

Résonance paramagnétique électronique

Application à la catalyse hétérogène et à la chimie des surfaces

La résonance paramagnétique électronique (RPE) permet aussi bien la simple détection d'espèces paramagnétiques que la description complète de la fonction d'onde qui décrit l'électron non apparié. Dans le domaine de la catalyse hétérogène et de la chimie des surfaces, la RPE peut s'appliquer à l'étude d'entités adsorbées sur une surface, ou d'ions de métaux de transition à la surface ou inclus dans la masse du catalyseur.

Principe

Lorsqu'un électron libre est placé dans un champ magnétique B , la dégénérescence des niveaux d'énergie associés aux moments magnétiques de spin $m_s = \pm 1/2$ est levée par effet Zeeman et conduit à deux niveaux d'énergie distincts $\pm 1/2 g_e \beta B$ (figure 1).

β est le magnéton de Bohr de l'électron ($9,27 \cdot 10^{-4} \text{J} \cdot \text{T}^{-1}$) et g_e est une constante égale à 2,0023 caractéristique de l'électron libre. Une onde électromagnétique ν induit, lorsque $h\nu = g_e \beta B$, la transition entre les deux niveaux d'énergie de spin. Les énergies de transition mises en jeu étant faibles (10^{-19}J), la RPE est une technique non destructive. Elle est aussi très sensible : la quantité minimale de spins détectable est de l'ordre de 10^{11} spins/ mm^3 (par exemple, MgO dopé au MnO (0,1% pds) possède $2 \cdot 10^{17}$ spins/ mm^3).

En RPE, la fréquence, ν , est fixe et la résonance est obtenue en faisant varier le champ magnétique. Les spectromètres commerciaux fonctionnent soit à 9,5 GHz, soit à 35 GHz.

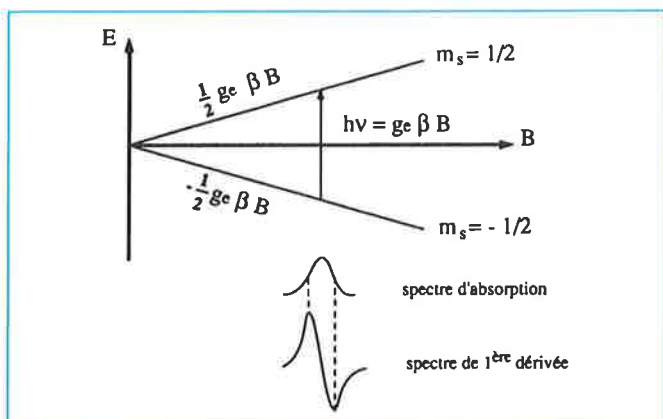


Figure 1.

Pour des raisons techniques, une modulation du champ (100 kHz) est appliquée : le spectromètre RPE délivre alors le signal de première dérivée du signal d'absorption (figure 1).

Analyse des spectres

L'électron célibataire dans une espèce paramagnétique est soumis à un environnement électrique qui n'est généralement pas symétrique. La constante g_e est remplacée par un tenseur g qui rend compte de la symétrie du champ cristallin. Ses composantes principales g_1 , g_2 et g_3 sont égales en symétrie isotrope (environnement octaédrique parfait par exemple), $g_1 = g = g_{\perp}$ et $g_3 = g_{\parallel}$ en symétrie axiale (octaèdre déformé par élongation) et $g_1 \neq g_2 \neq g_3$ en symétrie orthorhombique. Ceci se traduit par des formes différentes du signal RPE (figure 2).

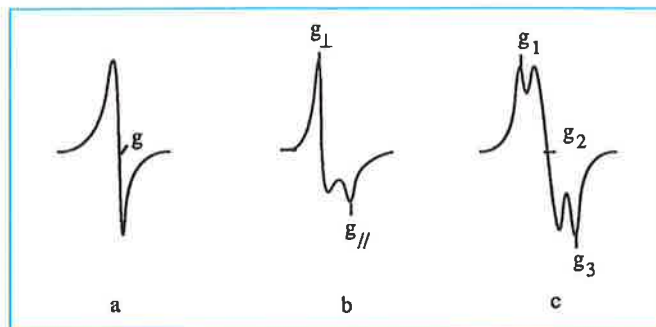


Figure 2.

L'électron possédant un moment magnétique, il pourra être soumis à différentes interactions magnétiques. On peut définir un g moyen : $g_m = (g_1 + g_2 + g_3)/3$. Cette valeur est proche de g_e pour les espèces organiques mais peut être très différente pour les espèces minérales. Le couplage spin-orbite est principalement responsable de l'écart observé entre g_e et g_m . L'interaction entre le spin électronique, S , de l'électron et le spin nucléaire, I , du noyau auquel il est associé provoque un couplage hyperfin (hf) qui décompose le spectre RPE en multiplets constitués de $2I+1$ raies. Le couplage superfine (shf) est de même nature, mais résulte de l'interaction entre S et les spins nucléaires I des n atomes voisins ($2nI + 1$ raies si les atomes sont équivalents). L'analyse de la structure shf peut ainsi fournir des renseignements sur la nature du site d'adsorption d'une espèce paramagnétique.

Applications

Étude des propriétés oxydo-réductrices d'une surface

Certaines molécules organiques donneur d'électron (D), adsorbées sur un support oxyde, peuvent devenir radicalaires

D⁺ par transfert d'électrons vers le support si celui-ci est accepteur. On peut déterminer à partir de quelle valeur du potentiel d'ionisation de D il y a apparition du signal RPE de D⁺ et caractériser ainsi les propriétés oxydantes du support.

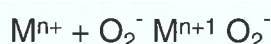
Une zéolithe Y ammoniée de type faujasite réagit avec l'anthracène (PI = 7,2 eV) mais reste inactive vis-à-vis du naphthalène (PI = 8,2 eV) ou du benzène (PI = 9,2 eV). En revanche, une mordénite ammoniée réagit avec le naphthalène. L'anthracène étant la plus grosse de ces molécules, la différence de réactivité ne peut pas provenir de problèmes d'accessibilité ; le second solide est donc un meilleur oxydant.

A l'inverse, des molécules organiques accepteurs d'électron d'affinités électroniques différentes peuvent être utilisées pour étudier les propriétés réductrices de surface d'oxydes.

Localisation d'espèces paramagnétiques

Grâce à l'adsorption d'oxygène gazeux, il est possible de distinguer des ions paramagnétiques, Mⁿ⁺, localisés à la surface d'un oxyde, des ions inclus dans la masse :

– si l'ion est électrodonneur et s'il est en surface, il y aura alors transfert électronique :



conduisant à la disparition du signal RPE de Mⁿ⁺ et à l'apparition de celui du radical-anion O₂⁻. S'il est dans la masse, le signal de Mⁿ⁺ ne sera pas modifié.

– s'il n'est pas électrodonneur, l'oxygène (état fondamental S = 1), adsorbé (10⁴ Pa) pourra induire par effet dipolaire un élargissement du signal RPE des espèces Mⁿ⁺ de surface, voire sa disparition.

Nature et environnement d'ions de métaux de transition supportés. Chimie de coordination de surface

En général, plus un ion de surface présente de lacunes de coordination, plus il est réactif. Si cet ion est paramagnétique, le nombre de lacunes peut être déterminé par adsorption de molécules sondes telles que CO et ¹³CO.

L'ion Ni^I (3d⁹) tricoordiné à des ions oxygène de la surface d'une silice (figure 3a), se transforme après introduction de pression croissantes de CO (<10³ à 5.10⁴ Pa) en espèces carbonyles dont le nombre de coordinats CO augmente tandis que celui des ions oxygène diminue (figure 3b-e).

L'attribution du spectre RPE de la figure 4, à l'espèce tétracarbonyle de symétrie bipyramidale trigonale Ni^IO(CO)₄ (figure 3e) est basée sur les faits suivants :

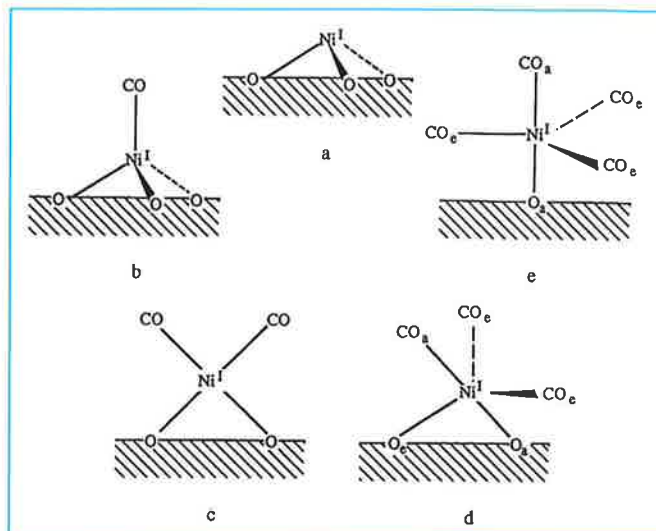


Figure 3.

l'ordre relatif $g_{\perp} > g_{\parallel} > g_c$ indique que l'électron célibataire est localisé dans l'orbitale d_{z^2} du Ni. Enfin, l'adsorption de ¹³CO (I = 1/2) provoque l'apparition d'une structure superhyperfine (figure 4b) qui se décompose en un doublet avec une forte constante de couplage ($A_{\perp} \sim A_{\parallel} \sim 50$ gauss) indiquant que l'un des CO est localisé en position axiale (fort recouvrement des orbitales du CO avec d_{z^2} où se trouve l'électron) et en un quadruplet avec un plus faible couplage ($2nI + 1 = 4$ raies et $A_{\perp} = A_{\parallel} = 25$ gauss) qui indique que trois CO équivalents sont localisés dans le plan équatorial.

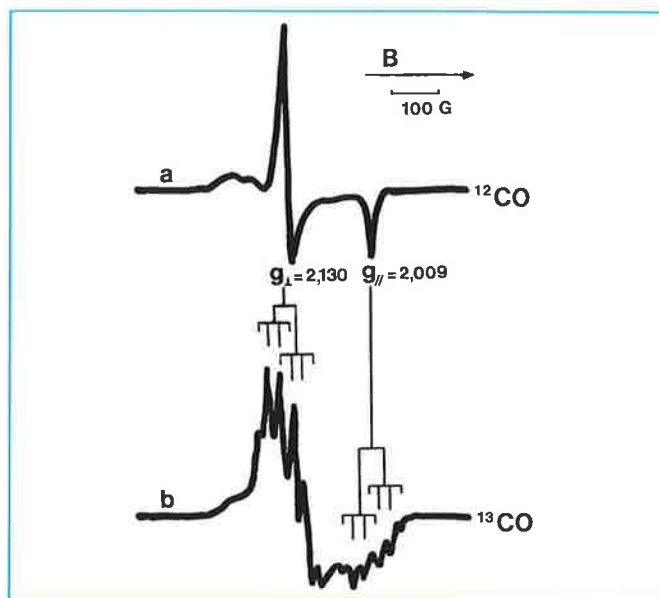


Figure 4.

Cette fiche a été préparée avec le concours de C. Louis et A. Davidson

Pour en savoir plus :

- Ouvrages généraux :
 - A. Wertz, R. Bolton, Electron Spin Resonance : Elementary theory and practical applications, Mc Graw-Hill, 1972.
 - A. Abragam, B. Bleaney, Résonance paramagnétique électronique des ions de transition, PUF, 1979.
- RPE appliquée à la catalyse :
 - M. Che, E. Giamello, Catalyst Characterisation : Physical Techniques for the Solid Materials, Plenum, 1994, p.131-179.