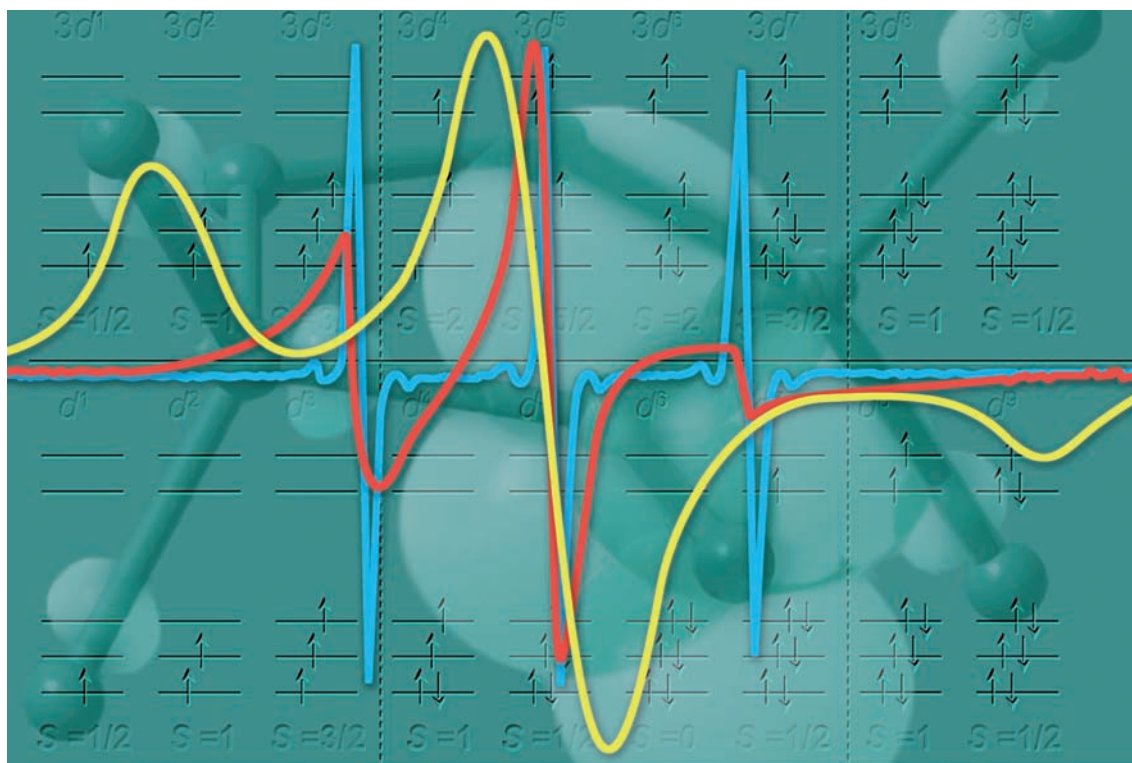




# LA SPECTROSCOPIE DE RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE

## FONDEMENTS

■ Patrick BERTRAND



**LA SPECTROSCOPIE  
DE RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE  
ELECTRONIQUE**

## *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](mailto: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 ÉLECTRONIQUE**

**Patrick BERTRAND**



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

## 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. Liliensten & P.L. Blelly) • *Sous les feux du Soleil, vers une météorologie de l'espace* (J. Liliensten & 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

# AVANT-PROPOS

Après avoir été longtemps l'apanage de physiciens capables de construire les équipements et d'interpréter les spectres, la spectrométrie de résonance paramagnétique électronique (RPE) s'est avérée être une technique très efficace pour étudier des phénomènes extrêmement variés. Voici quelques exemples qui illustrent la diversité et l'intérêt de ses applications actuelles :

- » L'élaboration de nouveaux matériaux pour l'électronique, les télécommunications, l'imagerie, les lasers, les futurs calculateurs quantiques.
- » La datation de roches et de sédiments pour la minéralogie, la paléontologie et l'archéologie, la recherche des premières traces de la vie dans la matière organique fossile.
- » L'analyse du mécanisme catalytique des enzymes et de leurs modèles, en particulier dans le contexte des biotechnologies.
- » L'élaboration de pièges pour étudier les radicaux engendrés par un stress oxydant, l'identification d'espèces radicalaires impliquées dans des allergies, l'élucidation du rôle des ions métalliques dans les maladies neurovégétatives.
- » Les techniques dosimétriques, comme l'oxymétrie *in vivo* ou la dosimétrie des rayonnements ionisants absorbés lors d'une irradiation accidentelle.
- » La chimie de l'environnement. Par exemple, le traçage de la matière organique dissoute dans l'eau ou l'étude du rôle des ions de transition dans la dégradation de la matière végétale.

En France, l'utilisation de la RPE reste limitée par le manque d'information sur ses potentialités, dû en grande partie à l'insuffisance de son enseignement dans les filières universitaires. Les cursus des masters de physique, de chimie et des options de type « biophysique » de certains masters de biochimie comportent souvent un apprentissage des techniques spectroscopiques, mais un cours de RPE digne de ce nom n'y figure pas toujours. Depuis quelques années, l'Association Française de Résonance Paramagnétique Electronique (ARPE) s'efforce de combler ce déficit en formation et en information en organisant chaque année une conférence consacrée aux applications de la RPE et en mettant en place des écoles d'été à l'intention des étudiants en thèse et des chercheurs. Celles qui se sont tenues sous la forme d'Ecoles Thématiques du CNRS en 2006, 2008 et tout récemment en juin 2010, ont connu un vif succès et de nouvelles sessions sont prévues dans l'avenir.

Au cours de ces conférences et de ces écoles, une demande d'ouvrages traitant des fondements de la spectroscopie RPE et de ses applications, et rédigés à l'intention

des débutants, s'est fortement manifestée. En effet, les étudiants et les chercheurs qui désirent s'initier aux bases de la RPE ou qui souhaitent compléter leurs connaissances ne trouvent actuellement dans les rayons des bibliothèques que des livres souvent anciens, de format volumineux et rédigés en anglais. Les principes et les méthodes de la spectroscopie RPE y sont généralement illustrés par des études effectuées sur des échantillons monocristallins contenant des molécules de symétrie élevée. Ces études sont très intéressantes sur le plan théorique, mais elles sont difficiles à comprendre par les débutants et elles n'apportent pas les informations pratiques nécessaires pour interpréter les spectres complexes donnés par la plupart des échantillons qui font l'objet des recherches actuelles, dans lesquels plusieurs types de molécules de basse symétrie sont orientées de façon complètement aléatoire.

C'est pourquoi nous avons pensé qu'il était urgent de mettre à la disposition des étudiants et des chercheurs un « manuel » susceptible d'être lu avec profit par un large public, et dont la rédaction soit clairement orientée vers l'interprétation des spectres et les applications de cette technique. Cet ouvrage est organisé en deux parties :

- » Le premier volume est consacré aux fondements de la spectroscopie RPE. L'accent y est mis sur la compréhension des phénomènes qui déterminent la *forme* et l'*intensité* du spectre. Notre démarche se distingue de celle des ouvrages classiques sur les points suivants :
  - » *La progressivité de l'exposé.* Par exemple, les deux premiers chapitres peuvent être lus avec profit par tout étudiant scientifique de niveau premier cycle, le mot *hamiltonien* n'apparaît qu'au chapitre 3 et les termes d'éclatement en champ nul ne sont traités qu'au chapitre 6. Chaque chapitre se termine par une section « points importants pour les applications » et par quelques exercices simples dont la solution est donnée en fin d'ouvrage. Il s'agit d'applications numériques, d'analyses de spectres ou de démonstrations de résultats utilisés dans le texte principal. La définition des principaux termes utilisés dans le livre est rappelée dans un *glossaire*.
  - » *Un apprentissage à plusieurs niveaux :* chaque chapitre comporte des *compléments* dont la lecture n'est pas indispensable pour la compréhension du texte principal, mais qui peuvent intéresser les lecteurs plus exigeants. Certains calculs y sont détaillés, des points particuliers y sont développés. Des *annexes* à caractère plus général figurent aussi en fin d'ouvrage.
  - » *Un contenu original.* Le formalisme de la mécanique quantique est considéré ici comme une « trousse à outils » destinée à analyser la forme et l'intensité du spectre RPE, dont on peut trouver la justification dans les traités spécialisés. L'outil de base, le calcul des perturbations, est présenté de façon moins abstraite que dans le formalisme habituel. Nous avons insisté sur la différence entre les interactions magnétiques auxquelles sont soumises les électrons non appariés d'un centre et les opérateurs de l'hamiltonien de spin qui reproduisent leurs effets sur l'état fondamental. L'*intensité* des raies, qui est au cœur du phénomène de résonance, est souvent traitée trop succinctement dans les ouvrages classiques. Nous avons détaillé le calcul qui conduit à son expression, en insistant sur l'in-

térêt pratique des mesures d'intensité qui pourraient être plus souvent exploitées dans les applications de la RPE. Nous avons démontré la plupart des expressions que nous avons utilisées, partageant sur ce point l'opinion de notre collègue Blaise PASCAL : « *on se persuade mieux, pour l'ordinaire, par les raisons qu'on a trouvées soi-même, que par celles qui sont venues dans l'esprit des autres* » (*Pensées*, 1670). L'exposé est illustré par de nombreux schémas originaux et par des spectres non publiés aimablement communiqués par des collègues.

- » Le second volume présentera des exemples d'applications de la spectroscopie RPE dans différents domaines relevant de la chimie, la biologie et la physique. Il sera rédigé par des spécialistes et s'appuiera largement sur le contenu du premier volume même si des développements sont parfois nécessaires. Il s'adressera à des débutants aussi bien qu'à des chercheurs confirmés. Ses objectifs sont en effet multiples :
  - Montrer comment les principes exposés dans le premier volume sont mis en œuvre dans des cas concrets.
  - Présenter un ensemble de méthodes et de techniques susceptibles d'être exploitées dans d'autres applications que celles pour lesquelles elles ont été développées. Par exemple, une procédure de calibration des ions  $\text{Fe}^{3+}$  dans une kaolinite peut s'avérer très utile pour quantifier le signal dû au « fer libre » qui est omniprésent dans les échantillons de métalloprotéines. De même, les problèmes posés par le calcul du spectre d'une paire faiblement couplée par des interactions dipolaire et d'échange sont toujours les mêmes, qu'il s'agisse d'ions de terres rares en substitution dans un cristal ou de centres métalliques dans une macromolécule biologique.
  - Illustrer la grande diversité des applications actuelles de la spectroscopie RPE. Cette particularité mérite d'être soulignée à une époque où la pluridisciplinarité est devenue un mot clé, et dans le contexte de la mise en place des Très Grandes Infrastructures de Recherche en France.

### *Remarques sur les grandeurs physiques et leurs unités*

- » La seule grandeur mécanique utilisée est le *moment cinétique* qui s'exprime en joule seconde (J s). En pratique, on le remplace par un « moment cinétique réduit » sans dimension défini dans la section 1.4.1. Les grandeurs magnétiques sont le *champ* (ou induction) *magnétique*, qui s'exprime en tesla (T) et le *moment magnétique* qui s'exprime en ampère mètre carré ( $\text{A m}^2$ ) ou en joule tesla<sup>-1</sup> ( $\text{J T}^{-1}$ ). Dans certains ouvrages, le champ magnétique est encore exprimé en gauss (G) ( $1 \text{ G} = 10^{-4} \text{ T}$ ).
- » L'unité légale d'énergie, le joule (J), n'est pas du tout adaptée à la mesure des faibles écarts entre les niveaux d'énergie des atomes et des molécules qui sont exploités par les techniques spectroscopiques. En spectroscopie RPE, on utilise :
  - La *fréquence*  $\nu$  définie par  $\nu = E/h$ , où  $E$  est l'énergie et  $h$  la constante de PLANCK ( $h = 6,6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ), que l'on exprime en MHz ou en GHz :

$$1 \text{ MHz} = 6,6261 \times 10^{-28} \text{ J}$$



- Le *nombre d'onde* défini par  $1/\lambda = E/hc$  où  $c$  est la célérité de la lumière dans le vide, que l'on exprime en  $\text{cm}^{-1}$  :

$$\begin{aligned}1 \text{ cm}^{-1} &= 1,9864 \times 10^{-23} \text{ J} \\ &= 2,9979 \times 10^4 \text{ MHz}\end{aligned}$$

Les constantes physiques fondamentales et quelques formules de conversion d'unités sont données en page 1.

## *Remerciements*

De nombreux collègues ont contribué à la réalisation de ce livre en me communiquant des figures et des spectres ou en relisant certains chapitres :

Carole BAFFERT, Valérie BELLE, Frédéric BIASO, Bénédicte BURLAT, Pierre CECALDI, Pierre DORLET, Emilien ETIENNE, André FOURNEL, Yves FRAPART, Philippe-GOLDNER, Didier GOURIER, Stéphane GRIMALDI, Christophe LÉGER, Marlène MARTINHO, Béatrice TUCCIO, Philippe TUREK, Hervé VEZIN et, tout particulièrement, Geneviève BLONDIN.

Je leur suis reconnaissant de m'avoir offert une denrée précieuse, un peu de leur temps.

Je tiens aussi à remercier tous les membres de l'équipe de Grenoble Sciences dont j'ai apprécié le professionnalisme et la disponibilité.

# SOMMAIRE

<b>Constantes fondamentales - Conversion d'unités</b> .....	1
<b>Chapitre 1</b> - Le phénomène de résonance paramagnétique électronique .....	3
<b>Chapitre 2</b> - Structure hyperfine du spectre en régime isotrope .....	27
<b>Chapitre 3</b> - Introduction au formalisme de l'espace des états de spin L'opérateur hamiltonien.....	51
<b>Chapitre 4</b> - Conséquences de l'anisotropie des matrices $\tilde{g}$ et $\tilde{A}$ sur la forme du spectre des radicaux et des complexes d'ions de transition .....	83
<b>Chapitre 5</b> - Intensité du spectre, saturation, relaxation spin-réseau .....	125
<b>Chapitre 6</b> - Le terme d'éclatement en champ nul Spectre RPE des centres paramagnétiques de spin supérieur à $\frac{1}{2}$ .....	161
<b>Chapitre 7</b> - Effets des interactions dipolaire et d'échange sur le spectre RPE Biradicaux et complexes polynucléaires .....	195
<b>Chapitre 8</b> - Spectre RPE des complexes d'ions de terres rares et d'actinides.....	233
<b>Chapitre 9</b> - Effet des paramètres instrumentaux sur la forme et l'intensité du spectre Introduction aux méthodes de simulation.....	259
<b>Annexe 1</b> - Expression du moment magnétique d'un atome ou d'un ion libre .....	293
<b>Annexe 2</b> - Expression des matrices $\tilde{g}$ et $\tilde{A}$ d'un complexe d'ion de transition dans le modèle de champ des ligands.....	299
<b>Annexe 3</b> - Interactions dipolaires entre le moment magnétique d'un noyau et les moments magnétiques de spin des électrons.....	307
<b>Annexe 4</b> - Quelques propriétés des opérateurs moments cinétiques Coefficients de projection et opérateurs équivalents Application à la formule de LANDÉ et aux interactions hyperfines dipolaires.....	313
<b>Annexe 5</b> - Notion de densité de spin .....	321
<b>Annexe 6</b> - Exemple de calcul du temps de relaxation spin-réseau $T_1$ : le processus direct.....	329
<b>Annexe 7</b> - Eléments de matrice des opérateurs définis à partir des composantes d'un moment cinétique.....	333
<b>Correction des exercices</b> .....	335
<b>Glossaire</b> .....	349
<b>Références</b> .....	353
<b>Index</b> .....	357
<b>Table des matières</b> .....	361

**Vj ku'r ci g'kpvgpvkqpcmf 'ighv'dnc pm**

# CONSTANTES FONDAMENTALES CONVERSION D'UNITÉS

Référence : *Handbook of Chemistry and Physics* (2009-2010) CRC

## Constantes fondamentales

Masse au repos de l'électron	$m_e = 9,109382 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Masse au repos du proton	$m_p = 1,672622 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Charge élémentaire	$e = 1,602176 \times 10^{-19} \text{ C}$
Célérité de la lumière dans le vide	$c = 2,997925 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Constante de BOLTZMANN	$k_B = 1,380650 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Perméabilité du vide	$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H m}^{-1}$
Rayon de BOHR	$a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2 = 5,291772 \times 10^{-11} \text{ m}$
Nombre d'AVOGADRO	$N_A = 6,022142 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Facteur g de l'électron	$g_e = 2,002319$
Constante de PLANCK	$h = 6,626069 \times 10^{-34} \text{ J s}$ $\hbar = 1,054670 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Magnéton de BOHR électronique	$\beta = 9,274009 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$ $h/\beta = 7,144773 \times 10^{-11} \text{ T s}$
Magnéton de BOHR nucléaire	$\beta_N = 5,050783 \times 10^{-27} \text{ J T}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8,314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Constante de FARADAY	$\mathcal{F} = 9,648534 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

## Conversion d'unités

$$\begin{aligned}1 \text{ eV} &= 1,602176 \times 10^{-19} \text{ J} \\1 \text{ cm}^{-1} &= 1,986445 \times 10^{-23} \text{ J} \\1 \text{ MHz} &= 6,626069 \times 10^{-28} \text{ J} \\1 \text{ cm}^{-1} &= 2,997925 \times 10^4 \text{ MHz} \\k_B &= 0,6950356 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1} \\&= 2,083664 \times 10^4 \text{ MHz K}^{-1}\end{aligned}$$

**Vj ku'r ci g'kpvgpvkqpcmf 'ighv'dnc pm**

# 1 - LE PHÉNOMÈNE DE RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE

*Sganarelle* - Ah, Monsieur, c'est un spectre, je le reconnais au marcher.

*Don Juan* - Spectre, fantôme ou diable, je veux voir ce que c'est !

Molière

## 1.1 - Qu'est-ce qu'une expérience de spectroscopie ?

### 1.1.1 - Les échanges d'énergie entre matière et rayonnement

On distingue en physique deux entités de natures très différentes :

- » La *matière* faite de noyaux, d'atomes et de molécules, qui sont caractérisés par leurs niveaux d'énergie.
- » Le *rayonnement* composé de *radiations*. Chaque radiation est une onde électromagnétique, c'est-à-dire l'ensemble formé par un champ électrique  $\mathbf{e}_1(t)$  et un champ magnétique  $\mathbf{b}_1(t)$  qui varient de façon sinusoïdale à la même *fréquence*  $\nu$ . Ces champs sont perpendiculaires entre eux et ils se propagent dans le vide avec une célérité  $c$  égale à  $2,9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ . Une onde électromagnétique *transporte de l'énergie*, et cette énergie est proportionnelle au carré de l'amplitude des champs électriques et magnétiques.

Les entités matérielles et les radiations peuvent *échanger de l'énergie* par quantités discrètes appelées *photons* égales à  $h\nu$ , où  $h$  est la constante de PLANCK ( $h = 6,6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ) et  $\nu$  la fréquence de la radiation. C'est à travers ces échanges que les radiations se manifestent à nous, par l'intermédiaire de nos sens et de nos appareils de mesure. Mais les modalités de ces manifestations dépendent beaucoup de la valeur de la fréquence, et c'est pourquoi les différentes gammes de fréquences ont été mises en évidence et dénommées au fur et à mesure des progrès de la Physique (figure 1.1).

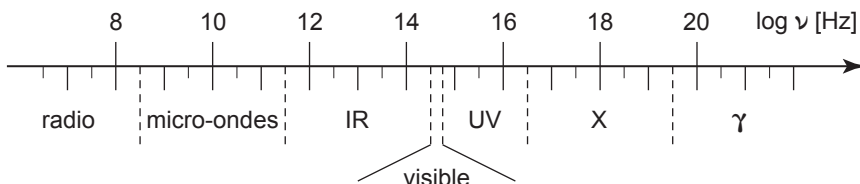


Figure 1.1 - Les différentes gammes du rayonnement électromagnétique

Les échanges d'énergie entre matière et rayonnement jouent un rôle fondamental dans tous les processus qui ont lieu dans l'Univers. Charles FABRY en donne clairement la raison dans son ouvrage *Les Radiations* paru en 1946 : *Les radiations se propagent à travers l'espace indépendamment de toute matière ; dans l'espace vide elles ne subissent aucune perte d'énergie, et aucune radiation ne peut y prendre naissance. Un rayonnement ne peut naître ni mourir en l'absence de matière. Les deux actes fondamentaux, naissance d'un rayonnement et son absorption, impliquent un échange d'énergie entre matière et rayonnement.* Ces échanges prennent d'ailleurs une place de plus en plus grande dans notre vie quotidienne. Il suffit de penser aux domaines des télécommunications (radio, télévision, téléphone, internet) ou de la santé (microchirurgie laser, radiologie X, radiothérapie et stérilisation des aliments par rayonnements ultraviolet et gamma). D'une façon beaucoup plus fondamentale, ils jouent un rôle essentiel dans la perception du monde que nous procurent nos sens : c'est l'absorption des photons du rayonnement visible par les cellules de notre rétine qui déclenche la séquence de processus qui aboutit à la *vision*, et c'est l'absorption du rayonnement infrarouge par les neurones de notre peau qui provoque la sensation de *chaleur*. Enfin, n'oublions pas que la vie n'existerait sans doute plus sur Terre sans la photosynthèse, qui repose sur l'interaction entre le rayonnement solaire et des molécules aux propriétés extraordinaires, les chlorophylles.

### 1.1.2 - Les techniques spectroscopiques

L'échange d'énergie entre rayonnement et matière n'a lieu que quand certaines conditions sont vérifiées. En particulier :

- » Il doit exister une *interaction* entre le champ électromagnétique et des entités élémentaires de la matière.
- » L'énergie  $h\nu$  d'un photon doit être égale à la différence d'énergie entre deux niveaux de ces entités.

Bien avant que ces conditions fussent connues, de nombreuses expériences mettant en jeu des échanges d'énergie avaient été réalisées et avaient permis de faire progresser nos connaissances sur la nature du rayonnement et sur la constitution de la matière. On peut considérer que la première de ces expériences eut lieu en 1669, quand Isaac NEWTON entreprit l'étude rationnelle de la décomposition de la lumière blanche par un prisme. C'est d'ailleurs lui qui qualifia de « spectre » la surprenante apparition de bandes colorées sur un écran. Depuis la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, on a compris que ces échanges d'énergie pouvaient être utilisés pour étudier les propriétés d'un échantillon à l'échelle des atomes et des molécules. Une expérience de spectroscopie consiste à faire interagir une radiation de fréquence bien déterminée avec les constituants d'un échantillon afin de « sonder » leurs niveaux d'énergie. Lorsque les conditions requises sont réunies, cette interaction induit des *transitions* entre certains de ces niveaux, ce qui entraîne une absorption d'énergie qui peut être détectée et mesurée. En faisant varier la fréquence  $\nu$  de la radiation, on obtient un *spectre*

composé de bandes d'absorption qui contient des informations sur les constituants de l'échantillon :

- » La *forme* du spectre reflète le schéma de leurs niveaux d'énergie, qui dépend de leur nature et des détails de leur structure.
- » Son *intensité*, qui est généralement proportionnelle au nombre de constituants présents dans l'échantillon, peut être utilisée pour effectuer des expériences de dosimétrie, de titrage ou de cinétique.

L'expérimentateur qui ne s'intéresse habituellement qu'à certains niveaux d'énergie d'entités microscopiques bien déterminées, utilise un spectromètre qui «travaille» dans une gamme de fréquence appropriée et dans lequel l'interaction entre le rayonnement et ces entités est optimisée. Toutes les gammes de fréquence du rayonnement sont exploitées par les techniques spectroscopiques :

- » les ondes radio en RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) pour obtenir des informations sur les molécules à travers l'éclatement des niveaux d'énergie de leurs noyaux créé par l'application d'un champ magnétique,
- » les micro-ondes (aussi appelées ondes hyperfréquences) pour étudier la structure électronique des molécules par RPE (Résonance Paramagnétique Electronique) à travers leurs propriétés magnétiques,
- » le rayonnement infrarouge pour sonder les niveaux d'énergie rotationnelle et vibrationnelle des molécules,
- » le rayonnement UV-visible pour étudier les niveaux d'énergie électronique des molécules ainsi que leurs propriétés vibrationnelles grâce à l'effet RAMAN,
- » le rayonnement X pour sonder les niveaux d'énergie des atomes,
- » le rayonnement gamma dans la spectroscopie MÖSSBAUER, qui permet d'étudier les propriétés électroniques d'atomes et de molécules à travers les niveaux d'énergie de certains noyaux.

Il existe bien des façons d'utiliser une technique spectroscopique. Par exemple, pour identifier une molécule parmi un nombre limité de molécules différentes, il suffit de comparer sa «signature spectrale» à celles répertoriées dans une «bibliothèque», qui est d'ailleurs souvent stockée dans la mémoire des chercheurs expérimentés. De même, pour effectuer des expériences de titrage ou de cinétique, on peut se contenter de mesurer les *variations relatives* d'intensité du spectre. Dans d'autres types d'applications, l'expérimentateur peut être confronté à des formes spectrales qu'il n'a jamais observées ni même rencontrées dans la littérature. Pour identifier les molécules responsables de ces spectres, il doit être capable d'en extraire le maximum de caractéristiques en recourant éventuellement à la simulation numérique, puis de les interpréter pour remonter à leur structure. De la même manière, s'il désire déterminer le nombre de molécules contenues dans un échantillon, il doit savoir mesurer l'intensité du spectre et la comparer à celle d'un échantillon de référence de concentration connue. Enfin, les conditions expérimentales dans lesquelles le spectre est enregistré sont susceptibles de changer sa forme et/ou son intensité. Les para-



mètres expérimentaux qui peuvent être ajustés ne sont pas les mêmes dans toutes les spectroscopies, mais la *température* de l'échantillon, la *fréquence* et l'*intensité* du rayonnement avec lequel il échange de l'énergie jouent toujours un rôle important.

L'expérimentateur qui souhaite accéder à tous ces niveaux d'utilisation d'une technique spectroscopique doit connaître l'ensemble des facteurs qui déterminent la forme et l'intensité du spectre.

## 1.2 - Les spectroscopies magnétiques

Le champ électromagnétique peut interagir avec les entités microscopiques de la matière de deux façons :

1. La composante électrique  $\mathbf{e}_1(t)$  interagit avec les *moments dipolaires électriques* dus à la répartition hétérogène des charges à l'échelle moléculaire. Cette interaction peut induire de nombreuses transitions dans les atomes et les molécules. Elle est responsable des phénomènes que nous avons mentionnés dans la section 1.1.1 et elle est souvent utilisée dans les techniques spectroscopiques.
2. La composante magnétique  $\mathbf{b}_1(t)$  interagit avec les *moments magnétiques* de certaines entités dites *paramagnétiques*. Il s'agit essentiellement :
  - › de certains *noyaux atomiques*, dont le moment magnétique est dû aux protons et aux neutrons,
  - › d'atomes et de molécules comme les radicaux libres et les complexes d'ions de transition, qui possèdent des *électrons non-appariés*. Dans la suite, les entités dont le moment magnétique est d'origine électronique seront appelées des *centres paramagnétiques*.

L'interaction de type magnétique ne concerne que certaines entités matérielles et elle est beaucoup plus faible que l'interaction de type électrique. De plus, les niveaux d'énergie entre lesquels elle pourrait induire des transitions ne sont souvent séparés qu'*en présence d'un champ magnétique*. Ces différentes raisons font que cette interaction ne joue qu'un rôle mineur dans les échanges d'énergie entre rayonnement et matière qui se produisent dans le monde qui nous entoure. Par contre, on l'utilise pour effectuer des *expériences de spectroscopie* en plaçant les entités paramagnétiques dans un champ magnétique  $\mathbf{B}$ . L'échange d'énergie avec le rayonnement n'ayant lieu que lorsque la séparation des niveaux d'énergie créée par  $\mathbf{B}$  est ajustée à l'énergie des photons incidents, ces « spectroscopies magnétiques » sont qualifiées de « résonnantes » : résonance magnétique nucléaire (RMN) lorsque les entités visées sont des noyaux, résonance paramagnétique électronique (RPE) lorsqu'il s'agit de centres paramagnétiques. Ces expériences permettent d'obtenir des informations sur les atomes et les molécules à partir des caractéristiques magnétiques de leurs noyaux ou de leurs électrons.

A côté de la RMN et de la RPE, qui sont très largement utilisées dans les laboratoires, il existe d'autres spectroscopies magnétiques destinées à des applications plus spécifiques :

- » Lorsque les électrons non-appariés d'un centre paramagnétique interagissent avec un noyau paramagnétique, l'intensité de son spectre RPE est modifiée quand on induit des transitions RMN entre certains niveaux d'énergie du noyau. C'est le principe de la spectroscopie ENDOR (*Electron Nuclear Double Resonance*), qui permet de mesurer ces interactions avec une grande précision.
- » Des transitions entre les niveaux d'énergie de certains noyaux paramagnétiques peuvent se produire sans qu'il soit nécessaire de leur appliquer un champ **B**. Ces transitions nécessitent les photons de très haute énergie du rayonnement gamma. C'est le domaine de la spectroscopie MÖSSBAUER.

Nous découvrirons progressivement dans les chapitres suivants les relations qui existent entre la forme du spectre RPE donné par un échantillon et les caractéristiques des centres paramagnétiques qu'il contient. Dans ce chapitre, nous commençons à nous familiariser avec les centres paramagnétiques et nous décrivons le principe d'une expérience de RPE.

## 1.3 - Diversité des centres paramagnétiques

### 1.3.1 - Les deux moments magnétiques de l'électron

D'après la théorie classique de l'électromagnétisme, le mouvement d'un point matériel de masse  $m$  portant une charge électrique  $q$  crée un *moment magnétique*  $\boldsymbol{\mu}$  qui peut s'écrire

$$\boldsymbol{\mu} = (q/2m) \boldsymbol{\sigma} \quad [1.1]$$

où  $\boldsymbol{\sigma}$  est une grandeur mécanique liée au mouvement du point matériel, que l'on appelle son *moment cinétique*. Au complément 1, nous rappelons sa définition et nous vérifions la relation [1.1] dans le cas particulier d'un mouvement circulaire uniforme.

Pour expliquer les phénomènes magnétiques à l'échelle atomique, on a été amené à postuler que cette relation s'applique aussi aux particules élémentaires qui constituent la matière. En particulier, tout électron dont le mouvement est caractérisé par un moment cinétique  $\boldsymbol{\sigma}_l$  possède un moment magnétique donné par

$$\boldsymbol{\mu}_l = -(e/2m_e) \boldsymbol{\sigma}_l \quad [1.2]$$

où  $e$  est la charge élémentaire et  $m_e$  la masse de l'électron. Pour rappeler que les quantités  $\boldsymbol{\sigma}_l$  et  $\boldsymbol{\mu}_l$  ont pour origine le *mouvement* de l'électron, on les nomme « moment cinétique *orbital* » et « moment magnétique *orbital* » de l'électron. Comme beaucoup de grandeurs physiques, les moments cinétiques sont *quantifiés* à l'échelle microscopique. Cela signifie que leurs composantes ne peuvent prendre que certaines valeurs

qui sont définies de la façon suivante: si  $\{x, y, z\}$  est un système d'axes orthogonaux quelconque et  $(\sigma_{lx}, \sigma_{ly}, \sigma_{lz})$  sont les composantes de  $\sigma_l$  dans ce repère, la quantité  $\sigma_l^2 = \sigma_{lx}^2 + \sigma_{ly}^2 + \sigma_{lz}^2$  ne peut prendre que des valeurs de la forme

$$\sigma_l^2 = \ell(\ell + 1)\hbar^2 \quad [1.3]$$

où  $\ell$  est l'un des nombres

$$\ell = 0, 1, 2, \dots \quad [1.4]$$

Le symbole  $\hbar$  représente la quantité  $h/2\pi$  et  $h$  est la constante de PLANCK.

De plus, pour une valeur fixée de  $\ell$ , une des composantes de  $\sigma_l$ , par exemple  $\sigma_{lz}$ , ne peut prendre que des valeurs de la forme

$$\sigma_{lz} = m_\ell \hbar \quad [1.5]$$

et les valeurs possibles de  $m_\ell$  sont

$$m_\ell = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell \quad [1.6]$$

En plus du moment cinétique  $\sigma_l$  lié à son mouvement, chaque électron possède un *moment cinétique de spin*  $\sigma_s$ . Ses composantes obéissent à des relations semblables aux équations [1.3] et [1.5]

$$\sigma_s^2 = s(s + 1)\hbar^2 \quad ; \quad \sigma_{sz} = m_s \hbar$$

Mais alors que  $\ell$  peut prendre toutes les valeurs entières (équation [1.4]), le nombre  $s$  est une *caractéristique intrinsèque* de l'électron au même titre que sa masse ou sa charge, que l'on appelle *son spin*. Ce spin vaut  $s = 1/2$ , ce qui implique que  $m_s$  ne peut prendre que les valeurs  $\pm 1/2$ .

Au moment cinétique de spin  $\sigma_s$  correspond un *moment magnétique de spin*  $\mu_s$ , défini par une relation semblable à l'équation [1.2]

$$\mu_s = -g_e (e/2m_e) \sigma_s \quad [1.7]$$

avec  $g_e = 2,0023$ . Le moment magnétique *total* d'un électron s'écrit donc

$$\mu = -(e/2m_e) (\sigma_l + g_e \sigma_s) \quad [1.8]$$

Etant donné la relation étroite qui existe entre moments cinétiques et moments magnétiques, les moments cinétiques seront omniprésents tout au long de cet ouvrage. On pourrait penser que tout échantillon de matière, qui contient nécessairement un très grand nombre d'électrons, possède un moment magnétique. Il n'en est rien, et ce pour plusieurs raisons :

- » Un échantillon de matière est constitué d'atomes ou de molécules, et nous allons voir que les restrictions qui sont imposées aux électrons dans ces entités sont telles que la somme de leurs moments magnétiques est souvent nulle.
- » Même lorsque les atomes ou les molécules possèdent un moment magnétique, leur résultante au niveau de l'échantillon peut s'annuler sous l'effet de l'agitation thermique.

### 1.3.2 - Les atomes paramagnétiques

Dans le modèle le plus simple de l'atome, les électrons sont considérés comme *indépendants*, chacun étant soumis à l'interaction attractive du noyau et à l'interaction répulsive *moyenne* due aux autres électrons. Dans ces conditions, on montre que [AYANT & BELORIZKY, 2000] :

- » La position de l'électron est *indéterminée* : on ne peut définir que sa densité de probabilité de présence en un point de l'espace, qui est égale au carré d'une fonction appelée *orbitale atomique*. Chaque orbitale est repérée par un triplet de nombres  $(n, \ell, m_\ell)$ . Le nombre  $n$  peut prendre l'une des valeurs  $\{1, 2, 3, \dots\}$ . Pour  $n$  fixé,  $\ell$  peut prendre l'une des  $n$  valeurs  $\{0, 1, 2, \dots, n-1\}$  et  $m_\ell$  l'une des  $(2\ell+1)$  valeurs définies par l'équation [1.6]. Ce triplet détermine la « forme » de l'orbitale. Rappelons par exemple que les nombres  $\ell = 0, 1, 2, 3$  correspondent à des orbitales de type *s, p, d, f*.
- » Lorsqu'un électron « occupe » l'orbitale définie par  $(n, \ell, m_\ell)$ , son énergie et les valeurs possibles des composantes de son moment cinétique orbital sont parfaitement *déterminées* :
  - » Son énergie est définie par les nombres  $(n, \ell)$  :  $E_{n,\ell}$ . Cette énergie, qui est négative, est d'autant plus petite, en valeur absolue, que ces nombres sont grands.
  - » Les valeurs possibles des composantes de son moment cinétique orbital dans un repère cartésien  $\{x, y, z\}$  quelconque sont définies par les équations [1.5] et [1.6].

On utilise aussi la terminologie suivante :

- » Une *couche* est constituée par l'ensemble des orbitales caractérisées par la même valeur de  $n$ . On montre que leur nombre est égal à  $n^2$  (exercice 1.1).
- » Une *sous-couche* est constituée par l'ensemble des  $(2\ell+1)$  orbitales caractérisées par un couple  $(n, \ell)$  donné. Toutes ces orbitales correspondent à la même énergie  $E_{n,\ell}$  : on dit que le niveau d'énergie  $E_{n,\ell}$  est *dégénéré* et que sa dégénérescence est égale à  $(2\ell+1)$ .

Voici les premières couches et sous-couches des atomes, classées *par ordre d'énergie croissante* :

<i>Couche</i>	<i>Sous-couche</i>	<i>Orbitales</i>	
$n = 1$	$\ell = 0$	$m_\ell = 0$	(orbitale 1s)
$n = 2$	$\ell = 0$	$m_\ell = 0$	(orbitale 2s)
	$\ell = 1$	$m_\ell = -1, 0, 1$	(3 orbitales 2p)
$n = 3$	$\ell = 0$	$m_\ell = 0$	(orbitale 3s)
	$\ell = 1$	$m_\ell = -1, 0, 1$	(3 orbitales 3p)
$n = 4$	$\ell = 0$	$m_\ell = 0$	(orbitale 4s)
$n = 3$	$\ell = 2$	$m_\ell = -2, -1, 0, 1, 2$	(5 orbitales 3d)

---

<i>Annexe 6 - Exemple de calcul du temps de relaxation spin-réseau <math>T_1</math> : le processus direct</i> . . . . .	329
<i>Annexe 7 - Eléments de matrice des opérateurs définis à partir des composantes d'un moment cinétique</i> . . . . .	333
<i>Correction des exercices</i> . . . . .	335
<i>Glossaire</i> . . . . .	349
<i>Références</i> . . . . .	353
<i>Index</i> . . . . .	357

**Vj ku'r ci g'kpvgpvkqpcmf 'ighv'dnc pm**