

# La résonance paramagnétique électronique

Geneviève Blondin\* chargée de recherche CNRS, Yves-Michel Frapart\* doctorant

## EPR Spectroscopy

Electron paramagnetic resonance spectroscopy or EPR is a prime method to investigate compounds with a non zero electronic spin. In the first part of this paper, the basis of this technique is exposed in the case of  $S = 1/2$  systems. Exploitation of spectra and structural and electronic informations one can get are particularly stressed. The second part is devoted to recent developments, especially high-frequency EPR and pulsed EPR.

*Résonance paramagnétique électronique, effet Zeeman, interaction hyperfine, RPE haute fréquence, RPE impulsionnelle.*  
*Electron Paramagnetic Resonance, Zeeman effect, hyperfine interaction, high frequency EPR, pulsed EPR.*

La résonance paramagnétique électronique (RPE) est une spectroscopie très utilisée en chimie de coordination. Cette technique repose sur l'interaction entre un champ magnétique et un moment magnétique permanent d'origine électronique. Ne peuvent donc être étudiées par cette méthode que des molécules paramagnétiques comme les radicaux ou les complexes d'ions de métaux de transition ou de terres rares.

L'objectif est ici de montrer que cette spectroscopie permet de tirer divers renseignements sur les composés étudiés : géométrie, nucléarité, structure électronique. Il est bien évident que seuls certains aspects de cette technique seront exposés. Les deux premières parties sont consacrées aux principes fondamentaux (effet Zeeman électronique et interaction hyperfine), les deux dernières traitant de certains développements récents (RPE haute fréquence et RPE impulsionnelle).

\* Laboratoire de chimie inorganique, URA CNRS 420.  
 Institut de chimie moléculaire d'Orsay.  
 Bâtiment 420, Université Paris-Sud, 91 405 Orsay Cedex.

G. Blondin  
 Tél. : 01.69.15.74.36. Fax : 01.69.15.47.54.  
 E.mail : gblondin@icmo.u-psud.fr  
 Y.-M. Frapart  
 Tél. : 01.69.15.78.21. Fax : 01.69.15.47.54.  
 E.mail : yfrapart@icmo.u-psud.fr

## L'effet Zeeman électronique et le tenseur [g]

Les exemples qui vont suivre ont un point commun : les systèmes étudiés possèdent un spin électronique de 1/2, la plus petite valeur non nulle possible.

### Cas d'un système isotrope

L'effet Zeeman électronique désigne l'effet d'un champ magnétique  $\vec{B}$  sur un système possédant un moment magnétique  $\vec{\mu}$ . Si l'on prend le cas d'un système isotrope de spin électronique  $\vec{S}$ , un électron libre par exemple, on a les relations :

$$\vec{\mu} = \gamma \frac{h}{2\pi} \vec{S} = -g\beta_e \vec{S} \quad (1)$$

$h$  désigne la constante de Planck,  $\gamma$  le rapport gyromagnétique,  $\beta_e$  le magnéton de Bohr ( $9,2740 \cdot 10^{-27}$  J.T<sup>-1</sup>) et  $g$  le facteur de Landé (2,0023 pour l'électron libre).

En présence d'un champ magnétique, ce système, traité dans le cadre de la mécanique classique, posséderait une énergie donnée par :

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = g\beta_e \vec{S} \cdot \vec{B} \quad (2)$$

Pour un système quantique, les énergies correspondent aux valeurs propres de l'hamiltonien :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{Zeeman électronique}} &= g\beta_e \hat{B} \cdot \hat{S} \\ &= \beta_e [g B_x \hat{S}_x + g B_y \hat{S}_y + g B_z \hat{S}_z] \end{aligned} \quad (3)$$

Le champ magnétique  $\vec{B}$  créé par l'électroaimant du spectromètre RPE, possède une direction fixe dans l'espace. Le spin électronique étant quantifié et en choisissant comme axe de quantification la direction du champ magnétique, on déduit les niveaux d'énergie du système, appelés niveaux Zeeman :

$$E(m_S) = g \beta_e B m_S \quad \text{avec} \quad m_S = \pm \frac{1}{2} \quad (4)$$

La *figure 1* montre les variations des énergies en fonction du champ magnétique  $B$ .

Outre le champ magnétique  $\vec{B}$ , le spectromètre RPE comporte un dispositif (klystron) engendrant une onde électromagnétique de fréquence  $\nu$ . Le *tableau 1* donne quelques exemples de fréquences utilisées, la plus répandue correspondant à la bande X.

Tableau 1 - Fréquences utilisées en RPE et nom de la bande correspondante.

Bande	Fréquence (GHz)
S	3,2
X	9,4
K	25
Q	35

Lorsque le champ magnétique  $\vec{B}$  prend une amplitude telle que l'écart entre les deux niveaux Zeeman coïncide avec le quantum d'énergie  $h\nu$  de l'onde électromagnétique, cette dernière est absorbée par le système et il se crée un phénomène de résonance. Pour des raisons techniques, c'est en fait le signal dérivé qui est observé.

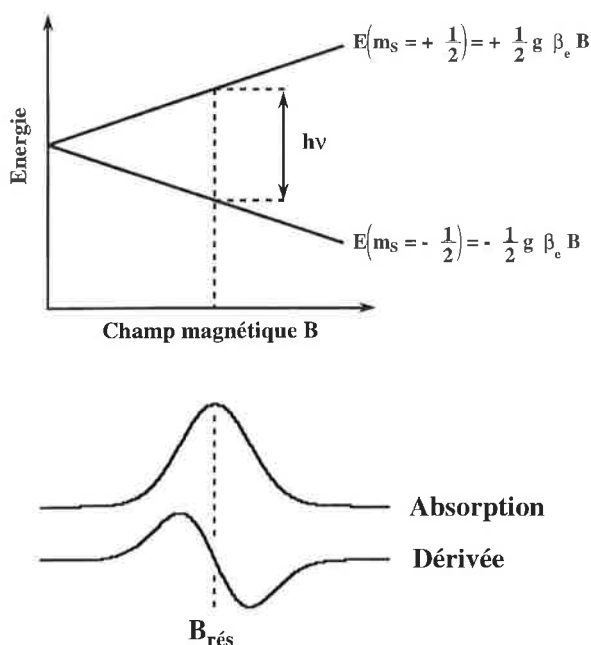


Figure 1 - (haut) Niveaux d'énergie d'un système de spin électronique 1/2 placé dans un champ magnétique  $B$ .  
(bas) Signal en absorption et dérivée première en présence d'une radiation électromagnétique de fréquence  $\nu$ .

On a donc l'équation fondamentale de la RPE :

$$h\nu = g \beta_e B_{rés} \quad (5)$$

Dans la pratique, la fréquence utilisée est mesurée à l'aide d'un fréquencesmètre, le champ résonant  $B_{rés}$  est déterminé

expérimentalement : on peut donc en déduire le facteur de Landé  $g$  caractéristique du système étudié.

Avant d'illustrer ce propos, notons que la résonance implique deux niveaux Zeeman, l'un associé à  $m_S = -1/2$ , l'autre à  $m_S = +1/2$ . De façon plus générale, il est possible de démontrer qu'une transition RPE implique une variation de  $m_S$  d'une unité :

$$\Delta m_S = \pm 1 \quad (6)$$

L'exemple qui suit est celui d'un radical, le 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle ou DPPH. La *figure 2* reproduit le spectre enregistré à température ambiante sur poudre.

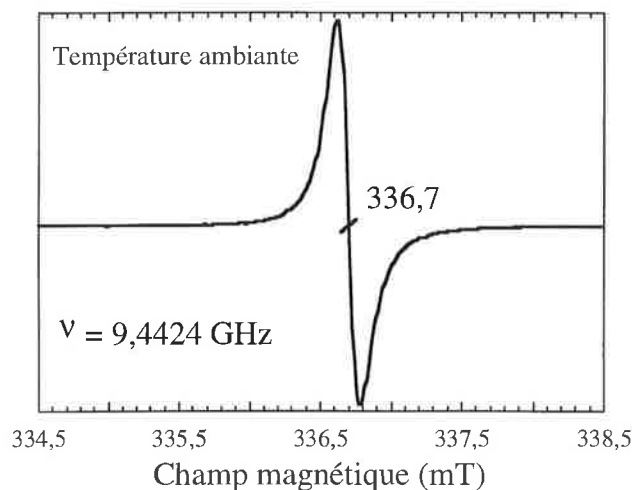


Figure 2 - Spectre RPE bande X sur poudre et à température ambiante du radical 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle.

On peut donc calculer le facteur de Landé grâce à l'équation (5) : on obtient  $g = 2,0037$ . Celui-ci est légèrement différent du facteur  $g_e$  de l'électron libre car ici, l'électron non apparié du radical n'est pas libre mais occupe une orbitale moléculaire.

Ce radical est utilisé comme référence interne lorsque l'on ne dispose pas d'un fréquencesmètre.

### Systemes de symétrie axiale

Le spectre de la *figure 3* est celui d'un complexe mononucléaire du cuivre(II) enregistré sur poudre à 4,2 K en bande X [1]. Il diffère notablement du spectre du radical DPPH en deux points : l'existence d'une raie à 330 mT qui traverse la ligne de base mais n'est pas symétrique par rapport à celle-ci (aire négative plus importante que l'aire positive), et la présence d'une raie à 311 mT située uniquement au-dessus de la ligne de base.

Pour comprendre un tel spectre, examinons le système étudié. Il est bien évident que dans la pratique, c'est la démarche inverse qui sera suivie : à partir des caractéristiques du spectre, des informations sur la molécule étudiée seront déduites.

Ici, le complexe étudié, si l'on se limite à la première sphère de coordination, possède une symétrie plan carré (*figure 4*).

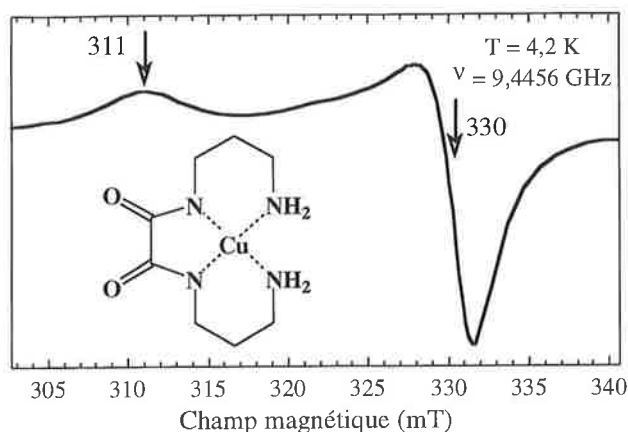


Figure 3 - Spectre RPE en bande X sur poudre à 4,2 K du complexe [Cu(oxpn)] où oxpn<sup>2-</sup> = N,N'-bis(3-aminopropyl)oxamidato.

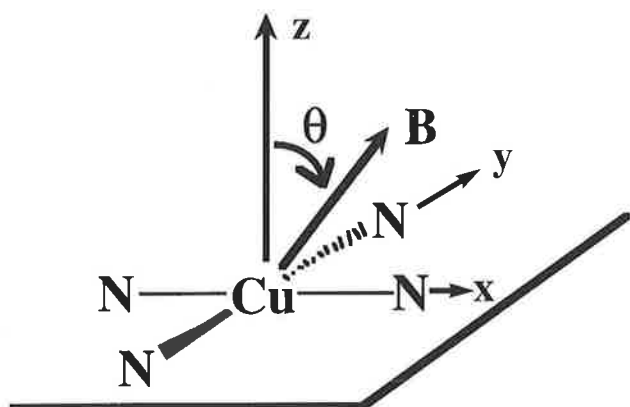


Figure 4 - Schéma du site de coordination du cuivre dans le complexe [Cu(oxpn)].

Il n'y a a priori aucune raison pour que la réponse de la molécule soit la même pour toutes les directions du champ magnétique par rapport à celle-ci. On peut noter  $g_{//}$  (respectivement  $g_{\perp}$ ) le facteur g caractéristique de la molécule lorsque le champ magnétique est selon la direction z (respectivement dans le plan xy). L'hamiltonien Zeeman traduisant l'effet du champ magnétique peut s'écrire :

$\mathcal{H}_{\text{Zeeman électronique}} =$

$$\beta_e [g_{\perp} B_x \hat{S}_x + g_{\perp} B_y \hat{S}_y + g_{//} B_z \hat{S}_z] \quad (7)$$

soit

$$\mathcal{H}_{\text{Zeeman électronique}} = \beta_e \hat{\mathbf{B}} [\mathbf{g}] \hat{\mathbf{S}} \quad (8)$$

avec

$$[\mathbf{g}] = \begin{pmatrix} g_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & g_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & g_{//} \end{pmatrix} \quad (9)$$

Ce tenseur  $[\mathbf{g}]$ , écrit dans un système d'axes défini par rapport à la molécule, caractérise le composé étudié par ses axes et ses valeurs propres.

Si l'on a la possibilité d'étudier une molécule (étude sur un monocristal où les molécules de la maille sont équivalentes), le spectre RPE détecté lorsque le champ magnétique fait un angle  $\theta$  avec l'axe z est constitué d'une seule raie

(analogue au spectre DPPH) associée à un facteur g donné par la relation :

$$g = \sqrt{g_{//}^2 \cos^2\theta + g_{\perp}^2 \sin^2\theta} \quad (10)$$

Si l'on étudie, ce qui plus fréquent, une poudre ou une solution gelée, le champ magnétique peut prendre toutes les orientations possibles par rapport à l'axe z. Dans le cas où  $g_{//}$  est supérieur à  $g_{\perp}$ , on a les spectres décrits en figure 5 (absorption et dérivée première) :

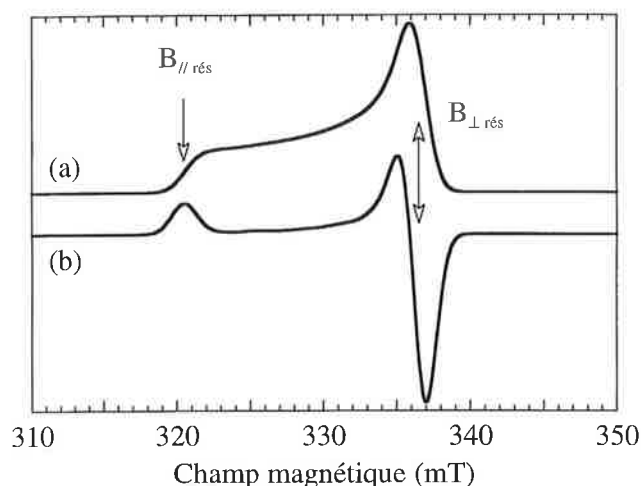


Figure 5 - Spectre RPE ( $\nu = 9,42$  GHz) sur poudre ou en solution gelée d'un système de spin électronique 1/2 caractérisé par  $g_{//} = 2,10$  et  $g_{\perp} = 2,00$  : (a) absorption, (b) dérivée première.

C'est le cas du complexe précédent pour lequel on peut déterminer  $g_{//}$  et  $g_{\perp}$  selon :

$$g_{//} = \frac{h\nu}{\beta_e B_{// \text{rés}}} = 2,17 \quad \text{et} \quad g_{\perp} = \frac{h\nu}{\beta_e B_{\perp \text{rés}}} = 2,05 \quad (11)$$

Si  $g_{\perp}$  est supérieur à  $g_{//}$ , les spectres ont l'allure suivante (voir figure 6) :

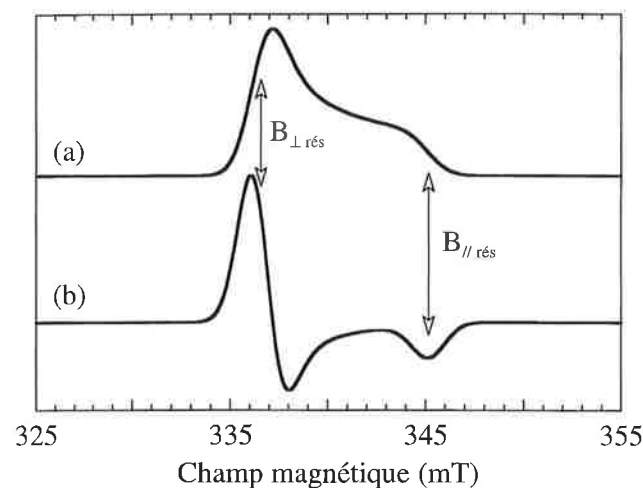


Figure 6 - Spectre RPE ( $\nu = 9,42$  GHz) sur poudre ou en solution gelée d'un système de spin électronique 1/2 caractérisé par  $g_{//} = 1,95$  et  $g_{\perp} = 2,00$  : (a) absorption, (b) dérivée première.

C'est le cas du complexe de nickel +III [Ni(cyclam)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> dont le spectre en solution gelée (77 K) est reproduit figure 7 [2] :

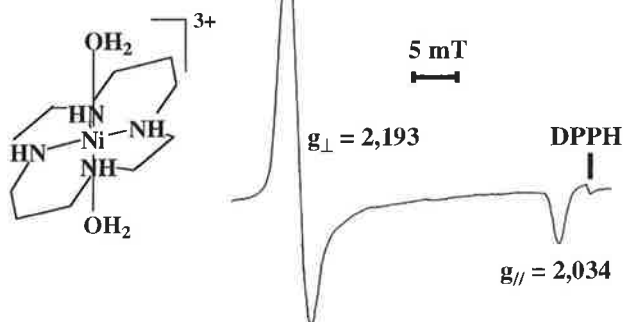


Figure 7 - Spectre RPE bande X à 77 K du complexe  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ , schématisé à gauche, en solution gelée (cyclam = 1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane).

Les valeurs relatives des facteurs  $g_{\perp}$  et  $g_{\parallel}$  sont un indice précieux sur la structure électronique du composé étudié. Pour les deux complexes cités, les configurations électroniques fondamentales sont données figure 8.

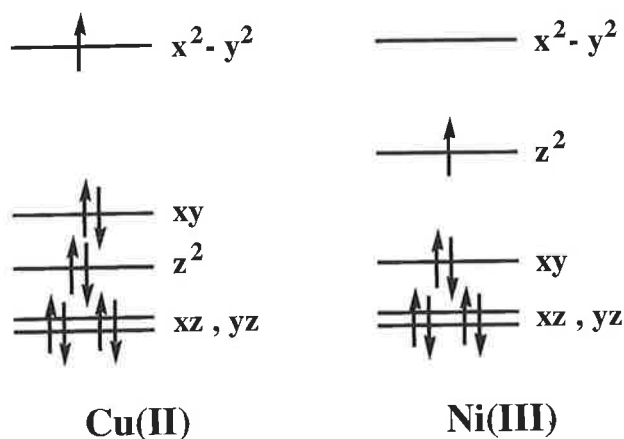


Figure 8 - Configurations électroniques fondamentales pour les complexes  $[\text{Cu}(\text{oxpn})]$  (à gauche) et  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$  (à droite).

En fait, la fonction d'onde électronique fondamentale décrivant le système est constituée pour une large part de la configuration électronique fondamentale mais aussi dans une très faible mesure des configurations électroniques excitées issues du même terme spectroscopique de l'ion libre. Ce mélange existe en raison du couplage spin-orbite *i.e.* entre le moment cinétique de l'électron (spin électronique) et le moment cinétique orbital [3].

Ceci a deux conséquences :

- les facteurs  $g$  s'écartent de la valeur  $g_e$  pour l'électron libre. Avoir  $g > g_e$  signifie une couche à demi-remplie ou plus ( $d^n$ ,  $5 \leq n \leq 9$ ) ; sinon  $g < g_e$ .
- selon la nature de l'orbitale semi-occupée dans la configuration électronique fondamentale, on a  $g_{\parallel} > g_{\perp}$  ( $d_x^2 - y^2$ ,  $d_{xy}$  pour des couches à demi-remplies ou plus) ou  $g_{\parallel} < g_{\perp}$  ( $d_z^2$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  pour des couches à demi-remplies ou plus).

C'est grâce au spectre RPE que l'on peut ainsi affirmer que l'électron non apparié du complexe du Ni(III) occupe une orbitale issue de  $d_z^2$  et non de  $d_{xy}$ .

### Systèmes de symétrie rhombique

Le spectre de la figure 9 est celui enregistré sur un composé du Fe(III) bas spin [4].

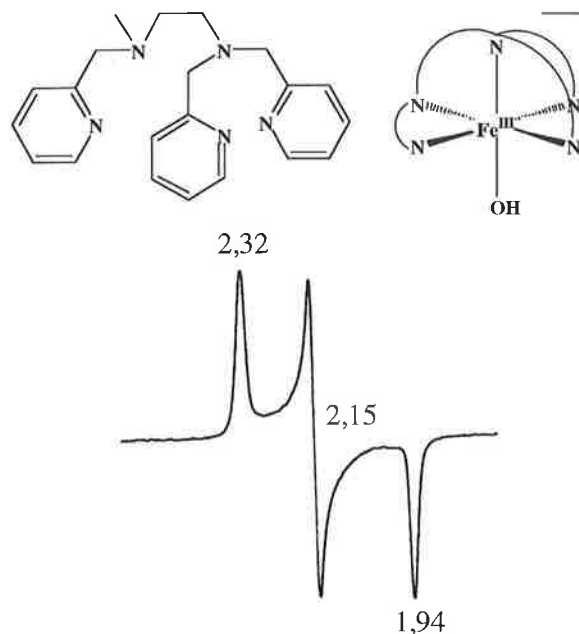


Figure 9 - Spectre RPE bande X à 77 K du complexe  $[\text{Fe}(\text{trispicMeen})(\text{OH})]^{2+}$ , schématisé en haut à gauche, en solution (trispicMeen = *N*-méthyl-*N'*-tris(2-méthylpyridine)éthanediamine).

Un tel spectre est révélateur d'un système hautement dissymétrique.

Trois raies peuvent être observées correspondant chacune aux trois valeurs propres du tenseur  $[g]$ . On a ici :

$$\mathcal{H}_{\text{Zeeman électronique}} = \beta_e \hat{B} [g] \hat{S} \quad (8)$$

avec

$$[g] = \begin{pmatrix} g_x & 0 & 0 \\ 0 & g_y & 0 \\ 0 & 0 & g_z \end{pmatrix} \quad (12)$$

Conventionnellement, on choisit  $g_x > g_y > g_z$ .

On voit ici, pour des systèmes de spin électronique  $S = 1/2$ , la variété des spectres RPE qui peuvent être détectés. Leur analyse permet de tirer des renseignements importants sur la géométrie de la molécule ainsi que sur sa structure électronique.

### Interactions hyperfine et superhyperfine

Lorsque la densité de spin est portée par un noyau (ou plusieurs) dont le spin nucléaire est non nul, il en résulte un couplage entre spin électronique et spin(s) nucléaire(s). Ceci entraîne une modification importante des spectres RPE que nous allons analyser dans les paragraphes suivants.

### Systèmes isotropes

Prenons l'exemple d'un complexe du cuivre(II) se comportant de façon isotrope. Deux isotopes du cuivre existent : l'isotope 63 (abondance 69,2 %) et l'isotope 65 (abondance

30,8 %). Tous deux possèdent le même spin nucléaire de 3/2 et des facteurs  $g_n$  nucléaires très proches. Ceci les rend indiscernables en RPE. Les deux isotopes seront donc traités comme une seule et même entité.

L'existence d'un spin nucléaire non nul pour le cuivre entraîne un couplage entre ce spin nucléaire et le spin électronique 1/2 du système. (Notons que la densité de spin électronique est principalement localisée sur l'ion métallique.) Ce couplage est appelé interaction hyperfine. Les niveaux d'énergie du système peuvent être obtenus par l'hamiltonien :

$$\mathcal{H}_{\text{hyperfine}} = a \hat{S} \cdot \hat{I} = a \hat{S}_x \cdot \hat{I}_x + a \hat{S}_y \cdot \hat{I}_y + a \hat{S}_z \cdot \hat{I}_z \quad (13)$$

où  $a$  désigne la constante hyperfine (homogène à une énergie).

En présence d'un champ magnétique, les niveaux d'énergie résultent des effets conjugués de l'interaction Zeeman électronique (supposée isotrope) et de l'interaction hyperfine :

$$\mathcal{H} = g \beta_e \mathbf{B} \cdot \hat{S} + a \hat{S} \cdot \hat{I} \quad (14)$$

En prenant comme axe de quantification  $z$  la direction du champ magnétique et en supposant un champ magnétique suffisamment fort pour aligner dans sa direction spin électronique et spin nucléaire, l'hamiltonien se réduit à :

$$\mathcal{H} = g \beta_e B \hat{S}_z + a \hat{S}_z \cdot \hat{I}_z \quad (15)$$

Les niveaux d'énergie peuvent être repérés par les nombres quantiques  $m_S$  et  $m_I$  :

$$E(m_S, m_I) = g \beta_e B m_S + a m_S m_I \quad (16)$$

ce qui conduit, en supposant  $a$  positif, au diagramme énergétique de la figure 10.

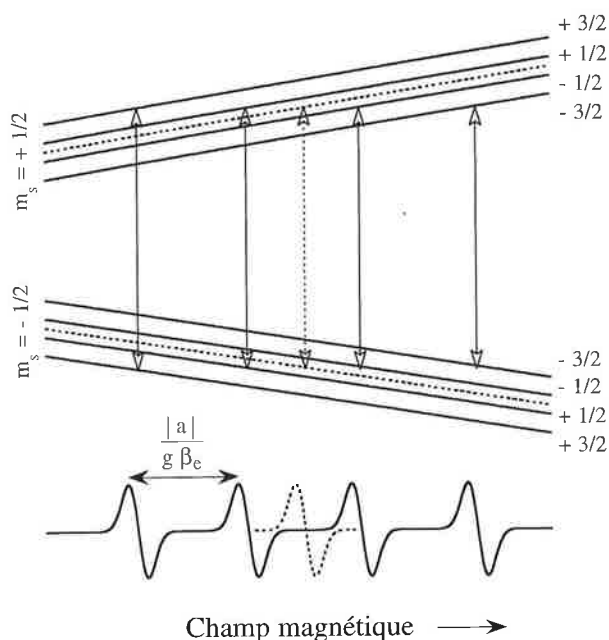


Figure 10 - Diagramme des niveaux d'énergie avec une constante hyperfine positive et spectre RPE d'un système isotrope de spin électronique 1/2 en interaction avec un noyau de spin nucléaire 3/2. Les valeurs de  $m_I$  sont indiquées à droite. En pointillés figurent le comportement du même système en l'absence d'interaction hyperfine.

Si la règle de sélection énoncée précédemment (éq 6) s'applique toujours, on peut montrer que les seules transitions

observables en RPE se produisent à  $m_I$  constant, d'où la seconde condition

$$\Delta m_I = 0 \quad (17)$$

On peut donc s'attendre ici à un spectre composé de quatre raies (cf. figure 10). Le centre du spectre correspond à la position de la raie qui aurait été détectée si l'interaction hyperfine n'existait pas. Les quatre raies sont équidistantes, la séparation en champ valant  $|a| / g\beta_e$ . Elles sont de même intensité, les différences de population des niveaux de  $m_I$  différents étant négligeables.

Il est important de signaler ici que le signe du paramètre hyperfin ne peut être déterminé par RPE : le même spectre peut être construit en choisissant le paramètre  $a$  négatif. La RPE ne permet donc que la détermination de la valeur absolue de la constante hyperfine.

### Cas d'un système anisotrope

L'exemple choisi ici est emprunté au monde du vivant. La plastocyanine est une métalloprotéine participant au transfert d'électron au sein du système photosynthétique [5]. Son centre actif est constitué d'un ion cuivre(II) lié à deux atomes d'azote de résidus histidine et deux atomes de soufre, l'un appartenant à une cystéine, l'autre provenant d'une méthionine.

Le spectre RPE bande X enregistré à 77 K est reproduit figure 11.

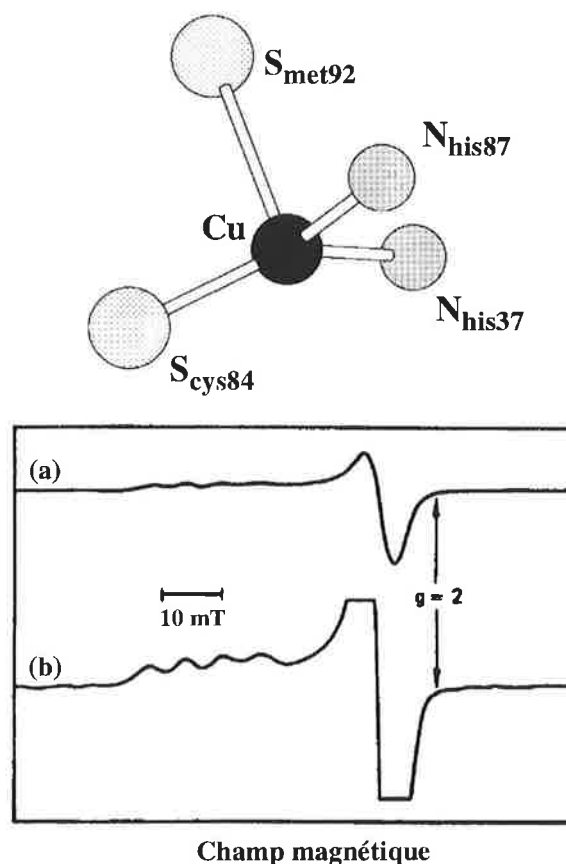


Figure 11 - Schématisation du site actif de la plastocyanine et spectre RPE en bande X à 77 K. Le spectre (b) a été enregistré avec un gain supérieur afin de mieux visualiser les raies hyperfines dans la direction parallèle.

On constate l'existence d'une raie large traversant la ligne de base, associée à un facteur  $g$  sensiblement supérieur à 2 et de quatre raies équidistantes situées au-dessus de la ligne de base et à des champs plus faibles. Ce spectre n'est pas sans rappeler celui du complexe de cuivre(II) donné figure 3. Si la raie associée à  $g_{\perp}$  semble plus large dans le cas de la plastocyanine, la raie associée à  $g_{\parallel}$  est subdivisée en quatre raies sous l'effet de l'interaction hyperfine avec le noyau de cuivre. Cette interaction apparaît ici nettement anisotrope, la raie associée à  $g_{\perp}$  étant élargie et non subdivisée. On observe donc simultanément l'anisotropie de l'effet Zeeman électronique et l'anisotropie de l'interaction hyperfine. Si la première est décrite par le tenseur  $[g]$ , la seconde l'est par le tenseur hyperfin  $[a]$  :

$$\mathcal{H}_{\text{hyperfin}} = \hat{S} [a] \hat{I} \quad (18)$$

avec

$$[a] = \begin{pmatrix} a_x & 0 & 0 \\ 0 & a_y & 0 \\ 0 & 0 & a_z \end{pmatrix} \quad (19)$$

Chacun de ces tenseurs possède son propre système d'axes propres. On a vu que dans le cas du tenseur  $[g]$ , celui-ci était relié à la géométrie de la molécule et que, de plus, les valeurs propres, à savoir  $g_{\perp}$  et  $g_{\parallel}$ , dépendaient directement de la structure électronique du composé. Si l'on s'intéresse à l'origine de l'interaction hyperfine, deux phénomènes sont importants : d'une part un terme de contact de Fermi responsable de la partie isotrope du tenseur et une interaction dipôle nucléaire—dipôle électronique responsable de la composante anisotrope du couplage hyperfin. Or le dipôle électronique n'est pas ponctuel mais présente une certaine délocalisation dans l'espace imposée par la nature de l'orbitale moléculaire accueillant l'électron non apparié. La structure électronique, directement reliée à la géométrie du composé étudié, est donc à l'origine de l'anisotropie des tenseurs  $[g]$  et  $[a]$ . Très fréquemment, ils sont donc pris coaxiaux, *i.e.* avec un système d'axes propres commun. On peut donc écrire pour la plastocyanine :

$$\mathcal{H} = \beta_e \hat{B} [g] \hat{S} + \hat{S} [a] \hat{I} \quad (20)$$

avec

$$[g] = \begin{pmatrix} g_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & g_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & g_{\parallel} \end{pmatrix} \text{ et } [a] = \begin{pmatrix} a_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & a_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & a_{\parallel} \end{pmatrix} \quad (21)$$

tenseurs écrits dans le même système d'axes.

On a ainsi pu déterminer :

$$g_{\perp} = 2,053 \text{ et } g_{\parallel} = 2,226 \quad (22a)$$

$$\frac{|a_{\perp}|}{hc} = 17 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \text{ et } \frac{|a_{\parallel}|}{hc} = 63 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \quad (22b)$$

L'interaction hyperfine dans le plan  $xy$  est quatre fois plus faible que dans la direction  $z$ . Ceci explique la résolution de quatre raies associées à  $g_{\parallel}$  et la raie large associée à  $g_{\perp}$ .

### Influence du nombre de noyaux

Plusieurs éléments de la première série des métaux de transition possèdent des isotopes d'abondance naturelle élevée possédant un spin nucléaire non nul :  $^{51}\text{V}$  ( $I = 7/2$ , 99,75 %),  $^{55}\text{Mn}$  ( $I = 5/2$ , 100 %),  $^{59}\text{Co}$  ( $I = 7/2$ , 100 %),  $^{63}\text{Cu}$  et  $^{65}\text{Cu}$ .

L'exemple illustré figure 6 est un complexe dinucléaire du manganèse : les ions sont pontés par deux ions oxo, les sphères de coordination étant complétées par les atomes d'azote de quatre orthophénanthroline [6].

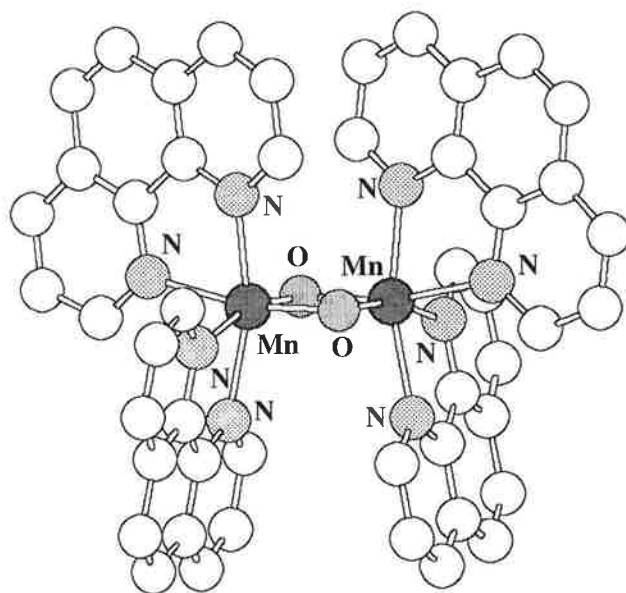


Figure 12 - Structure du cation  $[(\text{phen})_2\text{Mn}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}(\text{phen})_2]^{3+}$ .

Les degrés d'oxydation des ions manganèse sont + III et + IV. A 4,2 K, le spectre RPE en bande X de ce composé est centré autour de 330 mT, ce qui correspond à un facteur  $g$  proche de 2, et comporte seize raies, d'intensités différentes (figure 13).

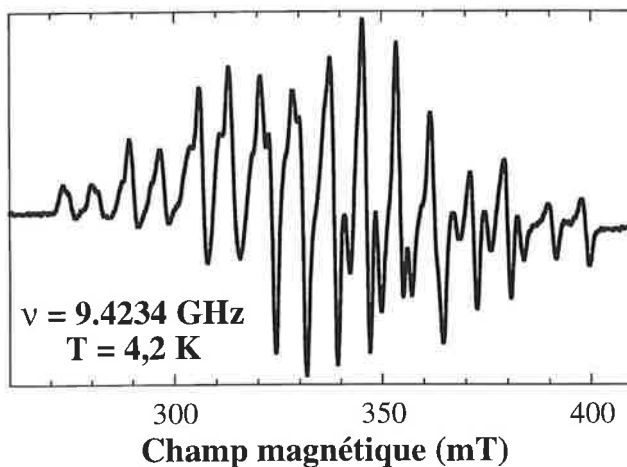


Figure 13 - Spectre RPE en bande X à 4,2 K du cation  $[(\text{phen})_2\text{Mn}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}(\text{phen})_2]^{3+}$  en solution gelée.

Ces raies sont dues à l'interaction entre le spin électronique de l'entité dinucléaire et les spins nucléaires des ions manganèse. Mais pourquoi précisément seize et peut-on expliquer les intensités ?

L'ion  $\text{Mn(IV)}$  est de configuration électronique  $3d^3$ . Dans un champ de ligands de symétrie octaédrique, il possède donc un spin électronique de  $3/2$ . L'ion  $\text{Mn(III)}$ , de configuration  $3d^4$ , porte un spin électronique de 2. Via le pont di- $\mu$ -oxo, ces deux spins électroniques interagissent. Des mesures de la

susceptibilité magnétique ont montré que l'état fondamental de l'entité dinucléaire possédait un spin électronique  $S = 1/2$  résultant d'une interaction de nature antiferromagnétique entre ions métalliques. Le premier état excité, de spin  $S = 3/2$ , se situe à plus de  $400 \text{ cm}^{-1}$  au dessus du niveau fondamental.

Dans le cas présent, la densité de spin est répartie sur les deux ions manganèse, mais de façon inéquivalente compte tenu de la non égalité des spins électroniques des ions Mn(III) et Mn(IV).

L'hamiltonien traduisant l'interaction hyperfine peut donc s'écrire :

$$\mathcal{H}_{\text{hyperfine}} = a \hat{S}_{\text{Mn(III)}} \cdot \hat{I}_{\text{Mn(III)}} + a \hat{S}_{\text{Mn(IV)}} \cdot \hat{I}_{\text{Mn(IV)}} \quad (23)$$

où l'on a considéré que la force du couplage ne dépendait pas ou peu du degré d'oxydation de l'ion porteur du spin nucléaire.

A 4,2 K, on étudie l'état fondamental de l'entité dinucléaire donc un système de spin  $S = 1/2$ . Le théorème de Wigner-Eckart nous permet d'écrire [7] :

$$\hat{S}_{\text{Mn(III)}} = \left[ \frac{1}{2} + \frac{S_{\text{Mn(III)}}(S_{\text{Mn(III)}} + 1) - S_{\text{Mn(IV)}}(S_{\text{Mn(IV)}} + 1)}{2S(S + 1)} \right] \hat{S} \quad (24a)$$

$$\hat{S}_{\text{Mn(IV)}} = \left[ \frac{1}{2} + \frac{S_{\text{Mn(IV)}}(S_{\text{Mn(IV)}} + 1) - S_{\text{Mn(III)}}(S_{\text{Mn(III)}} + 1)}{2S(S + 1)} \right] \hat{S} \quad (24b)$$

avec  $S_{\text{Mn(IV)}} = 3/2$  et  $S_{\text{Mn(III)}} = 2$ . Si  $S = 1/2$ , on a :

$$\hat{S}_{\text{Mn(III)}} = 2 \hat{S} \quad \text{et} \quad \hat{S}_{\text{Mn(IV)}} = -\hat{S} \quad (25)$$

L'apparition de coefficients différents traduit la non équivalence des sites. On peut donc réécrire l'hamiltonien d'interaction hyperfine (23) en se restreignant à l'espace fondamental associé à  $S = 1/2$  :

$$\mathcal{H}_{\text{hyperfine}}^{\text{effectif}} = 2a \hat{S} \cdot \hat{I}_{\text{Mn(III)}} - a \hat{S} \cdot \hat{I}_{\text{Mn(IV)}} \quad (26)$$

Sous l'influence de l'ion Mn(III), la raie associée au spin  $1/2$  supposé isotrope se divise en six raies de même intensité, équidistantes de  $2 |a| / g \beta_e$ . L'interaction avec l'ion Mn(IV) subdivise chacune de ces six raies en six nouvelles raies de même intensité dans chaque groupe et équidistantes de  $|a| / g \beta_e$ . On obtient ainsi, comme le montre la figure 14, seize raies d'intensités relatives 1:1:2:2:3:3:3:3:3:3:3:3:2:2:1:1.

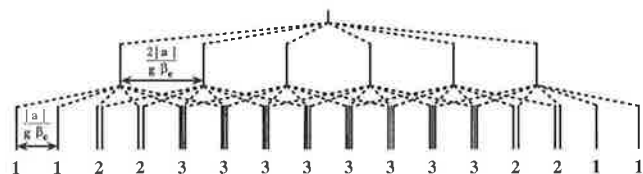


Figure 14 - Construction du spectre RPE d'un système Mn(III)Mn(IV) de spin  $1/2$  ( $I_{\text{Mn}} = 5/2$ ).

On retrouve donc les principales caractéristiques du spectre de la figure 13. Celui-ci montre en plus l'existence d'une certaine anisotropie que nous n'approfondirons pas ici.

Il est important de noter que le nombre de raies détectées ainsi que leurs intensités relatives sont une empreinte de la structure électronique du complexe étudié : valences localisées,

deux ions manganèse en interaction magnétique conduisant à un état de spin  $S = 1/2$ . Si l'un de ces paramètres change (phénomènes de délocalisation de la valence, nombre d'ions métalliques, état de spin), le spectre RPE est totalement modifié. C'est en cela que l'interaction hyperfine conduit à de précieuses informations non seulement sur la nucléarité du système mais aussi sur sa structure électronique.

### L'interaction superhyperfine

On vient de voir un exemple où l'interaction hyperfine avec deux noyaux était détectée, et ce parce que chacun de ces noyaux portait une forte densité de spin. L'exemple qui suit montre que l'interaction hyperfine impliquant des atomes coordonnant peut aussi être observée.

Le complexe du cuivre(II) schématisé en figure 15 [8] présente un spectre RPE très riche enregistré en bande X sur solution gelée à 4,2 K. Les deux raies à plus bas champ sont associées à  $g_{\parallel}$  et révèlent une importante interaction hyperfine avec le cuivre dans la direction z. Les deux autres massifs comportent à la fois les deux autres raies associées à  $g_{\parallel}$  et celles associées à  $g_{\perp}$ .

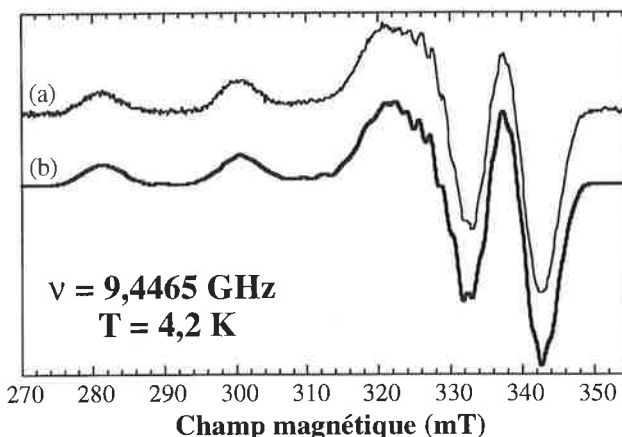
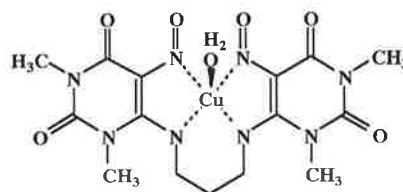


Figure 15 - Schéma du complexe  $[\text{Cu}(\text{nopen})(\text{H}_2\text{O})]$  et spectres RPE en bande X à 4,2 K : (a) expérience, (b) simulation avec les paramètres donnés dans le texte ( $\text{nopenH}_2 = 1,3\text{-bis}((1,3\text{-diméthyl-5-nitosouracil-6-yl)amino})\text{propane}$ ).

Ce qu'il est important de noter ici, c'est l'existence de petites raies, pas toujours bien résolues, qui apparaissent entre 320 et 345 mT. Compte tenu de leur nombre ( $\approx 12$ ), il ne peut simplement s'agir de l'interaction avec l'ion Cu(II) : il existe nécessairement une ou plusieurs interactions supplémentaires, mais de faible intensité étant donné le faible écart entre raies ( $\approx 1,5 \text{ mT}$ ).

Rappelons que l'interaction hyperfine désigne le couplage entre le spin électronique du composé et le spin nucléaire d'un noyau. Ce couplage ne peut exister que si la densité de spin électronique est non nulle sur le noyau en question. Dans

L'exemple étudié ici, si l'orbitale moléculaire semi-occupée est principalement composée de l'orbitale  $3d_{x^2-y^2}$  du cuivre, elle comporte aussi une faible contribution des doublets  $\sigma$  des atomes d'azote coordinant : la densité de spin n'est donc pas strictement localisée sur l'atome métallique mais « déborde » sur la première sphère de coordination (et éventuellement plus loin). Or l'atome d'azote possède un spin nucléaire de 1. C'est donc le couplage avec ces atomes qui est observé sur le spectre. Une simulation en supposant les quatre atomes d'azote coordonnants identiques a conduit aux paramètres du *tableau II* (tenseurs coaxiaux).

Tableau II - Paramètres du spectre simulé (b) de la figure 15.

	g	$\frac{ a_{Cu} }{hc} (10^{-4} \text{ cm}^{-1})$	$\frac{ a_N }{hc} (10^{-4} \text{ cm}^{-1})$
$\perp$	2,045	22	14
//	2,176	195	15

On remarque que l'intensité du couplage est nettement plus faible avec les atomes d'azote qu'avec l'atome de cuivre. Ceci résulte directement de la plus faible densité de spin sur les atomes coordinant par rapport à l'ion métallique. Dans la plupart des cas, cette interaction qualifiée de superhyperfine, ne sera donc pas résolue sur les spectres.

On vient de voir les deux phénomènes principaux présents en RPE : l'effet Zeeman électronique et l'interaction hyperfine. Des développements récents offrent aujourd'hui de nouveaux champs d'investigation concernant l'un et l'autre phénomènes cités plus haut.

## Influence de la fréquence d'enregistrement

Tous les spectres qui ont été présentés jusqu'ici ont été enregistrés en bande X. Nous allons voir qu'une augmentation de la fréquence modifie considérablement le spectre et donne accès à de nouvelles informations.

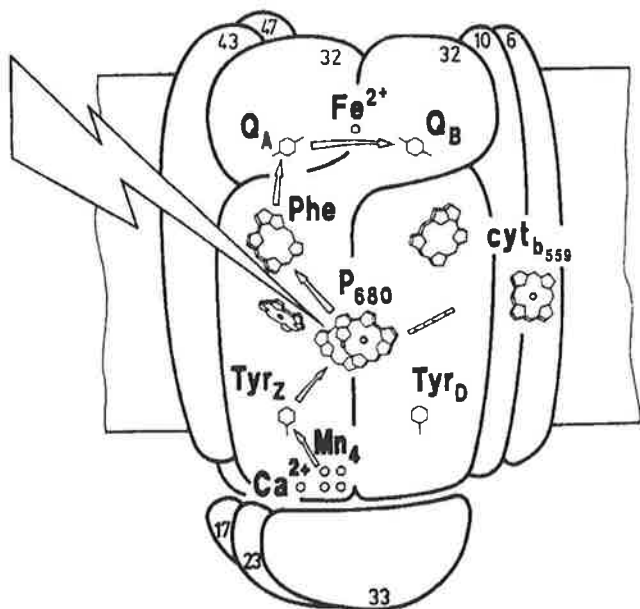


Figure 16 - Structure proposée pour le photosystème II.

L'exemple qui va servir à illustrer ce propos est celui du radical tyrosine D du photosystème II. Le photosystème II [9] est responsable de l'oxydation de l'eau en dioxygène chez les plantes selon la réaction  $2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$  (voir *figure 16*). Lors de la préparation des organismes photosynthétiques, la tyrosine D (Tyr D) est sous forme radicalaire.

La *figure 17* montre les spectres enregistrés en bande X et en bande Q à 4,2 K<sup>10</sup>. Les spectres sont centrés autour de  $g = 2$  ce qui n'est pas surprenant outre mesure puisque l'on étudie un radical. L'existence de plusieurs raies (cinq en bande X, sept en bande Q) révèle des interactions hyperfines : les atomes d'hydrogène en position 3, 5 et  $\beta$  sont les responsables. Il est important de noter l'augmentation du nombre de raies détectées en bande Q par rapport à la bande X. Une augmentation de la fréquence entraîne d'après l'équation (5)  $h\nu = g \beta_e B_{\text{rés}}$  une augmentation des valeurs des champs résonants. Si le tenseur [g] présente une certaine anisotropie, celle-ci sera d'autant mieux résolue que la fréquence sera élevée.

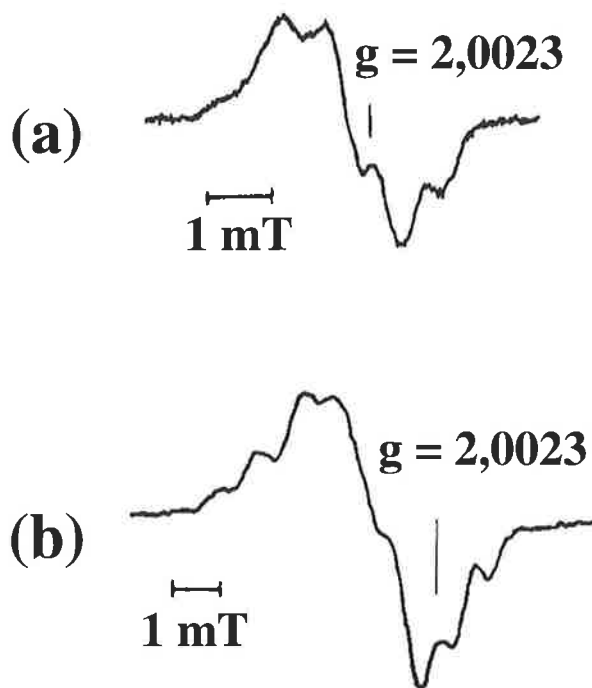


Figure 17 - Spectres RPE bande X (a) et bande Q (b) du radical tyrosine D du photosystème II.

Le service national des champs intenses du CNRS à Grenoble dispose depuis plusieurs années d'un spectromètre fonctionnant à 245 GHz. Ceci nécessite un électroaimant générant des champs magnétiques de près de 9 Teslas. La *figure 18* montre le spectre du radical TyrD à cette fréquence [11].

Il est tout à fait comparable à celui reproduit *figure 9*. Les trois raies révèlent un effet Zeeman électronique anisotrope ce qui se traduit par les trois valeurs suivantes pour le tenseur [g] :

$$g_x = 2,00745 \quad g_y = 2,00422 \quad g_z = 2,00212$$

On peut noter la très faible anisotropie de ce tenseur, indétectable en bande X, mais résolue par l'utilisation de champs magnétiques élevés (8,7 T).



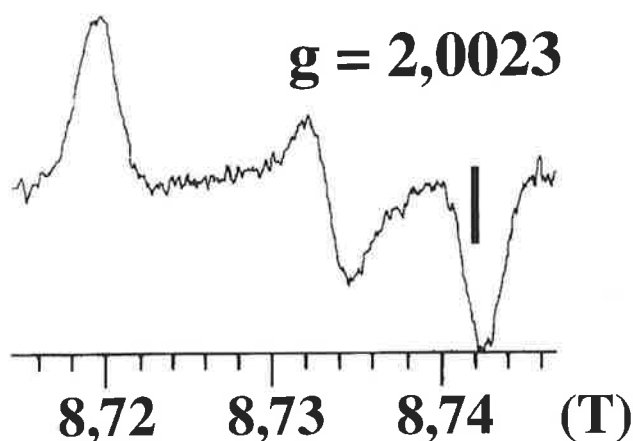


Figure 18 - Spectre RPE en bande T du radical tyrosine D du photosystème II.

On peut également noter l'absence de structure hyperfine. Pour des valeurs aussi élevées du champ magnétique, l'effet Zeeman électronique devient très énergétique et domine les interactions hyperfines (tableau III).

Tableau III - Comparaison du quantum d'énergie selon la bande utilisée et de l'intensité de l'interaction hyperfine dans le cas du radical tyrosyl.

bande X (9,4 GHz)	0,3 cm <sup>-1</sup>
bande Q (35 GHz)	1,2 cm <sup>-1</sup>
bande T (245 GHz)	8,2 cm <sup>-1</sup>
interaction hyperfine par atome d'hydrogène	7 10 <sup>-4</sup> cm <sup>-1</sup>

Le passage de 9,4 à 245 GHz a diminué par 30 le poids de l'interaction hyperfine.

On constate ici que l'utilisation de la RPE haute fréquence permet de résoudre de faibles anisotropies du tenseur [g] mais ce au détriment des interactions hyperfines. Celles-ci seront au contraire mieux résolues à plus basse fréquence. L'enregistrement de spectres à plusieurs fréquences permet donc de recueillir différents types d'informations.

De même que l'utilisation d'une très haute fréquence permet de résoudre une faible anisotropie du tenseur [g], l'utilisation de méthodes impulsives permet de déterminer des couplages hyperfins très faibles ( $\approx 10^{-4}$  cm<sup>-1</sup>) indétectables en RPE classique.

## La RPE impulsionnelle

Les premières expériences ont été réalisées par Mims au début des années 60. Une revue récente [12] dresse un tableau de toutes les potentialités de cette technique. Les exemples qui seront cités ici s'attachent à la compréhension du site actif du photosystème II. Celui-ci est constitué de quatre atomes de manganèse, l'équipe du Professeur Klein de Berkeley (USA) en a proposé la structure (voir figure 19) après des études par absorption X [13].

L'ammoniac, inhibiteur du système, semble ralentir le cycle catalytique en modifiant un cœur [Mn( $\mu$ -O)<sub>2</sub>Mn] en [Mn( $\mu$ -O)( $\mu$ -NH<sub>2</sub>)Mn] [14, 15]. Une étude comparant le site naturel et le complexe dinucléaire [(phen)<sub>2</sub>Mn( $\mu$ -O)<sub>2</sub>Mn(phen)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>

déjà évoqué plus haut a donc été entreprise. Mais avant d'exposer les résultats, examinons les principes de la RPE impulsionnelle.

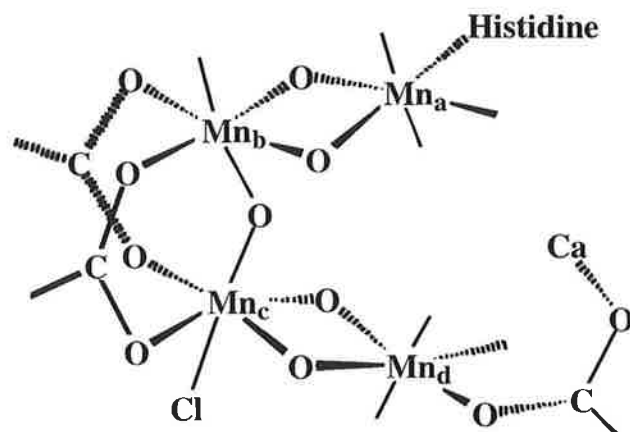


Figure 19 - Structure proposée par Klein pour le site de dégagement du dioxygène des plantes.

## L'écho de spin

### Formation

En RPE dite classique, l'onde électromagnétique de fréquence  $\nu$  est envoyée en continu sur l'échantillon. En RPE impulsionnelle, elle n'est appliquée que pendant de brèves impulsions.

En présence du seul champ magnétique statique  $\vec{B}$  créé par l'électroaimant, les moments magnétiques du système adoptent du point de vue de la mécanique classique, un mouvement de précession autour de  $\vec{B}$  à la fréquence de Larmor  $\nu_L$ . En se plaçant dans un repère tournant à la fréquence  $\nu_L$  autour de  $\vec{B}$ , le moment magnétique apparaît donc immobile. Notons que l'aimantation du système est dirigée selon  $\vec{B}$  (cf figure 20, situation (a)).

L'onde électromagnétique que l'on envoie est polarisée linéairement. Elle peut être vue comme la superposition d'une onde polarisée circulairement à droite et d'une onde polarisée circulairement à gauche avec une fréquence commune  $\nu$ . Si la fréquence  $\nu$  correspond à la fréquence de Larmor du système, le moment magnétique adopte, dans le repère tournant, un mouvement de précession autour du champ  $\vec{B}_1$  de l'onde électromagnétique, perpendiculaire à  $\vec{B}$  par construction de la cavité du spectromètre. Le moment magnétique bascule donc régulièrement d'une direction parallèle à  $\vec{B}$  à une direction antiparallèle et inversement : c'est le phénomène de résonance [16, 17]. On peut choisir d'appliquer l'onde électromagnétique de telle sorte qu'à la fin de l'impulsion, l'aimantation, initialement selon z (situation (a)), bascule sur l'axe y du repère tournant (situation (b)). On qualifie une telle impulsion par l'angle dont a tourné l'aimantation, soit  $\pi/2$ .

Quand on coupe l'onde électromagnétique, le champ magnétique statique  $\vec{B}$  n'en continue pas moins d'exister. Tous les spins ne possédant pas strictement la même fréquence de Larmor, il s'ensuit des déphasages dans le plan xy (situation (c)). Ceux-ci se produisent pendant un laps de temps  $\tau$  après lequel une deuxième impulsion de durée double de la précédente (impulsion  $\pi$ ) est appliquée (situation (d)). Le temps  $\tau$

pendant lequel les déphasages sont apparus après la première impulsion permet maintenant une reconstruction de l'aimantation dans la direction  $-y$  par un rephasage des paquets de spins (situation (e)). L'écho de spin correspond à cette reconstruction de l'aimantation. La RPE impulsionnelle consiste en l'exploitation de cet écho de spin et pour cela l'expérimentateur dispose de plusieurs paramètres : l'intensité du champ magnétique statique et la durée entre les deux impulsions.

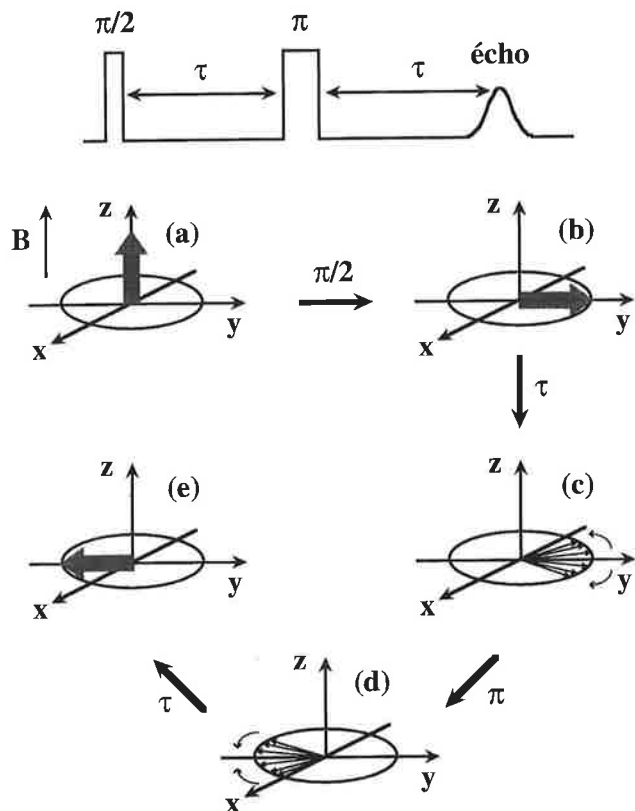


Figure 20 - Schéma d'une séquence à deux impulsions et détail de l'évolution de l'aimantation.

#### Balayage en champ

Si l'on applique deux impulsions séparées de 120 ns sur le complexe  $[(\text{phen})_2\text{Mn}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}(\text{phen})_2]^{3+}$  en solution gelée à 4,2 K, des variations de l'écho de spin peuvent être détectées (bande X) quand on fait varier le champ entre 260 et 460 mT. La figure 21 montre la somme des spectres enregistrés pour les valeurs de  $\tau$  suivantes : 120, 168, 384 et 544 ns.

Si l'on trace la dérivée première de ce signal, on constate que ce que l'on obtient est très proche du spectre RPE enregistré par la méthode classique (ou onde continue) en bande X.

Cette expérience de balayage en champ (Field Swept) ne donne donc aucun renseignement supplémentaire par rapport à la RPE classique, la seule différence résidant dans la détection d'un signal en absorption au lieu de sa dérivée première. Cette expérience constitue cependant un bon test avant d'entreprendre les suivantes, plus complexes et plus longues.

Le deuxième paramètre que peut faire varier l'expérimentateur est le temps  $\tau$  séparant deux impulsions. Cependant, les informations sont assez difficiles à tirer. On peut obtenir les mêmes informations de façon plus simple en effectuant une

expérience a priori plus complexe mettant en jeu trois impulsions de  $\pi/2$  successives.

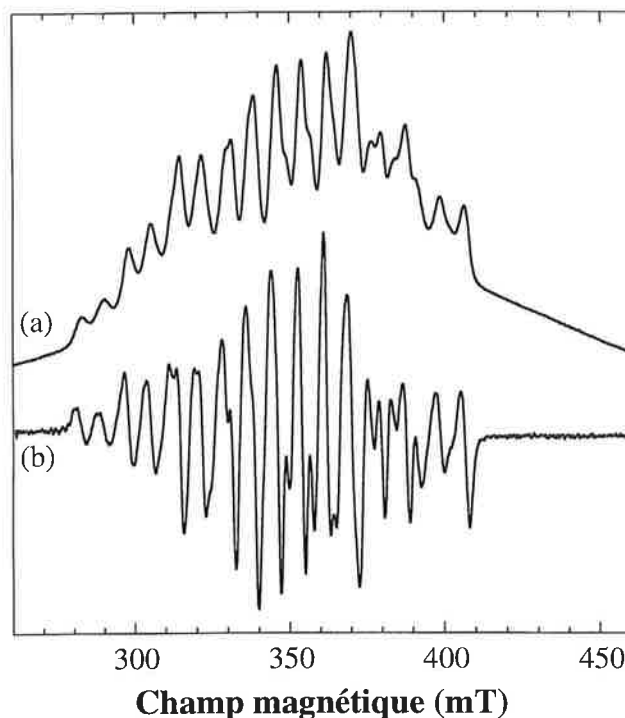


Figure 21 - Somme des variations de l'écho de spin enregistré en bande X et à 4,2 K pour le complexe  $[(\text{phen})_2\text{Mn}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}(\text{phen})_2]^{3+}$  en solution pour quatre valeurs différentes de  $\tau$  : 120, 168, 384 et 544 ns. (a) Somme des signaux détectés, (b) dérivée première de (a).

#### L'ESEEM (Electron Spin Echo Envelope Modulation)

Une expérience trois impulsions implique la séquence montrée dans la figure 22 :

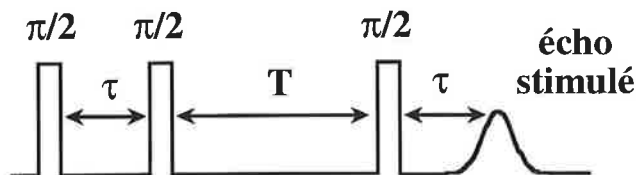


Figure 22 - Schéma d'une séquence à trois impulsions.

Ce qui est analysé ici n'est pas un écho direct comme dans le cas d'une expérience à deux impulsions mais un écho stimulé [18, 12]. La figure 23 montre les résultats obtenus lorsque travaillant au maximum d'absorption du complexe  $[(\text{phen})_2\text{Mn}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}(\text{phen})_2]^{3+}$ , on fait varier le temps T entre la deuxième et la troisième impulsions.

Deux phénomènes peuvent être constatés sur la figure 23 :

- (i) l'écho présente une décroissance exponentielle pour des temps T suffisamment grands,
- (ii) se surajoutent à cette décroissance des variations appelées modulations.

La décroissance de l'amplitude de l'écho stimulé est due à un phénomène de relaxation du système. Reprenons la figure 20 et attachons-nous à ce qui se passe pendant le temps  $\tau$  entre les deux impulsions. Certes il se crée un déphasage dans le plan xy (situation (c)), mais simultanément, le système tend vers sa position d'équilibre c'est-à-dire acquiert une aimanta-

tion selon z. Ceci est d'autant plus prononcé que le temps  $\tau$  est long : l'amplitude de l'écho diminue quand le délai entre impulsions augmente. Ce phénomène porte le nom de « Free Induction Decay » ie de décroissance en l'absence du champ d'induction de la radiation électromagnétique.

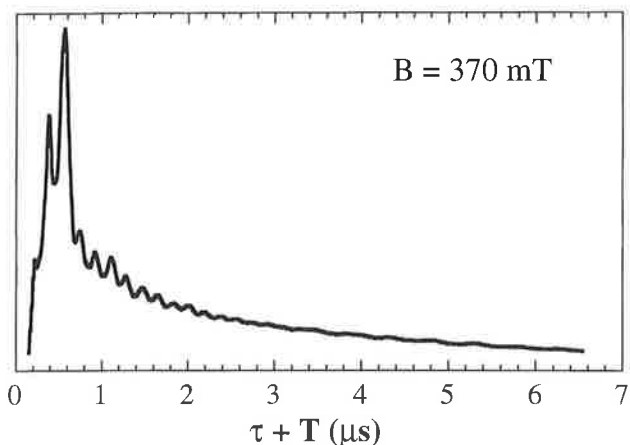


Figure 23 - Variation de l'écho de spin stimulé (ESEEM) en fonction de  $(\tau + T)$  enregistré en bande X à 4,2 K pour le complexe  $[(phen)_2Mn(\mu-O)_2Mn(phen)_2]^{2+}$  en solution (somme des spectres enregistrés pour  $\tau = 120, 168, 384$  et  $544$  ns).

L'existence de modulations est révélatrice d'une interaction entre le spin électronique du système et un ou plusieurs spins nucléaires. L'analyse de ces modulations (l'ESEEM) se fait en opérant une transformée de Fourier du spectre tracé en fonction du temps T. On obtient alors un spectre en fréquence, les pics détectés permettant de déterminer le ou les couplages hyperfins à l'origine des modulations de l'écho.

La figure 24 montre le spectre obtenu après transformée de Fourier du spectre de la figure 23. Il est dominé par deux pics, l'un à 1,8 MHz, l'autre à 5,5 MHz. Ceci correspond à des périodes de 0,55 et 0,18  $\mu s$  sur le spectre de la figure 23. Ces pics indiquent un couplage entre le spin électronique 1/2 du composé dinucléaire et un ou plusieurs spins nucléaires équivalents de 1 portés par les atomes d'azote liés aux ions manganèse. Analysons ces pics et dans un premier temps examinons les différents phénomènes physiques qui existent.

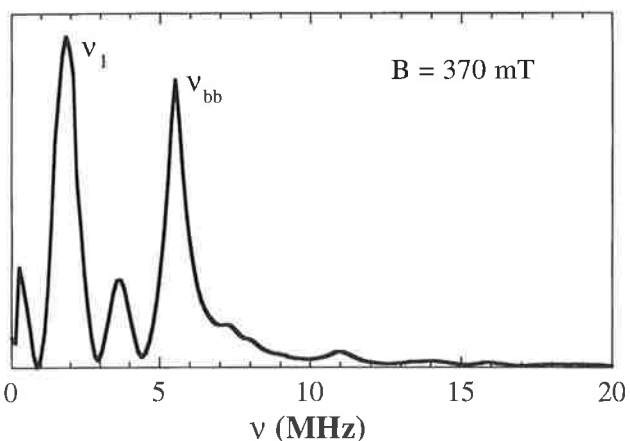


Figure 24 - Transformée de Fourier du spectre de la figure 23.

Le premier phénomène important est l'effet Zeeman électronique. Nous le supposons isotrope afin de simplifier. Il existe donc deux niveaux Zeeman, l'un associé à  $m_s = -1/2$  (énergie la plus faible), l'autre à  $m_s = +1/2$  (cf. figure 25).

Le second phénomène est l'interaction hyperfine avec les ions manganèse. Comme l'on se place à un champ précis, ici le maximum d'absorption, on s'attache à un jeu particulier de valeurs de  $m_l$  pour l'ion Mn(III) et l'ion Mn(IV). Les niveaux Zeeman évoqués plus haut doivent donc être en plus étiquetés par les deux valeurs  $m_{l(Mn(III))}$  et  $m_{l(Mn(IV))}$ . Elles seront omises dans la suite.

Par ordre d'énergie décroissante viennent ensuite deux phénomènes : l'interaction superhyperfine avec un atome d'azote et l'effet Zeeman nucléaire; tous deux seront considérés isotropes. L'effet Zeeman nucléaire n'avait pas été évoqué jusqu'ici car il était négligeable devant les interactions hyperfines qui pouvaient être détectées par RPE classique. Ici, l'interaction superhyperfine qui est en jeu est très faible et il devient impossible de négliger l'effet Zeeman nucléaire. Les énergies et les niveaux associés dépendent de la projection  $m_l$  associée au spin nucléaire de l'atome d'azote :

$$\mathcal{H}_{\text{superhyperfine}} + \mathcal{H}_{\text{Zeeman nucléaire}}$$

$$A_N \widehat{S}_z \cdot \widehat{I}_z - g_N \beta_n B \widehat{I}_z \quad (27)$$

où  $g_N$  désigne le facteur g nucléaire de l'atome d'azote ( $g_N = 0,4038$ ) et  $\beta_n$  le magnéton nucléaire ( $\beta_n = 5,0508 \cdot 10^{-27} \text{ J.T}^{-1}$ ). On a donc les énergies :

$$E(m_s, m_l) = g \beta_e B m_s + A_N m_s m_l - g_N \beta_n B m_l \quad (28)$$

Pour les exemples qui sont exposés dans cette partie, il se trouve qu'aux champs utilisés, on a la relation :

$$\frac{A_N}{2} \approx g_N \beta_n B \quad (29)$$

c'est-à-dire que pour le niveau Zeeman  $m_s = +1/2$ , interaction superhyperfine et effet Zeeman nucléaire se compensent quasi exactement (conditions d'annulation exacte). A contrario, les écarts d'énergie au sein du niveau Zeeman  $m_s = -1/2$  doublent (cf. figure 25). On peut noter, à l'aide de l'équation (29) que  $A / hc$  est de l'ordre de  $0,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  soit  $A / h$  de l'ordre de 2 MHz : il s'agit bien d'une interaction superhyperfine très faible.

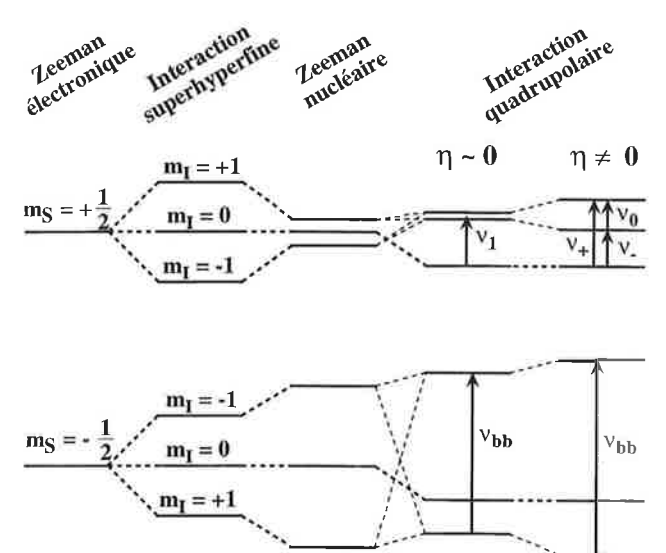


Figure 25 - Niveaux d'énergie d'un système de spin électronique 1/2 en interaction avec un spin nucléaire 1 dans les conditions d'annulation exacte (voir texte).

Un dernier phénomène doit être pris en compte : l'interaction quadrupolaire. Elle implique des énergies inférieures à  $0,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  et existe dès que le spin nucléaire est supérieur ou égal à 1. Deux paramètres la caractérisent :

$$(i) P = \frac{e^2 q Q}{4 I (I + 1)} \quad (30a)$$

où  $eq$  désigne le gradient de champ électrique au noyau (de spin  $I$ ) et  $eQ$  le moment quadrupolaire du noyau,

(ii)  $\eta$  le paramètre d'asymétrie :

$$\mathcal{H}_{\text{quadrupolaire}} = P \left[ 2 I_z^2 - (1 - \eta) I_x^2 - (1 + \eta) I_y^2 \right] \quad (30b)$$

Pour le niveau Zeeman associé à  $m_S = +1/2$ , l'effet quadrupolaire domine puisque dans les conditions qui ont été précisées, effet Zeeman nucléaire et interaction superhyperfine se compensent. Selon que  $\eta$  est proche ou non de zéro, on peut détecter une ou trois transitions :

$$\text{si } \eta \approx 0 \quad h\nu_1 = 3P \quad (31a)$$

$$\text{si } \eta \neq 0 \quad h\nu_0 = 2P\eta \quad h\nu_- = P(3 - \eta) \quad h\nu_+ = P(3 + \eta) \quad (31b)$$

Pour le niveau Zeeman associé à  $m_S = -1/2$ , l'énergie des niveaux se trouve modifiée par l'interaction quadrupolaire (cf. *figure 25*) mais une seule bande large caractérise ce niveau. La fréquence associée, contrairement aux précédentes, dépend du paramètre superhyperfine et du champ magnétique :

$$h\nu_{\text{broad band}} = 2 \sqrt{\left( \frac{A_N}{2} + g_N \beta_n B \right)^2 + P^2 (3 + \eta^2)} \quad (32)$$

Le spectre de la *figure 24* ne comporte que deux pics ce qui indique un paramètre d'asymétrie quasi nul. On peut donc déterminer le paramètre  $P$  ou, ce qui est équivalent,  $e^2qQ$  :

$$\frac{e^2 q Q}{h} = 2,29 \text{ MHz} \quad (33)$$

Cette attribution s'est trouvée confirmée par des études de la variation des fréquences détectées en fonction du champ magnétique (*figure 26*). Une série d'expériences à trois impulsions ont été menées pour différentes valeurs du champ magnétique (positionnement sur différentes raies RPE). On constate que la plus faible fréquence dépend peu ou pas du champ, ce qui confirme la domination de l'interaction quadrupolaire. En revanche, le second pic est plus sensible au champ magnétique. Le paramètre d'interaction  $A_N$  a ainsi pu être déterminé :

$$\frac{A_N}{h} = 2,97 \text{ MHz} \quad (34)$$

D'autres analyses ont permis de vérifier que l'hypothèse  $\eta \approx 0$  était fondée (on trouve  $\eta = 0,05$ ).

Les *figures 27* et *28* montrent les spectres obtenus après transformée de Fourier lorsque l'on soumet complexe et système naturel à l'action de l'ammoniac.

En l'absence d'ammoniac, aucun azote particulier n'est détecté pour le système naturel. Dans le cas du complexe dinucléaire, l'ammoniac apporte une modification notable du spectre en particulier au niveau de l'amplitude de l'écho qui se trouve augmentée. On peut donc supposer que dans les deux situations l'atome d'azote détecté provient de l'ammoniac. Par ailleurs, les deux spectres enregistrés en présence d'ammoniac se ressemblent en ce qu'il existe trois pics situés en dessous de 2,5 MHz et une bande plus large vers 5 MHz. Les résultats sont reproduits dans le *tableau IV*.

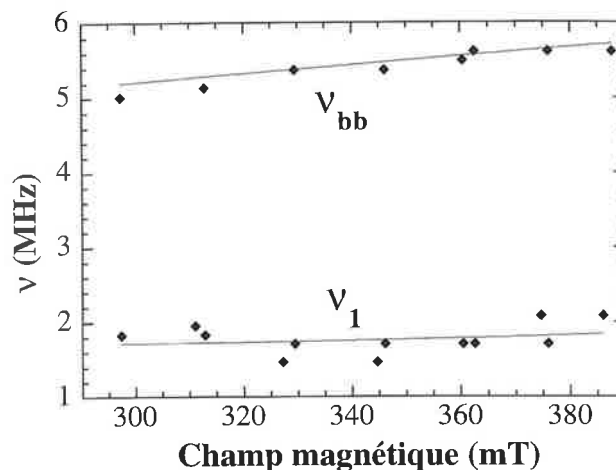


Figure 26 - Variation en fonction du champ magnétique des fréquences déterminées pour le complexe  $[(\text{phen})_2\text{Mn}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}(\text{phen})_2]^{3+}$  ( $\blacklozenge$ ). Les courbes en trait plein ont été tracées avec les paramètres indiqués dans le texte.

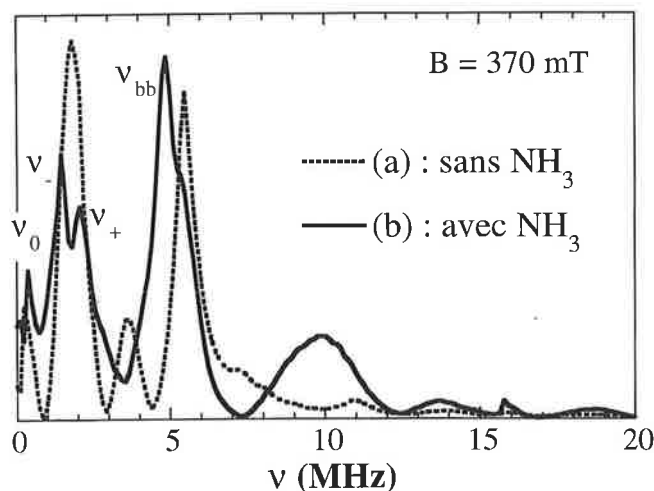


Figure 27 - Transformée de Fourier des spectres ESEEM du cation  $[(\text{phen})_2\text{Mn}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}(\text{phen})_2]^{3+}$  en absence (a) et en présence (b) d'ammoniac à 370 mT.

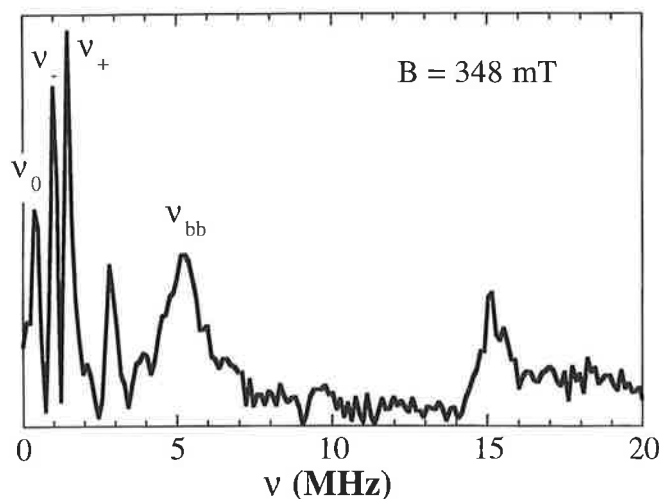


Figure 28 - Transformée de Fourier du spectre ESEEM du site naturel du photosystème II en présence d'ammoniac à 348 mT.

Tableau IV - Fréquences mesurées pour le photosystème II et le cation  $[(\text{phen})_2\text{Mn}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}(\text{phen})_2]^{3+}$  en présence d'ammoniac. Valeurs des paramètres  $\eta$ ,  $\frac{e^2qQ}{h}$  et  $\frac{A_N}{h}$  qui en ont été déduites.

	$\nu_0$ (MHz)	$\nu_-$ (MHz)	$\nu_+$ (MHz)	$\nu_{bb}$ (MHz)	$\eta$	$\frac{e^2qQ}{h}$ (MHz)	$\frac{A_N}{h}$ (MHz)
PS II	0,4	1,0	1,4	4,7	0,59	1,61	2,24
Complexe	0,5	1,6	2,2	4,9	0,47	2,53	2,06

Si les paramètres sont différents, ils demeurent néanmoins du même ordre de grandeur. On peut donc supposer que dans les deux systèmes, l'ammoniac introduit entraîne le même type de modification.

## Conclusions

La résonance paramagnétique électronique est une spectroscopie permettant d'étudier les composés paramagnétiques. Seuls les composés de spin électronique 1/2 ont été évoqués ici. Il est bien évident qu'ils ne sont pas les seuls à être étudiés par cette technique et les spectres enregistrés sur des composés paramagnétiques de spin électronique supérieur à 1/2 sont également riches d'informations.

Nous avons vu deux effets principaux : l'effet Zeeman électronique et l'interaction hyperfine. Le premier offre des renseignements sur la géométrie du système et sur sa structure électronique, le second sur sa nucléarité.

Ces dernières décennies ont vu les méthodes impulsives se développer tant dans la spectroscopie RMN que RPE et ENDOR (Electron Nuclear Double Resonance). Seules deux séquences de RPE impulsives ont été évoquées ici. D'autres sont également utilisées, permettant en particulier l'étude des corrélations entre pics. Ce domaine est actuellement en plein essor dans le domaine de la chimie bioinorganique car des couplages superhyperfins très faibles peuvent ainsi être déterminés et permettent de connaître la nature de l'environnement des sites métalliques.

L'utilisation de hautes fréquences et donc de champs magnétiques intenses permet également l'accès à de nouvelles informations. Là aussi, ce domaine est en plein développement en particulier pour l'étude des systèmes de spin électronique entier.

RMN et RPE suivent dans leurs développements des chemins parallèles. L'imagerie RPE est d'ailleurs un domaine plein de perspectives.

## Références

- [1] Lloret F., Journaux Y., Julve M., *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, p. 3967.
- [2] Haines R. I., McAuley A., *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, p. 719.
- [3] a) Drago R. S., *Physical Methods in Chemistry*, Saunders, **1977**.
- b) Atherton N. M., *Electron Spin Resonance*, Halsted-Wiley, Londres, **1973**.
- [4] Nivorozhkin A. L., Mialane P., Girerd, J.-J., Rabion A., Pratviel G., Slany M., Godde F., Meunier B., Mattioli T. A., Soubayrol P., soumis.
- [5] *Metal Ions in Biology*, vol. 3, *Copper Proteins*, Spiro T. G., Ed. Wiley, New York, **1981**.
- [6] Stebler M., Ludi A., Burgi H.-B., *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, p. 4743.
- [7] Weissbluth M., *Atoms and Molecules*, Student Ed. Academic, **1978**.
- [8] a) Colacio E., Dominguez-Vera J. M., Escuer A., Kivekäs R., Romerosa A., *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, p. 3914.  
b) Rabion A., Verlhac J.-B., communication personnelle.
- [9] Rutherford A. W., Zimmermann J.-L., Boussac A., *The photosystems : Structure, Function and Molecular Biology*, Barber J., Ed., Elsevier, Amsterdam, **1992**, chap. 5, p. 179.
- [10] Hoganson C. W., Babcock G. T., *Biochemistry*, **1992**, 31, p. 11874.
- [11] Un S., Brunel L.-C., Brill T. M., Zimmermann J.-L., Rutherford A. W., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1994**, 91, p. 5262.
- [12] Sweiger A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30, p. 265.
- [13] Yachandra V. K., DeRose V. J., Latimer M. J., Mukerji I., Sauer K., Klein M. P., *Science*, **1993**, 260, p. 675.
- [14] Britt R. D., Zimmermann J.-L., Sauer K., Klein M. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, p. 3522.
- [15] Dau H., Andrews J. C., Roelofs T. A., Latimer M. J., Liang W., Yachandra V. K., Sauer K., Klein M. P., *Biochemistry*, **1995**, 34, p. 5274.
- [16] Weil J. A., Bolton J. R., Wertz J. E., *Electron Paramagnetic Resonance : Elementary Theory and Practical Applications*, Wiley-Interscience, New York, **1994**.
- [17] Slichter C. P., *Principles of Magnetic Resonance*, Springer, Berlin, 3<sup>e</sup> éd., **1989**.
- [18] Dikanov S. A., Tsvetkov Y. D., *Electron Spin Echo Envelope Modulation (ESEEM) Spectroscopy*, CRC, Boca Raton, FL, **1992**.