

Etude par RPE de l'ion NO_2^- dans une Apatite Nitrée

J. DUGAS,* B. BEJAJI, ET D. SAYAH

Département de Physique, Faculté des Sciences, Rabat, Maroc

ET J. C. TROMBE

*Laboratoire de Physico-Chimie des Solides et des Hautes Températures,
Institut National Polytechnique, Toulouse, France*

Received July 25, 1977

A calcium phosphate apatite which contains some different nitrogen oxides is studied by the ESR technique. NO_2^- ions are evidenced and characterized. They stay in the apatite channels with their O-O direction along the channel axis. ESR experiments at different temperatures show that these ions rotate around this axis when the temperature becomes higher than that of liquid nitrogen.

Introduction

Les apatites qui constituent l'essentiel des phosphates naturels et des tissus biologiques calcifiés, ont fait l'objet de nombreux travaux dans de multiples domaines. Elles sont très variées. La fluoroapatite phospho-calcique, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, est le composé type, et d'ailleurs le plus stable, de toute une série isomorphe résultant de différentes substitutions: les ions calcium peuvent être remplacés par de nombreux cations divalents et même, partiellement, par des cations mono- ou trivalents; les groupements phosphate par des groupements arseniate, vanadate . . . les ions fluorure enfin par des ions Cl^- , Br^- , OH^- ou même par des ions plus complexes tels que O^{2-} , O_2^{2-} , CO_3^{2-} , etc.

La formule la plus générale des apatites peut donc être représentée par:



* Coopérant détaché du Laboratoire de Physique des Solides, associé au CNRS, Université Paul Sabatier, Toulouse, France.

Les apatites cristallisent la plupart du temps dans le système hexagonal (groupe spatial $P6_3/m$). La structure hexagonale de l'hydroxy-apatite a été décrite en détail par Kay *et al.* (1). Dans certains cas très particuliers, l'arrangement de certains ions dans la structure (Cl^- , OH^-) peut provoquer le doublement d'un paramètre cristallin donnant ainsi à l'apatite correspondante une structure monoclinique (2, 3).

Une des caractéristiques très importantes de toutes les apatites est l'existence de tunnels parallèles à l'axe c et dans lesquels se logent les anions du type Y , qui forment ainsi des chaînes linéaires. Suivant leur nature et leur encombrement, ces ions occupent, le long des tunnels, des cotes variables; ils y ont cependant une assez grande mobilité et peuvent être assez facilement substitués aux cours de réactions chimiques sans destruction de la structure cristalline: seuls les paramètres cristallographiques sont affectés par la substitution.

Les études par Résonance Paramagnétique Electronique sur les apatites concernent

essentiellement des défauts créés par irradiation dans les tunnels (4-6). Ces études sont cependant très limitées en raison des difficultés d'obtention de monocristaux d'apatites complexes. Récemment ont été caractérisés sur divers échantillons pulvérulents d'apatites oxygénées, des ions superoxydes O_2^- paramagnétiques. Ces ions étaient introduits directement dans les tunnels au cours de la synthèse (7).

Nous présentons ici les résultats obtenus par RPE des ions NO_2^- qui apparaissent dans une apatite phospho-calcique traitée à haute température dans un courant de monoxyde d'azote. La RPE nous a permis tout d'abord de préciser la nature de ces ions, de proposer ensuite une position et une orientation de ces ions dans les tunnels des apatites, de mettre enfin en évidence leur rotation dans ces tunnels dès que la température devient supérieure à 80°K.

Préparation des échantillons

L'apatite phosphocalcique, étudiée dans ce mémoire, et que nous appellerons apatite nitrée, a été obtenue par chauffage vers 900°C d'une apatite carbonatée de type A dans une atmosphère de monoxyde d'azote desséchée.

Rappelons qu'une apatite carbonatée de type A est une apatite dans laquelle les ions carbonate sont localisés dans les tunnels et jouent le rôle d'ions Y (8). Le chauffage vers 900°C d'une telle apatite entraîne la décomposition des ions carbonate et la libération de gaz carbonique du réseau. Lorsque le chauffage est réalisé en atmosphère inerte et rigoureusement desséchée, ou sous vide secondaire, on obtient ainsi une oxyapatite dont les tunnels contiennent des ions O^{2-} . Cette dernière apatite est cependant très réactive: la présence de traces de vapeur d'eau la transforme en solution solide oxy-hydroxyapatites, par suite de l'hydrolyse des ions O^{2-} . De même la formation de peroxyapatites par traitement de l'oxyapatite en atmosphère d'oxygène desséchée, résulte de la grande réac-

tivité de l'oxyapatite: dans ce dernier cas il se produit, en effet, une réaction entre les ions O^{2-} et les molécules d'oxygène, ce qui donne naissance à des ions peroxyde (9)



Ces observations nous ont conduits à rechercher la formation de nouvelles apatites, par réactivité de l'oxyapatite en présence de différents gaz.

Ainsi, avons-nous traité une apatite carbonatée de type A, vers 900°C, pendant 48 h environ, dans une atmosphère de monoxyde d'azote desséché. Le refroidissement de l'apatite était également réalisé dans la même atmosphère.

La diffraction des rayons X montre que le produit obtenu après ce traitement, présente toujours une structure d'apatite. Ses paramètres cristallographiques sont intermédiaires entre ceux de l'hydroxyapatite et ceux de l'apatite carbonatée de type A. Il ne s'agit pas cependant d'une solution solide entre les deux types d'apatite: en effet, le spectre d'absorption infrarouge de ce composé ne présente plus de bande caractéristique des ions carbonate. Par contre, ce spectre présente de nouvelles bandes vers 1380 et 1270 cm^{-1} . Ces bandes nous paraissent pouvoir être attribuées respectivement à des ions nitrate et nitrite. Il est intéressant de remarquer que ces bandes sont inaltérées par lavage de l'apatite à l'eau distillée, ce qui indique que ces groupements sont inclus dans le réseau et qu'ils provoquent la variation de paramètres cristallographiques indiquée au Tableau I. Si l'on se réfère à l'hydroxyapatite, la variation observée (augmentation du paramètre a et diminution du paramètre c) suggère de plus que les

TABLEAU I

	Hydroxy-apatite	Apatite carbonatée type A	Oxy-apatite	Apatite nitrée
a (Å)	9.421	9.56	9.402	9.462
c (Å)	6.882	6.86	6.888	6.873

groupements impliqués sont plus volumineux que les ions hydroxyde et qu'ils se localisent dans les tunnels du réseau. Ces observations sont d'ailleurs en accord avec une réaction faisant intervenir la réactivité de l'oxyapatite.

Cependant, la présence d'ions nitrite et nitrate dans l'apatite nitrée ne peut traduire directement la réaction des ions O^{2-} de l'oxyapatite et des molécules NO: il doit se produire au sein du réseau des réactions complexes d'oxydo-réduction. La présence de dioxyde d'azote dans la zone froide du tube laboratoire en aval du four, constitue d'ailleurs une preuve de l'intervention de telles réactions.

On peut alors se demander si les composés mis en évidence par spectrométrie infrarouge, sont les seuls à intervenir dans le réseau, et si des molécules telles que NO ou NO_2 ne sont pas piégées comme l'oxygène moléculaire dans le cas des apatites oxygénées (10). Comme ces molécules sont paramagnétiques, nous avons utilisé la RPE pour obtenir des informations complémentaires.

Résultats expérimentaux à 78°K

Tous les résultats que nous présentons ici ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre de RPE Thomson-CSF. Ce spectromètre fonctionne dans la bande X avec une détection homodyne et une modulation du champ magnétique continu à la fréquence de 6 kHz. Pour la détermination des paramètres, le champ magnétique était mesuré à l'aide d'une sonde à résonance magnétique des protons, la fréquence du klystron avec une cavité ondemètre étalonnée. Pour les mesures à la température de l'azote liquide, les échantillons étaient placés dans un petit dewar dont la queue, en quartz très pur, pénétrait dans la cavité de mesure.

Deux sortes d'échantillons ont été utilisés pour cette étude. Soit les échantillons tels qu'ils avaient été préparés, soit ces mêmes échantillons après lavage intensif à l'eau distillée. Ce lavage avait pour but d'éliminer des espèces éventuellement adsorbées à la surface des

grains de la poudre. L'expérience devait nous montrer que dans les deux cas les résultats étaient rigoureusement identiques et que par conséquent les spectres observés devaient être attribués à des espèces paramagnétiques appartenant à la structure cristalline.

A la température ambiante, l'apatite nitrée présente donc un spectre de RPE formé essentiellement de trois raies, larges, mal résolues et s'étendant sur environ 50 G de part et d'autre du champ magnétique correspondant à $g \sim 2$.

A la température de l'azote liquide le spectre est bien mieux résolu (Fig. 1). Il est complexe. Il comprend essentiellement trois raies qui caractérisent une structure hyperfine correspondant à un spin nucléaire égal à 1. On peut donc associer les spectres observés à des molécules ou des ions paramagnétiques comprenant un atome d'azote et un seul. Cependant, comme le spectre n'est pas symétrique, il faut admettre que ni cette structure hyperfine, ni le facteur g ne sont isotropes, mais doivent avoir une forme tensorielle.

Pour déterminer les composantes caractéristiques du "tenseur g " et du tenseur d'interaction hyperfine A , nous avons reconstruit les spectres à l'ordinateur à partir de l'Hamiltonien de spin:

$$\mathcal{H} = H_0 \cdot \tilde{g} \cdot S + I \cdot \tilde{A} \cdot S$$

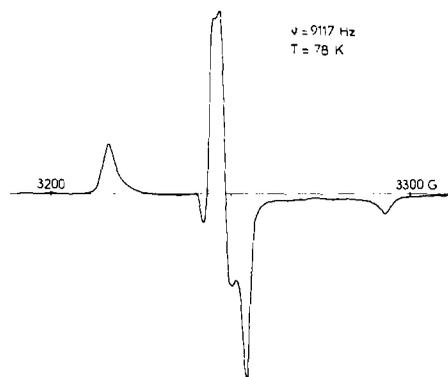


FIG. 1. Dérivée du spectre d'absorption de EPR de l'ion NO_2^- dans l'apatite nitrée à 78°K.

où H_0 est le champ magnétique statique, $S = \frac{1}{2}$ et $I = 1$.

Nous avons additionné des raies de forme gaussienne en tenant compte de toutes les orientations possibles des microcristaux constituant la poudre. Les deux tenseurs "g" et A étaient supposés avoir les mêmes axes principaux et le second terme de l'Hamiltonien, petit, était traité comme une perturbation du premier terme, limitée au premier ordre.

Finalement, le meilleur accord a été obtenu avec une courbe d'absorption gaussienne de largeur 15 G et les paramètres suivants:

$$\begin{aligned} g_1 &= 2.0051, & g_2 &= 2.0067, \\ A_1 &= 11.0, & A_2 &= 14.0, \\ g_3 &= 2.0014; & & \pm 0.0005 \\ A_3 &= 110; & & \pm 1 \text{ MHz.} \end{aligned}$$

Cet accord nous permettait de conclure de plus que les échantillons ne contiennent qu'un seul type de défaut paramagnétique.

Interprétation des résultats

La première question qui se posait alors était de savoir quelle était la nature du défaut

paramagnétique que nous observions. Nous avons donc comparé nos résultats avec ceux de la littérature concernant la résonance paramagnétique électronique des différents ions ou molécules d'oxyde d'azote mais ne contenant qu'un seul atome d'azote. Le Tableau II résume les principaux résultats.

On peut remarquer que le tenseur de structure hyperfine qui traduit le couplage de l'électron célibataire avec le noyau d'azote dépend très fortement de la nature du radical paramagnétique et, avec une bonne approximation, peut être considéré comme une caractéristique de celui-ci, indépendamment du réseau cristallin dans lequel il est logé.

On voit alors que les centres paramagnétiques que nous avons observés ne peuvent être que des ions NO_2^- . Par contre, il ne peut, en aucun cas, s'agir de molécules de monoxyde d'azote NO directement adsorbées à la surface des microcristaux de phosphate comme cela a été observé par Lunsford sur MgO (11) et ZnO (12) ou piégées dans les tunnels des apatites comme cela se produit dans les zéolites (23). On peut penser que ces ions NO_2^- se sont produits dans la matrice cristalline par

TABLEAU II

Défaut paramagn.	Cristal hôte	g_1	g_2	g_3	A_1	A_2	A_3	Réf.
NO	MgO	1.996		1.89		10	33	(11)
	ZnO	1.995		1.94			30	(12)
	ZnS	1.997		1.91			31	(12)
NO ₂	Argon	2.0030	1.992	2.0056	63.5	46.8	52.	(13)
	NaNO ₃	2.0015	1.9910	2.0057	68.0	46.9	49.4	(14)
	Zéolite CaX	2.0017	1.9921	2.0051	67.6	47.8	51.9	(15)
	N ₂ O ₄	2.0029	1.9960	2.0065	67.0	50.1	50.5	(16)
NO ₂ ⁻	MgO	2.0068		2.0025		0	43.	(11)
	ZnO	2.0057		2.0026		0	38.	(12)
	KN ₃	2.0061		2.0061		3	38.	(17)
	KCl	2.0070	2.0099	2.0038		4.9	32.5	(18)
	KNO ₃	2.008	2.010	2.005	3.5	4.	31.	(19)
	Apatite	2.0051	2.0067	2.0014	4.	5.	38.8	ce travail
NO ₃	Pb(NO ₃) ₂	2.0029		1.998	-1		3.	(20)
	KNO ₃	2.0232		2.0031	-3.46		4.31	(21)
NO ₃ ²⁻	KCl	2.0068		2.0020		30.5	61.5	(18)
	KNO ₃	2.006		2.002		32.	61.	(22)

réaction d'addition entre les molécules NO et les ions O^{2-} déjà présents dans les tunnels. Ces ions NO_2^- ne constituent que des intermédiaires instables à haute température dans la formation des ions nitrite et nitrate, plus nombreux, et qui ont été mis en évidence par absorption infrarouge. D'ailleurs une irradiation aux rayons X des poudres provoque une rapide augmentation du nombre des ions NO_2^- par suite de l'ionisation supplémentaire des ions nitrites.

Une fois acquise la nature du défaut paramagnétique, on peut se demander comment il se place dans la structure cristalline qui l'accueille. L'utilisation d'échantillons pulvérulents fait perdre à la RPE beaucoup de son intérêt pour donner une réponse immédiate à cette question. Compte-tenu de la réaction de formation de l'apatite nitrée, on peut raisonnablement penser que les ions NO_2^- se localisent dans les tunnels du réseau. Dans ces conditions, en exploitant au maximum les résultats acquis, on peut obtenir suffisamment d'informations pour proposer une position et une orientation pour l'ion NO_2^- dans les tunnels de l'apatite nitrée.

Walsh (24) a étudié systématiquement l'allure des niveaux d'énergie des ions ou molécules du type AB_2 en fonction de l'angle des liaisons $A-B$. Dans le cas de NO_2^- , le 19ème électron, celui qui est responsable du paramagnétisme, se placerait— avec les 17 et 18èmes—sur une orbitale antiliante π_u si l'ion était linéaire. Mais cette orbitale se clive par

flexion de la molécule en deux orbitales du type a_1 et b_1 toutes deux d'énergie inférieure ($E_{a_1} < E_{b_1} < E_{\pi_u}$). L'ion NO_2^- a donc la symétrie C_{2v} et on peut lui associer le référentiel $Oxyz$ tel qu'il est représenté sur la Fig. 2. Le 19ème électron est sur une orbitale b_1 et, à l'aide de la théorie des groupes, on peut lui attribuer comme fonction propre:

$$\psi_{b_1} = \beta_1 \cdot \phi_{p_x}(N) + \beta_2/2^{1/2}(\phi_{p_x}(O_1) + \phi_{p_x}(O_2))$$

tandis que l'orbitale du type a_1 peut être écrite (25):

$$\psi_{a_1} = \beta_1 \cdot \phi_s(N) + \alpha_2 \cdot \phi_{p_x}(N) + \alpha_3/2^{1/2}(\phi_{p_x}(O_1) + \phi_{p_x}(O_2)).$$

Dans ces expressions les $\phi_s(N)$, $\phi_{p_x}(N)$, $\phi_{p_z}(N)$ sont des fonctions d'onde $2s$ et $2p$ de l'atome d'azote tandis que les $\phi_{p_x}(O_1)$, $\phi_{p_x}(O_2)$, $\phi_{p_z}(O_1)$ et $\phi_{p_z}(O_2)$ sont celles de chacun des deux atomes d'oxygène. Bien que l'électron célibataire appartienne exclusivement à l'orbitale ψ_{b_1} , sa présence polarise l'orbitale ψ_{a_1} de sorte que l'on n'a plus $\psi_{a_1} \uparrow \equiv \psi_{a_1} \downarrow$ et il existe une certaine densité de spin célibataire sur l'orbitale ψ_{a_1} . Cette polarisation est d'autant plus importante que l'angle des liaisons N-O est plus grand puisque, à la limite, les orbitales ψ_{a_1} et ψ_{b_1} seraient dégénérées si les trois atomes O-N-O étaient alignés.

Dans ces deux orbitales moléculaires, les coefficients de mélange des orbitales atomiques de l'azote peuvent être évalués à partir des composantes du tenseur d'interaction hyperfine qui traduit le couplage magnétique entre le spin nucléaire du noyau d'azote et le spin électronique (la proportion de noyaux d'oxygène ayant un spin nucléaire est beaucoup trop faible pour que leur interaction puisse être mise en évidence). Pour faire cette détermination, il est tout d'abord indispensable d'attribuer les différentes composantes mesurées pour le tenseur A aux différentes directions privilégiées de l'ion moléculaire NO_2^- .

Suivant Atkins et Symons (25), par analogie

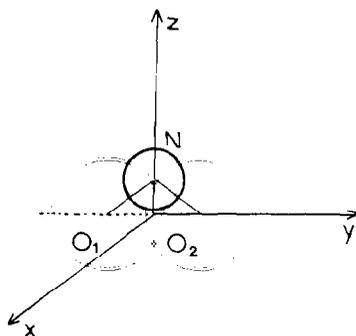


FIG. 2. Etiquetage des axes de l'ion NO_2^- .

avec les résultats concernant les molécules iso-électroniques ClO_2 , on doit prendre:

$$A_{xx} = 110 \text{ MHz}, \quad A_{yy} = 14 \text{ MHz}, \\ A_{zz} = 11 \text{ MHz}$$

avec les axes $Oxyz$ représentés sur la Fig. 2.

Le tenseur \tilde{A} peut alors être décomposé en une partie isotrope A_{iso} et une partie anisotrope de trace nulle \tilde{B} suivant:

$$\begin{bmatrix} 110 & 0 & 0 \\ 0 & 14 & 0 \\ 0 & 0 & 11 \end{bmatrix} \text{ MHz} = \begin{bmatrix} 45 & 0 & 0 \\ 0 & 45 & 0 \\ 0 & 0 & 45 \end{bmatrix} \text{ MHz} \\ + \begin{bmatrix} 65 & 0 & 0 \\ 0 & -31 & 0 \\ 0 & 0 & -34 \end{bmatrix} \text{ MHz}$$

La partie anisotrope peut elle-même être mise sous la forme d'une somme de deux tenseurs de trace nulle pour lesquels les axes Ox et Oy sont des directions privilégiées:

$$\begin{bmatrix} 65 & 0 & 0 \\ 0 & -31 & 0 \\ 0 & 0 & -34 \end{bmatrix} \text{ MHz} \\ = \begin{bmatrix} 64 & 0 & 0 \\ 0 & -32 & 0 \\ 0 & 0 & -32 \end{bmatrix} \text{ MHz} \\ + \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{bmatrix} \text{ MHz.}$$

La composante 64 MHz suivant Ox est proportionnelle à la valeur moyenne de $1/r^3$ prise sur la fonction ϕ_{p_x} de l'azote. Cette valeur moyenne serait de 95 MHz si l'électron célibataire était uniquement sur une fonction $2p$; on peut donc en déduire que:

$$\beta_1 = (64/95)^{1/2} = 0.83.$$

On voit ainsi que l'électron célibataire, sur l'orbitale ψ_{b_1} est essentiellement localisé sur la

fonction ϕ_{p_x} de l'azote. De la même façon, la composante isotrope (45 MHz) et la composante suivant Oz (-2 MHz) ont pour origine de faibles densités électroniques sur les orbitales $2s$ et $2p_z$, de l'azote. Ces densités seraient nulles si l'orbitale ψ_{b_1} était pure; elles sont dues à la polarisation de l'orbitale ψ_{a_1} . Pour une orbitale $2s$ pure on aurait une interaction isotrope correspondant à 1550 MHz. On peut alors calculer:

$$\alpha_1^2 = 45/1550 = 0.029 \\ \text{et} \quad \alpha_2^2 = 2/95 = 0.021.$$

Suivant Coulson (26), on peut déterminer

l'angle \widehat{ONO} qui est donné par $\Phi = 2 \text{ arc cos } 1/(\lambda^2 + 2)^{1/2}$ où $\lambda^2 = \alpha_2^2/\alpha_1^2$. On trouve ainsi $\Phi = 104^\circ$. Compte-tenu des incertitudes dans la détermination des composantes du tenseur d'interaction hyperfine et des approximations faites pour ce calcul (on a négligé en particulier tous les recouvrements des orbitales atomiques des oxygènes et de l'azote ce résultat est surprenant puisqu'il correspond à celui que l'on peut prévoir (108°) par comparaison avec la série connue de ces mêmes angles dans NO_2^+ , NO_2 et NO_2^- (27). Continuant cette extrapolation on peut prendre 1.3 Å comme longueur des liaisons NO dans NO_2^- ce qui conduit à donner à la distance entre les centres des deux atomes d'oxygène une valeur voisine de 2 Å. Connaissant ainsi l'encombrement de l'ion NO_2^- , on peut proposer une orientation pour ces ions dans les tunnels de l'apatite. Ils ne peuvent être qu'avec les deux atomes d'oxygène alignés avec l'axe du tunnel et situés entre les plans de deux triangles de calcium successifs. L'atome d'azote doit être hors de l'axe du tunnel, sensiblement à la côte $c/2$, à égale distance des deux triangles de calcium. Cette situation est représentée sur les Figs. 3a,b. Dans ces conditions, cet atome d'azote peut avoir six positions équivalentes dans les espaces laissés libres entre les atomes d'oxygène des six ions phosphates qui forment la paroi du tunnel et qui sont presque dans le même plan.

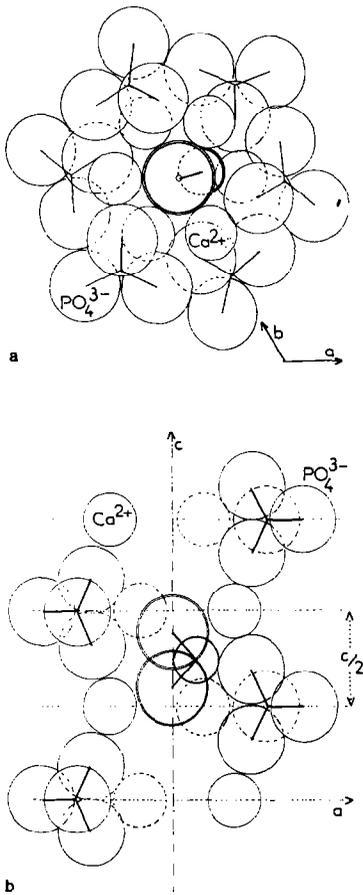


FIG. 3. (a) Projection sur le plan (00.1) de l'ion NO_2^- et des ions entourant le tunnel de l'apatite. (b) Coupe du tunnel de l'apatite suivant un plan (01.0). Les ions Ca^{2+} représentés en pointillés ne sont pas dans le plan, ils figurent la projection sur ce plan des deux autres sommets des triangles de calcium. Les ions phosphate représentés sont ceux qui sont les plus près de ce plan. Sur l'axe c figure un ion NO_2^- dans la position que nous proposons à partir de cette étude.

Comportement thermique des centres NO_2^-

a. Evolution des spectres de RPE avec la température

Nous avons enregistré les spectres de RPE à différentes températures entre celle de l'azote liquide et 560°K . Ces mesures ont été effec-

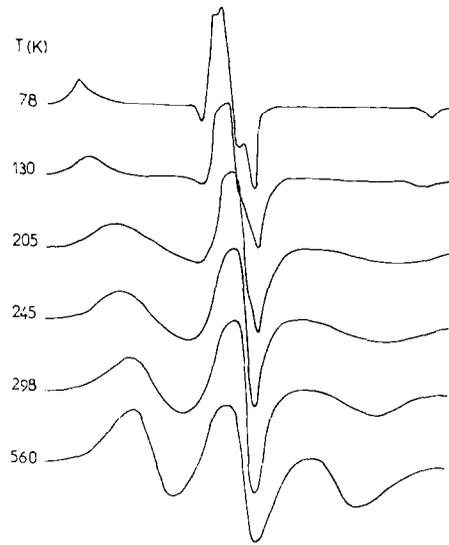


FIG. 4. Evolution des spectres de EPR de l'ion NO_2^- avec la température.

tuées à l'aide d'un dispositif à température variable Thomson-CSF. On a constaté que dès que la température devient supérieure à celle de l'azote liquide, les spectres de RPE se modifient. La résolution devient très rapidement médiocre, les raies s'élargissent et les raies extrêmes se rapprochent sensiblement. On peut voir ces modifications sur la Fig. 4. Sur la Fig. 5, nous avons représenté la distance apparente entre les sommets des raies extrêmes en fonction de la température. Même si cette grandeur n'a pas en soi une grande signification physique, elle nous montre la manière dont évoluent les spectres. Elle nous permet de constater en particulier: d'une part que cette évolution a déjà commencé à la température de l'azote liquide; d'autre part, qu'elle est terminée aux environs de 400°K .

La première remarque nous amène à dire que la valeur que nous avons précédemment attribuée à la composante A_{xx} du tenseur d'interaction hyperfine a été légèrement sous-estimée et qu'elle doit plutôt être de l'ordre de 112 MHz. Cependant cette valeur qui ne

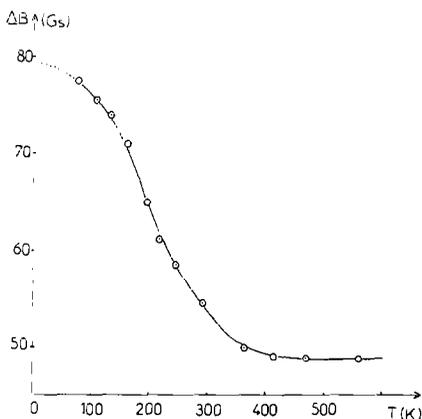


FIG. 5. Variation de la distance entre les sommets des raies extrêmes des spectres de EPR en fonction de la température.

diffère que de 2% de celle que nous avons utilisée ne peut pas modifier de manière sensible les résultats que nous avons donnés au paragraphe précédent.

b. Interprétation: Rotation des ions NO_2^- dans les tunnels

Ce changement d'aspect des spectres ne peut s'interpréter que par un mouvement de rotation des ions NO_2^- . Avec l'élévation de température, ce mouvement devient plus rapide que le temps de mesure et l'on n'observe plus que la moyenne des différentes orientations.

Dans le cas qui nous concerne, si la rotation des ions NO_2^- se faisait de manière aléatoire autour de directions quelconques, comme c'est le cas pour des ions paramagnétiques dans des liquides, on n'observerait qu'un spectre moyen, c'est-à-dire formé de trois raies, identiques, équidistantes et séparées par environ 16 G ($\rightarrow A_{\text{iso}}$). Or le spectre observé à 560°K comporte bien trois raies mais elles sont loin d'être identiques; elles ne sont pas tout à fait équidistantes et sont séparées par environ 24 G. Cependant, avec le modèle proposé au paragraphe précédent, il est facile de prévoir que les ions NO_2^- peuvent facilement tourner autour de l'axe du tunnel (leur axe Oy), leurs atomes d'oxygène restant fixes et leur atome d'azote passant rapidement de l'une à l'autre

des six positions équivalentes qui lui sont permises. Dans ces conditions, seule la composante B_y de partie anisotrope du tenseur d'interaction hyperfine doit se conserver tandis que les deux autres composantes doivent être moyennées. Ce tenseur anisotrope moyen devient alors:

$$\bar{B} = \begin{bmatrix} 15.5 & 0 & 0 \\ 0 & -31 & 0 \\ 0 & 0 & 15.5 \end{bmatrix} \text{ MHz.}$$

Il faut lui ajouter la partie anisotrope A_{iso} pour obtenir le tenseur d'interaction hyperfine moyen:

$$\bar{A} = \begin{bmatrix} 60.5 & 0 & 0 \\ 0 & 14 & 0 \\ 0 & 0 & 60.5 \end{bmatrix} \text{ MHz.}$$

Par ailleurs, on doit avoir:

$$g_y = g_z = 2.0067$$

$$\text{et } \bar{g}_x = \bar{g}_z = (g_1 + g_3)/2 = 2.0033.$$

Avec ces valeurs, on doit observer d'une part trois raies symétriques séparées de 21.5 G (60.5 MHz), d'autre part au centre, mais légèrement décalées, trois autres raies non résolues correspondant au spectre dans la direction Oy . Il est bien difficile de reconnaître toutes ces raies sur le spectre obtenu à 560°K; cependant la simulation du spectre à l'ordinateur avec ces nouvelles données est en excellent accord avec l'expérience à la condition d'additionner pour toutes les orientations des raies de forme gaussienne ayant cette fois une largeur de 30 G. Cette largeur importante s'explique tout à fait par la valeur relativement élevée de la température pour des mesures en RPE.

La simulation des spectres obtenus aux températures intermédiaires est plus délicate. Elle demande la mise en oeuvre de calculs beaucoup plus complexes qui tiennent compte de la fréquence des mouvements par rapport aux fréquences utilisées en RPE (10^{10} s^{-1} en bande X) (28). De tels calculs n'ont pas été effectués dans cette étude. Cependant, l'accord

obtenu aux températures extrêmes avant et après la mise en rotation de l'ion NO_2^- , est suffisant pour justifier pleinement le modèle que nous proposons.

Conclusion

L'étude par RPE d'une apatite phosphocalcique nitrée nous a permis tout d'abord de constater que seul parmi les nombreux centres paramagnétiques que l'on peut attendre parmi les oxydes d'azote, l'ion NO_2^- est présent dans le réseau cristallin. Contrairement à ce qu'on aurait pu attendre par comparaison avec de nombreux autres composés on n'a pas noté la présence de monoxyde d'azote adsorbé à la surface des échantillons. L'étude détaillée du tenseur d'interaction hyperfine et surtout la mise en évidence de la rotation des centres autour de leur direction O—O quand la température est suffisante, nous ont permis de proposer un modèle pour la position et l'orientation de ces ions dans les tunnels de l'apatite. On peut penser que cette orientation avec la direction O—O alignée suivant l'axe du tunnel, est probablement aussi celle des ions nitrites, diamagnétiques, que l'absorption infra-rouge a mis en évidence

Bibliographie

1. M. I. KAY, R. A. YOUNG, ET A. S. POSNER, *Nature* **208**, 1050 (1964).
2. P. E. MACKIE, J. C. ELLIOT, ET R. A. YOUNG, *Acta Crystallogr. B* **28**, 1840 (1972).
3. J. C. ELLIOT ET P. E. MACKIE, Physico-chimie et cristallographie des apatites d'intérêt biologique, Colloque CNRS (10–15 Sept. 1973), Paris, p. 69.
4. R. W. WARREN, *Phys. Rev. B* **6**, 4679 (1972).
5. M. MENGEOT, R. H. BARTRAM, ET O. R. GILLIAM, *Phys. Rev. B* **11**, 4110 (1975).
6. D. I. M. KNOTTNERUS, H. W. DEN HARTOG, W. VAN DER LUGT, *Phys. Status Solidi A*, **13**, 505 (1972).
7. J. DUGAS ET C. REY, *J. Phys. Chem.* **81**, 1417 (1977).
8. G. BONEL, *Ann. Chim.* **7**, 65 (1972).
9. J. C. TROMBE ET G. MONTEL, *C. R. Acad. Sci. Paris C* **273**, 462 (1971).
10. C. REY, J. C. TROMBE, ET G. MONTEL, *C. R. Acad. Sci. Paris C* **273**, 1081 (1971).
11. J. H. LUNSFORD, *J. Chem. Phys.* **46**, 4347 (1967).
12. J. H. LUNSFORD, *J. Phys. Chem.* **72**, 2141 (1968).
13. G. H. MYERS, W. C. EASLEY, ET B. A. ZILLES, *J. Chem. Phys.* **53**, 1181 (1970).
14. H. ZELDES ET R. LIVINGSTONE, *J. Chem. Phys.*, **35**, 563 (1961).
15. T. H. PEITRZAK ET D. E. WOOD, *J. Chem. Phys.* **53**, 2454 (1970).
16. D. W. JAMES ET R. C. MARSHALL, *J. Phys. Chem.* **72**, 2963 (1968).
17. D. MERGERIAN ET S. A. MARSHALL, *Phys. Rev.* **127**, 2015 (1962).
18. C. JACCARD, *Phys. Rev.* **124**, 60 (1961).
19. J. CUNNINGHAM, *J. Phys. Chem.* **66**, 779 (1962).
20. R. M. GOLDIN ET M. HENCHMANN, *J. Chem. Phys.* **40**, 1554 (1964).
21. R. LIVINGSTONE ET H. ZELDES, *J. Chem. Phys.* **41**, 4041 (1964).
22. J. CUNNINGHAM, Fifth International Symposium on Free Radicals, Uppsala (1963).
23. C. L. GARDNER ET M. A. WEINBERGER, *Canad. J. Chem.* **48**, 1317 (1970).
24. A. D. WALSH, *J. Chem. Soc. London*, 2266 (1953).
25. P. W. ATKINS ET M. C. R. SYMONS, "The Structure of Inorganic Radicals", Elsevier, London (1967).
26. P. COULSON, Victor Henri Volume Commemoratif, Liège (1948).
27. P. SMITH, *J. Phys. Chem.* **60**, 1461 (1956).
28. J. H. FREED, *J. Chem.* **43**, 2372 (1965).