

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean GRIMBLot

Docteur de Troisième Cycle

Assistant



**ETUDE DU COBALT ET DU MOLYBDENE
PAR LA SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE :
APPLICATION AUX CATALYSEURS
D'HYDRODESULFURATION DE TYPE Co-Mo-Al₂O₃**

ANNEXES

Soutenu le 10 Février 1977, devant la Commission d'Examen

Membres du Jury : MM.	J.P. BEAUFILS	Président et Rapporteur
	J.P. BONNELLE	} Rapporteurs
	G.C.A. SCHUIT	
	J. VERBIST	
	M. DELHAYE	} Examineurs
	L. DE MOURGUES	

I - MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

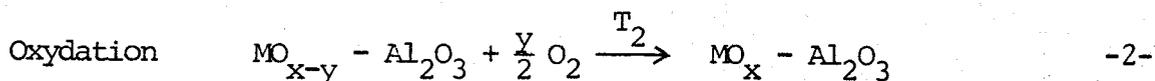
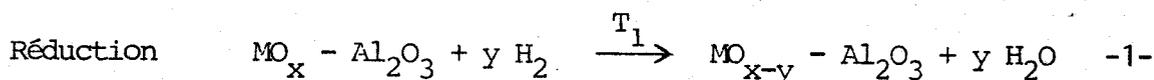
--0000000--

Le but de cette annexe est de rappeler brièvement les méthodes expérimentales utilisées pour établir les résultats exposés dans la première partie de ce mémoire.

A - MESURES GRAVIMÉTRIQUES -

a) Principe de la mesure de réductibilité :

La mesure de réductibilité (identique dans son principe à celle utilisée dans le cas du système Fe-Al₂O₃(1)) est effectuée sur l'échantillon calciné sous oxygène et réduit sous hydrogène, dans un réacteur séparé, à une température T₁ et pendant un temps déterminé suivant l'objectif expérimental (réaction -1-) et transporté dans la balance à température ambiante pour y subir la réaction -2-. Par l'action de l'oxygène sur ces échantillons réduits nous pouvons avoir la mesure de l'état de réduction de l'oxyde supporté. On obtient par cette méthode, qui donne la différence de masse y de l'échantillon réduit puis oxydé, un résultat plus précis qu'en comparant les masses du catalyseur oxydé puis réduit dans la balance. En effet, cette deuxième réaction s'accompagne de la formation d'eau plus ou moins retenue par l'alumine. Dans ce cas la masse du support n'est pas constante alors que, lors de la réaction d'oxydation, elle ne varie pas.



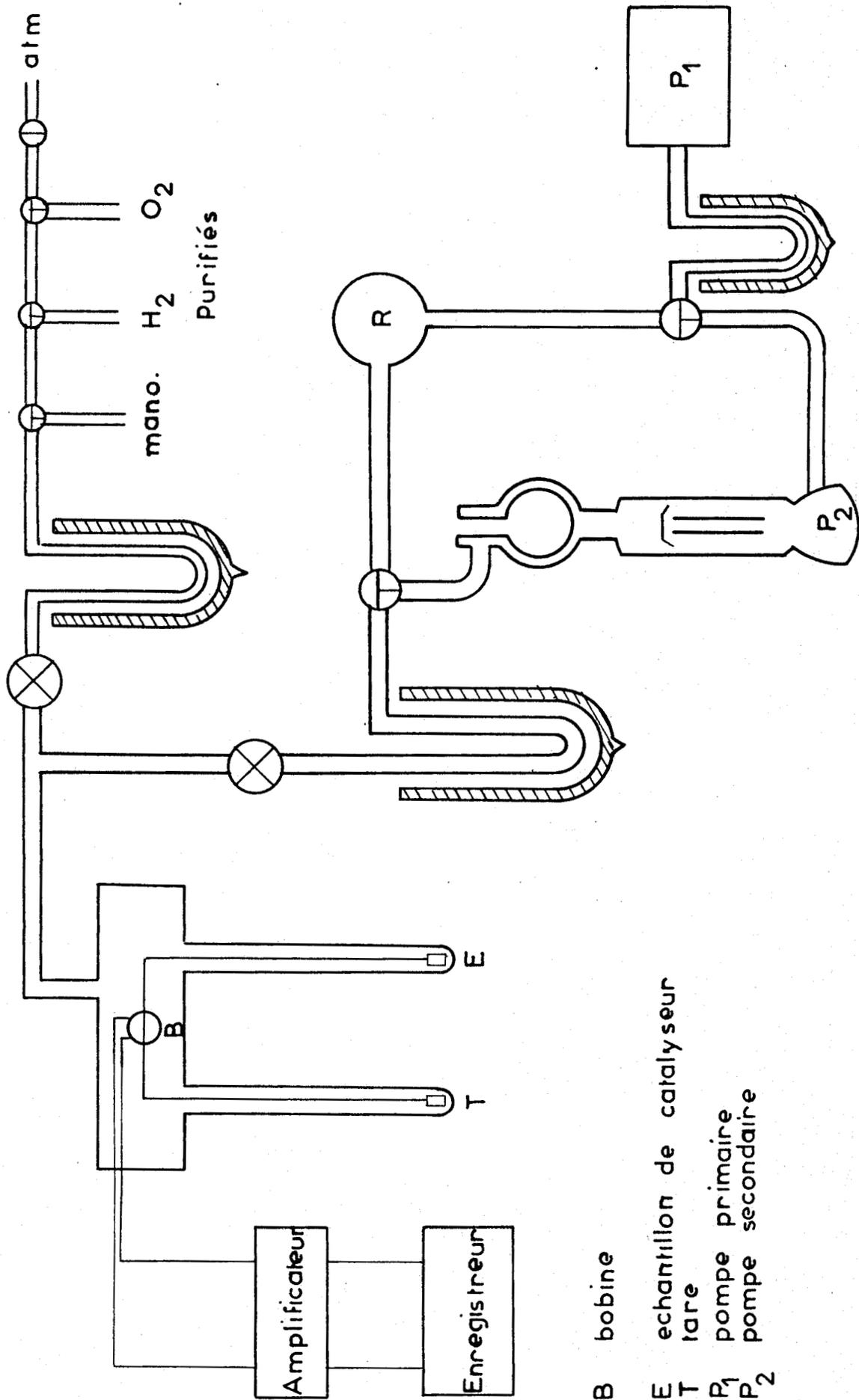
La température T_2 est fixée à 300°C . Dans ces conditions, nous avons formation de l'oxyde le plus stable et bien défini, à savoir MoO_3 pour le molybdène et Co_3O_4 pour le cobalt.

b) Dispositif et méthode expérimentale :

Le dispositif expérimental (figure A1₁) que nous utilisons est le même que celui qui a été utilisé lors de l'étude de la dispersion du fer déposé sur alumine (1).

Il s'agit d'une électrobalance SARTORIUS n° 4102, symétrique, de sensibilité maximale $0,1 \mu\text{g}$. Le catalyseur est placé dans une nacelle de mesure, celle de droite. De l'autre côté, nous plaçons la deuxième nacelle avec une tare inerte de faible aire spécifique. Afin d'éviter toute correction de poussée d'Archimède, nous plaçons dans la nacelle, côté tare, un mélange d'or et de quartz (dans une proportion telle que la masse volumique du mélange soit équivalente à celle de l'alumine qui est d'environ $3,9 \text{ g/cm}^3$). Les deux nacelles sont refroidies ou chauffées de façon identique, afin d'éviter toute erreur due à une dissymétrie de température.

Les gaz utilisés dans ces expériences proviennent de la Société "L'AIR LIQUIDE". L'oxygène, de pureté 99,995% est séché dans des pièges refroidis à -80°C (mélange carboglace-acétone). L'hydrogène, de pureté 99,95%, est purifié par diffusion dans un appareil ENGELHARD. Compte tenu du principe de mesure de réductibilité choisi, nous adoptons le processus expérimental suivant : nous plaçons une certaine masse de catalyseur réduit (environ 100 mg) dans la nacelle de mesure de la balance que nous dégazons pendant 30 minutes sous vide primaire, puis secondaire. Nous élevons la température à 500°C . Au bout de 3 à 4 heures, lorsque la masse s'est stabilisée, nous introduisons de l'hydrogène à une pression de 100 torrs pendant une quinzaine de minutes. Nous redégazons à 500°C sous vide secondaire jusqu'à ce que la masse soit à nouveau stabilisée. Notons que, si le catalyseur a été réduit à une température inférieure à 500°C , le dégazage et l'introduction d'hydrogène se feront à cette température.



B bobine

E échantillon de catalyseur

T tare

P₁ pompe primaire

P₂ pompe secondaire

MONTAGE EXPERIMENTAL DE GRAVIMETRIE

fig. A I 1



Nous descendons enfin à 300°C, température à laquelle nous effectuons la chimisorption d'oxygène. Nous enregistrons la prise de masse jusqu'à stabilisation (une demi-heure environ).

B - MESURES DE R.P.E. -

a) Traitement de l'échantillon et procédure expérimentale :

Le circuit gazeux de l'appareillage (figure A_{I2}), utilisé pour le traitement des échantillons destinés à être analysés en R.P.E., est agencé de telle façon que nous puissions introduire alternativement de l'azote ou de l'hydrogène (robinet R).

Le courant d'azote de qualité U (99,999% de pureté) est desséché sur pièges garnis d'anneaux de verre refroidis à -80°C. L'hydrogène est purifié sur appareil ENGELHARD.

Le débit total, mesuré à l'aide d'un rotamètre, est de l'ordre de deux litres/heure. La teneur en eau du gaz sortant est contrôlée par un humidimètre. Elle est inférieure à 2 ppm après stabilisation de l'échantillon.

Le réacteur utilisé (figure A_{I3}), dans lequel on place environ 150 mg d'échantillon, est en quartz de qualité spectroscopique. De même conception que celui dont s'est servi Guelton lors de l'étude de l'oxyde de zinc par R.P.E. (2), il est relié à deux robinets à trois voies (R₂ et R₃) de façon à pouvoir isoler l'échantillon sous azote après le traitement réducteur -ce dernier a une durée variant entre 0 et 12 heures-. La température de traitement est choisie dans le domaine 300-450°C, de manière à limiter la réduction du molybdène à l'état d'oxydation +4. Au terme du traitement réducteur choisi, l'échantillon est refroidi rapidement jusqu'à la température ambiante et le circuit gazeux est purgé pendant 30 minutes par le courant d'azote. Le réacteur est alors isolé.

Nous n'avons observé aucune évolution des signaux R.P.E. enregistrés en fonction du temps à température ambiante sous azote.

MONTAGE EXPERIMENTAL R.P.E

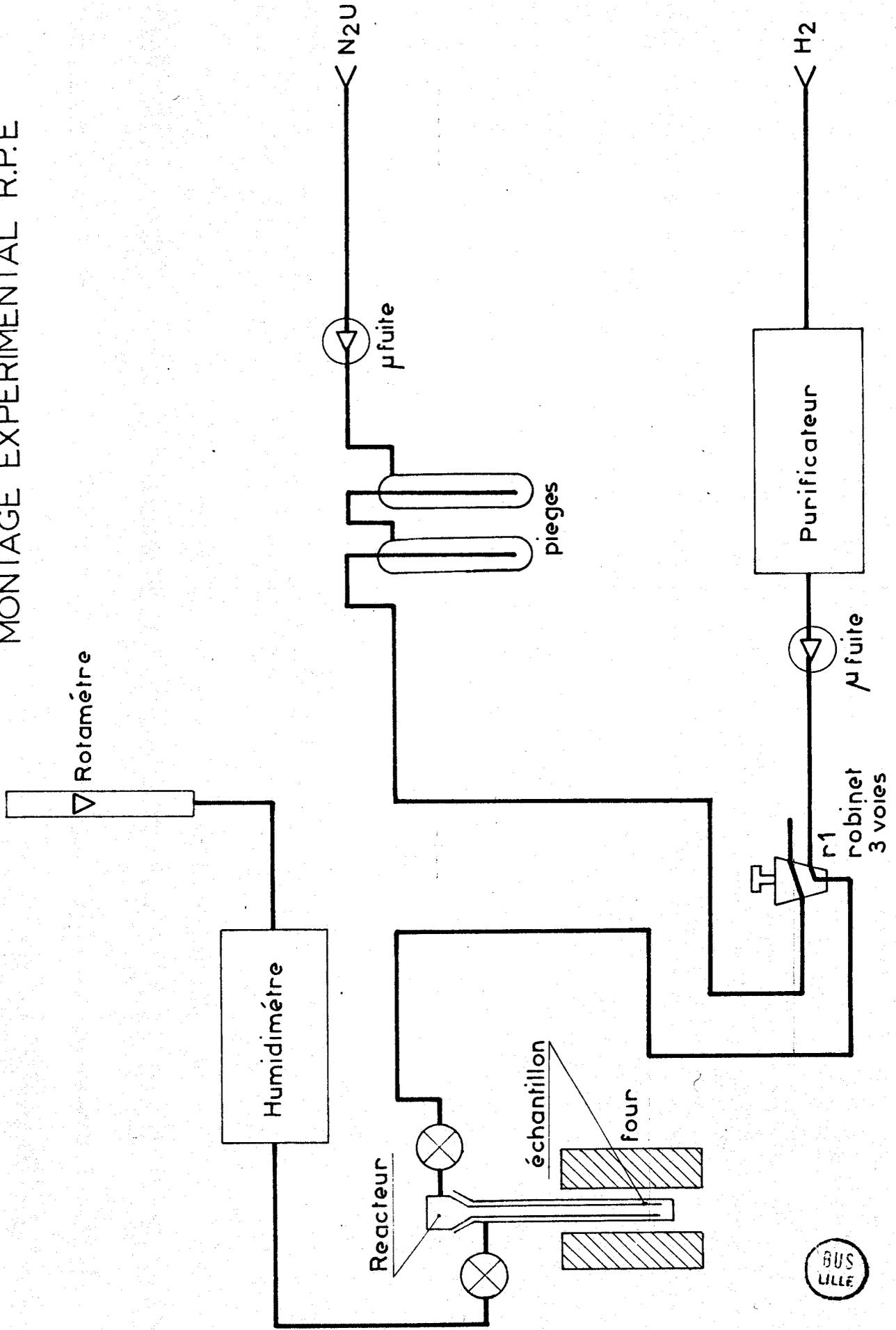
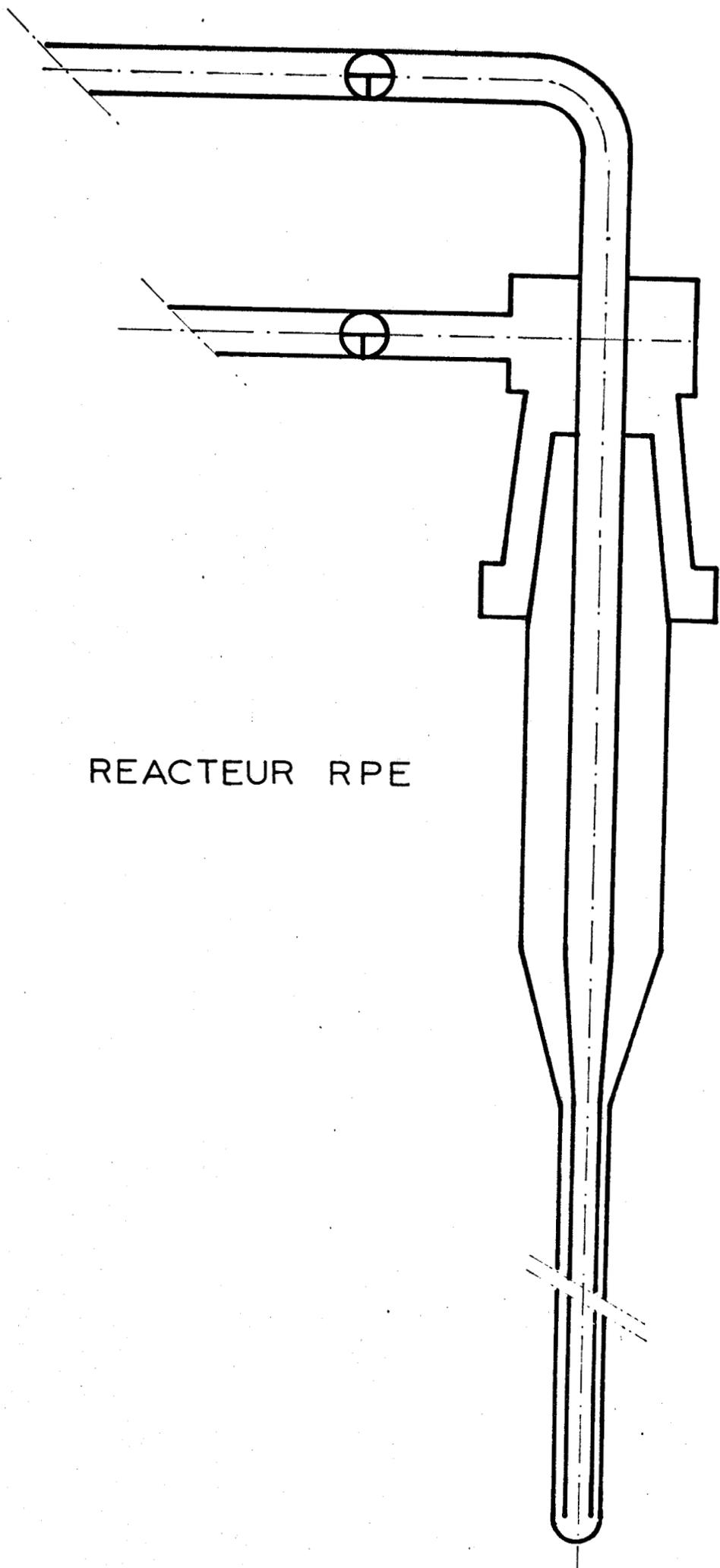


fig. A I 2



REACTEUR RPE

fig. A I₃



b) Mesures de R.P.E. :

- Appareillage :

Nous avons utilisé le spectromètre de R.P.E. VARIAN V 4502. Les mesures ont été effectuées à température ambiante avec la double cavité V 4532. Le signal relatif à l'échantillon inconnu (dont les paramètres sont notés dans la suite avec l'indice i) est modulé à 100 KHz ; celui relatif à l'échantillon étalon connu (noté avec l'indice c) est modulé à 400 Hz. Cet échantillon étalon est le "Strong Pitch" Varian constitué de suie déposée sur du chlorure de potassium.

- Mesures :

L'utilisation d'une cavité double permet la mesure précise du facteur g, le contrôle du coefficient de qualité de la cavité et une mesure relative précise du nombre de spins contenus dans l'échantillon.

* Facteur g : Pour la mesure du facteur g, les deux signaux (celui de la référence et celui de l'échantillon) sont enregistrés à la même fréquence ν . Nous pouvons dès lors écrire :

$$h\nu = g_i \beta B_i = g_c \beta B_c$$

d'où
$$g_i = g_c \frac{B_c}{B_i}$$

β : magnéton de Bohr

B : induction magnétique

La référence utilisée est telle que $g_c = 2,008$.

* Principe de mesure du nombre de spins : Nous avons effectué les mesures du nombre de spin N_i du composé inconnu par comparaison au nombre de spins N_c de l'échantillon étalon qui contient $3 \cdot 10^{15}$ spins par centimètre. N_i sera donc exprimé en nombre de spins par centimètre. Il nous faudra donc effectuer la conversion pour obtenir le nombre de spins par gramme d'échantillon.

Un calcul décrit en détail par ailleurs (2) nous permet d'obtenir la relation :

$$N_i = \left(\frac{M_{iB} M_{iA} \cdot G_{cA} G_{cB}}{M_{cB} M_{cA} \cdot G_{iA} G_{iB}} \right)^{1/2} N_c$$

où G_{CA} , G_{CB} , G_{iA} et G_{iB} , obtenus par simple lecture sont les gains des amplificateurs de sortie des canaux A et B contenant les échantillons c ou i,

et M_{CA} , M_{CB} , M_{iA} et M_{iB} sont les premiers moments des signaux dérivés enregistrés.

Il nous faut enfin transformer la valeur de N_i rapportée précédemment au centimètre à la quantité de catalyseur soumis à la résonance. Ne connaissant pas exactement cette quantité, nous procédons de manière indirecte en utilisant la masse volumique apparente ρ de notre échantillon qui est de $0,5 \text{ g/cm}^3$. Une attention particulière doit être portée à la reproductibilité du tassement de la poudre de manière à avoir la même quantité de catalyseur pour une même hauteur de réacteur. Le volume de catalyseur contenu dans 1 cm est égal à :

$$\frac{\pi d^2}{4} = \frac{3,14 \times (0,35)^2}{4} = 0,1 \text{ cm}^3$$

N_c/cm étant égal à $3 \cdot 10^{15}$ spins devient N_c/gramme d'échantillon égal à $6 \cdot 10^{16}$ spins. Par conséquent, la relation utilisée devient :

$$N_i/\text{g d'échantillon} = \left(\frac{M_{iA} M_{iB} \cdot G_{CA} G_{CB}}{M_{CA} M_{CB} \cdot G_{iA} G_{iB}} \right)^{1/2} 6 \cdot 10^{16}$$

* Application au cas du signal du molybdène Mo(V) : seul un calcul approché des premiers moments M du signal dû à l'espèce Mo(V) sera effectué. Comme dans des précédents travaux (2) nous utiliserons la relation :

$$M_i = K (H_{pp}) (L_{pp})^2$$

où H_{pp} et L_{pp} représentent respectivement la hauteur de pic à pic et la largeur de pic à pic du signal. Nous assimilons le facteur de proportionnalité K du signal de Mo(V) à celui du "Strong Pitch". Nous n'obtenons de ce fait qu'un ordre de grandeur des quantités de spins. Mais comme l'erreur que nous introduisons avec le facteur K se reproduit systématiquement à chaque mesure, les paramètres (forme et largeur de pic à pic -80 gauss) étant constants, il est certain que les variations relatives mesurées sont correctes. Nous pouvons de plus vérifier que les mesures absolues ainsi calculées (de l'ordre de quelques % de la teneur en molybdène) sont comparables à celles obtenues par d'autres auteurs dans des conditions expérimentales similaires aux nôtres (3).

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

--0000000--

(1) J. GRIMBLOT

Thèse de Troisième Cycle, 1971, Lille.

(2) M. GUELTON

Thèse de Troisième Cycle, 1971, Lille.

(3) K.S. SESHADRI et L. PETRAKIS

J. Catal. 30, 195 (1973).

II - O R I G I N E D E S R A I E S S A T E L L I T E S

O B S E R V É E S E N E . S . C . A .

--0000000--

INTRODUCTION :

L'exploitation des spectres E.S.C.A. du cobalt présent dans les oxydes de cobalt sans support ou à la surface des catalyseurs d'hydrodésulfuration repose en grande partie sur la présence d'un pic satellite adjacent au pic photoélectronique principal. Le but de cette annexe est donc de développer quelque peu l'aspect théorique des raies satellites que l'on peut observer dans les spectres E.S.C.A.. Nous nous limiterons dans cet exposé aux processus propres à l'atome isolé ou lié à des composés moléculaires et cristallins. Il s'agit donc de processus intra-atomiques ou limités à la sphère des premiers voisins par opposition aux processus extra-atomiques qui peuvent s'observer essentiellement dans l'analyse par E.S.C.A. des solides, à savoir les pics de plasmons dans le cas de solides conducteurs ou les pertes d'énergie continues ou discrètes obtenues par collision des photoélectrons avec les atomes du solide.

Quatre termes, dont certains sont difficilement traduisibles en français de façon concise, sont couramment utilisés dans la littérature pour évoquer les différents pics observés en supplément des pics photoélectroniques primaires :

- l'effet Auger
- la séparation multiplet ou "multiplet splitting"
- le processus "shake-up"
- le processus "shake-off"

Le deuxième processus (l'effet multiplet) peut être décrit par un modèle de transition monoélectronique lors de la photoémission, alors que les autres effets se rapportent à l'excitation de deux (ou davantage) électrons durant la photoémission. Ces effets sont donc fondamentalement différents. Nous avons inclus l'effet Auger dans cette classification car, d'une part il s'agit d'un processus d'émission à deux électrons et d'autre part les pics Auger sont toujours présents dans les spectres E.S.C.A.. Cependant, ces pics Auger ne peuvent être assimilés à des pics satellites. Nous montrerons comment on peut aisément les distinguer de tous les autres pics.

Un développement plus important sera consacré au processus "shake-up", surtout pour les composés des métaux de transition de la première série, car ce processus est prépondérant pour les niveaux d'énergie assez profonds ($2p_{1/2}$ par exemple). Nous discuterons enfin les corrélations qui peuvent être établies entre les caractéristiques des pics satellites "shake-up" et les liaisons chimiques engagées par l'ion métallique de transition avec les différents anions ou ligandes qui constituent son environnement.

--oooOooo--

A - EFFET AUGER -

L'effet Auger, dont le processus est présenté sur la figure AII₁, apparaît surtout pour les éléments légers. Pour les éléments plus lourds, c'est la désexcitation par fluorescence qui l'emporte.

Dans ces schémas nous avons pris l'exemple d'une vacance formée lors de l'irradiation par les photons X, sur le niveau 1s, avec éjection d'un photo-électron d'énergie cinétique $E_{cin.} = h\nu - E_L(1s)$.

Dans le cas de la figure présentée, cette photovacance 1s est comblée par un électron venant du niveau 2p. Simultanément, l'énergie mise en jeu permet l'éjection d'un autre électron, soit du niveau 2p {cas (a)}, soit 3p {cas (b)}. Cette deuxième ionisation caractérise l'électron Auger. Son énergie cinétique est fonction des niveaux énergétiques concernés :

$$E_{cin.} (\text{Auger KLL}) = E_L(1s) - E_L(2p) - E_L(2p) \quad -1a-$$

$$E_{cin.} (\text{Auger KLM}) = E_L(1s) - E_L(2p) - E_L(3p) \quad -1b-$$

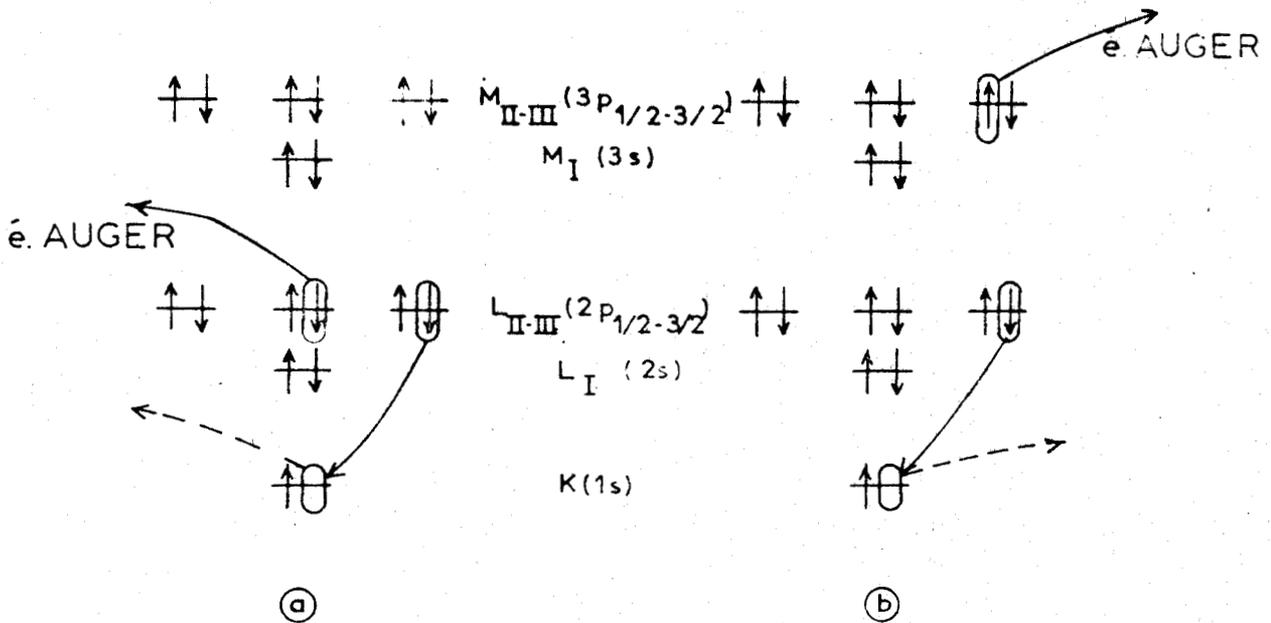


FIGURE AII₁

D'autres niveaux peuvent également participer à cette relaxation énergétique, en particulier les niveaux de la bande de valence (B.V.). Dans les spectres E.S.C.A. on peut rencontrer ces électrons Auger, mais généralement ils ont une intensité assez faible. Pour les distinguer, avec certitude, des pics E.S.C.A. primaires ou satellites, il suffit de changer l'énergie $h\nu$ du photon incident : l'énergie cinétique des pics Auger reste constante, alors que celle des pics E.S.C.A. varie avec $h\nu$.

B - THEORIE GENERALE DE LA SEPARATION MULTIPLET, DES PROCESSUS
"SHAKE-UP" ET "SHAKE-OFF" -

Rappelons tout d'abord la loi de conservation de l'énergie lors du processus de photoémission d'électrons par irradiation de photons d'énergie $h\nu$:

$$E_{\text{cin.}} = h\nu - E_L - \phi_{\text{sp}} \quad -2-$$

avec $E_{\text{cin.}}$ = Energie cinétique du photoélectron

ϕ_{sp} = Travail d'extraction du spectromètre

E_L = Energie de liaison référencée par rapport au niveau de fermi (E_L^F) s'il s'agit d'un solide, ou par rapport au vide (E_L^V) s'il s'agit d'un gaz.

En fait, cette énergie de liaison E_L pour un état déterminé par les nombres quantiques n, l, j est égale à :

$$E_L(n, l, j) = E_f - E_i \quad -3-$$

où E_i représente l'énergie de l'état initial n, l, j avant ionisation

E_f représente l'énergie de l'état final après ionisation d'un électron de la sous-couche n, l .

Compte tenu de la précision de la mesure énergétique obtenue par E.S.C.A. ($\approx 0,1$ eV), il est raisonnable de considérer que la valeur de E_i est unique. Par contre, il est possible qu'à l'état final correspondent plusieurs énergies $E_f(1), E_f(2) \dots$, ce qui permet la détection de plusieurs pics dont les énergies de liaison seront égales à :

$$E_L(1) = E_f(1) - E_i$$

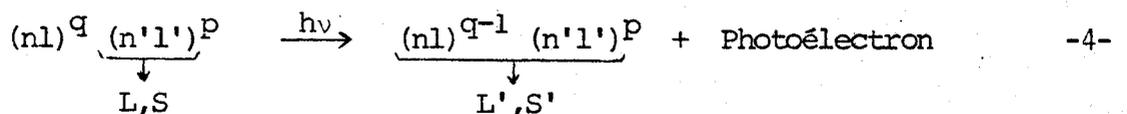
$$E_L(2) = E_f(2) - E_i$$

....

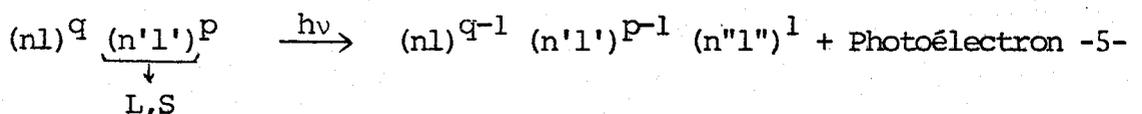
Telle est l'origine des différents pics satellites observés. Ce sont les différences au niveau du processus de photoémission proprement dit qui permettent de distinguer entre l'effet multiplet, le "shake-up" ou le "shake-off".

En reprenant la notation de Fadley (1), nous avons les trois possibilités suivantes :

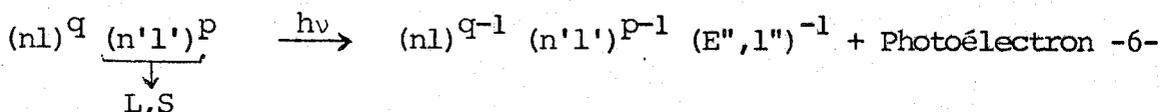
- Effet multiplet :



- Processus "shake-up" :



- Processus "shake-off" :



Dans le cas de l'effet multiplet, un seul électron subit une transition. Ce sont les différentes valeurs possibles du moment angulaire orbital L' et de spin S' qui donnent des états finaux différents. Dans le cas du "shake-up" ou du "shake-off", il y a double excitation : simultanément à l'émission d'un

électron, un deuxième électron subit une transition vers un autre état discret d'énergie supérieure ("shake-up"), ou vers un état non lié ("shake-off"). Ces deux processus correspondent expérimentalement à une diminution de l'énergie cinétique observée, mais dans le cas du "shake-off" il n'apparaîtra pas de pics définis mais plutôt un massif plus ou moins étendu en énergie.

a) Effet multiplet :

Pour cet effet, schématisé par l'équation -4-, il s'agit d'un couplage entre le niveau dans lequel une photovacance a été créée avec une couche de valence incomplètement remplie. Dans l'état initial, la couche nl étant complètement remplie par q électrons correspond à $L = 0$ et $S = 0$. C'est la couche de valence $n'l'$ occupée par p électrons qui détermine L et S . A l'état final, c'est le couplage entre les couches $(nl)^{q-1}$ et $(n'l')^p$ qui détermine L' et S' .

Un modèle basé sur un simple couplage L-S peut rendre compte, du moins semi-quantitativement, de la séparation entre les différentes composantes et de leurs intensités respectives. Les règles de sélection imposent la conservation du moment total de spin et du moment angulaire orbital total. D'autre part, la séparation énergétique est proportionnelle à l'intégrale d'échange entre les niveaux considérés : $K_{nl,n'l'}$.

Dans le cas d'un effet multiplet observé sur une sous-couche ns ($l = 0$), cela se traduit par les relations suivantes :

$$S' = S \pm \frac{1}{2} \quad -7-$$

$$L' = L \quad -8-$$

$$\Delta\{E_L(ns)\} = E_{f(L,S - \frac{1}{2})} - E_{f(L,S + \frac{1}{2})} \quad -9-$$

$$= (2S + 1) K_{ns,n'l'} \quad \text{si } S \neq 0 \quad -10-$$

$$= 0 \quad \text{si } S = 0 \quad -11-$$

où $K_{ns,n'l'}$ est l'intégrale d'échange entre les couches ns et $n'l'$.

Pratiquement, on peut trouver l'effet multiplet pour des systèmes ayant les couches externes incomplètes. Trois cas peuvent se présenter :

- (a) La majorité des atomes libres, exceptés les gaz rares qui ont leur couche externe complète.
- (b) Les composés des métaux de transition et des terres rares puisque les électrons d et f non appariés restent localisés sur l'atome.
- (c) Les radicaux libres et quelques molécules covalentes stables.

L'exemple le plus représentatif du cas (c) a été obtenu par Siegbahn (2) et Coll. avec l'analyse du niveau 1s de l'oxygène ou de l'azote des molécules gazeuses paramagnétiques NO et O₂. Pour la molécule N₂ diamagnétique, un seul pic d'azote apparaît. Pour NO, les deux composantes du multiplet de l'azote sont séparées de 1,5 eV. Le pic d'oxygène est unique, mais plus large. Pour O₂ il y a également deux composantes visibles séparées de 1,1 eV.

En ce qui concerne le cas (b), à l'origine ce sont surtout les composés du manganèse et du fer qui ont été les plus étudiés pour détecter et analyser l'effet multiplet. Des doublets sont observés (niveaux 3s) pour tous les systèmes qui contiennent des électrons célibataires : MnF₂, MnO, MnO₂ (3) (4), FeF₃, Fe⁰ (5). Les composés diamagnétiques tels K₄Fe(CN)₆ ou Na₄Fe(CN)₆ ne présentent pas d'effet multiplet pour le niveau 3s du fer (5). On peut également citer l'étude plus récente sur les composés du chrome : Cr₂O₃, Cr₂S₃, CrF₃, CrCl₃ présentent tous deux composantes pour le niveau 3s du chrome (6) séparées entre 3,5 et 4,2 eV selon le caractère covalent de la liaison Cr³⁺ - anion. Depuis, de nombreux composés ont été étudiés et il n'est pas dans notre but de détailler tous les résultats obtenus. Signalons seulement que, dans la majorité des cas, ce sont, pour les composés de métaux de transition, les niveaux 3s ou éventuellement 3p qui présentent la structure multiplet la plus nette. Pour les niveaux les plus profonds, l'amplitude est souvent considérablement réduite à cause de la diminution du recouvrement entre l'orbitale de coeur et l'orbitale de valence 3d. Par exemple, les niveaux 2p dans MnF₂ sont élargis de $\approx 1,5$ eV, mais la structure multiplet n'apparaît pas. Pour les ions cobalt paramagnétiques, il y a un élargissement et une déformation du pic 2p_{3/2}, dus à l'effet multiplet. Cet effet est pratiquement inexistant pour le niveau 2p_{1/2}.

b) Le processus "shake-up" :

D'après l'équation -5- la photoionisation d'un électron de coeur de la couche n_l complète s'accompagne de la transition d'un électron d'un état $n''l'$ vers un état $n''l''$. La théorie de ce phénomène est basée sur le fait que l'absorption du photon $h\nu$, suivie de l'ionisation d'un électron de coeur, est si rapide que les autres électrons n'ont pas le temps de se réarranger sous l'effet de cette variation de potentiel interne. Par conséquent, la fonction d'onde du système peut être considérée comme constante : c'est l'approximation soudaine. Pour qu'elle soit valable, cette approximation doit être compatible avec le principe d'incertitude d'Heisenberg ($\Delta E \cdot \Delta t > h$). Pratiquement, tout satellite "shake-up" séparé du pic photoélectronique primaire de moins de 65 eV pourra être traité avec cette approximation, ce qui permet l'utilisation de l'équation de Schroedinger indépendante du temps.

Avant photoionisation, le système à N électrons peut être décrit par la fonction d'onde totale $\Psi_0(N)$, qui est une solution de l'équation de Schroedinger :

$$H_N \Psi_0(N) = E_0^N \Psi_0(N) \quad -12-$$

La perturbation extrêmement rapide implique que l'hamiltonien à N particules est changé de façon soudaine en un hamiltonien à $N-1$ particules quand un électron (i) est photoionisé :

$$H_N \rightarrow H_i(N-1) \quad -13-$$

Le système à $N-1$ électrons, qui n'a pas le temps de se relaxer, est dès lors décrit par la fonction d'onde $\Psi_i^*(N-1)$ "gelée".

$\Psi_i^*(N-1)$ n'est pas en général une fonction propre du nouvel hamiltonien (d'où la présence de $*$). Mais elle peut s'exprimer en une combinaison linéaire des fonctions propres $\Psi_k(N-1)$ de l'hamiltonien $H_i(N-1)$:

$$\Psi_i^*(N-1) = \sum_{k=0,1,2,\dots} C_{ik} \Psi_k(N-1) \quad -14-$$

Les coefficients C_{ik} sont déterminés par l'intégrale :

$$C_{ik} = \langle \Psi_i^*(N-1) | \Psi_k(N-1) \rangle \quad -15-$$

La probabilité de trouver le système à N-1 électrons dans un état k défini après la photoionisation sera donc :

$$P_{ik} = |C_{ik}|^2 = |\langle \psi_i^{*(N-1)} | \psi_k^{(N-1)} \rangle|^2 \quad -16-$$

De l'équation -16- nous voyons que l'opérateur définissant les probabilités de transition est l'opérateur unité. De telles transitions, appelées monopolaires, ne sont permises qu'entre états de même symétrie. Pour les atomes cela se traduit par les relations simples :

$$\Delta J = \Delta L = \Delta S = \Delta M_J = \Delta M_L = \Delta M_S = 0 \quad -17-$$

Cette démonstration est extraite d'un article récent de Gélius (7).

Dans le cas des composés des métaux de transition, les règles sont légèrement modifiées. Nous y reviendrons par la suite.

Plusieurs pics satellites de type "shake-up" ou double excitation ont été observés, pour la première fois, pour le niveau 1s du néon ((2), page 25). Nous ne développerons pas les résultats obtenus. Disons simplement que pour les gaz rares, les calculs théoriques basés sur l'approximation soudaine sont en général assez représentatifs de l'expérience si le processus de double excitation concerne des niveaux de nombre quantique différent (dans le cas du néon, pic photoélectronique observé 1s, processus "shake-up" entre le niveau 2p et le niveau 3p). D'autres molécules gazeuses (N_2 , O_2 , CO_2) présentent également des pics satellites de type "shake-up". Mais dans tous les cas étudiés, la probabilité d'obtenir une telle structure est assez faible (≈ 10 à 15% d'après Fadley (1)).

En ce qui concerne les solides, des pics de type "shake-up" ont été observés, avec une intensité non négligeable, dans le cas d'halogénures alcalins (8). C'est l'ion alcalin qui présente ce phénomène de double excitation. Mais les pics satellites les plus intenses que l'on puisse observer proviennent de composés (à l'état solide) de métaux de transition. C'est ce point que nous allons développer dans le paragraphe suivant.

C - ETUDE DU PROCESSUS DE DOUBLE EXCITATION ("SHAKE-UP") POUR LES COMPOSES DES METAUX DE TRANSITION DE LA PREMIERE SERIE -

a) Quelques résultats et remarques :

Ce paragraphe a pour but de décrire les caractéristiques essentielles des pics satellites de type "shake-up" observés surtout sur les niveaux $2p_{1/2}$ et (ou) $2p_{3/2}$ de composés de métaux de transition de la première série, y compris le scandium. Les paramètres les plus représentatifs sont l'écart entre le pic satellite et le pic photoélectronique primaire $-\Delta E-$ ainsi que son amplitude relative I.

Pour les halogénures, oxydes ou pour quelques complexes du scandium, titane, vanadium et chrome, la valeur de ΔE mesurée est comprise entre 10 et 13 eV alors que I est toujours voisin de 0,1 - 0,2 (9) (10). Pour ce type de composé, le nombre d'électrons d présents sur le métal de transition est 0 (Sc^{3+} , Ti^{4+}), 1 (Ti^{3+}), 2 (V^{3+}), 3 (Cr^{3+}) ou 4 (Cr^{4+}). Il est assez étonnant de constater un comportement très proche pour TiF_3 et TiF_4 . D'autre part, dans le cas des oxydes TiO_2 , $SrTiO_3$ et Sc_2O_3 Kim et Winograd (11) montrent en outre la présence d'un pic satellite sur l'oxygène (niveau 1s) pour lequel ΔE est respectivement égal à 12,8 - 11,6 et 13,5 alors que I adopte les valeurs suivantes : 0,16 - 0,14 et 0,23. Ce fait, interprété par la participation d'une orbitale de l'oxygène dans le processus de double excitation, sera repris dans la discussion qui suit.

Dans le cas de l'ion Mn^{2+} ($3d^5$), une des premières études traitant de l'origine des pics satellites (12) avait montré que le fluorure MnF_2 présentait, pour les niveaux $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ du manganèse, un pic satellite extrêmement faible. Ce résultat, confirmé par la suite ($\Delta E = 6,5$ eV, $I = 0,08$) n'est en fait pas représentatif de l'ion Mn^{2+} , puisque l'amplitude du satellite augmente considérablement si l'on substitue l'ion F^- par l'ion Cl^- ou par Br^- alors que, parallèlement, l'écart diminue ; en effet, pour $MnCl_2$ on a $\Delta E = 5,1$ eV et $I = 0,38$ et pour $MnBr_2$ $\Delta E = 4,8$ eV et $I = 0,55$ (10). Pour le composé $K_4Mn(CN)_6$ on a $\Delta E = 13,5$ eV et $I = 0,2$ alors que pour le complexe Acétylacétonate de Mn(III), on obtient $\Delta E = 4,1$ eV et $I = 0,31$ (10). Enfin, dans le cas de complexes $\{(C_2H_5)_4N\}_2Mn(II) X_4$ ($X = Br, Cl \dots$) on a également $\Delta E \approx 5$ eV (13). L'ensemble de ces résultats montrent donc que les caractéristiques des pics satellites sont fortement modifiées par l'environnement chimique de l'ion métallique de transition.

Nous reviendrons sur ce point lors de la discussion pour identifier les niveaux concernés par la double excitation. On obtient des résultats absolument semblables (10) avec les halogénures ferreux ($3d^6$) ou ferriques ($3d^5$) ou avec les complexes acétylacétonate ferreux ou ferrique : ΔE diminue (6,4 à 4,0 eV) et I croît (0,2 à 0,7) quand on substitue F^- par Cl^- ou par Br^- . Le comportement dû au ligande acétylacétonate est intermédiaire entre le chlorure et le bromure. Par contre, le satellite observé sur le ferrocyanure (ou ferricyanure) de potassium est plus faible et surtout il est davantage séparé du pic principal (14 à 16 eV).

Ce sont certains composés du cobalt, nickel ou cuivre qui présentent, pour les niveaux $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ du métal, les satellites de type "shake-up" les plus intenses et qui ont été, corollairement, les plus étudiés. Les oxydes, halogénures et de très nombreux complexes, ont été analysés. Il serait fastidieux de détailler, dans cette annexe, tous les résultats obtenus. Signalons cependant les travaux de base de Frost et Coll. sur les composés du cuivre (14) et du cobalt (15), ainsi que ceux de Matienzo et Coll. (16) sur les complexes de nickel. L'orientation commune de ces travaux est d'établir une corrélation entre les propriétés magnétiques (paramagnétisme ou diamagnétisme) de ces composés avec la présence du pic satellite. En effet, une observation préliminaire avait montré que l'ion Cu^+ (dans Cu_2O ou $CuCl$ par exemple) isoélectronique de l'ion Zn^{++} ($3d^{10}$) diamagnétique ne présente pas de pic satellite alors que l'ion Cu^{++} (dans CuO ou $CuCl_2$ par exemple) paramagnétique en possède un très intense. Dans certains composés il y a plusieurs satellites. Frost a établi la classification suivante :

- * Composés de type A : 2 satellites pour le niveau $2p_{1/2}$ et 2 satellites pour le niveau $2p_{3/2}$.
- * Composés de type B : 1 satellite pour le niveau $2p_{1/2}$ et 2 satellites non résolus pour le niveau $2p_{3/2}$.
- * Composés de type C : 1 satellite pour le niveau $2p_{1/2}$ et 1 satellite non résolu pour le niveau $2p_{3/2}$.

Ceci est expliqué qualitativement : quand un 2ème satellite apparaît, les niveaux énergétiques concernés sont différents. Pour les satellites de type B ou C, il s'agirait d'une transition $3d \rightarrow 4s$ (ou $4p$) ; pour le satellite de type A, il s'agirait d'une transition $3d \rightarrow$ orbitale antiliante du complexe. Nous reviendrons sur l'origine des transitions invoquées lors du prochain paragraphe. D'autre part,

la séparation ΔE diminue lorsque l'énergie de liaison de l'élément de transition augmente (atome moins positif) : la modification de l'état de covalence des liaisons métal-ligande agit donc sur les caractéristiques des pics satellites. Signalons que c'est l'effet inverse qui avait été rappelé dans le cas des halogénures MnX_2 et FeX_2 . Dans le cas des complexes de haut spin du cobalt Co^{2+} , les pics satellites adjacents aux pics principaux sont attribués à un processus de type "shake-up". Cependant, les composés de $Co(II)$ bas spin ne semblent pas obéir aux règles suivies par les autres complexes paramagnétiques du Co^{2+} ou Cu^{2+} , puisqu'ils ne présentent aucun satellite. On n'observe qu'un simple élargissement des niveaux $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ par effet multiplet. Les caractéristiques des satellites des complexes du nickel semblent dépendre essentiellement de la nature des ligandes coordonnées au métal et non de la stéréochimie ; il faut néanmoins que le paramagnétisme du complexe soit dû à l'ion Ni^{2+} central.

Une partie des résultats exposés ci-dessus est résumée dans la figure AII₂ qui représente l'écart ΔE (moyenne entre $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ quand c'est possible) entre le pic satellite et la composante principale. Pour les composés du Mn, Fe, Co, Ni et Cu ce sont les différents ligandes qui provoquent des écarts variables. Enfin, en guise de comparaison, nous présentons l'écart observé sur les complexes cyanurés de ces métaux. Pour ce paramètre, trois comportements différents se dégagent. La discussion suivante va tenter d'en analyser l'origine.

b) Origine des transitions et règles de sélection :

D'après les résultats présentés dans le paragraphe précédent, on voit que la structure des satellites observés pour les niveaux $2p$ est fortement dépendante de l'ion métallique, des ligandes et de la structure du composé ou du complexe. Le sujet étant en cours d'évolution, les théories énoncées ne sont pas encore définitives. Néanmoins nous allons en présenter les lignes générales.

- Cas de l'ion libre :

Une des premières idées, pour discuter la présence des pics satellites pour les niveaux $2p$ des ions de la première série de transition, a été d'établir une corrélation entre l'écart ΔE observé entre le satellite et le pic primaire avec l'énergie mise en jeu lors de transitions observées dans les spectres optiques sur les ions considérés comme isolés. Cette étude (12) a surtout été faite avec les fluorures pour lesquels des pics satellites intenses apparais-

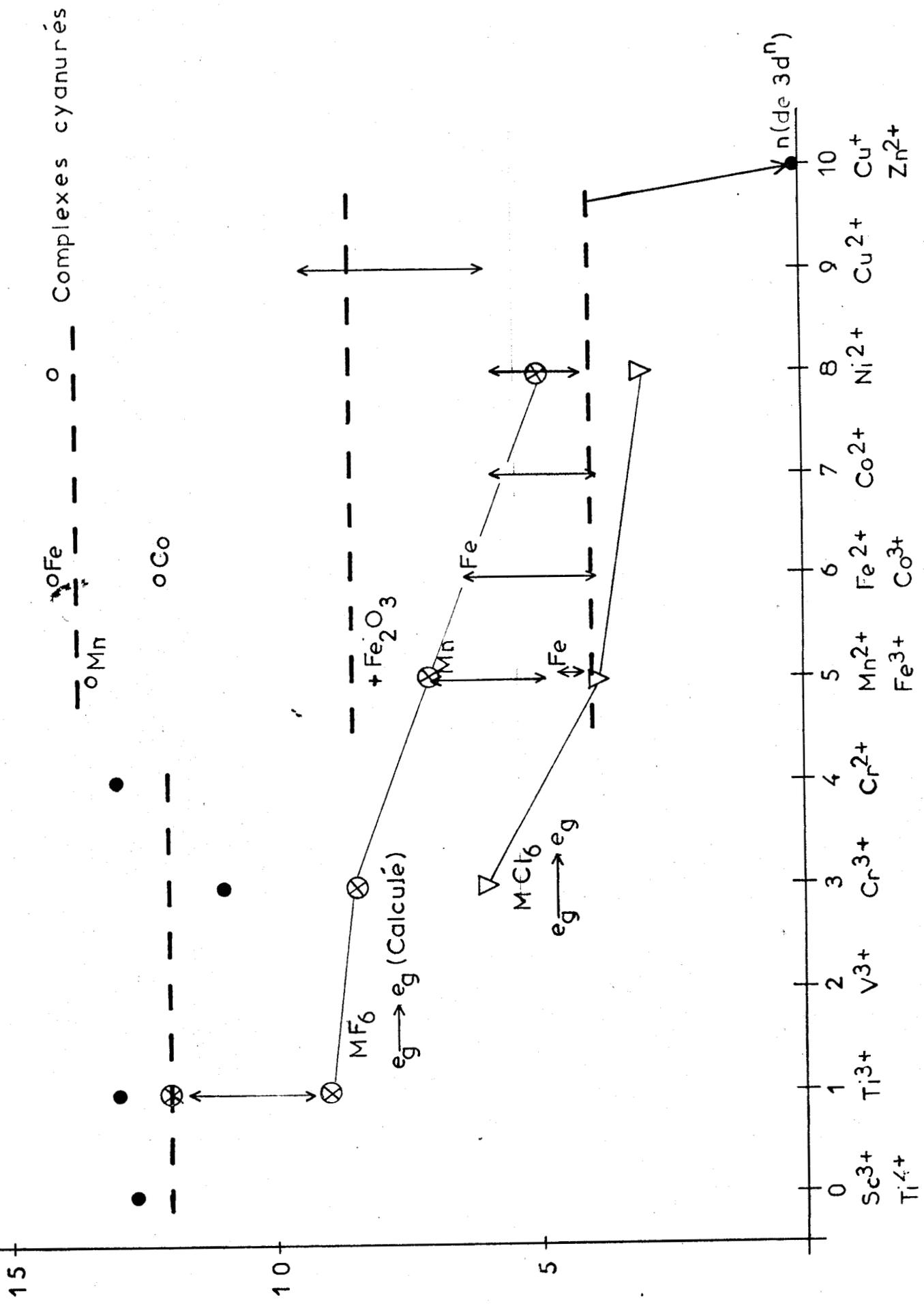


fig. AII₂

sent lorsque le cation métallique est Cu^{2+} , Ni^{2+} ou Co^{2+} . C'est la transition entre les niveaux de l'ion métallique $3d \rightarrow 4s$ qui semble la plus appropriée pour expliquer les observations expérimentales. La corrélation semble satisfaisante dans le cas des composés étudiés, mais le fait de considérer l'ion comme libre est une approximation qui est bien souvent erronée dans le cas de nombreux complexes. Il faut donc tenir compte, pour améliorer la théorie, de l'environnement chimique du cation.

- Corrélation entre propriétés magnétiques et satellite :

La levée de dégénérescence du niveau $3d$ par le champ cristallin et les conséquences sur les propriétés magnétiques qui en résultent, ont été examinées pour expliciter les règles de sélection pour obtenir un satellite de type "shake-up" pour les composés des métaux de transition.

Considérant un certain nombre d'observations, -pas de satellite pour les métaux, pas de satellite pour les composés diamagnétiques ou ayant leur couche $3d$ remplie alors que les complexes paramagnétiques présentent des satellites intenses, pas de satellite pour les niveaux de coeur des ligandes...-, Yin et Coll. (17) estiment que dans le cas de ces composés la règle de sélection monopolaire (équation -17-) s'écrit sous la forme $\Delta L_V = \Delta S_V = 0$ où L_V et S_V se réfèrent uniquement aux électrons de valence. Dans le cas de la transition $3d^n \rightarrow 3d^{n-1} 4s$ cette condition s'explique de la façon suivante :

* Pour Zn^{2+} et Cu^{2+} ($3d^{10}$) l'état fondamental est 1S . Pour la configuration $3d^9 4s$, on obtient les états 1D et 3D . Puisque, pour cette transition $\Delta L_V = 2$, il n'y aura pas de satellite de type "shake-up".

* Pour les composés diamagnétiques, avant la transition, les électrons sont appariés et $L_V = 0$. Dans l'état $3d^{n-1} 4s$ les électrons non appariés ne sont pas couplés. Donc pour cet état $L_V \neq 0$, il n'y aura donc pas de satellite. On a l'inverse pour les composés paramagnétiques.

Nous avons appliqué ce raisonnement aux ions Co^{2+} ou Co^{3+} dans des environnements tétraédrique (t) ou octaédrique (o) (18). Les états fondamentaux pour les ions Co^{2+} (o), Co^{2+} (t) ou Co^{3+} (o) dans un état bas spin sont respectivement $^4T_{1g}$, 4A_2 , $^1A_{1g}$. Pour l'ion Co^{2+} , quel que soit son environnement, on retrouve bien un état excité $3d^{n-1} 4s$ respectant la règle de sélection monopolaire incluant les propriétés de symétrie. Par contre, pour l'ion Co^{3+} (o), on peut

également obtenir un état excité ${}^1A_{1g}$, mais son obtention nécessite des réarrangements extrêmement importants de la distribution des électrons d dans les orbitales t_{2g} et e_g . La formation de cet état excité est donc beaucoup moins probable que dans le cas des ions Co^{2+} . Il n'y aura donc pas de satellite pour l'ion Co^{3+} (o).

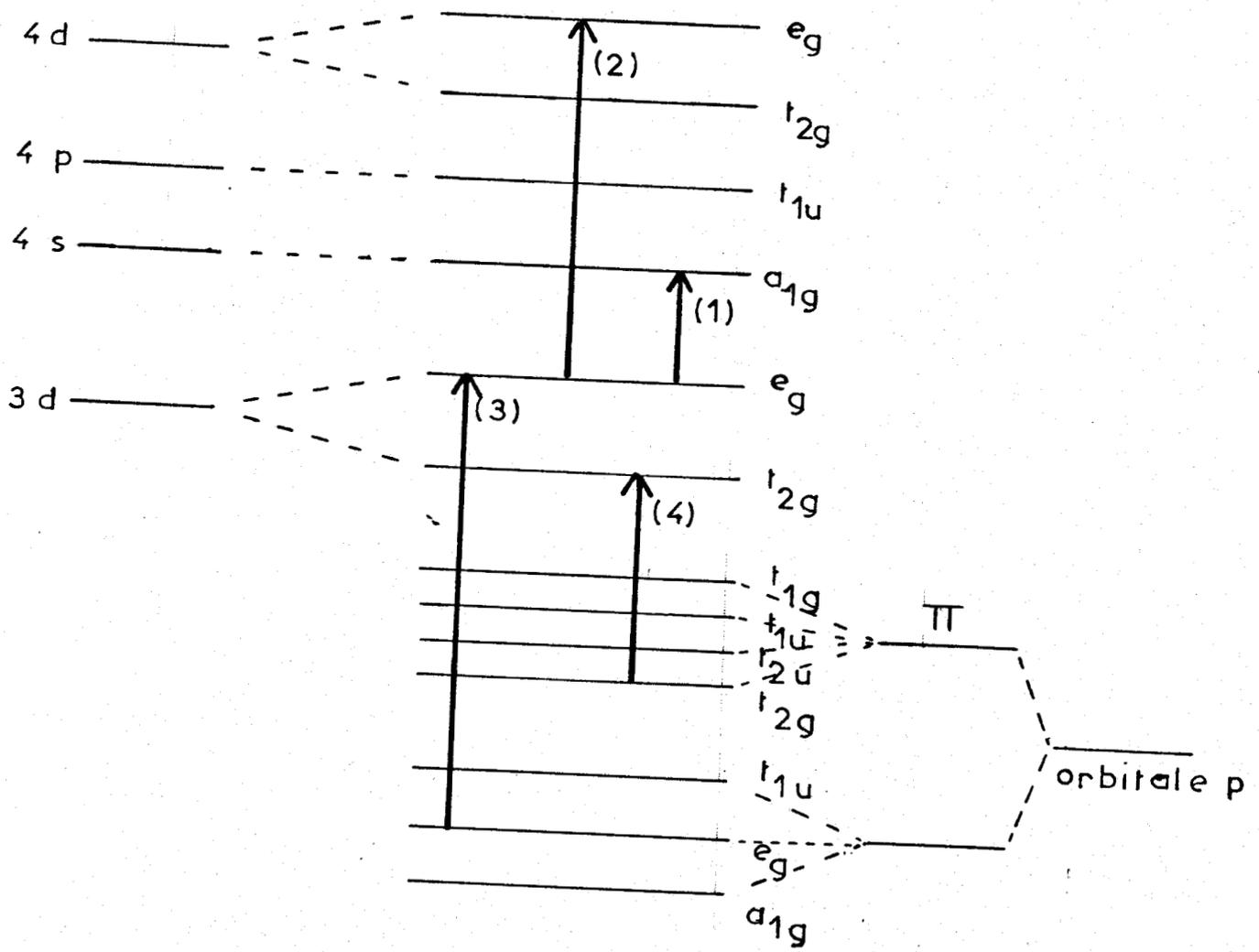
L'interprétation que nous venons de discuter est encore probablement trop restrictive. En effet elle ne tient pas compte de la formation des orbitales moléculaires de la forme : $\psi_{O.M.} = \alpha \phi(3d) + (1 - \alpha^2)^{1/2} \phi(Lig.)$. En modifiant le caractère d des orbitales, elles peuvent induire de nouvelles transitions. C'est pourquoi les règles établies par Yin présentent de nombreuses exceptions signalées par Carlson (10). Certains complexes de Co(III) ou Ni(II) diamagnétiques présentent un satellite très faible. De plus des composés, dont le cation a une couche 3d vide (Ti^{4+} , Sc^{3+}), présentent des raies satellites. Donc quelques composés n'ont pas besoin d'être paramagnétiques pour présenter des raies satellites.

Par conséquent, pour établir un modèle plus correct, il faut tenir compte simultanément de la levée de dégénérescence du niveau 3d par le champ cristallin et des orbitales moléculaires formés avec les ligandes.

- Transfert Ligande → Métal :

Dans le cas des oxydes de nickel (NiO), cuivre (CuO) ou de cobalt (CoO), Kim (19) propose d'interpréter les satellites observés comme provenant d'une transition Ligande (L) → Métal (M). La théorie est fondée sur le calcul des orbitales moléculaires de l'entité $M O_6^{10-}$ dans laquelle le métal central est dans un environnement octaédrique, ainsi que sur l'application des règles de sélection monoplares. C'est la transition : $O_{2p} e_g^{liante} \rightarrow M 3d e_g^{antiliante}$ dont l'énergie est comprise entre 4 et 8 eV, qui permet de rendre compte des satellites du type "shake-up". Dans le cas de CuO, la structure satellite est plus complexe (2 satellites ou moins). Cela provient du fait que l'octaèdre étant distordu, d'autres transitions $M \rightarrow L$ sont possibles. Ces résultats sont intéressants mais on comprend mal, avec ce modèle, pourquoi le pic de l'oxygène (1s) ne présente pas de satellite.

Cette méthode a été généralisée. Reprenons le schéma et la discussion proposée par Carlson et Coll. (10). La figure A_{II_3} représente le diagramme énergétique pour un complexe octaédrique hexahalogéné MX_6 .



METAL

CHAMP DE LIGANDE

HALOGENES

Fig. AII3

Quatre cas sont à examiner :

* La transition (2) $e_g \rightarrow e_g$ correspondant à la transition atomique $3d \rightarrow 4d$ est conforme aux règles de sélection monopolaire. Mais le fait que les ions $3d^{10}$ (Zn^{2+} , Cu^{3+}) ne présentent pas de satellite, montre que cette transition est de faible importance.

* La transition (1) est celle proposée par Matienzo et Coll. (16) (17) : $e_g \rightarrow a_{1g}$ ou avec la notation atomique $3d \rightarrow 4s$. La règle $\Delta l = 0$ est violée. Cependant, si l'on considère les orbitales moléculaires, ce fait n'a pas d'importance. Il faut par contre, dans ce cas, que $\Delta L = \Delta S = 0$. Cette transition n'explique pas pourquoi les composés $3d^5$ (Mn^{2+} , Fe^{3+}) présentent, dans certains cas, des satellites intenses.

* Les transitions (3) et (4) correspondent au transfert $L \rightarrow M$. Elles vérifient bien les règles de sélection monopolaires. La seule condition exigée est que les orbitales $3d(e_g$ ou $t_{2g})$ ne soient pas pleines.

Dans un article postérieur (20), Carlson présente les résultats théoriques obtenus par Larson et Connelly (21) pour la transition $e_g \rightarrow e_g$ (3) pour les entités MCl_6 et MF_6 . L'accord entre théorie et expérience est acceptable (voir la figure A_{II_2}). En particulier, on voit la diminution brutale de ΔE quand on passe de l'ion Cr^{3+} à l'ion Mn^{2+} . Cependant, il est probable que cette transition n'est pas unique, du moins dans certains cas. D'autres calculs seront donc nécessaires pour améliorer la théorie du processus de double excitation.

- Satellite et liaison chimique :

Robert (23) exploite les variations d'intensités des satellites observés pour les composés des métaux de transition, pour montrer que le processus de double excitation est en compétition avec la réponse diélectrique ou polarisation des électrons extra-atomiques qui peuvent induire un effet d'écran entre le potentiel perturbé de l'atome ionisé à coeur et les électrons externes. Si cet effet d'écran est important, la relaxation adiabatique est favorisée, ce qui ne permet pas l'obtention d'états excités pour les électrons de valence. De ce fait, il n'y a pas de pic satellite de type "shake-up". C'est le cas des métaux ou des composés à caractère métallique (comme NiS par exemple) et des composés dont les liaisons sont fortement covalentes ou fortement ioniques. Par contre, les composés dont les liaisons Métal-anions ont une différence d'électronégativité entre ≈ 1 et ≈ 2 présenteront des satellites importants. Il y a donc une relation étroite entre l'intensité d'un satellite et la nature des liaisons chimiques de l'ion métallique de transition avec les ligandes.

Pour terminer ce paragraphe, nous évoquerons deux remarques :

- Sur la figure A_{II_2} nous avons montré l'écart ΔE pour les composés cyanurés du Fe, Mn, Co et Ni. Cet écart est anormalement élevé par rapport à celui observé sur les autres complexes de ces métaux. De plus, les pics satellites sont faibles. D'après Carlson (22), il s'agit non pas de pics satellites de type "shake-up", mais de pics correspondant à des pertes d'énergie caractéristiques de ce type de solide. En effet l'azote et le potassium présentent également un pic secondaire.
- Les satellites de type "shake-up" sont essentiellement détectés pour les composés de la première série de transition. Quelques cas ont été signalés pour les éléments de la seconde et troisième séries (20), mais leur intensité est toujours très faible.

CONCLUSION :

Nous avons présenté, dans ce sommaire, les divers types de satellites que l'on peut observer dans les spectres E.S.C.A. : un développement plus conséquent a été consacré aux satellites de doubles excitation ("shake-up").

Les diverses théories invoquées pour expliquer la présence de pics satellites observés dans les composés des métaux de transition sont en constante évolution. En effet chacune d'elle n'est pas en soi pleinement satisfaisante puisque certains phénomènes sont parfois difficilement interprétables dans le cadre d'une théorie donnée. Si la première approche théorique, basée sur le modèle de l'ion libre, est nettement insuffisante, il n'en est pas moins vrai qu'elle a eu le mérite de poser les vrais problèmes et par conséquent elle a été à l'origine des autres interprétations. La corrélation entre propriétés magnétiques et la présence d'un pic satellite pour les composés des métaux de transition est satisfaisante pour de nombreux complexes du cuivre, nickel ou cobalt. Nous l'avons adopté pour pré-

senter les pics satellites que nous avons observés dans les différents oxydes de cobalt que nous avons étudiés. Cependant, cette corrélation présente quelques exceptions et surtout n'est pas généralisable aux autres éléments de transition de numéro atomique plus faible. C'est le modèle qui invoque un transfert Ligande → Métal qui semble le plus général. Mais il est difficile d'obtenir une concordance parfaite entre calculs théoriques et résultats expérimentaux, car les possibilités de transition sont multiples et d'autres effets, la résonance diélectrique des électrons de valence par exemple, peuvent modifier de façon appréciable les résultats attendus.

--oooOooo--

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

--00000000--

- (1) C.S. FADLEY
Electron Emission Spectroscopy, W: DE KEYSER et al. (eds.)
Reidel Publishing Compagny, p. 151 (1973).
- (2) K. SIEGBAHN, C. NORDLING, G. JOHANSSON, J. HEDMAN, P.F. HEDEN,
K. HAMRIN, U. GELIUS, T. BERGMARK, L.O. WERME, R. MANNE et
V. BAER
ESCA Applied to free molecules, North-Holland Publishing
Company, p. 57 (1971).
- (3) C.S. FADLEY, D.A. SHIRLEY, D.A. FREEMAN, A.J. BAGUS et
J.V. MALLOW
Phys. Rev. Lett. 23, 1397 (1969).
- (4) C.S. FADLEY et D.A. SHIRLEY
Phys. Rev. A2, 1109 (1970).
- (5) J.R. CUTHUILL, A.J. McALISTER, M.L. WILLIAMS et R.E. WATSON
Phys. Rev. 164, 1006 (1967).
- (6) J.C. CARVER, G.K. SCHWEITZER et T.A. CARLSON
J. Chem. Phys. 57, 973 (1972).
- (7) U. GELIUS
Phys. Scripta 9, 133 (1974).
- (8) G.K. WERTHEIM et A. ROSENCWAIG
Phys. Rev. Lett. 26, 1179 (1971).

- (9) B. WALLBANK, I.G. MAIN et C.E. JOHNSON
J. Electron. Spectrosc. 5, 259 (1974).
- (10) T.A. CARLSON, J.C. CARVER, L.J. SAETHRE, F.G. SANTIBANEZ
et G.A. VERNON
J. Electron. Spectrosc. 5, 247 (1974).
- (11) K.S. KIM et N. WINOGRAD
Chem. Phys. Lett. 31, 312 (1975).
- (12) A. ROSENCWAIG, G.K. WERTHEIM et H.J. GUGGENHEIM
Phys. Rev. Lett. 27, 479 (1971).
- (13) J. ESCARD, G. MAVEL, J.E. GUERCHAIIS et R. KERGOAT
Inorg. Chem. 13, 695 (1974).
- (14) D.C. FROST, A. ISHITANI et C.A. Mc. DOWELL
Mol. Phys. 24, 861 (1972).
- (15) D.C. FROST, C.A. Mc. DOWELL et I.S. WOOLSEY
Mol. Phys. 27, 1473 (1974).
- (16) L.J. MATIENZO, L.I. VIN, S.O. GRIM et W.E. SWARTZ Jr.
Inorg. Chem. 12, 2762 (1972).
- (17) L. VIN, I. ADLER, T. TSANG, I.J. MATIENZO et S.O. GRIM
Chem. Phys. Lett. 24, 81 (1974).
- (18) J.P. BONNELLE, J. GRIMBLLOT et A. D'HUYSSER
J. Electron. Spectrosc. 7, 151 (1975).
- (19) K.S. KIM
- Chem. Phys. Lett. 26, 234 (1974).
- J. Electron. Spectrosc. 3, 217 (1974).
- Phys. Rev. B 11, 2177 (1975).
- (20) G.A. VERNON, G. STUCKY et T.A. CARLSON
Inorg. Chem. 15, 278 (1976).

(21) S. LARSON et J.W.D. CONNELLY

Chem. Phys. Lett. 20, 323 (1973).

(22) T.A. CARLSON

Faraday Discussion, Vancouver (Canada), juillet 1975.

(23) T. ROBERT et G. OFFERGELD

Chem. Phys. Lett. 29, 606 (1974).

T. ROBERT

Chem. Phys. 8, 123 (1975).

TABLE DES MATIÈRES

--0000000--

	PAGE :
I - MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.....	1
A - MESURES GRAVIMÉTRIQUES.....	1
a) Principe de la mesure de réductibilité.....	1
b) Dispositif et méthode expérimentale.....	2
B - MESURES DE R.P.E.....	3
a) Traitement de l'échantillon et procédure expérimentale.....	3
b) Mesures de R.P.E.....	4
- Appareillage.....	4
- Mesures.....	4
BIBLIOGRAPHIE.....	6
II - ORIGINE DES RAIES SATELLITES OBSERVÉES EN E.S.C.A... 7	7
INTRODUCTION.....	7
A - EFFET AUGER.....	9
B - THÉORIE GÉNÉRALE DE LA SÉPARATION MULTIPLET, DES PROCESSUS "SHAKE-UP" ET "SHAKE-OFF".....	10
a) Effet multiplet.....	12
b) Le processus "shake-up".....	14

.../...

PAGE :

C - ETUDE DU PROCESSUS DE DOUBLE EXCITATION ("SHAKE-UP") POUR LES COMPOSES DES METAUX DE TRANSITION DE LA PREMIERE SERIE.....	16
a) Quelques résultats et remarques.....	16
b) Origine des transitions et règles de sélection....	18
- Cas de l'ion libre.....	18
- Corrélation entre propriétés magnétiques et satellite.....	19
- Transfert Ligande → Métal.....	20
- Satellite et liaison chimique.....	21
CONCLUSION.....	22
BIBLIOGRAPHIE.....	24

