la zéolithe sont des cations Na^+.
- les mesures sont toutes effectuées pour une fréquence voisine de 9 GHz.

La partie expérimentale de notre travail a consisté à faire varier de nouveaux paramètres dans le but de mettre en évidence leur influence directe sur la forme du spectre.

En particulier :

a) parmi les paramètres physico-chimiques, nous avons :

1- modifié le mode d'adsorption en mettant en contact la zéolithe avec du T.C.N.E. en phase gazeuse et non plus en solution dans du benzène.

2- changé le type de cation dans la structure en effectuant des mesures sur une zéolithe 10X dans laquelle des cations Ca^{++} se substituent à une partie des cations Na^+.

b) en ce qui concerne les conditions de mesure, nous avons effectué des relevés pour une fréquence de 35 GHz.

I - 3 ANALYSE NUMERIQUE DU SPECTRE

I - 3 - 1 Simulation du spectre expérimental

L'analyse numérique du spectre a été entreprise en utilisant une méthode de simulation. Cette méthode repose sur l'exploitation d'un hamiltonnien de spin déterminé à-priori à partir d'un modèle tenant compte des interactions mises en jeu.

Les valeurs des paramètres phénoménologiques qui interviennent dans l'hamiltonnien permettent de déterminer un spectre calculé. Ces valeurs sont ajustées de façon à obtenir la meilleure superposition entre le spectre expérimental et le spectre calculé. Lorsque la superposition est satisfaisante, la solution apparaît comme une justification à-postériori du modèle proposé.

I - 3 - 2 Modèles proposés pour l'interprétation des spectres R.P.E.

Le paramagnétisme de l'ion T.C.N.E$^{\overline{\cdot}}$ à l'état de radical libre est bien connu[(1)(5)(6)(7)]. Son spectre R.P.E. symétrique se compose de neuf raies élémentaires distantes de 1,65 gauss et de poids respectifs : 1:4:10:16:19:16:10:4:1. Ceci indique que l'électron célibataire responsable du paramagnétisme intéragit de façon équivalente avec les quatre noyaux ^{14}N de l'ion T.C.N.E$^{\overline{\cdot}}$.

Dans le cas du complexe "zéolithe 13X - T.C.N.E.", le spectre s'étend sur une largeur totale de 50 gauss environ (figure I-3) et présente une dissymétrie importante. Ses caractéristiques sont donc très différentes de celles de l'ion T.C.N.E$^{\overline{\cdot}}$ libre qui s'étend sur 20 gauss.

a) Compte-tenu des résultats rappelés au § I-2-1, P. TABOURIER[(1)] a fait l'hypothèse que le spectre R.P.E. est dû à la résonance d'un seul type de centres paramagnétiques. Ces centres sont identifiés à des ions T.C.N.E$^{\overline{\cdot}}$ liés au complexe "zéolithe-T.C.N.E.". Dans ces conditions, on peut reprendre formellement le même hamiltonnien de spin que celui proposé pour un ion T.C.N.E$^{\overline{\cdot}}$ libre :

$$\mathcal{H}_S = \beta\, \vec{H}.\bar{\bar{g}}.\vec{S} + \sum_{i=1}^{4} \vec{S}.\bar{\bar{A}}_i.\vec{I}_i$$

où la sommation porte sur les quatre noyaux ^{14}N.

P. TABOURIER[(1)] a supposé le tenseur spectroscopique $\bar{\bar{g}}$ isotrope. Il a tenté de simuler le spectre expérimental à partir de deux hypothèses différentes :

1°) en particularisant un noyau ^{14}N. Les paramètres hyperfins $\bar{\bar{A}}_i$ étant supposés isotropes, il a attribué à l'un d'entre eux une valeur différente des trois autres.

2°) En supposant les quatre noyaux ^{14}N équivalents. Dans ce cas, il admet que les tenseurs hyperfins $\bar{\bar{A}}_i$ sont anisotropes et équivalents.

Aucune de ces deux hypothèses n'a permis d'aboutir à une simulation satisfaisante.

C. DRUON[4] a poursuivi cette étude en supposant que les tenseurs hyperfins $\bar{\bar{A}}_i$ sont isotropes et égaux et que le tenseur spectroscopique $\bar{\bar{g}}$ est anisotrope. Avec ces hypothèses, il n'est pas parvenu à une simulation satisfaisante du spectre expérimental.

b) Dans un travail préliminaire nous avons également tenté de rendre compte du spectre expérimental en admettant l'existence d'une seule espèce paramagnétique. Nous avons considéré un hamiltonnien de spin plus complet faisant intervenir :

- une anisotropie du tenseur spectroscopique $\bar{\bar{g}}$
- une anisotropie du tenseur hyperfin $\bar{\bar{A}}$ commun aux quatre noyaux ^{14}N
- l'interaction Leeman nucléaire avec les quatres noyaux ^{14}N.

Nous avons utilisé une méthode numérique proposée par J. LEFEBVRE et R. MARUANI[8] que nous rappelons dans l'annexe 2 pour simuler le spectre. Nous n'avons pas pu mettre en évidence l'existence d'un ensemble de valeurs pour les paramètres de l'hamiltonnien permettant de simuler le spectre expérimental de façon satisfaisante.

Il ne semble donc pas possible de rendre compte du spectre expérimental en supposant l'existence d'un seul type de centres paramagnétiques.

c) A partir de ces résultats, C. DRUON[4] a été amené à considérer deux espèces paramagnétiques distinctes. La première espèce est attribuée à un ion T.C.N.E.$^-$ en interaction avec la surface. C. DRUON n'a pas précisé la nature de la seconde espèce.

Dans ces conditions, l'hamiltonnien de spin utilisé pour le calcul de simulation s'écrit :

$$\mathcal{H}_S = \mathcal{H}_{S_1} + \mathcal{H}_{S_2}$$

Le premier terme correspondant aux ions T.C.N.E$^{\overline{\cdot}}$ prend alors la forme suivante :

$$\mathcal{H}_{S_1} = g_\circ \beta \vec{H}.\vec{S} + A \sum_{i=1}^{4} \vec{S}.\vec{I}_i$$

Dans cette expression simplifiée, le facteur spectroscopique g et l'écart hyperfin A sont supposés isotropes.

C. DRUON a considéré que le spectre de la seconde espèce est constitué d'une raie simple. Son hamiltonnien de spin est donc représenté par l'expression suivante :

$$\mathcal{H}_{S_2} = g' \beta \vec{H}.\vec{S}'.$$

Chacune des dix raies élémentaires introduites à partir de l'hamiltonnien de spin est représentée par une courbe de forme gaussienne dérivée affectée d'un poids et d'une largeur appropriés.

Après ajustement des différents paramètres, la courbe simulée indiquée sur la figure I-4 décrit le spectre expérimental de façon satisfaisante. L'écart hyperfin A de l'ion T.C.N.E$^{\overline{\cdot}}$ est de 4,5 gauss. Les valeurs de g et g' sont telles que le décalage en champ du centre de la raie simple de la seconde espèce par rapport à celui de la raie composée attribuée aux ions T.C.N.E$^{\overline{\cdot}}$ est de 0,6 gauss. Le poids du spectre correspondant aux ions T.C.N.E$^{\overline{\cdot}}$ est trois fois le poids du spectre de la seconde espèce.

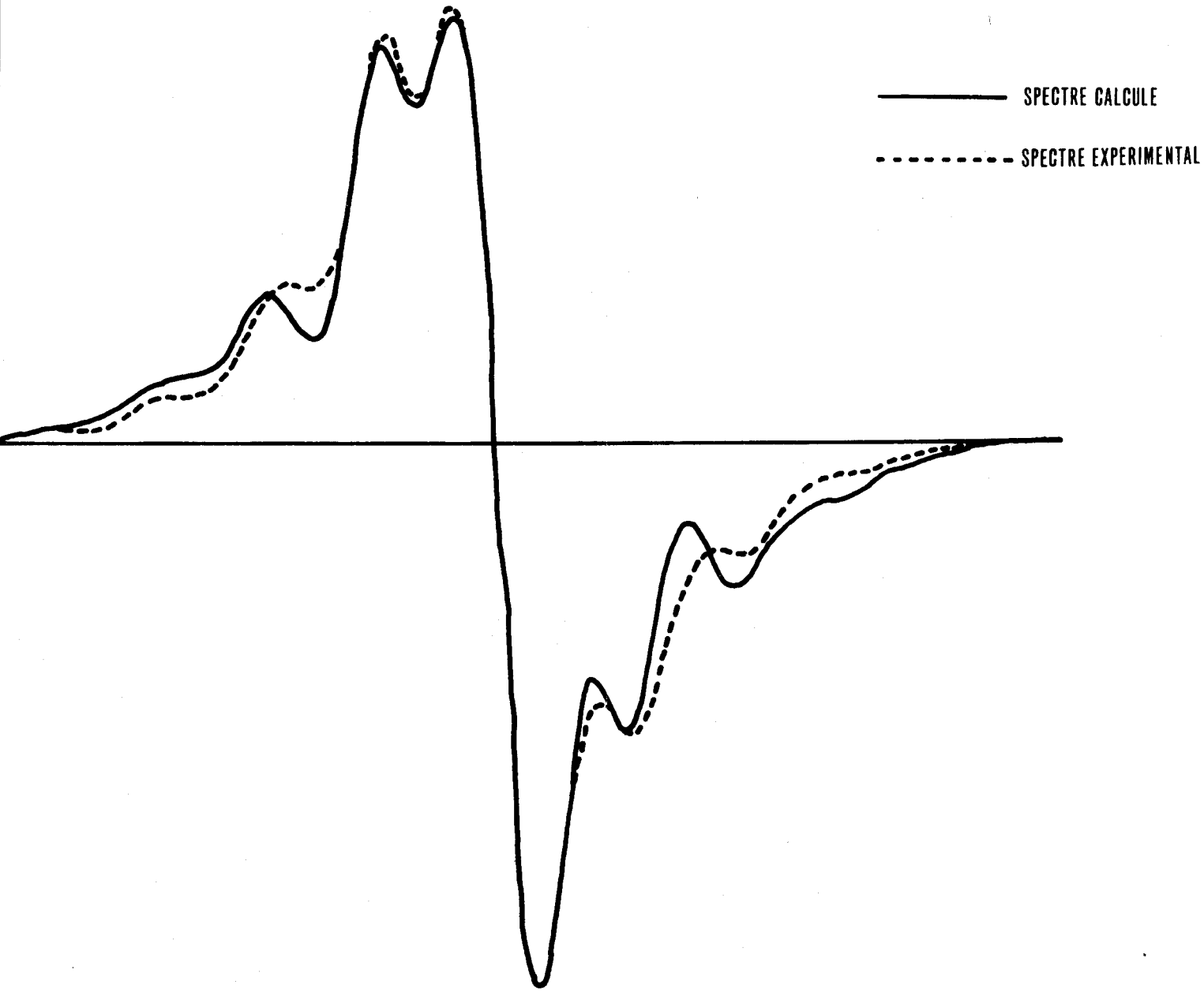


Figure I-4 : Simulation du spectre expérimental

BUS LILLE

I - 3 - 3 Conclusion

Les résultats précédents montrent qu'il n'est pas possible de rendre compte de la forme du spectre expérimental en considérant un seul type de centres paramagnétiques. Par contre, un modèle à deux espèces paramagnétiques distinctes permet d'effectuer une simulation satisfaisante.

Cependant, ces résultats ne suffisent pas à démontrer que le modèle envisagé est réellement le mieux adapté pour traduire la réalité physico-chimique. En effet, les valeurs des paramètres phénoménologiques de l'hamiltonnien de spin considéré sont déterminées par approximations successives. Cette méthode de calcul n'apporte aucune indication sur l'unicité de la solution.

Par ailleurs, la simulation du spectre s'effectue en utilisant un profil de courbe gaussien choisi arbitrairement. Il convient de s'assurer que cette simulation est possible quelle que soit la forme de raie élémentaire choisie (en particulier, la forme gaussienne et la forme lorientzienne).

Enfin, la qualité de la simulation n'est pas une condition suffisante pour prouver l'existence des deux espèces paramagnétiques. Cette hypothèse doit être confirmée par une vérification expérimentale.

L'étude numérique que nous développons dans le chapitre III reprend en détail ces différents points. En particulier :

- nous recherchons une méthode de simulation permettant de déterminer les valeurs des paramètres phénoménologiques de l'hamiltonnien de spin de façon automatique.
- nous effectuons les simulations pour deux formes de courbes limites : la forme gaussienne et la forme lorentzienne.

D'autre part, l'analyse numérique des spectres R.P.E. relevés dans différentes conditions expérimentales nous permet dans les chapitres IV et V.

- de proposer une vérification expérimentale de l'hypothèse de C. DRUON,
- de chercher à préciser la forme du spectre de la seconde espèce paramagnétique envisagée,
- d'étudier l'influence de plusieurs paramètres physico-chimiques sur chacune des deux espèces considérées.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

1 - P. TABOURIER - Thèse de 3è cycle (Lille 1972)

2 - C. DRUON - Mémoire Ingénieur C.N.A.M. (Lille 1970)

3 - C. DRUON - D.E.A. (Lille 1971)

4 - C. DRUON - Thèse de 3è Cycle (Lille 1974)

5 - W.D. PHILIPPS, J.C. ROWELL, S.I. WEISSMAN - J. Chem. Phys. 33 (1960) 626

6 - P.H. RIEGER, I. BERNAL, G.K. FRAENKEL - J. AM. Chem. Soc. 83 (1961) 3918

7 - J. GENDELL, J.H. FREED, G.K. FRAENKEL - J. Chem. Phys. 41 (1964) 949

8 - R. LEFEBVRE, J. MARUANI - J. Chem. Phys. 42 (1965) 1480

9 - C. BOURGEOIS - Résultats non publiés -

10 - B.D. FLOCKHART, L. McLOUGLIN, R.C. PINK - J. Cat. 25 (1972) 305

11 - J. MASSARDIER - Thèse d'Etat (Lyon)

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

Les études expérimentales précédentes relatives à l'adsorption de T.C.N.E. sur une zéolithe 13X[1][2] ne mettent pas en évidence de modifications sensibles dans la forme du spectre R.P.E. relevé.

Dans notre étude expérimentale, nous avons fait varier des paramètres physico-chimiques de préparations des échantillons et des paramètres de mesure de manière à étudier les modifications apportées sur la forme des spectres expérimentaux. Ces paramètres sont les suivants :

a) Le mode de réaction zéolithe - T.C.N.E.

Nous mettons la zéolithe 13X en contact avec le T.C.N.E. en phase gazeuse et non plus en solution dans le benzène. Ceci nous permet de déterminer l'influence du benzène sur le spectre R.P.E. (§ II-1).

b) La nature du cation de la zéolithe.

Nous reprenons l'étude du paramagnétisme sur une zéolithe 10X ayant adsorbé du T.C.N.E. Ce produit, de même structure que la zéolithe 13X, est obtenu par substitution d'une partie des cations Na^{+} par des cations Ca^{++}. A partir de cette étude, nous discutons l'influence de la nature des cations sur les caractéristiques R.P.E. du complexe paramagnétique formé (§ II-2).

c) La fréquence de mesure.

Nous avons étudié le spectre R.P.E. pour des fréquences de mesures plus élevées (situées en bande Q) afin d'accentuer les effets de l'anisotropie du paramètre $\bar{\bar{g}}$ et de mieux séparer les raies d'espèces paramagnétiques distinctes centrées sur des valeurs de g différentes (§ II-3).

II - 1 REACTION ZEOLITHE 13X - T.C.N.E. EN PHASE GAZEUSE

II - 1 - 1 Préparation de l'échantillon

La zéolithe 13X est desséchée sous oxygène à une température de 390°C puis sous azote à une température de 400°C. La réaction d'adsorption du T.C.N.E. s'effectue en phase gazeuse dans un tube scellé sous vide.

Le dispositif est celui représenté sur la figure II-1. Il possède une branche supplémentaire par rapport au tube utilisé pour la réaction en phase liquide (figure I-2). Dans cette branche, nous introduisons une ampoule lestée contenant du T.C.N.E. préalablement dégazé. Le lest est constitué par un petit cylindre métallique que nous isolons du T.C.N.E. pour éviter une éventuelle réaction T.C.N.E.-Métal.

Après un dégazage de la zéolithe pendant huit heures, nous scellons le tube de réaction puis nous brisons l'ampoule contenant le T.C.N.E. solide. Une partie de celui-ci, vaporisée, réagit avec la zéolithe.

On place éventuellement une ampoule de benzène dans le dispositif avant le dégazage de la zéolithe. La rupture de cette ampoule permet d'introduire du benzène dans le tube de réaction sans avoir à l'ouvrir.

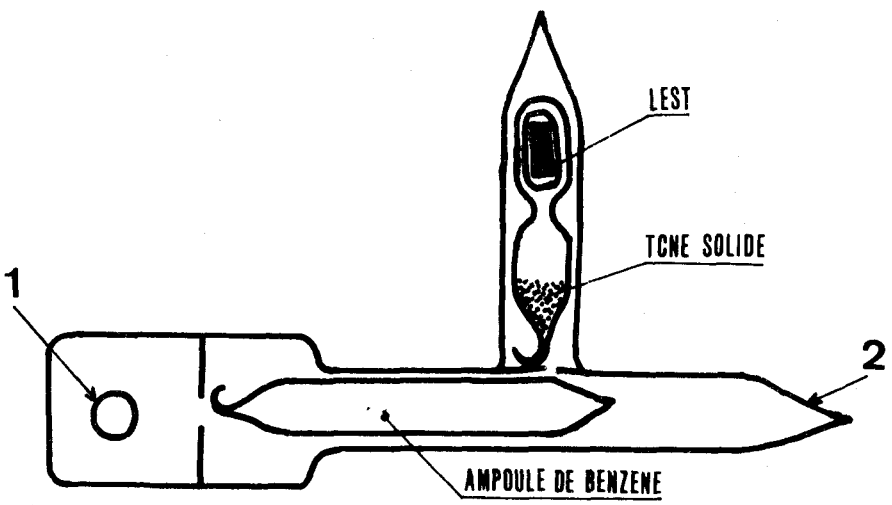


Figure II-1 : Dispositif permettant l'adsorption en phase gazeuse

II - 1 - 2 Spectres R.P.E. relevés lors d'une réaction en phase gazeuse

La figure II-2 représente les formes des spectres R.P.E. relevés à différents instants de la réaction. Tous les spectres enregistrés sont centrés sur une même valeur de g. Cette figure fait apparaître deux types de spectre:

- les spectres de type A sont observés au début de la réaction pendant une période de 20 jours environ. Leurs caractéristiques (forme et amplitude) sont identiques à celles du spectre obtenu lorsque la réaction est réalisée en phase liquide (§ I-2-1).

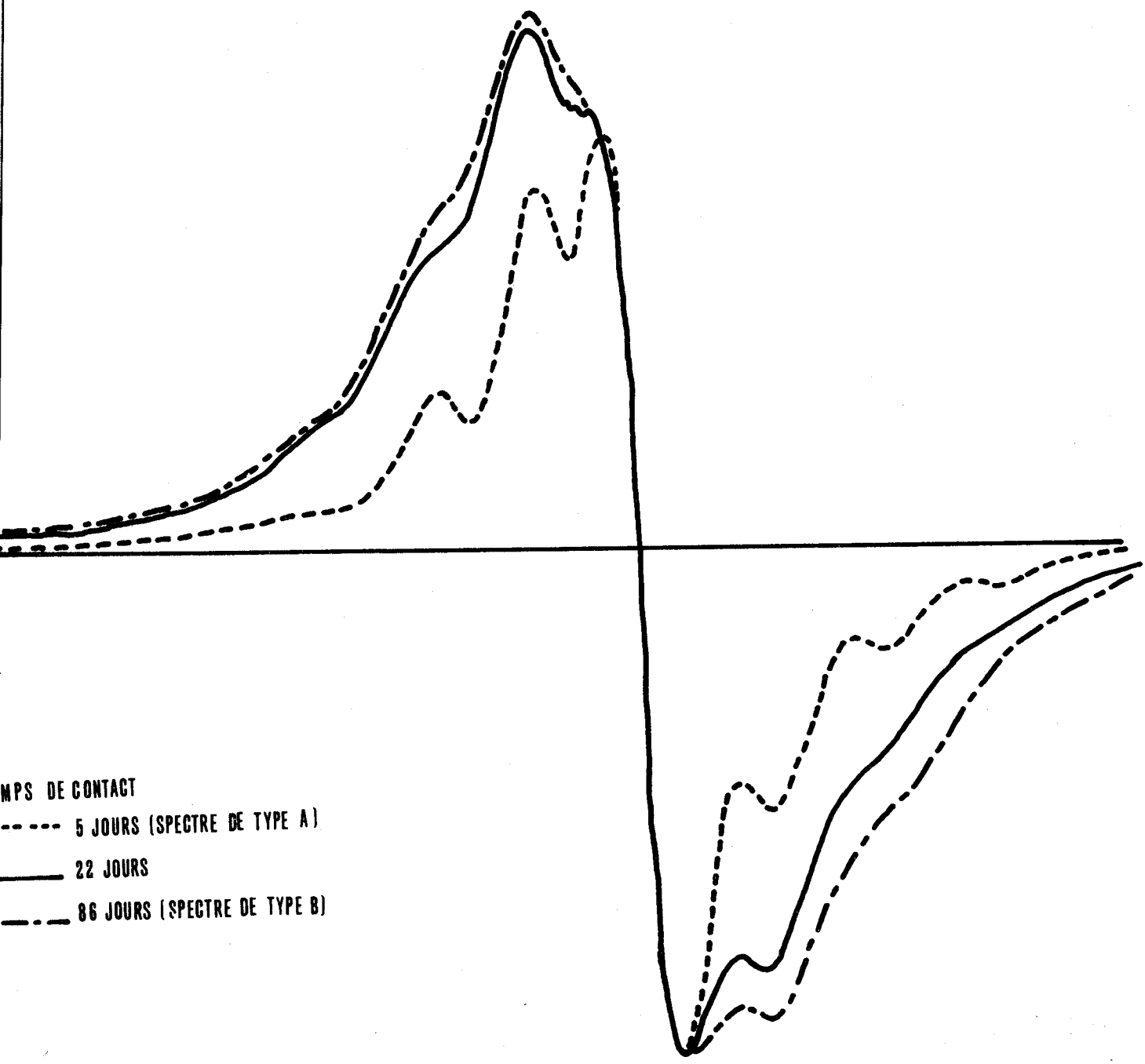


Figure II - 2 : Evolution de la forme du spectre d'une zéolithe 13X ayant adsorbé du T.C.N.E. en phase vapeur en fonction du temps de contact.(Les échelles en amplitude sont choisies de façon à amener en coïncidence les points d'ordonnée négative maximale de chacun des spectres).

BUS LILLE

- Les spectres de type B de résolution plus médiocre sont observés après plus de 20 jours. L'évolution du signal vers une forme de type B est rapide (3 à 4 jours). En fin de réaction, l'amplitude de ces spectres est 4 à 5 fois plus élevée que celle observée en phase liquide. De plus, cette amplitude n'est pas reproductible et varie d'un facteur 1,5 d'un échantillon à l'autre.

II - 1 - 3 Influence du benzène

L'absence de benzène au cours de la réaction conduit à un spectre de type B. Par contre, les spectres enregistrés lors de réactions mettant en jeu du T.C.N.E. en solution benzénique sont tous de type A.

Afin de connaître le rôle joué par le benzène dans ces différences de forme, nous en avons introduit dans un tube de réaction en phase gazeuse lorsque le spectre de type B est stationnaire. La figure II-3 représente les spectres enregistrés à différents instants après cette opération.

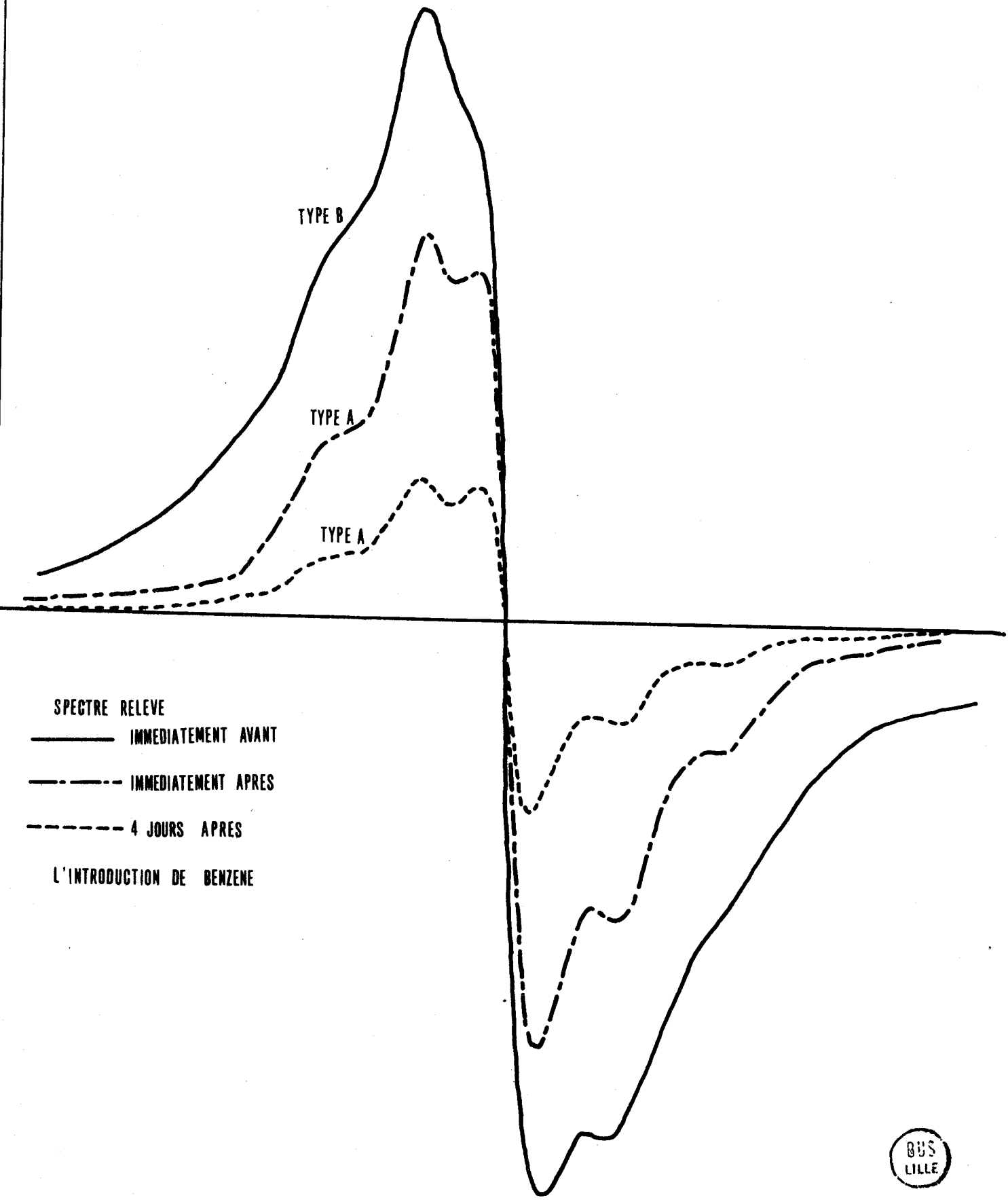
Dès la mise en contact du benzène avec la zéolithe, le spectre prend une forme de type A. L'amplitude du signal décroît pendant quatre jours et se stabilise à une valeur voisine de celle mesurée pour un échantillon analogue ayant réagi directement avec du T.C.N.E. en solution benzénique.

L'élimination du benzène d'un échantillon ayant réagi en phase liquide modifie également la forme du spectre. Il n'est pas nécessaire d'éliminer complètement le benzène par pompage pour observer ces modifications ; il suffit de sécher l'échantillon en enlevant l'excès de benzène par un balayage d'azote N48. Après séchage, le tube de réaction est refermé. On observe d'abord une diminution de l'amplitude du signal de type A puis le spectre évolue vers une forme de type B.

II - 1 - 3 Conclusion

La présence de benzène permet de stabiliser le spectre dans une forme de type A mieux résolue que celle de type B et d'obtenir une meilleure reproduction des mesures.

Nous étudions ces résultats de manière plus précise au chapitre IV.



BUS LILLE

Figure II-3 : Influence du benzène sur la forme du spectre

II - 2 SPECTRES R.P.E. D'UNE ZEOLITHE 10X AYANT ADSORBE DU T.C.N.E.

Nous avons étudié les propriétés paramagnétiques d'une zéolithe 10X ayant adsorbé du T.C.N.E.

La zéolithe est desséchée sous oxygène à une température (T_c - 10 degrés) puis sous azote à la température T_c.

La réaction d'adsorption a lieu :

- soit en phase liquide, le T.C.N.E. étant en solution dans du benzène,
- soit en phase gazeuse, le T.C.N.E. étant à l'état de vapeur saturante.

II - 2 - 1 Réaction en phase liquide

La figure II-4 montre l'évolution du spectre R.P.E. en fonction du temps de contact pour un échantillon typique desséché à une température T_c de 396°C. La forme du spectre en début de réaction est tout à fait comparable à celle d'un échantillon de zéolithe 13X préparé dans les mêmes conditions. On note une très légère perte de résolution au cours du temps.

L'évolution du spectre au cours du temps se fait de la même façon pour toutes les valeurs de la température de dessiccation T_c étudiées (150°C, 396°C et 650°C). De plus, l'amplitude maximale du spectre en fin de réaction dépend très peu de la température T_c. La figure II-5 montrant les spectres relevés en fin de réaction pour les différentes valeurs de T_c fait apparaître une meilleure résolution pour les valeurs de T_c élevées.

II - 2 - 2 Réaction en phase gazeuse

La figure II-6 montre l'évolution du spectre d'une zéolithe 10X desséchée à 396°C en fonction du temps de contact avec du T.C.N.E. en phase gazeuse. Comme dans le cas de la zéolithe 13X, deux formes de spectres apparaissent :

- la forme de type A est observée au début de la réaction
- la forme de type B, moins bien résolue, est observée en fin de réaction.

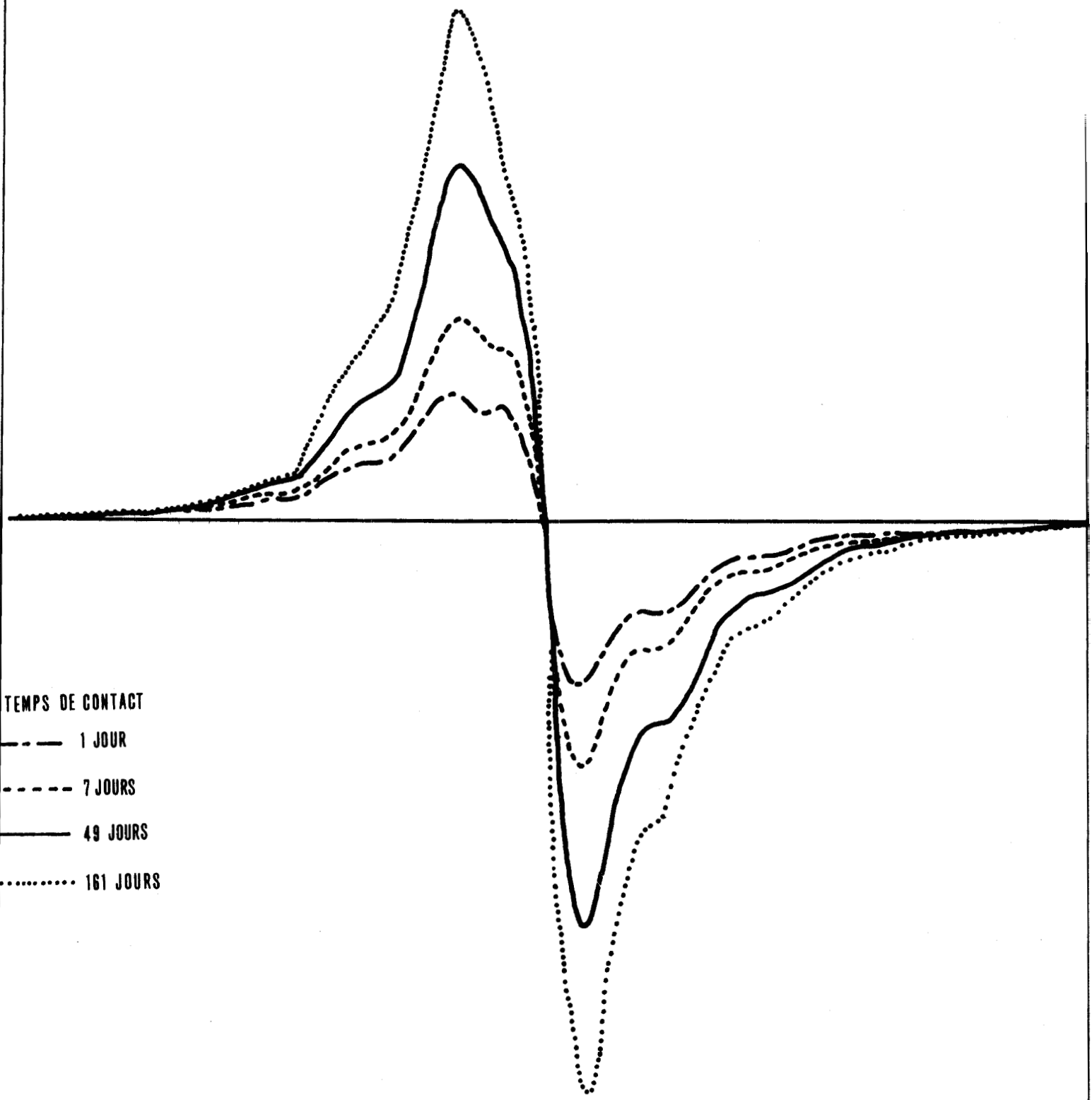


Figure II-4 : Evolution du spectre d'une zéolithe 10X ayant adsorbé du T.C.N.E. en solution benzénique en fonction du temps de contact.

BUS LILLE

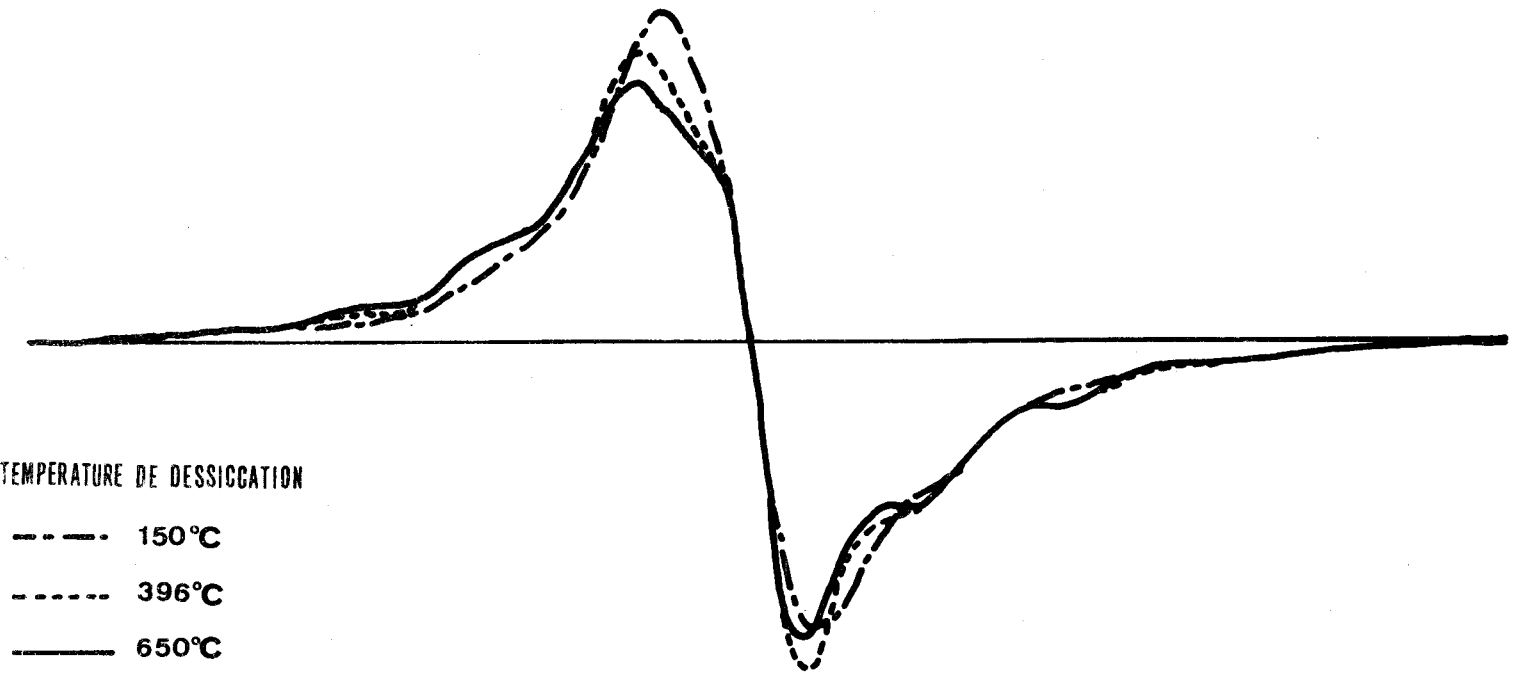
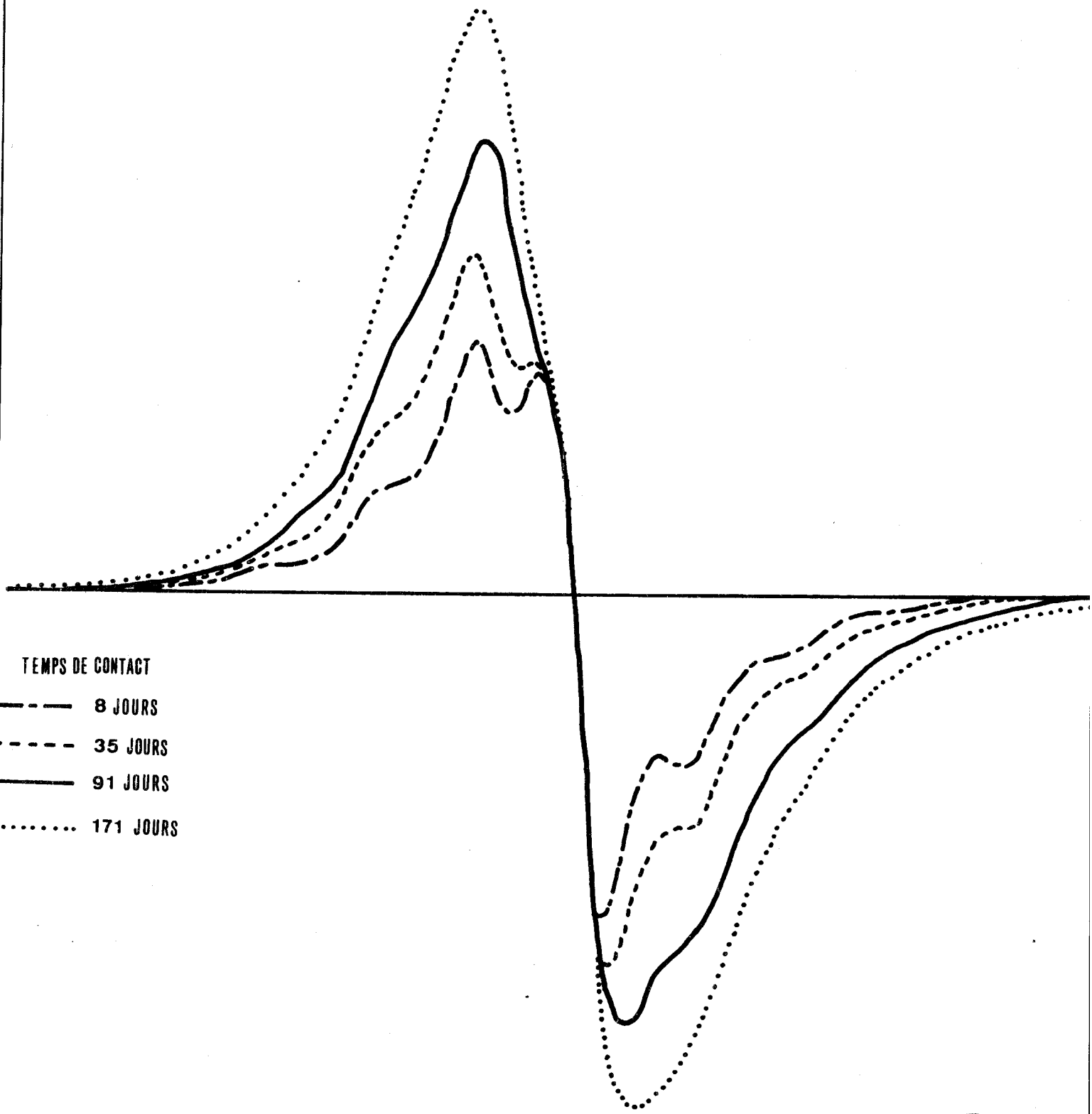


Figure II-5 : Influence de la température de dessiccation sur le spectre d'une zéolithe 10X ayant adsorbé du T.C.N.E. en solution benzénique.

Le passage de la forme de type A à celle de type B est moins rapide (20 à 30 jours) que dans le cas de la zéolithe 13X.

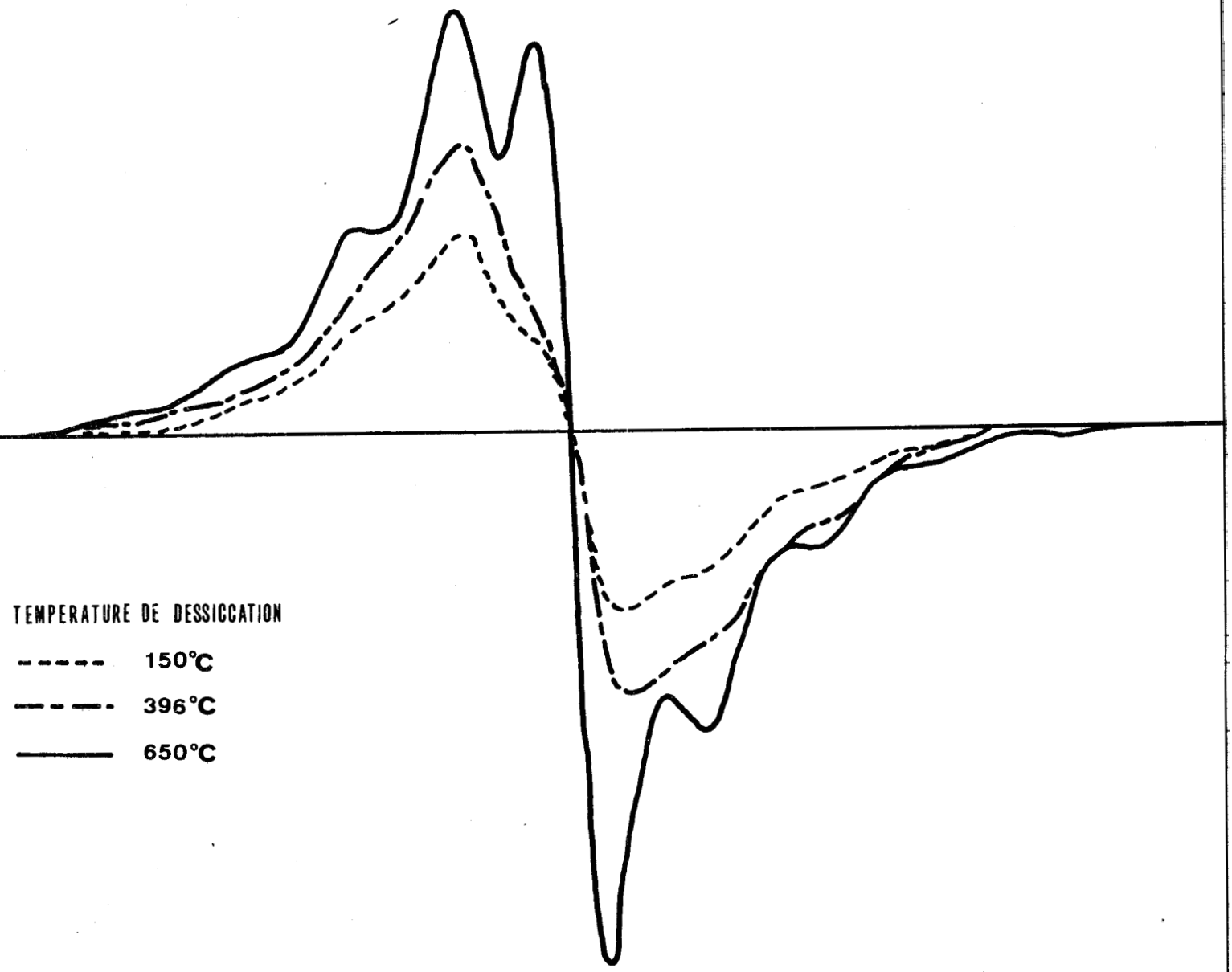
Les résultats concernant les échantillons desséchés à des températures de dessiccation T_c différentes sont analogues. Le passage de la forme de type A à celle de type B pour un échantillon donné se produit d'autant plus tôt après le début de la réaction que la température de dessiccation est basse (10 jours pour T_c = 150°C, 30 jours pour T_c = 396°C, 200 jours pour T_c = 650°C).

La figure II-7 illustre cet effet. Les spectres correspondants sont relevés après 56 jours de contact. Les spectres relatifs aux échantillons desséchés à des températures T_c de 150°C et 396°C ont déjà pris une forme de type B ; celui correspondant à l'échantillon desséché à 650°C présente encore une forme de type A.



BUS LILLE

Figure II-6 : Evolution du spectre d'une zéolithe 10X ayant adsorbé du T.C.N.E. en phase gazeuse en fonction du temps de contact.



BUS LILLE

Figure II-7 : Influence de la température de dessiccation sur le spectre d'une zéolithe 10X ayant adsorbé du T.C.N.E. en phase gazeuse pour un temps de contact de 56 jours.

II - 2 - 3 Conclusion

Les résultats obtenus avec les deux types de zéolithes 13X et 10X sont comparables pour des réactions en phase liquide et en phase gazeuse.

Pour une réaction en phase liquide, le spectre R.P.E. d'un échantillon de zéolithe 13X est mieux résolu que celui d'un échantillon de zéolithe 10X, préparé dans des conditions identiques. Cette différence de résolution peut être attribuée à l'influence du cation. Nous analysons ce point de manière plus précise au chapitre IV.

II - 3 FORME DU SPECTRE EN BANDE Q

Nous avons relevé le spectre en bande Q (fréquence de mesure 35 130 MHz) d'une zéolithe 13X ayant adsorbé du T.C.N.E. en solution benzénique(*).

Les formes des spectres relevés en bande X et en bande Q sont représentés sur la figure II-8. On remarque qu'elles diffèrent sensiblement. Les modifications sont importantes au voisinage du centre de la raie. Les parties latérales du spectre relevé en bande Q sont moins bien résolues qu'en bande X.

Ces variations de forme peuvent être dues :

- soit à une anisotropie du tenseur spectroscopique $\bar{\bar{g}}$ d'un seul type de centres paramagnétiques. Cette hypothèse a été rejetée au chapitre I,

- soit à l'existence de deux espèces paramagnétiques distinctes dont les valeurs de g sont différentes. Le modèle de C. DRUON[2] s'appuie sur cette hypothèse.

Nous analysons au chapitre IV dans quelle mesure le modèle de C. DRUON permet de prévoir le spectre expérimental relevé en bande Q.

(*) Nous remercions Monsieur CLERJAUD qui nous a permis d'effectuer ces mesures dans le Laboratoire du Professeur MATTLER de l'Université de PARIS VI.

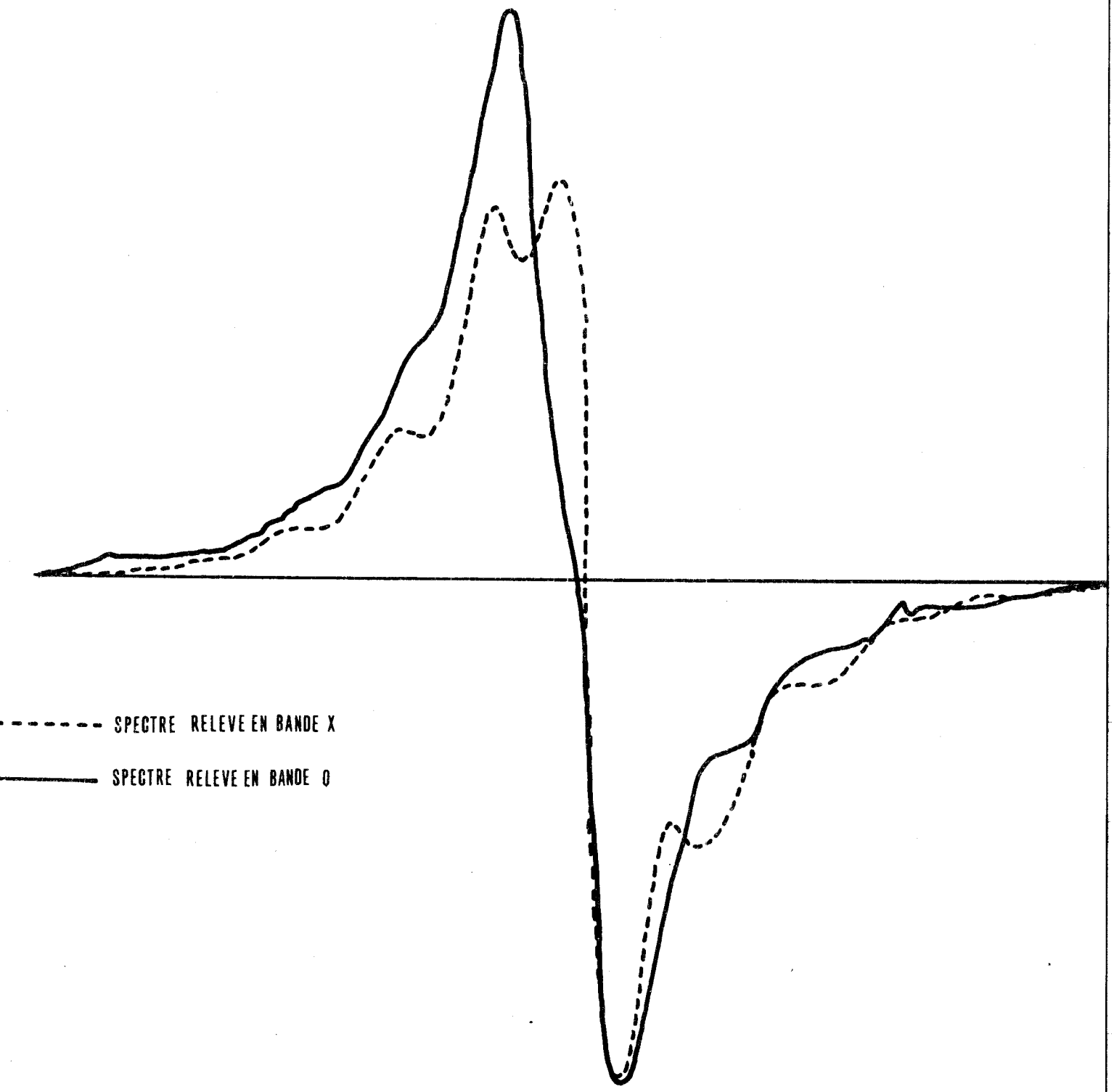


Figure II-8 : Spectres d'une zéolithe 13X ayant adsorbé du T.C.N.E. en solution benzénique relevés en bande X et en bande Q.

BUS LILLE

II - 4 CONCLUSION

Les modifications apportées :

- à la structure de l'échantillon (substitution de cations Ca^{++} à des cations Na^{+}),
- au mode de réaction zéolithe-T.C.N.E. (réaction en phase gazeuse),
- à la fréquence de mesure (enregistrement en bande Q),

permettent de relever différentes formes de spectres R.P.E. Ces spectres présentent une résolution médiocre.

Dans ces conditions, il est difficile d'analyser directement la nature des variations de formes apportées par les différentes conditions expérimentales envisagées ci-dessus.

C'est pourquoi, nous reprenons ces résultats au chapitre IV en utilisant la méthode d'analyse numérique proposée dans le prochain chapitre.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

(1) - P. TABOURIER - Thèse 3è Cycle (Lille) 1972

(2) C. DRUON - Thèse 3è Cycle (Lille) 1974

CHAPITRE III : ETUDE NUMERIQUE DU SPECTRE R.P.E. D'UNE ZEOLITHE 13X AYANT ADSORBE DU T.C.N.E. EN SOLUTION BENZENIQUE.

III.1. GENERALITES

Pour étudier de manière plus précise les résultats précédents, nous utilisons un modèle proposé par C. DRUON[1]. Ce modèle suppose l'existence de deux espèces paramagnétiques distinctes responsables des propriétés magnétiques d'une zéolithe ayant adsorbé du T.C.N.E. La première espèce est un ion $T.C.N.E^{\overline{\cdot}}$ en interaction avec son entourage. La nature de la seconde espèce n'a pas été précisée.

III.2. HAMILTONNIEN DE SPIN

Dans ces conditions, l'hamiltonnien de spin rendant compte des propriétés paramagnétiques du complexe "zéolithe - TCNE" s'écrit :

$$\mathcal{H}_S = \mathcal{H}_{S_1} + \mathcal{H}_{S_2}$$

Dans cette expression, $\mathcal{H}_{S_1}$ représente l'hamiltonnien de spin de la première espèce paramagnétique et $\mathcal{H}_{S_2}$ se rapporte à la seconde espèce.

Le terme $\mathcal{H}_{S_1}$ correspond à un ion $T.C.N.E^{\overline{\cdot}}$ en interaction avec la surface. Il prend la forme suivante :

$$\mathcal{H}_{S_1} = g\ \beta\ \vec{H}.\vec{S} + A \sum_{i=1}^{4} \vec{S}.\vec{I}_i$$

où la sommation porte sur les quatre noyaux d'azote du T.C.N.E. supposés équivalents. Le diagramme de raies déterminé à partir de cet hamiltonnien comporte neuf raies dont les amplitudes sont dans le rapport :

1 : 4 : 10 : 16 : 19 : 16 : 10 : 4 : 1

Les propriétés paramagnétiques de cette première espèce sont donc décrites par deux paramètres phénoménologiques qui sont :

- le facteur spectroscopique g de l'ion $T.C.N.E^{\overline{\cdot}}$
- l'écart hyperfin A de l'ion $T.C.N.E^{\overline{\cdot}}$

L'ion T.C.N.E.$^-$ étant en interaction avec la surface de la zéolithe, les paramètres g et A peuvent prendre des valeurs très différentes de celles se rapportant à l'ion T.C.N.E.$^-$ libre.

En l'absence d'informations suffisantes concernant la seconde espèce paramagnétique, C. DRUON a fait l'hypothèse que son spectre est constitué d'une raie simple. Dans ces conditions, son hamiltonnien de spin prend la forme :

$$\mathcal{H}_{S_2} = g' \beta \vec{H}. \vec{S}'$$

Les propriétés paramagnétiques de la seconde espèce sont caractérisées par le facteur spectroscopique g'.

Il existe donc au total trois paramètres phénoménologiques définissant l'hamiltonnien de spin complet :

g A g'

Ils conduisent à un spectre de dix raies représenté sur la figure III-1.

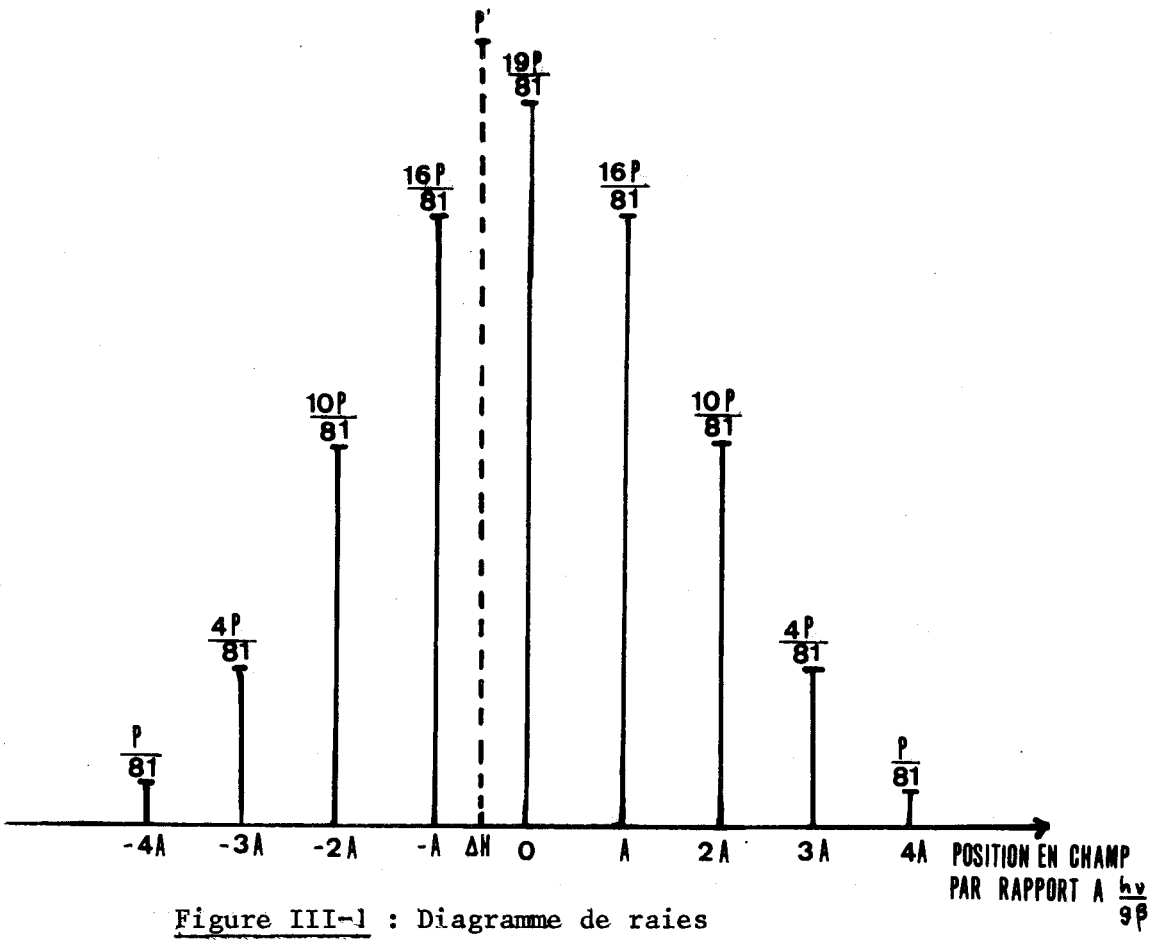


Figure III-1 : Diagramme de raies

III.3. FORME DES RAIES ELEMENTAIRES

Pour effectuer la simulation du spectre expérimental, il convient d'"habiller" chaque raie élémentaire au moyen d'une courbe dont les caractéristiques sont à préciser. Cette opération introduit de nouveaux paramètres de forme que nous considérerons dans ce qui suit comme des paramètres auxiliaires de calcul.

III.3.1. Profil des raies élémentaires

La forme exacte des raies élémentaires constituant le spectre expérimental est inconnue. Pour effectuer la simulation, C. DRUON[1] a attribué arbitrairement à chaque raie une forme gaussienne.

Afin de nous assurer que la simulation est possible quelle que soit le profil choisi pour les raies élémentaires, nous avons utilisé dans notre étude deux formes théoriques limites susceptibles d'encadrer la forme réelle de chaque raie : la forme gaussienne et la forme lorentzienne.

Dans ces conditions, pour un profil choisi, chaque raie est caractérisée par sa largeur et son poids (aire sous la courbe intégrée).

III.3.2. Relations entre les caractéristiques des raies élémentaires

Il existe des relations entre les largeurs des raies relatives à une même espèce et de même une relation entre leurs poids.

Une analyse sommaire du spectre expérimental montre que la largeur des neuf raies du spectre de la première espèce ne sont pas égales. Ce fait est d'ailleurs confirmé par l'échec des simulations tentées avec des raies de largeurs identiques.

A. ABRAGAM[2] a proposé, dans une étude des interactions entre spins non identiques, une relation phénoménologique que nous prenons dans notre cas sous la forme :

$$\Delta(M_N) = \Delta \sqrt{1 + B\,|M_N|\,(|M_N| + 1)}$$

où M_N est un nombre quantique attaché au spin nucléaire total des quatre noyaux d'azote du T.C.N.E. Ce nombre M_N est compris entre -4 et +4.
Cette relation comporte deux paramètres auxiliaires indépendants : Δ (largeur de la raie centrale) et B (facteur d'élargissement).

Le spectre II de la seconde espèce paramagnétique est approché à l'aide d'une raie simple de forme gaussienne ou lorentzienne dont la largeur Δ_s est un paramètre auxiliaire indépendant.

Les poids des neuf raies élémentaires composant le spectre I de la première espèce paramagnétique obéissent à la progression définie du § III.2. :

1 : 4 : 10 : 16 : 19 : 16 : 10 : 4 : 1

Nous attribuons à l'ensemble du spectre I de la première espèce un poids P et au spectre II de la seconde espèce un poids P'. Ces poids P et P' sont exprimés en unité arbitraire. Dans le calcul de simulation, il apparaît plus simple d'utiliser le rapport k = P'/P.

III.3.3. Conclusion

L'hamiltonnien de spin proposé fait intervenir trois paramètres phénoménologiques qui sont :

g A g'

Ces paramètres décrivent les propriétés paramagnétiques des deux espèces envisagées. Cependant, ils ne suffisent pas à définir les caractéristiques d'un spectre simulé se rapprochant du spectre expérimental. Il est nécessaire d'y adjoindre un ensemble de paramètres auxiliaires constitué de :

Δ B Δ_s k

Notons que les valeurs de ces paramètres auxiliaires sont définis que pour un profil de raie élémentaire donné.

III.4. DETERMINATION NUMERIQUE DES PARAMETRES

III.4.1. Paramètres utilisés dans le calcul de simulation

Pour des raisons de commodité de calcul, nous n'utilisons pas les paramètres g et g' mais les grandeurs H_P et ΔH définies par les relations suivantes :

$$H_P = \frac{h\nu}{\beta} \left(\frac{1}{g} - \frac{1}{g''} \right)$$

$$\Delta H = \frac{h\nu}{\beta} \left(\frac{1}{g'} - \frac{1}{g} \right)$$

où ν représente la fréquence de mesure et g" la valeur du facteur spectroscopique mesurée au centre du spectre expérimental (g" = 2,0027 , voir annexe 1).

Le spectre simulé est donc défini par les sept paramètres :

$$H_p,\ \Delta H,\ A,\ \Delta,\ \Delta_s,\ B,\ k$$

III.4.2. Principe du calcul d'optimalisation

La donnée des six paramètres ΔH, A, Δ, B Δ_s et k permet de calculer une courbe S'. Pour comparer cette courbe au spectre expérimental E,il est nécessaire de lui attribuer une position et une amplitude convenables. Dans ce but, S' est transformée par une translation et une affinité en une courbe S comme le montre la figure III.2. La comparaison s'effectue alors entre la courbe S ainsi obtenue et le spectre E. L'amplitude de la translation qui amène en coïncidence les centres des spectres E et S fixe la valeur de H_p. Le rapport d'affinité est calculé de façon à rendre égales les valeurs des amplitudes maximales négatives des spectres E et S.

La qualité de la simulation est définie par l'aire arithmétique $\mathcal{A}$ (hachurée sur la figure III.3.) comprise entre les spectres E et S. Ainsi, à l'ensemble des valeurs optimales de ΔH, A, Δ, B, Δ_s et k correspond la valeur optimale de H_p et une valeur minimale pour $\mathcal{A}$.

Le calcul d'optimalisation détaillé dans l'annexe 3 porte sur l'ensemble des six paramètres ΔH, A, Δ, B, Δ_s et k traités de façon équivalente.

Le choix d'un ordre de rangement dans le traitement numérique et des valeurs initiales qui sont fixées au début du calcul n'influe pas sur le résultat final mais affecte fortement le temps de calcul. Ce point est essentiel pour conclure à l'unicité de la solution obtenue.

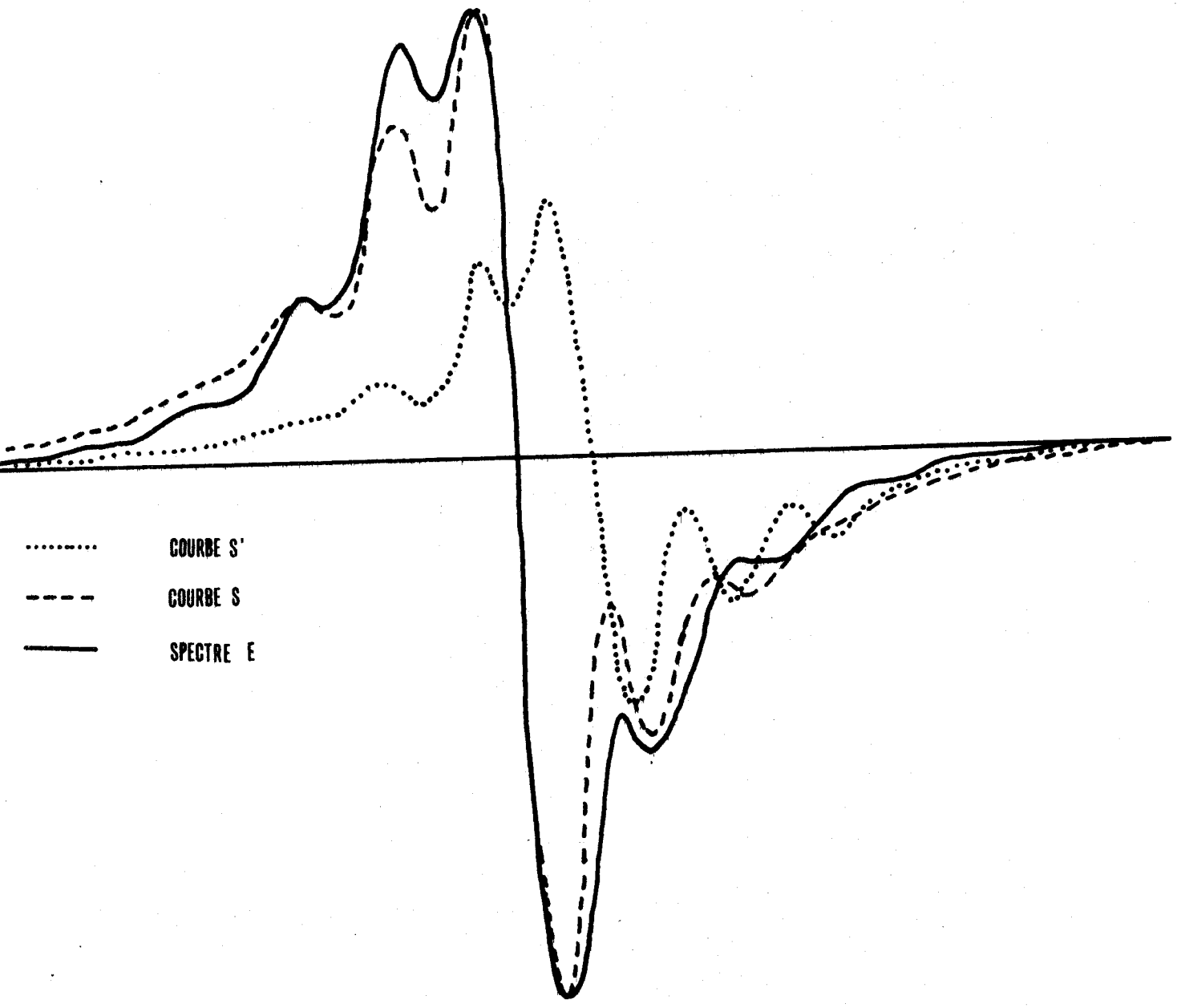


Figure III-2 : Affinité et translation

BUS LILLE

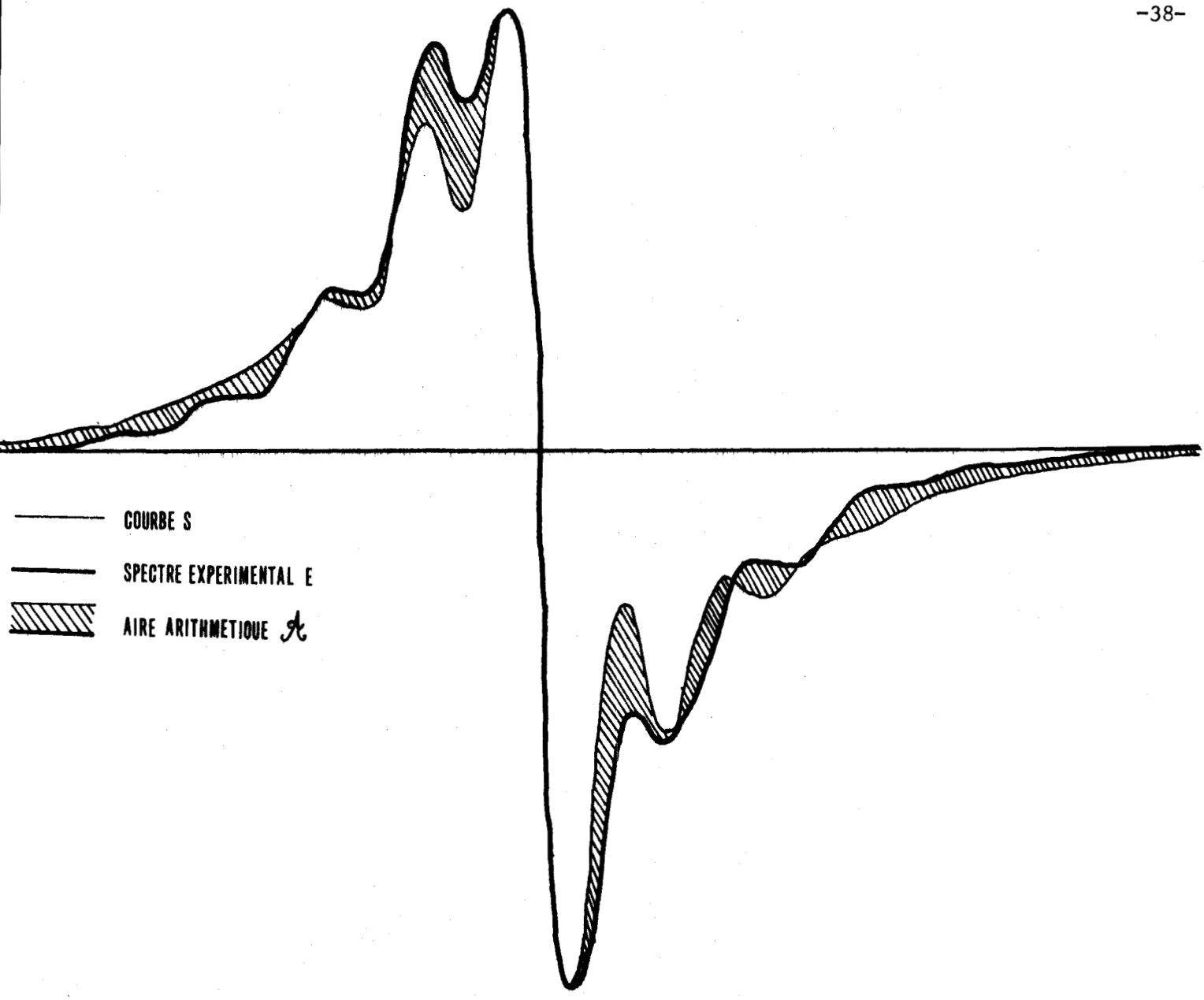


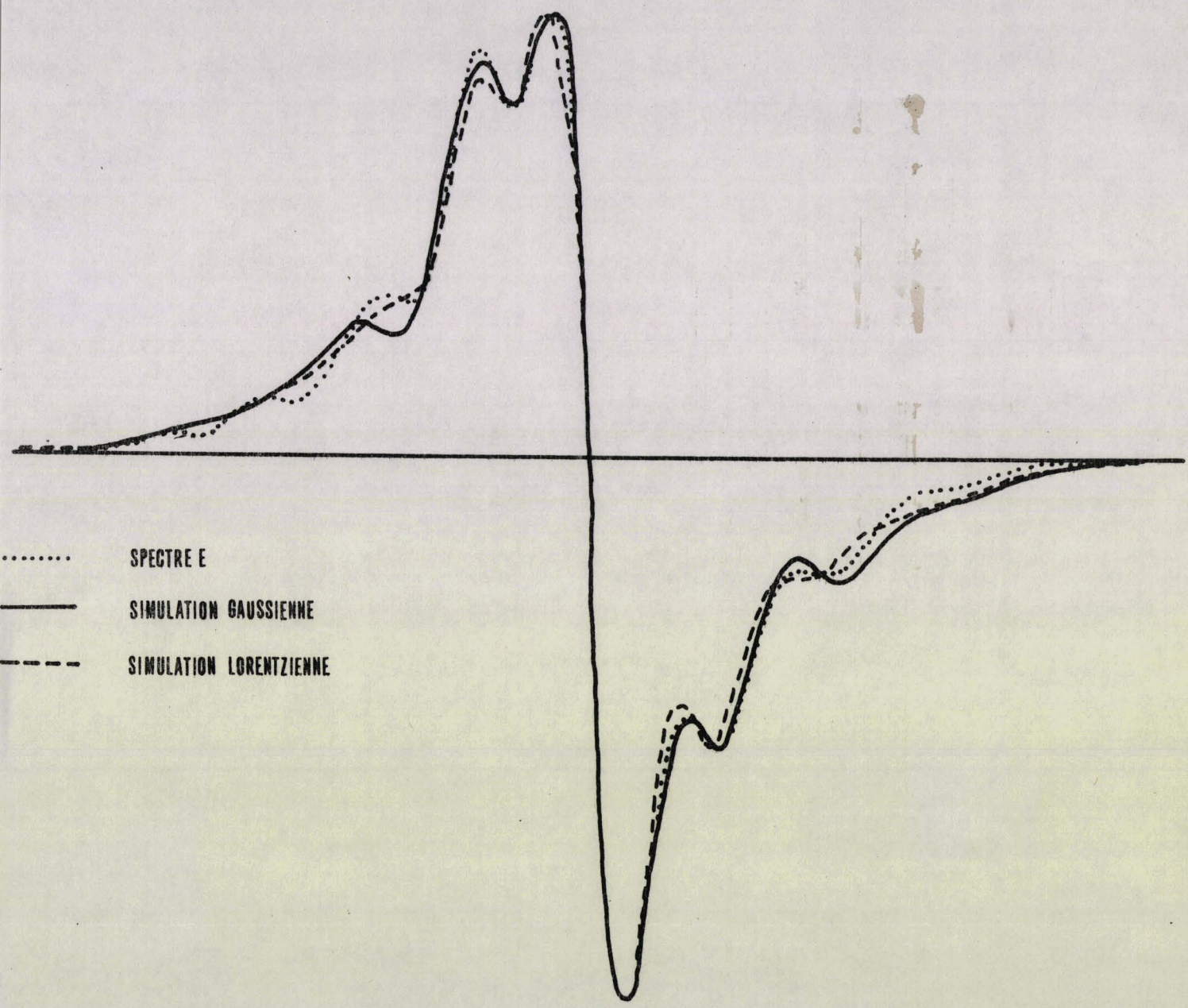
Figure III-3 : Critère d'optimalisation

III.5 RESULTATS DE L'ANALYSE NUMERIQUE DU SPECTRE

III.5.1. Comparaison entre les simulations effectuées avec des formes de raies élémentaires gaussiennes et lorentziennes

La figure III.4. permet de comparer le spectre expérimental E aux meilleurs simulations effectuées avec des formes de raies élémentaires gaussiennes et lorentziennes à l'aide du calcul d'optimalisation précédent. Dans les deux cas, les spectres simulés sont très proches du spectre expérimental. Les résultats montrent que la qualité de la simulation ne dépend pas du profil de courbe choisi.

BUS LILLE



BUS LILLE

Figure III-4 : Simulation du spectre expérimental avec des raies gaussiennes et lorentziennes.

III.5.2. Valeurs optimales des paramètres

Le tableau III.1. rassemble les résultats des analyses numériques du spectre expérimental se rapportant à des simulations réalisées avec des raies élémentaires de forme gaussienne d'une part, et lorentzienne d'autre part.

Bien que le programme d'optimalisation traite sans distinction les paramètres phénoménologiques de l'hamiltonnien de spin et les paramètres auxiliaires de calcul, la séparation de ces deux catégories apparaît de nouveau en comparant les résultats numériques du tableau III.1. En effet, les valeurs des paramètres phénoménologiques ne dépendent pratiquement pas du profil choisi pour les raies élémentaires. Au contraire, les valeurs des paramètres auxiliaires relatives aux courbes gaussiennes et lorentziennes sont en général différentes.

	Paramètres	Raies élémentaires gaussiennes	Raies élémentaires lorentziennes
Paramètres phénoménologiques	g	2,0024	2,0024
	g'	2,0027	2,0028
	A	4,5 gauss	4,5 gauss
Paramètres auxiliaires	Δ	3,8 gauss	2,8 gauss
	Δ_s	5,9 gauss	4,5 gauss
	B	0,34	0,45
	k	0,38	0,96

Tableau III-1 : Résultats du calcul d'optimalisation

III.5.3. Précision sur la détermination des paramètres

Les valeurs optimales précédentes correspondent à une valeur minimale $\mathcal{A}_o$ de l'aire $\mathcal{A}$ définie au § III.4.2. Pour un paramètre G quelconque pris individuellement, nous avons calculé les valeurs G^1 et G^2 correspondant à une aire $\alpha\mathcal{A}_o$ supérieure à $\mathcal{A}_o$, tous les autres paramètres conservant leur valeur optimale. La précision obtenue sur la valeur optimale G° du paramètre G est caractérisée par les écarts G^1-G° et G^2-G°. La précision obtenue est d'autant plus grande que ces écarts sont faibles. Nous avons étudié la précision pour des valeurs de α variant de 1,02 à 1,50. Les détails de cette étude sont donnés dans l'annexe 3.

Le tableau III.2. regroupe les résultats obtenus pour $\alpha = 1,05$. Les valeurs qui apparaissent dans ce tableau donnent un ordre de grandeur de la précision avec laquelle les valeurs optimales des différents paramètres sont calculées.

		Raies élémentaires gaussiennes		Raies élémentaires lorentziennes		
	Paramètres	Ecart supérieur	Ecart inférieur	Ecart supérieur	Ecart inférieur	Nature de l'écart
Paramètres phénoménologiques	g	$2,9\times10^{-4}$	$-0,30\times10^{-4}$	$1,84\times10^{-4}$	$-0,28\times10^{-4}$	absolu
	g'	$4,6\times10^{-4}$	$-0,36\times10^{-4}$	$2,2\times10^{-4}$	$-0,91\times10^{-4}$	absolu
	A	2%	-3%	3%	-3%	relatif
Paramètres auxiliaires	Δ	3%	-5%	6%	-6%	relatif
	Δ_s	4%	-4%	6%	-4%	relatif
	B	17%	-20%	20%	-16%	relatif
	k	17%	-10%	21%	-12%	relatif

Tableau III-2 : Ordre de grandeur de la précision sur les valeurs de chaque paramètre. ($\alpha = 1,05$)

III.5.4. Reconstitution des spectres de chaque espèce paramagnétique

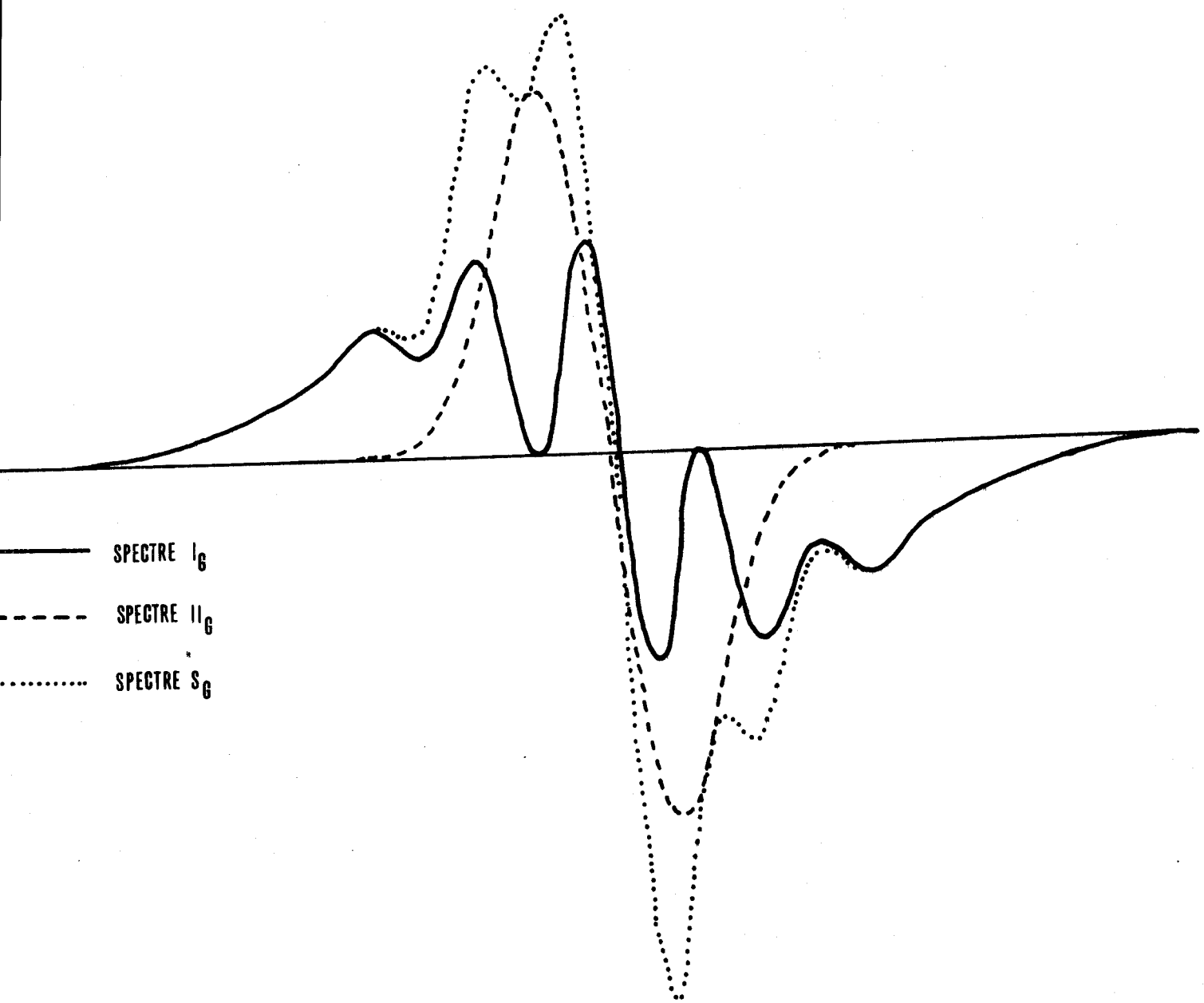
A partir des résultats de l'analyse numérique du spectre, il est possible de reconstituer séparément les spectres de chacune des deux espèces paramagnétiques envisagées. Le spectre I de la première espèce et le spectre II de la seconde espèce sont représentés sur les figures III-5 et III-6 pour les deux profils adoptés dans le calcul de simulation. La figure III-5 rassemble les spectres I_G et II_G déterminés pour une forme de raies élémentaires gaussiennes. Les spectres I_L et II_L correspondant à des raies élémentaires de forme lorentzienne sont tracés sur la figure III-6.

Ces résultats déterminés pour les deux formes limites du profil attribué aux raies élémentaires, sont très proches.

III.6. CONCLUSION

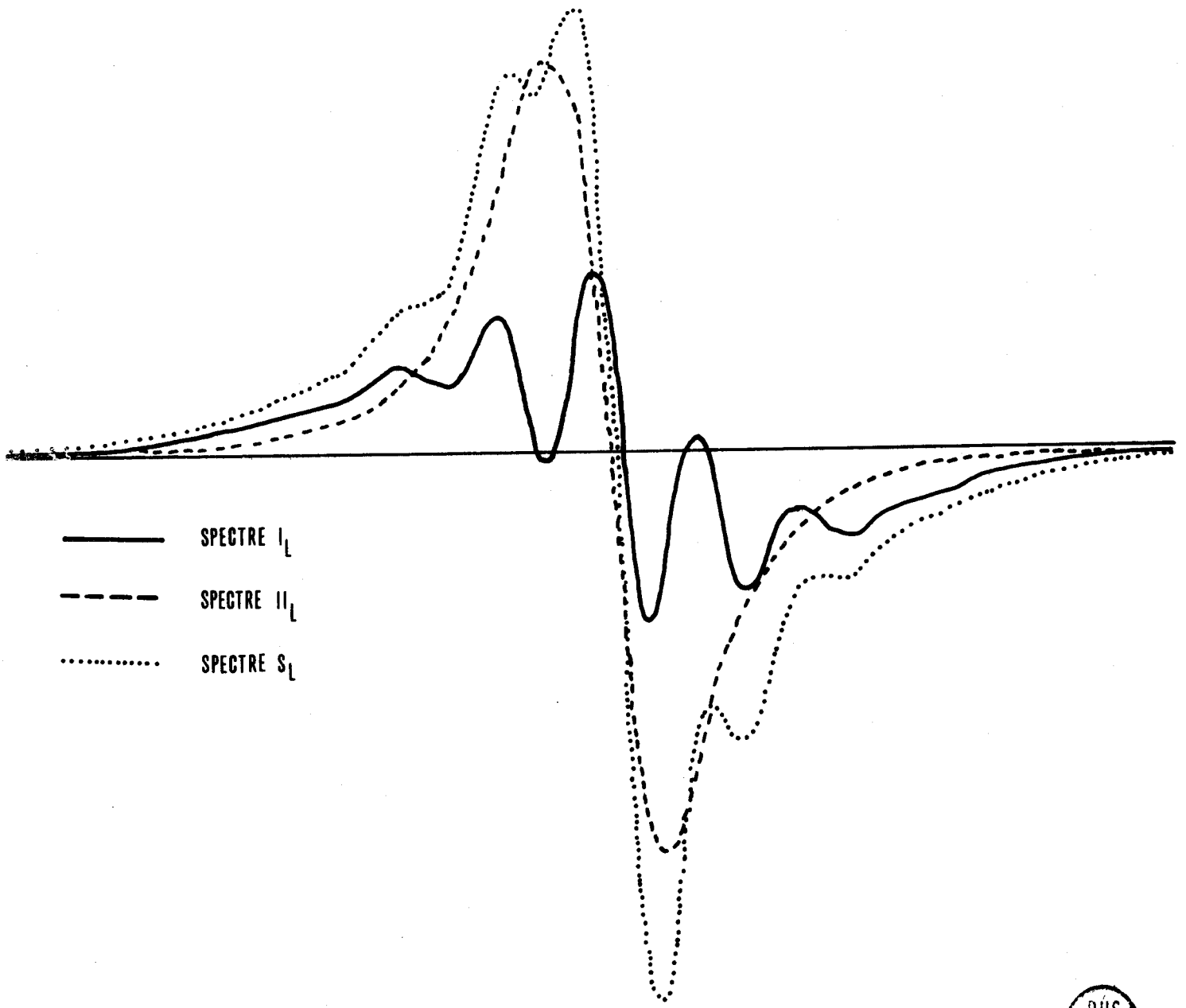
Le calcul d'optimalisation développé dans ce chapitre conduit à une bonne simulation du spectre expérimental pour des raies élémentaires de formes gaussienne et lorentzienne et à la détermination d'un jeu unique de valeurs pour les paramètres phénoménologiques caractérisant les propriétés paramagnétiques des deux espèces envisagées. Ce calcul permet en outre d'évaluer avec quelle précision les valeurs de ces paramètres sont déterminées.

Ces remarques constituent une première justification du modèle à deux espèces paramagnétiques proposé par C. DRUON. Cependant, celui-ci ne peut être validé que par des études expérimentales. Dans cette optique, nous exploitons dans le chapitre suivant les résultats de mesures effectuées pour deux fréquences différentes.



BUS LILLE

Figure III-5 : Simulation des spectres de chaque espèce avec des raies gaussiennes.



BUS LILLE

Figure III-6 : Simulation des spectres de chaque espèce avec des raies lorentziennes.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

1 - C. DRUON - Thèse de 3è Cycle (Lille 1974)

2 - A. ABRAGAM - Les Principes du Magnétisme Nucléaire PUF (Paris 1961)

CHAPITRE IV : APPLICATION A L'ETUDE DE LA SECONDE ESPECE PARAMAGNETIQUE.

IV.1. ETUDE EN BANDE Q. EXISTENCE DE LA SECONDE ESPECE PARAMAGNETIQUE .

IV.1.1. Généralités

Dans le but d'obtenir une vérification du modèle à deux espèces paramagnétiques proposé par C. DRUON[1], nous avons simulé le spectre en bande Q à partir des résultats de l'analyse numérique du spectre relevé en bande X. Cette simulation est comparée au spectre expérimental relevé en bande Q dont la forme a été donnée au chapitre II.

IV.1.2. Simulation du spectre en bande Q

Le spectre en bande Q est caractérisé comme en bande X par la donnée des sept paramètres :

$$g, \quad g', \quad A, \quad \Delta, \quad \Delta_s, \quad B, \quad k$$

Nous supposons, en première approximation, que ces paramètres ont les mêmes valeurs en bande Q et en bande X.

A partir de ces valeurs, nous effectuons les simulations pour des formes de raies élémentaires gaussienne et lorentzienne. La figure IV-1. permet de comparer le résultat de ces simulations au spectre expérimental relevé en bande Q. La correspondance entre ces courbes est assez bonne.

Notons toutefois que les courbes simulées sont mieux résolues que le spectre expérimental. Ceci provient des hypothèses simplificatrices concernant les valeurs des paramètres auxiliaires en bande Q. En effet, une analyse numérique directe du spectre expérimental relevé en bande Q, dont les résultats sont donnés dans le tableau IV-1, montre que tous les paramètres auxiliaires n'ont pas la même valeur pour les deux bandes de fréquence. Par contre, les valeurs des paramètres phénoménologiques sont pratiquement indépendantes de la fréquence de mesure.

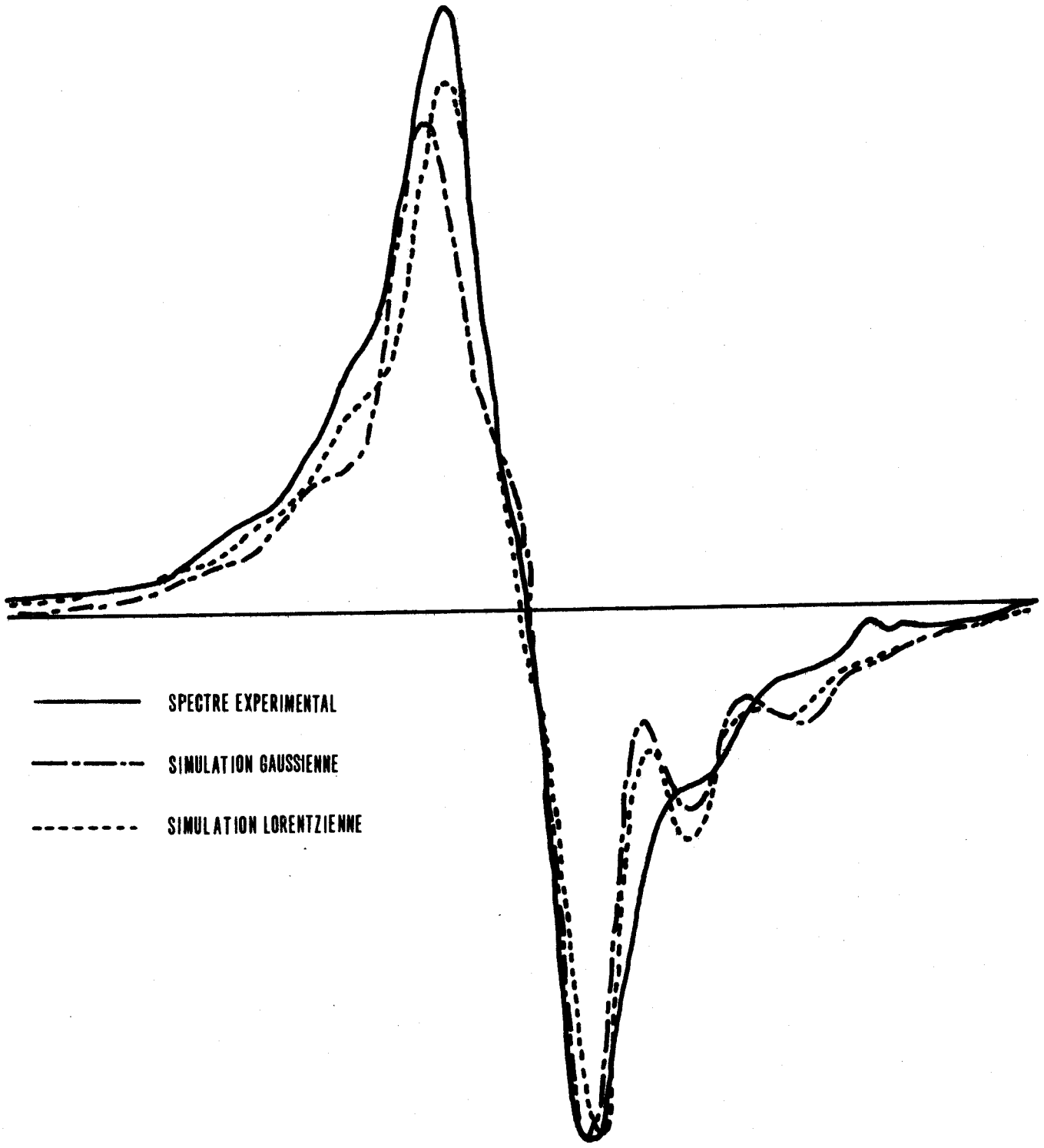


Figure IV-1 : Simulations du spectre en bande Q

BUS LILLE

	Raies élémentaires gaussiennes		Raies élémentaires lorentziennes	
	Analyse du spectre en bande X	Analyse du spectre en bande Q	Analyse du spectre en bande X	Analyse du spectre en bande Q
g	2,0024	2,0024	2,0024	2,0024
g'	2,0027	2,0028	2,0028	2,0028
A	4,5 gauss	4,5 gauss	4,5 gauss	4,4 gauss
Δ	3,8 gauss	4,7 gauss	2,8 gauss	3,1 gauss
Δ_s	5,9 gauss	5,9 gauss	4,5 gauss	3,8 gauss
B	0,34	0,28	0,45	0,86
k	0,37	0,47	0,96	1,69

Tableau IV-1 : Résultats des analyses numériques des spectres relevés en bande X et en bande Q.

IV.1.3. Conclusion

La bonne correspondance entre les spectres simulés en bande Q à partir des résultats de l'analyse numérique en bande X et le spectre expérimental relevé en bande Q constitue une confirmation expérimentale du modèle à deux espèces paramagnétiques proposé par C. DRUON.

Si l'existence de la seconde espèce semble acquise, il faut cependant remarquer que nous possédons peu d'informations concernant sa nature. Afin d'obtenir des éléments supplémentaires permettant de la préciser, nous proposons, dans le paragraphe suivant, une méthode permettant d'obtenir des indications sur la forme du spectre de cette seconde espèce.

IV.2. FORME DU SPECTRE DE LA SECONDE ESPECE PARAMAGNETIQUE

Dans ce qui précède, nous avons admis que le spectre R.P.E. de la seconde espèce paramagnétique avait la forme d'une raie simple gaussienne ou lorentzienne. Il est possible de revenir sur cette hypothèse simplificatrice et d'obtenir une forme plus convenable pour cette raie. Nous procédons pour cela de manière indirecte en retranchant point par point successivement les spectres I_G et I_L calculés pour la première espèce du spectre expérimental E. Les courbes différences III_G et III_L sont les formes limites du spectre de la seconde espèce paramagnétique.

La figure IV-2 montre qu'il existe une similitude entre les courbes III_G et III_L obtenues pour le spectre III à partir des simulations gaussienne et lorentzienne.

Sans permettre de préciser complètement les détails du spectre III réel de la seconde espèce, la méthode conduit cependant aux deux résultats suivants :

- le spectre III est dissymétrique. Ceci est dû soit à l'existence de plusieurs types de centres qui constituent la seconde espèce et possèdent des facteurs spectroscopiques distincts, soit, ce qui est plus probable, à une anisotropie du facteur spectroscopique d'un type unique de centres constituant cette espèce.

BUS LILLE

- La forme du spectre III comporte des irrégularités. Ceci semble montrer, dans le cas d'un seul type de centres constituant la seconde espèce, soit l'existence d'une structure hyperfine, soit une très forte anisotropie du facteur spectroscopique.

IV.3. CONCLUSION

Les résultats de l'analyse numérique du spectre en bande X permettent de simuler de façon satisfaisante le spectre expérimental enregistré en bande Q. Ceci constitue une vérification expérimentale du modèle à deux espèces paramagnétiques proposé par C. DRUON.

La première espèce paramagnétique est constituée d'un ion T.C.N.E.⁻ en interaction avec son entourage.

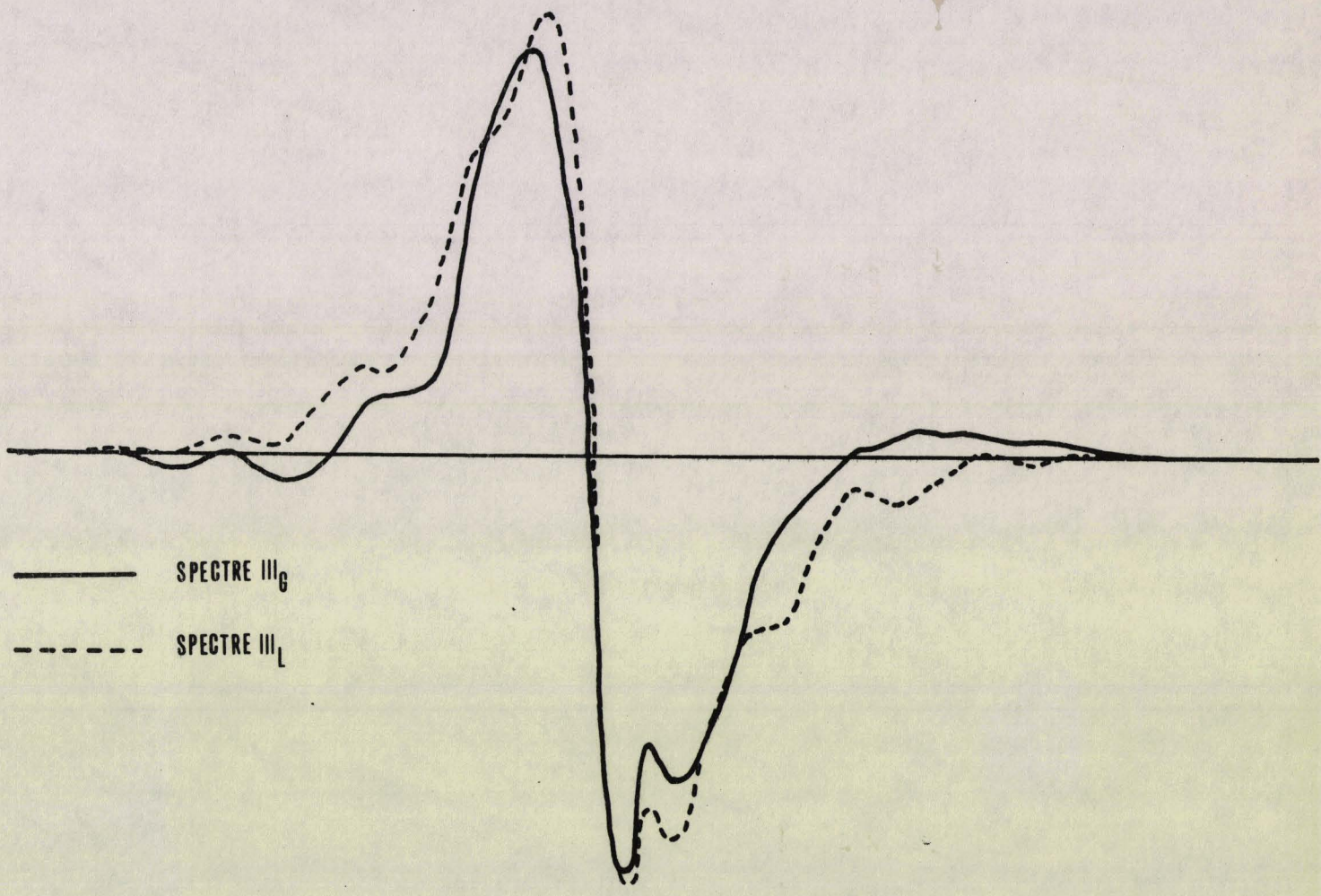


Figure IV-2 : Forme des courbes III_G et III_L

BUS LILLE

Nous avons effectué dans ce chapitre une approche du spectre de la seconde espèce. Cette espèce est probablement constituée d'un centre paramagnétique dont le facteur spectroscopique est anisotrope et dont le spectre comporte une structure hyperfine. Afin de préciser la nature de cette espèce, nous analysons dans le chapitre suivant l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la forme du spectre de chacune des deux espèces paramagnétiques en présence.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV.

1 - C. DRUON - Thèse de 3è Cycle (Lille 1974)

CHAPITRE V : APPLICATIONS A L'INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

V.1. - ANALYSE DE L'INFLUENCE DES CONDITIONS EXPERIMENTALES SUR LA FORME DU SPECTRE DE CHAQUE ESPECE PARAMAGNETIQUE.

V.1.1. - Généralités

Dans les chapitres précédents, nous avons effectué l'étude numérique du spectre d'une zéolithe 13X ayant adsorbé du T.C.N.E. en solution benzénique. Cette étude a permis de mettre en évidence l'existence de deux espèces paramagnétiques distinctes et de préciser la forme du spectre R.P.E. de chacune d'elles. Afin de déterminer les propriétés paramagnétiques de chaque espèce et d'en préciser la nature, nous avons entrepris une étude numérique systématique des spectres R.P.E. relevés dans des conditions expérimentales différentes.

Dans ce paragraphe, nous caractérisons les deux espèces paramagnétiques par leurs spectres R.P.E. I_G et III_G définis dans les chapitres précédents.

Dans ces conditions, l'étude numérique d'un spectre expérimental quelconque se déroule en deux étapes. La première étape consiste en un calcul d'optimalisation donnant les spectres I et II. Dans la seconde étape, le spectre III est obtenu par différence entre le spectre expérimental et le spectre I précédent. Le spectre II n'apparaît plus que comme un intermédiaire de calcul.

L'analyse qualitative qui suit porte sur la forme des spectres I et III et non plus sur le spectre expérimental considéré dans son ensemble. Nous envisageons successivement l'influence de deux paramètres physico-chimiques :

- présence ou absence de benzène
- nature du cation de la zéolithe.

V.1.2. - Influence du benzène

L'étude de la réaction zéolithe 13X-T.C.N.E. en phase gazeuse a montré l'existence de deux types de spectres expérimentaux R.P.E. appelés A et B selon l'étape de la réaction (voir § II.1.2.).

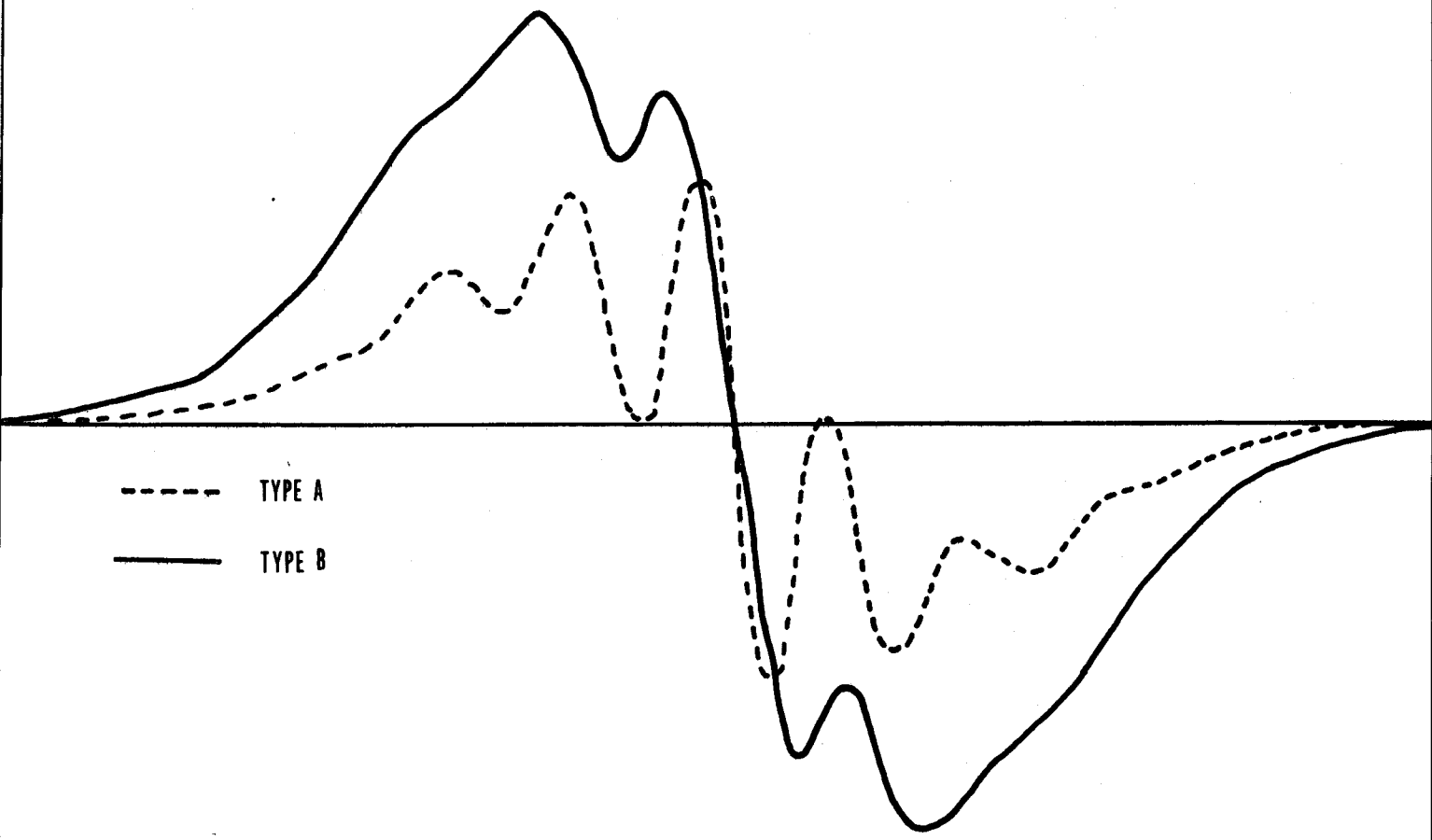
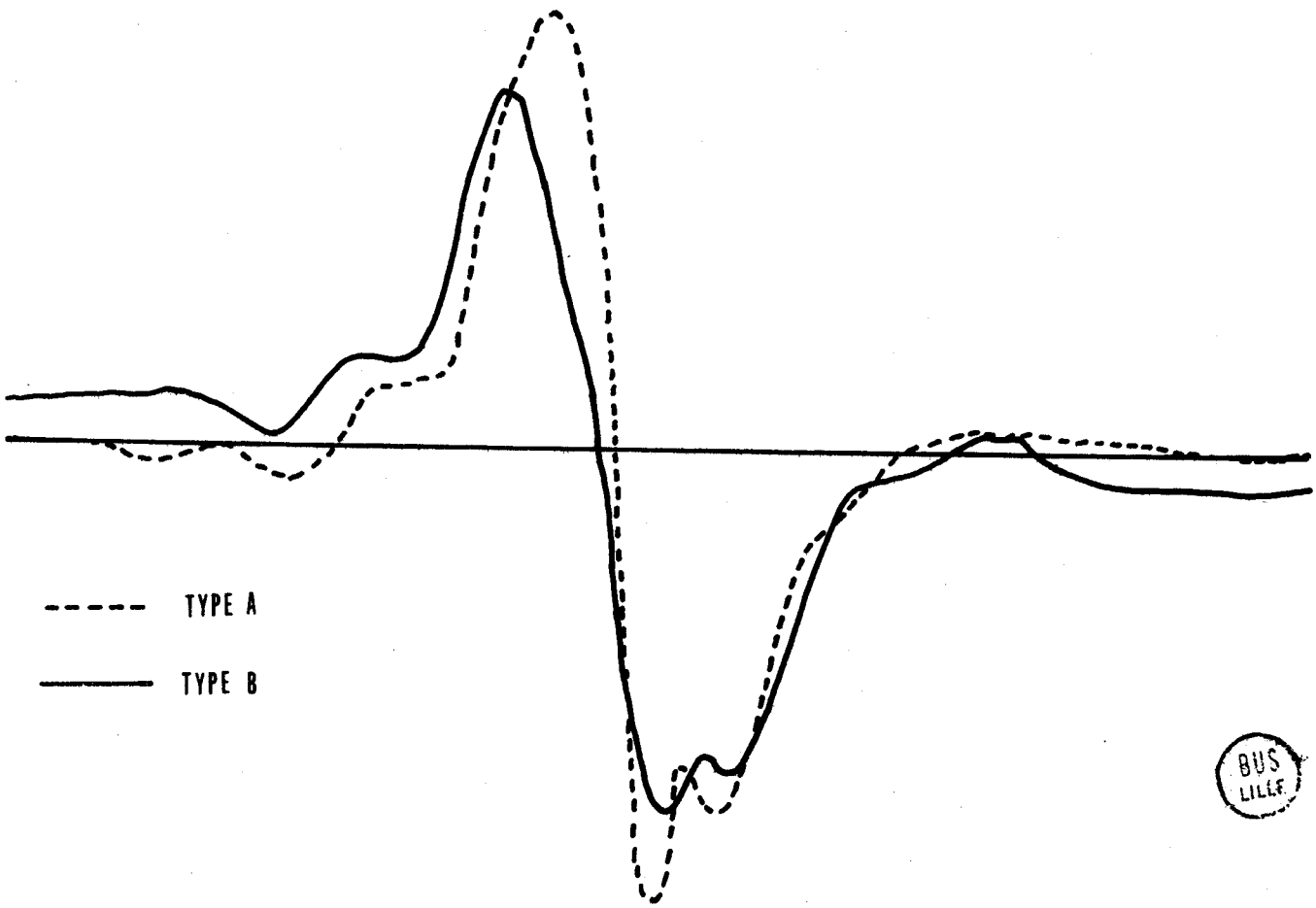


Figure V-1 : Influence du benzène sur le spectre I



BUS LILLE

Figure V-2 : Influence du benzène sur le spectre III

Nous avons effectué une analyse numérique pour un spectre expérimental de type A et un spectre expérimental de type B typiques. Les figures V-1 et V-2 permettent de comparer les résultats concernant les spectres calculés I et III.

Il apparaît que les courbes III obtenues à partir des spectres de types A et B sont comparables compte-tenu des erreurs de mesure. Au contraire, les courbes I associées aux spectres de type A et B sont très différentes l'une de l'autre.

Nous avons signalé au § II.1.3. que la présence de benzène conduit toujours à un spectre de type A alors qu'un spectre correspondant à l'étape finale d'une réaction en phase gazeuse est de type B. Les résultats précédents montrent que la présence de benzène influe essentiellement sur le spectre I associé au centre T.C.N.E. et très peu sur celui de la seconde espèce paramagnétique.

La forme du spectre I dans le cas d'un spectre expérimental de type B (fin de réaction en phase gazeuse) est sans doute due aux interactions dipolaires qui existent entre ions $T.C.N.E^{\overline{\cdot}}$ voisins en l'absence de benzène. En début de réaction, le nombre d'ions T.C.N.E. n'est pas suffisant pour que l'effet de ces interactions soit sensible. Le spectre enregistré est alors de type A.

La présence de benzène introduit sans doute un effet d'écran qui limite les interactions conduisant à un spectre mieux résolu de type A.

V.1.3. - Influence de la nature du cation de la zéolithe

Les figures V-3 et V-4 donnent les résultats de l'analyse numérique effectuée sur les spectres enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales pour des zéolithes 13X et 10X (réaction avec du T.C.N.E. en solution benzénique).

Le spectre III de la zéolithe 10X (figure V-4) est moins bien résolu que celui de la zéolithe 13X. Compte-tenu de l'imprécision avec laquelle ces spectres sont déterminés, ces légères différences de forme ne sont pas significatives.

Par contre, les spectres I (figure V-3) sont sensiblement différents. La nature du cation semble donc affecter plus la première espèce paramagnétique (centre $T.C.N.E^{\overline{\cdot}}$) que la seconde.

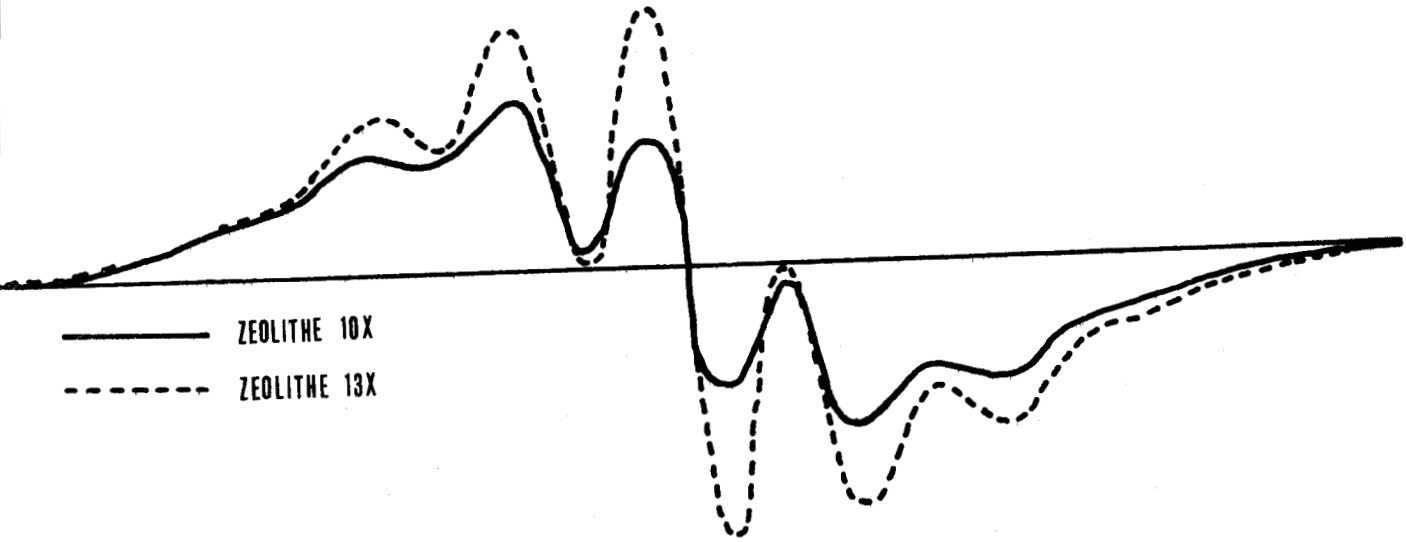
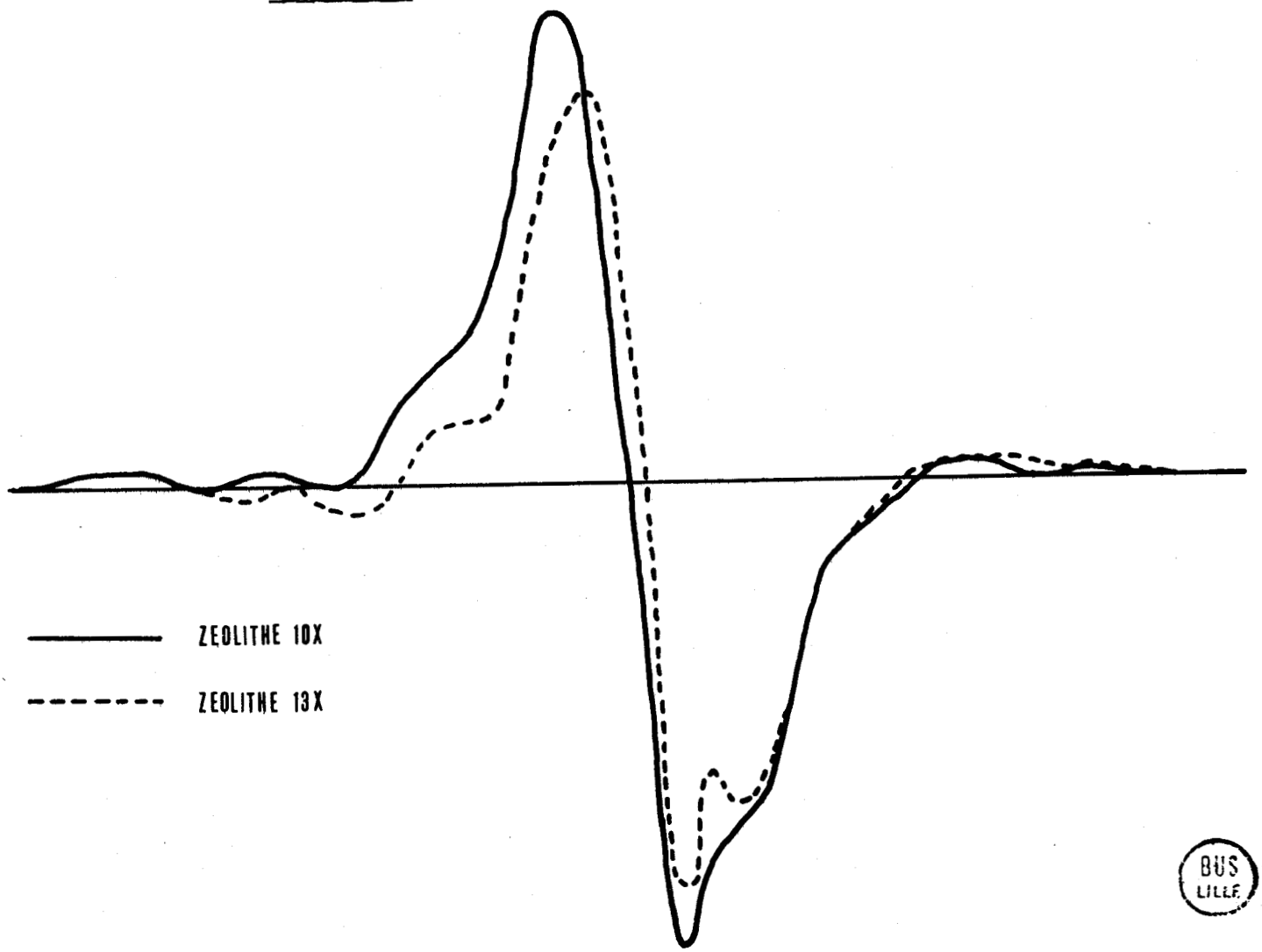


Figure V-3 : Influence du cation sur le spectre I



BUS LILLE

Figure V-4 : Influence du cation sur le spectre III

V.2. - INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

V.2.1. - Rappel des résultats expérimentaux et numériques

Dans ce paragraphe, nous résumons les principaux résultats expérimentaux et numériques concernant une zéolithe ayant adsorbé du T.C.N.E.

a) L'expérience montre que le nombre de centres paramagnétiques mesuré est une fonction croissante du nombre de noyaux d'aluminium présents dans la structure des zéolithes (voir § I.2.1.). Le paramagnétisme qui apparaît lors de l'adsorption des molécules de T.C.N.E. sur la surface est donc lié à l'existence des atomes d'aluminium.

b) Nous avons mis en évidence théoriquement (chapitre III) et expérimentalement (chapitre IV) l'existence de deux espèces paramagnétiques distinctes. Les mesures effectuées dans différentes conditions expérimentales montrent que ces deux espèces n'apparaissent jamais l'une sans l'autre. De plus, la variation de la température de mesure ne modifie pas la forme du spectre R.P.E. enregistré. Par conséquent, ces deux espèces apparaissent toujours simultanément et sont étroitement liées.

c) L'étude numérique précédente montre que l'une des deux espèces paramagnétiques est un ion T.C.N.E.$^-$ en interaction avec son entourage (voir chapitres III et IV). Nous avons montré de plus (§ V.1.) que les propriétés paramagnétiques de cet ion sont plus sensibles aux conditions extérieures (présence de benzène, nature du cation) que celles de la seconde espèce.

A partir de ces résultats, il est possible de proposer une première interprétation concernant les propriétés paramagnétiques du complexe "zéolithe-T.C.N.E.".

V.2.2. - Interprétation

La zéolithe et le T.C.N.E. sont des corps diamagnétiques dont tous les électrons sont appariés. Le complexe paramagnétique "zéolithe-T.C.N.E." comporte donc un nombre pair d'électrons paramagnétiques.

Nous pouvons admettre que les deux espèces paramagnétiques qui apparaissent lors de l'adsorption des molécules de T.C.N.E. sur la surface de la zéolithe sont liées à deux types d'électrons distincts.

Le premier type d'électrons paramagnétiques est porté par des ions T.C.N.E$^-$. Le paramagnétisme étant lié à l'existence de noyaux Aℓ dans la structure de la zéolithe, ces électrons sont probablement fournis par les atomes d'aluminium. Ils sont responsables du paramagnétisme de la première espèce.

A chaque électron paramagnétique appartenant à un ion T.C.N.E$^-$ correspond un second électron célibataire responsable du paramagnétisme de la seconde espèce. Nous avons montré expérimentalement que les propriétés magnétiques sont moins sensibles à la présence du benzène et, dans une moindre mesure, à la nature du cation que celles de l'électron de l'ion T.C.N.E$^-$. Il est donc situé plus profondément dans la structure de la zéolithe, probablement au voisinage des noyaux d'aluminium.

Signalons que l'existence du second type d'électrons paramagnétiques a été mentionné par plusieurs auteurs[(1)(2)] mais n'a jamais été mis en évidence à notre connaissance.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V.

1 - Y. KODRATOFF - Thèse d'Etat (Lyon 1967)

2 - D.M. BROUWER - J. Cat. 1 (1962) 372

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés paramagnétiques d'une zéolithe X ayant adsorbé du T.C.N.E. Nous nous sommes intéressés tout particulièrement à la forme du signal R.P.E. enregistré.

Nous avons mis en évidence l'influence de plusieurs paramètres physico-chimiques sur la forme du spectre relevé. En particulier, trois paramètres conduisent à des variations de forme par rapport aux courbes relevées jusqu'à présent :

- le mode d'adsorption du T.C.N.E. sur la zéolithe (phase liquide et phase gazeuse) mettant en évidence l'influence du benzène.
- la nature des cations de la zéolithe (étude des zéolithes 13X et 10X).
- la fréquence de mesure (enregistrements en bande X et en bande Q).

La méthode d'optimalisation que nous avons mise au point à partir d'un modèle théorique[1] nous a permis de déterminer, de façon unique, la valeur des paramètres phénoménologiques décrivant les propriétés magnétiques du complexe formé et d'en évaluer la précision.

L'unicité de la solution de la méthode d'optimalisation et son indépendance vis-à-vis du profil de courbe affecté à chaque raie élémentaire (courbe gaussienne et courbe lorentzienne) apportent une première confirmation du modèle à deux espèces paramagnétiques. Nous avons vérifié expérimentalement ce modèle en effectuant une analyse du spectre R.P.E. relevé en bande Q. Cette vérification expérimentale nous a permis d'envisager l'étude de la forme du spectre de la seconde espèce paramagnétique, la première étant assimilée à un ion $T.C.N.E^-$.

En utilisant de façon systématique la méthode d'optimalisation que nous avons mise au point, nous avons dégagé l'influence de plusieurs conditions expérimentales sur les propriétés paramagnétiques de chaque espèce. En particulier, nous avons montré que la présence de benzène et la nature du cation de la zéolithe affecte davantage la première espèce paramagnétique, attachée aux ions T.C.N.E⁻ que la seconde.

Nous avons utilisé ces différents résultats expérimentaux et numériques pour proposer une première interprétation concernant la nature de la seconde espèce paramagnétique. Il s'agit pour nous d'un électron non apparié situé au voisinage des noyaux d'aluminium de la structure de la zéolithe.

Afin d'avoir plus d'informations concernant la forme du spectre et la nature de la seconde espèce paramagnétique, de nouvelles études sont nécessaires. Signalons en particulier qu'il est possible de modifier la forme du spectre de la première espèce. Pour cela, il suffit de remplacer dans la molécule de T.C.N.E. un ou plusieurs noyaux ^{14}N de spin nucléaire 1 pour des noyaux ^{15}N de spin nucléaire 1/2. Il est possible également d'isoler le spectre d'une espèce en éliminant le paramagnétisme de l'autre. Ceci peut se faire en mettant en contact le complexe paramagnétique avec un réducteur sélectif réagissant avec une des deux espèces seulement . Cette méthode est cependant plus difficile à mettre en oeuvre.

En résumé, ce travail a permis de confirmer l'existence de deux espèces paramagnétiques. Il a précisé les caractéristiques d'une de ces espèces et il apporte des informations qualitatives concernant l'autre.

De ce fait, il est possible d'étudier l'influence des différents paramètres physico-chimiques contrôlables sur chacune de ces espèces, quelles que soient les conditions expérimentales. Ceci permet d'envisager des études systématiques en vue d'obtenir des informations plus précises sur les propriétés superficielles des zéolithes et en particulier sur les phénomènes d'adsorption.

BIBLIOGRAPHIE DE LA CONCLUSION

1 - C. DRUON - Thèse de 3è Cycle (LILLE 1974)

A.1. - MESURE DU FACTEUR SPECTROSCOPIQUE g

Le spectromètre permet de mesurer g. La cavité résonnante est agencée comme le montre la figure A.1.1.

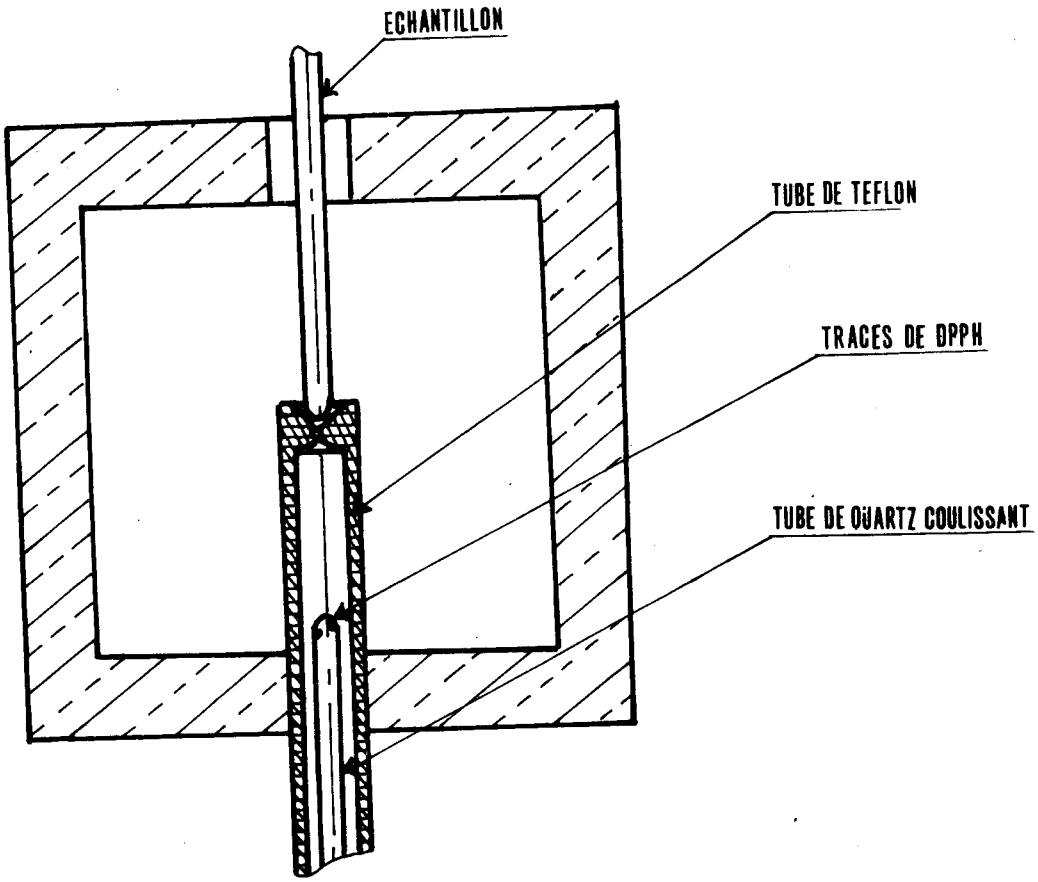


Figure A1.1

L'échantillon repose sur un tube de téflon dans lequel coulisse un tube de quartz contenant des traces de diphényl-picryl-hydrazyle (D.P.P.H.).

La mesure s'effectue en trois temps :

a) Le tube contenant le D.P.P.H. étant descendu hors de la cavité, nous relevons le spectre de l'échantillon (fig.A.1.2.),

b) Le tube contenant le D.P.P.H. est remonté de façon à ce que le signal de ce dernier soit de même ordre que celui de l'échantillon (fig. A.1.3.). Il suffit de très peu de D.P.P.H. si bien que la fréquence de la cavité n'est pas affectée.

c) Nous retirons l'échantillon pour le remplacer soit par un tube de quartz vide, soit par un tube de quartz rempli d'un corps non paramagnétique de permittivité proche de celle de l'échantillon afin de ne pas faire varier la fréquence de résonance de la cavité. Nous ne pouvons pas toujours assurer qu'une variation de fréquence du générateur ne fait pas varier la puissance qu'il délivre. Pour une permittivité faible de l'échantillon, l'erreur commise ne serait pas trop grande. Il est néanmoins préférable de prendre les précautions ci-dessus (fig. A.1.4.).

Nous supposons que le spectre de l'échantillon accompagné du D.P.P.H. est la somme des spectres de l'échantillon et du D.P.P.H. pris seuls. Nous superposons les trois spectres et nous les faisons coulisser l'un par rapport à l'autre jusqu'à ce que le premier spectre apparaisse comme la somme des deux autres (fig. A.1.5.). Nous pouvons alors mesurer la différence d'abscisses des points d'intersections de chacun des deux spectres élémentaires avec la ligne de base. Connaissant le facteur spectroscopique du D.P.P.H., nous en déduisons celui de l'échantillon. Nous notons que le facteur spectroscopique du D.P.P.H. peut légèrement évoluer dans le temps. Pour pouvoir effectuer la mesure dans de bonnes conditions, il importe d'étalonner périodiquement le D.P.P.H. avec le Strong Pitch Varian dont la valeur de g est bien définie et stable. L'étalonnage s'effectue de la même manière que la mesure elle-même.

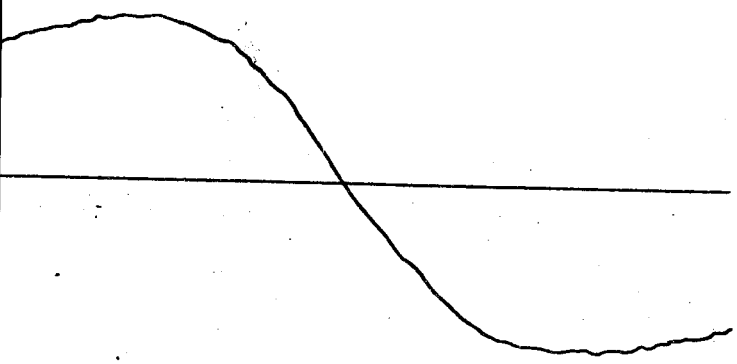


Figure A.1.2. : Spectre de l'échantillon seul

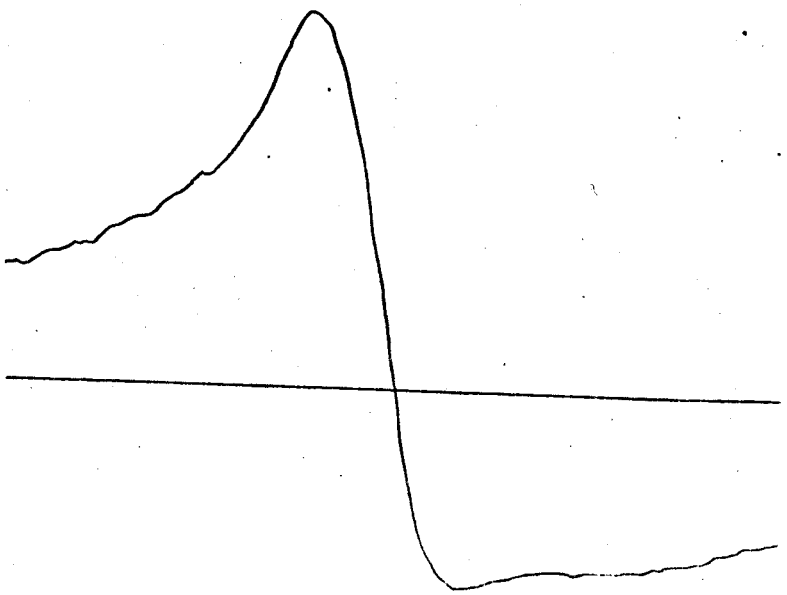


Figure A.1.3. : Spectre de l'échantillon et du D.P.P.H.

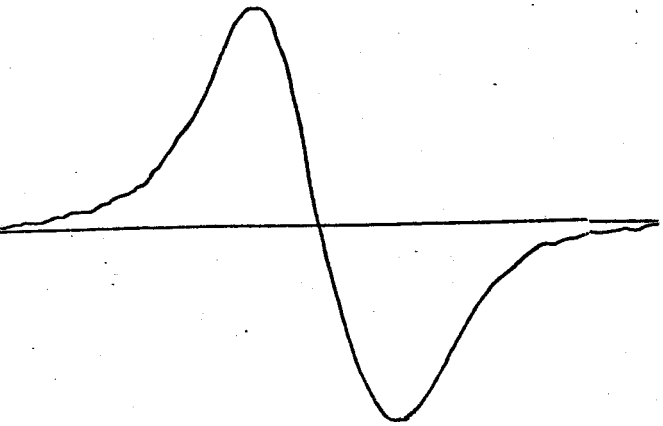
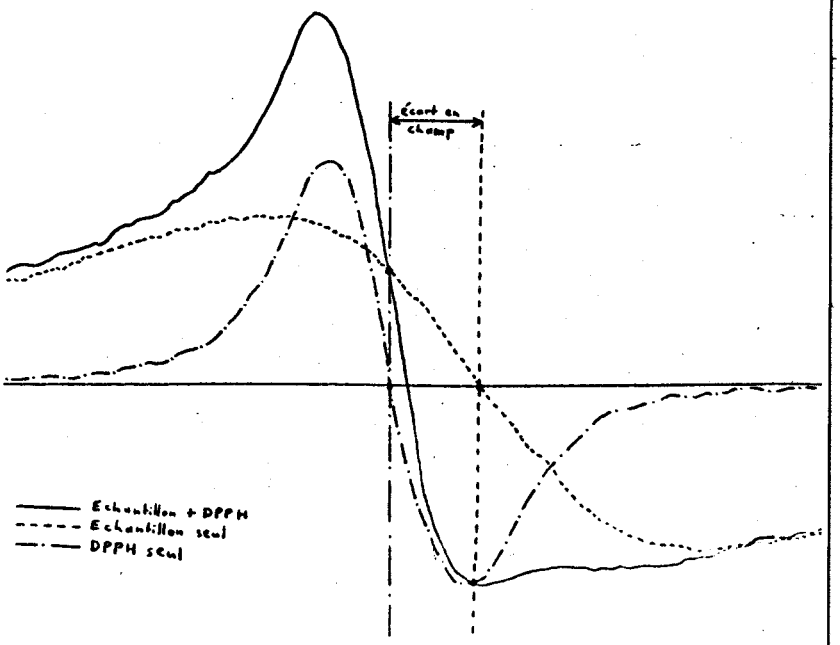


Figure A.1.4. : Spectre du D.P.P.H. seul



BUS LILLE

Figure A.1.5. : Mesure de g

A.2. - ANISOTROPIES DES TENSEURS g et A[1]

Dans cette annexe, nous étudions tout d'abord l'anisotropie lorsque seulement un noyau d'azote intervient (§ A.2.1.). Nous appliquons ensuite le modèle aux 4 noyaux d'azote du T.C.N.E.⁻ (§ A.2.2.).

A.2.1. - Anisotropie du spectre pour un seul ^{14}N

Nous ne tenons pas compte du terme quadrupolaire, toujours négligeable dans le cas qui nous concerne, ni du terme spin-spin.

L'hamiltonnien de spin a pour forme :

$$\mathcal{H}_S = \beta.\vec{H}.\bar{\bar{g}} \,.\, \vec{S} + \vec{S}.\bar{\bar{A}}.\vec{I} - \beta\vec{H}.\bar{\bar{g}}_I.\vec{I}$$

Nous considérons $\bar{\bar{g}}_I$ isotrope, $\bar{\bar{g}}$ et $\bar{\bar{A}}$ diagonalisés et ayant les mêmes axes principaux Ox, Oy, Oz.

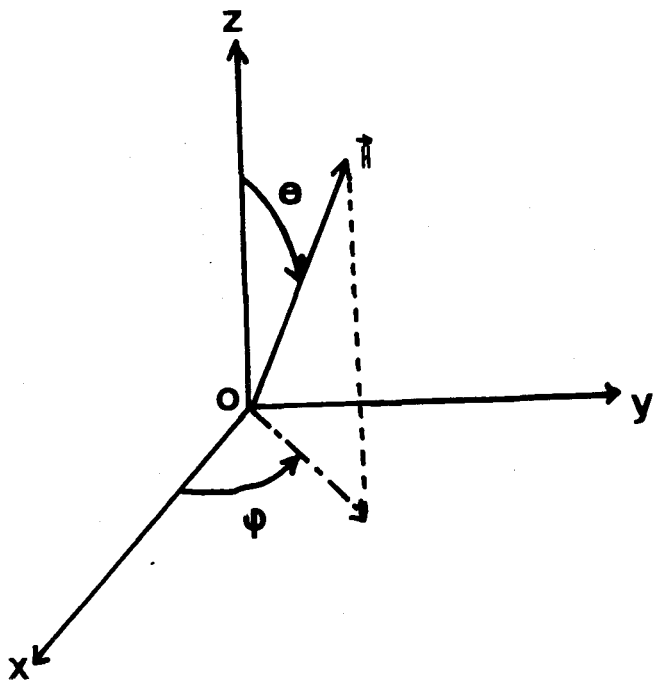


Figure A2.1

A.2.1.1. - Transitions possibles

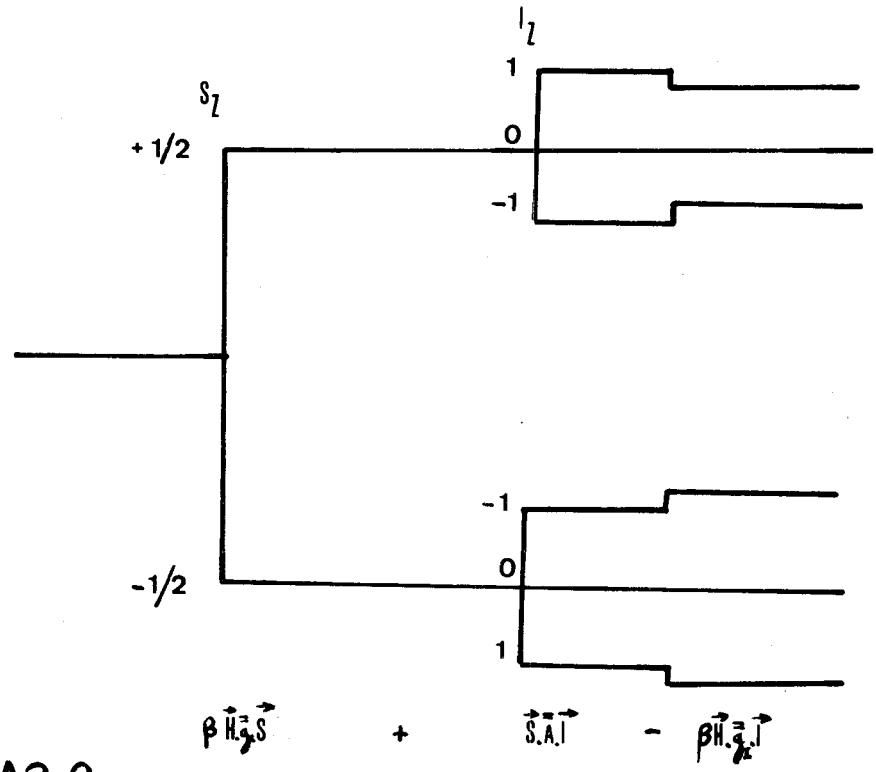


Figure A2.2

Les différents niveaux sont (figure A.2.2.)

$$W_j = g\,\beta\,H\,S_z + S_z\,A\,I_z - g_I\,\beta\,H_z$$

Les transitions ont donc comme écart :

$$W_j' - W_j = g\,\beta\,H\,\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\,AI_z' - g_I\,\beta H\,I_z'$$
$$- g\,\beta H(-\frac{1}{2}) + \frac{1}{2}\,AI_z + g_I\,\beta H\,I_z$$

$$W_j' - W_j = g\,\beta H + I_z'\,(\frac{1}{2}\,A - g_I\,\beta H) + I_z\,(\frac{1}{2}\,A + g_I\,\beta H)$$

En exprimant cette relation en champ magnétique en divisant les deux membres par $g\beta$:

$$H_{j'j} = H - H^+ I_z' + H^- I_z$$

avec :

$$H^+ = \frac{g_I}{g}\,H - \frac{1}{2}\,A \qquad \text{et} \qquad H^- = \frac{g_I}{g}\,H + \frac{1}{2}\,A$$

A.2.1.2. - Anisotropie de $\bar{\bar{g}}$

Les projections de $\vec{H}.\bar{\bar{g}}$ suivant les axes principaux de $\bar{\bar{g}}$ sont :

$$g_x \, H \sin\Theta \cos\varphi$$

$$g_y \, H \sin\Theta \sin\varphi$$

$$g_z \, H \cos\varphi$$

Le module de $\vec{H}.\bar{\bar{g}}$ est donc :

$$H(g_x^2 \sin^2\Theta \cos^2\varphi + g_y^2 \sin^2\Theta \sin^2\varphi + g_z^2 \cos^2\Theta)^{\frac{1}{2}}$$

Pour $g = g_o$, la raie centrale se trouve en :

$$H_o = \frac{h\,\nu}{g_o \beta}$$

En fait, $g \neq g_o$ et la raie centrale est en :

$$H = \frac{h\nu}{g\beta} = H_o \frac{g_o}{g} = H_o \, g_o \, (g_x^2 \sin^2\Theta \cos^2\varphi + g_y^2 \sin^2\Theta \sin^2\varphi + g_z \cos^2\Theta)^{-\frac{1}{2}}$$

Le décalage est :

$$H - H_o = H_o \left\{ \left[\left(\frac{g_x}{g_o}\right)^2 \sin^2\Theta \cos^2\varphi + \left(\frac{g_y}{g_o}\right)^2 \sin^2\Theta \sin^2\varphi + \left(\frac{g_z}{g_o}\right)^2 \cos^2\Theta \right]^{-\frac{1}{2}} - 1 \right\}$$

A.2.1.3. - Anisotropie de $\bar{\bar{A}}$

Nous pouvons considérer g faiblement anisotrope si bien que nous pouvons poser :

$$H_I = \frac{g_I}{g} \, H \quad \text{isotrope}$$

Dans ces conditions :

$$H^{\pm} = \left[(H_I \mp \tfrac{1}{2} Ax)^2 \sin^2\Theta \cos^2\varphi + (H_I \mp \tfrac{1}{2} Ay)^2 \sin^2\Theta \sin^2\varphi + (H_I \mp \tfrac{1}{2} Az)^2 \cos^2\Theta \right]^{1/2}$$

A.2.1.4. - Amplitude de chaque raie

L'amplitude de chaque transition est donnée par :

$$I_{j'j} = N\, B_{j'j}\, D_{j'j}\, P_{j'j}$$

N est le nombre de sites paramagnétiques de l'échantillon

$B_{j'j}$ est le facteur de Boltzmann :

$$B_{j'j} = \frac{W_{j'} - W_j}{2kT}$$

$D_{j'j}$ est la densité d'énergie électromagnétique

$$D_{j'j} = \frac{dE(\nu)}{d\nu} \quad \text{pour } \nu = \frac{W_j - W_{j'}}{h}$$

$P_{j'j}$ est la probabilité de transition de j à j'

$$P_{j'j} = \frac{8\pi^2}{h^2} \left| \langle S'_z\, I'_z \,|\, S_z\, I_z \rangle \right|^2$$

$B_{j'j}$ et $D_{j'j}$ ne dépendent que très peu de la transition envisagée. Par conséquent, on peut considérer que :

$$I_{j'j} = \left| \langle \tfrac{1}{2}\, I'_z \,|\, -\tfrac{1}{2}\, I_z \rangle \right|^2$$

$\langle \frac{1}{2}\, I'_z \,|\, -\frac{1}{2}\, I_z \rangle = r^{(1)}_{I'_z\, I_z}$ est élément de la matrice de Wigner définie par :

$$r^{(1)}_{I'_z\, I_z} = \sum_t (-1)^t \frac{\left[(I+I'_z)!(I-I'_z)!(I+I_z)!(I-I_z)!\right]^{\frac{1}{2}}}{(I+I'_z-t)!(I-I_z-t)!(t-I'_z+I_z)!}\, \eta^{2I+I'_z-I_z-2t}\, \zeta^{2t-I'_z+I_z}$$

avec

$$\eta = \cos\frac{\xi}{2} \quad \text{et} \quad \zeta = \sin\frac{\xi}{2}$$

L'angle ξ est donné par

$$\cos \xi = \frac{H_I^{\,2} - \frac{1}{4}(A_x^{\,2} \sin^2\Theta \cos^2\varphi + A_y^{\,2} \sin^2 \Theta \sin^2\varphi + A_z^{\,2} \cos^2 \Theta)}{H^+ H^-}$$

Pour I = 1, la matrice de Wigner est :

$$\begin{vmatrix} \cos^2 \frac{\xi}{2} & \frac{\sin \xi}{\sqrt{2}} & \sin^2 \frac{\xi}{2} \\ -\frac{\sin \xi}{\sqrt{2}} & \cos \xi & \frac{\sin \xi}{\sqrt{2}} \\ \sin^2 \frac{\xi}{2} & -\frac{\sin \xi}{\sqrt{2}} & \cos^2 \frac{\xi}{2} \end{vmatrix}$$

A.2.1.5. - Spectre de raies

Le spectre de raies pour I = 1 est représenté sur la figure A.2.3.

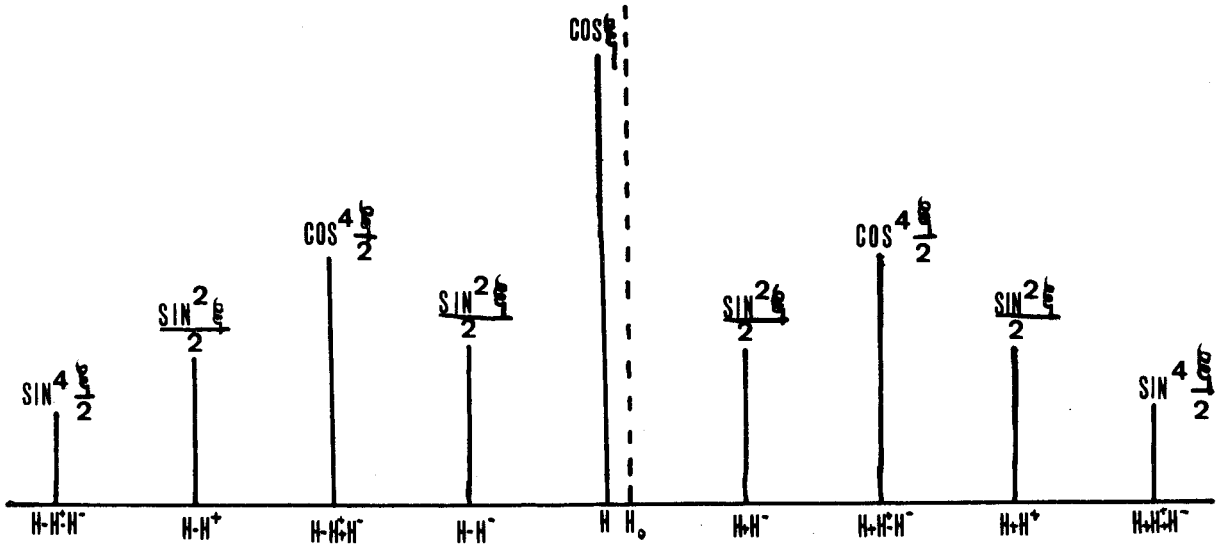


Figure A2.3

A.2.1.6 - Tracé du spectre

Nous habillons chaque raie par une forme F(h)

Chaque raie s'écrit :

$$I_{j'j}\ F(h-H_{j'j})$$

Pour des angles Θ et φ donnés, le spectre est :

$$F_1(\Theta,\varphi) = \Sigma\ I_{j'j}\ F(h-H_{j'j})$$

Si bien que le spectre de poudre a pour forme :

$$\mathfrak{F}(h) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} F_1(\Theta,\varphi)\ \sin\Theta\ d\Theta$$

Par raison de symétrie :

$$\mathfrak{F}(h) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\pi} d\varphi \int_0^{\pi} F_1\ \sin\Theta\ d\Theta$$

Et comme $\bar{\bar{g}}$ et $\bar{\bar{A}}$ ont mêmes axes principaux :

$$\mathfrak{F}(h) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\varphi \int_0^{\frac{\pi}{2}} F_1\ \sin\Theta\ d\Theta$$

A.2.2. - Anisotropie avec 4 noyaux ^{14}N

A.2.2.1. - Les transitions

Les différentes transitions deviennent :

$$H_{j'j} = H - \sum_{i=1}^{4} (H^+\ I'_{zi} - H^-\ I_{zi})$$

Ce qui donne lieu à 9^4 transitions différentes.

Tous les noyaux sont identiques et le nombre de raies se ramène à 3^4.

Chacune des 3^4 raies est caractérisée par les paramètres $\mathcal{J}$ et $\mathcal{J}'$:

$$\mathcal{J}' = \sum_{i=1}^{4} I'_{zi} \qquad \mathcal{J} = \sum_{i=1}^{4} I_{zi}$$

$\mathcal{J}'$ et $\mathcal{J}$ variant chacun de -4 à + 4.

A.2.2.2. - Amplitude de chaque raie

Cette fois, l'amplitude de chacune des 9^4 raies est donnée par :

$$I_{j'j} = \prod_{i=1}^{4} \left| < \frac{1}{2} \; I'_{zi} \; \middle| \; - \frac{1}{2} \; I_{zi} > \right|^2$$

Pour chacune des 3^4 raies :

$$I_{\mathcal{J}\mathcal{J}'} = \sum \prod_{i=1}^{4} \left| < \frac{1}{2} \; I'_{zi} \; \middle| \; - \frac{1}{2} \; I_{zi} > \right|^2$$

$\sum$ sur tous les états tels que $\sum_{i=1}^{4} I'_z = \mathcal{J}'$ et $\sum_{i=1}^{4} I_z = \mathcal{J}$

Dans le cas de l'ion T.C.N.E.$^-$, l'intéraction Leemann nucléaire est négligeable. Le calcul s'effectue dans ces conditions sur 9 raies seulement.

A.2.2.3. - Tracé du spectre

Le spectre de poudre se construit de la même manière que pour un seul noyau (voir § A.2.1.6).

A.3. - PROGRAMMES DE CALCUL UTILISES

A.3.1. - Programme d'optimalisation

Le calcul d'optimalisation porte sur l'ensemble des 6 paramètres ΔH, A, Δ, Δ_s, B et k qui sont traités de façon tout à fait équivalente. Le calcul est le même qu'il s'agisse de raies élémentaires de forme gaussienne ou lorentzienne.

Soit G_1 l'un quelconque des paramètres définis ci-dessus. Nous fixons initialement pour ce paramètre un intervalle de variation. Les autres paramètres $G_2 \ldots G_6$ prennent alors des valeurs arbitraires $G_{20} \ldots G_{60}$. Dans l'intervalle de variation choisi, il existe une valeur optimale G_{11} de G_1 pour laquelle l'aire est minimale.

Nous définissons alors un intervalle de variation pour le paramètre G_2. G_1 prend la valeur G_{11}, les autres paramètres $G_3 \ldots G_6$ conservent les valeurs $G_{30} \ldots G_{60}$. Il existe dans l'intervalle de variation choisi pour G_2 une valeur G_{21} telle que est minimale.

Nous calculons de la même façon les valeurs $G_{31} \ldots G_{61}$ de $G_3 \ldots G_6$. Après ce premier tour, nous effectuons un nouveau cycle de calcul en définissant un nouvel intervalle de variation pour G_1 ; cette fois $G_2 \ldots G_6$ conservent les valeurs $G_{21} \ldots G_{61}$. Il existe une valeur G_{12} telle que prenne une valeur minimale. Nous calculons de la même façon $G_{22} \ldots G_{62}$. Le calcul est réitéré m fois jusqu'à ce que les valeurs G_{im} soient égales aux valeurs G_{im-1}. Le jeu de valeurs stationnaires $G_{1m} \ldots G_{6m}$ constitue le jeu des valeurs optimales pour les paramètres $G_1 \ldots G_6$. Cet ensemble est complété par la valeur optimale de H_p.

L'intervalle choisi pour chaque paramètre doit toujours être assez grand pour comprendre la valeur optimale de ce paramètre. D'autre part, le choix d'un ordre de rangement des paramètres et de leurs valeurs initiales G_{i0} n'influent pas sur le résultat final mais affecte fortement le nombre m de cycle de calcul. Ce dernier point est essentiel pour conclure à l'unicité.

A.3.2. - Précision sur la détermination des paramètres

A.3.2.1. - Caractérisation de la précision

Soit (H_p^0, ΔH^0, A^0, Δ^0, Δ_s^0, B^0, k^0) le jeu des valeurs de paramètres pour lesquelles l'aire $\mathcal{A}$ définie précédemment est minimale et égale à $\mathcal{A}_0$.

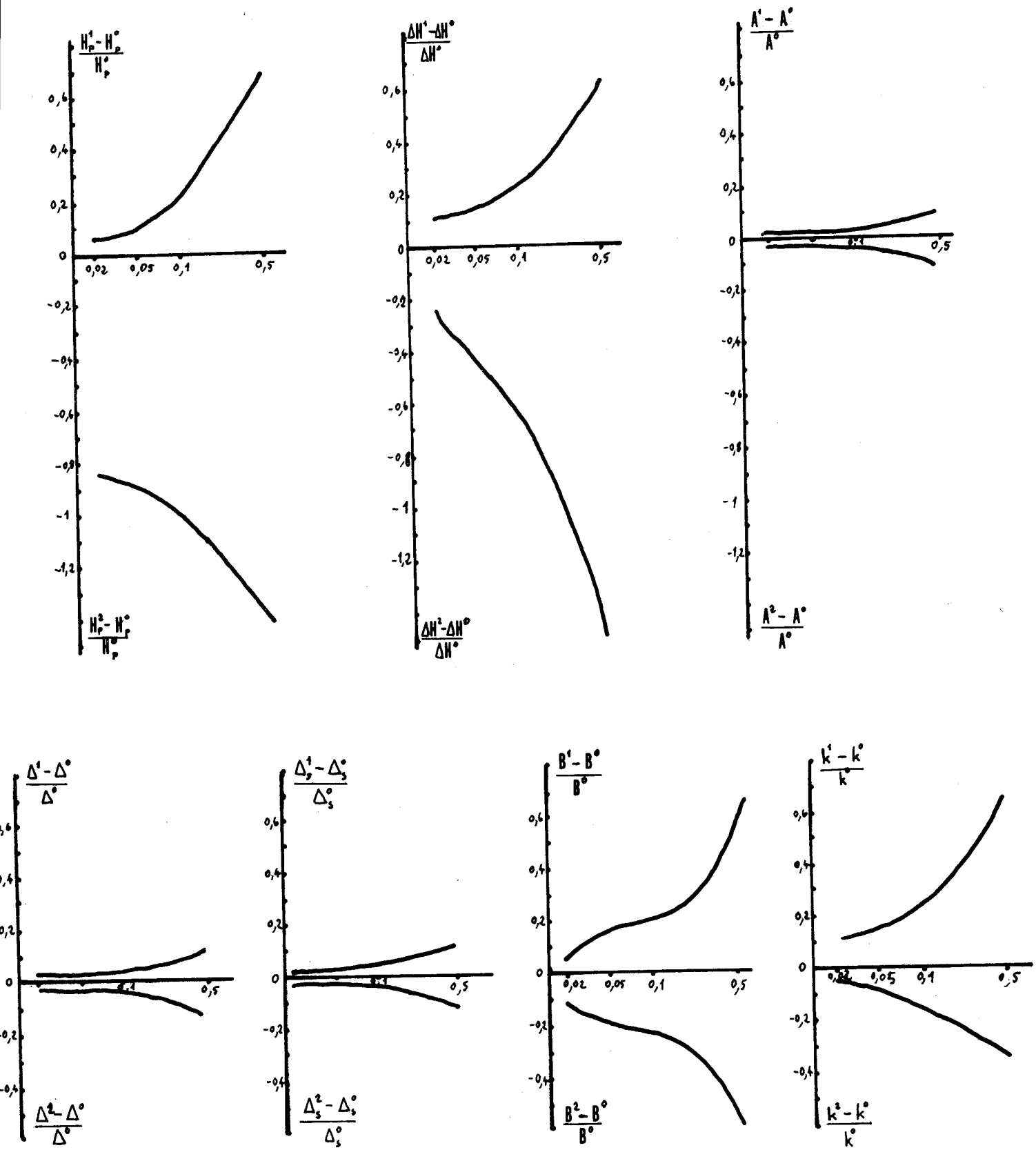
Nous évaluons la précision sur la position du spectre I, H_p à l'aide des valeurs H_p^1 et H_p^2 (avec $H_p^1 > H_p^0 > H_p^2$) telles que les jeux H_p^1, ΔH^0, A^0, Δ^0, Δ_s^0, B^0, k^0) et (H_p^2, H^0, A^0, Δ^0, Δ_s^0, B^0, k^0) correspondent à une aire égale à $\alpha \mathcal{A}_0$ ($\alpha > 1$).

Nous procédons de la même façon pour les six autres paramètres. Avec cette définition la précision sur chaque paramètre dépend de la valeur de α choisie à priori. Une étude systématique de la précision a été pour des valeurs de α comprises entre 1,02 et 1,50 dans le but d'étudier la convergence des différents paramètres vers leurs valeurs optimales.

A.3.2.2. - Résultats

Pour faciliter les comparaisons, les figures A.3.1. et A.3.2. donnant les valeurs des écarts $\frac{G^1 - G^\circ}{G^\circ}$ et $\frac{G^2 - G^\circ}{G^\circ}$ en fonction de la quantité $\alpha-1$ (en échelle logarithmique) ont les mêmes échelles. Ces figures correspondent aux analyses effectuées avec des raies élémentaires gaussiennes et lorentziennes. Dans les deux cas, toutes les courbes obtenues sont monotones. Il s'ensuit que les valeurs optimales G^0 sont uniques.

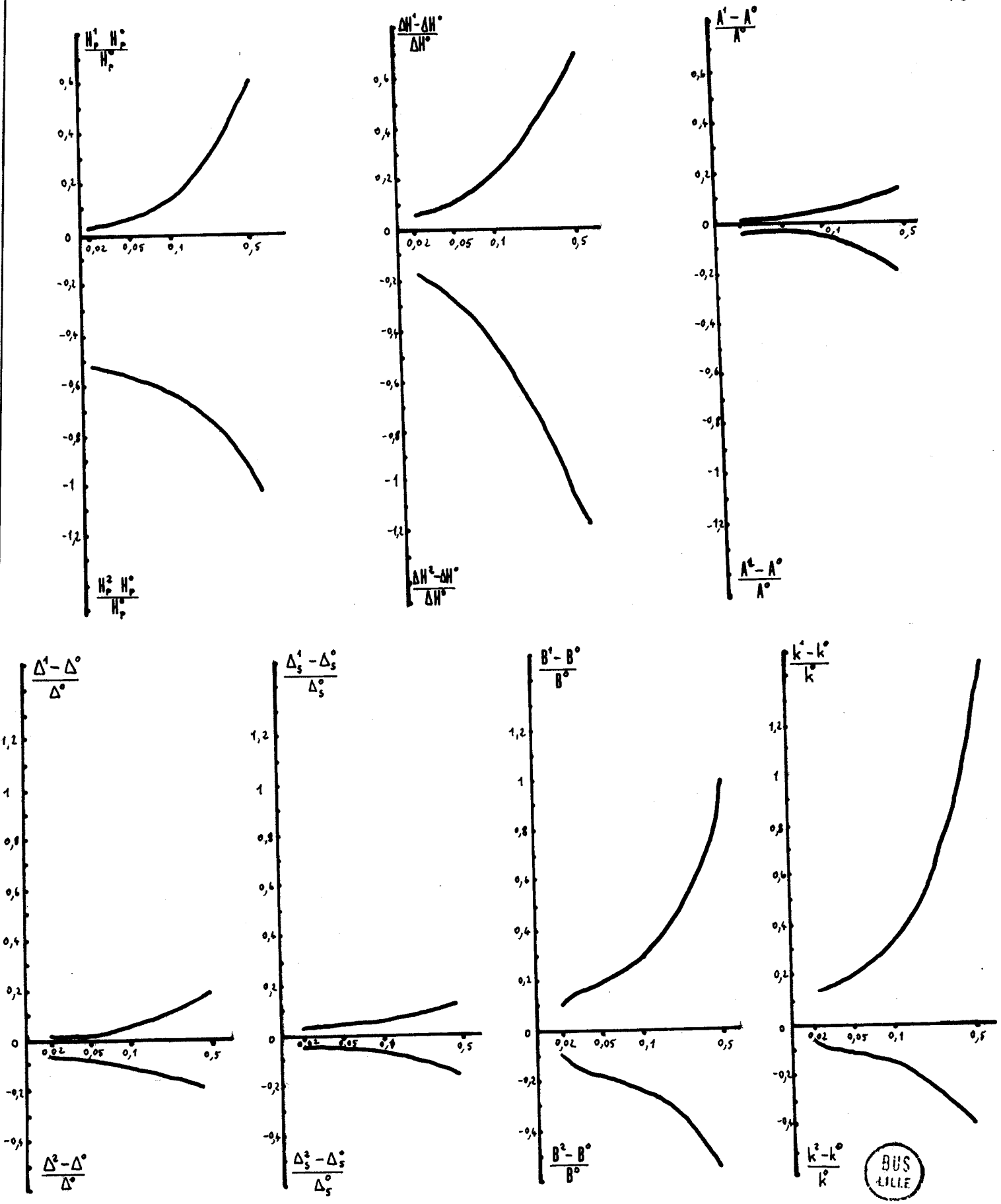
L'analyse de ces courbes montre également que la convergence est plus rapide pour les paramètres A, Δ et Δ_s. Les valeurs optimales de ces paramètres sont donc définies avec une meilleure précision.



BUS LILLE

en abscisses : α - 1 en échelle logarithmique

Figure A.3.1. : Incertitudes relatives pour des raies gaussiennes



BUS LILLE

en abscisses : $\alpha - 1$ en échelle logarithmique

Figure A.3.2. : Incertitude relative pour des raies lorentziennes

A.4. STRUCTURE DES ZEOLITHES X

Les zéolithes livrées par le fabricant se présentent sous la forme de bâtonnets de 1,6 mm de diamètre et de 5 mm de long environ. Ces bâtonnets sont constitués de cristaux de zéolithe liés par un ciment inerte.

Les zéolithes synthétiques de type X répondent aux formules suivantes :

Zéolithe 13 X :

$$Na_{86}\ (A\ell\ O_2)_{86}\ (Si\ O_2)_{106},\ n\ H_2O$$

Zéolithe 10 X :

$$Ca_{32}\ Na_{22}\ (A\ell\ O_2)_{86}\ (Si\ O_2)_{106},\ n\ H_2O$$

n représente l'état d'hydratation du matériau.

A.4.1. Tétraèdre fondamental

L'élément de base du réseau est un tétraèdre formé de quatre noyaux O liés à un atome Si ou à un ion $A\ell^-$. Dans ce cas, un cation est nécessaire pour conserver la neutralité électrique de l'ensemble. Dans le cas d'une zéolithe 13X, les cations sont des ions Na^{++}. Dans le cas d'une zéolithe 10X, une partie des ions Na^+ sont remplacés par des ions Ca^{++}.

A.4.2. Bloc élémentaire ou bloc sodalite

Le bloc élémentaire ou bloc sodalite est constitué par un assemblage de tétraèdres $Si\ O_4$ et $(A\ell\ O_4)^-$. Nous donnons sur la figure A.4.1. le schéma de structure d'un tel bloc élémentaire. Le rapport du nombre de tétraèdres $Si\ O_4$ et $(A\ell\ O_4)^-$, appelé rapport Si/Aℓ, est de 1,25 pour les zéolithes X étudiées.

A.4.3. Maille élémentaire

Le réseau est bâti à partir de blocs élémentaires. Ceux-ci sont reliés entre eux par des anneaux de six atomes O pour former une maille élémentaire. Cette maille élémentaire, constituée de dix blocs élémentaires, est représentée sur la figure A.4.2.

Remarquons que la formule chimique est donnée pour huit blocs élémentaires.

A.4.4. Remarque sur les zéolithes Y.

La structure des zéolithes Na Y est identique à celle de la zéolithe 13X. Alors que le rapport Si/Aℓ est de 1,25 pour une zéolithe X, il est de 2,5 dans le cas d'une zéolithe Y.

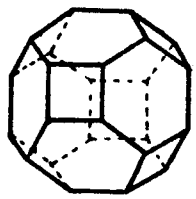


Figure A.4.1. : Structure d'un bloc élémentaire. Les atomes O sont représentés par des segments de droite et les atomes Si ou Aℓ par les sommets.

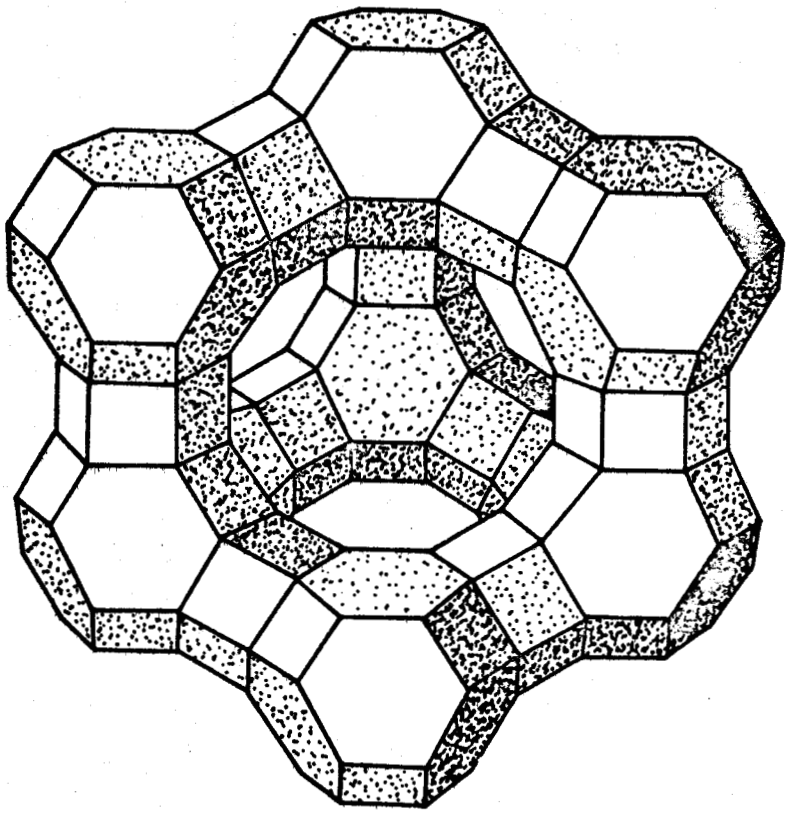


Figure A.4.2. : Maille élémentaire d'une zéolithe X.

BUS LILLE

BIBLIOGRAPHIE DES ANNEXES

1. - R. LEFEBVRE, J. MARUANI, J. Chem. Phys. 42 (1965) 1480

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE
Section de SCIENCES
LILLE