

Zeitschrift:	Helvetica Physica Acta
Band:	42 (1969)
Heft:	1
Artikel:	Etude des centres paramagnétiques du soufre condensé à basse température : fonctions d'onde d'une chaîne de soufre
Autor:	Buttet, Jean
DOI:	https://doi.org/10.5169/seals-114056

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 19.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Etude des centres paramagnétiques du soufre condensé à basse température.

Fonctions d'onde d'une chaîne de soufre.

par Jean Buttet

Laboratoire de Physique, Ecole Polytechnique de l'Université de Lausanne¹⁾

(16. IV. 68)

TABLE DES MATIERES

I	Les méthodes de préparation	64
I.1	Les divers centres paramagnétiques observés	64
I.2	Le dépôt condensé à 77°K	65
I.3	Le dépôt condensé en matrice à 4°K	66
II	Les fonctions d'onde d'une chaîne de soufre	68
II.1	Un modèle simple de fonctions d'onde à l'extrémité d'une chaîne	69
II.2	La méthode Wolfsberg-Helmolz	70
II.3	Le calcul W-H pour une chaîne de soufre	71
II.4	Les résultats	72
II.5	Caractère biradical d'une chaîne de soufre	73
III	Forme des spectres de R.P.E.	77
III.1	Hamiltonien de spin pour une molécule	77
III.2	Forme du signal dû à une distribution spatiale isotrope de centres à plusieurs valeurs de g	81
III.3	Forme du signal avec structure hyperfine	83
IV	Les résultats expérimentaux	85
IV.1	Description de l'évolution	85
IV.2	Analyse de la forme du spectre R.P.E.	88
IV.3	Structure hyperfine du signal β	90
V	Discussion et interprétation	91
V.1	Identification de β	91
V.2	Interprétation de la structure hyperfine de β	93
V.3	Discussion des mesures en matrice à 4°K	97
V.4	Un modèle pour le centre α	98

Résumé. Les variétés instables du soufre, formées par condensation de molécules S₂ sur un support refroidi à 77°K, ou par condensation simultanée de molécules S₂ et d'atomes de gaz rare sur un support à 4°K, ont été étudiées par la technique de résonance paramagnétique électronique. Deux types de centres paramagnétiques ont été observés, l'un est attribué à l'électron non pairé à l'extrémité d'une chaîne de soufre, l'autre est un état ionisé positivement dû à l'interaction de 2 extrémités de chaîne.

Les fonctions d'onde d'une chaîne de soufre ont été calculées par une méthode semi-empirique, les valeurs du facteur de Landé et les coefficients de structure hyperfine calculés sont comparés aux valeurs mesurées. L'accord indique que l'électron non pairé est essentiellement localisé dans une orbitale de type π , antiliante, répartie sur les 2 atomes à l'extrémité d'une chaîne.

¹⁾ Ce travail a bénéficié des subsides No 3298, 3680 et 4215 du Fonds national suisse de la Recherche scientifique.

Introduction

Le soufre possède la propriété de former des chaînes dont les extrémités, si la chaîne est «assez longue», sont des centres paramagnétiques. La résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) est une bonne technique d'étude des variétés instables du soufre, car la plupart d'entre elles contiennent des chaînes. La cinétique de retour à l'équilibre de ces variétés instables a été étudiée par Châtelain, en analysant la variation du nombre de centres paramagnétiques en fonction de la température et du temps (recuits). Nous avons dans ce travail interprété la forme des spectres de R.P.E. et leur évolution pendant le retour à l'équilibre; nous nous sommes attachés en particulier à la structure électronique des centres paramagnétiques.

Dans un 1^{er} chapitre nous décrivons les diverses méthodes de préparation des variétés instables à partir de la phase gazeuse. Nous décrivons en particulier la technique de condensation du S₂ à 4 °K, simultanément avec une matrice de gaz rare. Dans le second chapitre nous calculons, par une méthode semi-empirique due à Wolfsberg et Helmolz, les fonctions d'onde d'une chaîne de soufre, que nous supposons isolée. Ce calcul, qui révèle l'existence d'un centre paramagnétique à l'extrémité d'une chaîne, nous donne la base théorique nécessaire pour interpréter les spectres de R.P.E. L'électron non pairé est essentiellement localisé dans une orbitale de type π , antiliante, répartie entre les 2 atomes en bout de chaîne. Dans un 3^{ème} chapitre nous résumons l'effet de diverses interactions sur la forme d'un spectre: l'interaction spin-orbite, la structure hyperfine, la structure fine. Nous décrivons l'évolution de la forme du spectre R.P.E. en fonction des recuits au chapitre IV, nous montrons que le spectre est la superposition de 2 signaux, notés α et β . Chaque signal est lui-même la superposition de raies de base, dont la position dépend de l'orientation du centre par rapport au champ magnétique. Nous donnons aussi les résultats des mesures de structure hyperfine faites avec du soufre enrichi dans l'isotope S³³. Nous discutons les résultats au chapitre V, nous affirmons en particulier que le signal β est lié à l'extrémité d'une chaîne et nous comparons les valeurs g et les coefficients de structure hyperfine mesurés avec les valeurs calculées sur la base des fonctions d'onde d'une chaîne de soufre. Un modèle propose que le signal α est dû à l'interaction de 2 extrémités de chaînes voisines, le centre est ionisé positivement. Les mesures faites en matrice à 4 °K sont discutées, l'augmentation du nombre de centres lorsqu'on élève la température de 4 à 77 °K est due à la diffusion de molécules S₂; nous discutons aussi l'absence de signaux élargis par l'interaction entre les électrons aux extrémités d'une chaîne.

Nous admettrons dans ce texte que les bases expérimentales et théoriques de la R.P.E. sont connues, ainsi que les principales variétés allotropiques du soufre. Nous avons adopté le système M.K.S.A. rationalisé.

I Les méthodes de préparation

Nous groupons dans ce chapitre les diverses méthodes de préparation des variétés instables du soufre. Nous décrivons en particulier la technique de condensation à basse température, à partir de la phase gazeuse.

I.1. *Les divers centres paramagnétiques observés*

Des centres paramagnétiques détectables par R.P.E. ont été observés dans 2 états stables du soufre:

- dans le soufre liquide porté à une température supérieure à 200 °C [9]; le nombre de centres correspond au nombre d'extrémités libres de chaînes de soufre [10].
- dans le soufre orthorombique (S_α) à température ambiante [11]; le signal est attribué aux électrons non pairés à l'extrémité de chaînes ouvertes de soufre.

Plusieurs variétés instables de soufre possèdent des centres paramagnétiques :

- le soufre mou (S_μ) obtenu par trempe du soufre liquide. Nous attribuons le signal aux extrémités des chaînes de soufre du liquide, qui sont bloquées pendant la trempe.
- la vapeur de soufre condensée à 77 °K [12].
- la vapeur de soufre condensée à 77 °K simultanément avec une matrice de gaz rare.
- le S_α irradié avec des neutrons à la température de 77 °K [13].

D'autre part des chaînes de soufre dissoutes dans des amines [14] donnent un signal dont l'amplitude varie avec la concentration de soufre.

I.2. Le dépôt condensé à 77 °K

RICE et ses collaborateurs [15, 16] ont réalisé un dispositif semblable à celui de la Figure I.1. La pression partielle d'air dans l'enceinte est maintenue à 10^{-3} torr, la température du four inférieur est de 135 °C environ, ce qui correspond à une pression partielle de vapeur de soufre de 0,1 torr. Cette vapeur est portée à la température de 500 à 600 °C dans le four supérieur (elle est alors essentiellement formée de S₂), puis condensée sur le doigt de quartz contenant l'azote liquide. Le dépôt, de couleur violette, possède un grand nombre de centres paramagnétiques [12]. Le spectre de R.P.E. disparaît à température ambiante.

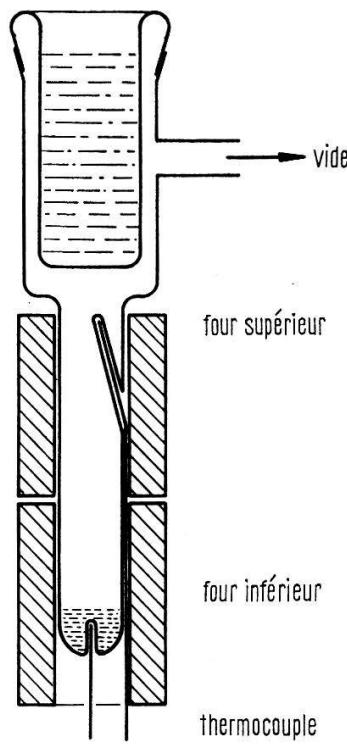


Figure I.1

Technique de condensation à partir de la phase gazeuse.

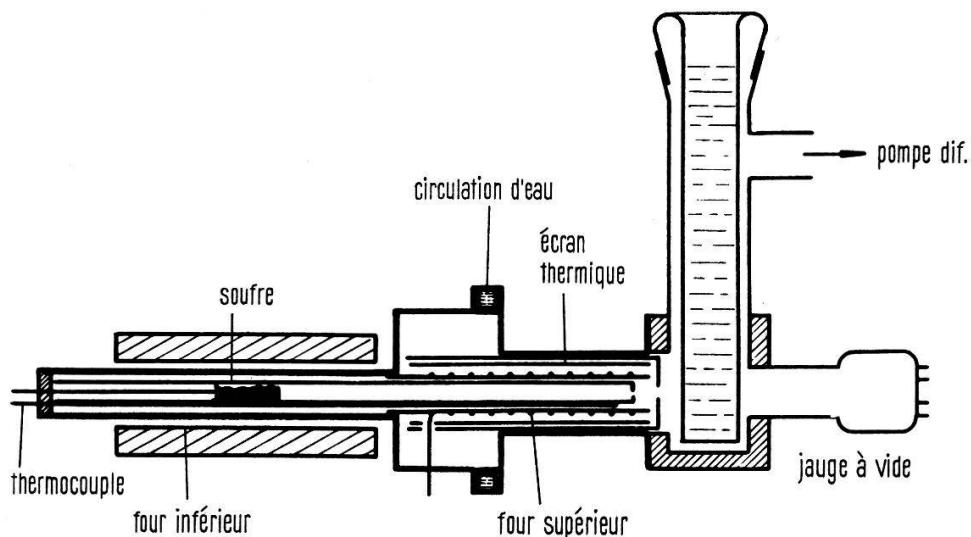


Figure I.2
Dispositif de jet moléculaire.

MEYER [17-20] a réalisé un dispositif de condensation, semblable dans le principe à celui de RICE, mais il assure de bonnes conditions de reproductibilité grâce à une technique de jet moléculaire. Nous avons fait de nombreux essais avec des dispositifs de jet moléculaire réalisés entièrement en quartz. Nous avons finalement adopté le dispositif schématisé dans la Figure I.2, pour des raisons de solidité et d'encombrement. Le soufre, ainsi que sa vapeur, est contenu dans un tube de quartz muni à son extrémité d'un trou, de diamètre égal à 0,2 ou 0,5 mm. Le four inférieur est un four conventionnel, le four supérieur est sous vide. La vitesse de dépôt est réglée par la dimension du trou de sortie et par la température du soufre dans le four inférieur. Si la température du four supérieur est comprise entre 900 et 1000°K, la pression partielle de S₂ de 0,1 torr, il y a moins de 0,1% de molécules S₃ [21].

I.3. *Le dépôt condensé en matrice à 4°K*

L'inconvénient du dispositif précédent est qu'il n'est pas possible de contrôler la diffusion des molécules S₂ pendant le dépôt. L'expérience indique que l'on a formation de molécules avec un grand nombre d'atomes, avant tout recuit. C'est la raison pour laquelle nous avons construit un appareil qui permet de condenser des molécules S₂ simultanément avec les atomes d'un gaz rare (A, Xe). Si le S₂ est assez dilué dans la matrice, il est possible de l'isoler, et en élevant la température (recuits) de faire apparaître de petites molécules de soufre. Si ces molécules sont en forme de chaîne, la R.P.E. permet de les identifier à l'aide de l'interaction biradical entre les 2 électrons non pairés en chaque extrémité.

Nous donnons dans la Figure I.3 une vue générale du dispositif utilisé. La partie supérieure du *cryostat* est semblable à celle du dewar métallique décrit par DUERIG et MADOR [22]. Une membrane métallique permet de déplacer le récipient contenant l'hélium liquide, on peut ainsi placer le saphir, soit dans la cavité micro-onde, soit en face de la fente par laquelle le soufre se dépose. La partie inférieure du cryostat a été inspirée par la réalisation de JEN [23]. Un écran thermique en cuivre électrolytique maintient par conduction la température de la cavité micro-onde à une valeur proche de 77°K.

La coupe A-B de la Figure I.3 donne un détail du dispositif de dépôt de la *matrice*. Le gaz rare est condensé sur l'aiguille de saphir, de 3 mm de diamètre, à partir de 2 buses orientées à 45° par rapport à l'axe de dépôt du soufre. Le débit est réglé à l'aide d'une vanne à pointeau, sa valeur déterminée par la variation de pression d'une enceinte en communication avec le vide par l'intermédiaire de la vanne.

Le dispositif qui produit la *vapeur de soufre* est décrit au § I.2. La mesure de la quantité de soufre déposé est imprécise, car il y a peu de soufre sur le saphir (env. $100 \mu\text{g}$) et il est difficile de le recueillir.

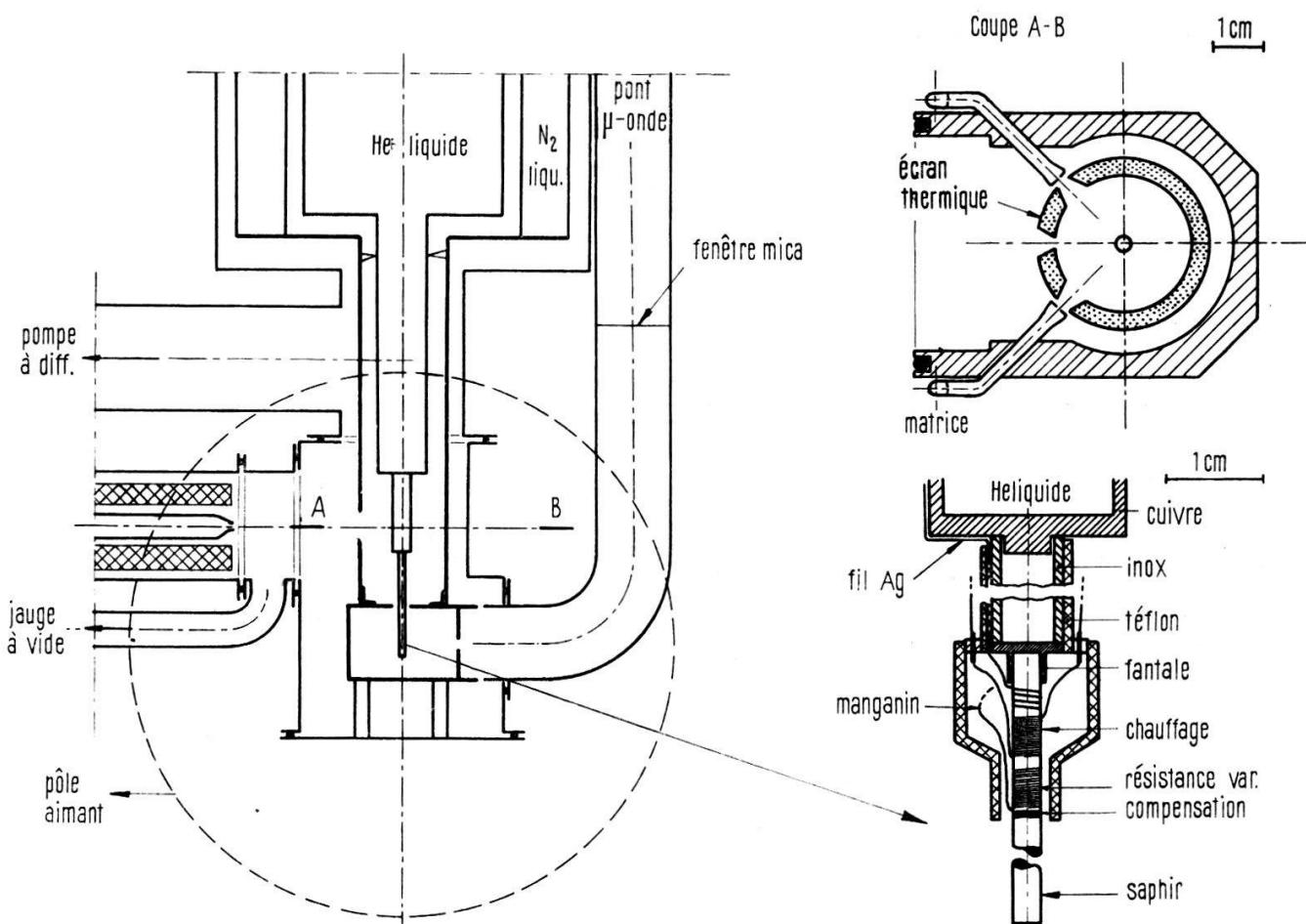


Figure I.3

Dispositif de condensation du soufre à 4°K , simultanément avec une matrice d'argon.

Le corps de chauffe est un fil de manganin enroulé sur le saphir (Fig. I.3). L'élément variable avec la *température* est une résistance, formée d'un fil de manganin de $6 \cdot 10^{-2} \text{ mm}$ de diamètre, également enroulé sur le saphir; la résistivité varie approximativement linéairement entre 4°K et 77°K [8]. Cette résistance fait partie d'un pont de Wheatstone qui commande le courant de chauffage. La conduction thermique entre le saphir et l'hélium liquide est assurée par un fil d'argent, de pureté 99,999, recuit à 400°C . Il possède un coefficient de conductibilité thermique dont le maximum est à 10°K [24], ce qui assure une bonne conduction en basse température et moins bonne à plus haute température. Sans chauffage la température du saphir est de 7°K , une puissance de 100 mW suffit à éléver la température de 35°K .

Le spectre R.P.E. a été obtenu avec une installation Varian de 3 cm de longueur d'onde, seule la cavité micro-onde a été remplacée. La sensibilité et le facteur de qualité sont comparables à ceux donnés par une installation non modifiée.

Les paramètres caractéristiques de la préparation d'un dépôt sont donnés dans le Tableau I.1.

Tableau I.1

Paramètres caractéristiques de la préparation d'un dépôt

	p_2 (torr)	T_2 (°K)	T_{saph} (°K)	M atomes/mm ² sec	R molécules S ₂ /mm ² sec	M/R	quant. soufre déposé (μg)	vide (10 ⁻⁶ t)
1)	1,8 10 ⁻²	900	11,5	1,8 10 ¹⁴	7 10 ¹¹	250	25	1,5
2)	5 10 ⁻³	800	10	0 ^{a)}	10 ¹¹	0 ^{a)}	4	1
3)	5 10 ⁻¹	950	81	2 10 ¹⁴	2 10 ¹³	1500	550	5

1) expérience type 2) valeurs minimum 3) valeurs maximum

p_2 = pression partielle de S₂ à la température T_2

T_2 = température du four supérieur, au trou de sortie

M = nombre d'atomes de la matrice condensés sur le saphir

R = nombre de molécules S₂ condensées sur le saphir

^{a)} Certaines expériences ont été faites sans matrice.

II Les fonctions d'onde d'une chaîne de soufre

Nous montrerons, en analysant les résultats, que l'un des centres observés (noté β) est dû à l'électron non paire à l'extrémité d'une chaîne ouverte de soufre, que l'on peut admettre isolée en première approximation. Dans ce chapitre nous calculerons, par une méthode semi-empirique due à WOLFSBERG et HELMOLZ [25], les fonctions d'onde d'une chaîne de soufre ayant un nombre d'atomes compris entre 4 et 10.

Nous adopterons les notations suivantes :

expression(k)	signifie que l'expression est définie pour l'atome k
expression(i)	signifie que l'expression est fonction du spin ou des coordonnées de l'électron i
u_q	orbitale atomique normalisée
$s(k), p_x(k)$	orbitale atomique normalisée, de type s ou p_x , centrée sur l'atome k
v_q	combinaison linéaire normalisée d'orbitales atomiques u_q
ϕ_n, ϕ_p	orbitale moléculaire normalisée
$\phi_n = \sum_{q=1}^M d_{nq} v_q$ ou $\phi_n = \sum_{q=1}^M c_{nq} u_q$	
χ_q^n	définie par $\phi_n = \sum_{q=1}^M \chi_q^n$
$\chi^n(k)$	définie par $\phi_n = \sum_{k=1}^N \chi^n(k)$
M	nombre d'orbitales atomiques introduites pour le calcul de fonctions d'onde
N	nombre d'atomes dans la chaîne

II.1. Un modèle simple de fonctions d'onde à l'extrémité d'une chaîne

Les mesures de rayons X les plus récentes [26] donnent la structure de la variété S_ψ , correspondant à la partie non soluble dans le sulfure de carbone du soufre, trempé à partir de la phase liquide puis étiré. Le S_ψ est formé de longues molécules en hélice, les axes des hélices sont tous parallèles. La distance entre plus proches voisins est de 2,07 Å, l'angle de liaison de 106° et l'angle dihédral de 84°. L'angle dihédral, proche de 90°, se retrouve dans la plupart des molécules avec une liaison soufre-soufre. PAULING [27] propose le modèle suivant : les 2 électrons s de la couche extérieure ne participent pas aux liaisons ; 2 électrons p forment une liaison σ avec les atomes voisins, les 2 électrons p restant forment une paire non partagée localisée dans une orbitale p . La répulsion entre les paires d'électrons non partagés est minimum pour un angle dihédral de 90°.

De nombreux auteurs ont affiné le modèle simple proposé par PAULING [28, 29] (1, chap. XV). Ils proposent en particulier d'introduire des orbitales $3d$ et $4s$; la participation des orbitales $3d$ est un problème encore mal résolu [30-32]. Dans le calcul avec la méthode de Wolfsberg et Helmholtz (W-H) nous n'avons considéré que les orbitales $3s$ et $3p$. Intuitivement on peut dire que plus le rayon moyen des fonctions d'onde atomiques est grand, plus elles seront altérées par les atomes voisins. Ainsi la description des orbitales moléculaires avec des fonctions $3d$ et $4s$ perd de sa signification dans la méthode W-H, qui admet implicitement que les fonctions d'onde atomiques gardent leur identité.

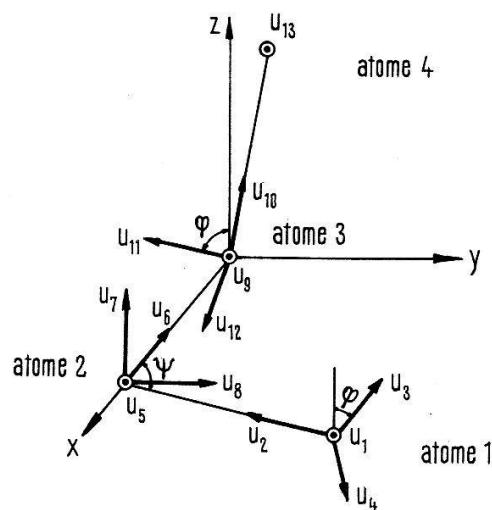


Figure II.1

Les orbitales atomiques dans une chaîne de soufre.

- représente un atome; ○ représente une orbitale s ; → représente une orbitale $p_\alpha = +\alpha f(r)$, le sens de la flèche donne la partie positive de la fonction d'onde.

Nous avons représenté dans la Figure II.1 l'extrémité d'une chaîne de soufre. Dans un *modèle simple* nous admettrons que l'angle de liaison ψ et l'angle dihédral φ valent 90°, nous remplacerons les atomes 3, 4, etc. par une liaison de type σ avec le 2^{ème} atome (fonction d'onde u_{12}). Si l'on néglige le recouvrement des orbitales s et p , on peut alors montrer que l'électron non pairé est dans une orbitale moléculaire

antiliante ϕ_p combinaison linéaire de u_4 et u_7 . Le calcul W-H nous donnera pour l'essentiel le même résultat.

II.2. La méthode Wolfsberg-Helmholz

La *méthode de Roothan* [6] (p. 97 ss) donne la base théorique d'un calcul MO-LCAO. C'est une méthode Hartree-Fock dans laquelle les spin-orbitales sont combinaisons linéaires de spin-orbitales atomiques. La méthode variationnelle nous conduit à résoudre un système linéaire et homogène, qui ne possède de solutions non toutes nulles, que si le déterminant qui lui correspond est nul. Il se réduit en 2 sous-déterminants à M dimensions, identiques si toutes les spin-orbitales dégénérées sont occupées. L'un des sous-déterminants s'écrit :

$$\| H_{qr} - \varepsilon S_{qr} \| = 0$$

$$H_{qr} = \langle v_q | \hat{\mathcal{H}} | v_r \rangle \quad S_{qr} = \langle v_q | v_r \rangle$$

v_q est une orbitale atomique ou une somme d'orbitales atomiques ayant la symétrie du problème.

$\hat{\mathcal{H}}$ est un hamiltonien à un électron, tel que :

$$\hat{\mathcal{H}} \phi_n = \varepsilon_n \phi_n .$$

ε_n est l'énergie d'ionisation de ϕ_n si l'on néglige le réarrangement électronique. D'autre part, les spin-orbitales non occupées donnent une approximation des états excités.

La méthode W-H nous fournit un moyen simple, mais grossier, d'évaluer H_{qr} , dans le cas où v_q est une orbitale atomique. Nous noterons :

$$A_{qr} = \langle u_q | \hat{\mathcal{H}} | u_r \rangle .$$

Evaluation de A_{qq}

Soit :

$$\phi_p = \chi^p(k) + \sum_{k' \neq k} \chi^p(k') .$$

Si u_q est une orbitale atomique de l'atome k , A_{qq} peut être décomposé en la somme de 2 termes. Le 1^{er} terme tient compte de l'énergie cinétique, de l'énergie potentielle d'attraction du noyau k et de la répulsion interélectronique due à $\chi^p(k)$. Le 2^{ème} terme tient compte de l'attraction des noyaux k' et de la répulsion électronique due aux $\chi^p(k')$. On peut alors faire 3 approximations successives :

- 1° La méthode W-H estime que le 2^{ème} terme est nul et remplace le 1^{er} terme par l'opposé de l'énergie d'ionisation d'un électron de $u_q(k)$, notée V.S.I.E. L'atome k est dans «l'état de valence» qui correspond à sa place dans la molécule.
- 2° On peut tenir compte de la charge $z(k)$ de l'atome k [33] et faire un partage de Mulliken [34] pour estimer $z(k)$. La V.S.I.E. varie alors quadratiquement avec la charge $z(k)$, notée z .
- 3° On tient compte des charges sur les atomes $k \neq k'$ en ajoutant à $A_{qq}(k)$ une énergie d'interaction coulombienne entre atomes [7, 35], semblable à l'énergie de Madelung dans les solides.

Il faut remarquer que malgré ces améliorations, l'approximation qui consiste à négliger le 2^{ème} terme peut conduire à des erreurs importantes [36].

Evaluation de A_{qr}

WOLFSBERG et HELMOLZ choisissent une approximation de MULLIKEN [37] et écrivent:

$$A_{qr} = K_{qr} R_{qr} (A_{qq} + A_{rr})/2 \text{ avec } R_{qr} = \langle u_q | u_r \rangle.$$

La valeur de K_{qr} , variable entre 1,5 et 2, dépend du type d'orbitales atomiques. D'autres moyennes ont été proposées [33, 38], nous avons choisi la moyenne géométrique et n'avons gardé qu'une seule valeur de K_{qr} , notée K , que nous ferons varier afin de connaître son influence.

II.3. Le calcul W-H pour une chaîne de soufre

Les hypothèses

- Nous calculons la fonction d'onde d'une chaîne de soufre isolée, en forme d'hélice, d'angle de liaison ψ et d'angle dihédral φ .
- Le nombre d'atomes N peut prendre les valeurs: 4, 6, 8, 10.
- Seuls les recouvrements entre plus proches voisins sont différents de 0. Ils ont été calculés sur la base de fonctions d'onde self-consistantes [39] pour la distance interatomique de 2 Å. s-s: 0,193; s-p: 0,302; $p_\sigma-p_\sigma$: 0,334; $p_\pi-p_\pi$: 0,179.
- Les orbitales atomiques choisies sont les orbitales 3 s, 3 p_x , 3 p_y et 3 p_z ($M = 4N$).
- Les éléments de matrice diagonaux valent [67]:
orbitale p : $A_{qq} = -A_p - B_p z$; $A_p = 11,6$ eV; $B_p = 12,2$ eV;
orbitale s : $A_{qq} = -A_s - B_s z$; $A_s = 20,7$ eV; $B_s = 15,4$ eV.
- Les éléments de matrice non diagonaux sont approximés par:

$$A_{qr} = -K R_{qr} (A_{qq} A_{rr})^{1/2}.$$

K est le même pour toutes les orbitales.

- Une méthode self-consistente [33] permet de trouver la charge z finale qui, introduite dans le calcul de A_{qq} , donne une fonction d'onde ayant une charge en accord avec z final.

Le calcul proprement dit

Les orbitales atomiques de la Figure II.1 ont été choisies de telle sorte que les recouvrements R_{qr} soient les mêmes entre les atomes 1-2 et les atomes 2-3, etc. Cela permet de construire la matrice R_{qr} par blocs et ainsi de faire varier facilement le nombre d'atomes. Pour tenir compte de l'axe de symétrie d'ordre 2 d'une chaîne de soufre, nous avons construit des orbitales atomiques u_{4N-q+1} , symétriques de u_q , q variant de 1 à $2N$. Les v_q du déterminant de Roothan sont alors:

$$v'_q = (u_q + u_{4N-q+1})/N'_q; v''_q = (u_q - u_{4N-q+1})/N''_q,$$

N'_q et N''_q sont des constantes de normalisation qui dépendent de R_{qr} .

Les éléments de matrice $\langle v'_q | \hat{\mathcal{H}} | v''_q \rangle$ sont nuls, le déterminant d'ordre $4N$ se réduit en 2 sous-déterminants d'ordre $2N$. Nous aurons donc $2N$ orbitales moléculaires symétriques ϕ'_n d'énergie ϵ'_n et $2N$ orbitales ϕ''_n antisymétriques. Parmi les $8N$ spin-orbitales ainsi construites, seules les $6N$ d'énergie minimum seront occupées.

Pour le processus de convergence de charge, la nouvelle charge $z_2(k)$ que l'on introduit dans l'expression de A_{qq} a été calculée par la formule:

$$z_2(k) = z_1(k) - \lambda [z_1(k) - z(k)] .$$

$z_1(k)$ est l'ancienne charge et $z(k)$ celle calculée sur la base de la fonction d'onde. λ valait 0,1, le processus de convergence a été stoppé dès que:

$$|z_1(k) - z(k)| < 0.01 .$$

Il fallait environ 10 cycles pour atteindre la convergence, partant de charges $z_1(k)$ toutes nulles.

II.4. Les résultats

Sauf mention explicite les résultats numériques ont été obtenus avec les paramètres donnés dans les hypothèses, et pour une valeur $K = 2,0$.

Sur la base des Figures II.2 à II.4, nous pouvons faire les remarques suivantes:

- Les orbitales ϕ'_1 et ϕ''_1 , ainsi que ϕ'_2 et ϕ''_2 , ont des coefficients proches (surtout pour N grand et pour les atomes en bout de chaîne).
- L'amplitude des coefficients importants c_{14} , c_{17} , c_{23} dépend peu du nombre d'atomes. Les électrons de ϕ_1 sont essentiellement localisés dans u_4 et u_7 , ceux de ϕ_2 dans u_3 .
- L'examen des autres orbitales nous indique que même dans le cas $N = 10$, la probabilité de présence de l'électron est répartie sur toute la chaîne.
- Les coefficients c_{nq} varient très peu lorsque K a des valeurs comprises entre 1,5 et 2,5; par contre les énergies d'ionisation dépendent fortement de K ($\epsilon'_2 - \epsilon'_1$ passe du simple au double).
- La variation des angles ψ et φ a très peu d'influence sur ϕ'_1 , ϕ''_1 , ϕ'_2 et ϕ''_2 .

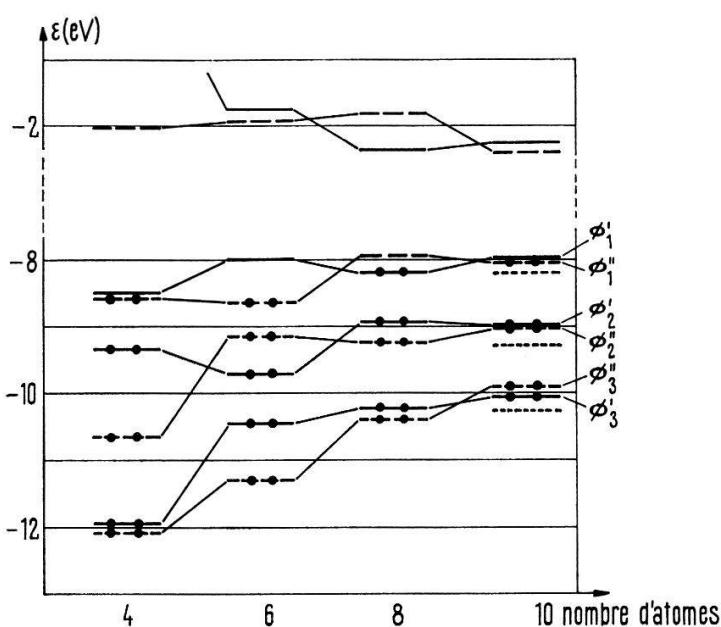


Figure II.2

Energie d'ionisation en fonction du nombre d'atomes.

$\psi = \varphi = 90^\circ$, convergence de charge; ● représente un électron; —— orbital monoradical; —— orbital symétrique; —— orbital antisymétrique.

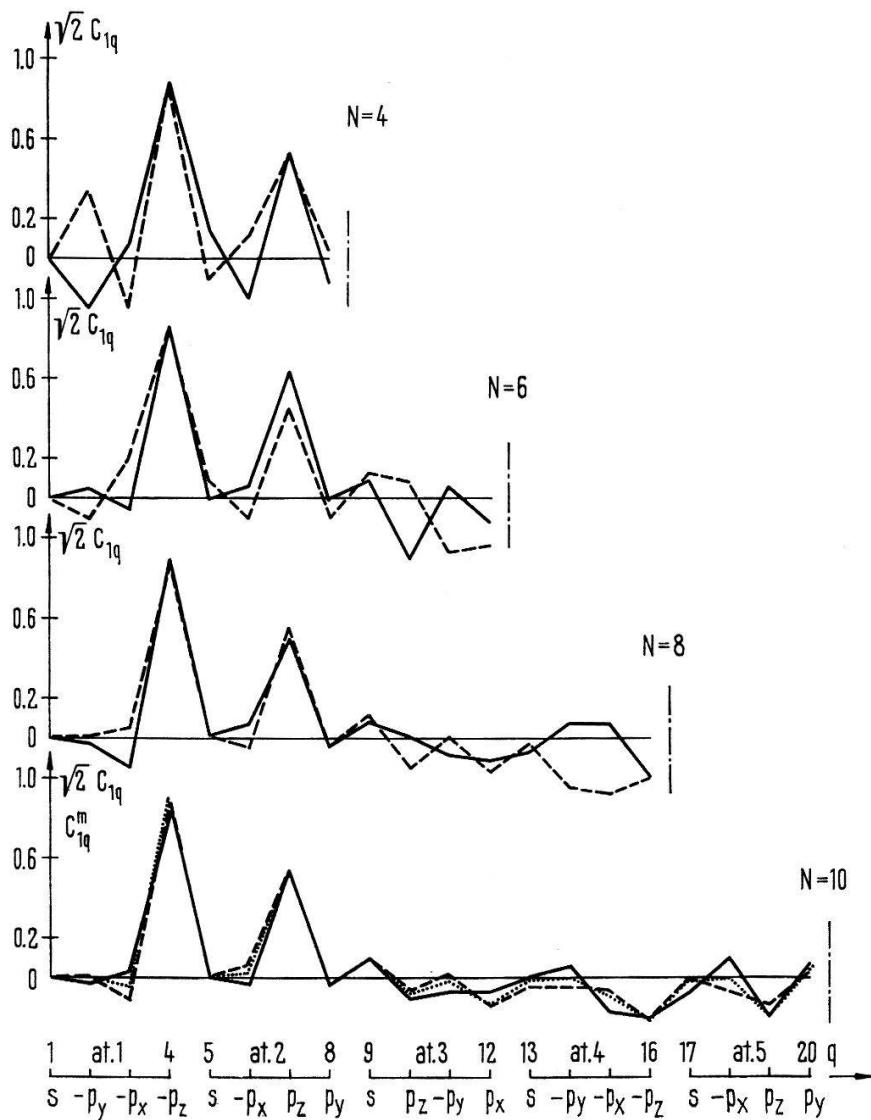


Figure II.3

Coefficients c'_{1q} et c''_{1q} des orbitales moléculaires ϕ'_1 et ϕ''_1 .
 $\psi = \varphi = 90^\circ$, convergence de charge; —— orbitale symétrique; —— orbitale anti-symétrique; - - - orbitale du calcul monoradical.

II.5. Caractère biradical d'une chaîne de soufre

Le faible écart d'énergie entre ϵ'_1 et ϵ''_1 , ainsi que la faible différence d'amplitude entre les coefficients c'_{1q} et c''_{1q} nous conduisent à établir un parallèle entre ce problème et celui d'une molécule H₂ à grande distance internucléaire [7]. En effet, on peut écrire pour $N = 10$.

$$\begin{aligned}\phi'_1 &= \frac{1}{\sqrt{2(1+S')}} (a'_1 + b'_1); \quad \phi''_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S'')}} (a''_1 - b''_1) \\ a'_1 &= \sum_{q=1}^{20} \sqrt{2(1+S')} c'_{1q} u_q; \quad b'_1 = \sum_{q=1}^{20} \sqrt{2(1+S')} c'_{1q} u_{4N-q+1} \\ S' &= \langle a'_1 | b'_1 \rangle.\end{aligned}$$

On aurait des formules équivalentes pour les termes ''.

ϕ'_1 et ϕ''_1 jouent alors respectivement le rôle des fonctions symétriques et anti-symétriques g et u de la molécule H₂; $a'_1 \cong a''_1$ correspond à l'orbitale atomique 1 s.

On peut construire 6 déterminants de Slater en plaçant les électrons dans ϕ'_1 et ϕ''_1 :

$$|E'\rangle = A | \dots \phi'_1(\bar{2}) \beta(\bar{2}) \phi'_1(\bar{1}) \alpha(\bar{1}) \rangle \text{ d'énergie } E'$$

$$|E''\rangle = A | \dots \phi''_1(\bar{2}) \beta(\bar{2}) \phi''_1(1) \alpha(1) \rangle \text{ d'énergie } E''$$

... symbolise les orbitales occupées; A est l'antisymétriseur.

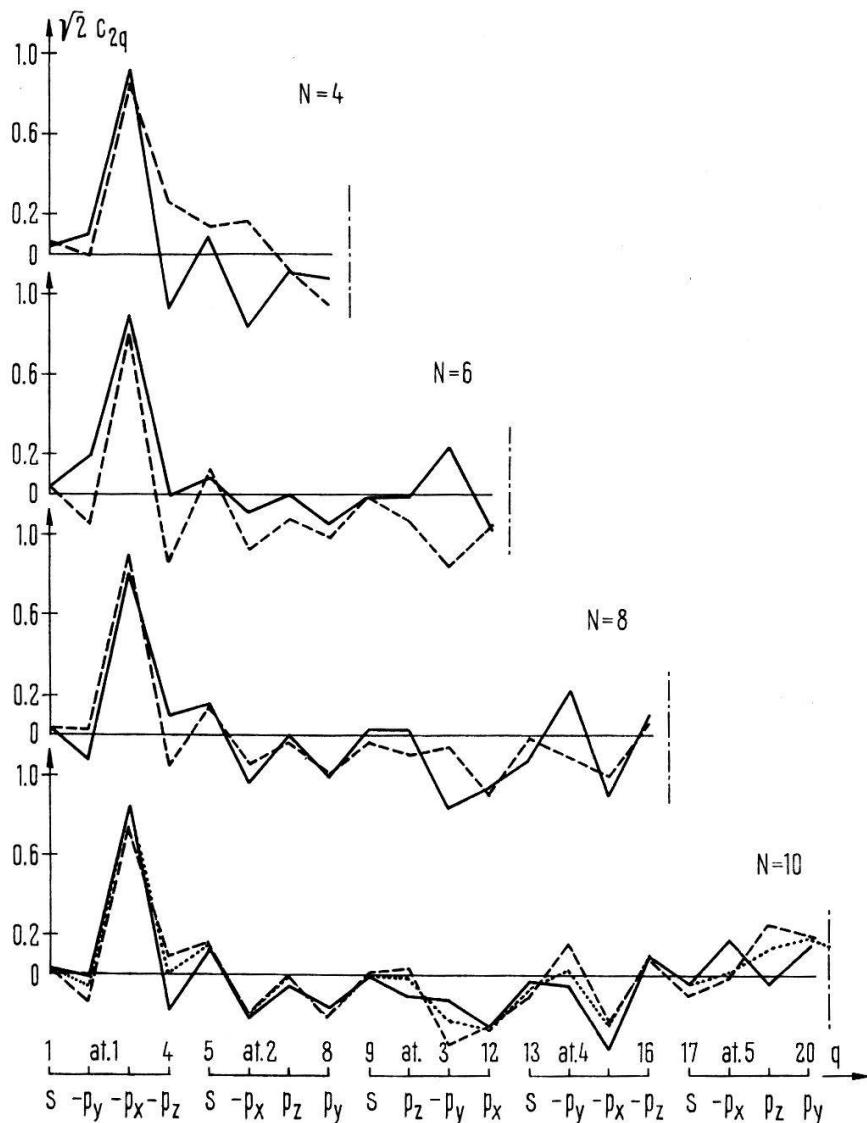


Figure II.4

Coefficients c'_{2q} et c''_{2q} des orbitales moléculaires ϕ'_2 et ϕ''_2 .

$\psi = \varphi = 90^\circ$, convergence de charge; —— orbitale symétrique; —— orbitale anti-symétrique; - - - orbitale du calcul monoradical.

Les 2 autres déterminants de spin total nul ne sont pas fonction propre de S^2 , on les combine et ils donnent la 3^{ème} fonction du triplet ${}^3\Sigma_u$, notée $|E_t\rangle$, d'énergie E_t et un singulet d'énergie plus élevée.

L'hamiltonien total exact, à plusieurs électrons, possède un élément non diagonal entre $|E'\rangle$ et $|E''\rangle$ de valeur $K(\phi'_1, \phi''_1)$ où $K(,)$ est une intégrale d'échange. On cherche alors la fonction d'onde:

$$|E_s\rangle = c' |E'\rangle + c'' |E''\rangle \text{ d'énergie } E_s$$

minimisant l'énergie totale. Ceci nous conduit à résoudre le déterminant:

$$\begin{vmatrix} E' - E & K(\phi'_1, \phi''_1) \\ K(\phi'_1, \phi''_1) & E'' - E \end{vmatrix} = 0.$$

La valeur E_s de l'énergie qui annule le déterminant correspond à des valeurs opposées de c' et c'' . L'écart d'énergie entre E' et E'' est de l'ordre de grandeur de $2(\varepsilon'_1 - \varepsilon''_1)$ et l'élément non diagonal vaut environ 2,5 eV. Si le nombre N d'atomes est assez grand, alors $2(\varepsilon'_1 - \varepsilon''_1)$ est faible par rapport à 2,5 eV et:

$$|E_s\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|E'\rangle - |E''\rangle].$$

D'autre part, à la limite de longues chaînes:

$$a'_1 \cong a''_1 \cong a_1; \quad b'_1 \cong b''_1 \cong b_1; \quad S' \cong S'' = 0.$$

On peut écrire:

$$|E_s\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} A | \dots \rangle | [a_1(\bar{1}) b_1(\bar{2}) + a_1(\bar{2}) b_1(\bar{1})] \alpha(\bar{1}) \beta(\bar{2}) \rangle.$$

Ainsi l'état $|E_s\rangle$ singulet correspond, soit à un électron de spin + localisé dans a_1 et un électron de spin - localisé dans b_1 , soit à la situation inverse. De plus on montre que:

$$|E_t\rangle = A | \dots \phi''_1(\bar{2}) \alpha(\bar{2}) \phi'_1(\bar{1}) \alpha(\bar{1}) \rangle$$

peut aussi s'écrire modifier l'énergie:

$$|E_t\rangle = A | \dots b_1(\bar{2}) \alpha(2) a_1(\bar{1}) \alpha(\bar{1}) \rangle.$$

Pour de longues chaînes $E_t = E_s$, les 2 spins en bout de chaîne se comportent comme 2 monoradicaux isolés. Lorsque le nombre d'atomes diminue, l'état fondamental est triplet ou singulet suivant les valeurs relatives de E_t et E_s .

Si l'on remarque que a_1 vaut essentiellement:

$$a_1 = -\sqrt{2} c_{14} p_z(1) + \sqrt{2} c_{17} p_z(2)$$

on retrouve le modèle simple proposé au § II.1.

Calcul monoradical

Nous avons modifié le calcul «biradical» pour en faire un calcul «monoradical», en ne considérant qu'une extrémité de la chaîne. Pour cela nous numérotions les N atomes d'une extrémité de chaîne, et nous remplaçons le reste de la chaîne par une liaison de type σ avec le $N^{\text{ème}}$ atome. Nous obtenons ainsi directement des orbitales localisées, notées:

$$\phi_n^m = \sum_q c_{nq}^m u_q.$$

Nous avons reporté dans les Figures II.3 et II.4 les coefficients c_{nq}^m calculés pour les orbitales extérieures, dans le cas $N = 5$. La concordance avec le calcul «biradical» est excellente pour ces 2 orbitales, elle est moins bonne pour les autres. Les énergies diffèrent de 0,25 eV environ (Fig. II.2). Ce faible écart des énergies peut paraître

surprenant car, si l'on calcule avec un hamiltonien exact, l'énergie d'ionisation de a_1 s'obtient en soustrayant l'intégrale coulombienne $J(\phi'_1, \phi'_1)$ à ε'_1 , soit 2,5 eV. Mais l'hamiltonien effectif de la méthode W-H ne tient pas compte explicitement des termes de répulsion interélectronique et donne la même énergie d'ionisation pour ϕ'_1 et a_1 . Ainsi, paradoxalement, l'hamiltonien inexact de W-H fournit directement l'énergie minimum E_s , sans passer par le processus d'interaction de configuration, que nous avons employé dans le calcul «biradical».

Le processus d'itération pour les charges

Lors des cycles d'itération les énergies d'ionisation varient très peu, par contre les fonctions d'onde beaucoup plus. Nous reportons dans la Figure II.5 le carré des coefficients c_{1q}^m et c_{2q}^m . La figure montre que, qualitativement, le résultat n'est pas modifié; l'électron non pairé reste essentiellement localisé dans u_4 et u_7 . En comparant les résultats de ce calcul aux mesures de structure hyperfine (voir chap. V), nous constatons que le processus d'itération surestime la contribution de c_{14}^m , et que l'accord est mieux réalisé au 2^{ème} cycle d'itération. Conscient des approximations de la méthode W-H, nous choisirons les fonctions d'onde données par le 2^{ème} cycle d'itération. Le Tableau II.1 révèle que la charge $z_1(k)$ est très différente de la charge $z(k)$; nous estimons que cet écart est dû aux orbitales profondes qui sont certainement très inexactes.

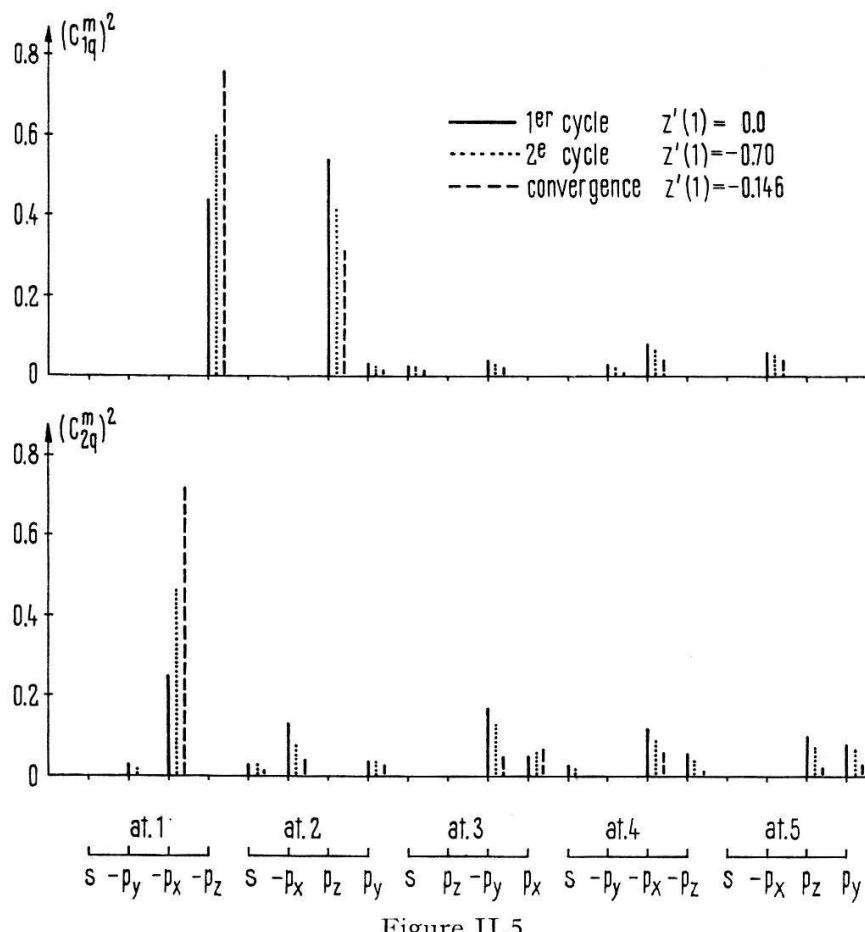


Figure II.5

Variation de $(c_{1q}^m)^2$ et $(c_{2q}^m)^2$ avec les cycles d'itération.
Calcul monoradical, $\psi = \varphi = 90^\circ$.

Tableau II.1

Charges données par le calcul monoradical au 2^{ème} cycle d'itération ($\psi = 106^\circ$, $\varphi = 84^\circ$)

	atome 1	atome 2	atome 3
$z_1(k)$	- 0.074	0.049	0.012
$z(k)$	- 0.473	0.261	0.134

$z_1(k)$ = charge introduite dans A_{qq}
 $z(k)$ = charge calculée sur la base de la fonction d'onde

Conclusion

Malgré les approximations de la méthode, nous avons montré que pour une chaîne «assez longue» il existe un électron non pairé en chaque extrémité. Cet électron est dans une orbitale antiliante de type π , localisée essentiellement sur les 2 atomes en bout de chaîne.

III Forme des spectres de R.P.E.

Le facteur de Landé g , le déplacement de structure hyperfine, la structure fine, dépendent de l'orientation du centre paramagnétique par rapport au champ magnétique constant H . Le soufre condensé à basse température est de structure amorphe, nous admettrons que l'orientation des centres par rapport à H est quelconque. Nous calculons la forme du spectre de R.P.E. en tenant compte de cette «isotropie spatiale».

III.1. Hamiltonien de spin pour une molécule

Dans une molécule, on ne peut pas décrire l'interaction spin-orbite par $\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$, comme pour les ions de transition [40, 41], car l'on a plusieurs centres de force. Il faut partir de l'équation de Dirac et la généraliser au cas de plusieurs électrons. STONE [42] montre que l'on peut écrire :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^0 + g_e \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + \beta \sum_i \mathbf{H} \cdot \mathbf{l}'_i + \sum_{ik} \xi_k(r_{ki}) \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{l}_i(k) + \mathcal{H}''' \quad (3.1)$$

- \mathcal{H}^0 hamiltonien électrostatique à plusieurs électrons
- \mathbf{H} induction magnétique (notée souvent champ magnétique)
- \sum_i somme sur les électrons
- \sum_k somme sur les noyaux
- $\mathbf{l}_i(k)$ moment cinétique orbital de l'électron i , mesuré par rapport à l'atome k
- \mathbf{l}'_i moment cinétique orbital de l'électron i , mesuré par rapport à l'origine des coordonnées
- $\xi_k(r_{ki})$ distribution radiale du champ électrique autour de l'atome k
- $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$ spin total
- β magnéton de Bohr
- \mathcal{H}''' rend \mathcal{H} invariant dans une transformation de l'origine des coordonnées

Calcul du facteur de Landé ($S = 1/2$)

Si l'on ne considère que les termes linéaires dans le champ magnétique et le spin total, l'hamiltonien de spin $\tilde{\mathcal{H}}$ s'écrit :

$$\tilde{\mathcal{H}} = \sum_{\alpha, \beta} g_{\alpha \beta} H_{\alpha} S_{\beta}, \quad (3.2)$$

α, β symbolisent les coordonnées x, y, z d'un système d'axes orthogonaux attaché à la molécule.

$g_{\alpha \beta}$ peut être calculé explicitement si l'état fondamental n'est pas dégénéré du point de vue orbital. Au second ordre de perturbation [42] :

$$g_{\alpha \beta} = 2 + 2 \sum_{n \neq p} \sum_k \frac{\langle \phi_p | l_{\alpha}(k) | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \xi_k(r_k) l_{\beta}(k) | \phi_p \rangle}{\varepsilon_p - \varepsilon_n} + \text{termes du premier ordre en } \mathcal{H}''' \quad (3.3)$$

\sum_n est une somme sur les orbitales moléculaires occupées ou vides,

ϕ_p est l'orbitale de l'électron non pairé.

L'écart d'énergie entre état fondamental et excité est approximé par la différence des énergies d'ionisation ε_n et ε_p .

SLICHTER [4] montre que, si l'on néglige les recouvrements, on peut choisir l'origine des coordonnées indépendamment pour chaque atome et que le terme du premier ordre en \mathcal{H}''' est négligeable. Avec les notations du chap. II :

$$g_{\alpha \beta} = 2 + 2 \sum_{n \neq p} \frac{\sum_k \sum_{k'} \langle \chi^p(k') | l_{\alpha}(k') | \chi^n(k') \rangle \xi_k \langle \chi^n(k) | l_{\beta}(k) | \chi^p(k) \rangle}{\varepsilon_p - \varepsilon_n} \quad (3.4)$$

ξ_k est la constante de couplage spin-orbite pour les orbitales de l'atome k .

Structure fine

Dans notre cas la structure fine est due à la présence d'un électron en chaque extrémité de chaîne. L'amplitude de l'interaction augmente lorsque la longueur de la chaîne diminue, le cas limite de très courtes chaînes est la molécule S2 dont l'état fondamental est triplet. Deux interactions modifient l'hamiltonien de spin : l'interaction spin-orbite et l'interaction dipolaire. Dans l'un et l'autre cas on peut écrire :

$$\tilde{\mathcal{H}} = \beta \sum_{\alpha, \beta} g_{\alpha \beta} H_{\alpha} S_{\beta} + D S_z^2 + E (S_x^2 - S_y^2) \quad (3.5)$$

(x, y, z) sont ici les axes principaux pour les termes d'interaction fine.

Dans le cas où seule l'*interaction dipolaire* est importante [43] :

$$D = \frac{\mu_0}{4 \pi} \frac{3}{4} g^2 \beta^2 \langle \varphi(1, 2) | \frac{r_{12}^2 - 3z^2}{r_{12}^5} | \varphi(1, 2) \rangle$$

$$E = \frac{\mu_0}{4 \pi} \frac{3}{4} g^2 \beta^2 \langle \varphi(1, 2) | \frac{y^2 - x^2}{r_{12}^5} | \varphi(1, 2) \rangle$$

$$\varphi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi'_p(\bar{1}) \phi''_p(\bar{2}) - \phi'_p(\bar{2}) \phi''_p(\bar{1})]$$

ϕ'_p et ϕ''_p sont les 2 orbitales moléculaires orthogonales qui contiennent les 2 électrons non pairés de l'état triplet de plus basse énergie. Pour une chaîne de soufre, nous l'avons donné au § II.5, soit:

$$|E_t\rangle = A | \dots \phi''_1(\bar{2}) \alpha(\bar{2}) \phi'_1(\bar{1}) \alpha(\bar{1}) \rangle.$$

Si l'on admet que la contribution due aux recouvrements de a_1 et b_1 est faible, soit:

$$\phi'_p \cong \frac{1}{\sqrt{2}} (a_1 + b_1); \quad \phi''_p \cong \frac{1}{\sqrt{2}} (a_1 - b_1)$$

on retrouve le résultat du calcul de perturbation pour l'interaction dipolaire. En particulier, pour une distribution spatiale isotrope de chaînes S 8 en hélice, et en admettant que les électrons en bout de chaîne sont localisés avec des probabilités égales sur les atomes 1 et 2, la largeur de la distribution typique d'une interaction dipolaire [44] vaut environ 50 Gauss.

GLARUM [45] a calculé l'hamiltonien de spin, pour S quelconque, en ne tenant compte que du terme d'*interaction spin-orbite*. Il montre que D et E sont une somme de produits d'éléments de matrice du type:

$$\langle O S M | \sum_{i,k} \xi_k(r_{ki}) \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{l}_i(k) | \gamma S' M' \rangle$$

$|O S M\rangle$ est l'état fondamental, soit $|E_t\rangle$.

$|\gamma S' M'\rangle$ note les états excités.

Dans notre cas les états excités $|\gamma S' M'\rangle$ qui donnent des éléments de matrice non nuls, sont du type:

$$|11 M\rangle = A | \dots \phi''_n(\bar{6}) \alpha(\bar{6}) \phi''_n(\bar{5}) \beta(\bar{5}) \phi'_n(\bar{4}) \alpha(\bar{4}) \dots \phi''_1(\bar{3}) \alpha(\bar{3}) \phi'_1(\bar{2}) \alpha(\bar{2}) \phi'_1(\bar{1}) \beta(\bar{1}) \rangle,$$

$$|21 M\rangle = A | \dots \phi''_n(\bar{6}) \alpha(\bar{6}) \phi'_n(\bar{5}) \alpha(\bar{5}) \phi'_n(\bar{4}) \beta(\bar{4}) \dots \phi''_1(\bar{3}) \alpha(\bar{3}) \phi''_1(\bar{2}) \beta(\bar{2}) \phi'_1(\bar{1}) \alpha(\bar{1}) \rangle.$$

Les 2 états singulets correspondants, $|100\rangle$ et $|200\rangle$, donnent aussi une contribution non nulle.

Les éléments de matrice non diagonaux de l'hamiltonien électrostatique à plusieurs électrons, soit $\langle 11 M | \mathcal{H}^0 | 21 M \rangle$ et $\langle 100 | \mathcal{H}^0 | 200 \rangle$, sont non nuls; les états excités triplets sont ainsi une combinaison linéaire de $|11 M\rangle$ et $|21 M\rangle$, il en est de même pour les états excités singulets. On peut alors estimer D , en admettant que les recouvrements entre les 2 électrons non pairés sont faibles. Pour cela il faut comparer (3.3), qui donne les Δg , avec la formule pour D donnée par Glarum. Nous obtenons l'ordre de grandeur:

$$D \cong \frac{1}{4} \xi \Delta g \frac{\Delta E(t-s)}{\Delta E}$$

Δg est une valeur moyenne de $g_{\alpha\alpha} - g_e$.

ΔE est un écart d'énergie moyen entre l'état fondamental et les états excités significatifs dans le calcul de D .

$\Delta E(t-s)$ est un écart d'énergie moyen entre l'état triplet excité, combinaison linéaire de $|11 M\rangle$ et $|21 M\rangle$, et l'état singulet excité, combinaison linéaire de $|100\rangle$ et $|200\rangle$.

Si: $\Delta E(t-s) = 0,1 \text{ eV}$; $\Delta E = 2 \text{ eV}$; $\Delta g = 3 \cdot 10^{-2}$, on trouve: $D/g_e \beta \cong 1000 \text{ Gauss}$.

L'interaction spin-orbite contribue ainsi très efficacement à la structure fine, son effet est certainement plus grand que celui de l'interaction dipolaire (S2, S4, exclus).

Structure hyperfine

Pour un monoradical, l'hamiltonien de structure hyperfine est la somme d'un hamiltonien d'interaction dipolaire \mathcal{H}_d et d'un hamiltonien de contact \mathcal{H}_c [4]. C'est l'hamiltonien \mathcal{H}_d qui dépend de l'orientation du centre paramagnétique par rapport au champ magnétique.

$$\mathcal{H}_{\text{struct.hyperfine}} = \sum_k \mathcal{H}_d(k) + \sum_k \mathcal{H}_c(k). \quad (3.6)$$

Les termes de structure hyperfine ont une contribution non nulle au 1^{er} ordre de perturbation, ainsi l'hamiltonien de spin, avec interaction spin-orbite s'écrit:

$$\tilde{\mathcal{H}} = \sum_{\alpha, \beta} g_{\alpha \beta} H_{\alpha} S_{\beta} + \sum_k \sum_{\alpha, \beta} A_{\alpha \beta}(k) I_{\alpha}(k) S_{\beta} - \sum_k g_k \beta_N \mathbf{I}(k) \cdot \mathbf{H}$$

+ termes du 2^{ème} ordre pour la structure hyperfine

$$\begin{cases} A_{\alpha \beta}(k) = D_{\alpha \beta}(k) + C_{\alpha \beta}(k) \\ D_{\alpha \beta}(k) I_{\alpha}(k) S_{\beta} = \langle \phi_p | \mathcal{H}_d(k) | \phi_p \rangle_{\alpha \beta} \\ C_{\alpha \beta}(k) I_{\alpha}(k) S_{\beta} = \langle \phi_p | \mathcal{H}_c(k) | \phi_p \rangle_{\alpha \beta}. \end{cases}$$

$I_{\alpha}(k)$ est le spin nucléaire, projeté selon α , de l'atome k ,

— $g_k \beta_N \mathbf{I}(k)$ est le moment magnétique nucléaire de l'atome k ,

$A_{\alpha \beta}(k)$ est un tenseur d'ordre 2, symétrique si l'on néglige les termes du 2^{ème} ordre [46].

Il possède donc 3 directions principales, que nous noterons (X_k, Y_k, Z_k).

L'hamiltonien de spin peut s'écrire, en négligeant le terme Zeeman du noyau:

$$\tilde{\mathcal{H}} = \beta \overbrace{S_x S_y S_z} \begin{pmatrix} g_x \\ g_y \\ g_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_x \\ H_y \\ H_z \end{pmatrix} + \sum_k \overbrace{S_{X_k} S_{Y_k} S_{Z_k}} \begin{pmatrix} A_X(k) \\ A_Y(k) \\ A_Z(k) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_X(k) \\ I_Y(k) \\ I_Z(k) \end{pmatrix}$$

Si ϕ_p est une orbitale atomique de type $z f(r)$, alors [4]:

$$A_{\alpha \beta} = D_{\alpha \beta} = \begin{pmatrix} -d & & \\ & -d & \\ & & 2d \end{pmatrix}. \quad (3.7)$$

Si ϕ_p est une orbitale atomique de type $f(r)$:

$$A_{\alpha \beta} = C_{\alpha \beta} = \begin{pmatrix} c & & \\ & c & \\ & & c \end{pmatrix}. \quad (3.7)$$

Dans le cas du soufre:

$$\begin{array}{lll} \text{orbitale } 3p: d/g_e \beta = & 36 \text{ Gauss [47]} & d/g_e \beta = 28 \text{ Gauss [48];} \\ \text{orbitale } 3s: d/g_e \beta = & 1225 \text{ Gauss [47]} & d/g_e \beta = 970 \text{ Gauss [48].} \end{array}$$

III.2. Forme dû signal du à une distribution spatiale isotrope de centres à plusieurs valeurs de g

Nous calculerons dans ce § la dérivée du signal dans les hypothèses suivantes:

- le centre paramagnétique est un monoradical ($S = 1/2$),
- il n'y a pas d'interaction hyperfine,
- le tenseur g possède 3 valeurs principales distinctes,
- les centres paramagnétiques sont fixes,
- l'orientation spatiale des centres est quelconque,
- les effets d'interaction du centre avec le réseau ou les voisins s'introduisent uniquement par un élargissement de la raie de base.

Nous noterons *raie de base* le spectre de résonance dû à tous les centres paramagnétiques qui ont la même orientation spatiale. Nous noterons *signal* le spectre obtenu en tenant compte de toutes les orientations. Le mot *spectre* sera dorénavant employé lorsqu'on aura une superposition de signaux. Une raie de base pourra être la somme de raies plus étroites, que l'on notera *paquets de spins*.

Dans ces hypothèses, l'hamiltonien de spin s'écrit:

$$\tilde{\mathcal{H}} = \beta \sum_{\alpha, \beta} g_{\alpha \beta} H_{\alpha} S_{\beta} = \beta (S_x g_x H_x + S_y g_y H_y + S_z g_z H_z). \quad (3.8)$$

Le système d'axes (x, y, z) correspond ici aux directions principales du tenseur g .

Si θ et φ notent les angles polaires de \mathbf{H} dans (x, y, z), on montre [49, 50] sans peine que l'on peut écrire à tous les ordres de perturbation:

$$\tilde{\mathcal{H}} = \beta S_z H g \text{ avec } g^2 = g_x^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + g_y^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + g_z^2 \cos^2 \theta, \quad (3.9)$$

(x', y', z') est tel que z' porte le vecteur de composantes ($H_x g_x, H_y g_y, H_z g_z$) dans (x, y, z).

KNEUBÜHL [50] a calculé la probabilité normalisée $S(H)$ d'absorber l'énergie micro-onde $h\nu$ pour une valeur du champ magnétique statique comprise entre H et $H + dH$, dans les hypothèses mentionnées, pour une raie de base delta.

$$S(H) dH = \frac{1}{4\pi} \int_H^{H+dH} d\Omega \text{ avec } d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (3.10)$$

Ce calcul néglige la variation de la probabilité de transition avec l'orientation, elle est de l'ordre de grandeur de $\Delta g/g$ [51, 52]. Nous avons représenté, dans la Figure III.1, $S(H)$ calculée dans le cas du centre β . Les valeurs notées H_1, H_2, H_3 correspondent aux amplitudes du champ magnétique, à la résonance, pour les 3 directions principales de g .

De nombreux auteurs ont calculé la dérivée $I(h)$ du signal d'absorption, en tenant compte de la largeur non nulle des raies de base [53–55]. Dans le cas général une méthode numérique approchée s'impose [56]. Nous avons déterminé $I(h)$ à l'aide d'un

ordinateur, le programme permet en particulier de faire varier la largeur ΔH des raies de base en fonction de H .

$$I(h) = \frac{\partial}{\partial h} \int_{H_1}^{H_3} S(H) f[(H-h)/\Delta H] dH$$

$f[(H-h)/\Delta H]$ caractérise la raie de base centrée en $h = H$.

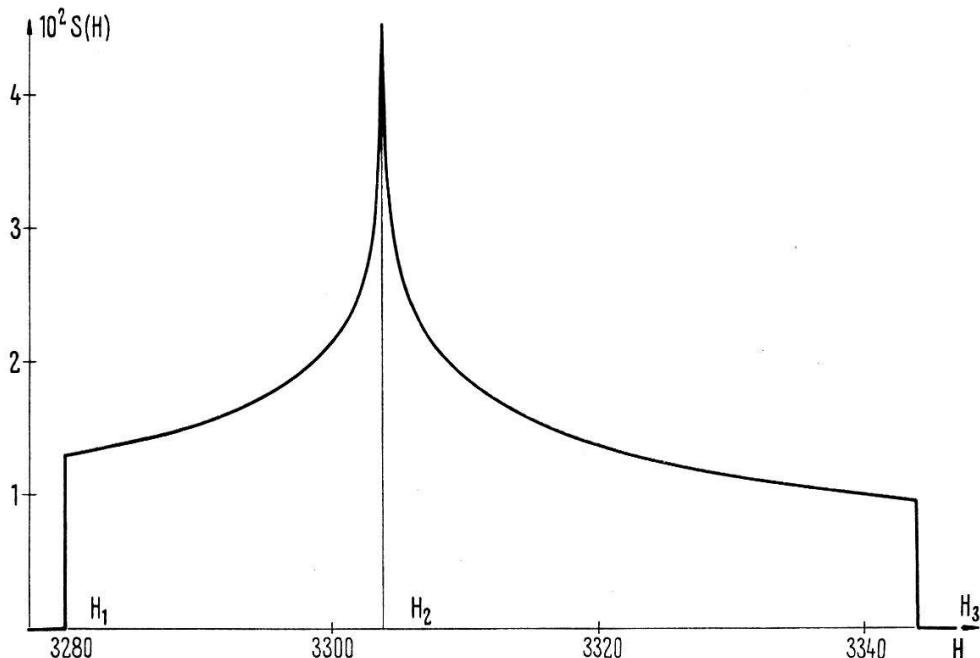


Figure III.1
 $S(H)$ calculée dans le cas du centre β .

Il est intéressant de remarquer que :

$$\begin{aligned} I(h) &= S(H_1) f[(H_1 - h)/\Delta H_1] - S(H_3) f[(H_3 - h)/\Delta H_3] \\ &\quad + \int_{H_1}^{H_3} \frac{\partial S(H)}{\partial H} f[(H - h)/\Delta H] dH. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Au voisinage de H_1 ou H_3 , les contributions significatives de l'intégrale sont dues aux valeurs de h proches de H_1 ou H_3 . Ainsi, à une correction près, faible si $(H_2 - H_1)/\Delta H \geq 1$, la dérivée nous donne les raies de base aux extrémités du signal d'absorption.

Effet de la structure fine

Si le moment cinétique total S est $> 1/2$, il faut étudier l'effet des termes de structure fine sur la forme de raie. En champ nul les niveaux d'énergie correspondant à diverses valeurs de la projection de S sont séparés, cela a pour effet d'élargir considérablement le signal de résonance si l'orientation des centres est quelconque [43]. Dans certaines conditions [57] on peut observer la transition à double quanta, moins élargie, même si le champ radiofréquence est perpendiculaire au champ statique. Pour le $S\ 2$ il n'est pas possible d'observer le spectre R.P.E. avec une installation travaillant à la fréquence de 10000 MHz ($D > h\nu$).

III.3. Forme du signal avec structure hyperfine

Nous admettrons les hypothèses du § précédent et nous nous limiterons au cas d'un seul moment nucléaire, la généralisation est évidente.

Variation avec l'angle

Si (x', y', z') note le système d'axes tel que z' porte le vecteur de composantes $(H_x g_x, H_y g_y, H_z g_z)$ dans (x, y, z) , (3.9) donne:

$$\tilde{\mathcal{H}} = g \beta H S_{z'} + S_X A_X I_X + S_Y A_Y I_Y + S_Z A_Z I_Z .$$

Si l'on néglige le champ produit par \mathbf{I} au site de l'électron (\mathbf{S} aligné selon z'), si de plus on tient compte de la faible anisotropie de g (z' approximativement parallèle à \mathbf{H}), on a [56]:

$$\tilde{\mathcal{H}} = g \beta H S_{z'} + S_{z''} A_I I_{z''} , \quad (3.12)$$

(x'', y'', z'') est le système d'axes tel que z'' porte le vecteur de composantes $(A_X H_X, A_Y H_Y, A_Z H_Z)$ dans (X, Y, Z) .

$$A^2 = A_x^2 \sin^2(-) \cos^2 \phi + A_y^2 \sin^2(-) \sin^2 \phi + A_z^2 \cos^2(-) ,$$

$(-)$ et ϕ sont les angles polaires de \mathbf{H} dans (X, Y, Z) .

Si $|m_s\rangle$ est tel que: $S_{z'} |m_s\rangle = m_s |m_s\rangle$,

$|m_I\rangle$ est tel que: $I_{z''} |m_I\rangle = m_I |m_I\rangle$.

(3.12) donne:

$$h\nu = g \beta H + m_I \sqrt{A^2} .$$

Forme du signal

LEFEBVRE et MARUANI [56] ont décrit un programme qui permet de calculer la forme du signal dans un cas très général. Nous donnons ici une description semi-qualitative dans les hypothèses restrictives suivantes, suffisantes dans notre cas: faible anisotropie de g , axes principaux de $g_{\alpha\beta}$ et $A_{\alpha\beta}$ confondus.

Pour un seul moment nucléaire (3.12) nous permet de calculer H dans ces hypothèses:

$$\begin{aligned} H &= H_e - [(H_e - h_x) \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + (H_e - h_y) \sin^2 \theta \sin^2 \varphi \\ &\quad + (H_e - h_z) \cos^2 \theta] - m_I [a_x^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + a_y^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi \\ &\quad + a_z^2 \cos^2 \theta]^{1/2} \end{aligned} \quad (3.13)$$

$$h_\alpha = h\nu/g_\alpha \beta; \quad H_e = h\nu/g_e \beta; \quad a_\alpha = A_\alpha/g_\alpha \beta .$$

D'autre part (3.10) donne:

$$S(H) dH = \frac{1}{4\pi} \int_H^{H+dH} -d(\cos \theta) d\varphi . \quad (3.14)$$

Nous avons reporté dans la Figure III.2, $(H_e - H)$ en fonction de φ et $\cos \theta$. En l'absence de structure hyperfine, (3.14) nous indique que $S(H) dH$ est égal à la projection sur le plan d'axes φ et $\cos \theta$ de la portion de surface interceptée par les plans $H = \text{const.}$ et $H + dH = \text{const.}$ En particulier pour $\cos \theta = 0$ et $\varphi = 0$ ou $\pi/2$,

la surface possède un plan tangent horizontal; en $\cos \theta = 1$ et φ quelconque, elle contient une droite. Ces points singuliers correspondent aux valeurs caractéristiques du champ magnétique H égales à h_α , comme le montre le graphique $S(H)$ de la Figure III.1. Avec la structure hyperfine (3.13) nous indique que $H = H(\varphi, \cos \theta)$ s'obtient en ajoutant le terme proportionnel à m_I . Nous avons reporté dans la Figure III.3 l'amplitude de ce terme pour $m_I = -1$. La surface a des plans tangents horizontaux pour les mêmes valeurs de θ et φ que la surface sans structure hyperfine. Les valeurs caractéristiques du champ seront alors données par:

$$h'_\alpha = h_\alpha - \sum_k m_I(k) |a_\alpha(k)|. \quad (3.15)$$

$S(H)$ avec structure hyperfine aura en général la même forme que $S(H)$ de la Figure III.1. Dans certains cas, la surface somme possèdera des plans tangents horizontaux supplémentaires, ce qui donne des structures additionnelles, notées *extra-absorptions* et observées dans certains composés du cuivre [58, 59].

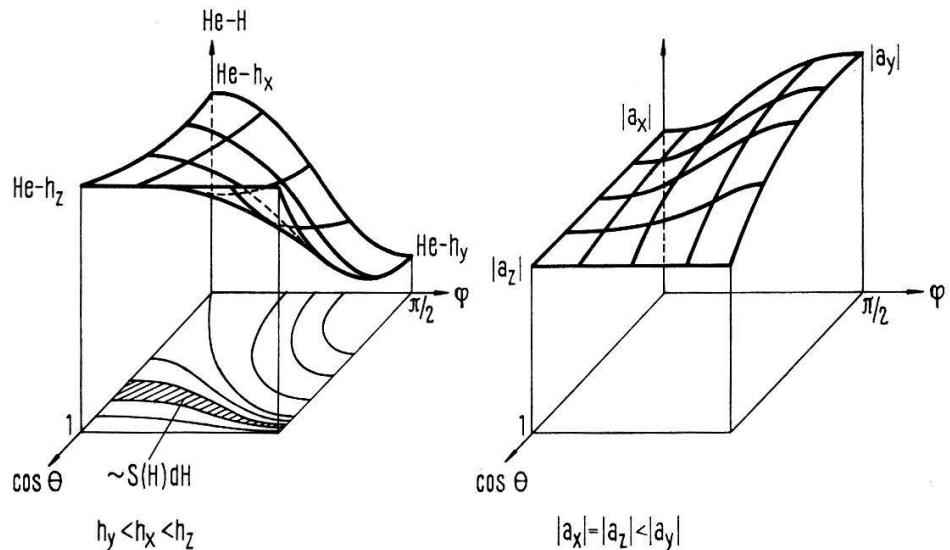


Figure III.2

Figure III.3

Champ magnétique à la résonance en fonction de l'orientation.

Nous avons calculé l'amplitude de $S(H)$ pour les valeurs caractéristiques de θ et φ correspondant aux directions principales du tenseur g , en intégrant l'aire de la portion de surface comprise entre les plans $H = h'_\alpha$ et $H = h'_\alpha + dH$. Ce calcul est possible en ces valeurs si l'on remplace $\cos \theta$ et $\cos \varphi$ par leur développement limité. Pour la direction α nous avons:

$$S(h'_\alpha) = \frac{1}{2} \left[\left(h_\alpha - h_\beta + \frac{m_I}{2} \frac{a_\beta^2 - a_\alpha^2}{|a_\alpha|} \right) \left(h_\alpha - h_\gamma + \frac{m_I}{2} \frac{a_\gamma^2 - a_\alpha^2}{|a_\alpha|} \right) \right]^{1/2}. \quad (3.16)$$

Cette formule n'est pas valable si h'_α est compris entre h'_β et h'_γ car $S(h'_\alpha)$ serait infini. Lorsque le produit sous la racine est négatif, c'est une condition suffisante pour obtenir une extra-absorption correspondant à une valeur caractéristique du champ supérieure ou inférieure à tous les h'_β .

Si les tenseurs $g_{\alpha\beta}$ et $A_{\alpha\beta}$ ont des axes principaux distincts, $H = H(\theta, \varphi, (-), \phi)$ s'obtient en faisant la somme de la surface de la Figure III.2 et d'une surface semblable à celle de la Figure III.3, mais «tournée» par rapport à θ et φ . Les plans tangents ne coïncident plus et le problème est insoluble qualitativement dans le cas général.

IV Les résultats expérimentaux

Dans ce chapitre nous décrirons puis nous analyserons l'évolution du spectre de R.P.E. lorsqu'on fait varier la température de recuit. Dans l'expérience de condensation à 4°K, la température de mesure est variable entre 4 et 77°K; dans l'expérience de condensation à la température de l'azote liquide, la température de mesure est 77°K. Nous décrirons ensuite le spectre R.P.E. obtenu avec du soufre enrichi dans l'isotope S³³ ($I = 3/2$).

IV.1. Description de l'évolution

Condensation à 77°K

Nous donnons dans les Figures IV.1 à IV.4 l'évolution d'un échantillon préparé par condensation à partir de la phase gazeuse. Elle serait la même pour un échantillon irradié aux neutrons à basse température.

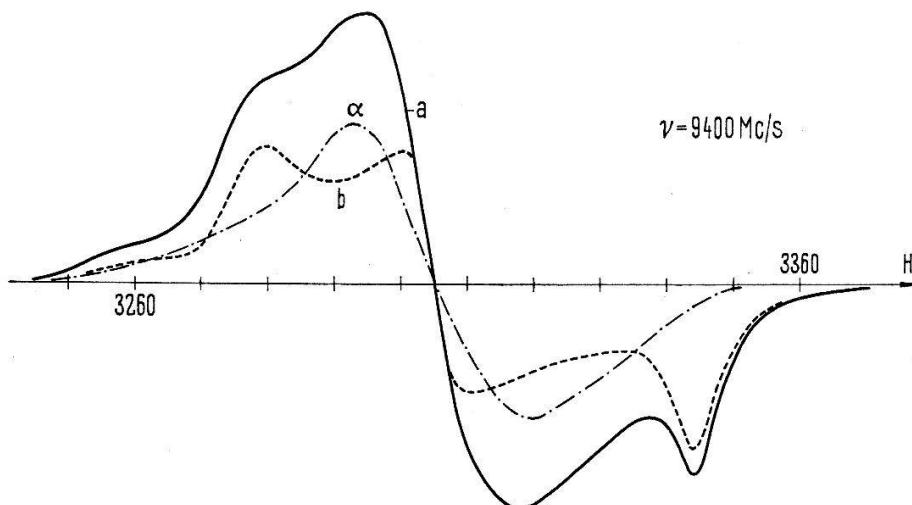


Figure IV.1

Spectre RPE à 9400 MHz.

a: sans recuit; b: $T_{\text{recuit}} = -150^{\circ}\text{C}$; α : différence de a et b.

Sans recuit on mesure environ 1 centre paramagnétique pour 500 atomes de soufre; à température ambiante, le spectre R.P.E. n'est plus visible. CHATELAIN a montré [1, 11] que la cinétique de recuit est du 2^{ème} ordre, et qu'il faut distinguer 3 domaines de température, correspondant à 3 processus distincts de disparition des centres paramagnétiques. Si la pression partielle d'air est supérieure à 10^{-5} torr, on observe un signal parasite attribué à une combinaison du soufre avec l'oxygène [60].

Condensation à 4°K en matrice

Le nombre d'atomes d'impuretés condensés en même temps que la matrice peut être considérable (1 molécule étrangère pour 1000 atomes de la matrice, si la pression

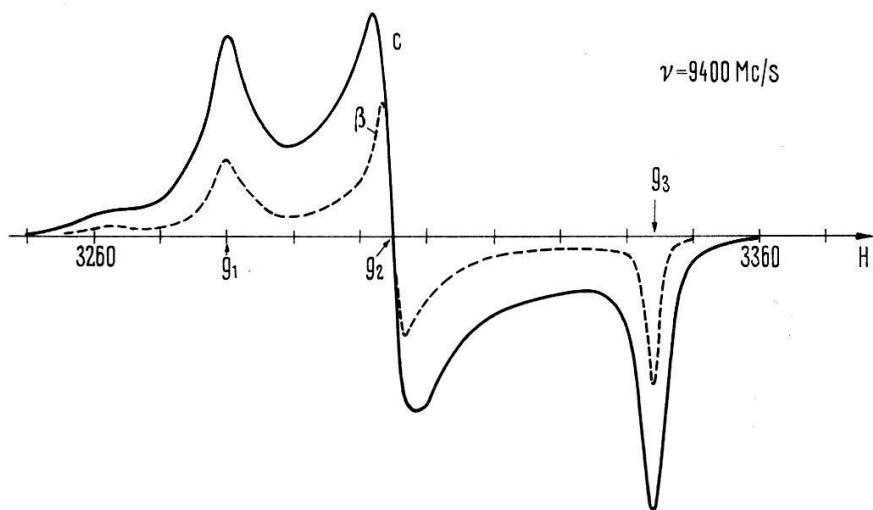


Figure IV.2

Spectre RPE à 9400 MHz.

c: $T_{\text{recuit}} = -100^\circ\text{C}$; β : $T_{\text{recuit}} = -63^\circ\text{C}$.

partielle d'air est de 10^{-6} torr). Seul le dépôt avec la matrice de Xénon ne possédait pas de signaux parasites, dans de bonnes conditions expérimentales.

Nous reportons dans la Figure IV.5 l'évolution du *nombre de centres* détectables en R.P.E., pour une matrice de Xénon et un rapport M/R de 120. La courbe supérieure donne le nombre de centres, déduit du spectre mesuré à la température de recuit, en admettant une dépendance en $1/T$ avec la température. Les courbes notées 30, 20, 10 db donnent le nombre de centres apparents, calculé sur la base du signal mesuré à 7°K , pour les atténuations micro-ondes 30, 20 et 10 db. Il y a donc une forte saturation. Lorsqu'on élève la température de recuit, le nombre de centres évolue rapidement au cours du temps, puis se stabilise. Nous avons reporté les valeurs correspondant à ce palier.

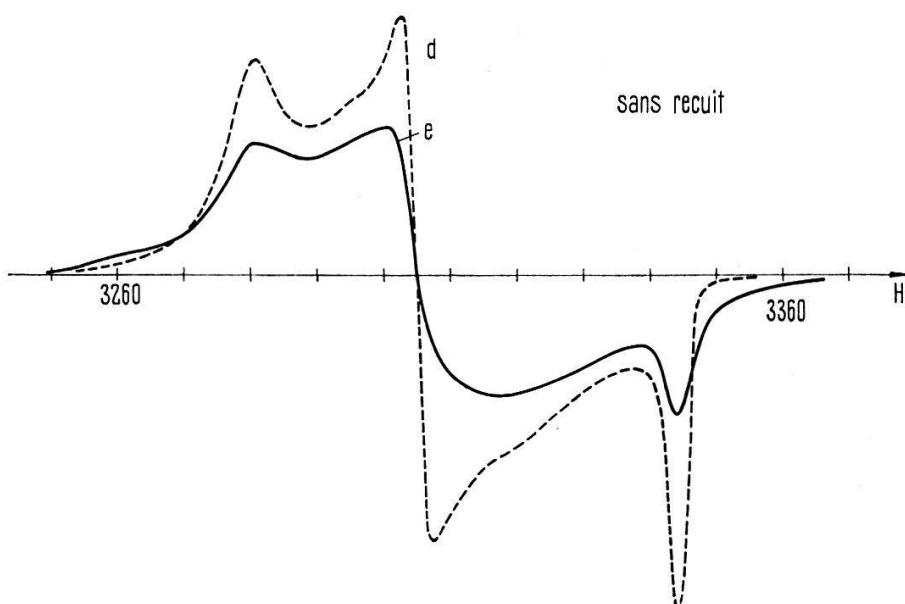


Figure IV.3

Comparaison des spectres RPE à 9400 et 35000 MHz.

e: = 9450 MHz; d: = 35000 MHz.

Pour des valeurs M/R plus élevées, l'évolution est la même; pour $M/R = 1500$ on ne détecte plus le signal sans recuit. Sans matrice ($M/R = 0$) le nombre de centres reste constant.

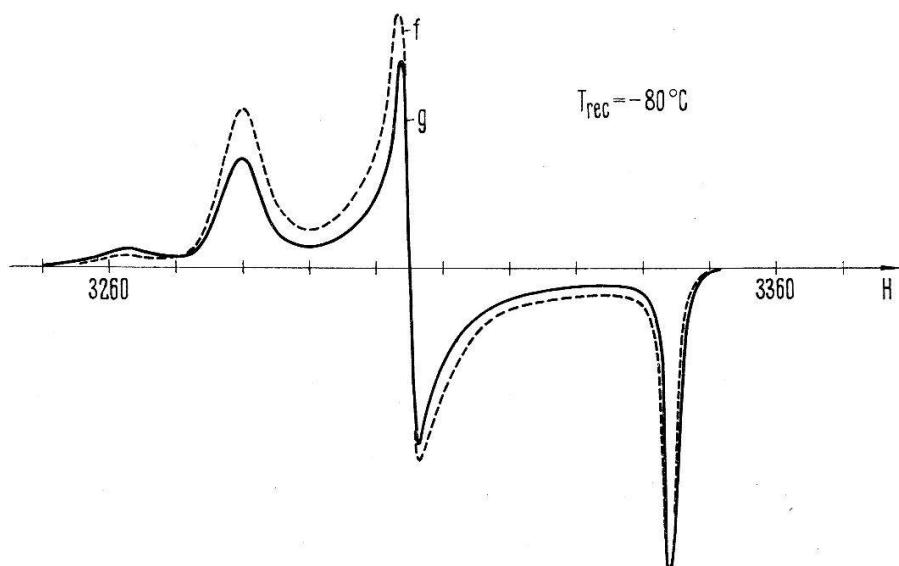


Figure IV.4

Comparaison des spectres RPE à 9400 et 35 000 MHz.

$f = 9450$ MHz; $g = 35000$ MHz.

Les valeurs de H sont divisées par le rapport des fréquences pour le signal g .

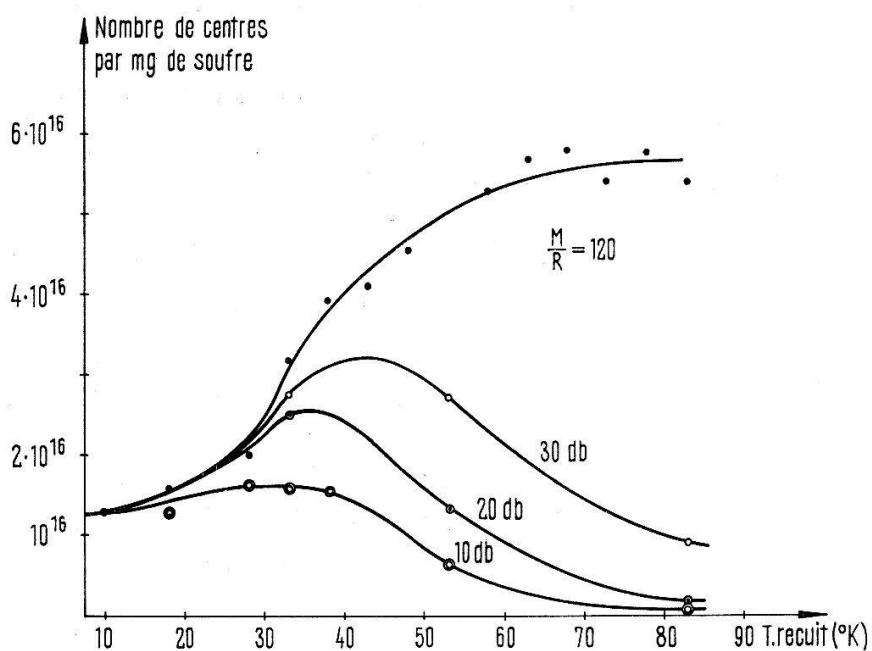


Figure IV.5

Evolution du nombre de centres détectables en fonction de la température de recuit.

La forme du spectre R.P.E. s'explique à tous les stades de recuit par un signal de type β (voir Fig. IV.2) ayant des raies de base élargies. La comparaison entre la forme de la dérivée calculée et observée nous indique que la largeur à mi-hauteur de la raie de base est de 30 Gauss avant recuit, de 15 Gauss à 83 °K. Nous n'avons pas observé

de signaux distincts de ceux obtenus dans le dépôt condensé à 77°K, en particulier pas de signaux élargis par interaction fine. Et ceci en faisant varier tous les paramètres, en répétant les expériences avec diverses valeurs de M/R .

IV.2. Analyse de la forme du spectre R.P.E.

Signal β

Le spectre R.P.E., pour des températures de recuit supérieures à - 120°C, a une forme typique à 4 pointes (Fig. IV.2). Au cours du recuit, la position des pointes ne change pas, l'amplitude décroît, la largeur des pointes diminue. L'écart de position entre 2 pointes est proportionnel à la fréquence, comme le montrent les mesures faites à 35000 MHz (Fig. IV.4). La forme de ce signal, noté β , est typique d'un centre paramagnétique à 3 valeurs g distinctes, distribué isotropiquement du point de vue spatial. Pour s'en convaincre il faut dériver $S(H)$ donné à la Figure III.1, en admettant que les raies de base ont une largeur non nulle.

$$g_1 = 2,0405 \pm 0,0005; g_2 = 2,0260 \pm 0,0005; g_3 = 2,0023 \pm 0,0005.$$

Nous donnons dans la Figure IV.6 le signal β , recuit à - 60°C, et 2 signaux calculés avec le programme cité au § III.2. Pour l'un des signaux la raie de base est gaussienne, pour l'autre lorentzienne; ils ont été dessinés de telle sorte que les amplitudes en H_1 coïncident. Il y a 2 différences fondamentales entre les signaux calculés et mesurés:

- en H'_1 le signal mesuré présente une structure,
- en H_2 la pointe positive du signal mesuré est trop grande, la pointe négative trop petite.

Nous estimons que ces différences sont dues à la superposition de 2 signaux dans le signal mesuré. L'un noté β correspond au signal calculé, l'autre que nous noterons β' est aussi dû à une distribution spatiale isotrope de centres à 3 valeurs de g

$$g'_1 = 2,051 \pm 0,002; g'_2 = 2,024 \pm 0,002; g'_3 = 2,002 \pm 0,001.$$

Les mesures en 8 mm de longueur d'onde (Fig. IV.4) nous indiquent que la position de la structure en H'_1 est bien liée à une vraie valeur de g . D'autre part on observe un changement de pente dans le flanc de la pointe négative en H_2 , il correspond à la variation de β' en H'_2 . Cette variation de pente est aussi observée en 3 cm de longueur d'onde. On peut aussi remarquer que le spectre R.P.E. des échantillons préparés par irradiation aux neutrons, ou le spectre observé dans le S_α à température ambiante, présente en H'_1 une structure d'amplitude relative supérieure.

Raie de base du signal β

L'examen de la Figure IV.6 nous montre que le signal calculé avec une raie de base gaussienne est le plus proche du signal mesuré. D'autre part la raie de base est elle-même la superposition de «paquets de spins» ayant diverses valeurs de g . En effet la largeur de la pointe en H_1 et H_3 , soit approximativement la largeur de la raie de base en H_1 et H_3 (voir formule 3.11), change avec la fréquence.

pointe en H_1 : 12,3 Gauss à 35000 MHz; 4,4 Gauss à 9400 MHz,
pointe en H_3 : 4,0 Gauss à 35000 MHz; 1,55 Gauss à 9400 MHz.

Les rapports des largeurs, respectivement 3,10 et 2,85, sont proches du rapport des fréquences, qui vaut 3,75.

Nous avons mesuré l'amplitude de la raie de base en fonction de la fréquence micro-onde [1] et comparé la courbe de saturation avec une courbe théorique [61] pour la saturation inhomogène d'une distribution gaussienne de paquets de spins lorentziens. Nous pouvons ainsi calculer la largeur à mi-hauteur du paquet de spins et les temps de relaxation T_1 et T_2 (voir Tableau IV.1).

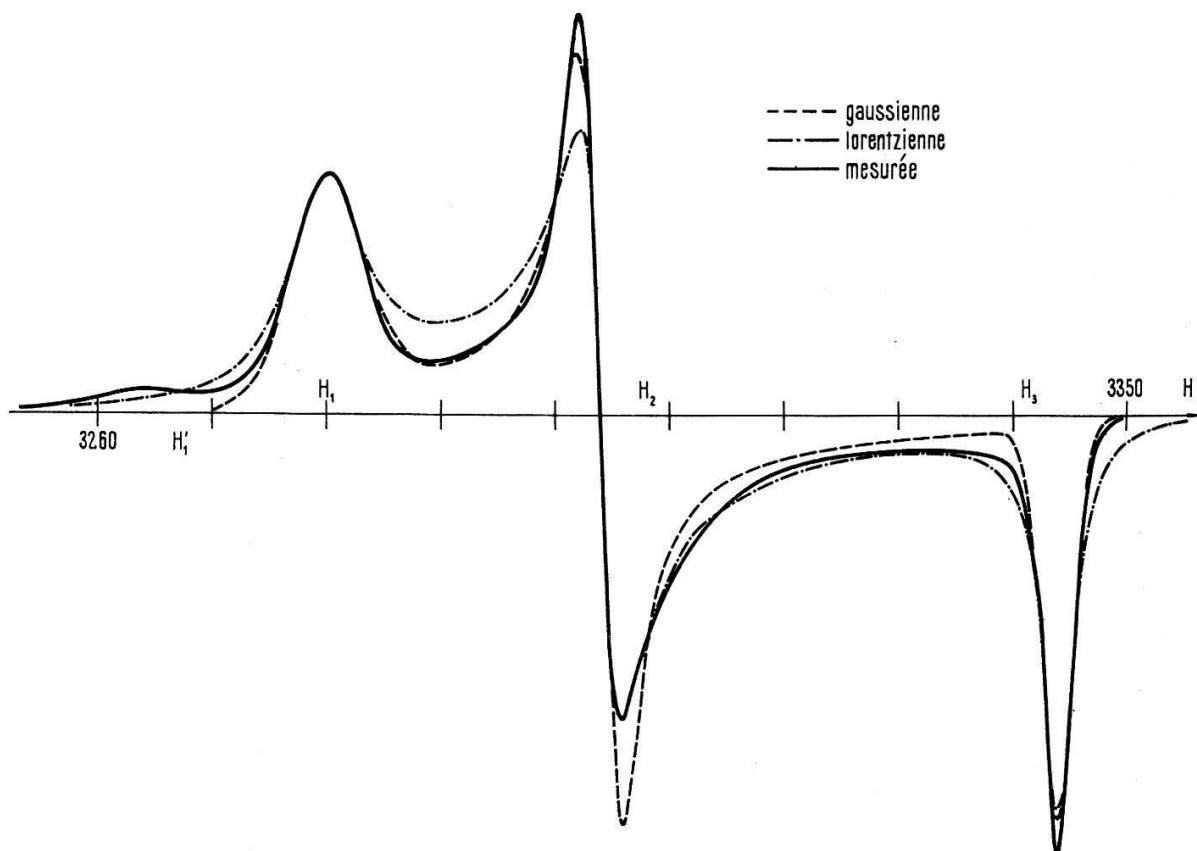


Figure IV.6
 $I(h)$ calculé et mesurée pour le centre β .

En tenant compte de la contribution des paquets de spins à la largeur de la raie de base, nous expliquons le rapport des largeurs mesurées en 8 mm et 3 cm de longueur d'onde.

L'évolution de la forme du signal β au cours du recuit s'explique par une variation de la largeur des raies de base. A basse température (env. -130°C) 2 facteurs peuvent expliquer la largeur: d'une part la distribution des valeurs g des paquets de spins pourrait être plus large qu'à -60°C , les sites des centres paramagnétiques étant

Tableau IV.1
Temps de relaxation T_1 et T_2 des paquets de spins

	T_2	T_1
pointe en H_1	$5 \cdot 10^{-2} \mu\text{s}$	$20 \mu\text{s}$
pointe en H_3	$0,15 \mu\text{s}$	$20 \mu\text{s}$

moins bien définis; d'autre part l'interaction dipolaire est plus grande à basse température. La grande variation de forme en passant de 35 000 MHz à 9400 MHz (Fig. IV.3) indique que le second effet est dominant. Un calcul simple d'interaction dipolaire [62] montre que l'évolution de la largeur de raie est en accord avec celle du nombre de centres.

Signal α

Nous l'obtenons en cherchant la forme du spectre correspondant aux centres détruits entre 77°K et une température de recuit de 120°K (Fig. IV.1), soit dans le 1er domaine de température décrit par Châtelain. Sa forme est donnée par la différence entre 2 spectres, elle est mal définie: la largeur est variable avec la fréquence (25 \pm 10 Gauss p-t-p à 9400 MHz), la valeur g centrale égale à 2,025 \pm 0,005. Les arguments qui permettent d'affirmer que c'est un signal distinct de β sont les suivants:

- Sur le spectre d à 35 000 MHz, on remarque 2 bosses de part et d'autre des 2 pics centraux. Elles coïncident avec les maxima du signal α , si l'on réduit les valeurs du champ à 35 000 MHz dans le rapport des fréquences 35 000 et 9400 MHz. La largeur du signal α , aux effets d'interaction dipolaire près, est donc due à la superposition de plusieurs raies de base, distribuées selon leurs valeurs g .
- Le signal α n'est pas un signal β avec une forte interaction dipolaire. En effet un calcul de la forme de β avec des raies de base très larges, variables ou non avec le facteur g , indique que pour un signal sans structure nettement visible la largeur p-t-p de la dérivée du signal n'est jamais inférieure à 50 Gauss (mesuré 25 \pm 10 Gauss).
- La forme du signal α est la même à 77°K et à 4°K. Ceci exclut des effets dus au mouvement.
- Des arguments de cinétique [11] vont dans le même sens.

IV.3. Structure hyperfine du signal β

Le soufre isotopique enrichi à 11,56% en S^{33} , fourni par le «Oak Ridge National Laboratory», contient un taux d'impuretés inférieur à 0,2% de Zn et 0,05% pour les

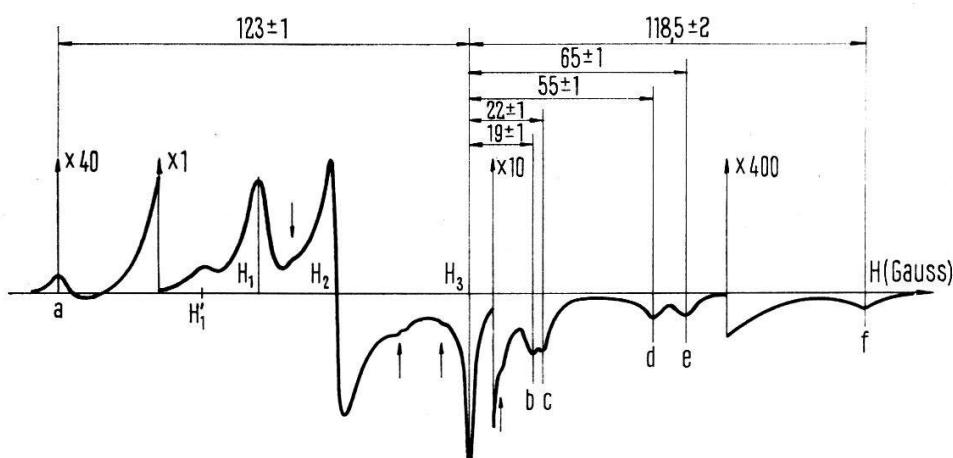


Figure IV.7

Structure hyperfine du signal β .
 $T_{\text{recuit}} = -74^{\circ}\text{C}$; $\nu = 9400 \text{ MHz}$.

autres éléments. Nous avons vérifié, au cours du recuit, que les structures hyperfines varient en amplitude comme le signal de S^{32} , ainsi les impuretés n'ont pas d'effet.

Les pointes a, b, c, d, e, f de la Figure IV.7 correspondent aux structures observées à l'extérieur du signal principal, les flèches indiquent des structures visibles à l'intérieur. Nous avons cherché la forme du signal correspondant à 100% de S^{33} par différence, nous avons obtenu qualitativement une forte absorption entre H'_1 et H_2 , plus faible ailleurs. L'amplitude des pointes, exprimée en % de l'amplitude de la pointe H_3 , est donnée dans le Tableau V.3. Les structures b, c et d, e ont été observées avec du soufre non enrichi (0,74% de S^{33}); nous avons vérifié que leur amplitude est dans le rapport des abondances isotopiques. Par contre nous n'observons pas les structures a ou f ; a devrait être observée si son amplitude varie aussi dans le rapport des abondances isotopiques.

V Discussion et interprétation

V.1. Identification de β

Le signal β , que l'on retrouve dans tous les spectres de R.P.E. cités au § I.1, est dû à un électron non pairé localisé à l'extrémité d'une chaîne de soufre. Cette interprétation est basée sur les faits suivants:

- Le signal dans le soufre liquide [9] est de forme lorentzienne, sa valeur g centrale vaut 2,024. Il peut être identifié au centre responsable du signal β ou β' , en effet le mouvement désordonné dans le liquide fait disparaître les structures et déplace le signal à une valeur g , moyenne de g_1, g_2 et g_3 . Pour le centre β , $(g_1 + g_2 + g_3)/3$ vaut 2,023, soit la valeur dans le soufre liquide, aux erreurs expérimentales près. La concordance entre le nombre de centres paramagnétiques et le nombre d'extrémités libres de chaînes de soufre [10] indique qu'il est lié à une chaîne ouverte.
- Le soufre mou possède aussi un signal β , attribué aux chaînes ouvertes dans le liquide et trappées dans le S_μ .
- Les chaînes de soufre, dissoutes dans des amines, donnent un signal qui possède 3 valeurs de g [14], soit: $g_1 = 2,055$, $g_2 = 2,035$, $g_3 = 2,003$. L'écart entre ces valeurs et les g de β est vraisemblablement dû à une interaction des chaînes avec le réseau.

Cette interprétation est en accord avec l'interprétation de la cinétique de destruction proposée par CHATELAIN [11]. On peut d'autre part remarquer que les centres β ne sont pas à l'extrémité de chaînes S 8 (voir § III.1). Ils sont de plus bloqués dans le réseau, car la valeur des Δg ne varie pas avec la température de mesure.

Calcul des Δg

Nous pouvons calculer les Δg à l'aide des fonctions d'onde données au chapitre II. Nous avons choisi le programme «monoradical», avec $K = 2,0$, $N = 5$, l'itération étant arrêtée au second cycle. Nous avons tenu compte des 5 orbitales moléculaires ϕ_n^m occupées de plus haute énergie et de la 1^{ère} orbitale non occupée.

Sans recouvrement, il suffit d'appliquer la formule (3.4), les termes importants sont donnés par les atomes 1 et 2. Avec recouvrements, il faut partir de la formule (3.3).

Remarquant que les corrections importantes viennent des atomes 1 et 2, nous avons choisi les approximations suivantes:

$$\langle \phi_n | \xi_k(r_k) l_\beta(k) | \phi_p \rangle = \xi_k \langle \chi^n(k) | l_\beta(k) | \chi^p(k) \rangle$$

car ξ_k varie rapidement en r_k

$$\begin{aligned} \text{pour } k \neq 1 \text{ ou } 2 \langle \phi_p | l_\alpha(k) | \phi_n \rangle &= \text{valeur sans les recouvrements,} \\ \text{pour } k = 1 \text{ ou } 2 \langle \phi_p | l_\alpha(k) | \phi_n \rangle &= \text{valeur sans les recouvrements} \\ &+ \sum_{\substack{k' = 1, 2 \\ k'' = 1, 2, 3}}^{k' \neq k''} \langle \chi^p(k') | l_\alpha(k) | \chi^n(k'') \rangle. \end{aligned}$$

Les résultats sont donnés dans le Tableau V.1. La valeur Δg_{yy} est due surtout aux termes qui relient ϕ_p et ϕ_2 , Δg_{xx} est due en grande partie aux termes couplant ϕ_p et ϕ_2 , ainsi que ϕ_p et ϕ_3 .

Tableau V.1
Valeurs $g_{\alpha\beta}$ calculées

en unités 10^{-2}	Δg_{xx}	Δg_{yy}	Δg_{zz}	g_{xy}	g_{yx}	g_{xz}	g_{yz}
$\psi = \varphi = 90^\circ$ sans recouvrement	2,35	5,85	0,0	1,55	1,55	0,1	0,1
$\psi = \varphi = 90^\circ$ avec recouvrements	2,30	5,65	0,0	1,70	1,50	0,1	0,1
$\psi = 106^\circ, \varphi = 84^\circ$ sans recouvrement	3,7	4,0	0,2	2,7	2,7	0,8	0,4

Le système d'axes principaux (x_1, y_1, z_1) du tenseur g s'obtient en première approximation en faisant une rotation d'angle ε_1 autour de z , cela revient à négliger g_{xz} et g_{yz} . Le Tableau V.2 donne les valeurs calculées dans cette approximation. La valeur de $\Delta g_z = \Delta g_3$ est bonne, mais $\Delta g_{y_1} = \Delta g_1$ est trop grand et $\Delta g_{x_1} = \Delta g_2$ trop faible. Ce résultat, cependant qualitativement juste, traduit l'imprécision des écarts d'énergie, ainsi que la détermination peu sûre des orbitales profondes. Le calcul avec le programme «biradical» donnerait des résultats semblables.

Tableau V.2
Valeurs principales de $g_{\alpha\beta}$

	$10^2 \Delta g_{x_1}$	$10^2 \Delta g_{y_1}$	$10^2 \Delta g_{z_1}$	ε_1
calculé: $\psi = \varphi = 90^\circ$ sans recouvrement	1,8	6,4	0,0	-20.7°
calculé: $\psi = \varphi = 90^\circ$ avec recouvrements	1,6	6,2	0,0	-21.7°
calculé: $\psi = 106^\circ, \varphi = 84^\circ$ sans recouvrements	1,2	6,5	0,2	-43°
mesuré: signal β	2,4	3,8	0,0	-
mesuré: signal β'	2,2	4,9	0,0	-
mesuré: HODGSON [14]	3,5	5,5	0,0	-

Le centre β'

Nous estimons que le centre β' est aussi dû à un électron non pairé en extrémité de chaîne. Les éléments qui justifient cette affirmation sont les suivants:

- Lors des recuits, le rapport entre le nombre de centres de type β et de type β' reste approximativement constant. La cinétique de disparition des centres est ainsi la même pour β et β' .
- D'autre part les valeurs g' de β' sont proches des valeurs g de β , soit $(g'_1 - g_1) \cong 10^{-2}$. Cet écart entre les valeurs de g' et g , faible, est toutefois supérieur à la distribution des g dans une raie de base (env. 10^{-3}), qui est certainement due à l'effet du milieu sur β .

Nous estimons alors que β et β' correspondent à 2 configurations différentes des chaînes de soufre, l'une est une configuration «cis» (comme dans un anneau S8), l'autre une configuration «trans» (comme dans une chaîne S_μ). D'autre part l'amplitude relative des signaux β et β' dépend du milieu; β est favorisé par un milieu amorphe, β' par un milieu cristallin (le signal dans le soufre orthorombique est essentiellement de type β'). Ceci est une indication qui permet de suggérer que β est de type «trans», β' de type «cis». Lors des recuits on n'observe pas le passage de β à β' , ainsi le milieu détermine la nature des centres et non pas les énergies relatives des configurations cis ou trans.

V.2. Interprétation de la structure hyperfine de β

La fonction d'onde ϕ_β de l'électron non pairé peut s'écrire, sur la base du calcul du chapitre II:

$$\phi_\beta = c_1 u_1 + c_4 u_4 + c_5 u_5 + c_7 u_7 + \dots$$

Si l'on admet en première approximation que $\psi = \varphi = 90^\circ$, il vient:

$$\phi_\beta = c_1 s(1) + c_4 p_z(1) + c_5 s(2) + c_7 p_z(2) + c_{12} u(3).$$

La fonction d'onde $u(3)$, normalisée, représente la partie de ϕ_β localisée sur les atomes 3, 4, etc. Les coefficients c_1 et c_5 sont faibles, mais non négligeables dans un calcul de structure hyperfine, car ils sont responsables du terme d'interaction de contact. Les coefficients c_4 et c_7 , importants, indiquent que l'électron non pairé est localisé essentiellement dans une orbitale antiliante de type π , répartie entre les 2 atomes à l'extrémité d'une chaîne.

Nous montrerons que les structures s'expliquent, en position et en amplitude, dans cette approximation. Nous montrerons ensuite que l'on peut donner la même interprétation pour des angles différents de 90° , et nous calculerons la position des structures avec les coefficients c_{nq}^m donnés par le calcul du chapitre II.

Position

Les valeurs du champ magnétique caractéristiques de la dérivée de l'absorption avec structure hyperfine, notées h'_α , sont données par la formule (3.15). Le calcul des Δg du § précédent nous indique d'autre part, si l'on néglige la rotation dans le plan x, y , que:

$$h_x = H_2; \quad h_y = H_1; \quad h_z = H_3.$$

Nous faisons l'*hypothèse* que la structure e (Fig. IV.7) correspond à h'_z avec $m_I(1) = -3/2$, $m_I(2) = 0$; d correspond à h'_z avec $m_I(1) = 0$, $m_I(2) = -3/2$. Nous montrons que les structures a, b, c et f sont en accord avec la théorie, si l'on admet cette hypothèse.

(3.7) donne $A_{\alpha\beta}(1)$ et $A_{\alpha\beta}(2)$, et si l'on néglige l'effet des termes croisés, d'après (3.15) :

$$\begin{aligned} h'_x &= H_2 - m_I(1) \left| \frac{-c_4^2 d + c_1^2 c}{g_e \beta} \right| - m_I(2) \left| \frac{-c_7^2 d + c_5^2 c}{g_e \beta} \right| \\ h'_y &= H_1 - m_I(1) \left| \frac{-c_4^2 d + c_1^2 c}{g_e \beta} \right| - m_I(2) \left| \frac{-c_7^2 d + c_5^2 c}{g_e \beta} \right| \\ h'_z &= H_3 - m_I(1) \left| \frac{2 c_4^2 d + c_1^2 c}{g_e \beta} \right| - m_I(2) \left| \frac{2 c_7^2 d + c_5^2 c}{g_e \beta} \right|. \end{aligned} \quad (5.1)$$

L'hypothèse faite et la condition de normalisation de ϕ_p , en tenant compte des recouvrements, fournissent 3 équations. On peut alors déterminer la variation des c_i qui satisfont à ces équations. Il est nécessaire d'introduire une faible partie s , pour n'avoir pas de pointe déduite théoriquement et non observée.

Nous avons reporté dans la Figure V.1 la probabilité normalisée $S(H)$ pour diverses valeurs des m_I . Les paramètres numériques sont :

$$\begin{aligned} d/g_e \beta &= 32 \text{ Gauss}; \quad c/g_e \beta = 1225 \text{ Gauss}; \quad c_1^2 = c_5^2 = 5 \cdot 10^{-3}; \\ c_4^2 &= 0,580; \quad c_7^2 = 0,470; \quad c_{12}^2 = 0,125. \end{aligned}$$

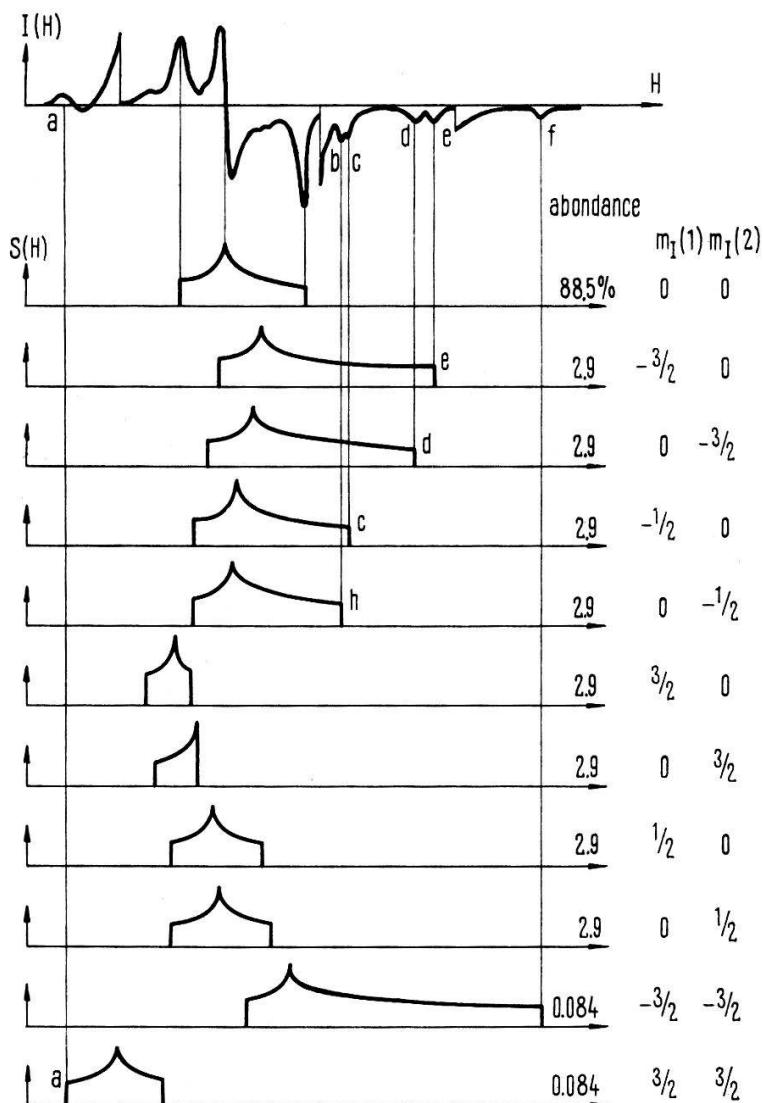


Figure V.1

Probabilité d'absorption $S(H)$, avec structure hyperfine.

La Figure V.1 et le calcul indiquent que les valeurs théoriques des positions a , b , c et f sont en accord avec les valeurs expérimentales. Il est à remarquer que toutes les structures à l'extérieur du signal β correspondent à des valeurs caractéristiques h'_z .

Amplitude

Nous avons calculé $S(h'_z)$ sur la base de (3.16), nous donnons sa valeur dans le Tableau V.3, exprimée en % de l'amplitude de la pointe en H_3 (en admettant des largeurs des raies de base identiques).

Tableau V.3
Amplitude des pointes de structure hyperfine

structure	amplitude relative calculée	amplitude relative mesurée
a	—	0,3% \pm 0,1%
b	2,8%	2,5% \pm 1 %
c	2,7%	2,5% \pm 1 %
d	2,1%	1,25% \pm 0,5%
e	2,05%	1,25% \pm 0,5%
f	0,045%	0,03% \pm 0,015%

Pour la structure a , le produit sous la racine de (3.16) est négatif, on a donc une extra-absorption. Cela expliquerait la grande amplitude de a , et la contribution négative de la dérivée. Les autres amplitudes sont correctes si l'on tient compte de la largeur des raies de base. Remarquons aussi que l'absence de a avec du soufre non enrichi s'explique dans ce modèle, car le rapport des amplitudes dans le soufre enrichi et non enrichi est le carré du rapport des abondances isotopiques.

Nous n'observons pas de structures hyperfines dues à β' , elles sont faibles et confondues avec celles de β .

Sur la base du calcul de fonction d'onde

Les coefficients donnés par le calcul de fonction d'onde, arrêté au 2^{ème} cycle d'itération, sont différents des coefficients c_i , qui assurent accord entre expérience et modèle. On a :

$$\phi_p = 0,009 s(1) - 0,772 \rho_z(1) + 0,024 s(2) + 0,649 \rho_z(2) + 0,134 s(3)$$

$$\phi_p = 0,008 u_1 + 0,746 u_4 + 0,025 u_5 + 0,662 u_7 + 0,159 u_9$$

La première ligne correspond à $\psi = \varphi = 90^\circ$ et la seconde à $\psi = 106^\circ$, $\varphi = 84^\circ$; les autres termes des atomes 1 et 2 sont inférieurs à 0,07.

Les éléments $A_{\alpha\beta}(k)$ du tenseur de structure hyperfine sont calculés sur la base de (3.7), nous donnons les résultats dans le Tableau V.4. Les valeurs $a_{\alpha\beta}(1)$ et $a_{\alpha\beta}(2)$ non données dans le tableau sont proches de zéro.

Le système d'axes principaux du tenseur de structure hyperfine est confondu avec (x , y , z) dans le cas où $\psi = \varphi = 90^\circ$. Si $\psi = 106^\circ$, $\varphi = 84^\circ$, (X_2 , Y_2 , Z_2) et (X_3 , Y_3 , Z_3)

Tableau V.4

Termes $a_{\alpha\beta}(k)$ du tenseur de structure hyperfine, sans recouvrements (en Gauss)

	$a_{xx}(1)$	$a_{yy}(1)$	$a_{zz}(1)$	$a_{xz}(1)$	$a_{xx}(2)$	$a_{yy}(2)$	$a_{zz}(2)$
calculé: $\psi = \varphi = 90^\circ$	-19,2	-19,2	38,4	0,0	-13,4	-13,4	26,8
calculé: $\psi = 106^\circ, \varphi = 84^\circ$	-13,8	-18,0	31,8	14,2	-14,1	-14,1	28,2

sont confondus avec (x, y, z) , mais (X_1, Y_1, Z_1) s'obtient en faisant une rotation de $\varepsilon_2 = 16^\circ$ autour de y . Il vient alors:

$$a_{X_1} = -17,8 \text{ Gauss}; \quad a_{Y_1} = -18,0 \text{ Gauss}; \quad a_{Z_1} = +35,8 \text{ Gauss}.$$

Les axes principaux de $g_{\alpha\beta}$ et des $A_{\alpha\beta}(k)$ ne sont plus confondus, il faut montrer que nous pouvons interpréter les structures hyperfines observées selon le même schéma que dans l'approximation à 90° . Dans le modèle simple toutes les structures hyperfines interprétées correspondent à la direction z , qui est une direction principale de $g_{\alpha\beta}$ même si les angles sont différents de 90° . Si le champ magnétique statique est dirigé selon z , l'hamiltonien de spin s'écrit:

$$\tilde{\mathcal{H}} = g \beta H S_{z'} + S_{z'} A I_{z''} \quad (3.12)$$

avec:

$$\theta = 0; \quad \varphi = \varepsilon_1; \quad (-) = \varepsilon_2; \quad \phi = 0$$

soit:

$$g^2 = g_{Z_1}^2; \quad A^2 = A_{X_1}^2 \sin^2 \varepsilon_2 + A_{Z_1}^2 \cos^2 \varepsilon_2.$$

Ainsi $g = g_{Z_1}$ et $A/g_e \beta = a_{Z_1} = 34,7$ Gauss, nous pouvons donner une interprétation semblable à celle du modèle simple. Nous obtenons les valeurs groupées dans le Tableau V.5.

Tableau V.5

Position des structures d et e .

	structure e $m_I(1) = -3/2, m_I(2) = 0$	structure d $m_I(2) = -3/2, m_I(1) = 0$	structure $m_I(3) = -3/2$
calculé: $\psi = \varphi = 90^\circ$	57,5 G	40,2 G	33 G
calculé: $\psi = 106^\circ, \varphi = 84^\circ$	50,5 G	42,3 G	121 G
mesure:	65 G	55 G	10 G ^{a)}

a) La structure due à $m_I(3)$ pourrait être le changement de pente dans le flanc à dérivée positive de la pointe H_3 (fig. IV.7).

Conclusion

La concordance exacte entre expérience et calcul nous oblige à admettre une partie $s(1)$ et $s(2)$ dans la fonction d'onde de l'électron non pairé; le calcul W-H ne la donne pas, par contre la contribution $s(3)$ est trop grande. Nous estimons néanmoins, étant donné les approximations de la méthode W-H, que l'accord entre expérience et calcul est suffisant pour étayer l'identification du centre β et l'orbitale moléculaire ϕ_p de l'électron non pairé.

V.3. Discussion des mesures faites à 4°K

Une interprétation solide de ces résultats expérimentaux est difficile à établir. Les impuretés, qu'il est impossible d'éliminer à moins de travailler en ultra-vide, jouent un rôle perturbateur certainement important, même peut-être dans le cas où leur effet n'est pas visible par R.P.E. Ces mesures nous ont convaincu que leur effet est d'autant plus nuisible que la diffusion est grande; en effet les signaux de R.P.E. dus à des impuretés n'apparaissent que lors des recuits.

Le processus d'isolation des radicaux libres en matrice est lui-même mal connu; il y a certainement des recombinaisons pendant le dépôt par diffusion en surface. Le solide obtenu est un cristal très imparfait, les sites de trappage des radicaux libres sont distribués de façon non homogène dans le cristal, dans des dislocations en particulier. Les imperfections dépendent de la vitesse de dépôt, de la température du support, etc. Lors des recuits il se produit des processus exothermiques de réarrangement de la matrice, ainsi le milieu dans lequel les radicaux libres diffusent change avec la température. Nous discuterons 3 résultats: a) la présence avant recuit d'un spectre de type β , b) l'augmentation du nombre de centres lors des recuits, c) l'absence de spectres R.P.E. mettant en évidence l'interaction entre les 2 électrons non pairés d'une chaîne de soufre.

Résultat a)

L'observation d'un spectre de type β indique que pendant le dépôt une partie des molécules S₂ se combinent pour former des chaînes. La probabilité de former une molécule S₄ est d'environ 2,5%, pour un rapport M/R de 200 et un nombre de plus proches voisins égal à 10, en admettant que 2 molécules S₂ adjacentes se recombinent. La formation de S₄ libère une énergie de 26,5 kcal/mole, elle suffit pour éléver de 30° la température de 1000 atomes de gaz rare [63]. La diffusion locale ainsi possible contribue certainement à la formation de chaînes. BREWER et d'autres [64, 65] ont étudié les spectres de transmission U.V. et de fluorescence du S₂, isolé dans une matrice de gaz rare; ils ont constaté que le spectre est perturbé si $M/R < 200$.

Résultat b)

Dans le modèle proposé en a) le condensat est donc un mélange de molécules S₂, S₄, etc., et d'impuretés. Les S₂ sont en grand nombre, ils diffusent d'abord lorsqu'on élève la température, les molécules plus grosses ensuite. Les S₂ se combineront avec des impuretés, d'autres S₂ ou des molécules de soufre avec un plus grand nombre d'atomes. Un signal visible apparaît lorsque le nombre d'atomes est «assez élevé». Un tel processus est proche du second ordre, mais lorsqu'on fait varier la température, à la fois le facteur préexponentiel du coefficient de diffusion, l'énergie de migration ou l'espèce qui diffusent sont différents.

Lorsque la matrice s'est évaporée, on observe toujours environ 1 centre pour 500 atomes de soufre, quelles que soient les conditions de préparation; un dépôt sans matrice à 10°K donne cette valeur, un dépôt formé à 77°K aussi. Cette valeur limite est liée au fait que 2 centres dont la distance est de l'ordre de grandeur du diamètre d'un anneau S₈ ont une grande probabilité de se recombiner, lors de la formation du dépôt ou lors de la diffusion dans la matrice. Le diamètre d'un anneau peut être pris comme unité de distance interatomique pour les processus de recombinaison des centres.

Résultat c)

Admettant ce qui précède, avant recuit on a une forte proportion de molécules S2, invisibles en R.P.E. (voir III.2). Lors des stades successifs de recuit il apparaît des molécules SN, la valeur moyenne de N augmente avec la température de recuit. Diverses explications peuvent rendre compte de l'absence de spectres R.P.E. distincts de β . Nous admettrons dans cette discussion que les impuretés n'interviennent pas, mais il n'est pas exclu qu'elles puissent «bloquer» l'une des extrémités de la chaîne et ainsi supprimer l'interaction biradicale.

Les petites molécules pourraient être des *anneaux*, dont l'état fondamental est singulet. Cette hypothèse est appuyée par des mesures de déflection dans un champ magnétique [1] (p. 159), qui indiquent que dans la vapeur S5, S6, ..., S10 ne sont pas paramagnétiques. Mais cette observation faite dans la vapeur ne s'applique pas nécessairement au liquide ou au solide. En effet certains auteurs [66] estiment que le soufre liquide, au voisinage du point de fusion, possède une forte proportion de chaînes S8 (variété S_π). D'autre part, CHATELAIN [11] estime que les centres de type β , en équilibre thermique avec le soufre S_α , sont dus aux électrons non pairés à l'extrémité de chaînes S16. L'explication théorique de cet équilibre impose la présence de 1 chaîne S8 pour environ 300 anneaux. Pourtant aucun signal distinct de β ou β' n'a été observé, ni dans le soufre orthorombique, ni dans le soufre liquide.

Les chaînes SN (N petit) peuvent avoir un état *fondamental singulet*. Les énergies E_t et E_s des états triplet et singulet sont difficiles à calculer, car 2 effets s'opposent. D'une part l'interaction d'échange tend à diminuer l'énergie de l'état triplet, d'autre par le recouvrement entre les orbitales des 2 électrons non pairés tend à diminuer l'énergie de l'état singulet (formation d'orbitales liante et antiliante). Toutefois dans le plupart des cas, l'énergie de l'état singulet est la plus basse. La population de l'état triplet, mesurée par rapport au nombre total de spins vaut alors:

$$\frac{3}{3 + e^{(E_t - E_s)/kT}}.$$

A température ambiante et pour $(E_t - E_s) = 0,2$ eV ce rapport vaut 10^{-3} . Cela expliquerait en partie l'absence de signal S8 dans le soufre liquide ou orthorombique.

D'autre part le terme de *structure fine élargit* considérablement le spectre. Nous avons vu que si $\Delta E (t - s) = 0,1$ eV cela suffit à donner un spectre de 1000 Gauss de largeur, la dérivée du spectre d'absorption sera donc difficilement observable. La transition en champ moitié, plus faible, sera elle-même élargie.

Malgré cela, lorsque la longueur de la chaîne augmente, D diminue; il doit donc exister une chaîne, avec peut-être 10 ou 12 atomes, où l'observation de la structure fine est possible. Il est probable que le *nombre* de ces chaînes était *insuffisant*.

V.4. Un modèle pour le centre α

Dans le condensat obtenu par voie thermique, pour une température de 600°C, le nombre de centres α correspond environ aux 50% du nombre total de centres; la proportion est plus faible dans le soufre orthorombique irradié aux neutrons à 77°K. Dans le dépôt en matrice à la température de l'hélium liquide, il n'apparaît que lié à une brusque croissance du nombre de centres β . CHATELAIN [11] a montré que la

cinétique de disparition du centre α est du second ordre, l'énergie d'activation ($E_m = 0,05$ eV) est très faible.

Nous avons montré au § IV.2 qu'il n'est pas un centre β élargi par interaction dipolaire, et que sa largeur s'explique par la superposition de plusieurs raies de base distribuées selon leurs valeurs g . D'autre part, aucune structure hyperfine n'a été observée, même avec le soufre enrichi en S^{33} . La fonction d'onde de l'électron non pairé comporte donc très peu de partie s , car la structure est vraisemblablement confondue avec le signal principal.

Dans le dépôt condensé à 77°K , il y a environ 1 centre paramagnétique pour 500 atomes, la distance moyenne entre extrémités de chaînes est donc de 8 distances interatomiques. La probabilité pour que 2 chaînes interagissent est grande, en particulier 2 extrémités de chaînes peuvent ne pas se joindre totalement; le centre α correspondrait à une polymérisation imparfaite. Nous proposons dans la Figure V.2 un modèle possible.

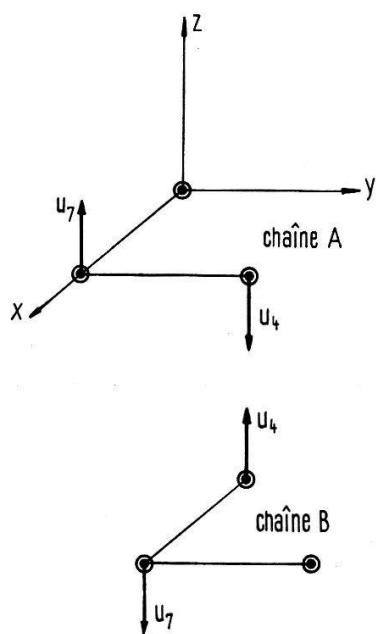


Figure V.2

Un modèle possible pour le centre β .

Les \rightarrow représentent les orbitales p des électrons non pairés.

En première approximation seules les orbitales $\phi_1(A)$ et $\phi_1(B)$ des électrons non pairés des chaînes A et B interagissent, leur interaction crée une orbitale liante remplie et une orbitale antiliante vide. Un électron est alors éjecté de l'orbitale liante, créant ainsi le centre α . Ce serait donc un état ionisé positivement. Ce modèle rend compte d'une cinétique du second ordre, l'énergie d'activation, faible, correspondrait à la diffusion de l'électron vers un centre α . Lors de la destruction du centre α , soit les chaînes A et B se séparent et donnent 2 centres β , soit elles se combinent. Ce phénomène est nettement visible dans un dépôt condensé à 77°K , pour une température du four supérieur de 300 à 400°C ; on observe une augmentation du nombre de centres β , et une disparition correspondante du nombre de centres α .

Dans ce modèle les valeurs principales du tenseur g sont du même ordre de grandeur que g_1 , g_2 et g_3 d'une chaîne isolée, d'autre part la position relative des 2 chaînes A

et B est mal définie. Cette remarque peut expliquer, qualitativement, la forme sans structure nettement visible du signal α et la variation de sa largeur avec la fréquence de mesure.

Remerciements

Je tiens à remercier ici Monsieur le Professeur J. P. BOREL de l'intérêt avec lequel il a suivi cette recherche, du temps qu'il m'a consacré et des moyens qu'il a mis à ma disposition.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur le Professeur R. LACROIX pour les discussions constructives et les conseils précieux qu'il m'a donnés. L'un de ses collaborateurs a calculé les intégrales de recouvrement employées dans le calcul de fonctions d'onde.

Je remercie aussi toute l'équipe des mécaniciens de leur aide précieuse et de leurs idées, mes collègues du Laboratoire, le Dr P. CORNAZ en particulier, ainsi que A. CHATELAIN avec lequel j'ai travaillé en collaboration étroite et amicale.

Enfin j'exprime ma reconnaissance au Fonds national suisse de la Recherche scientifique pour l'aide matérielle qu'il m'a apportée.

Bibliographie

- [1] Editeur B. MEYER, *Elemental Sulfur*, Interscience (John Wiley and Sons 1965).
- [2] P. PASCAL, *Nouveau traité de chimie minérale*, tome XIII (Masson et Cie 1960).
- [3] D. J. E. INGRAM, *Free Radicals as Studied by E.S.R.* (Butterworths Scient. Publ. 1958).
- [4] C. P. SLICHTER, *Principles of Magnetic Resonance* (Harper and Row 1963).
- [5] Editeurs A. M. BASS et H. P. BROIDA, *Formation and Trapping of Free Radicals* (Academic Press 1960).
- [6] J. C. SLATER, *Quantum Theory of Molecules and Solids* (McGraw Hill 1963).
- [7] CH. K. JÖRGENSEN, *Orbitals in Atoms and Molecules* (Academic Press 1962).
- [8] G. K. WHITE, *Experimental Techniques in Low Temperature Physics* (Clarendon Press, Oxford 1959).
- [9] D. M. GARDNER et G. K. FRAENKEL, J. Am. chem. Soc. 78, 3279 (1956).
- [10] A. V. TOBOLSKY et W. J. MAC KNIGHT, *Polymeric Sulfur and Related Polymers*, Interscience (John Wiley and Sons 1965).
- [11] A. CHATELAIN, thèse à paraître dans Helv. phys. Acta.
- [12] H. E. RADFORD et F. O. RICE, J. chem. Phys. 33, 774 (1960).
- [13] A. CHATELAIN et J. BUTTET, Helv. phys. Acta 37, 77 (1964).
- [14] W. G. HODGSON, S. A. BUCKLER et G. PETERS, J. Am. chem. Soc. 85, 543 (1963).
- [15] F. O. RICE et C. SPARROW, J. Am. chem. Soc. 75, 848 (1953).
- [16] F. O. RICE et J. DITTER, J. Am. chem. Soc. 75, 6066 (1953).
- [17] B. MEYER, Thèse publiée à Zürich (1960).
- [18] B. MEYER et E. SCHUMACHER, Nature 186, 801 (1960).
- [19] B. MEYER et E. SCHUMACHER, Helv. chim. Acta 43, 1133 (1960).
- [20] B. MEYER, J. chem. Phys. 37, 1577 (1962).
- [21] J. BERKOWITZ et J. R. MARQUART, J. chem. Phys. 39, 275 (1963).
- [22] W. H. DUERIG et I. L. MADOR, Rev. Sci. Instr. 23, 421 (1952).
- [23] C. K. JEN, S. N. FONER, E. L. COCHRAN et V. A. BOWERS, Phys. Rev. 112, 1169 (1958).
- [24] R. L. POWELL et W. A. BLANPIED, N.B.S. circular 556.
- [25] M. WOLFSBERG et L. HELMOLZ, J. chem. Phys. 20, 837 (1952).
- [26] F. TUINSTRA, Acta Cryst. 20, 341 (1966).
- [27] L. PAULING, Proc. Nat. Acad. Sci. 35, 495 (1949).
- [28] A. HORDVIK, Acta chem. scand. 20, 1885 (1966).
- [29] G. BERGSON, Ark. Kemi 16, 315 (1960).



- [30] D. W. J. CRUICKSHAND, B. C. WEBSTER et D. F. MAYERS, *J. chem. Phys.* **40**, 3733 (1964).
- [31] K. MAEDA, *Chem. Soc. Japan* **3**, 785 (1961).
- [32] D. P. GRAIG et C. ZAULI, *J. chem. Phys.* **37**, 601 (1962).
- [33] C. J. BALLHAUSEN et H. B. GRAY, *Molecular Orbital Theory* (W. A. Benjamin 1964).
- [34] R. S. MULLIKEN, *J. chem. Phys.* **23**, 1833 (1955).
- [35] CH. K. JÖRGENSEN, S. M. HORNER, W. E. HATFIELD et S. Y. TYREE, JR., C.E.R.I., TIC, P.120.
- [36] M. D. NEWTON, F. P. BOER et W. N. LIPSCOMB, *J. Am. chem. Soc.* **88**, 2353 (1966).
- [37] R. S. MULLIKEN, *J. Chim. phys.* **46**, 497, 675 (1949).
- [38] W. A. YERANOS, *J. chem. Phys.* **44**, 2207 (1966).
- [39] R. E. WATSON et A. J. FREEMAN, *Phys. Rev.* **123**, 521 (1961).
- [40] A. ABRAGAM et M. H. L. PRYCE, *Proc. Roy. Soc. A* **205**, 135 (1951).
- [41] M. H. L. PRYCE, *Proc. phys. Soc. A* **63**, 25 (1950).
- [42] A. J. STONE, *Proc. Roy. Soc. A* **271**, 424 (1963).
- [43] Editeur B. PULLMANN, *Quantum Biochemistry*, un article de M. WEISSBLUTH, Interscience (John Wiley and Sons 1963).
- [44] E. R. ANDREW, *Nuclear Magnetic Resonance in Solids* (Cambridge University Press 1958), p. 156.
- [45] S. H. GLARUM, *J. chem. Phys.* **39**, 3141 (1963).
- [46] H. M. MC CONNEL, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **44**, 766 (1958).
- [47] C. M. HURD et P. COODIN, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 523 (1967).
- [48] J. R. MORTON, J. R. ROWLANDS et D. H. WHIFFEN, *Fasc. BPR 13*, National Physics Laboratory Teddington (1962).
- [49] B. BLEANEY, *Phil. Mag.* **42**, 441 (1951).
- [50] F. K. KNEUBÜHL, *J. chem. Phys.* **33**, 1074 (1960).
- [51] B. BLEANEY, *Proc. phys. Soc.* **75**, 621 (1960).
- [52] F. K. KNEUBÜHL et B. NATTERER, *Helv. phys. Acta* **34**, 710 (1961).
- [53] J. W. SEARL, R. C. SMITH et J. C. WYARD, *Proc. Phys. Soc.* **78**, 1174 (1961).
- [54] J. A. IBERS et J. D. SWALEN, *Phys. Rev.* **127**, 1914 (1962).
- [55] R. A. FORMAN et A. H. KAHN, *J. chem. Phys.* **45**, 4586 (1966).
- [56] R. LEFEBVRE et J. MARUANI, *J. chem. Phys.* **42**, 1480 (1965).
- [57] P. KOTTIS et R. LEFEBVRE, *J. chem. Phys.* **39**, 393 (1963).
- [58] R. NEIMANN et D. KIVELSON, *J. chem. Phys.* **35**, 156 (1961).
- [59] H. R. GERSMANN et J. D. SWALEN, *J. chem. Phys.* **36**, 3221 (1962).
- [60] P. W. SCHENK et R. STEUDEL, *Z. anorg. allg. Chem.* **342**, 253 (1966).
- [61] T. G. CASTNER, *Phys. Rev.* **115**, 1506 (1959).
- [62] C. KITTEL et E. ABRAHAMS, *Phys. Rev.* **90**, 238 (1953).
- [63] J. L. JACKSON, *J. chem. Phys.* **31**, 154 (1959).
- [64] L. BREWER et G. D. BRABSON, *J. chem. Phys.* **44**, 3274 (1966).
- [65] L. BREWER, G. D. BRABSON et B. MEYER, *J. chem. Phys.* **42**, 1385 (1965).
- [66] B. MEYER, *Chem. Rev.* **62**, 429 (1964).
- [67] H. BASCH, A. VISTE et H. B. GRAY, *Theoret. chim. Acta* **3**, 458 (1965).