

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 11 (1958)
Heft: 7: Colloque Ampère

Artikel: Le deuxième moment et la largeur des courbes de résonance des charbons (vitrinites)
Autor: Smidt, Ir. J.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-738880>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

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. [Voir Informations légales.](#)

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. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 17.03.2025

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

Le deuxième moment et la largeur des courbes de résonance des charbons (vitrinites)

par Ir. J. SMIDT

Staatsmijnen in Limburg, Centraal Laboratorium, Geleen (Pays-Bas)

A l'aide d'un spectrographe pour résonance paramagnétique électronique, dont la fréquence est de 9000 MHz, nous avons effectué des mesures à l'air libre et sous vide sur une série de vitrinites (charbons formés à partir de matières boiseuses et corticales) d'un degré de carbonification différent. Les échantillons étaient broyés à une grosseur de grain de 100 μ et 300 μ . Il s'est révélé que la pulvérisation et la grosseur de grain n'ont aucune influence sur les résultats des mesures ici traitées. L'évacuation était effectuée à l'aide d'un appareil à vide élevé et cela jusqu'à ce que la courbe d'absorption ne montrât plus de modification perceptible. Dans le présent article se trouvent traitées les mesures sous vide du deuxième moment S_2 et de la largeur à demi-hauteur $\Delta H_{1/2}$ de la courbe d'absorption. Les résultats obtenus sont reproduits sur les figures 1 et 2 (courbe *a*). Remarquables sont les valeurs assez constantes de S_2 et $\Delta H_{1/2}$ jusqu'à une teneur en carbone d'environ 93% et les valeurs très variées de ces grandeurs en cas d'une teneur en carbone supérieure à 93%.

A. DEGRÉ DE CARBONIFICATION INFÉRIEUR A UNE TENEUR EN CARBONE DE 93%.

La forme de la courbe d'absorption a été déterminée à l'aide de la méthode de Pake et Purcell [1]. Il semblait que cette courbe était fort semblable à la courbe de Gauss, ce qui se confirme par le fait que la relation

$$\Delta H_{1/2} = 1,18 \sqrt{S_2}$$

valable pour la courbe de Gauss, s'applique approximativement aussi aux valeurs mesurées de $\Delta H_{1/2}$ et S_2 . On peut donc admettre que la forme de la ligne est essentiellement provoquée par l'interaction spin-spin et beaucoup

moins par l'interaction spin-milieu [1]. Pour le cas de l'interaction spin-spin, Van Vleck a calculé la valeur de S_2 [2]. Pour une matière polycristalline, on a :

$$S_2 = \frac{3}{5} s (s + 1) g^2 \beta^2 \sum_k r_{jk}^{-6} + \frac{4}{15} s' (s' + 1) g'^2 \beta'^2 \sum_{k'} r_{j'k'}^{-6} \quad (1)$$

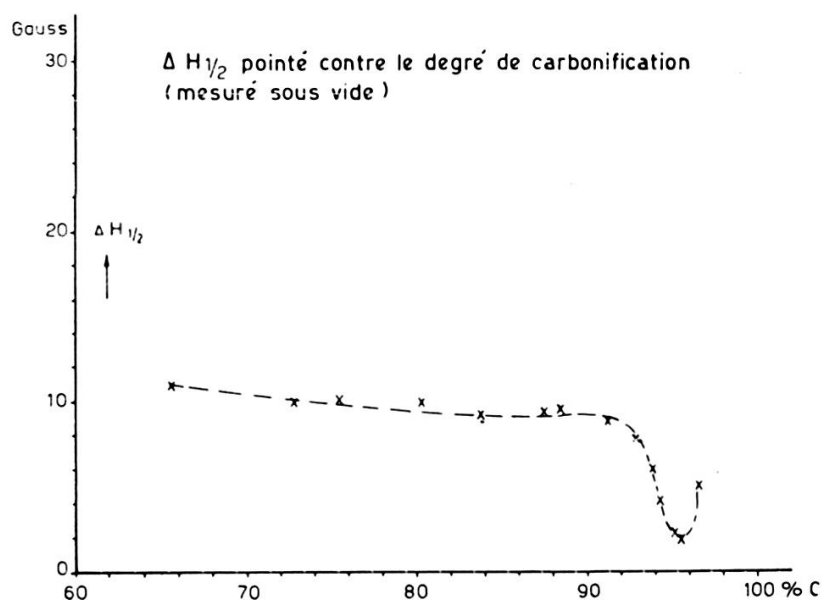


Fig. 1.

Dans cette formule, les grandeurs sans accent sont relatives aux spins en résonance et les grandeurs avec accent aux spins qui ne sont pas en résonance. Dans la formule :

- s = le nombre quantique du spin,
- g = le facteur spectroscopique,
- β = le magnéton de Bohr ou le magnéton nucléaire,
- r_{jk} = la distance entre le spin j et le spin k .

Selon la formule (1), la valeur de S_2 doit être indépendante de la température, ce qui s'est confirmé expérimentalement.

En supposant que la valeur mesurée de S_2 soit provoquée par l'interaction spin-spin des électrons libres dans les vitrinites, ce n'est que le premier terme du membre droit de la relation (1) qui joue un rôle. A l'aide des données disponibles nous pouvons calculer ce terme par approximation, puisque les valeurs de s , g et β pour l'électron libre sont connues. Ensuite nous avons mesuré le nombre d'électrons libres par gramme de vitrinite

en fonction du degré de carbonification (fig. 3). La densité des vitrinites est fournie par la littérature [3].

A partir de ces deux dernières données nous avons calculé la distance r_{jk} en admettant que les électrons libres sont arrangés suivant un réseau cubique. C'est ainsi que nous trouvons une valeur calculée de S_2 (figure 2,

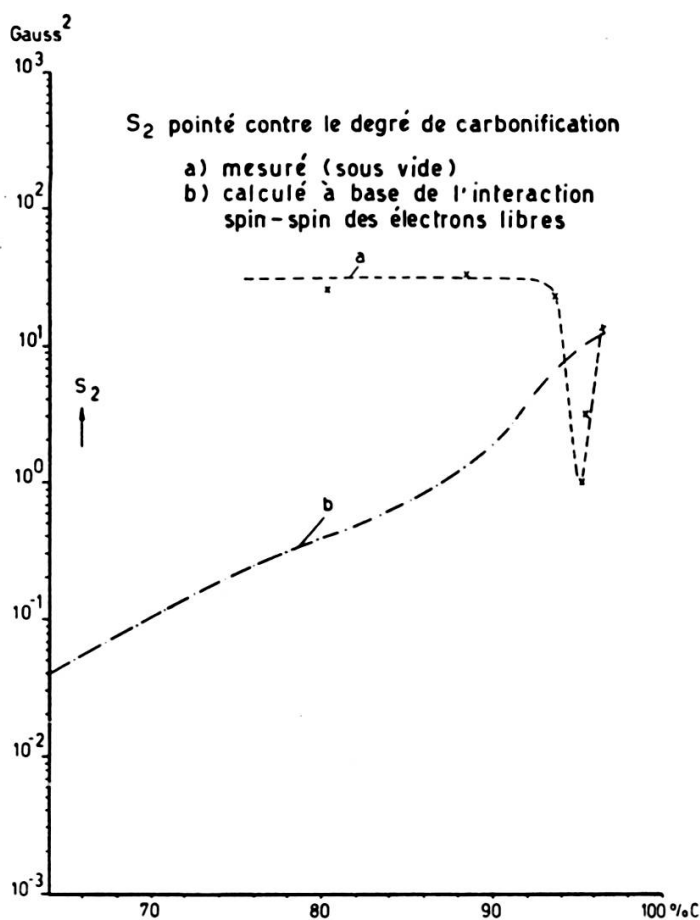


Fig. 2.

courbe *b*). Il faut remarquer que cette courbe ne se déplace que légèrement quand on n'admet pas un réseau cubique mais un assemblage compact pour les positions des électrons libres.

On constate que la valeur calculée et la valeur mesurée de S_2 ne se correspondent pas qualitativement et représentent quantitativement une différence telle que les spins des électrons libres ne donnent qu'une contribution négligeable à la valeur mesurée de S_2 .

Il est alors évident qu'il faut essayer de voir si la valeur mesurée de S_2 peut être attribuée à l'interaction entre les électrons libres et les protons qui se trouvent dans les vitrinites.

Quand on admet que les électrons libres sont liés aux groupes aromatiques, on constate immédiatement qu'une influence éventuelle des protons dans le domaine examiné du degré de carbonification donnera une valeur assez constante de S_2 et en conséquence de $\Delta H_{1/2}$. Nous pouvons à partir des données relatives aux vitrinites [3] conclure que, jusqu'à 93% C envi-

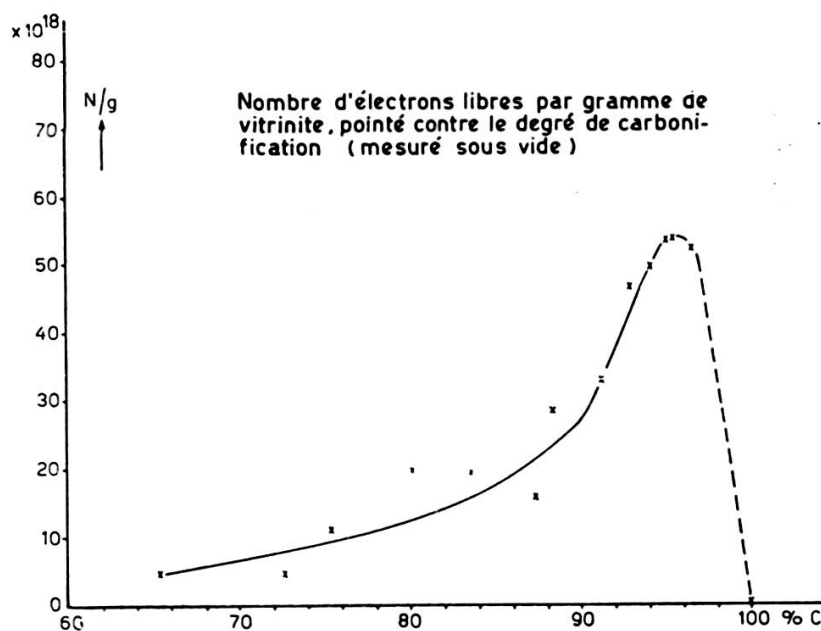


Fig. 3.

ron, les noyaux aromatiques sont en majeure partie cata-condensés (structure à une dimension) et que le nombre d'atomes H disponibles est largement suffisant pour occuper toutes les places de coin des complexes aromatiques. Un électron libre se trouvant sur un complexe aromatique sera donc, dans le domaine entier examiné du degré de carbonification, tout proche du proton en sorte que la contribution des protons à la valeur de S_2 et de $\Delta H_{1/2}$ dans ce domaine sera à peu près constante.

Examinons s'il est probable que les protons soient responsables de la valeur mesurée de S_2 , examen qui a lieu de la manière suivante. Supposons un électron libre sur place d'un atome C et calculons, à l'aide du deuxième terme du membre droit de la relation (1), la distance à laquelle un atome H doit être distant de l'atome C pour que la valeur mesurée de S_2 (30 Gauss²) soit provoquée par ce proton. Nous trouvons pour cette distance 1,4 Å, valeur qui est de l'ordre de grandeur de la distance C — H.

Il semble donc très probable que la valeur mesurée de S_2 pour un degré de carbonification inférieur à 93% doive être attribuée à l'interaction spin-spin de l'électron libre et des protons des anneaux aromatiques.

B. DEGRÉ DE CARBONIFICATION SUPÉRIEUR A 93%.

Pour un degré de carbonification supérieur à 93%, les expériences ont également prouvé que la courbe d'absorption est fort semblable à une courbe de Gauss, en sorte que l'interaction spin-spin joue, dans ce domaine aussi, un rôle dominant pour la réalisation des valeurs de S_2 et de $\Delta H_{1/2}$.

A l'aide des données relatives aux vitrinites [3], on peut conclure que, pour un degré de carbonification supérieur à 93%, les anneaux aromatiques sont, en cas d'accroissement du degré de carbonification, péricondensés (structure à deux dimensions) dans une mesure fort progressive. Les électrons libres sont en conséquence moins influencés par les protons H qui se trouvent aux coins du complexe aromatique, en sorte que l'interaction spin-spin entre les protons et l'électron libre diminuera avec l'accroissement du degré de carbonification et que la valeur de S_2 et de $\Delta H_{1/2}$ diminuera en conséquence, diminution qu'on constate effectivement aux valeurs mesurées de S_2 et de $\Delta H_{1/2}$.

En même temps, on constate que le nombre d'électrons libres dans le domaine examiné s'accroît fortement avec le degré de carbonification (fig. 3). L'influence de l'interaction spin-spin des électrons libres se manifeste donc par une forte augmentation (voir fig. 2, courbe *b*), en sorte qu'on peut s'attendre à ce qu'en cas d'accroissement du degré de carbonification, les valeurs de S_2 et de $\Delta H_{1/2}$ atteignent un minimum pour augmenter ensuite, ce qui est également conforme aux données expérimentales, en sorte que le comportement de S_2 et de $\Delta H_{1/2}$ est du moins qualitativement expliqué.

Une publication détaillée sur ce sujet est en voie de préparation.

1. G. E. PAKE and E. M. PURCELL, *Phys. Rev.*, 74 (1948), 1184.
 2. J. H. VAN VLECK, *Phys. Rev.*, 74 (1948), 1168.
 3. D. W. VAN KREVELEN and J. SCHUYER, *Coal Science*, Elsevier. Publ. Cy., 1957.
-