

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

Autor(en): **Smidt, Ir. J.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **11 (1958)**

Heft 7: **Colloque Ampère**

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-738880>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## 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  $\mu$  et 300  $\mu$ . 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 :

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

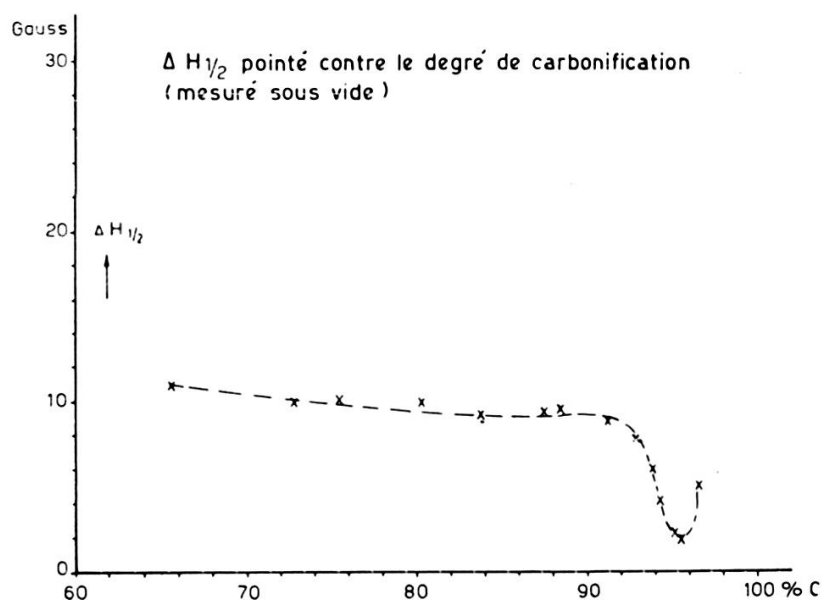


Fig. 1.

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,
- $\beta$  = 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  $\beta$  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,

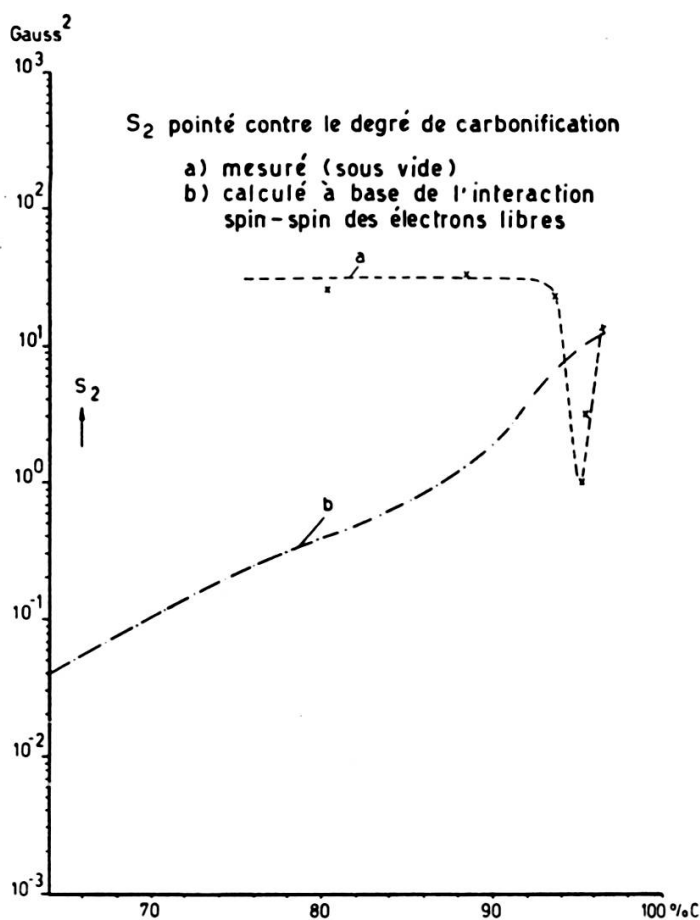


Fig. 2.

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-

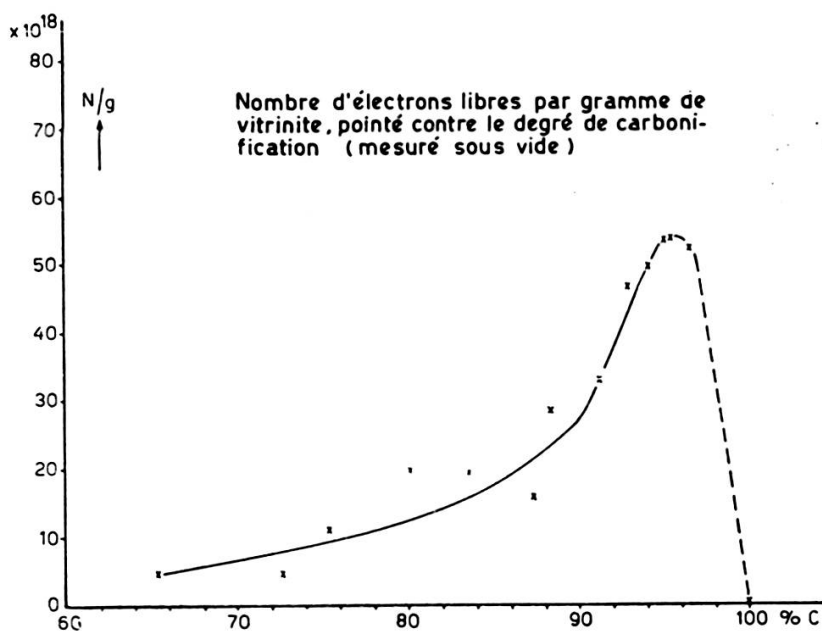


Fig. 3.

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 Gauss<sup>2</sup>) 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.
-