

La résonance paramagnétique électronique de marqueurs radicalaires Application à l'étude microscopique de la matière

J. MAUREL*

Lycée Maurice Ravel, 89, cours de Vincennes, 75020 Paris

H. HOMMEL, A.P. LEGRAND

École Supérieure de Physique et Chimie Industrielles

Laboratoire Physique Quantique, URA 1428 CNRS,

10, rue Vauquelin, 75005 Paris

INTRODUCTION

Lorsque l'on étudie la matière condensée, et particulièrement les matériaux modernes nouveaux tels que les cristaux liquides, les matières plastiques, les composites etc., on cherche souvent à comprendre les propriétés macroscopiques à notre échelle à partir de la nature et de la manière dont sont assemblées les briques élémentaires c'est-à-dire les atomes et les molécules. De plus si la compréhension des mécanismes microscopiques est essentielle, on ne s'arrête pas généralement à cette étape, mais on cherche aussi à modifier, à contrôler, à utiliser judicieusement d'autres combinaisons afin d'obtenir ce qu'on appelle des produits à haute valeur ajoutée exactement adaptés à des applications très spécifiques.

Dans tout l'arsenal des méthodes disponibles et qui donnent chacune des informations à une certaine échelle de longueur et sur certains types de structure, par exemple amorphe ou cristalline, nous allons exposer plus spécifiquement le genre de résultats qu'on peut obtenir avec l'une des techniques de résonance magnétique, la résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) et particulièrement l'utilisation des marqueurs radicalaires. Les informations qui peuvent être

* Dans le cadre de la liaison SFP/UdP pour les professeurs de Collège et de Lycée j'ai été accueillie par M. Legrand Directeur du Laboratoire de Physique Quantique à l'E.S.P.C.I. J'ai pu m'initier à la spectroscopie RPE grâce à l'aide tant théorique qu'expérimentale apportée par M. Hommel Maître de Conférences dans cette École. Je tiens à les remercier très vivement pour leur accueil et le temps qu'ils m'ont consacré.

déduites à partir de spectres de R.P.E., concernent l'environnement local d'une molécule à l'échelle de une ou deux liaisons atomiques, aussi bien pour la matière organisée que pour la matière désorganisée, et la dynamique c'est-à-dire les mouvements locaux de ces petites unités.

LE MARQUEUR RADICALAIRE NITROXYDE

A côté des radicaux libres bien connus en chimie organique où ils apparaissent souvent comme intermédiaires dans certains chemins réactionnels et qui ont une durée de vie très courte et restent présents avec une concentration très faible, entre la destruction des produits initiaux et la fabrication des produits finaux, il existe des radicaux qui ont une durée de vie bien plus importante et qui peuvent même être considérés comme stables. Un exemple d'une telle molécule est le 2, 2, 5, 5, tétraméthylène-3-pyrroline-1-oxyle-3-acide carboxylique que nous appellerons plus simplement le marqueur radicalaire nitroxyde.

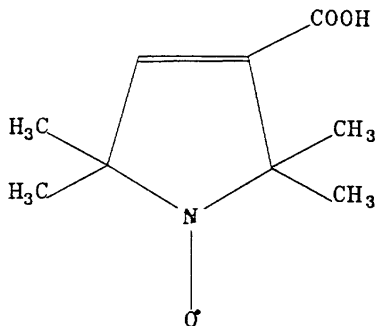


Figure 1 : Le marqueur radicalaire nitroxyde.

Contrairement à la règle usuelle qui veut que les électrons se groupent par paire de spins opposés dans chacune des cases quantiques ou orbitales atomiques, ici l'oxygène porte un électron non apparié. Dans les conditions habituelles c'est-à-dire en contact avec des impuretés ou bien en solution, cette partie de la molécule devrait immédiatement réagir pour donner un nouveau composé. En fait il n'en est rien et on peut comprendre pourquoi avec de simples arguments qualitatifs : si on représentait cette molécule avec des boules et des bâtons on constaterait que la molécule a une forme presque sphérique et que le groupement important nitroxyde $\text{N-O}^\bullet$ est complètement

entouré et protégé ou mieux écranté par les quatre méthyles qui se trouvent sur les liaisons voisines. Cet empêchement stérique assure la stabilité de la molécule pendant un temps raisonnable. Elle reste tout de même toxique pour l'organisme.

Au point de vue de la physico-chimie qui nous intéresse ici, le marqueur radicalaire nitroxyde possède une caractéristique importante : il possède un moment magnétique électronique, précisément sur l'électron non apparié. Et c'est le seul car tous les autres électrons, qu'il soient regroupés par paires dans les cases quantiques des orbitales atomiques ou des liaisons covalentes, ont une contribution totale nulle. Or c'est ce moment magnétique qui permet de faire l'expérience de R.P.E. La plupart des molécules stables ont des couches électroniques complètes et ne donnent pas de signal particulier par R.P.E. C'est l'intérêt de ce marqueur radicalaire qu'on ajoute au composé à étudier que de donner un signal spécifique.

SCHÉMA DE PRINCIPE DE LA R.P.E.

1. L'appareillage

L'échantillon étudié est placé dans une cavité où règne un champ magnétique statique $\mathbf{B}_0$ créé par une électroaimant ($\mathbf{B}_0 = B_0 \mathbf{U}_z$, $B_0 \approx 0,3 \text{ T}$) [1].

A ce champ magnétique statique s'ajoute le champ magnétique oscillant $\mathbf{B}_1$ d'une onde électromagnétique fournie par un klystron

$$(\mathbf{B}_1 = B_1 \cos \omega t \mathbf{U}_x, B_1 \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ T} ; \nu = \frac{\omega}{2\pi} = 10 \text{ GHz})$$

La puissance de l'onde électromagnétique réfléchie au niveau de la cavité est détectée et amplifiée par un détecteur synchrone (on ajoute une modulation d'amplitude $\mathbf{B}_2$ à $\mathbf{B}_0$:

$$(\mathbf{B}_2 = B_2 \cos \omega' t \mathbf{U}_z, B_2 \approx 10^{-4} \text{ T} ; \nu' = \frac{\omega'}{2\pi} = 100 \text{ kHz})$$

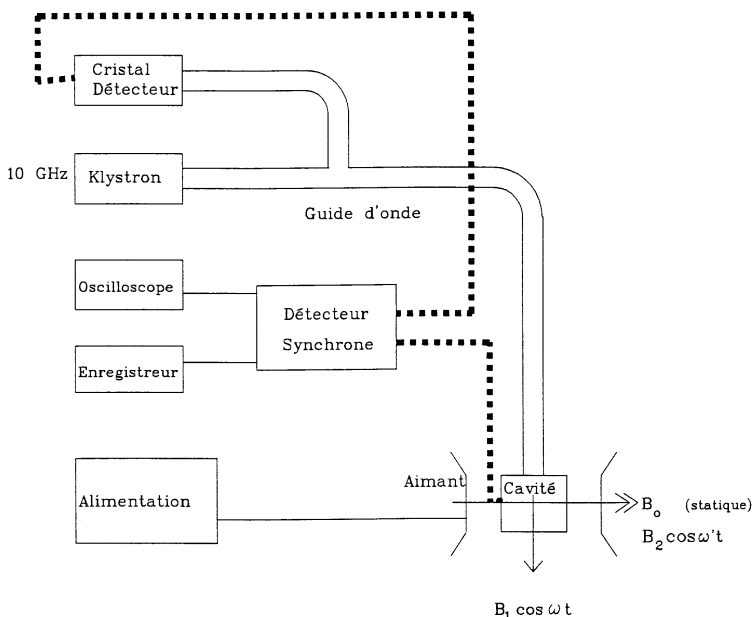


Figure 2 : L'appareillage utilisé en R.P.E.

2. Phénomènes physiques sur l'échantillon

a) Cas d'un électron peu perturbé par son environnement :

Exemple : radical libre de DPPH (diphénylpicrylhydrazyle).

Le champ magnétique $\mathbf{B}_0$, statique, oriente le spin de l'électron soit en position parallèle soit en position antiparallèle.

L'hamiltonien Zeeman de l'électron s'écrit :

$$H = g \beta S_z B_0$$

g = facteur de Landé, β = magnéton de Bohr

(avec pour analogue classique de H , l'énergie ε d'une boucle de courant de moment magnétique $\mathbf{M}$ dans une champ magnétique $\mathbf{B}$: $\varepsilon = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}$). L'électron placé dans ce champ $\mathbf{B}_0$ possède alors deux niveaux d'énergie notés respectivement E_+ et E_- . Ces niveaux et leur écart ΔE sont des fonctions linéaires de B_0 . Ceci peut être représenté par un diagramme d'énergie.

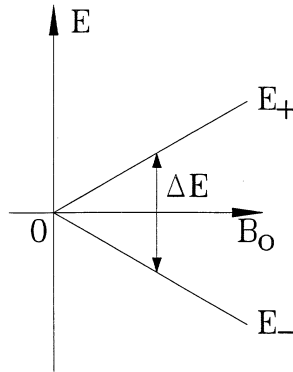


Figure 3 : Niveaux d'énergie, dans un champ statique $\mathbf{B}_0$, d'un spin d'électron peu perturbé.

L'onde électromagnétique fournie par le klystron pourra induire une transition $E_- \rightarrow E_+$ si sa fréquence ν est telle que :

$$\Delta E = E_+ - E_- = h\nu$$

En fait la fréquence ν est imposée par le klystron et l'on fait varier continuellement B_0 . Pour une certaine valeur B_0^* de B_0 telle que $g\beta B_0^* = h\nu$ il devrait y avoir absorption de l'onde électromagnétique (figure 4). L'ordre de grandeur des énergies mise en jeu est de 10^{-5} eV que l'on peut comparer par exemple à l'énergie de l'agitation thermique à 20°C soit 1/40 eV ou à l'énergie d'ionisation de 10 eV. La mesure de R.P.E. est donc tout à fait non destructive.

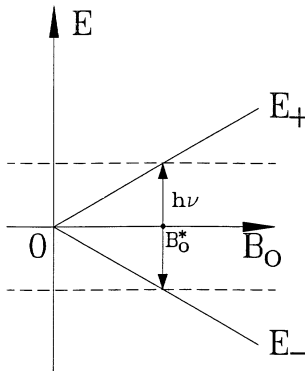


Figure 4 : Absorption, dans un champ statique $\mathbf{B}_0$, d'un photon par un spin d'électron peu perturbé.

Soit P la puissance de l'onde électromagnétique réfléchie au niveau de la cavité. En enregistrant P en fonction de B_0 on devrait observer (figure 5) un pic d'absorption pour $B_0 = B_0^*$. Après amplification et détection synchrone en fait on enregistre P' dérivée de P par rapport à B_0 (à un coefficient multiplicatif près) (figure 6). On peut être surpris de ce que le signal observé présente une largeur et une forme variables suivant l'échantillon et puisse être décalé.

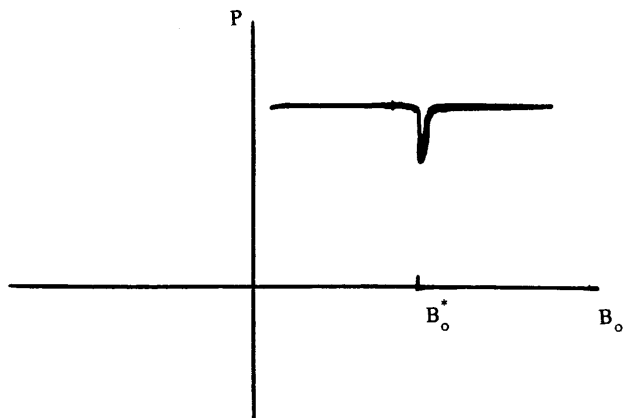


Figure 5 : Puissance de l'onde EM réfléchie au niveau de la cavité.

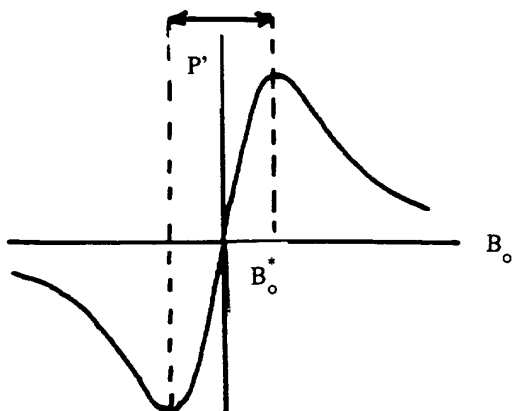


Figure 6 : Signal recueilli après amplification et détection synchrone.

En fait les niveaux d'énergie E_+ et E_- pour B_0 donné sont modifiés par l'interaction entre le spin de l'électron et le champ magnétique local

créé par les spins voisins, eux-mêmes orientés. Tout se passe comme si l'électron voyait un champ $\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_{\text{local}}$, d'où un déplacement de raie. Mais le $\mathbf{B}_{\text{local}}$ n'est pas le même pour tous les électrons non appariés de l'échantillon, l'enregistrement correspond donc à une moyenne ce qui entraîne un élargissement de raies. Ce déplacement et cet élargissement de raies nous renseigneront sur l'environnement de l'électron.

b) Cas d'un électron non apparié au voisinage d'un noyau de spin nucléaire non nul : cas du marqueur nitroxyde [2]

Il faut tenir compte pour déterminer les niveaux d'énergie de l'électron dans le champ $\mathbf{B}_0$ d'une perturbation due au couplage spin de l'électron, spin du noyau de l'atome le plus proche ici le noyau d'azote ($I_n = 1$) puisque le noyau de l'atome d'oxygène a un spin nul.

L'hamiltonien du système devient :

$$H = \dots + g \beta \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}_0 + A_N \mathbf{I}_N \cdot \mathbf{S}$$

On néglige l'hamiltonien Zeeman du noyau d'azote.

Le couplage spin de l'électron / spin du noyau d'azote se traduit par l'apparition de 6 niveaux d'énergie dans le champ $\mathbf{B}_0$.

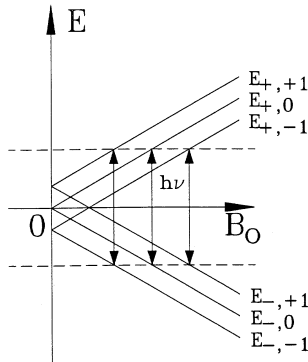


Figure 7 : Niveaux d'énergie, dans un champ $\mathbf{B}_0$, de l'électron dont le spin est couplé à celui d'un noyau d'azote voisin pour le radical libre nitroxyde.

On s'attend donc, compte tenu des règles de sélection, à observer trois raies d'absorption. C'est effectivement ce que l'on observe dans le cas de mouvement, dit rapide, de la molécule, (temps de corrélation $t \approx 10^{-10}$ s) (figure 8). On observe trois raies espacées de 15×10^{-4} T.

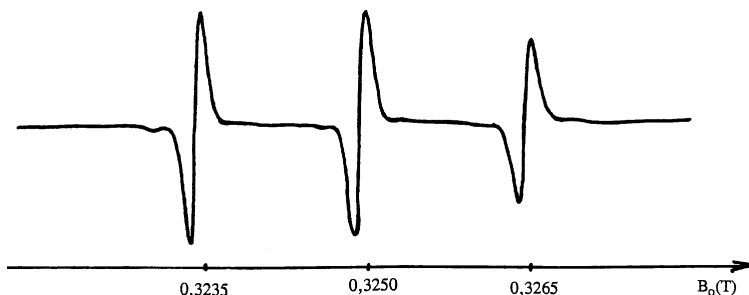


Figure 8 : Spectre observé dans le cas d'un couplage spin de l'électron / spin du noyau d'azote pour le marqueur nitroxyde. Le mouvement est rapide.

Par contre dans le cas de mouvements dits très rapides, de la molécule (marqueur en solution dans le benzène, temps de corrélation $\tau \approx 10^{-11}$ s) le spectre présente une structure hyperfine liée à l'interaction du spin de l'électron et du spin des 12 protons de groupes méthyles voisins. Plus éloignés que l'azote leur interaction est moins forte, mais devient détectable maintenant.

L'hamiltonien du système s'écrit alors :

$$H = \dots + g \beta \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}_0 + A_N \mathbf{I}_N \cdot \mathbf{S} + A_H \mathbf{I}_H \cdot \mathbf{S}$$

Pour un proton $i_H = 1/2$ donc pour les 12 protons I_H peut prendre les valeurs 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0 avec par exemple une probabilité que tous les protons aient un spin $m_{iH} = 1/2$ ($I_H = 6$) proportionnelle à $C_{12}^0 = C_{12}^{12} = 1$. De même la probabilité pour que $I_H = 5$ (tous les protons ont une même projection de spin suivant $\mathbf{B}_0$ par exemple $m_{iH} = + 1/2$ sauf un pour lequel $m_{iH} = - 1/2$) est proportionnelle à $C_{12}^1 = C_{12}^{11} \dots$ En généralisant, la population de chacun de ces niveaux, donc l'intensité de la raie de résonance, est proportionnelle aux coefficients du binôme. Le spectre observé est le suivant : chacune des 3 raies de résonance dues à l'azote se décompose (figure 9.1). Les pics pour la structure hyperfine sont régulièrement espacés de $0,2 \times 10^{-4}$ T, le nombre de raies est égale à 13 (figure 9.2). L'amplitude de chaque raie est bien proportionnelle aux coefficients du binôme (figure 9.3).

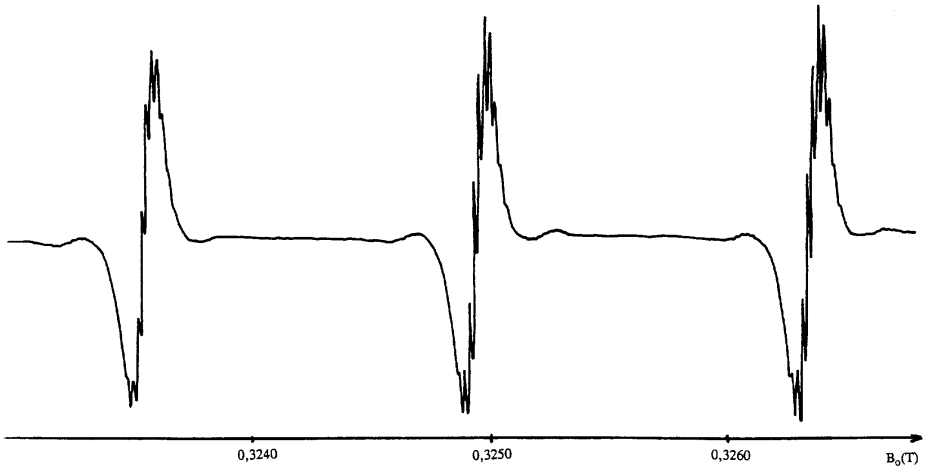


Figure 9.1 : Spectre observé dans le cas d'un couplage spin de l'électron / spin du noyau d'azote/spin des protons pour le marqueur nitroxyde. Le mouvement est très rapide.

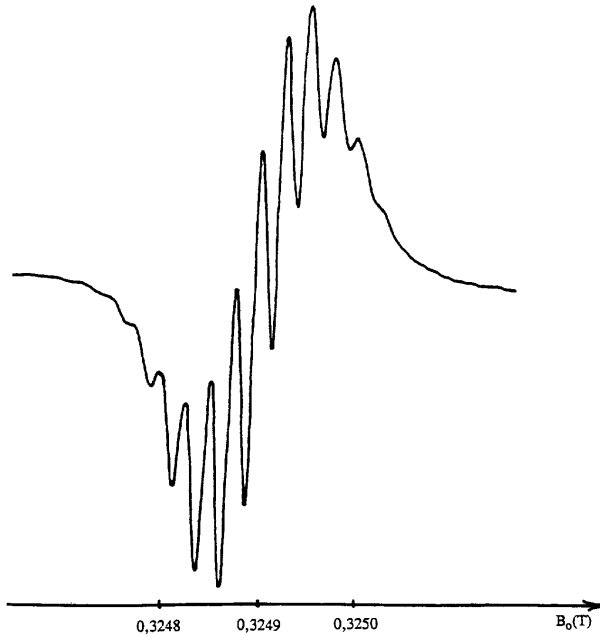


Figure 9.2 : Détails du spectre 9.1.

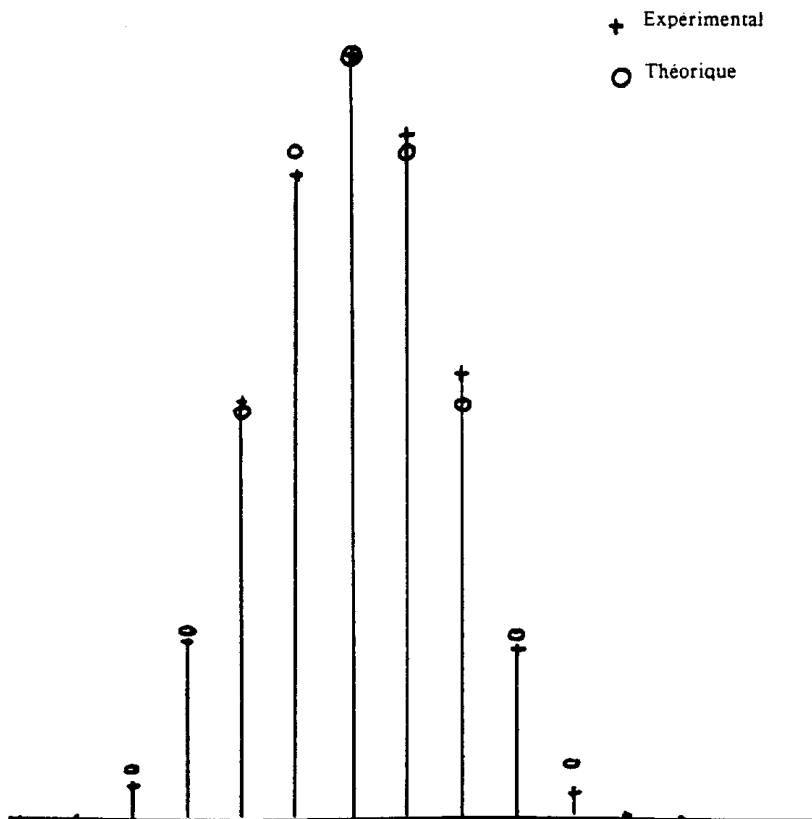


Figure 9.3 : Comparaison de l'amplitude des raies et des coefficients du binôme.

3. Temps de corrélation de rotation

Les spectres de R.P.E. du marqueur nitroxyde renseignent aussi sur les mouvements moléculaires, dits mouvements browniens, dus à l'agitation thermique. Ceux-ci sont caractérisés par un temps de corrélation de rotation t_c qui est le temps nécessaire pour qu'une molécule qui se trouvait dans une position (θ, ϕ) par rapport au référentiel du laboratoire à l'instant 0, ait perdu la mémoire de sa position précédente, soit aussi ait par exemple une position $(\theta + \pi, \phi + \pi)$ à l'instant t_c ou pour employer une expression plus imagée t_c est le temps nécessaire à la molécule pour faire un tour sur elle-même.

Or une molécule qui tourne sur elle-même en un temps t_c subit une perturbation due à l'environnement qui est la moyenne des perturbations exercées dans chacune des orientations particulières intermédiaires. Si le mouvement est rapide, la perturbation changera souvent de signe et sa moyenne sera faible. Les raies de résonance seront alors peu déformées par rapport au spectre de la molécule dans le vide et le calcul théorique s'applique très bien. C'est le cas pour le spectre du marqueur nitroxyde (figure 8) où on mesure un temps de corrélation de 10^{-10} s [3]. Si le mouvement est plus lent les valeurs de la perturbation due à l'environnement couvriront un large domaine, variant d'un point à l'autre de l'échantillon, et le spectre observé sera la somme d'un grand nombre de contributions résonnant chacune dans un champ local différent. Les raies apparentes seront alors très déformées et élargies et il faudra pousser plus loin le calcul théorique. C'est le cas pour le spectre du marqueur nitroxyde où on mesure un temps de corrélation de 10^{-8} s. [4]

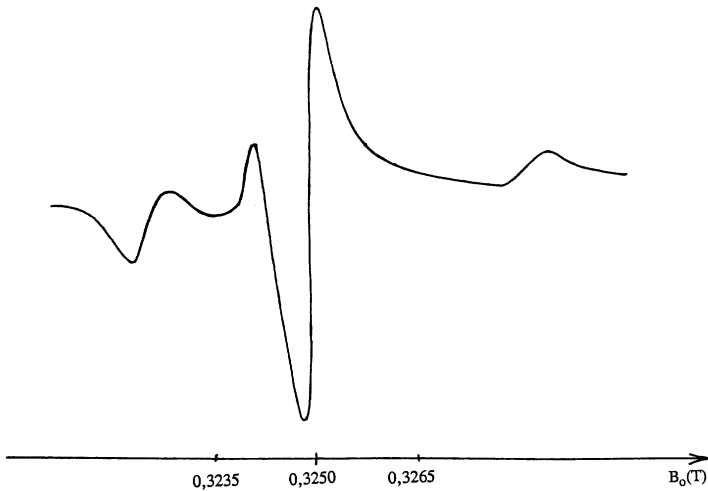


Figure 10 : Spectre du marqueur nitroxyde dans le cas d'un mouvement lent.

Inversement en étalonnant les spectres de R.P.E. dans un milieu connu, par exemple en mettant le marqueur en solution dans de la glycérine dont la viscosité varie très fortement avec la température, il est possible de construire une table de correspondance entre la forme des spectres R.P.E. et le temps de corrélation de rotation du marqueur nitroxyde. C'est cette propriété qu'on met à profit pour étudier les

mouvements moléculaires ou dynamique locale de milieux moins connus comme des liquides très visqueux ou des plastiques ou aussi comme des milieux hétérogènes.

LES POLYMÈRES GREFFÉS SUR UNE SURFACE SOLIDE

Le problème fondamental que posent les molécules greffées est la détermination de la disposition exacte des constituants au voisinage de la surface et de leur dynamique. En effet les macromolécules ont une flexibilité très importante et un grand nombre de conformations d'équilibre à l'interface solide/solution sont possibles. Ce nombre augmente rapidement avec la taille de la molécule. Or ce sont les conformations d'équilibre à interface qui commandent les aspects principaux des phénomènes. Car ce sont elles qui déterminent l'entropie et l'enthalpie d'adsorption. Pour comprendre et expliquer les propriétés des molécules greffées, on peut choisir comme problème «modèle» celui des chaînes de polyoxyéthylène (très flexible) greffées sur une silice très poreuse (Aérosil 300) SiO_2 .

Les chaînes de P.O.E. ont été marquées, à raison d'une sur cent environ, à leur extrémité libre par un radical libre et ont pour formule générale

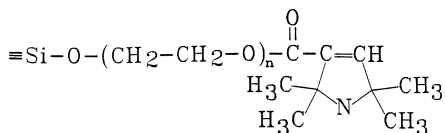


Figure 11 : Formule chimique d'une chaîne de polyoxyéthylène greffée sur silice et marquée avec un radical nitroxyde.

Le signal de R.P.E. du marqueur radicalaire fixé sur des chaînes greffées apparaît comme la superposition de deux types de raies : certaines, larges, sont caractéristiques du mouvement lent des segments terminaux adsorbés et d'autres, fines, sont caractéristiques de segments terminaux mobiles en solution (figure 12) [5]. La détermination des portions de segments adsorbés et mobiles qui se fait par intégration des spectres respectifs permet alors des comparaisons avec les modèles théoriques de distribution de probabilités de présence des segments terminaux à une certaine distance de la surface (figure 13).

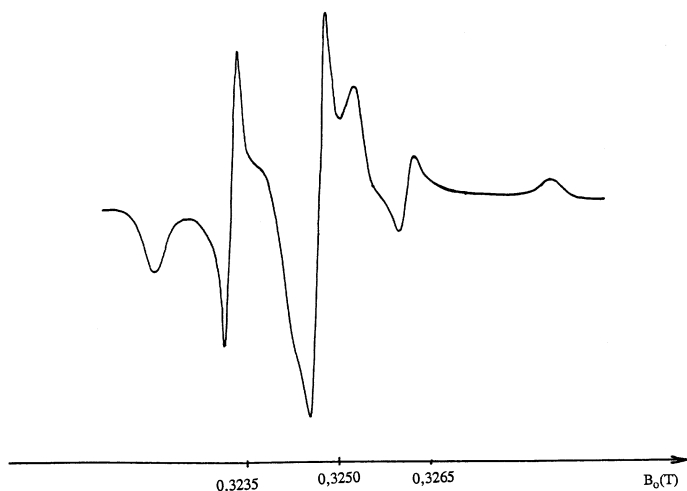


Figure 12 : Spectre composite du marqueur nitroxyde fixé à une chaîne greffée sur la silice.

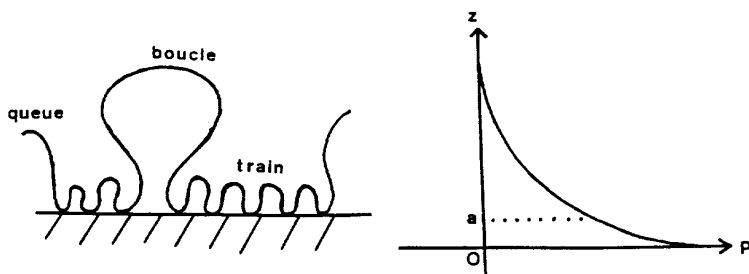


Figure 13 : Conformation des chaînes greffées sur un solide et profil de concentration à partir de la surface.

Les mesures expérimentales ont permis de mettre en évidence les grands traits suivants sur la conformation des chaînes greffées en présence de différents solvants.

– L'effet d'une augmentation de la température est de diminuer la proportion de segments adsorbés sur la surface solide P_{ads} par l'effet de l'agitation thermique et d'augmenter la proportion de segments en solution P_{sol} . Pour les extrémités on observe la loi expérimentale :

$$\text{Ln} \frac{P_{\text{sol}}}{P_{\text{ads}}} = -\frac{A}{kT} + B$$

où A et B sont des constantes et T est la température absolue. A est une enthalpie d'adsorption et B un facteur entropique.

– La comparaison des résultats pour des échantillons à taux de greffage différents montre que les chaînes interagissent entre elles. Plus la densité superficielle en segments augmente, plus les chaînes se repoussent du fait de l'encombrement de la surface solide et plus elles se déploient en solution.

– En faisant varier la masse moléculaire, on observe un comportement propre aux oligomères qui semblent sans interaction et un autre propre aux polymères qui interagissent entre eux. En effet le nombre de segments par unité de surface varie pour tous les échantillons étudiés. Cependant ce n'est que pour des chaînes assez longues ($n = 9$) que les conformations apparaissent modifiées conformément aux prévisions. Ces résultats sont compatibles avec une description des oligomères greffés comme des «poils de brosse», alors que les polymères sont plutôt décrits comme des pelotes aplaties sur la surface interagissant partiellement.

– L'influence du solvant n'a pu être comprise qu'en tenant compte à la fois des interactions polymères-solvant et solvant-solide. En effet un bon solvant du polymère a tendance à gonfler les chaînes et donc à augmenter la proportion des segments en solution. Mais si le solvant a de plus une faible affinité pour la surface, l'effet de gonflement peut être compensé par une attraction plus forte du polymère par la surface.

Ce genre de résultats fondamentaux a aussi un intérêt pratique. En effet l'industrie des plastiques par exemple cherche à répondre à des exigences techniques de plus en plus sévères et à fabriquer des produits à haute valeur ajoutée. Ainsi elle développe l'introduction dans les édifices macromoléculaires de charges ou d'additifs spécifiques. Parmi ces charges les silices occupent une place importante à cause de leur abondance naturelle et grâce à leurs propriétés de surface. Par exemple les silices peuvent servir pour les enrobages de surface, comme transporteurs de liquide, agents épaississants et thixotropes, support de catalyse, tamis moléculaires, agents abrasifs... Ces silices peuvent éventuellement être modifiées, soit en les activant par traitement thermique, soit au contraire en les faisant réagir avec des dérivés organiques. Pour toutes les applications, la dimension, la morphologie et les propriétés de surface sont des facteurs jouant un rôle important.

Les problèmes de polymères aux interfaces est d'autre part très important dans des applications telles que la stabilisation et la floculation des colloïdes, l'adhésion, le mouillage et également la récupération assistée du pétrole [6]. Les polymères adsorbés et greffés sur silice peuvent donc constituer un bon système pour étudier de manière fondamentale l'ensemble des paramètres pertinents influençant ces phénomènes.

CRISTAUX LIQUIDES

Les cristaux liquides sont formés par exemple de molécules allongées en forme de bâtonnets qui s'alignent le long d'un axe directeur tout en conservant leur liberté de translation et de rotation autour de l'axe. Elles sont partiellement orientées comme un cristal et conservent la fluidité d'un liquide. C'est le cas par exemple du p-méthoxybenzylidène-p-n-butylaniline (MBBA) orienté dans le champ du spectromètre de R.P.E. dans sa phase nématique entre 20°C et 40°C.

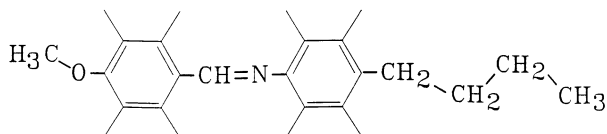


Figure 14 : Formule chimique d'un cristal liquide nématique le M.B.B.A.

Si l'on fixe sur une telle molécule un marqueur radicalaire nitroxyde, entraîné par le mouvement du bâtonnet, il aura un mouvement anisotrope, en particulier une rotation rapide autour de l'axe directeur et une rotation bien plus lente autour de la direction perpendiculaire. Ce mouvement moléculaire influence le spectre de R.P.E. d'une manière spécifique. En effet dans ce milieu il faudra préciser plus exactement les composants des tenseurs qui interviennent dans l'Hamiltonien de spin :

$$\mathbf{H} = \beta \mathbf{SgB}_0 + \mathbf{IA S}$$

le tenseur gyromagnétique $\mathbf{g}$ et le tenseur hyperfin $\mathbf{A}$.

Selon l'orientation moyenne du marqueur nitroxyde par rapport au champ $\mathbf{B}_0$ ce sera la composante $A_{//}$ ou bien $A_{\perp}$ qui sera prépondérante et non plus simplement la trace isotrope $A = \frac{1}{3} (A_{//} + 2A_{\perp})$. Or on peut démontrer en gelant le marqueur dans une matrice monocristalline que $A_{\perp} = 5 \times 10^{-4}$ T alors que $A_{//} = 34 \times 10^{-4}$ T. L'écartement entre les trois

raies du spectre de R.P.E. est alors une mesure du degré d'ordre du cristal liquide qui varie entre ces valeurs extrêmes selon l'orientation moyenne du marqueur par rapport à B_0 . En élevant la température l'agitation thermique tend à désordonner le liquide et on peut suivre cette transition de phase au niveau moléculaire en mesurant l'écartement entre les raies. Cette orientation préférentielle des molécules du cristal liquide sous l'effet de différents champs extérieurs se traduit également par des propriétés optiques qui sont mises à profit dans les dispositifs d'affichage.

CONCLUSION

Pour comprendre les mécanismes microscopiques qui régissent le comportement de matériaux nouveaux, mal organisés, plus ou moins visqueux, il est nécessaire de sonder la disposition et les mouvements des molécules et des atomes constituants à très petite échelle. L'une des méthodes qui rend ces données accessibles à l'expérimentateur est la R.P.E. de marqueurs radicalaires judicieusement dilués dans le milieu. La position des raies de résonance, leur largeur, la forme globale permettent moyennant certains modèles de déduire ces informations, éventuellement seulement sous forme statistique. Mais il est évident que pour que la recherche soit fructueuse il est nécessaire de faire travailler ensemble et collaborer avec des moyens convergents des équipes maîtrisant chacune des techniques différentes, et appuyées sur des modèles théoriques adaptés. Seule l'intégration progressive de tous les résultats en un ensemble coordonné permettra de constituer pour les matériaux de synthèse nouveaux un corps de savoir aussi approfondi que celui qui a déjà été développé pour bien des produits naturels.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. LOPEZ, Bull. Union Phys. (1977) 590, 527.
- [2] L.J. BERLINER (Éd.) *Spin Labeling Theory and applications*, Academic Press, New York (1976).
- [3] D. KIVELSON, J. Chem. Phys. (1960) 33, 1170.
- [4] J.H. FREED, In *Spin Labeling Theory and Application* L.J. BERLINER (Éd.), Academic Press, New York (1976) p. 53.
- [5] H. HOMMEL ; A.P. LEGRAND ; J. LECOURTIER ; J. DESBARRES, European Polymer J. (1979) 15, 993.
- [6] P.G. DE GENNES, Pour la Science, Janvier (1987), 40.