

A

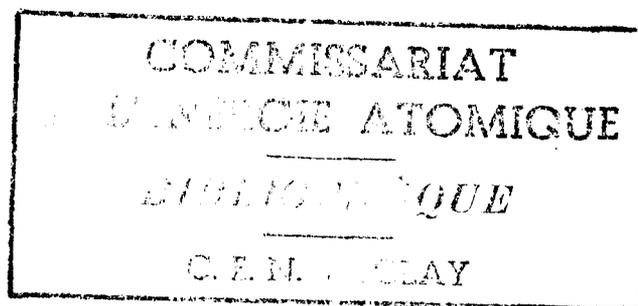
- Note C.E.A. n° 417 -

Laboratoire de Résonance Magnétique

**RESONANCE PARAMAGNETIQUE ET CONDUCTION ELECTRONIQUES
DANS LES SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES**

par

M. NECHTSCHHEIN



RESONANCE PARAMAGNETIQUE ET CONDUCTION ELECTRONIQUES DANS LES SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES

INTRODUCTION

Il est établi qu'un certain nombre de corps organiques présentent simultanément des propriétés semi-conductrices et un paramagnétisme décelé par Résonance Paramagnétique Electronique (R. P. E.). Plusieurs auteurs ont noté ce parallélisme, mais aucune réponse définitive n'a encore été donnée à la question qui se pose naturellement : ces deux phénomènes sont-ils liés ? Existe-t-il une corrélation entre les deux, ou bien est-ce une simple coïncidence ?

Si le phénomène de résonance électronique est bien connu ¹⁾ dans la majorité des cas, il n'en demeure pas moins que dans le domaine des semi-conducteurs organiques, et en particulier dans le cas des polymères conjugués, il reste des points fondamentaux à préciser, comme par exemple la nature des spins qui résonnent.

Le phénomène de la conduction dans les corps organiques est fort mal connu.

Il est permis d'espérer que par le biais de la corrélation entre ces deux phénomènes, on puisse jeter quelque lumière nouvelle dans la compréhension de l'un et l'autre.

Il faut avoir présent à l'esprit que ce domaine de la science est encore mal connu, qu'il est fréquent d'y rencontrer plusieurs interprétations différentes - voire contradictoires - du même phénomène. Et, plus grave, les résultats expérimentaux et les résultats de calculs, selon les conditions et les hypothèses faites, peuvent varier dans de larges limites d'un auteur à un autre. C'est pourquoi les résultats et conclusions des chercheurs doivent plutôt être considérés comme des "possibles".

Malgré ces difficultés, on devrait pouvoir arriver à une certaine compréhension des phénomènes, à condition de les replacer dans un contexte général. C'est ce que nous tenterons de faire en nous limitant à un point de vue purement qualitatif.

Nous exposerons d'abord succinctement comment peuvent se manifester les rapports entre la conductibilité et la R. P. E. dans un cas connu : celui des semi-conducteurs minéraux et des métaux. Puis, dans une partie purement descriptive et bibliographique nous rapporterons des

¹⁾ Le lecteur qui ne serait pas familiarisé avec les principes de bases de la R. P. E., et les méthodes expérimentales, pourra consulter les ouvrages spécialisés [1].

résultats liés au sujet qui nous intéresse : paramagnétisme et conductibilité dans les corps organiques. Il s'agit de juxtaposer des résultats obtenus dans différents domaines connexes afin d'aider à leur interprétation en faisant apparaître des analogies ou des contradictions. Nous passerons en revue plusieurs catégories de corps organiques où se manifestent simultanément ces deux genres de propriétés. Nous serons amenés à parler des cristaux moléculaires radicalaires, des cristaux moléculaires non radicalaires, des complexes de transfert de charge, des charbons pyrolysés, et des structures organiques "pseudo ferromagnétiques" (en précisant que pour ce dernier sujet de sérieuses réserves doivent être formulées). Une place particulière sera réservée aux polymères conjugués sur lesquels nous nous étendrons plus longuement.

Tous ces corps sont semi-conducteurs et présentent un signal de R. P. E. Le problème est le suivant : quels sont les rapports entre la conduction, c'est-à-dire le phénomène de transfert de charge par électrons et la R. P. E. qui révèle la présence d'électrons non appariés offrant des spins libres ? En un mot : Dans quelle mesure les spins qui résonnent sont-ils aussi les porteurs de charge ?

I - SEMI-CONDUCTEURS MINÉRAUX ET MÉTAUX

La théorie des bandes rend compte de manière satisfaisante des propriétés électronique des semi-conducteurs minéraux et des métaux. En particulier la conduction est liée à la présence de bandes non complètement pleines.

Les métaux remplissent cette condition dans l'état fondamental. Ils sont donc conducteur à 0° K.

Par contre, les semi-conducteurs à 0° K possèdent des bandes pleines et des bandes vides ; ils ne conduisent pas le courant électrique. La différence d'énergie E entre la dernière bande pleine (de valence) et la première bande vide (de conduction) correspond à une bande interdite caractéristique de semi-conducteur ²⁾ (gap). A la température $T > 0° K$ des électrons excités thermiquement quittent la bande de valence, franchissent le "gap", passent dans la bande initialement vide et peuvent ainsi conduire le courant. Le nombre de porteurs et par suite la conductivité σ dépendent du facteur de Boltzmann kT

$$\sigma \sim e^{-E/kT}$$

Le paramagnétisme est dû aux électrons non appariés qui peuvent être de différentes natures. Nous allons les passer en revue [2] en les classant par degrés croissants de délocalisation, c'est-à-dire par extension croissante de leurs fonctions d'onde.

1° - Les électrons liés à des impuretés paramagnétiques

En général ces électrons sont étrangers à la conduction. Ils sont attachés à une couche interne (3d pour les éléments du groupe du Fer) d'un ion de transition dilué dans le squelette covalent du semi-conducteur. La fonction d'onde des électrons paramagnétiques est relativement localisée (très localisée dans le cas des terres rares où la couche incomplète est profonde). Les spectres de R. P. E. sont bien interprétés à l'aide du modèle de l'ion libre, dont l'Hamiltonien a été complété de termes qui rendent compte de la présence du champ cristallin. La méthode développée par Abragam et Pryce à propos de la résonance des métaux de transition dans un cristal ionique s'applique d'autant mieux que la fonction d'onde électronique est plus localisée car alors l'influence du caractère covalent du cristal en est d'autant plus faible.

2° - Electrons attachés à la couche externe d'impuretés donatrices (ou acceptrices)

Ces électrons sont plus délocalisés sans être complètement libres. Ils ne se rencontrent que dans les semi-conducteurs.

Soit par exemple des impuretés de P dans un réseau de Si. Le cinquième électron du P qui n'entre pas en liaison de covalence gravite autour du noyau de P avec une orbite de Bohr dilatée par la constante diélectrique élevée du milieu. Le rayon de l'orbite dépend de l'élément semi-conducteur considéré et vaut de 20 à 200 distances interatomiques. On conçoit que cet élec-

2) La bande interdite est de 0,8 eV pour le Germanium, et de 1,1 eV pour le Silicium.

tron soit faiblement lié à son atome d'origine et qu'une faible énergie suffise à le libérer, c'est-à-dire à le délocaliser complètement. En d'autres termes cet électron se trouve sur un niveau donneur juste au-dessous de la bande de conduction ($\approx 0,01$ eV) dans laquelle il peut être facilement excité.

Les paramètres de la résonance sont :

- le facteur g . C'est sensiblement celui de l'électron libre ($g = 2,00229$) en raison de la relativement grande délocalisation de l'électron et de son caractère s .

- la structure hyperfine (s.h.f.) due aux spins nucléaires des noyaux voisins (en particulier au noyau de l'impureté elle-même, s'il possède un spin). L'Halmiltonien qui rend compte du spectre est de la forme :

$$H = g \beta \vec{H} \cdot \vec{J} + \vec{A} \cdot \vec{I}$$

$$\text{avec } A = \frac{8}{3} \beta \beta_N g g_N \left| \psi(r_j) \right|^2$$

où g = facteur de Landé électronique

g_N = facteur de Landé nucléaire

β = Magnéton de Bohr électronique

β_N = Magnéton de Bohr nucléaire

A = Constante de couplage hyperfin

\vec{J} = Spin de l'électron

\vec{I} = Spin du noyau

\vec{H} = Champ magnétique

$$\left| \psi(r_j) \right|^2 = \text{Probabilité de présence de l'électron sur le noyau } r_j.$$

Exemple : [3] [4] - R. P. E. sur du silicium type N à $4,2^\circ$ K.

a) Pour des concentrations de $4 \cdot 10^{17}$ atomes de Sb/cm³ : observations de 14 raies fines réparties en deux groupes.

. Un groupe de 8 raies attribuées à l'isotope ¹²³Sb pour lequel $I = 7/2$, $\mu = 2547$ (moment magnétique nucléaire), abondance naturelle : 44 pour cent.

. Un groupe de 6 raies attribuées à l'isotope ¹²¹Sb $I = 5/2$, $\mu = 3360$, abondance naturelle : 56 pour cent.

Les deux groupes sont chacun, et indépendamment, répartis symétriquement par rapport à $g = 2$. Les intensité des raies des deux groupes et leurs écartements sont respectivement dans les rapports entre les abondances naturelles d'une part, et entre les grandeurs des moments magnétiques nucléaires, d'autre part, des deux isotopes ¹²¹Sb et ¹²³Sb.

b) Lorsqu'on élève la température, la s.h.f. disparaît, et on n'observe plus qu'une raie étroite due aux électrons de conduction (qui, comme nous le verrons, ne peuvent donner de

de s.h.f.). En effet, les impuretés de Sb qui étaient initialement responsables de la s.h.f. ont été ionisées ; leur électron non apparié est passé dans la bande de conduction.

c) Si, toujours à $4,2^{\circ}\text{K}$, on augmente la concentration ($10^{18}/\text{cm}^3$) on obtient une raie analogue à celle du cas précédent. Il y a création d'une bande de conduction par impuretés.

3° - Electrons de conduction

Nous en arrivons aux électrons de conduction, totalement délocalisés et décrits par une onde plane modulée : $\exp(i \vec{k} \cdot \vec{r})$.

Les électrons de conduction ne peuvent donner lieu à une s.h.f. car chacun d'entre eux est couplé simultanément à tous les spins nucléaires. L'interaction hyperfine est moyennée. D'autre part, le mouvement et l'échange des électrons de conduction rétrécit la raie. En effet, ils "voient" tous le même champ moyen, ce qui atténue l'influence des inhomogénéités et des différents champs locaux qui contribuaient à l'élargissement de la raie. En toute rigueur ces électrons obéissent à la statistique de Fermi-Dirac qui tient compte du principe de Pauli (plus de deux électrons ne peuvent occuper le même niveau dans la bande de conduction). Mais en fait, selon que leur concentration sera forte ou faible, ils seront ou ne seront pas dégénérés, et on emploiera pour les décrire la statistique de Fermi-Dirac ou celle de Boltzmann. Ces deux cas correspondent, en général, aux électrons de conduction respectivement dans les métaux et dans les semi-conducteurs.

a) Dans les semi-conducteurs. Les électrons de conduction peuvent venir :

- . de la bande de valence d'un semi conducteur intrinsèque.
- . d'impuretés donatrices ionisées.

Leur nombre augmente en exponentielle en fonction de la température. La dégénérescence dépend de deux facteurs :

- . la concentration d'électrons par cm^3
- . la température.

- A basse température, quelle que soit la concentration, seuls les niveaux les plus bas sont occupés. Il y a dégénérescence.

- Lorsqu'on élève T , on peuple les niveaux supérieurs. Il y a formation d'un gaz d'électrons non dégénérés.

- Mais, si on augmente la concentration, le nombre de cases (ou de niveaux) étant limité (N s'il y a N atomes dans le cristal), on sera obligé de mettre deux électrons dans la même case. On retombe sur la dégénérescence pour les fortes concentrations.

Dans le cas des semi-conducteurs, en général la concentration est faible à température ordinaire. Ils ne sont dégénérés qu'à basse température, si la concentration d'impuretés est suffisante, ou à très haute température (s'ils n'ont pas fondu avant).

Tant que les électrons de conduction ne sont pas dégénérés et obéissent à la statistique de Boltzmann ils sont tous paramagnétiques et participent au signal de R. P. E. D'autre part, tant que toutes les impuretés ne sont pas ionisées, le nombre de centres paramagnétiques augmente avec la température et l'intensité du signal de R. P. E. ne suit pas la loi de Curie.

Remarquons que, même à très basse température, si la concentration d'impuretés est suffisante, il y a création d'une bande d'impuretés. Alors, du point de vue de la résonance, les électrons se comportent comme s'ils étaient dans une bande de conduction [5]. (En effet, leurs fonctions d'onde se recouvrent).

Par des mesures d'intensité de la raie [6] de R. P. E., on peut mettre en évidence la température de dégénérescence : celle en dessous de laquelle la susceptibilité est indépendante de T. Au-dessus les électrons sont non dégénérés et la susceptibilité suit la loi de Curie.

b) Dans les métaux

Le nombre d'électrons de conduction est considérable ; par contre le signal de R. P. E. est toujours faible. Une raison est accessoire : l'effet de peau est très important et limite beaucoup la pénétration du champ hyperfréquence dans le métal donc le volume utile de métal. Pour y remédier, on opère sur des échantillons très divisés [7] [8] et à basse température. Mais la raison essentielle vient de la dégénérescence des électrons de conduction fortement concentrés. Seuls les électrons proches de la surface de Fermi sont paramagnétiques et participent à la R. P. E. Ils constituent approximativement la fraction $\frac{T}{T_F}$ (T_F température de Fermi est de l'ordre 10^4 à 10^5 °K) du nombre total d'électrons. Leur paramagnétisme (De Pauli) est, en première approximation, indépendant de la température.

Il est évident que le facteur g du signal de R. P. E. est celui de l'électron libre. D'autre part, la raie (que le mouvement des électrons rétrécit) peut être élargie par la relaxation dont les mécanismes complexes dépendent de la température.

Ainsi, nous venons de voir brièvement ³⁾ sur des cas bien compris quelle diversité pouvaient revêtir les rapports entre la conduction et la R. P. E. En particulier, il ne faut absolument pas confondre les notions de spin libre et l'électron libre. Des électrons liés peuvent avoir leurs spins libres et des électrons libres peuvent (s'ils sont dégénérés) ne pas présenter de spins libres. Il convient dans chaque cas de bien définir la nature respective des porteurs de charges et des centres paramagnétiques. C'est ce qu'il faut avoir présent à l'esprit en abordant les semi-conducteurs organiques. Malheureusement, la plupart du temps, nos connaissances sur les semi-conducteurs organiques ne sont pas suffisamment avancées, et les auteurs en sont réduits à des hypothèses pour le moins hasardeuses.

³⁾ Pour être complet, il aurait fallu parler aussi à propos de la R. P. E. dans les semi-conducteurs des électrons impairs de liaisons covalentes brisées, des défauts de réseau (lacunes, centres colorés), des défauts de surface, etc... On aurait pu traiter le cas, il est vrai moins bien élucidé, de la R. P. E. et de la conductibilité dans les solutions d'alcalins dans NH_3 [9].

II - SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES [10] [11]

Nous abordons ici l'ensemble des corps organiques solides dont la conductivité σ augmente en exponentielle avec la température

$$(\sigma = \sigma_0 \exp. - E/kT)$$

et dont la conductibilité est supposée électronique. Cette définition recouvre un grand nombre de corps aux formes physiques et aux constitutions chimiques extrêmement variées. Les valeurs de la conductivité couvrent une gamme considérable (de 10^2 à $10^{-15} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Actuellement aucune théorie générale n'explique de manière satisfaisante le phénomène de la conduction dans les corps organiques. Cependant, à défaut d'autre schéma nous ferons appel à celui des bandes [12] pour dégager les idées générales.

On montre en particulier que les niveaux d'énergie d'un réseau cristallin se répartissent en bandes. Pour les cristaux minéraux, qu'ils soient covalents, ioniques ou métalliques, la théorie des bandes, dans l'approximation correspondant au cas considéré, rend compte de manière satisfaisante des propriétés électroniques.

Pour un solide organique, le problème est beaucoup plus complexe. Nous allons distinguer trois cas :

a) Monocristaux moléculaires

Il y a un réseau cristallin dont la molécule de base constitue le motif. Sur une molécule de base isolée, les électrons se répartissent sur des orbitales moléculaires ayant chacune un niveau d'énergie.

L'introduction de la molécule dans le réseau aura un double effet. D'une part, les orbitales moléculaires s'étendront à tout le cristal [13], et, d'autre part, l'interaction des N molécules entre elles transformera chaque niveau de la molécule de base en bande de N niveaux.

Les liaisons dans un cristal moléculaire étant faibles, l'interaction entre molécules sera faible, et on peut prévoir que les bandes permises seront étroites, les masses apparentes des électrons élevées et les mobilités faibles. Le "gap" dépendra dans la molécule de la différence d'énergie entre la dernière orbitale moléculaire occupée et la première vide (qui est souvent une orbitale antiliante), et dans le cristal de la force de l'interaction entre molécules, ou si l'on veut de leur distance mutuelle. Très souvent dans les cristaux moléculaires la conductivité est fortement anisotrope. On peut, d'après ce schéma prévoir que les cristaux radicalaires auront un comportement particulier du fait qu'ils possèdent dans l'état fondamental une bande à moitié pleine : si n'était la très faible mobilité des électrons, ils rappelleraient les métaux. En fait, on constate que certains ont effectivement un faible "gap" mais leur résistivité demeure élevée. Leur paramagnétisme suit la loi de Curie, car l'interaction entre molécules étant faible, les fonctions d'onde ne se recouvrent pratiquement pas - ce qui contredit l'hypothèse faite plus haut d'orbitales moléculaires s'étendant à tout le cristal - et les électrons ne sont pas dégénérés.

b) Microcristaux (poudre microcristallisée)

Les schémas précédents peuvent être appliqués à l'intérieur de chaque microcristal. Cependant, l'importance relative de la surface peut être grande et des effets de surface peuvent se manifester : formation de niveaux de surface et apparition d'une conductibilité de surface. D'autre part, l'anisotropie sera moyennée et enfin la valeur de la conductivité mesurée en comprimant de la poudre peut dépendre des résistances de contact entre microcristaux. C'est pourquoi les valeurs expérimentales dépendent d'un grand nombre de facteurs [14] qu'il est très difficile de démêler. On ne peut en tirer que des ordre de grandeur du "gap" E et de la conductivité σ .

c) Polymères amorphes

Il serait pratiquement impossible de se référer au modèle des bandes si les semi-conducteurs amorphes n'étaient en général constitués par des macromolécules à l'intérieur desquelles on peut discerner un motif périodique se répétant en grand nombre de fois. Ce motif constitué par la cellule de base (le monomère si on a affaire à un polymère) constitue un réseau généralement linéaire, mais qui peut aussi être plan ou même spatial.

La cellule de base possède des orbitales et des niveaux qui deviennent respectivement orbitales étendues à tout le polymère et bandes de N niveaux [15] (s'il y a N cellules). Les liaisons entre cellules d'un polymère sont généralement plus fortes qu'entre molécules d'un cristal moléculaire.

Elles peuvent être simples (σ) ou doubles ($\sigma + \pi$) comme dans le cas des polymères conjugués. On peut prévoir dans ce dernier cas une interaction plus forte entre cellules, des bandes permises plus larges, des "gaps" plus faibles et des mobilités accrues. Ainsi le modèle des bandes lié à la théorie des orbitales moléculaires devrait permettre de rendre compte au moins qualitativement de la conduction à l'intérieur des macromolécules, en particulier des polymères conjugués. Notons à leur propos qu'on invoque parfois [16] la grande mobilité des électrons π qui confèreraient aux chaînes conjuguées une conductibilité de type métallique. Il convient de ne pas confondre la délocalisation de nature quantique des électrons π dans toute la macromolécule (donnant lieu à l'énergie de résonance) et le phénomène de transport de charges électriques qui d'après la théorie des bandes - et pour autant qu'on puisse l'appliquer - requiert la présence de bandes non complètement remplies.

Cependant, les valeurs de résistivité mesurées sur des échantillons polymères dépendent certainement, comme pour les poudres microcristallines, de nombreux facteurs "occultes", longueur de chaînes, agencement des chaînes entre elles, etc...

Là encore, la valeur à accorder aux résultats expérimentaux ne peut être qu'indicative, mais aucun procédé n'est connu, qui permette d'atteindre directement la valeur réelle de la conductivité d'une macromolécule. Ces difficultés expérimentales limitent évidemment beaucoup les possibilités de vérification d'une éventuelle théorie de la conduction dans les corps organiques.

En ce qui concerne la résonance, l'explication est en général plus avancée que pour la conduction. Dans les cristaux radicalaires par exemple, la théorie est à peu près au point ; dans

les complexes de transfert de charge elle est en plein développement. Par contre, dans le domaine des polymères conjugués demeurent des incertitudes fondamentales.

Nous avons classé les semi-conducteurs organiques qui donnent un signal de R.P.E. en six groupes : cristaux radicalaires, cristaux non radicalaires excités, complexes de transfert de charge, charbons et produits de pyrolyse, structures organiques "pseudo ferromagnétiques" et polymères conjugués.

1° - Cristaux radicalaires

Dans ce cas la nature des spins libres qui résonnent est connue : la molécule de base est un radical libre qui par ailleurs a été étudié en détail par R.P.E. Par contre, le mécanisme de la conduction est encore mal élucidé.

Le fait que dans la liste des semi-conducteurs organiques on rencontre un certain nombre de radicaux libres, et en particulier le fait que pour le D.P.P.H. le "gap" est très faible (0,26 eV) ont amené Eley et Willis à se demander s'il n'y aurait pas corrélation entre la semi-conductivité et le nombre impair d'électrons π dans les radicaux libres [17] [18] .

Pour qu'un électron π puisse sortir de sa molécule et participer à la conduction, il faut d'abord qu'il soit excité du plus haut niveau occupé au plus bas niveau libre [19] . Pour un radical libre l'électron célibataire remplit cette condition sans excitation. (Notons qu'il faut en plus qu'il soit suffisamment délocalisé dans sa molécule d'origine).

Ensuite, le passage de l'électron d'une molécule à l'autre se ferait par "effet tunnel" au travers de la barrière de potentiel séparant les deux molécules. L'application d'un champ électrique abaissera la barrière d'un côté et l'élèvera de l'autre. Ce qui, provoquant une inégalité entre les probabilités de passage dans chaque sens, amènera un courant électrique. La mobilité dépend fortement de la forme de la barrière de potentiel.

Pour deux autres radicaux : le radical de Coppinger et le radical de Bonfield et Kenyon , les gaps mesurés sont très importants (1,45 à 2,31 eV) et correspondent à peu près aux bandes d'absorption U.V. [18] .

Les électrons célibataires seraient trop localisés (raies de R.P.E. plus larges que celles du D.P.P.H.) pour participer à la conduction dans l'état fondamental. Il faudrait donc les exciter pour qu'ils participent à la conduction.

On rejoint ici le cas des cristaux moléculaires non radicalaires.

2° - Cristaux non radicalaires

Le schéma d'Eley s'applique encore mais le "gap" n'est pas nul. Inokuchi a montré aussi que ce "gap" devait diminuer quand augmente le nombre d'électrons π [20] . Des mesures faites sur différents hydrocarbures aromatiques semblent confirmer cette règle : le "gap" est une fonction décroissante du nombre d'électrons π [17] .

Il y a deux manières de faire passer les électrons sur orbitale excitée.

a) par excitation thermique : c'est l'effet semi-conducteur. Il est probable que si on pouvait chauffer suffisamment le cristal sans le détériorer et si la sensibilité des spectromètres de R. P. E. était suffisante, on détèlerait un signal de résonance venant des électrons de conduction. Mais, le "gap" étant trop important (≈ 1 eV) leur nombre est insignifiant à température ordinaire.

b) par excitation optique : en envoyant des photons $h\nu$ correspondant au gap : c'est la photoconduction. Le "gap" étant élevé, on peuple beaucoup plus d'orbitales excitées par cette 2ème méthode, ce qui explique que les cristaux moléculaires aient été surtout étudiés du point de vue de la photoconductivité.

En ce qui concerne la R. P. E., il faut citer [21] [22] [23] la détection d'un signal venant de l'état triplet du naphthalène sous irradiation U. V. donnant une raie étroite et très anisotrope.

3° - Complexes de transfert de charge

De nombreux travaux ont été effectués sur la question. Nous citerons quelques exemples .

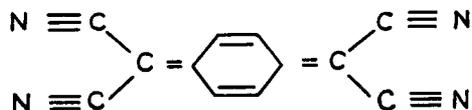
a) complexes iode-péridène et iode-pyrène

Ces complexes ont été obtenus en monocristaux bien définis du point de vue stœchiométrique. Ils présentent une faible résistance fortement anisotrope (75 et 8 Ω cm). On a effectué des mesures de résistivité et de concentration de spins libres par R. P. E. en fonction de la température, [24] [25] [26].

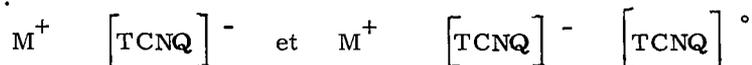
. Pour (2 Per, 3 I₂) les courbes $\sigma(T)$ et $N(T)$ correspondent à la même énergie d'activation : $E = 0,019$ eV. Par ailleurs, les évaluations absolues du nombre de spins libres d'une part, et du nombre de porteurs d'autre part, conduisent à des résultats concordants. Il y a donc manifestement identité entre les électrons provoquant le signal de R. P. E. et les électrons de conduction.

. Pour (Pyrène, 2 I₂) les résultats sont moins simples. En particulier, il reste des spins libres à 0° K.

b) complexes du tetracyanoquinodiméthane [28] [29]



ce corps donne deux séries de sels avec un cation, et, captant un électron, devient radicalaire. On obtient [30] :



La première bande normalement vide à 0° K est partiellement remplie pour ces types de sels. Elle est à moitié remplie pour le 1er type, et au quart pour le second. On peut donc s'attendre à un comportement métallique. Ainsi dans le sel de quinolinium (du second type) on observe un paramagnétisme indépendant de la température, correspondant à un gaz d'électrons dégénérés,

et une énergie d'activation très faible ($< 0,01$ eV) pour la conductivité. Comme les interactions entre molécules sont relativement faibles dans un cristal moléculaire, les bandes sont étroites, si bien que la mobilité est faible et que la conductivité n'est pas considérable.

Par contre, pour d'autres sels, la susceptibilité magnétique correspond elle-même à une énergie d'activation. Des études de R. P. E. poussées ont été effectuées [31].

c) Dans les complexes non stoechiométriques Iode-Violanthrène [32] et Phtalocyanine-Chloranil [33] on a pu également assimiler les spins libres et les porteurs de charge, d'une part en étudiant simultanément les variations de la conductivité et de l'intensité du signal de R. P. E. consécutives à une modification des proportions entre les constituants du complexe, et d'autre part en effectuant une évaluation absolue du nombre de spins libres provoquant le signal de R. P. E. et du nombre de porteurs d'après les mesures de résistivité et de mobilité (effets Hall et Seebeck).

Il faut cependant noter que dans la majorité des travaux effectués sur les complexes moléculaires les résultats obtenus concernant le nombre de spins libres et le nombre de porteurs de charge ne permettent absolument pas de conclure à une corrélation [34].

En fait, on peut avoir affaire à différentes formes de complexes qu'il convient de différencier [35] pour discuter des propriétés de conductivité et de paramagnétisme :

- L'interaction entre le donneur et l'accepteur est due à un transfert de charge au sens du traitement de Mulliken, et la bande de l'état excité contribue à la conduction.

- L'interaction est du même genre que précédemment, mais il y a en plus des niveaux intermédiaires participant à la conduction.

- Il s'agit de complexes ioniques.

Notons que les spectres d'absorption U. V. fournissent des renseignements très utiles sur la structure des bandes du complexe [36] et signalons l'étude intéressante de J. W. Eastman sur le paramagnétisme des transferts de charge [37].

4° - Les charbons pyrolysés

Ce problème est peut-être très semblable à celui des polymères conjugués. Cette similitude apparaît en effet dans les travaux de Winslow [38]. Mais depuis, la plupart des auteurs considèrent chaque problème à part. Quelques résultats obtenus récemment vont dans le sens d'une différenciation [39].

De nombreux travaux ont été effectués sur les charbons. Cette question est apparemment complexe car la définition chimique et physique des échantillons étudiés est très imprécise.

Différents auteurs ont étudié [40] [41]

. Le nombre de spins et la largeur de raie en fonction de la température de pyrolyse pour différentes espèces de charbon.

. l'influence de l'oxygène.

. les temps de relaxation.

Les faits suivants se dégagent :

Le nombre de spins passe par un maximum (environ 10^{19} spins/g) pour une certaine température de pyrolyse (550 à 700° suivant les espèces de charbon et les auteurs). Ceci correspond à une zone où les produits volatiles ont été évacués et où il se forme des anneaux carbonés qui doivent stabiliser les radicaux. A haute température, ces anneaux se rejoignent en structures graphitiques où les électrons trouvent à s'apparier. D'où une diminution de la résonance.

L'effet de l'oxygène est réversible. Il y aurait deux mécanismes [42] .

a) élargissement de la raie venant d'une diminution de T_1 par échange lors de collisions avec O_2

b) un des électrons paramagnétiques de l'oxygène s'appaire avec le radical dans une liaison de covalence lâche. Il ne reste que le 2ème électron célibataire de l' O_2 , mais, étant très lié, il conduit à une raie trop lâche pour être détectée, d'où la diminution de l'amplitude de la raie.

En poursuivant la pyrolyse à très haute température (1 400° C) on fait réapparaître des spins libres. Il y aurait donc deux sortes de spins libres [43] [44] [45] :

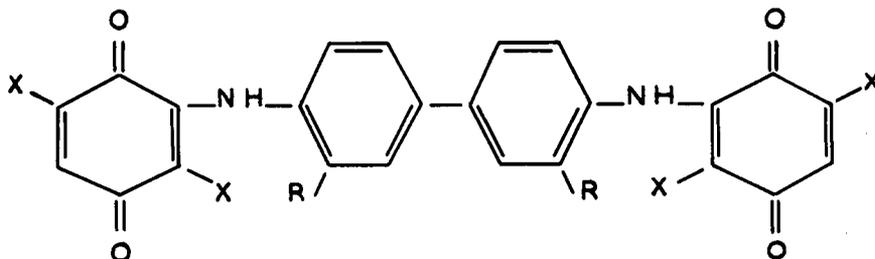
. des radicaux piégés venant de la rupture de liaisons (très sensibles à l'action de l'oxygène) apparaissant à $T > 1\ 400^\circ\text{C}$ (état doublet).

. des radicaux stabilisés par résonance résultants de la rupture de liaisons π (triplet). Les "odd électrons" observés pour des températures de pyrolyse assez basses correspondraient à cette catégorie.

5° - Systèmes organiques "pseudo ferromagnétiques"

Nous mentionnons cette question, bien qu'elle soit actuellement fort contestée.

Les substances dites "pseudo ferromagnétiques" sont caractérisées par le fait qu'elles donnent une raie de R.P.E. très large (500 à 600 G), souvent asymétrique et correspondant à une concentration de spins libres considérable (10^{21} à 10^{22} /g). D'autre part, la susceptibilité statique présente un phénomène de saturation rappelant le comportement des ferromagnétiques (cependant il n'y a pas de moment permanent en champ nul). De tels phénomènes mettent en évidence une forte interaction collective [46] de spins rappelant les domaines d'ordre des ferromagnétiques. On rencontre ces propriétés dans des macromolécules naturelles hautement ordonnées [47] (en particulier dans des acides nucléiques) et dans certains polymères synthétiques comme les phénylèneaminoquinones.



D'autre part, dans de tels corps la conductivité est relativement élevée. Ce qui a conduit deux auteurs russes [48] à conclure à l'existence d'une corrélation entre les caractéristiques "pseudo ferromagnétiques" de structures organiques et leur électro-conductivité. Les charges se déplaceraient dans ces domaines, pratiquement sans rencontrer de résistance. (Le facteur limitant la conductivité serait le transfert des charges d'un domaine au suivant).

Mais dernièrement [49] les travaux de Blyumenfeld ont été mis en doute : on suspecte la présence d'impuretés ferromagnétiques (Fe ou Cr) dans les échantillons étudiés.

III - POLYMERES CONJUGUES

Nous nous arrêterons plus longuement sur le cas des polymères conjugués. Probablement l'un des plus complexes, il est encore fort obscur.

Le problème est le suivant : un grand nombre de polymères conjugués -peut-être tous- présentent un signal de R. P. E. traduisant la présence de 10^{17} à 10^{21} spins libres par gramme. Tous les spectres ont des caractéristiques analogues : une seule raie assez étroite (5 à 10 G), dont le facteur g présente toujours des écarts très faibles avec celui de l'électron libre. Ils correspondent donc à des électrons largement délocalisés. Par ailleurs, chaque fois qu'on a pu effectuer des mesures de conductivité sur ces polymères on leur a trouvé des propriétés semi-conductrices [27].

La question des relations entre électrons de conduction et électrons paramagnétiques est donc particulièrement intéressante. Mais, comme nous le verrons, il s'agit en premier lieu de déterminer la nature des spins qui résonnent.

Bref historique

Il faut commencer par citer Kozyrev [50] [51] qui, en 1948, a observé une raie étroite de R. P. E. dans des hydrocarbures solides comportant des doubles liaisons conjuguées. Kozyrev interprète ce phénomène comme résultant de l'excitation de l'état triplet (biradical) qui, selon lui, abaissé très près du fondamental à mesure que la conjugaison augmente peut être notablement peuplé à température ambiante. Notons que Kozyrev n'a fait d'expérience qu'à température ambiante.

En 1955 Winslow et col. [38] [45] [52] ont étudié les dérivés de pyrolyse du chlorure de polyvinyle et du polydivinylbenzène préoxydé. Pour diverses températures de pyrolyse (de 250 à 700° C) ils ont mesuré le nombre de spins et la résistivité.

Le nombre de spins passe par un maximum pour une température de pyrolyse de 500° C. Au-delà la décroissance est très rapide. La résistivité diminue continuellement à mesure qu'augmente la température de pyrolyse. La décroissance est très brutale vers 500° C. De même le facteur g décroît de 2,007 à 2,002 devenant ainsi très proche du g de l'électron libre (2,0023).

Winslow souligne le rôle des structures conjuguées à haute énergie de résonance qui se forment en cours de pyrolyse. Au cours de la pyrolyse, le processus serait le suivant : déshy-

drogénation, évacuation de matières volatiles, apparition de valences non saturées, développement de structures conjuguées où des électrons non appariés ("odd electrons") seraient stabilisés par énergie de résonance.

Au maximum du nombre de spins libres, le degré d'insaturation est approximativement celui qu'on retrouve dans des microcristaux de phtalocyanine. Or, les phtalocyanines, après purification poussée, présentent une raie de R.P.E. étroite et assez intense [53]. Apparemment, l'excitation thermique est suffisante à température ambiante pour donner des électrons non appariés. Des formules chimiques de structures excitées sont proposées : une ou plusieurs doubles liaisons sont transformées en simples, faisant apparaître ainsi des électrons non appariés.

Un tel schéma peut fournir, pour Winslow, l'explication du paramagnétisme des polymères conjugués.

Pendant la pyrolyse il y a accroissement progressif des valences non saturées dont une partie se stabilise en configurations aromatiques. Au fur et à mesure que le nombre et la dimension de ces dernières croissent, des électrons non appariés se développent dans des configurations ressemblant à celles -supposées- des phtalocyanines, des phenyl-méthyls (doublet) ou des zéthrénes (triplet). Les régions aromatiques continuent leur progression. Il arrive un moment où elles commencent à se recouvrir. Alors, il apparaît un système du type graphitique et les électrons non appariés se recombinent. On observe simultanément une décroissance rapide du nombre de spins libres et l'apparition d'une conductibilité électrique importante. Winslow présente aussi une explication du mécanisme de la conductibilité [52]. Ce mécanisme s'applique aux systèmes hautement conjugués : il est basé sur l'excitation des électrons π et fait intervenir les électrons non appariés :

Quand une liaison π est brisée symétriquement, les deux électrons π restent étroitement liés aux atomes de C qui ont besoin d'un électron pour compléter leur couche de valence. Chacun de ces atomes peut regagner un octet et partager une double liaison en acquérant un électron d'une double liaison adjacente. On retrouve les électrons impairs deux sites plus loin, et ainsi de suite.

On voit la nécessité d'un nombre impair d'électrons participant à ce glissement pour qu'on puisse prétendre à une conduction (à notre avis, il y aurait déplacement de la configuration électronique le long de la chaîne, plutôt que transport de charge).

En 1959, apparaît une série d'expériences sur toute une gamme de nouveaux corps.

Matsunaga [54] montre que le signal observé sur le dinaphtoquinone, qui est un hydrocarbure conjugué, suit la loi de Curie en fonction de la température. Ce qui contredit l'interprétation par état triplet excité thermiquement. Cependant, Matsunaga suppose qu'en solution une très petite fraction des molécules, forme des complexes bimoléculaires à l'état triplet considérablement abaissé (très inférieur à kT). Ces complexes sont gelés à l'état solide et donnent les signaux observés.

Remarquons qu'on devrait alors noter une disparition du signal en solution, ce que l'expérience ne semble pas vérifier.

Dans le rapport de Berlin au Symposium International de Chimie Macro-moléculaire (Moscou - juin 1960) [55] on trouve une mise au point assez complète sur la question.

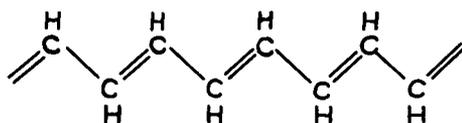
Les polymères conjugués sont caractérisés par une délocalisation élevée des électrons π . Ceci a pour conséquence :

- une diminution de l'énergie interne du système. D'où gain en stabilité et en particulier thermostabilité. (Ajoutons aussi une bonne résistance aux radiations)

- un abaissement de l'énergie d'excitation des électrons π à l'état triplet, provenant d'un abaissement du "gap" entre le dernier niveau occupé et le 1er niveau vide. D'où propriétés semi-conductrices et magnétiques particulières. D'après Berlin, ces propriétés dépendent de la longueur et de la structure de la chaîne conjuguée, de la nature et du degré de conjugaison des groupes latéraux de la présence d'hétéroatomes et de l'état physique du polymère.

Il passe en revue les différentes catégories de polymères conjugués.

a) Polymères conjugués acycliques (Polyvinylènes)



Comparés aux carbures saturés correspondants, ces polymères ont une stabilité accrue, des points de fusion et d'ébullition plus élevés. On trouve dans cette catégorie le chlorure de polyvinyle traité et les polyaryles.

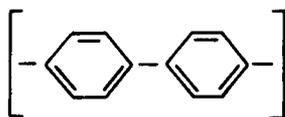
Des résultats intéressants concernant le polyphénylacétylène sont rapportés.

En particulier, lorsqu'on passe d'un produit (jaune) de masse moléculaire moyenne $\bar{M} = 1\ 500 - 1\ 700$, le nombre de spins/g augmente considérablement ; il passe de $5 \cdot 10^{17}$ à environ $3 \cdot 10^{19}$ spins/g. Ces concentrations correspondent à 0,1 - 10 pour cent de spins/molécule. Berlin explique ce "déficit d'électrons" de la manière suivante :

Dans le produit de $\bar{M} = 1\ 100$, une faible partie des molécules (0,1 à 2 pour cent) peut avoir une masse moléculaire beaucoup plus grande. Dans le produit de $\bar{M} = 1\ 500$ cette proportion serait de l'ordre de 10 pour cent. D'autre part, pour que l'état triplet soit facilement accessible, il faudrait que la chaîne soit suffisamment longue (supérieure à une certaine longueur critique). Alors, seules les molécules de masses moléculaires supérieures se trouveraient à l'état de biradicaux stables. Pour Berlin, la formation par traitement thermique de structures biradicalaires explique l'abaissement de l'énergie d'activation de la conductivité.

Des mesures de concentration de spins [56] sur du polyphénylacétylène en fonction de la température de 300 à 77° K montrent qu'ils suivent la loi de Curie. D'autre part, le signal de R. P. E. persiste en solution dans le benzène, même aux grandes dilutions, et, à l'intensité près, ne diffère pas de celui obtenu en phase solide.

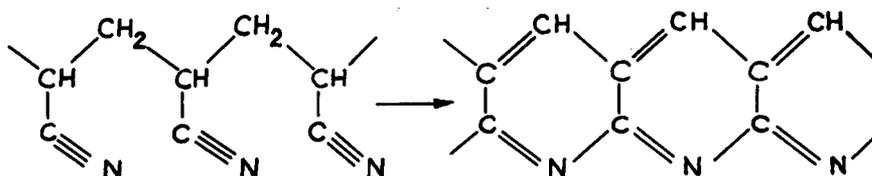
b) Polymères avec des anneaux aromatiques dans la chaîne



Des polyphénylènes ont été obtenus par différentes méthodes. Ils donnent aussi une raie étroite de R. P. E. D'autre part, les fractions contenant des produits de faible masse moléculaire, solubles dans le benzène, n'ont pas donné de signal. Là encore, toujours selon Berlin, le paramagnétisme serait probablement dû à la présence de fractions à haute masse moléculaire contenant des macroradicaux.

c) Polymères avec anneaux contenant des hétéro-atomes dans la chaîne conjuguée.

Citons en premier lieu les produits dérivés du poly-acrylonitrile [57] [58], soit par traitement thermique, soit par irradiation gamma. On suppose qu'on a la transformation



Différents procédés de préparation ont été essayés à différentes températures de pyrolyse et sous différentes atmosphères (air libre, argon, vide dynamique, vide statique, azote [59]). On obtient toujours un produit marron foncé qui possède plusieurs propriétés remarquables :

. semiconductivité : Topchiev et coll. ont mesuré un "gap" important (1,7 eV) et une résistivité supérieure à $10^{10} \Omega$ - cm qui peut être abaissée à environ 1 000 Ω - cm par l'introduction d'ions métalliques (CuCl_2).

. R. P. E. : la résonance révèle la présence de 10^{18} à 10^{19} spins libres/g. Topchiev explique le signal de résonance observé en se référant à des travaux de Fletcher [3] concernant les électrons de conduction dans le silicium. Il semble donc que pour lui ce sont les électrons de conduction qui sont responsables du paramagnétisme.

. Propriétés catalytiques : des effets catalytiques intéressants ont été constatés [60] [61].

Les Polychélates et les polyphthalocyanines métalliques ($E = 0,26 \text{ eV}$ $\sigma = 40 \Omega$ - cm) ont des propriétés analogues.

Il ne s'agit pas de faire ici la liste complète des polymères conjugués qui sont semi-conducteurs et qui donnent un signal R. P. E., mais d'essayer de dégager les caractères généraux des faits rapportés dans la littérature. Nous sommes amenés à parler encore de quelques questions voisines.

a) Irradiation de la mélanine

La mélanine [62] présente une concentration de spins libres d'environ $10^{17}/\text{cm}^3$.

L'irradiation (lumière solaire, proche U.V.) de tissus (protéines) contenant de la mélanine, conduit à un accroissement de la concentration en spins libres, ce que Longuet-Higgins [63] explique en admettant l'hypothèse d'orbitales non localisées s'étendant à toute la chaîne du polymère.

Les orbitales se répartissent en bandes (de valence et de conduction).

Si des protons sont occasionnellement ajoutés à une cellule d'un tel polymère, il leur correspondra probablement un niveau en-dessous de la bande vide. Ils formeront ainsi des "electrons traps" c'est-à-dire des niveaux d'impuretés.

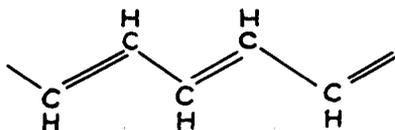
b) Expérience d'Ingram

Ingram et al. [64] ont irradié aux U.V. des protéines à 77°K . Pour une certaine longueur d'onde correspondant à peu près au gap de la semi-conductivité ($\lambda = 3600 \text{ \AA}$ d'où $E = 3,4 \text{ eV}$; "gap" mesuré par Eley : 3 eV) il y a apparition d'un signal de résonance qui dans certains cas disparaît quand on réchauffe et dans d'autres se transforme en signal présentant une s.h.f. (doublet).

Dans le 1er cas, il y aurait piégeage des électrons sur les niveaux d'impuretés puis, lors du réchauffement réexcitation dans la bande de conduction et enfin chute dans la bande inférieure. D'où disparition du signal.

Par contre, dans les autres cas, les électrons ne retomberaient pas jusque dans la bande inférieure, mais seraient piégés au passage dans des sites fortement liés à des protons.

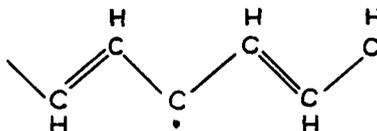
c) Dernièrement, Pople et Walmsley [65] ont proposé une explication possible du paramagnétisme des chaînes conjuguées. Ils traitent le cas d'une molécule de polyène :



Les étapes de la discussion sont les suivantes :

. D'après des calculs de Ooshika [66] et Longuet-Higgins [67] [68], la configuration la plus stable d'une chaîne de polyène correspondrait non pas à des longueurs de liaisons toutes égales, mais à des longueurs alternées deux à deux. De sorte qu'il faudrait faire intervenir entre atomes voisins deux intégrales de résonance β et β' différentes. Conséquences : au lieu d'avoir une bande à moitié remplie par les électrons π , on a deux bandes : l'une correspondant aux orbitales liantes pleines à 0°K , l'autre correspondant aux orbitales anti-liantes vides à 0°K . Entre les deux, la bande interdite est d'autant plus large que la différence entre les deux liaisons est plus prononcée. Elle vaut $2|\beta - \beta'|$.

. Pople démontre mathématiquement l'existence de défauts d'alternance localisés en non-liants. De tels défauts peuvent être schématisés de la manière suivante :



Ils correspondent à une sorte d'état exciton et peuvent d'ailleurs être introduits de manière beaucoup plus générale [69]. Ils sont paramagnétiques et, d'après Pople, ils doivent être décelables par R.P.E. D'autre part, bien que localisés, on doit les imaginer très mobiles dans la chaîne sous l'action des fluctuations thermiques. Ceci expliquerait l'étroitesse des raies de R.P.E. et l'absence de s.h.f. Mais, il faut noter que ces états correspondent à une certaine excitation de molécule au-dessus de l'état fondamental. Donc, leur nombre devrait varier en exponentielle en fonction de la température avec un "gap" que Pople évalue à environ 0,4 eV, ce que ne semble pas confirmer l'expérience [56].

Ainsi, l'observation d'un signal de R.P.E. dans les polymères à structure conjuguée donne lieu à des interprétations fort différentes. Passons en revue les principales :

1° - Comme le suggère Topchiev il pourrait s'agir d'électrons de conduction passés dans la bande des orbitales anti-liantes par excitation thermique. On aurait un phénomène analogue à ce qui se passe dans les semi-conducteurs minéraux où des électrons venant, soit de la bande de valence, soit de niveaux d'impuretés, passent dans la bande de conduction devenant ainsi paramagnétiques. C'est le cas que l'on retrouve dans le complexe d'Iode et de Périlène où l'on vérifie effectivement que le nombre de spins libres et la conductivité varient ensemble de manière exponentielle en fonction de la température et avec la même énergie d'activation.

2° - Pour Berlin on aurait affaire à un état triplet abaissé à la hauteur du fondamental par le haut degré de conjugaison. Au fur et à mesure que la longueur de la chaîne augmente, la bande correspondant aux états triplet se rapproche de l'état fondamental [71]. Ainsi pour des produits à haut degré de polymérisation, l'état triplet peut être notablement peuplé dans toute la gamme des températures.

Il conviendrait de préciser si l'état triplet correspond à une excitation, si faible soit-elle ou bien s'il est vraiment fondamental. Autrement dit, les polymères conjugués résonnent-ils encore à 0° K ? Si oui ce cas est essentiellement différent du premier. Le rôle des électrons célibataires dans la conduction serait encore à déterminer.

3° - Nous classons dans une même catégorie plusieurs schémas qui font intervenir un nombre impair d'électrons π .

a) Citons d'abord l'interprétation de Winslow

Les électrons non appariés viendraient de valences libérées par évacuation de protons sous l'action de la chaleur (il y aurait en gros une chance sur deux pour que le nombre

de protons évacués soit impair).

La structure résultante, bien qu'ayant une valence libre, serait stabilisée par l'énergie de résonance importante. Ce modèle rapproche les polymères conjugués des charbons pyrolysés. Plusieurs arguments militent dans ce sens :

. Le mode de préparation de plusieurs polymères conjugués consiste à traiter thermiquement un polymère non conjugué de manière à faire apparaître des doubles liaisons conjuguées par évacuation d'hydrogène (par exemple). Mais, il faut noter cependant qu'on a fabriqué par polymérisation directe à température ambiante des polymères conjugués dont certains présentent un fort signal de R. P. E. [70] .

. Les caractères des signaux de R. P. E. obtenus sont très semblables ; raie unique et étroite manifestant des effets de saturation pour de faibles puissances hyperfréquence.

b) On peut imaginer aussi une interprétation qui fait jouer un rôle particulier aux bouts de chaînes. La polymérisation s'arrêterait à un stade radicalaire faisant apparaître une valence libre au bout de la chaîne qui serait stabilisée par résonance et empêchement stérique. On serait donc en présence d'un macroradical à l'électron célibataire entièrement délocalisé. On ne pourrait avoir qu'un spin libre par macromolécule.

4° - Pour Pople et Walmsley, comme nous l'avons vu, le paramagnétisme viendrait de défauts d'alternance dans la longueur des doubles liaisons. Cette interprétation serait caractérisée par :

. Un nombre de spins libres dépendant de la température.

. Un nombre de spins libres/g indépendant de la masse moléculaire (dans la mesure où cette dernière n'est pas trop faible) du polymère étudié. En effet, de tels défauts auraient une certaine probabilité (dépendant de T) de se produire dans un intervalle donné de chaîne. Par exemple [65] un défaut tous les 70 atomes de C à 300° K. On voit ainsi que la longueur de la chaîne n'intervient pas. Tout se passe comme si toutes les chaînes étaient bout à bout.

CONCLUSION

Nous venons de parcourir différents aspects d'une question en pleine évolution et dont de nombreux points attendent des précisions, parfois fondamentales, tant expérimentales que théoriques.

Le problème des rapports entre la conductibilité et la R. P. E. dans les corps organiques est complexe ; on ne peut lui apporter une réponse unique valable dans tous les cas.

Mais, à vrai dire, plutôt que de corrélation entre deux phénomènes, il serait plus juste de parler de zones de recouvrement de deux méthodes d'investigation de la matière.

En effet, la résonance et la conductivité doivent plutôt être considérées comme des outils de recherche qui ont leur spécificité et leur champ d'application propres. La conductivité, ou plus exactement les résultats des mesures de conductivité, ont un caractère macroscopique et global. La R. P. E. par contre, est un moyen de sondage plus intime qui pénètre individuellement les molécules. Les deux méthodes ont ceci de commun, qu'elles se rapportent toutes deux aux propriétés électroniques de la matière dont elles révèlent chacune certains aspects (qui peuvent se recouper); la première est liée au phénomène de transport de charges, tandis qu'avec la seconde, c'est "l'aspect spin découplé" qui sera apparent. Or, les processus et les structures électroniques jouent un rôle extrêmement important dans les propriétés physico-chimiques.

Dans la classe des corps organiques qui sont semi-conducteurs et qui présentent un signal de R. P. E. (autrement dit qui se laissent sonder à la fois par la méthode de la conductivité et par celle de la résonance) nos connaissances sur les propriétés électroniques devraient progresser plus rapidement.

Mais, souvent l'équilibre entre les deux méthodes est rompu ou bénéfique de la R. P. E. qui se révèle être d'un emploi mieux adapté aux corps organiques que les mesures de conductivité auxquelles on ne peut accorder qu'une valeur très relative.

En particulier, dans l'élucidation du mécanisme de la conduction intramoléculaire qu'on ne peut atteindre directement, c'est paradoxalement la R. P. E. qui devrait fournir les renseignements les plus intéressants, bien que d'une interprétation souvent difficile, et d'un rapport parfois lointain avec la conduction elle-même.

- BIBLIOGRAPHIE -

- [1] FREYMANN R. , SOUTIF M.
La spectroscopie Hertzienne - Dunod (1961).
- [2] LUDWIG G.W. , WOODBURY H.H. ,
Electron Spin Resonance in Semiconductors - Schenectady, New-York (1961).
- [3] FLETCHER R.C. , YAGER W.A. , PEARSON G.L. , HOLDEIN A.N.
READ W.T. , MERRITT F.R.
Phys. Rev. 94, 1392 (1954).
- [4] FLETCHER R.C. , YAGER W.A. , PEARSON G.L. , MERRITT F.R.
Phys. Rev. 95, 844, (1954).
- [5] ABRAGAM A.
Les Principes de Magnétisme Nucléaire, B.S.T.N. , 399, (1961).
- [6] PORTIS A.M. , KIP A.K. , KITTEL C.
Phys. Rev. 90, 988 (1953).
- [7] GRISWOLD T.W. , KIP A.F. , KITTEL C.
Phys. Rev. 88, 951 (1952).
- [8] FEHER G. , KIP A.F.
Phys. Rev. 98, 337 (1955).
- [9] HUTCHINSON C.A. , PASTOR R.C.
Rev. Mod. Phys. 25, 285 (1953).
- [10] GAGNAIRE D.
Les semi-conducteurs organiques : Thèse, Faculté des Sciences de l'Université de Paris (1960).
- [11] GARETT C.G.B.
dans "Semiconductors de Hannay", Reinhold (1959).
- [12] SZENT-GYORGYI A.
Science 93, 609 (1941).
- [13] POPLÉ J.A.
Symposium on Electrical Conductivity in Organic Solids. Durham (1960) édité par Interscience p. 147.
- [14] MAUNG SHIWE HETCO
Electrical conductivity of Solid Organic Compounds, Doctoral Dissertation (1961).
- [15] COULSON C.A. , RUSHBROOKE G.S.
Proc. of the Cambridge Phil. Soc. 44, 2 (1947).
- [16] SUCHET J.P.
Chimie Physique des Semi-conducteurs, Dunod (1962).

- [17] ELEY D.D. , PORFITT G.D.
Trans. Far. Soc. 51, 1529 (1955).
- [18] ELEY D.D. , WILLIS M.R.
Symposium on Electrical conductivity in organic solids Durham (1960) édité par Interscience p. 257.
- [19] ELEY D.D. , PORFITT G.D. , PERRY M.J. , TAYSUM D.H.
Trans. Far. Soc. 49, 79 (1953)
- [20] INOKUCHI H.
Bull. Chem. Soc. Japan 24, 222 (1951).
- [21] HUTCHINSON C.A. , MANGUM B.W.
J. Chem. Phys. 29, 958 (1958).
- [22] HUTCHINSON C.A.
Symposium on Electrical conductivity in organic solids Durham (1960), édité par Interscience p. 205.
- [23] FOX D.
Proc. of the 1958 Inter. Conf. on semiconductors ; Rochester p. 439 (1961).
- [24] SINGER L.S. , KOMMANDEUR J.
J. Chem. Phys. 34, 133 (1961).
- [25] KOMMANDEUR J. , HALL F.R.
J. Chem. Phys. 34, 129 (1961).
- [26] UCHIDA T. , AKAMATU H.
Bull. Chem. Soc. Japan 34, 1015 (1961).
- [27] POHL H.A. , OPP D.A.
J. Phys. Chem. 66, 2121, (1962).
- [28] KEPLER R.G. , BIERSTEDT P.E. , MERRIFIELD R.E.
Phys. Rev. Let. 5, 503 (1960).
- [29] CHESNUT D.B. , FORSTER H. , PHILLIPS W.D.
J. Chem. Phys. 34, 684 (1961).
- [30] ACKER D.S. , et coll.
J. Amer. Chem. Soc. 82, 6408 (1960).
- [31] CHESNUT D.B. , PHILLIPS W.D.
J. Chem. Phys. 35, 1004 (1961).
- [32] UCHIDA T. , AKAMAKU H.
Bull. Chem. Soc. Japan 35, 981 (1962)
- [33] KEARNS D.R. , TOLLIN G. , CALVIN M.
J. Chem. Phys. 32, 1020 (1960).
- [34] SEHR R. , LABES M.M. , BOSE M. , WILHELM F.
Symposium on electrical conductivity in organic solids ; Durham (1960) édité par Interscience p. 309.
- [35] KURODA H. , KOBAYASKI M. , KINOSHITA M. , TAKEMOTO S.
J. Chem. Phys. 36, 457 (1962).

- [36] BLOMGREM G.E. , KOMMANDEUR J.
J. Chem. Phys. 35, 1636 (1961).
- [37] EASTMAN J.W. ,
Charge transfer association and paramagnetism of some organic systems ;
Berkeley (California) (1961).
- [38] WINSLOW F.H. , BAKER W.O. , PAPE N.R. , MATREYEK W.
J. Pol. Science 26, 101 (1955).
- [39] MANGIARACINA R.
Bull. Amer. Phys. Soc. 7, 354 (1962).
- [40] ETIENNE A. , UEBERSFELD J.
J. Chem. Phys. (June 1954).
- [41] UEBERSFELD J. , ETIENNE A. , COMBRISSE J.
Nature 174, 614 (1954)
- [42] AUSTEN, INGRAM
Chem. and Ind. 981 (1956)
- [43] CASTLE J.G.
Phys. Rev. 95, 846 (1954)
- [44] COLLINS R.L. , BELL M.D. , KRAUS G.
J. Appl. Phys. 30, 56 (1959).
- [45] WINSLOW F.H. , BAKER W.O. , YAGER W.A. ,
Proc. of the first and sec. conf. on carbon ; University of Buffalo (New-York) (1956).
- [46] BLYUMENFELD L.A. , BENDERSKI V.A.
D.A.N. 133, 1451 (1960).
- [47] BLYUMENFELD L.A. , KALMANSON A.E. , SHEN PEI-GEN
D.A.N. 124, 1144 (1959).
- [48] TALROSE W.L. , BLYUMENFELD L.A.
D.A.N. 135, 1450 (1960).
- [49] DORFMAN Ya G.
D.A.N. 142, 815 (1962).
- [50] KOZYREV B.M.
Doctoral Dissertation Kazan (1957).
- [51] SEMENOV N.N.
J. Pol. Science 55, 563 (1961).
- [52] WINSLOW F.H. , BAKER W.O. , YAGER W.A.
J. Amer. Chem. Soc. 77, 4751 (1955).
- [53] INGRAM D.J.E. , BENNETT J.E.
J. Chem. Phys. 22, 1136(1954).
- [54] MATSUNAGA Y.
Can. J. Phys. 37, 1003 (1959).

- [55] BERLIN A.A.
J. Pol. Science 55, 621 (1961).
- [56] BERLIN A.A. , BLYUMENFELD L.A. , TCHERKOCHE A.E. , KALMANSON A.E. ,
CELSKAYA O.G. ,
Vysokomol. Soedinemiya 1, 1361 (1959).
- [57] TOPCHIEV A.Y. , HAIDERICH M.A. , DANIDOV B.E. , KARGUINE V.A. ,
KRENTZEL B.A. , KOUSTANOVITCH I.M. , POLAK L.S.
D.A.N. 128, 312 (1959).
- [58] GEIDERICH M.A. , DAVIDOV et al.
International Symposium on Macromolecular chemistry (juin 1960).
- [59] BROPHY J.J.
J. Appl. Phys. 33, 114 (1962).
- [60] TOPCHIEV A.V. , GEIDERICH M.A. DAVIDOV B.E. , KRENTZEL B.A.
D.A.N. 137, 893 (1961).
- [61] GALLARD J. , TRAYNARD Ph.
C.R. 254, 3529 (1962).
- [62] MASON H.S. , INGRAM D.J.E. , ALLEN B.
Arch. Biochem. Biophys. 86, 225 (1960)
- [63] LONGUET-HIGGINS H.C.
Arch. Biochem. Biophys. 86, 231 (1960).
- [64] ALLEN B.T. , INGRAM D.J.E.
9ème Colloque Ampère (Pise 1960).
- [65] POPLE J.A. , WALMSLEY S.H.
Molec Phys. 5, 15 (1962).
- [66] OOSHIKA Y.
J. Phys. Soc. Japan 12, 1238 (1957)
- [67] LONGUET-HIGGINS H.C. , SALEM L.
Proc. Royal Soc. 251, 172 (1959).
- [68] SALEM L. , LONGUET-HIGGINS H.C.
Proc. Royal Soc. 255, 435 (1960)
- [69] POPLE J.A. , WALMSLEY S.H.
Trans. Farad. Soc. 58, 15 (1962).
- [70] HAKAMO M. and KAMBARA S.
J. Pol. Sc. 51, S 26 (1961).
- [71] POHL H.A. and ENGELHARDT E.H.
J. Phys. Chem. , 66, 2085 (1962).

*Edité par
le Service de Documentation du C.E.A.
Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay
Boite Postale n° 2 - GIF-sur-YVETTE (S.-et-O.)
France.*