

LA SPECTROSCOPIE DE RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE

Patrick BERTRAND



17, avenue du Hoggar
Parc d'Activité de Courtabœuf - BP 112
91944 Les Ulis Cedex A - France

Grenoble Sciences

Grenoble Sciences est un centre de conseil, expertise et labellisation de l'enseignement supérieur français. Il expertise les projets scientifiques des auteurs dans une démarche à plusieurs niveaux (référés anonymes, comité de lecture interactif) qui permet la labellisation des meilleurs projets après leur optimisation. Les ouvrages labellisés dans une collection de Grenoble Sciences ou portant la mention « Sélectionné par Grenoble Sciences » (« *Selected by Grenoble Sciences* ») correspondent à :

- » des projets clairement définis sans contrainte de mode ou de programme,
- » des qualités scientifiques et pédagogiques certifiées par le mode de sélection (les membres du comité de lecture interactif sont cités au début de l'ouvrage),
- » une qualité de réalisation certifiée par le centre technique de Grenoble Sciences.

Directeur scientifique de Grenoble Sciences

Jean BORNAREL, Professeur à l'Université Joseph Fourier, Grenoble 1

On peut mieux connaître Grenoble Sciences en visitant le site web :

<http://grenoble-sciences.ujf-grenoble.fr>

On peut également contacter directement Grenoble Sciences :

Tél (33) 4 76 51 46 95, e-mail : *grenoble.sciences@ujf-grenoble.fr*

Livres et pap-ebooks

Grenoble Sciences labellise des livres papier (en langue française et en langue anglaise) mais également des ouvrages utilisant d'autres supports. Dans ce contexte, situons le concept de **pap-ebook** qui se compose de deux éléments :

- » un **livre papier** qui demeure l'objet central avec toutes les qualités que l'on connaît au livre papier,
- » un site **web corrélé** ou site **web compagnon** qui propose :
 - › des éléments permettant de combler les lacunes du lecteur qui ne posséderait pas les prérequis nécessaires à une utilisation optimale de l'ouvrage,
 - › des exercices de training,
 - › des compléments permettant d'approfondir, de trouver des liens sur internet, etc.

Le livre du **pap-ebook** est autosuffisant et certains lecteurs n'utiliseront pas le site web compagnon. D'autres pourront l'utiliser, et chacun à sa manière. Un livre qui fait partie d'un **pap-ebook** porte en première de couverture un logo caractéristique et le lecteur trouvera le site compagnon à l'adresse internet suivante :

<http://grenoble-sciences.ujf-grenoble.fr/pap-ebook/nom de l'auteur du livre>

Grenoble Sciences bénéficie du soutien du **Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche** et de la **Région Rhône-Alpes**
Grenoble Sciences est rattaché à l'**Université Joseph Fourier de Grenoble**

La Spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique

Cet ouvrage, labellisé par Grenoble Sciences, est un des titres du secteur Sciences de la matière Collection Grenoble Sciences d'EDP Sciences, qui regroupe des projets originaux et de qualité. Cette collection est dirigée par **Jean BORNAREL**, Professeur à l'Université Joseph Fourier, Grenoble 1.

Comité de lecture de l'ouvrage

- › **E. BELORIZKY**, Professeur à l'Université Joseph Fourier, Grenoble 1
- › **J.L. CANTIN**, Maître de Conférence à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris 6
- › **G. CHOUTEAU**, Professeur à l'Université Joseph Fourier, Grenoble 1
- › **P. TUREK**, Professeur à l'Université de Strasbourg

Cet ouvrage a été suivi par Laura CAPOLO pour la partie scientifique et par Sylvie BORDAGE ET Anne-Laure PASSAVANT du centre technique Grenoble Sciences pour sa réalisation pratique. L'illustration de couverture est l'œuvre d'Alice GIRAUD, d'après des éléments fournis par l'auteur.

Autres ouvrages labellisés sur des thèmes proches (chez le même éditeur)

• *Magnétisme : I Fondements, II Matériaux* (Sous la direction d'E. du Trémolet de Lacheisserie) • *Physique et Biologie* (B. Jacrot) • *Spectroscopies infrarouge et Raman* (R. Poilblanc & F. Crasnier) • *Description de la symétrie. Des groupes de symétrie aux structures fractales* (J. Sivardière) • *Symétrie et propriétés physiques. Des principes de Curie aux brisures de symétrie* (J. Sivardière) • *La Mécanique Quantique. Problèmes résolus, Tome I et II* (V.M. Galitski, B.M. Karnakov & V.I. Kogan) • *Introduction à la mécanique statistique* (E. Belorizky & W. Gorecki) • *Mécanique Statistique. Exercices et problèmes corrigés* (E. Belorizky & W. Gorecki) • *La Cavitation. Mécanismes physiques et aspects industriels* (J. P. Franc et al.) • *La Turbulence* (M. Lesieur) • *Turbulence et déterminisme* (M. Lesieur en collaboration avec l'institut universitaire de France) • *Du soleil à la terre. Aéronomie et météorologie de l'espace* (J. Lilensten & P.L. Blelly) • *Sous les feux du Soleil, vers une météorologie de l'espace* (J. Lilensten & J. Bornarel) • *Mécanique - De la formulation lagrangienne au chaos hamiltonien* (C. Gignoux & B. Silvestre-Brac) • *Problèmes corrigés de mécanique et résumés de cours. De Lagrange à Hamilton* (C. Gignoux & B. Silvestre-Brac) • *Physique des diélectriques* (D. Gignoux & J.C. Peuzin) • *Physique des plasmas collisionnels. Applications aux décharges hautes fréquences* (M. Moisan & J. Pelletier) • *Energie et environnement. Les risques et les enjeux d'une crise annoncée* (B. Durand) • *L'énergie de demain* (Groupe Energie de la Société Française de Physique Sous la direction de Jean-Louis Bobin, Elisabeth Huffer & Hervé Nifenecker) • *Éléments de Biologie à l'usage d'autres disciplines, de la structure aux fonctions* (Philippe Tracqui & Jacques Demongeot) • *Sciences expérimentales et connaissance du vivant. La méthode et les concepts* (Pierre Vignais & Paulette Vignais) • *La biologie des origines à nos jours* (Pierre Vignais) • *Naissance de la Physique* (Michel Soutif)

et d'autres titres sur le site internet :

<http://grenoble-sciences.ujf-grenoble.fr>

ISBN 978-2-7598-0554-9

© EDP Sciences, 2010

- » Des équipements cryogéniques permettent de faire varier la température de l'échantillon et de la mesurer.

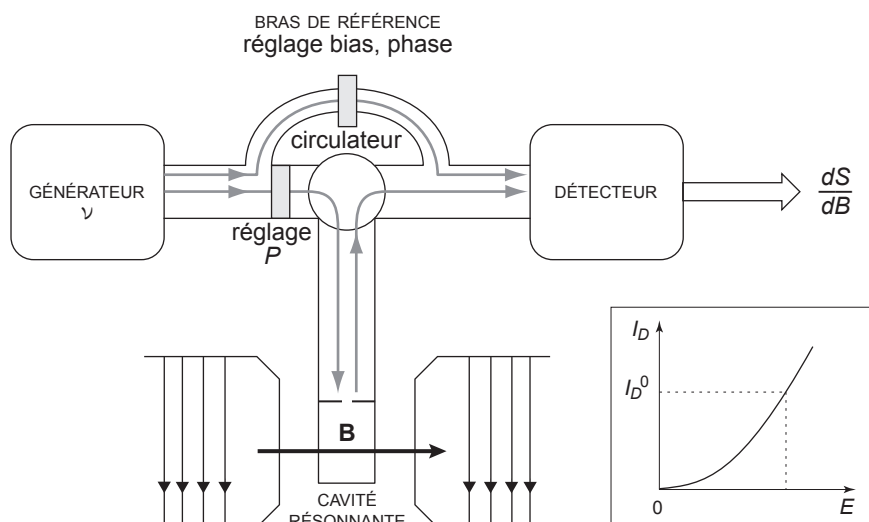


Figure 1.5 - Schéma de principe d'un spectromètre RPE

Le rayonnement est «aiguillé» comme indiqué grâce au circulateur. L'encart représente l'allure de la caractéristique $I_D(E)$ de la diode de détection. A la résonance, la variation de I_D autour de I_D^0 est proportionnelle à la puissance absorbée par l'échantillon.

1.5.3 - Réglage du spectromètre

Avant chaque enregistrement, il faut régler le spectromètre de façon à détecter correctement le signal d'absorption. Les principales étapes sont les suivantes :

- » La fréquence du générateur est ajustée à la fréquence propre de la cavité. Lorsque le spectromètre est placé en mode *TUNE* (terminologie de la Société BRUKER), l'écran indique comment la puissance réfléchie par la cavité varie en fonction de la fréquence du rayonnement. Quand on change manuellement cette fréquence, on observe un minimum étroit très marqué à la fréquence propre de la cavité, pour laquelle la puissance absorbée par la cavité est maximale.
- » Pour régler le «bias» et la phase, on se place en mode *OPERATE*. La fréquence du générateur est alors asservie à celle de la cavité par le «contrôle automatique de fréquence» et on affine le réglage manuel en minimisant le signal d'erreur (*lock offset*) qui commande l'asservissement. L'étape suivante consiste à fixer le courant de polarisation de la diode à $I_D^0 = 200 \mu A$ en jouant sur le «bias», après avoir diminué fortement la puissance P du rayonnement incident sur la cavité de façon à supprimer le rayonnement réfléchi (figure 1.5). Pour régler la phase, on rétablit un rayonnement réfléchi en augmentant P . Le courant de la diode résulte alors de l'interférence entre le rayonnement réfléchi et le rayonnement issu du bras de référence et on ajuste la phase de telle sorte que ce courant soit maximum.

l'interaction entre le moment magnétique électronique μ du centre et la composante magnétique du rayonnement peut induire des transitions entre les niveaux d'énergie qui vérifient la règle de sélection :

$$\Delta M_I = 0 \text{ et } \Delta M_S = \pm 1$$

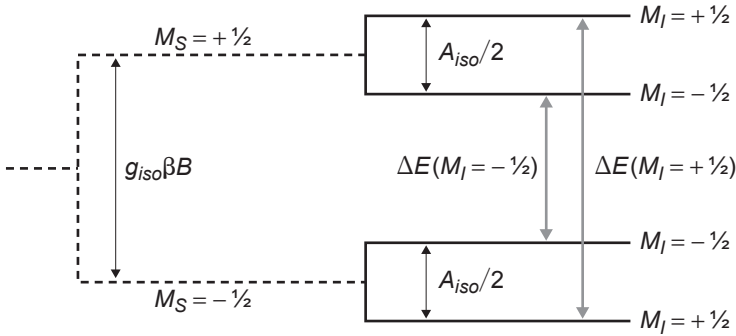


Figure 2.1 - Niveaux d'énergie d'un centre paramagnétique de spin $S = \frac{1}{2}$ placé dans un champ \mathbf{B} , qui interagit avec un noyau de spin $I = \frac{1}{2}$. Les valeurs de M_I qui repèrent les niveaux d'énergie sont données pour $A_{iso} > 0$, et les flèches indiquent les transitions permises.

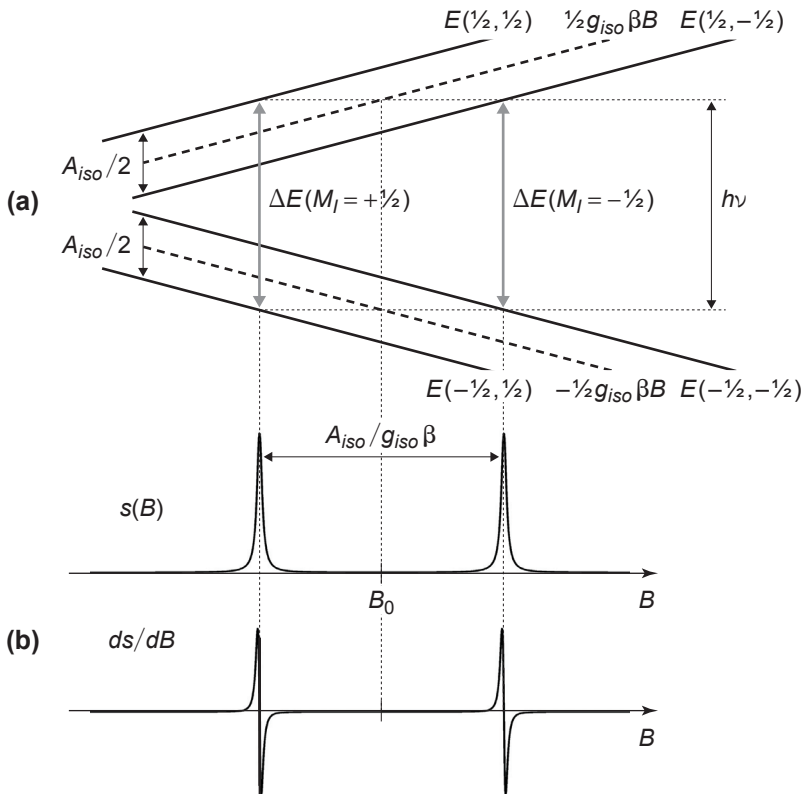


Figure 2.2 - (a) Niveaux d'énergie de la figure 2.1 en fonction de B
 (b) Allure du signal d'absorption et de sa dérivée.

Nous verrons au chapitre 4 que ce triplet constitue une véritable *signature* de la molécule que l'on peut souvent déterminer à partir du spectre RPE.

Pour simplifier l'écriture du moment magnétique, utilisons les axes principaux $\{x, y, z\}$ comme repère. L'équation [3.13] est alors équivalente à l'équation matricielle :

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = -\beta \begin{bmatrix} g_x & 0 & 0 \\ 0 & g_y & 0 \\ 0 & 0 & g_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad [3.14]$$

L'interaction $-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$ s'écrit :

$$H_{Zeeman} = -(\mu_x B_x + \mu_y B_y + \mu_z B_z)$$

En utilisant l'équation [3.14], on obtient l'hamiltonien :

$$\hat{H}_{Zeeman} = \beta(g_x B_x \hat{S}_x + g_y B_y \hat{S}_y + g_z B_z \hat{S}_z) \quad [3.15]$$

La trace des opérateurs $(\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z)$ étant nulle (section 3.2.5), il en est de même de celle de \hat{H}_{Zeeman} , ce qui montre que la *moyenne* de ses valeurs propres est nulle. La détermination des valeurs propres et des vecteurs propres de l'hamiltonien est moins directe que lorsque le moment magnétique est isotrope. En effet, la matrice qui représente \hat{H}_{Zeeman} dans la base des vecteurs propres communs à (\hat{S}^2, \hat{S}_z) n'est pas diagonale à cause des éléments de matrice de \hat{S}_x et \hat{S}_y , et il en est de même si on choisit comme axe de quantification la direction Z de \mathbf{B} . Une procédure simple permet néanmoins de résoudre le problème. Commençons par poser

$$\mathbf{B} = B \mathbf{u}$$

où $\mathbf{u}(u_x, u_y, u_z)$ est le vecteur *unitaire* dans la direction de \mathbf{B} (figure 3.2). H_{Zeeman} devient :

$$H_{Zeeman} = \beta B (g_x u_x S_x + g_y u_y S_y + g_z u_z S_z) \quad [3.16]$$

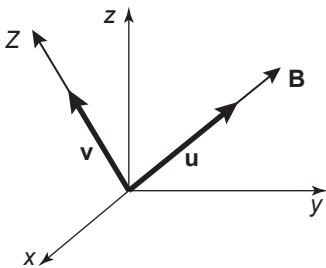


Figure 3.2 - Directions importantes pour la «diagonalisation» de l'hamiltonien [3.15]. $\{x, y, z\}$ sont les axes principaux de la matrice $\hat{\mathbf{g}}$, \mathbf{B} le champ magnétique. Les vecteurs unitaires \mathbf{u} et \mathbf{v} définissent respectivement la direction de \mathbf{B} et l'axe de quantification Z .

Montrons qu'on peut l'écrire sous la forme

$$H_{Zeeman} = g' \beta B (v_x S_x + v_y S_y + v_z S_z) \quad [3.17]$$

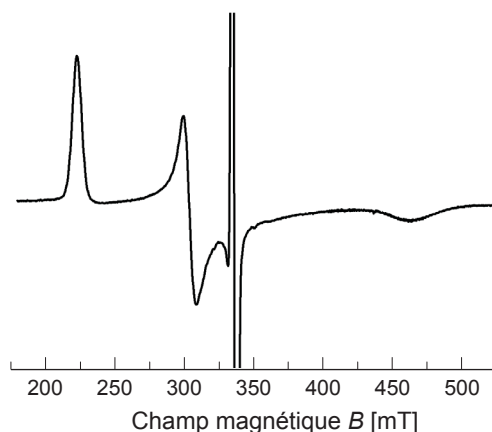


Figure 4.8 - Spectre d'une solution gelée d'une enzyme, le flavocytochrome b_2 . Le signal très anisotrope dû à l'hème est caractérisé par $g_x = 1,45$, $g_y = 2,22$, $g_z = 3,01$ (tableau 4.5). Le signal radicalaire étroit à $g \approx 2$ est celui de la flavine à l'état semiquinone. Conditions expérimentales : température 15 K, fréquence micro-onde 9,40917 GHz, puissance 1 mW. Modulation : fréquence 100 kHz, amplitude pic à pic 2 mT.

4.3.3 - Remarques sur le spectre donné par une poudre polycristalline ou une solution gelée

- » Pour bien comprendre la nature du spectre qui apparaît sur l'écran du spectromètre lorsque ce type d'échantillon est soumis à un balayage en champ, il faut réaliser que pour chaque valeur de B , seules entrent en résonance les molécules dont l'orientation par rapport à \mathbf{B} est telle que la valeur de g' vérifie l'équation [4.4]. Imaginons que les molécules soient équipées d'un pixel qui émet un flash à la résonance, et qu'un « démon de la RPE » installé dans la cavité du spectromètre les observe. Il constaterait que le balayage en champ provoque l'allumage successif des molécules qui « résonnent » pour chaque valeur de B , chaque molécule s'allumant une fois et une seule pendant la durée totale du balayage. Moins chanceux que le démon, l'expérimentateur ne détecte que le signal d'absorption $s(B)$ qui représente en quelque sorte la somme de tous les flash émis pour une valeur B du champ, l'intensité de chacun étant d'ailleurs pondérée par sa *probabilité de transition*, comme nous le verrons au chapitre 5.
- » Pour un échantillon polycristallin ou une solution gelée de molécules, l'anisotropie du moment magnétique entraîne un *étalement des raies de résonance* sur la plage de champ déterminée par le plus petit et le plus grand des trois nombres (g_x , g_y , g_z). Si toutes les orientations des molécules sont possibles et équiprobables, le spectre ne dépend pas de l'orientation de l'échantillon par rapport à \mathbf{B} . Ce type de spectre est qualifié de « spectre de poudre ».

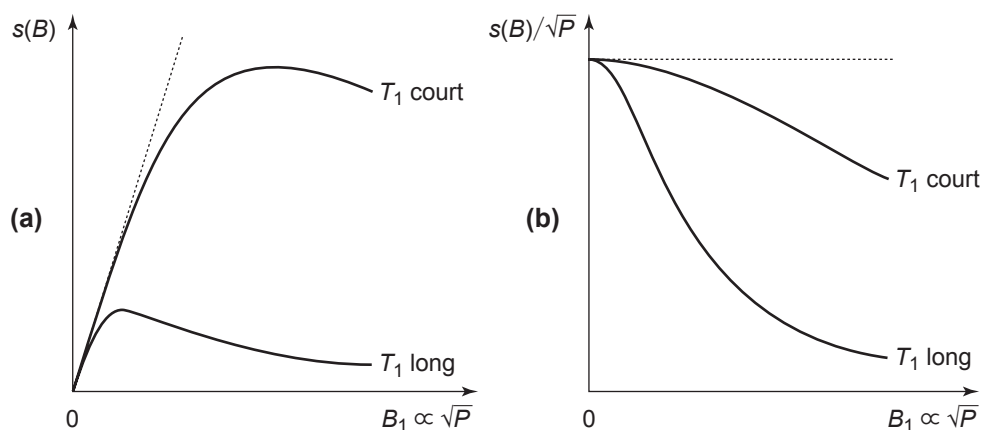


Figure 5.8 - (a) Variation de l'amplitude du signal d'absorption $s(B)$ en fonction de B_1 (b) Variation du rapport $s(B)/\sqrt{P}$. Les droites en pointillés correspondent au régime non-saturé.

L'expression [5.24] montre que la valeur de B_1 pour laquelle la saturation commence est d'autant plus petite que T_1 est long (figure 5.8a) et que g_P est grand. Elle montre aussi que la saturation est d'autant plus forte que $f(B - B_0')$ est grand : le centre de la raie se sature plus vite que les ailes, ce qui entraîne un *élargissement* de la raie de résonance à forte saturation. On utilise parfois une autre représentation où l'on porte le rapport $s(B)/\sqrt{P}$ en fonction de \sqrt{P} (figure 5.8b) : ce rapport est constant hors saturation, puis il diminue et tend vers zéro aux fortes saturations. Dans les deux représentations, la forme exacte de la courbe dépend de la valeur de T_1 , du facteur d'intensité g_P et de la forme de la raie décrite par $f(B - B_0')$.

Tout ce qui précède concerne la raie de résonance donnée par les molécules dont l'orientation par rapport à \mathbf{B} est définie par un couple (θ, φ) donné. Dans l'équation [5.24], les quantités qui dépendent de cette orientation sont la position B_0' de la raie, son facteur d'intensité g_P et T_1 . On conçoit que le spectre RPE, qui résulte de la superposition des raies produites par toutes les molécules de l'échantillon, puisse avoir un comportement complexe en régime saturé. Pour le décrire, on relève une « courbe de saturation » qui représente la variation de l'amplitude en un point du spectre en fonction de \sqrt{P} , et on peut caractériser la « résistance à la saturation » en ce point par la puissance $P_{1/2}$ pour laquelle le rapport (amplitude/ \sqrt{P}) est divisé par 2. Bien que la forme de ces courbes soit semblable à celles représentées sur la figure 5.8, leur analyse quantitative à partir de l'équation [5.24] n'est pas simple car l'amplitude en un point du spectre résulte de la superposition de raies qui correspondent à des valeurs différentes de (θ, φ) . L'interprétation est plus facile si la mesure est faite aux valeurs extrêmes du champ qui correspondent à des directions canoniques de \mathbf{B} (voir section 9.4).

Jusqu'à présent, nous avons considéré que la raie de résonance est une lorentzienne dont la largeur est déterminée par le temps de relaxation spin-spin T_2 (figure 5.3b). On dit dans ce cas que la raie est « homogène ». En réalité, la raie donnée par les

Complément 3

Raies homogènes et raies inhomogènes

La *largeur* des raies de résonance est une caractéristique importante du spectre. A intensité égale, les raies étroites ont une amplitude plus grande que les raies larges et elles donnent des structures mieux résolues. Nous décrivons ici brièvement les principaux mécanismes d'élargissement des raies RPE.

Raie homogène

On dit qu'une raie est *homogène* lorsque sa largeur est déterminée par la durée de vie des états entre lesquels a lieu la transition. En spectroscopie RPE, les interactions dipolaires entre les centres paramagnétiques d'un échantillon dilué produisent des raies homogènes de forme lorentzienne dont la demi largeur à mi hauteur δB est liée au temps de relaxation spin-spin T_2 par l'équation [5.11](figure 5.14a) :

$$\delta B = \hbar/g'\beta T_2$$

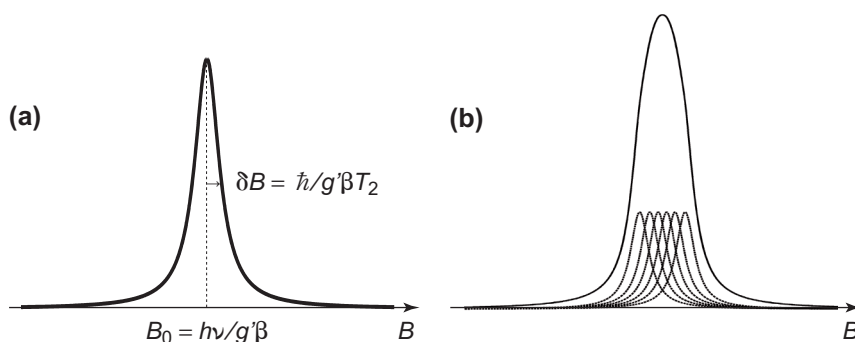


Figure 5.14 - Raies homogène et inhomogène **(a)** Raie homogène : sa largeur est déterminée par le temps de relaxation spin-spin T_2 . **(b)** Raie inhomogène résultant de la superposition d'un ensemble de raies homogènes.

Les interactions dipolaires entre deux entités paramagnétiques varient avec la distance comme $1/r^3$ (annexe 3). Quand N centres sont répartis uniformément dans un volume V , le cube de leur distance moyenne est de l'ordre de V/N . δB est donc proportionnel à N/V , c'est-à-dire à la *concentration*. En adaptant l'expression obtenue pour des spins nucléaires [ABRAGAM, 1967] à des centres paramagnétiques de spin $1/2$ et de matrice \tilde{g} isotrope, on obtient

$$\delta B \approx (2\pi^2/3\sqrt{3}) g\beta(N/V)$$

qui peut s'écrire numériquement sous la forme :

$$\delta B(\text{mT}) = 2,1 \times 10^{-3} g [\text{concentration en mM}]$$

$$|\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \leftrightarrow |\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle : B_{//} = B_{\perp} = B_0 ; g_P(-\frac{1}{2}) = 4g_P$$

$$|\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle \leftrightarrow |\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle : B_{//} = B_0 - 2D/g\beta ; B_{\perp} = B_0 + D/g\beta ; g_P(\frac{1}{2}) = 3g_P$$

La densité, le signal d'absorption et le spectre sont représentés sur la figure 6.6. Les pics qui se forment aux extrémités du spectre en $B = B_0 \pm 2D/g\beta$ ne sont pas toujours faciles à observer. Au premier ordre du calcul des perturbations, la transition $|\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \leftrightarrow |\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ donne une raie en B_0 quel que soit θ . Les termes d'ordre supérieur produisent un faible éclatement de cette raie qui n'est pas visible sur la figure 6.6, mais qui apparaîtrait pour $|D| \geq 0,033 \text{ cm}^{-1}$ (1000 MHz).

Comme nous l'avions prévu à la section 6.3.2, les structures caractéristiques du spectre enregistré dans la situation haut champ permettent de déterminer le spin S , la valeur de g et la *valeur absolue* du paramètre D (figures 6.5 et 6.6). La forme du spectre dépend aussi de celle des raies de résonance et, dans certaines conditions, de la *température*. En effet, une variation de température modifie les populations des niveaux d'énergie, ce qui change les proportions relatives des $2S$ composantes et par conséquent la forme du spectre. Par exemple, pour $S = 1$ et $D > 0$, une diminution de température favorise la transition $|1, -1\rangle \leftrightarrow |1, 0\rangle$ au détriment de la transition $|1, 0\rangle \leftrightarrow |1, 1\rangle$ (figure 6.1). Cet effet, qui ne se produit que si la limite « haute température » n'est pas atteinte, peut être exploité pour attribuer les raies et préciser le signe de D .

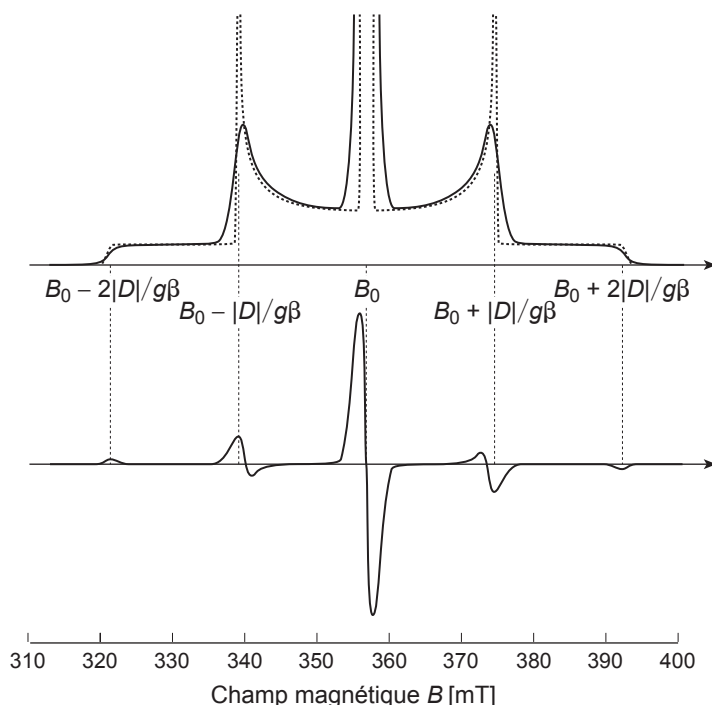


Figure 6.6 - Densité (pointillés) et forme du spectre pour un centre de spin $S = \frac{3}{2}$ de symétrie axiale dans la situation haut champ. Le spectre est calculé pour la fréquence $\nu = 10 \text{ GHz}$ avec $g = 2,00$ et $|D| = 0,017 \text{ cm}^{-1}$ (500 MHz).

Sur le spectre RPE, on ne peut mesurer que la *valeur absolue* des éclatements. Ces relations impliquent que la valeur absolue de l'éclatement le plus grand est approximativement égale à la somme des valeurs absolues des deux autres, ce qui constitue une «signature» de l'interaction dipolaire.

Pour illustrer ces résultats, considérons deux centres de spin $S_A = S_B = 1/2$, caractérisés par $(g_{Ax}=1,95, g_{Ay}=2,00, g_{Az}=2,05)$ et $(g_{Bx}=1,75, g_{By}=1,80, g_{Bz}=1,85)$. En absence d'interaction dipolaire, le spectre RPE est la somme des spectres donné par les deux centres (figure 7.5a). Nous avons calculé numériquement le spectre d'interaction à partir de l'hamiltonien [7.11] (sans le terme d'échange) pour différentes *directions* du vecteur \mathbf{r} par rapport à $\{x, y, z\}$ (figures 7.5b à 7.5e), avec $r = 9 \text{ \AA}$. Pour cette distance, on a $(\mu_0/4\pi)g_B\beta/r^3 = 2,3 \text{ mT}$ pour $g_B = 1,8$ et $(\mu_0/4\pi)g_A\beta/r^3 = 2,5 \text{ mT}$ pour $g_A = 2,0$. Examinons dans quelle mesure les structures de ces spectres sont décrites par les expressions données par l'approximation du premier ordre du calcul des perturbations (équations [7.18]).

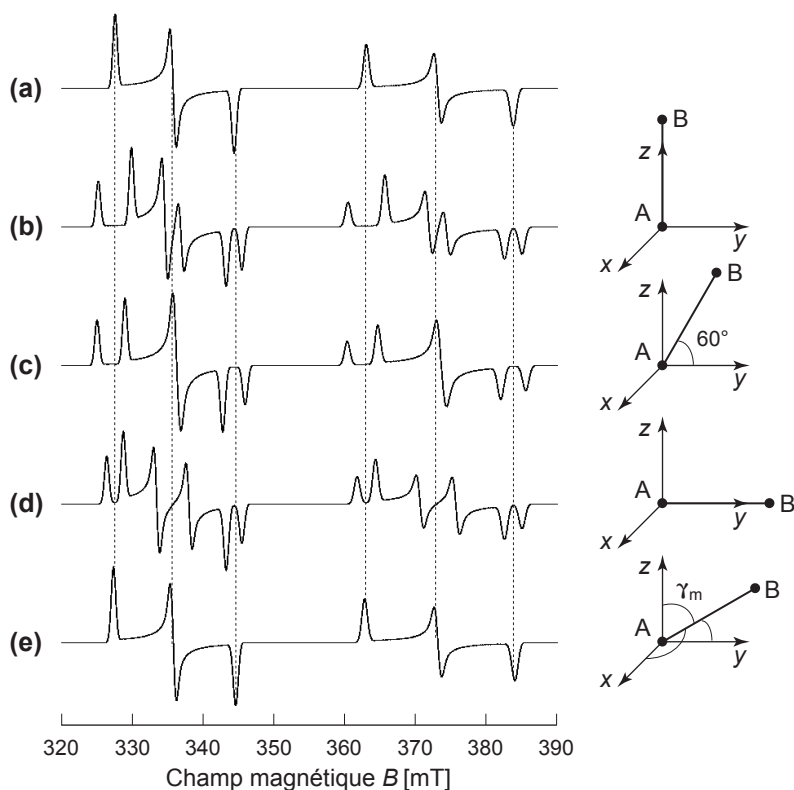


Figure 7.5 - Effet des interactions dipolaires sur les spectres bande X ($\nu = 9,400 \text{ GHz}$) de deux centres A et B caractérisés par $g_{Ax} = 1,95$; $g_{Ay} = 2,00$; $g_{Az} = 2,05$; $g_{Bx} = 1,75$; $g_{By} = 1,80$; $g_{Bz} = 1,85$. Leur distance est $r = 9 \text{ \AA}$ et leur arrangement relatif est indiqué à droite.

Examinons d'abord le cas du composé sandwich bis (cycloheptatriényl)-uranium $[U(\eta^7-C_7H_7)_2]^-$ dans lequel l'uranium est formellement dans l'état $5+$ [GOURIER *et al.*, 1998]. Une solution gelée donne à basse température le spectre bande X de la figure 8.3, caractérisé par $g_{\parallel} = 1,244$ et $g_{\perp} = 2,365$. La symétrie du complexe étant D_{7d} ou D_7 , l'opérateur \hat{H}_{ligand} (équation [8.3]) ne comporte que des termes en \hat{O}_2^0 et \hat{O}_4^0 qui donnent des éléments diagonaux dans la base $\{|J, M_J\rangle\}$ (section 8.2.1). Il est donc représenté par une matrice diagonale dans la base $\{|\frac{5}{2}, M_J\rangle\}$ du multiplet fondamental de l'ion U^{5+} , comme dans le cas de l'ion Ce^{3+} ($4f^1$) en symétrie C_{3h} (section 8.2.2). Il en résulte que les expressions des g effectifs des 3 doublets de KRAMERS données par l'approximation du premier ordre sont identiques à celles calculées pour Ce^{3+} à la section 8.3.4. Les valeurs de g expérimentales ne sont pas très éloignées des paramètres $g_{\parallel}^{eff} = 0,86$, $g_{\perp}^{eff} = 2,57$ prévus pour le doublet $\{|\frac{5}{2}, \frac{1}{2}\rangle, |\frac{5}{2}, -\frac{1}{2}\rangle\}$. Un faible mélange des doublets dû à un abaissement de symétrie à C_{2h} suffit à rendre compte des valeurs expérimentales.

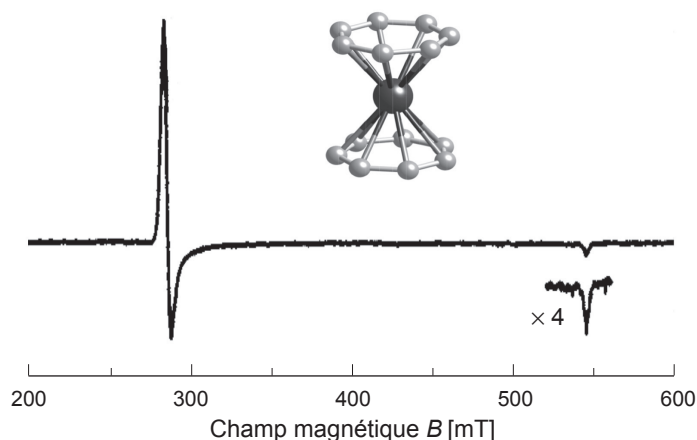


Figure 8.3 - Spectre bande X du composé sandwich $[U(\eta^7-C_7H_7)_2]^-$ à 15 K. Micro-ondes : fréquence 9,44 GHz, puissance 4 mW. Modulation : fréquence 100 kHz, amplitude pic à pic 1 mT.

[Reproduit avec permission d'après GOURIER, D. *et al.*, *Journal of American Chemical Society*, **120**, 6084-6092 © 1998, American Chemical Society]

Des expériences d'ENDOR des protons ont montré que la population de spin des orbitales $2p\pi$ des carbones des cycles heptatriényls est supérieure ou égale à 4×10^{-2} , mettant ainsi en évidence le caractère covalent de l'orbitale occupée par l'électron non-apparié dans ce complexe [GOURIER *et al.*, 1998].

Considérons maintenant des complexes de symétrie octaédrique de Pa^{4+} , U^{5+} , Np^{6+} . Pour cette symétrie, l'opérateur \hat{H}_{ligand} s'écrit :

$$\hat{H}_{ligand} = A_4 \langle r^4 \rangle a_4(J) (\hat{O}_4^0 + 5\hat{O}_4^4) + A_6 \langle r^6 \rangle a_6(J) (\hat{O}_6^0 - 21\hat{O}_6^4)$$

où \hat{O}_4^0 et \hat{O}_6^0 sont définis à la section 8.2.1 et \hat{O}_4^4 , \hat{O}_6^4 sont donnés dans [ABRAGAM et BLEANEY, 1970].

Quand les centres paramagnétiques possèdent des niveaux excités proches, les processus de relaxation sont particulièrement efficaces et le spectre disparaît parfois à une température relativement basse sous les effets combinés de la diminution d'intensité et de l'élargissement par relaxation.

9.3.3 - Une étude de cas : recherche de l'origine de l'éclatement des raies d'un spectre RPE

Pour illustrer l'importance des paramètres fréquence, puissance et température et l'intérêt des mesures d'intensité, montrons comment on peut les utiliser pour déterminer l'origine des éclatements visibles sur un spectre. Supposons qu'une solution gelée contenant un nombre N connu de molécules donne à très basse température un des deux spectres représentés sur la figure 9.7. Ces spectres présentent des structures que nous cherchons à interpréter.

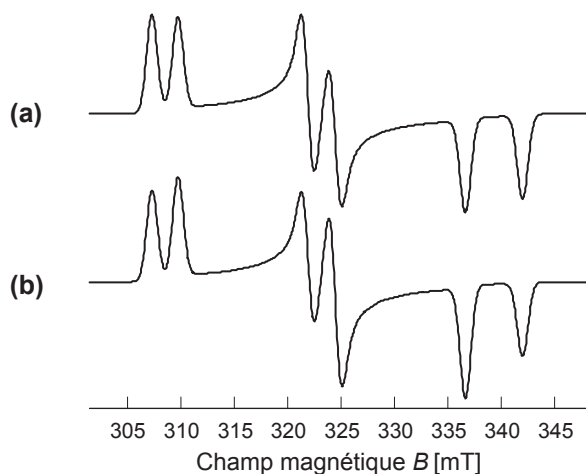


Figure 9.7 - Spectres RPE comportant des éclatements de raies d'origines différentes. La fréquence micro-onde est égale à 9,5 GHz.

- » Le calcul des nombres $h\nu/\beta B$ qui repèrent les positions des barycentres des raies éclatées donne 2,00, 2,10, 2,20. Ces valeurs étant proches de $g_e = 2,0023$, on en déduit que les centres paramagnétiques ont un spin $S = \frac{1}{2}$.
- » La première étape consiste à s'assurer que les structures visibles sur la figure 9.7 ne proviennent pas de la simple superposition de 2 spectres donnés par deux types de centres paramagnétiques de matrices \tilde{g} légèrement différentes. La mesure de l'intensité totale du spectre peut permettre de conclure : une intensité correspondant à un centre paramagnétique par molécule élimine cette hypothèse. D'autre part, si le spectre est dû à deux types de centres, leurs temps de relaxation spin-réseau sont a priori différents. Certaines structures du spectre doivent donc se saturer plus facilement que d'autres à basse température et d'autres doivent s'élargir plus tôt à haute température.

Axes principaux et valeurs principales de la matrice $\tilde{\mathbf{T}}$

Il existe un système d'axes $\{X, Y, Z\}$ tel que la matrice est *diagonale* :

$$\begin{bmatrix} T_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & T_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & T_{ZZ} \end{bmatrix}$$

Ce sont les axes principaux de la matrice $\tilde{\mathbf{T}}$. Les valeurs principales sont les éléments diagonaux :

$$T_{XX} = P \langle (3 r_X^2 - r^2) / r^5 \rangle_\varphi ; T_{YY} = P \langle (3 r_Y^2 - r^2) / r^5 \rangle_\varphi ; T_{ZZ} = P \langle (3 r_Z^2 - r^2) / r^5 \rangle_\varphi \quad [4]$$

Il arrive fréquemment que l'orbitale $\varphi(\mathbf{r})$ possède un axe de symétrie z d'ordre supérieur ou égal à 3 qui passe par le noyau. Les directions x et y sont alors équivalentes vis-à-vis des interactions dipolaires et la matrice $\tilde{\mathbf{T}}$ est axiale d'axe z avec $T_{zz} = T_{//} = -2T_{\perp}$. Donnons quelques exemples (figure A3.2).

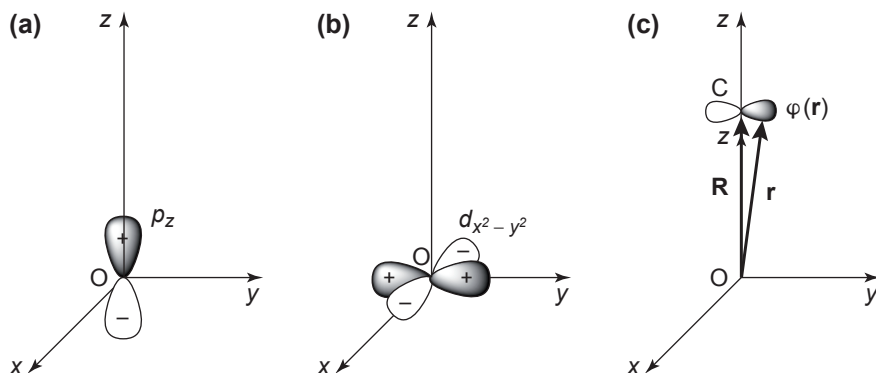


Figure A3.2 - Exemples de situations où la matrice dipolaire $\tilde{\mathbf{T}}$ est axiale. (a, b) L'électron occupe une orbitale centrée sur le noyau, qui admet un axe de symétrie z - (c) L'électron occupe une orbitale centrée en C, loin du noyau situé en O.

$\varphi(\mathbf{r})$ est une orbitale atomique centrée en O

» Dans les radicaux libres, les composantes anisotropes de l'interaction hyperfine avec un noyau ^{13}C ou ^{14}N sont essentiellement déterminées par l'interaction dipolaire avec l'électron de l'orbitale $2p$ du même atome (figure A3.2a). Si on effectue l'intégration sur la partie angulaire de cette orbitale, les équations [4] deviennent [ATHERTON, 1993]:

$$T_{//} = \frac{4}{5} P \langle r^{-3} \rangle_{2p}, \quad T_{\perp} = -\frac{2}{5} P \langle r^{-3} \rangle_{2p}$$

La valeur moyenne $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$ qui ne dépend que de la partie radiale de l'orbitale, est tabulée [MORTON et PRESTON, 1978]. Elle est généralement donnée en unités ato-

CORRECTION DES EXERCICES

Chapitre 1

1.1. Pour n fixé, ℓ peut prendre les valeurs $\{0, 1, 2, \dots, n-1\}$ et à chaque valeur de ℓ correspondent $(2\ell + 1)$ orbitales. La couche comporte donc $\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1)$ orbitales. Montrons que cette somme est égale à n^2 (ce qui est vrai pour $n = 1$) en raisonnant par récurrence. Considérons une couche caractérisée par le nombre $(n + 1)$. Le nombre de ses orbitales est $\sum_{\ell=0}^n (2\ell + 1)$, soit $n^2 + (2n + 1) = (n + 1)^2$.

1.2. $\mu = 3,14 \times 10^{-7} \text{ J T}^{-1}$

1.3. Les équations [1.13] et [1.14] conduisent à :

$$N_- = \frac{N}{1 + e^{(-\Delta E/k_B T)}} ; \quad N_+ = \frac{N e^{(-\Delta E/k_B T)}}{1 + e^{(-\Delta E/k_B T)}}$$

On en déduit l'expression de $(N_- - N_+)$. Pour faire apparaître une tangente hyperbolique, on met en facteur $\exp(-\Delta E/2k_B T)$ au numérateur et au dénominateur.

1.4. $B = 335,8 \text{ mT}$ pour $\nu = 9,4 \times 10^9 \text{ Hz}$; $B = 1,250 \text{ T}$ pour $\nu = 35 \text{ GHz}$;
 $B = 12,50 \text{ T}$ pour $\nu = 350 \text{ GHz}$.

1.5. La différence entre x et $\text{th}x$ est inférieure à 2% pour $x \leq 0,25$. On en déduit que les quantités $h\nu/2k_B T$ et $\text{th}(h\nu/2k_B T)$ diffèrent de moins de 2% quand $T \geq 2h\nu/k_B$, soit $T \geq 3,4 \text{ K}$ pour $\nu = 35 \text{ GHz}$ et $T \geq 34 \text{ K}$ pour $\nu = 350 \text{ GHz}$.

1.6. Lorsque la concentration des centres paramagnétiques est trop grande, leurs interactions entraînent un éclatement des raies de résonance (chapitre 7) qui se manifeste par un élargissement du spectre.

Chapitre 2

2.1. $\rho(0) = (\Phi(0))^2 = (1/\pi) a_0^{-3} = 2,148 \times 10^{30} \text{ m}^{-3}$. $A = 1423 \text{ MHz}$. $\lambda = 0,21 \text{ m}$.

2.2. a) Les 4 protons équivalents donnent un motif de 5 raies séparées de $|A_1|/g_{iso}\beta$, d'intensités relatives (1 : 4 : 6 : 4 : 1) (complément 2). L'interaction avec le cinquième proton fait éclater chaque raie en deux raies de même intensité séparées de $|A_2|/g_{iso}\beta$.