



HAL
open science

Utilisation du spin électronique pour sonder la matière organique primitive contemporaine de l'apparition des planètes et de la vie : apport de la RPE impulsionnelle

Olivier Delpoux

► To cite this version:

Olivier Delpoux. Utilisation du spin électronique pour sonder la matière organique primitive contemporaine de l'apparition des planètes et de la vie : apport de la RPE impulsionnelle. Engineering Sciences [physics]. Chimie ParisTech, 2009. English. NNT : . pastel-00005542

HAL Id: pastel-00005542

<https://pastel.hal.science/pastel-00005542>

Submitted on 26 Jan 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie (Paris VI)

École doctorale de Physique et chimie des matériaux

Spécialité : Chimie

Présentée par Olivier DELPOUX

Pour obtenir le grade de docteur de l'université Paris VI

Utilisation du spin électronique pour sonder la matière organique primitive contemporaine de l'apparition des planètes et de la vie : apport de la RPE impulsionnelle

Soutenue le 29 mai 2009,

devant le jury composé de

Mr Christian Bonhomme, Président

Mr Philippe Turek, Rapporteur

Mr Jurgen Von Bardeleben, Rapporteur

Mme Marina Brustolon

Mr Thierry Allard

Mr Herve Vezin

Mr Didier Gourier, Directeur de thèse

Préparée à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris

Table des matières

1	Introduction générale	7
A	La famille des carbones amorphes	7
A.1	les carbones naturels terrestres	9
A.2	Les carbones amorphes extraterrestres	14
A.3	Les carbones de synthèse	15
B	Les défauts paramagnétiques dans les carbones amorphes . . .	16
C	Objectifs de la thèse	19
2	La Résonance Paramagnétique Electronique en onde continue et en impulsions	21
A	La RPE en onde continue des radicaux carbonés	21
A.1	Généralités sur la RPE	21
A.2	Les paramètres RPE pertinents	26
B	La RPE en impulsions	33
B.1	Application d'une impulsion	33
B.2	Résolution des interactions hyperfines : les spectroscopies ESEEM et HYSCORE	35
B.3	Mesure du spin : la nutation transitoire	43
B.4	Mesure des distances entre spins électroniques : les méthodes SIFTER et DQC	45
3	La matière carbonée amorphe des météorites	49
A	Introduction	49
A.1	Origine du système solaire	49
A.2	La matière organique dans l'espace	52
A.3	Etudes antérieures sur la MOI des météorites	62
B	les spécificités de la MOI extraterrestre : apport de la RPE en ondes continues	71
B.1	Mise en évidence de centres paramagnétiques dans la MOI des météorites carbonées	71
B.2	Hétérogénéité de la distribution des centres paramagnétiques	72

B.3	Existence d'au moins deux sortes de centres paramagnétiques	75
B.4	Rétrécissement par échange ou élargissement inhomogène?	79
C	Apport de la RPE impulsionnelle à l'étude de la MOI de la météorite d'Orgueil	82
C.1	Mesure de l'état de spin des radicaux	83
C.2	Mise en évidence d'un enrichissement extrême en deutérium des espèces radicalaires	89
C.3	Mise en évidence directe des "hot-spots" à radicaux	99
C.4	Structure et origine des radicaux	105
C.5	Conséquences cosmochimiques : origine de la MOI	125
4	La matière carbonée primitive terrestre	129
A	Introduction et objectifs	129
A.1	Les premières traces de vie sur Terre	130
A.2	Enjeux scientifiques	135
A.3	Problème de la contamination et artefacts chimiques	139
A.4	Evolution géologique de la Matière Organique sédimentaire	144
A.5	Les roches de référence utilisées dans ce travail	149
A.6	Objectifs du travail	154
B	Apport de la RPE en onde continue : informations moyennes	156
B.1	Caractérisation des cherts de référence	156
B.2	Etude du vieillissement artificiel des cherts	164
B.3	Origine de la forme de raie "supra-lorentzienne" : le modèle de Fel'dman et Lacelle	168
B.4	Approche expérimentale du vieillissement	174
C	L'apport de la RPE impulsionnelle : informations locales	183
C.1	Spectroscopie HYSCORE des cherts	184
C.2	Etude du vieillissement du chert de Clarno	192
C.3	Etude de la matière organique encapsulée dans la silice	196
5	Comparaison des signatures RPE des différents types de MOI : perspectives pour l'exobiologie	215
A	Comparaison entre les météorites et les cherts	215
A.1	Comparaison des spectres HYSCORE à τ fixé	216
A.2	Effet du temps τ	219
A.3	Implications exobiologiques	222
B	Comparaison entre la MOI des météorites et la matière organique encapsulée dans la silice	223
B.1	Comparaison des signaux HYSCORE	223
B.2	Implications exobiologiques	225

TABLE DES MATIÈRES **3**

Annexe 1 : Partie théorique de la RPE en impulsions	247
Annexe 2 : Résultats obtenus par RPE en onde continue	279
Annexe 3 : Résultats obtenus par RPE impulsionnelle sur les molécules encapsulées	289
Annexe 4 : Programmes Matlab utilisés au cours de la thèse	321

Remerciements

Cette thèse a été effectuée au sein du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris et le Laboratoire de Chimie Organique Moléculaire de Lille. Je tiens à remercier Messieurs Clément Sanchez et Christian Rolando, les directeurs des laboratoires pour m'y avoir accueilli dans le cadre de ce travail de thèse.

Je suis particulièrement reconnaissant à Messieurs Philippe Turek et Jurgen Von Bardeleben d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je tiens également à remercier madame Marina Brustolon et messieurs Christian Bonhomme, Thierry Allard d'avoir bien voulu faire partie du jury.

Cette thèse s'est déroulée sous la codirection de Messieurs Didier Gourier et Hervé Vezin.

Il existe un proverbe peul selon lequel "si tu veux aller vite, vas-y seul mais si tu veux aller loin, vas-y accompagné". La thèse n'étant pas un exercice de vitesse, je voudrais remercier toutes celles et ceux qui m'ont accompagné sur ce chemin, en commençant par mes encadrants.

Didier, je tiens très profondément à te remercier pour ton aide et ta disponibilité tout au long de cette thèse. La richesse de tes discussions (scientifiques ou autres), tes connaissances, la profusion de tes idées et ton écoute ont été essentiels. Tu m'as transmis ta passion de la recherche.

Je tiens aussi à remercier très profondément Hervé, expérimentateur hors pair, de m'avoir appris la RPE en impulsions. Sa connaissance de la technique associée à un enthousiasme inébranlable (ne faisons pas la liste de nos multiples coups du sort) ont fait des moments lillois des moments marquants de cette thèse.

Je ne peux m'empêcher d'associer à mes encadrants principaux, celui qui a partagé mon bureau pendant plus de trois années : Laurent. Ta rigueur scientifique, ta disponibilité ont été très importantes car tu as toujours su répondre à mes nombreuses interrogations (scientifiques ou non) tout au long de cette thèse. Inévitablement, nos discussions me manqueront.

Parmi les personnes que j'ai rencontrées au laboratoire certaines ont eu une importance toute particulière. Parmi les membres permanents, je voudrais remercier Philippe Barboux pour tous les échanges que nous avons pu avoir (notamment grâce au RER B), et Gérard Aka pour les précieux conseils qu'il a su prodiguer. J'aurais une pensée aussi pour Daniel qui sera toujours la bienvenue pour déguster une araignée... Je terminerais enfin par Julien, celui qui est arrivé en même temps que moi et grâce auquel j'ai pu passer les moments de détente essentiels au bon déroulement d'une thèse. Un grand merci et bon courage pour la suite.

Je n'oublie pas non plus Pascal aux goûts musicaux éclectiques, Bruno le pince

sans rire, Patrick, Olivier-et-Philippe, Jean-Claude, Odile, Domitille, Michel, Laurent et Fabienne. Merci également aux secrétaires (Isabelle, Hélène, Jean-Baptiste) pour leur efficacité.

Je tiens aussi à remercier les personnes qui ont beaucoup contribué aux moments lillois : Adeline (bonne continuation à Strasbourg), Nadia (toujours enthousiaste), Marc, Eric et sa famille pour m'avoir accueilli (lorsque même les hôtels 1* étaient complets) et enfin Sylvie pour ses talents culinaires.

L'ambiance du laboratoire n'aurait pas été la même s'il n'y avait pas eu les thésards :

- Les anciens : Johann Petit (dit "QDLG"), Pauline (ldp.com), Olivier (comment vont tes actions ?) Géraldine (l'oreille attentive du vendredi), Cyrille (monlegionnaire.com) et Jessica (quand est le prochain concert de Rammstein ?) qui nous ont enseigné les rouages du laboratoire.
- les co-thésards : Hélène et Philippe. Je leur souhaite une bonne continuation ou bon courage pour la fin de rédaction.
- les jeunes : PO (junior à son arrivée...), Florian et Robert (vous aussi vous inverserez les matrices avec les mains...), Aurélie et Frédéric (la RPE pulsée n'aura plus de secret pour toi non plus).
- les stagiaires mais tout particulièrement : Sandra D. pour son éternel sourire, Sandra L. pour le travail réalisé au cours de son stage et Pauline P. pour son écoute.

Parallèlement à ma thèse, j'ai pu enseigner 3 ans à l'ENSCP et à la préparation au CAPES de physique-chimie de l'UPMC. Je tiens à remercier les équipes pédagogiques dans leur ensemble pour leur gentillesse et leur confiance.

Je remercie enfin Pierre Franck Ravet qui m'a permis d'effectuer des heures de colle qui ont été une bouffée d'oxygène. Je remercie également les quelques élèves qui m'ont initié à l'airsoft, très bon exutoire dans une période de rédaction : Etienne, Francis, Dylan, Julien et Mathilde...

Last but not least...

Je remercie très profondément ma mère et mon frère pour leur soutien et leur encouragement qui m'ont permis de réaliser de si longues études.

Merci aux proches : Yann, Vincent, Christophe et sa petite famille, Loïc, Mathieu, Bruno, Nico et Marie, Julie, Jacques, Nicolas et Xavier pour les moments passés ensemble.

Je remercie enfin celle qui a toujours été là : ton écoute et ta capacité à me changer les idées m'ont beaucoup aidé à surmonter les obstacles. Ce manuscrit aurait difficilement vu le jour sans toi et il me tarde de commencer à sillonner les routes du monde avec toi

Chapitre 1

Introduction générale

De manière générale, les carbones peuvent être amorphes, cristallisés, de synthèse ou naturel (terrestre ou extraterrestre). De nombreuses découvertes récentes montrent que l'intérêt pour cet élément essentiel n'a jamais cessé, en particulier dans le domaine des matériaux et des nanotechnologies avec par exemple le développement de nouvelles techniques de dépôt de diamant [1, 2, 3] ou bien la découverte des C_{60} et des nanotubes de carbone [4] ou encore du graphène possédant une masse de l'électron nulle. De nombreuses formes de carbone existent également à l'état naturel, et parmi elles, celles qui représentent les traces des premiers micro-organismes ayant vécu sur Terre (3.5 milliards d'années) ou celles qui représentent la matière carbonée synthétisée au tout début de la formation du système solaire (4.45 milliards d'années). Nous allons dans un premier temps illustrer la richesse de la famille des carbones amorphes en prenant l'exemple des films de carbone car même si ce n'est pas cette catégorie qui est étudiée dans la thèse leurs caractéristiques physico-chimiques restent applicables aux carbones naturels que nous étudions dans ce travail. Nous détaillerons ensuite les deux types de matières carbonées étudiées pour s'attarder ensuite sur la notion de défauts qui est primordiale dans ce travail de thèse car ils ont été choisis comme sondes structurales internes de l'origine de la matière carbonée. Nous présenterons dans un dernier temps les objectifs de la thèse.

A La famille des carbones amorphes

La famille des carbones amorphes est si vaste qu'il devient difficile de trouver à quelles entités se réfère ce terme générique. Il n'existe pas de règles simples permettant de classer ces différents matériaux. Cependant cette famille peut être caractérisée grâce à plusieurs paramètres clés [5] :

- la teneur en carbones sp^3
- la teneur en carbones sp^2

- l'orientation des phases sp^2
- la teneur en hydrogène et autres éléments (N, O, ...)

La teneur en carbones sp^3 contrôle principalement les propriétés élastiques [6]. Des films ayant la même teneur en carbones sp^3 mais des teneurs différentes en hydrogène et en carbones sp^2 peuvent avoir quant à eux des propriétés optiques et électroniques différentes [7]. En considérant l'évolution à partir du graphite ordonné (carbone sp^2 pur) jusqu'aux réseaux de carbones sp^3 (ta-C) en passant par le graphite nanocristallisé (nC-G) et le carbone amorphe (a-C), les groupes de carbone sp^2 diminuent en taille, se désordonnent puis disparaissent. Cette évolution peut être représentée par la trajectoire d'amorphisation [8, 9, 10] (figure 1.1) qui est constituée de trois étapes : la première est le passage du graphite au graphite nano-cristallin (nC-G). La deuxième est sa transformation en carbone amorphe contenant encore des carbones sp^2 et la dernière est son évolution en système avec uniquement des carbones sp^3 (ta-C). On peut remarquer figure 1.1b) que les évolutions de la taille des clusters sp^2 et de la teneur en carbone sp^3 suivent des trajets bien distincts.

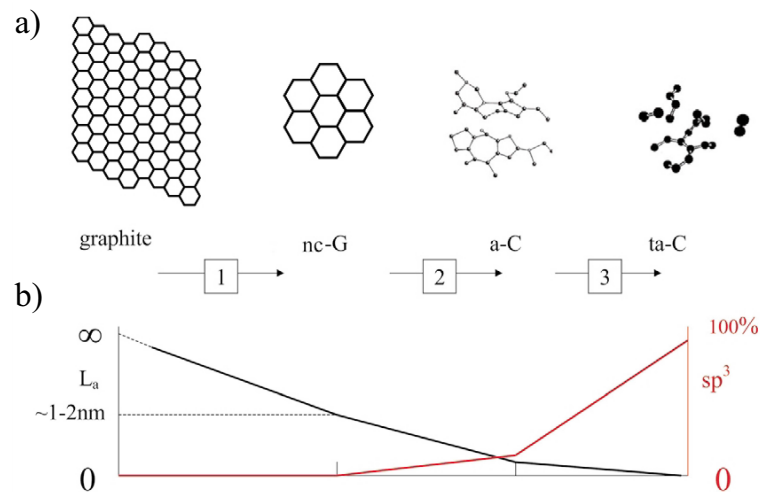


FIG. 1.1: a) Variation du taux de carbones sp^2 le long des trois étapes d'amorphisation. b) Représentations schématiques des évolutions de la taille des clusters sp^2 (L_a trait noir) et de la teneur en carbone sp^3 (trait rouge) [5]

Les carbones amorphes a-C sont généralement classés en quatre types (figure 1.2) :

- les films de carbone amorphe hydrogéné (a-C :H) avec la plus forte teneur en hydrogène (40-60%). Ces films peuvent avoir plus de 70% de carbones sp^3 . Cependant, la plupart de ces carbones sont liés à des hydrogènes et le matériau possède donc une faible densité [11]. Ces films sont appelés Polymer Like a-C :H (PLCH). Leur gap électronique est situé entre 2 et 4 eV.
- les films a-C :H avec une teneur intermédiaire en hydrogène (20-40%). Même s'ils contiennent moins de carbones sp^3 que les PLCH, ils possèdent beaucoup plus de liaisons C-C sp^3 . En conséquence, ils ont de meilleures propriétés mécaniques [11]. Leur gap optique est compris entre 1 et 2 eV [11]. Ces films sont appelés Diamond-Like a-C :H (DLCH).
- les films de carbone amorphe tétraédrique hydrogéné (ta-C :H) qui sont une classe de DLCH dans lequel le taux de liaisons C-C sp^3 peut être augmenté en gardant la teneur en hydrogène fixe (figure 1.2). Grâce à la teneur élevée en carbones sp^3 ($\approx 70\%$) et 25-30% d'hydrogènes, les films ta-C :H sont une catégorie différente comme le confirme la spectrométrie Raman, la plus haute densité (supérieure à 2.4 g.cm^{-3}) et leur module d'Young (supérieur à 300 GPa) [6, 12]. le gap optique peut atteindre 2.4 eV.
- les films a-C :H avec une faible teneur en hydrogène (inférieure à 20%). Ils possèdent un grand nombre de carbones sp^2 disposés en clusters. Le gap est inférieur à 1 eV. Ces films sont appelés "Graphite Like a-C :H" (GLCH).

Au delà d'environ 70% en hydrogène (domaine en jaune sur la figure 1.2) il n'est plus possible de réaliser des carbones amorphes car la quantité de liaisons C-H est trop importante pour former un réseau infini. C'est le domaine des molécules et macromolécules.

A.1 les carbones naturels terrestres

A.1.1 Les kérogènes

A.1.1.1 définition Le terme "kérogène" a été créé par Crum Brown [13] pour décrire la matière organique d'une essence écossaise qui génère une cire ("keros") après distillation. En 1958, Forsman et Hunt [14] définissent le kérogène comme la matière organique dispersée d'anciens sédiments, formée au cours de la diagenèse et qui est insoluble dans les solvants organiques usuels. Cette matière insoluble est celle qui renferme le plus grand réservoir de matière organique sédimentaire par rapport aux autres formes telles que les charbons ou les gaz.

Cette définition a été étendue plus tard par Durand [15] à toute la matière or-

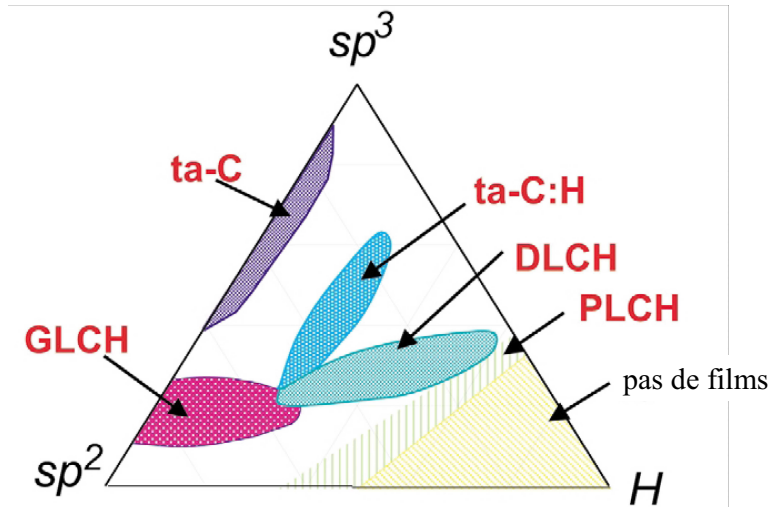


FIG. 1.2: Diagramme de phase ternaire des carbones amorphes. Les trois sommets correspondent respectivement au diamant, au graphite (et autres carbones exotiques : fullérenes, nanotubes, graphène...) et aux alcanes. En fonction de la teneur en carbone sp^3 et en hydrogène, les DLC peuvent être classés en : ta-C qui ne contient pas d'hydrogène et à une teneur en carbone sp^3 supérieure à 60% ; PLCH si la teneur en hydrogène est supérieure à 40% et la teneur en carbones sp^3 est supérieure à 70% ; DLCH si la teneur en hydrogène est comprise entre 20 et 40% ; GLCH si la teneur en hydrogène est inférieure à 20% et la teneur en carbone sp^3 est inférieure à 20%. Dans le cas des ta-C:H, la teneur en carbone sp^3 peut atteindre 70% tandis que la teneur en hydrogène est de 25 – 35% et la teneur en carbone sp^3 est beaucoup plus importante que dans les PLCH. Enfin, les DLCH ont une teneur en carbone sp^3 plus faible que dans le ta-C:H, pour une teneur en hydrogène donnée.

gique sédimentaire incluant non seulement celle dispersée dans les roches sédimentaires mais aussi les dépôts organiques "purs" tels que les charbons humiques et diverses substances asphaltiques.

A.1.1.2 Structure chimique des kérogènes :

Leur structure macromoléculaire est constituée de noyaux cycliques plus ou moins condensés liés par des liaisons comportant des hétéroéléments ou des chaînes aliphatiques. Ils sont donc constitués de carbone et d'hydrogène avec également de l'oxygène, de l'azote et du soufre.

Selon leur origine et leur degré d'évolution, les kérogènes présentent des compositions élémentaires très différentes. En reportant le rapport atomique H/C en fonction du rapport atomique O/C, dans un diagramme dit de Van Krevelen (Figure 4.13), on distingue trois principaux types de kérogènes dont l'évolution de la composition élémentaire est représentée par les flèches sur le diagramme.

Ces trois principaux types sont :

- **Les kérogènes de type I**, ils sont immatures et caractérisés par des rap-

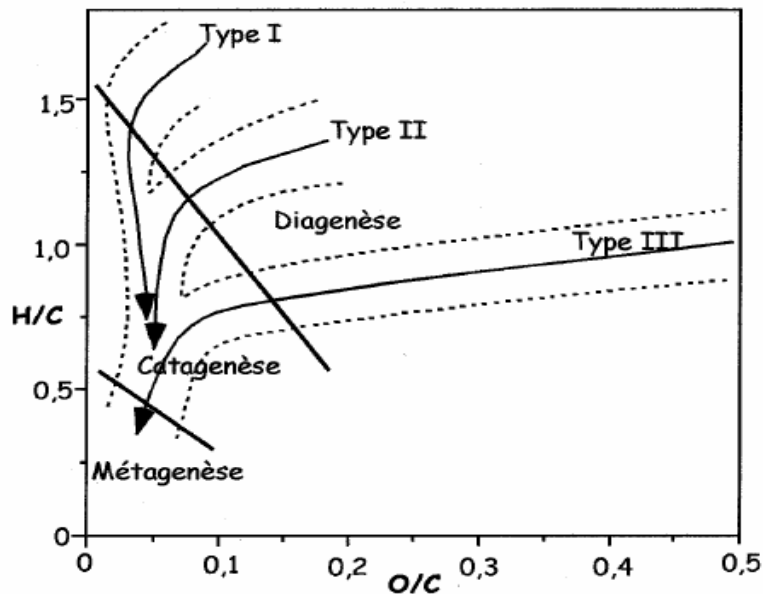


FIG. 1.3: Diagramme de Van Krevelen (1961) et domaine d'évolution des trois types de kérogènes

ports H/C élevés (de l'ordre de 1,5 et plus) et, au contraire, des teneurs faibles en oxygène (rapport O/C généralement < 0,1). La structure chimique de ces kérogènes est basée sur une abondance de longues chaînes hydrocarbonées linéaires et une proportion assez faible de structures cycliques ; leur origine est supposée algale ou bactérienne. Ils sont principalement issus de milieux de dépôts de type lacustre, où les conditions de préservation sont très bonnes [16, 17].

- **Les kérogènes de type II** sont supposés provenir de milieux de sédimentation de type marin. Ces kérogènes se caractérisent par des rapports H/C moins élevés (environ 1,3) et, au contraire, des rapports O/C plus grands (environ 0,15) que ceux du type I. Leur structure est peu différente des kérogènes de type I, toutefois les chaînes hydrocarbonées linéaires sont, en général, moins longues et ils possèdent plus de structures cycliques. Ils sont issus de matériel dérivé de bactéries et, de phytoplancton ou de zooplancton pour les roches les plus récentes.
- **Les kérogènes de type III** ont pour origine une matière organique (MO) d'origine continentale, en particulier la cellulose et la lignine contenues dans les végétaux supérieurs. Ils contiennent beaucoup de débris végétaux identifiables. Dans ce cas, le rapport H/C est inférieur à 1 et le rapport O/C est de l'ordre de 0,3 à 0,4. Ces kérogènes sont riches en structures cycliques aromatiques et portent de nombreuses fonctions oxygénées, en revanche, ils possèdent peu de chaînes aliphatiques.

La figure 4.14 présente un exemple de modèle chimique de la structure

d'un kérogène développé par Behar et Vandembroucke (1987) [18]. Ce modèle un peu ancien mais le seul existant à l'heure actuelle, permet de donner une représentation de l'enchevêtrement des molécules liées les unes avec les autres. Ici, c'est un kérogène de type II en début de diagenèse qui est représenté. Suivant le type de kérogène, les proportions en hétéroéléments seront différentes et suivant le degré de maturité, les unités aromatiques seront plus ou moins condensées.

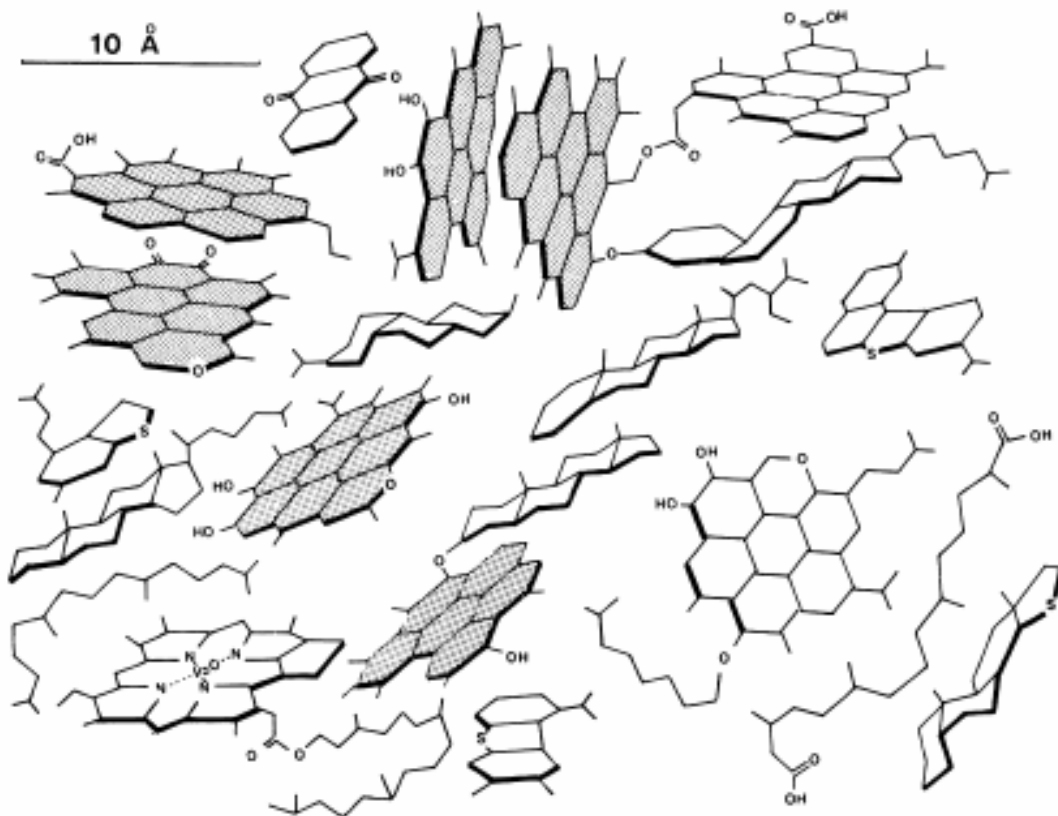


FIG. 1.4: Modèle de structure chimique d'un kérogène de type II en début de catagénèse. Les liaisons entre les briques élémentaires ne sont pas représentées [19].

La nature de la MO dans un sédiment donné, dépend tout autant de la nature des précurseurs initiaux, que du milieu géologique (en terme d'environnement minéralogique) que de son histoire post-dépôt, donc de son âge et des températures subies. Les conditions de préservation du résidu organique sont encore mal définies mais l'importance de la température est considérable. Ce qu'il faut retenir, est que c'est principalement le paramètre thermique qui guide les conditions de maturation de la matière organique fossile.

A.1.1.3 Evolution de la matière carbonée

La matière carbonée que ce soit au cours de son évolution naturelle ou forcée (traitement thermique) tend vers le graphite (figure 4.13). Ce stade ultime est identique quelle que soit l'origine du précurseur et la matière a donc perdu tout marqueur de son origine. Cette évolution peut être représentée dans le diagramme ternaire de Robertson et Casiraghi (figure 1.5). Comme on va le voir plus en détail dans le chapitre IV, le vieillissement d'un kérogène est caractérisé par un départ d'hydrogènes et par l'hybridation des carbones sp^3 en carbones sp^2 . Ceci se visualise sur le diagramme par la courbe schématisant un chemin réactionnel possible d'évolution où la quantité d'hydrogènes diminue en même temps que la matière perd des carbones sp^3 pour tendre vers une structure proche de celle du graphite. Bien que cette trajectoire traverse les domaines PLCH, DLCH Ta-CH et GLCH, les kérogènes ont une structure différente de celle de ces matériaux.

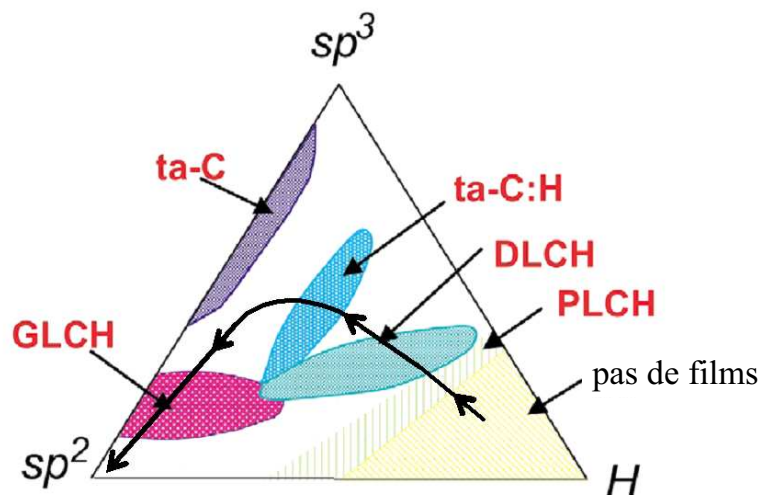


FIG. 1.5: Représentation qualitative de l'évolution d'un kérogène dans le diagramme ternaire

A.1.2 Carbones et traces de vie primitive

La graphite étant le stade ultime du vieillissement, la matière carbonée très évoluée est associée aux premières traces de vie primitive fossilisée dans les roches sédimentaires les plus anciennes (3 à 3.8 milliards d'années). Un exemple emblématique est la découverte de microstructures carbonées d'une dizaine de microns (figure 4.3), semblables à des cyanobactéries (bactéries filamenteuses réalisant la photosynthèse et résistantes au rayonnement UV) [20]. L'origine de ces microstructures fait l'objet d'un vif débat, et elles ont été réinterprétées plus récemment comme étant des artefacts possibles d'origine chimique [21], mais une analyse récente a montré l'origine biologique de leur

matière carbonée [22].

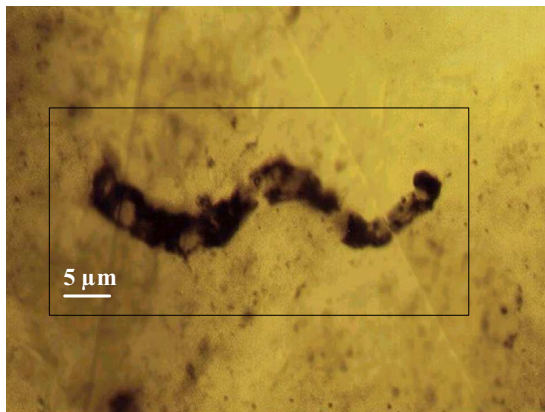


FIG. 1.6: Microfossiles du chert (roche microcristalline composée presque exclusivement de SiO_2 du Basalte de l'Apex, groupe de Warrawoona, Australie, datant de -3.465 milliards d'années [20])

Cet exemple illustre l'importance de la mise en place de méthodes d'analyse suffisamment précises et sélectives pour permettre d'identifier au mieux l'origine de cette matière carbonée.

A.2 Les carbones amorphes extraterrestres

La présence de matière organique dans les météorites est connue depuis 1834 grâce aux travaux de Berzelius. La chute de la météorite d'Orgueil, dans les Pyrénées françaises, en 1864 a permis de mettre en évidence une substance macromoléculaire organique proche des charbons terrestres d'après Berthelot. A cause de ses propriétés physiques et chimiques, cette fraction n'est étudiable qu'après déminéralisation par attaque HF-HCl qui permet de concentrer la matière carbonée. Cette fraction est la fraction organique majeure dans les météorites que nous avons étudiées (de 70% à 95% de la matière organique totale).

Sur la base de sa composition chimique, elle a souvent, à tort, été assimilée à un kérogène extraterrestre. En effet, les rapports H/C et O/C par exemple, placent la matière organique insoluble des météorites au niveau des kérogènes peu matures de type III dans le diagramme de Van Krevelen (figure 1.7). Cependant, sa structure chimique est éloignée de celle des kérogènes terrestres. C'est pour cela que le terme kérogène est à bannir et qu'il faut plutôt utiliser les expressions "matière carbonée insoluble" ou "matière organique insoluble (MOI)".

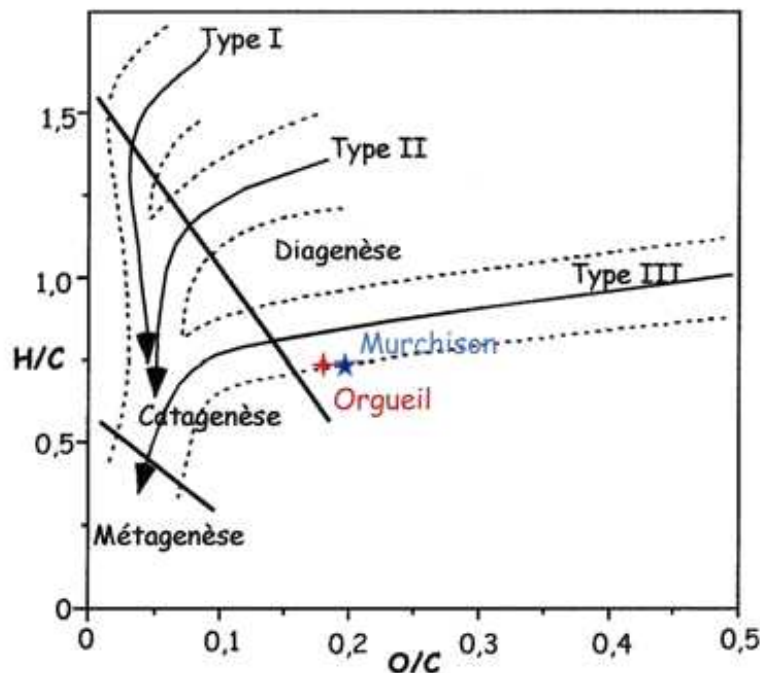


FIG. 1.7: Position de la matière carbonée des météorites de Murchison et d'Orgueil dans un diagramme de Van Krevelen

D'autre part, en plaçant la composition de la matière organique des météorites de Murchison et Orgueil dans le diagramme ternaire (figure 1.8), on constate que celles-ci se trouvent dans le domaine où des carbones amorphes ne peuvent être synthétisés. Cela laisse supposer que cette matière a été synthétisée dans des conditions très particulières l'on ne peut reproduire sur Terre, mais également qu'elle est constituée d'un mélange de matière carbonée amorphe, de molécules et macromolécules plus petites.

A.3 Les carbones de synthèse

La teneur en carbone sp^3 confère à ces matériaux de nombreuses propriétés associées au diamant telles que la dureté mécanique, l'inertie chimique ou électrochimique et son gap élevé. Ainsi de nombreuses méthodes ont été développées pour produire des carbones amorphes a-C possédant un taux de plus en plus important de carbones sp^3 .

Même si ces méthodes varient en fonction de l'application envisagée, de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle, elles ont pour principe commun d'utiliser un faisceau d'ions C^+ d'énergie située autour de 100 eV [23, 24, 25, 26]. C'est l'impact de ces ions sur le film qui induira des liaisons sp^3 . On utilise plutôt en laboratoire le MSIB (Mass selected Ion Beam) car elle permet de

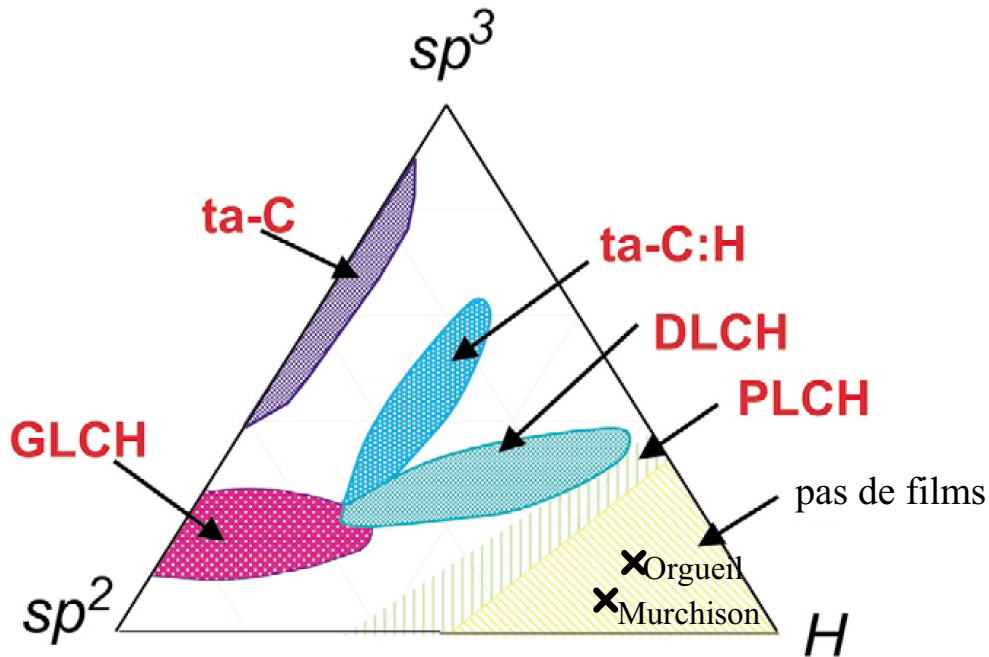


FIG. 1.8: Diagramme ternaire de la matière carbonée avec ajout des coordonnées pour les météorites d'Orgueil et de Murchison

faire un dépôt contrôlé d'une seule espèce ionique à une énergie bien définie [24, 25, 27, 28, 29, 30]. En revanche, le procédé qui est le plus utilisé par l'industrie est la pulvérisation d'une électrode de graphite par un plasma d'Argon [31, 32, 33, 34, 35]. Ce procédé est préféré en raison de sa mise en oeuvre plus aisée et car il est possible de pulvériser de nombreux matériaux. De plus, les conditions de dépôt peuvent être contrôlées par la puissance du plasma et la pression de gaz.

Les films de carbones peuvent être appliqués dans le domaine de l'électronique à cause de leur faible constante diélectrique dans les technologies U.L.S.I (Ultra Large Scale Integration) qui contiennent plus de 100000 transistors dans une seule puce. Ces films de carbones sont aussi utilisés pour jouer, par activation thermique, le rôle inverse d'un fusible en passant d'une résistance très élevée à une résistance très faible lorsqu'un courant très important les traverse.

B Les défauts paramagnétiques dans les carbones amorphes

Dans le cas des carbones, un défaut paramagnétique dans un réseau désordonné peut être défini par une configuration électronique à spin non apparié qui donne naissance à un état électronique proche du niveau de Fermi [36, 37].

B Les défauts paramagnétiques dans les carbones amorphes 17

Pour un réseau entièrement constitué de carbones sp^3 , les défauts sont des sites sp^3 comportant des liaisons pendantes (figure 1.9). Dans le cas d'un matériau comportant à la fois des carbones sp^2 et sp^3 , on peut observer deux types de défauts. Le premier est une liaison pendante isolée. D'autre part, n'importe quel cluster possédant un nombre impair de sites sp^2 générera un état au niveau de Fermi. En pratique, une liaison pendante sp^3 va évoluer pour prendre une configuration plane.

De manière générale, la résonance paramagnétique électronique (RPE) d'un électron non apparié appartenant à un défaut permet d'identifier la configuration géométrique et chimique du défaut. Malheureusement, le faible numéro atomique de carbone et de l'hydrogène fait qu'il n'y a pas de couplage spin-orbite et que l'anisotropie du facteur g (importante source d'information en RPE) est très faible. De plus l'isotope majoritaire du carbone possédant un spin nucléaire nul, il n'y a pas d'interaction hyperfine permettant d'éclater le signal. Enfin, la forte concentration en spins dans les carbones amorphes entraîne d'importantes interactions entre électrons qui noient les autres interactions.

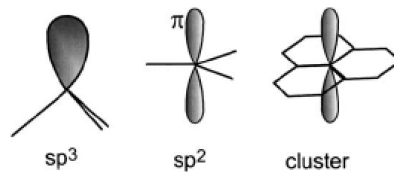


FIG. 1.9: Schéma des trois défauts générables dans le cas des carbones amorphes

En conséquence, quelle que soit l'origine de la matière carbonée (naturelle terrestre ou extraterrestre ou de synthèse) le spectre RPE est toujours constitué d'une raie unique (figures 1.10) dont on ne peut extraire que le facteur g qui peut être lié, par exemple, à la teneur en hétéroéléments et l'intensité proportionnelle à la concentration en spins.

La concentration en défauts est trop importante dans les carbones amorphes de synthèse pour des applications dans le domaine de l'électronique car elle est comprise entre 10^{17} cm^{-3} et 10^{20} cm^{-3} [41, 42, 43, 44, 45] alors qu'elle est de 10^{16} cm^{-3} pour les matériaux à base de silicium. Ces concentrations sont du même ordre de grandeur dans les carbones naturels [38, 46]

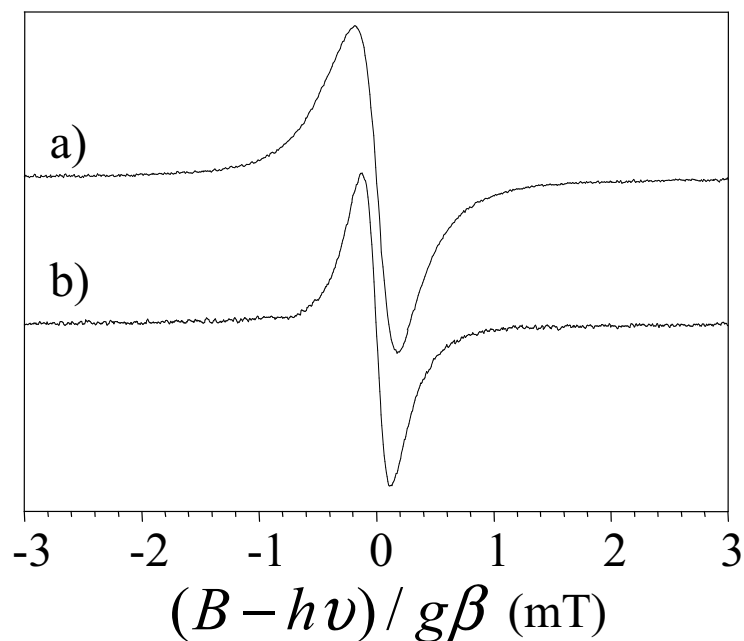


FIG. 1.10: Spectres RPE enregistrés à température ambiante du chert de Gunflint (1.85 milliards d'années) a) et de la météorite d'Orgueil b) [38, 39]

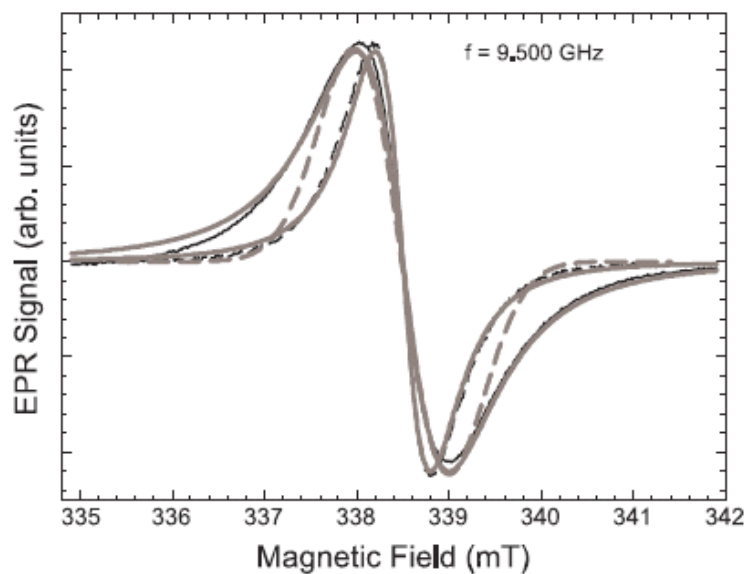


FIG. 1.11: Spectres RPE enregistrés à 9.5 GHz d' a-C :H sous forme polymérique (en trait plein) ou "diamond-like" (en tiret) ainsi que les régressions Gaussienne (tiret gris) et Lorentzienne (tiret plein) des formes de raie [40]

C Objectifs de la thèse

L'objectif de cette thèse est l'étude de deux types de matière carbonée naturelle : celle qui a précédé la formation de la Terre (préservée dans les météorites) et celle qui est contemporaine de l'apparition de la vie sur Terre (carbone fossile).

La Matière carbonée étant insoluble, de couleur noire et d'une grande inertie chimique, de nombreuses techniques d'analyse sont inutilisables (spectroscopies optiques) ou se révèlent peu efficaces (microscopie, spectroscopie Raman) pour sonder les défauts.

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé les défauts paramagnétiques des deux types de matière carbonée (terrestre et extraterrestre) afin de voir dans quelles mesures ils peuvent constituer des sondes internes qui permettent de remonter à l'origine de ces matériaux et répondre à des questions comme :

- Les carbones terrestres primitifs ont-ils une origine biologique ou chimique ?
- L'étude des défauts de la matière carbonée météoritique permet-elle de remonter à son origine et à l'origine des molécules d'intérêt prébiotique qu'elle contient ?

La RPE en onde continue ne permet pas de différencier la matière organique terrestre de l'extraterrestre comme le montre la figure 1.10 à cause de son manque de résolution. Cependant, la thèse d'Audrey Skrzypczak a montré qu'elle était un outil d'analyse pertinent d'étude de la matière carbonée insoluble des roches archéennes (c'est-à-dire plus anciennes que 2.5 milliards d'années). Elle a en effet montré le lien entre le stade de maturité atteint par la matière organique et les interactions entre spins qui influent sur la forme de raie [47].

Actuellement comme la RPE en onde continue n'est pas capable de déterminer l'origine de la matière organique à cause de sa mauvaise résolution, il faut utiliser des méthodes d'étude des défauts paramagnétiques qui soient beaucoup plus résolues et sélectives. La RPE en impulsions présente de telles caractéristiques comme nous allons le démontrer dans ce travail car elle permet entre autre d'évaluer des distances inter-électroniques, de mesurer les états de spin électronique et de résoudre les interactions faibles entre les électrons et les noyaux.

La thèse est composée de quatre chapitres : le chapitre II présente de manière succincte la RPE en onde continue et la RPE impulsionnelle. Seuls les aspects pratiques sont abordés dans ce chapitre car cette dernière technique est beaucoup plus complexe. Les aspects théoriques sont détaillés dans l'annexe A. Le chapitre III présente les résultats obtenus principalement sur la météorite d'Orgueil car la quantité d'échantillon dont nous disposons a donné des signaux suffisamment importants pour nous permettre d'exploiter toutes

les ressources de la RPE en impulsions et d'utiliser des méthodologies variées. Le chapitre IV s'intéresse à la matière organique terrestre primitive en étudiant plusieurs roches siliceuse primitives (cherts) de référence et en les comparant à des échantillons de synthèse comprenant une variété de molécules biologiques encapsulées dans la silice. Le chapitre V montre enfin que les matières d'origine terrestre et extraterrestre présentent des similitudes et des différences qui ouvrent des perspectives dans le domaine de l'exobiologie.

Par ailleurs, les chapitres III et IV peuvent être lus de manière indépendante et la partie introductive du chapitre IV est fortement inspirée de la thèse d'Audrey Skrzypczak. C'est un passage nécessaire pour faciliter la compréhension du travail sur la matière carbonée contemporaine des origines de la vie.

Chapitre 2

La Résonance Paramagnétique Electronique en onde continue et en impulsions

La Résonance Paramagnétique Électronique est la technique spectroscopique utilisée dans cette thèse. Elle nécessite la présence d'une couche électronique incomplète car le magnétisme de spin disparaît lorsque les électrons s'apparient. Dans cette section, seront rappelées quelques généralités sur la RPE en onde continue en insistant sur ses atouts et ses limites pour étudier les radicaux organiques de la matière carbonée primitive puis nous terminerons sur une présentation de la RPE en impulsions. Dans cette seconde partie nous nous restreindrons volontairement à décrire cette technique d'un point de vue assez qualitatif en reportant en annexe toutes les justifications théoriques.

A La RPE en onde continue des radicaux carbonés

A.1 Généralités sur la RPE

A.1.1 Effet Zeeman

La Résonance Paramagnétique Electronique consiste à induire une transition entre deux états de spin électronique dont la dégénérescence est levée sous l'action d'un champ magnétique externe par effet Zeeman.

Un électron caractérisé par un spin $S = \frac{1}{2}$ possède en effet un moment magnétique intrinsèque :

$$\vec{\mu}_e = -g\beta_e\vec{S} \quad (2.1)$$

- où $\beta_e = \frac{e\hbar}{2m_e}$ est le magnéton de Bohr électronique avec m_e la masse de l'électron
- g , grandeur sans dimension, est communément appelé "facteur g " de l'électron ($g = g_e = 2,0023$ dans le cas d'un électron isolé). Nous nous placerons dans le cas des radicaux carbonés où g est isotrope et donc assimilable à un scalaire.

Placé dans un champ magnétique \vec{B}_0 statique et orienté selon l'axe z , un électron subit une interaction régie par l'hamiltonien suivant :

$$\hat{H}_{ZE} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = g\beta_e B_0 S_z \quad (2.2)$$

- S_z est la projection de l'opérateur spin électronique suivant l'axe z . S_z est ici sans dimension

Cet hamiltonien agit sur les fonctions de spin $|m_S\rangle$ de l'électron et lève la dégénérescence entre les états $m_S = +\frac{1}{2}$ (spin parallèle au champ magnétique) et $m_S = -\frac{1}{2}$ (spin antiparallèle au champ magnétique). Les deux énergies propres des deux niveaux électroniques deviennent :

$$E_{\pm} = \pm \frac{1}{2} g\beta_e B_0 \quad (2.3)$$

La RPE consiste à induire des transitions permises par les règles de sélection ($\Delta m_S = \pm 1$) entre ces deux niveaux en appliquant un champ micro-onde de fréquence ν (figure 2.1) tout en respectant deux conditions :

- la direction du champ micro-onde doit être perpendiculaire au champ \vec{B}_0 statique
- le champ magnétique B_0^{res} doit vérifier la condition de résonance :

$$\Delta E = E_+ - E_- = h\nu = g\beta B_0^{res} \quad (2.4)$$

Pour des raisons techniques, un spectre RPE est enregistré en faisant varier B_0 à fréquence de rayonnement ν fixe égal dans notre cas à 9.5 GHz (bande X). D'autre part, le signal RPE observé est une dérivée première d'absorption par rapport à B_0 en raison de la méthode de détection synchrone. Il est intéressant ici de remarquer que le système se trouve dans un régime stationnaire, ce qui justifie le fait que la connaissance des niveaux d'énergie suffise pour interpréter les spectres RPE de la même manière que les spectroscopies d'absorption classiques (UV-vis, IR...).

Cette spectroscopie va donc nous être d'une grande utilité pour étudier la matière carbonée primitive car celle-ci contient des espèces paramagnétiques que nous appellerons *radicaux* qui sont des entités possédant un électron célibataire (détectable par RPE) dans une orbitale atomique appelée SOMO (Single Occupied Molecular Orbital).

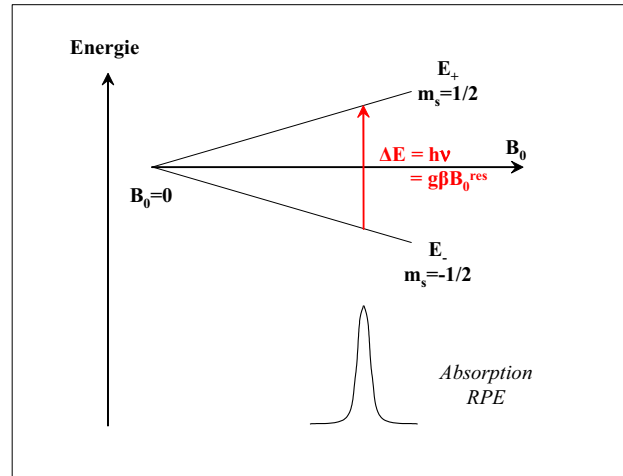


FIG. 2.1: Effet Zeeman et condition de résonance

A.1.2 RPE des radicaux isolés : interaction hyperfine

A.1.2.1 Définition

Dans le cas de radicaux isolés qui contiennent des noyaux à spin nucléaire I non nul tels que 1H ou ^{14}N , il existe des interactions magnétiques entre l'électron et ces noyaux : c'est l'interaction hyperfine. L'hamiltonien d'un système comprenant un spin S couplé avec un unique spin I s'écrit alors :

$$\hat{H}_{SI} = g\beta_e \vec{S} \cdot \vec{B}_0 + \vec{S} \cdot A \cdot \vec{I} \quad (2.5)$$

- où \vec{S} est l'opérateur spin électronique
- \vec{B}_0 est le champ magnétique
- A est la constante de couplage hyperfin
- \vec{I} est l'opérateur spin nucléaire du noyau

Cette interaction entraîne une décomposition de chaque niveau de spin électronique en $2I+1$ sous-niveaux correspondant aux $2I+1$ valeurs de m_I dont les énergies électroniques sont égales à :

$$E(m_S = \pm 1/2, m_I) = g\beta_e B_0 \pm 1/2 A m_I \quad (2.6)$$

A.1.2.2 Composantes de l'interaction hyperfine

L'interaction hyperfine peut être décrite par le tenseur hyperfin qui est la somme d'une interaction isotrope ou *interaction de contact de Fermi* \hat{H}_F et d'une interaction de couplage dipôle-dipôle entre l'électron et le noyau \hat{H}_{DD} .

Le terme de contact de Fermi est donné par :

$$\hat{H}_F = a_{iso} \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (2.7)$$

- où $a_{iso} = \frac{2\mu_0}{3\hbar} g_e \beta_e g_n \beta_n |\psi_0(0)|^2$ est la constante de couplage isotrope
- $|\psi_0(0)|^2$ est la densité de spin électronique sur le noyau
- g_n et β_n sont les pendants nucléaires de g_e et β_e

Les interactions sont plus importantes avec les orbitales de type s mais existent également avec les orbitales de type p, d ou f grâce au mécanisme de polarisation de spin.

L'interaction de couplage dipôle-dipôle, en notant R la distance électron-noyau, peut être décrite par :

$$\hat{H}_{DD} = {}^t \vec{S} \cdot \mathbf{T} \cdot \vec{I} \text{ avec} \quad (2.8)$$

$$\mathbf{T} = \frac{\mu_0}{4\pi\hbar} \frac{g_e \beta_e g_n \beta_n}{R^3} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -T & 0 & 0 \\ 0 & -T & 0 \\ 0 & 0 & 2T \end{bmatrix}$$

Cette expression n'est rigoureusement valable que dans le cas d'un tenseur g isotrope (cas des radicaux carbonés) mais elle est souvent utilisée si g est faiblement anisotrope. Elle n'est également valable que si la distance électron-noyau est suffisamment grande ($R > 0,25 \text{ nm}$) pour négliger l'extension de la fonction d'onde électronique.

A.1.2.3 Allure du spectre RPE

Les transitions permises par les règles de sélection ayant lieu sans changement de spin nucléaire ($\Delta m_S = \pm 1, \Delta m_I = 0$), on observe 2I+1 raies de même intensité et distantes de $A/g\beta_e$ à des champs donnés par :

$$B_0^{res}(m_I) = \frac{h\nu}{g\beta_e} - \frac{A}{g\beta_e} \cdot m_I \quad (2.9)$$

La figure 2.2 illustre le cas simple d'un électron (S=1/2) porté par un atome d'azote ^{14}N (I=1) : l'interaction hyperfine crée trois sous-niveaux m_I ce qui engendre trois transitions.

Dans le cas de radicaux organiques, l'interaction hyperfine se fait avec les spins nucléaires I_i des n atomes constituant le radical. L'hamiltonien du système s'écrit alors :

$$\hat{H} = g\beta_e \vec{S} \cdot \vec{B}_0 + \sum_{i=1}^n \vec{S} \cdot A_i \cdot \vec{I}_i \quad (2.10)$$

Les transitions permises par les règles de sélection ($\Delta m_S = \pm 1, \Delta m_{I_i} = 0$) ont alors pour expression :

$$h\nu = g\beta_e B_0 + \sum_{i=1}^n A_i m_{I_i} \quad (2.11)$$

où A_i est l'interaction hyperfine avec le i ème spin nucléaire et m_{I_i} , la projection du i ème spin nucléaire sur l'axe z

Dans l'équation ci-dessus, le second terme représente les énergies d'interaction hyperfine entre le spin électronique \vec{S} et les spins nucléaires \vec{I}_i ($i = 1 \dots n$). De plus, comme m_{I_i} peut prendre $2I_i + 1$ valeurs (de $-I_i$ à I_i par pas de 1), on observe un ensemble de transitions sur le spectre RPE à des champs donnés par :

$$B_0^{res}(\{m_{I_i}\}) = \frac{h\nu}{g\beta_e} + \sum_{i=1}^n a_i m_{I_i} \quad (2.12)$$

$a_i = A_i/g\beta_e$ est l'interaction hyperfine, exprimée en Tesla, unité de champ magnétique. La figure 2.2 montre un exemple de spectre.

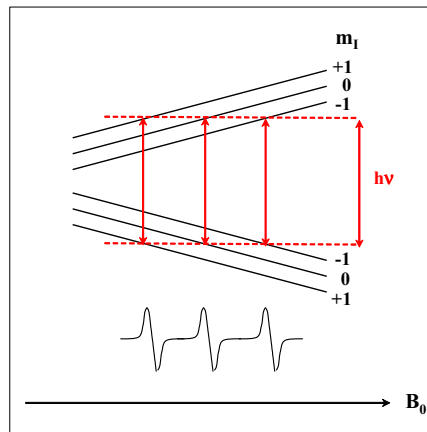


FIG. 2.2: Décomposition hyperfine pour $S=1/2$ et $I=1$

D'une manière générale, on obtient :

- soit $2nI+1$ raies RPE dont les intensités peuvent être proportionnelles aux coefficients du triangle de Pascal dans le cas de n noyaux équivalents et d'un spin $I = \frac{1}{2}$
- soit $\prod_{i=1}^n (2n_i I_i + 1)$ raies RPE dans le cas où le radical contient n_1, n_2, \dots, n_k noyaux équivalents de spin nucléaire respectivement I_1, I_2, \dots, I_k .

A.1.3 L'interaction quadrupolaire

Dans le cas de noyaux possédant un spin $I > \frac{1}{2}$ il existe une interaction due à la distribution de charge nucléaire non sphérique qui interagit avec le gradient de champ électrique créé par les électrons : l'interaction quadrupolaire. Elle est décrit par l'hamiltonien suivant :

$$\hat{H}_{NQ} = \vec{I} \mathbf{P} \vec{I} \quad (2.13)$$

où \mathbf{P} est le tenseur quadrupolaire nucléaire. C'est un tenseur à trace nulle. On peut réécrire l'hamiltonien de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \hat{H}_{NQ} &= P_x I_x^2 + P_y I_y^2 + P_z I_z^2 \\ &= \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)\hbar} [(3I_z^2 - I(I+1)^2) + \eta (I_x^2 - I_y^2)] \end{aligned} \quad (2.14)$$

eq est le gradient de champ électrique sur le noyau

$\eta = \frac{P_x - P_y}{P_z}$ est le paramètre d'asymétrie avec $|P_z| \geq |P_y| \geq |P_x|$ et $0 \leq \eta \leq 1$.

Les deux paramètres qui sont donnés dans la littérature sont $e^2 q Q / \hbar$ et η car ils suffisent à caractériser le tenseur quadrupolaire.

A.2 Les paramètres RPE pertinents

Dans le cas de la matière carbonée (appelée encore matière organique insoluble ou MOI) primitive étudiée dans cette thèse, les radicaux ne sont pas isolés mais sont intégrés au sein d'une matière polymérisée et amorphe dont les carbones possèdent deux états d'hybridation sp^2 et sp^3 . Leurs interactions mutuelles et avec la matrice modifient l'allure du spectre RPE. Le résultat est une raie RPE unique composée en fait d'une multitude de transitions hyperfines non résolues et de transitions dues à l'interaction entre radicaux voisins.

Cette raie unique apparaît au champ de résonance :

$$B_0^{res} = h\nu / g\beta_e \quad (2.15)$$

Cependant, malgré cette importante perte d'informations plusieurs paramètres permettent de caractériser la MOI : le facteur g , la largeur de raie et la forme de raie.

A.2.1 Le facteur g

Ce paramètre donne des informations sur la structure électronique et la composition chimique des radicaux. Il peut être mesuré précisément à partir du champ magnétique B_{res}^0 au centre de la raie, en corrigeant le champ de résonance observé du décalage en champ du spectromètre estimé à partir d'une substance de référence, le diphenylpicrylhydrazole ou DPPH ($g_{dpph} = 2,0037$).

$$g = \frac{h\nu}{\beta B_{res}^0} = \frac{0,0714484 \times \nu(MHz)}{B_{res}^0(mT)} \quad (2.16)$$

Le couplage spin-orbite, qui est l'interaction entre le moment orbital L et le spin S , fait dévier la valeur du facteur g par rapport à la valeur 2.0023 pour l'électron libre. Pour un radical dont l'état électronique est non dégénéré (ce qui correspond à un moment orbital "gelé", $L=0$), l'effet du couplage spin-orbite intervient au deuxième ordre et le facteur g devient un tenseur qui, pour ses valeurs principales, prend la forme générale :

$$g_{ii} = g_e - \frac{n_i \cdot \lambda}{\Delta_i} \quad (2.17)$$

- $i=x,y,z$
- les n_i sont le carré du module des éléments de matrice de la forme $|\langle \Phi | L_i | \Phi_0 \rangle|^2$ de la composante i du moment orbital entre l'état électronique fondamental $|\Phi_0\rangle$ et un état électronique $|\Phi\rangle$ couplé à $|\Phi_0\rangle$ par L_i , composante $i(=x,y,z)$ du moment orbital.
- le terme Δ_i est l'écart en énergie entre $|\Phi_0\rangle$ et $|\Phi\rangle$,
- λ est la constante de couplage spin-orbite de l'élément portant le spin électronique

Malgré la forme très simplifiée du facteur g , on voit que son évolution doit être complexe à partir du moment où elle est gouvernée par trois paramètres n_i , Δ_i et λ . Cependant, dans le cas d'une raie dont l'élargissement par les interactions est plus grande que l'anisotropie de g , on peut définir un facteur g moyen :

$$\langle g \rangle = g_e - \frac{n \cdot \lambda}{\Delta} \quad (2.18)$$

. Cette fois-ci, λ est approximativement, la constante de couplage spin-orbite "moyenne" de l'échantillon.

λ étant proportionnel à Z^2 ($\lambda = 151\text{cm}^{-1}$ pour l'oxygène et $\lambda = 29\text{cm}^{-1}$ pour le carbone) la déviation $g - g_e$ augmente avec le numéro atomique des atomes sur lesquels l'électron non apparié est délocalisé. Dans la matière carbonée primitive, le facteur g devient source d'information sur la composition en hétéroéléments : par exemple, le facteur g des radicaux organiques oxygénés se situe généralement entre 2,0037 et 2,0045, tandis que les radicaux aromatiques non oxygénés se situent entre 2,0020 et 2,0030. Les mesures de Retcofsky et al [48] ont permis de mesurer l'évolution du facteur g en fonction de la teneur en hétéroéléments dans les charbons confirment ainsi la corrélation entre la perte d'oxygène et la diminution du facteur g .

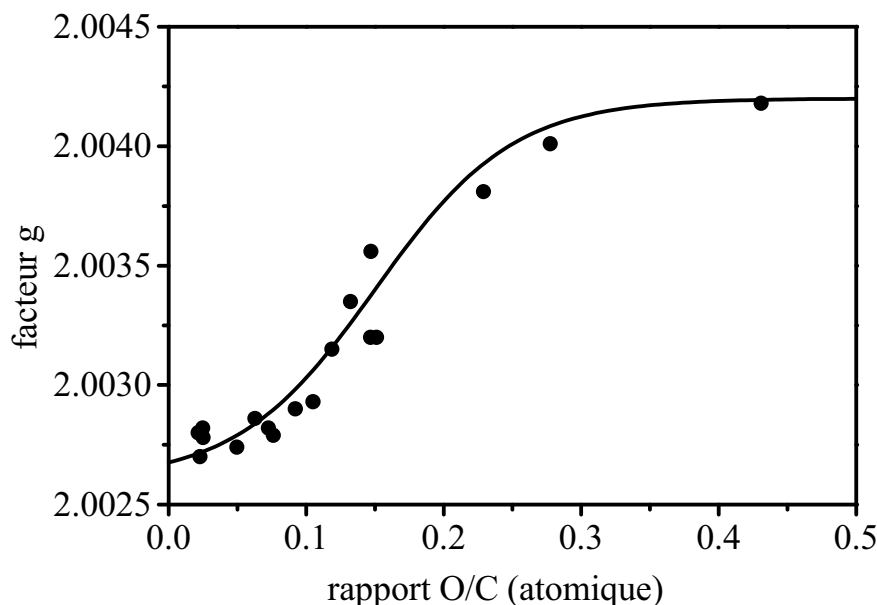


FIG. 2.3: évolution du facteur g en fonction du rapport atomique O/C dans les charbons [48]

La maturation d'un kérogène passant par une perte d'hétéroéléments, on s'attend à ce que la MOI d'un chert ancien soit caractérisée par une valeur basse de O/C et donc d'un facteur g de l'ordre de 2,0026. A l'opposé, une contamination biologique récente d'un chert ancien donnera un facteur g plus élevé (proche ou supérieur à 2,004) à cause de la teneur plus élevée en oxygène.

A.2.2 La largeur de raie RPE

La largeur de raie RPE pic à pic (noté ΔB_{pp}) est directement reliée à l'interaction hyperfine non résolue et à la concentration en spins. On peut distinguer deux interactions différentes suivant que la concentration locale en spins électroniques est élevée ou non. Dans le premier cas (concentration locale élevée),

les électrons sont en interaction d'échange rapide et la raie RPE est donc rétrécie ce qui lui confère une forme lorentzienne avec une largeur de raie donnée par :

$$\Delta B_{pp} = \frac{2}{\gamma\sqrt{3}} \frac{1}{T_2} \quad (2.19)$$

- T_2 est le temps de relaxation spin-spin
- γ est le rapport gyromagnétique : $\gamma = 1.76 \times 10^7 \text{ rad.s}^{-1}.G^{-1}$

Le "mouvement" des électrons qui résulte de l'interaction d'échange fait fluctuer les champs magnétiques locaux qui s'ajoutent au champ fixe et externe B_0 et influence aussi la largeur de raie. En notant $\omega_e = 1/\tau_e$ la fréquence d'échange, et en supposant que $\omega > \omega_e$, on obtient [49] :

$$\Delta B_{pp} = \frac{2\gamma\bar{B}^2}{\sqrt{3}\omega_e}$$

où \bar{B}^2 représente la variance des champs magnétiques locaux fluctuants.

Trois contributions sont impliquées dans les champs magnétiques locaux :

- l'interaction dipôle-dipôle entre électrons B_{dip}^2
- l'interaction hyperfine entre spins électroniques et nucléaires (principalement des noyaux d'hydrogène), B_{hf}^2
- les distributions et l'anisotropie de facteur g, \bar{B}_g^2

En notant $\bar{B}^2 = B_{dip}^2 + B_{hf}^2 + \bar{B}_g^2$, l'expression de la largeur pic à pic devient alors :

$$\Delta B_{pp} = \frac{2\gamma(B_{dip}^2 + B_{hf}^2 + \bar{B}_g^2)}{\sqrt{3}\omega_e}$$

Ainsi, la contribution dipolaire dépend de la distance entre spins et est donc proportionnelle à la concentration N des radicaux dans la MOI ($B_{dip}^2 \propto N^2$), et la contribution hyperfine dépend de la concentration en noyaux, principalement des protons. La fréquence d'échange, quant à elle, varie en $\exp(-N^{-1/3})$. Dans le cas où la concentration en radicaux est faible, la fréquence d'échange ω_e est très faible et ne moyenne pas à zéro les autres interactions. La largeur de raie est alors déterminée par l'interaction hyperfine non résolue (terme B_{hf}^2) et par l'interaction dipolaire entre spins électroniques (B_{dip}^2). La largeur de raie ne contient donc pas une information unique. Lorsque l'interaction dipolaire entre spins domine (cas d'une MOI pauvre en hydrogène par exemple), la théorie statistique prédit ([50]) une raie Lorentzienne de largeur :

$$\Delta B_{pp} = \frac{4\pi}{9} g_e \beta_e N \quad (2.20)$$

Lorsque c'est l'interaction hyperfine qui domine l'élargissement de la raie, la raie prend une forme gaussienne, de largeur pic à pic [51] :

$$\Delta B_{pp} = \Delta B_{1/2} / (2 \ln 2)^{1/2}$$

$$\text{avec } (\Delta B_{1/2})^2 = \frac{8 \ln 2}{g^2 \beta_2^2} \sum_{i,l} N_l \xi_i A_{i,l}^2 \frac{[I_{i,l} (I_{i,l} + 1)]}{3} \quad (2.21)$$

où N_l est le nombre de noyaux dans la couche l , ξ_i est l'abondance relative du i -ème isotope, et $A_{i,l}$ est l'interaction hyperfine avec le noyau i dans la couche l . Dans le cas de noyaux hydrogènes prédominants, ce qui est le cas de la MOI des météorites par exemple (cf chapitre III), la largeur de raie devient :

$$\Delta B_{pp} = \left(\sum_i N_i A_i^2 \right)^{1/2} \quad (2.22)$$

La figure 2.4 rassemble des données collectées sur des MOI isolées de nature différente : des kérogènes isolés de sédiments [52] et des vitrinites [48]. Elle montre une corrélation entre la largeur de raie ΔB_{pp} et la concentration N en radicaux à l'intérieur de la MOI.

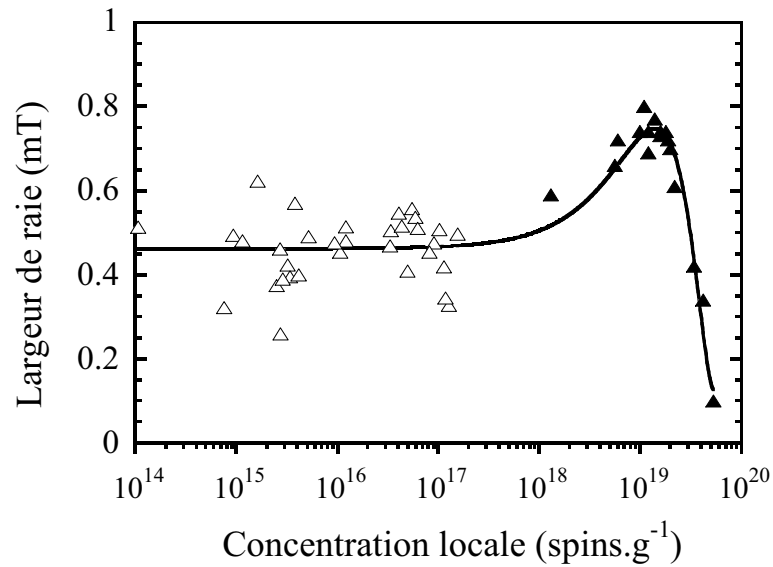


FIG. 2.4: Variation de la largeur de raie en fonction de la concentration locale en spins/g [52, 48]

- Pour $N < 10^{18} \text{ spins.g}^{-1}$, ΔB_{pp} n'est pas sensible à la concentration en spins. La largeur est alors contrôlée par d'autres facteurs, comme des inhomogénéités de champs locaux due à une distribution statistique du facteur g et à l'interaction hyperfine non résolue.

- pour $10^{18} < N < 10^{19} \text{ spins.g}^{-1}$, la raie s'élargit à cause d'une augmentation du terme $B_{dip}^2 \propto N^2$ qui prime sur celle de ω_e et la diminution de B_{hf}^2 due au départ d'hydrogènes.
- pour $N > 10^{19} \text{ spins.g}^{-1}$, la raie se rétrécit fortement car l'augmentation de ω_e domine les variations des autres contributions à ΔB_{pp} . En fait, cette décroissance commence d'abord par une diminution de B_{hf}^2 due au départ d'hydrogène et le rétrécissement extrême atteint à forte concentration est dû à l'interaction d'échange ω_e qui domine les autres interactions à cause de l'augmentation de N.

La variation de la largeur de raie constitue donc une observable permettant de suivre l'évolution de la matière carbonée primitive.

A.2.3 La forme de raie RPE

Les raies RPE peuvent prendre une forme **gaussienne** ou une forme **lorentzienne** (figure 2.5) ou encore n'importe quelle forme intermédiaire entre ces deux formes idéales. Les expressions analytiques de la gaussienne et de la lorentzienne sont respectivement :

$$f_G = -a.x.exp\left(-\frac{x^2}{b^2}\right) \quad (2.23)$$

- $x = (B_0 - B_0^{res})$
- $a = e^{1/2}.A_{pp}/\Delta B_{pp}$
- $b = \Delta B_{pp}/\sqrt{2}$

$$f_L = \frac{-a.x}{(b^2 + x^2)^2} \quad (2.24)$$

- $x = (B_0 - B_0^{res})$
- $a = e^{1/2}.A_{pp}/\Delta B_{pp}$
- $b = \Delta B_{pp}/\sqrt{2}$

Une forme de raie **gaussienne** apparaît lorsque des spins électroniques interagissent avec les spins nucléaires voisins (des protons par exemple) ou avec des spins électroniques voisins à travers des interactions magnétiques dipolaires [50]. Pour la MOI, une telle forme de raie est attendue aux tout premiers stades de maturation, lorsque la MOI contient encore une grande quantité d'hydrogène et une concentration encore plus faible en spins électroniques. Une forme de raie **lorentzienne** apparaît soit pour des interactions dipolaires dans des systèmes magnétiquement dilués [50] soit, au contraire, dans des systèmes où la concentration en spins électroniques est très élevée. Les distances entre spins sont dans ce dernier cas alors si courtes que les spins interagissent

entre eux à travers une interaction d'échange [50]. Il existe une autre forme de raie mise en évidence par A. Skrzypczak et al. baptisée "supra-Lozentzienne" qui est liée à la distribution spatiale des spins électroniques [39]. En effet, Fel'dman et Lacelle [53] ont démontré que l'enveloppe de la FID d'un réseau de spins en interaction dipolaire en milieu dilué avait pour expression :

$$G(t) = G(0).exp\left(\frac{-t}{T_2}\right)^{D/3} \quad (2.25)$$

- D représente la dimensionnalité (D=1, 2 ou 3) de la distribution spatiale des spins
- T_2 est le temps de relaxation spin-spin

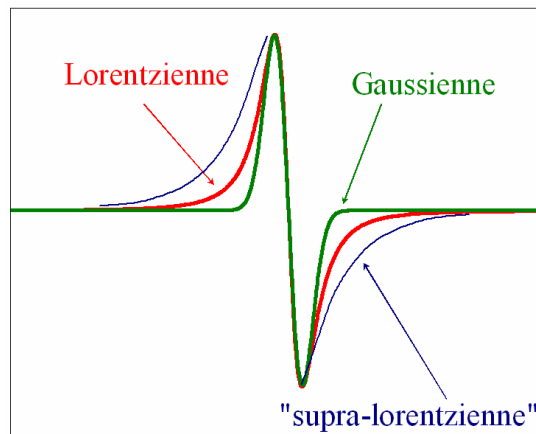


FIG. 2.5: Formes de raies RPE caractéristiques : Gaussienne, Lorentzienne et forme de raie anormale appelée "supra-Lorentzienne" mise en évidence par A. Skrzypczak et al. [39]

La transformée de Fourier de l'équation 2.25 pour D=2 et 1 donne un signal ayant la forme d'une lorentzienne étirée (supralorentzienne) alors que pour D=3 on obtient la forme Lorentzienne classique.

Le signal de la MOI obtenue par RPE en onde continue nous donne des indices pertinents sur les stades d'évolution lors du vieillissement (départ d'hétéroéléments, changement de distribution des spins etc...). Cependant les informations restent insuffisantes à cause de la mauvaise résolution de la technique (quels noyaux interagissent ? comment ?) et d'une mauvaise sélectivité. C'est pourquoi nous avons fait appel à la RPE en impulsions afin d'essayer d'obtenir des informations complémentaires.

B La RPE en impulsions

Dans le cas de la RPE en onde continue, on considère un état stationnaire d'interaction entre le rayonnement électromagnétique et le système de spins. Ainsi, la question de l'évolution dans le temps du système ne se pose pas et la simple connaissance des niveaux d'énergie suffit à interpréter un spectre RPE en onde continue. Par contre, dès que l'on quitte le régime stationnaire, il faut s'intéresser à la grandeur qui va évoluer au cours du temps et à laquelle l'appareillage va être sensible : l'aimantation \vec{M} .

On la définit comme étant le moment magnétique par unité de volume :

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^n \mu_i \text{ avec } \vec{\mu}_i = -g\beta_e \vec{S}_i \text{ les moments magnétiques de spin} \quad (2.26)$$

Dans un premier temps, nous allons décrire de manière succincte (pour plus de détails, il faut se référer à l'annexe 1) les effets d'une impulsion sur l'aimantation du système puis nous détaillerons d'un point de vue pratique chaque technique utilisée.

B.1 Application d'une impulsion

En présence de \vec{B}_0 , à l'équilibre thermique, $\vec{M} = \vec{M}_0$ est aligné parallèlement au champ. En présence d'un champ magnétique pouvant dépendre du temps, l'équation du mouvement du moment magnétique est donnée par :

$$\hbar \frac{d\vec{S}}{dt} = \vec{\mu} \wedge B(t) \quad (2.27)$$

Ce qui équivaut, pour un ensemble de spins électroniques dans un champ statique \vec{B}_0 , à :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \wedge \frac{-g_e \beta_e}{\hbar} \vec{B}_0 \quad (2.28)$$

Si l'on choisit une direction du champ statique suivant l'axe z^L du laboratoire de coordonnées $\{x^L, y^L, z^L\}$, l'aimantation \vec{M} est invariante si elle est alignée à l'axe z^L . Dans le cas contraire, il existe une force perpendiculaire à \vec{M} qui va la faire tourner suivant un cône d'axe \vec{B}_0 à la fréquence dite de *Larmor*, $\omega_S = \frac{g_e \beta_e B_0}{\hbar}$: c'est le phénomène de **précession**. Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, la RPE nécessite deux champs magnétiques : le champ statique \vec{B}_0 , pour lever la dégénérescence des états de spins et le champ microonde \vec{B}_1 permettant de réaliser la transition entre ces deux états. Contrairement à la RPE en onde continue, où le champ micro-onde \vec{B}_1 est

appliqué en continu, la RPE impulsionnelle est basée sur l'application de séquences d'impulsions microondes séparées par des périodes sans irradiation où les spins évoluent librement. Lors d'une impulsion de durée t_p , l'aimantation va basculer d'un angle β tel que :

$$\beta = \frac{g\beta_e B_1}{\hbar} t_p = \omega_1 t_p \quad (2.29)$$

Si l'on décrit le phénomène dans un référentiel tournant autour de l'axe z (déterminé par \vec{B}_0) à la fréquence de Larmor $\omega_S = g\beta_e B_0/\hbar$ pour éliminer la précession due au champ B_0 , on peut représenter l'application d'une impulsion d'une durée t_p par le schéma de la figure B.1 :

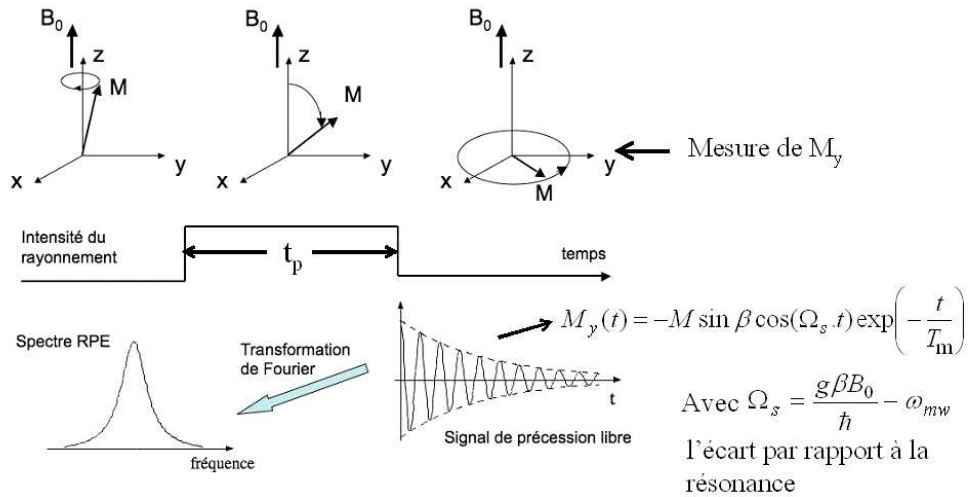


FIG. 2.6: Schéma représentant l'application d'une impulsion d'une durée t_p dans le référentiel tournant à ω_S . La mesure de la décroissance de l'aimantation suivant la direction y permet de reconstituer un spectre RPE en absorption après transformée de Fourier.

Si le champ B_1 est appliqué suivant x, l'aimantation $M_y(t)$ suivant y varie dans le temps de la manière suivante :

$$M_y(t) = -M \sin\beta \cos(\Omega_s t) \sin\left(-\frac{t}{T_m}\right) \quad (2.30)$$

où $\Omega_s = \frac{g\beta B_0}{\hbar} - \omega_{mw}$ est l'"offset", c'est-à-dire l'écart de la fréquence microonde par rapport à la fréquence de résonance

T_m est le temps de mémoire de phase

La transformée de Fourier de $M_y(t)$ donne le signal RPE en absorption, de forme Lorentzienne et de largeur $\approx 1/T_m$. En fait, il y a deux sortes de mouvement de l'aimantation qui doivent être considérés : la **précession libre** à la

fréquence $\Omega_S = \omega_S - \omega_{mw}$ due au champ statique B_0 , décrite précédemment et la **nutiation** qui est une précession autour d'un champ effectif B_{eff} incliné d'un angle $\theta = \arctan\left(\frac{\omega_1}{\Omega_S}\right)$ lorsque l'on applique le champ microonde B_1 (figure 2.7).

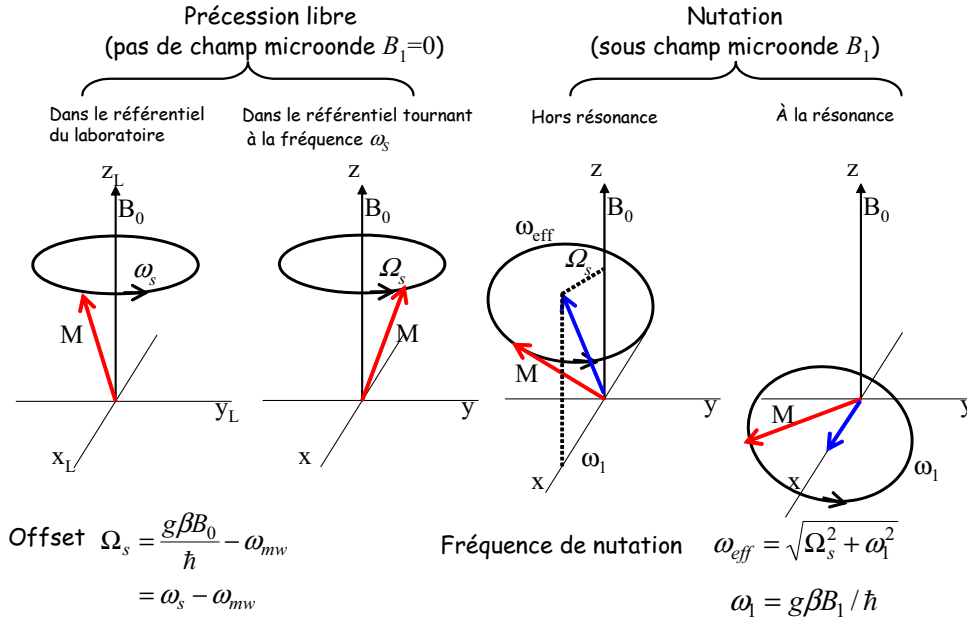


FIG. 2.7: Mouvements de l'aimantation dans différents référentiels. La précession libre ($B_1 = 0$) dans le référentiel du laboratoire et dans le référentiel tournant à ω_{mw} et la nutiation $B_1 \neq 0$ hors résonance $\Omega_S \neq 0$ et à la résonance ($\Omega_S = 0$).

Nous allons maintenant présenter les différentes techniques utilisées en insistant tout particulièrement sur leur but et la manière d'analyser le spectre obtenu.

B.2 Résolution des interactions hyperfines : les spectroscopies ESEEM et HYSCORE

Nous avons vu précédemment qu'un des défauts majeurs de la RPE en onde continue était son manque de résolution lorsque les interactions étaient plus petites que la largeur de raie. La RPE en impulsions va permettre de corriger ce défaut à condition que la raie RPE soit inhomogène c'est-à-dire composée d'un ensemble de paquets de spins qui peuvent être refocalisés pour donner un écho de spin. En effet, l'ESEEM [54] (pour Electron Spin Echo Enveloppe Modulation) et la spectroscopie HYSCORE [55] (HYperfine Sublevel CORrEla Spectroscopy) ne peuvent être appliquées que s'il y a un écho de spin

modulé par l'interaction hyperfine. La figure 2.8 décrit l'obtention d'un écho de spin primaire par la simple application d'une séquence de deux impulsions séparées d'un temps τ que l'on note : $\pi/2 - \tau - \pi$. La première impulsion $\pi/2$ permet de faire basculer l'aimantation dans le plan transverse. Le temps τ séparant les deux impulsions permet aux différents paquets de spins de se défocaliser à des vitesses différentes puis ils sont refocalisés par une impulsion π ce qui permet d'obtenir un écho au bout d'une temps τ après la seconde impulsion.

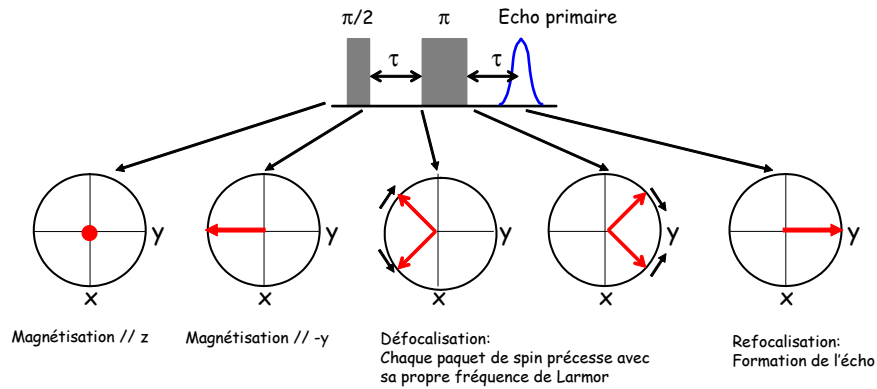


FIG. 2.8: Obtention d'un écho primaire : la première impulsion $\pi/2$ (B_1 appliqué suivant x) permet de faire basculer l'aimantation dans le plan transverse. Le temps τ séparant les deux impulsions permet aux différents paquets de spins d'évoluer avant d'être refocalisés par une impulsion π et former un écho

Dans la suite de cette partie nous allons nous restreindre au cas d'un spin $S = 1/2$ couplé avec un spin nucléaire $I = 1/2$. Ce sera le cas du proton 1H et du carbone ^{13}C que nous étudierons dans les chapitres III et IV.

B.2.1 ESEEM à deux (ESEEM-2P) et trois impulsions (ESEEM-3P)

Le principe de l'ESEEM (Electron Spin Echo Enveloppe Modulation) est lié à la décroissance de l'intensité de l'écho quand τ augmente. L'intensité est modulée par la composante anisotrope de l'interaction hyperfine [54]. Ainsi, en extrayant la modulation de l'écho et en effectuant une transformée de Fourier on a accès aux fréquences nucléaires et au couplage hyperfin.

La séquence d'impulsions la plus simple permettant d'obtenir un spectre ESEEM est celle de l'écho primaire $\pi/2 - \tau - \pi - \tau - \text{écho}$. L'intensité de l'écho décroît quand τ augmente (partie gauche de la figure 2.9). Une partie de cette décroissance est modulée par l'interaction hyperfine. Pour un couplage hyperfin très faible tel que $|\omega_I \pm \frac{A}{2}| \approx \omega_I$, la partie modulée de l'écho varie selon :

$$V(\tau) = 1 - \frac{k}{4} [2 - 4\cos(\omega_I\tau) + \cos(2\omega_I\tau)] \quad (2.31)$$

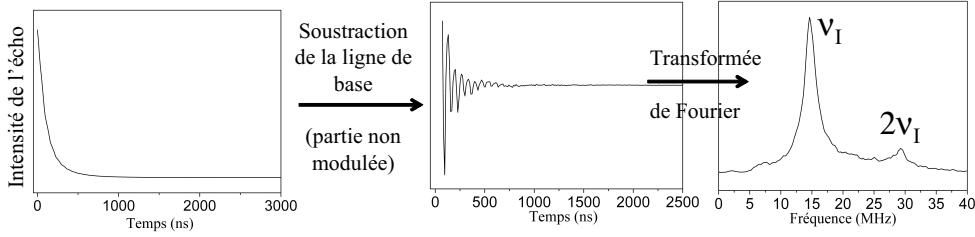


FIG. 2.9: Etapes d'obtention d'un spectre ESEEM : après avoir enregistré la décroissance de l'écho en fonction de τ , la ligne de base est soustraite et le spectre des fréquences nucléaires est obtenu par une transformée de Fourier.

où k est la profondeur de modulation.

Il y a donc une modulation à la fréquence nucléaire ω_I et une combinaison à $2\omega_I$. La composante modulée de l'écho $V'(\tau)$ est obtenue après extraction de la partie non modulée (partie centrale de la figure 2.9), mais elle est amortie dans un temps correspondant au temps de mémoire de phase T_m^{elec} des électrons :

$$V'(\tau) = V(\tau) \exp\left(-\frac{2\tau}{T_m^{elec}}\right) \quad (2.32)$$

Le spectre ESEEM est obtenu par transformée de Fourier de l'équation 2.32 qui donne deux pics ESEEM à $\nu_I = \omega_I/2\pi$ et $2\nu_I$ (partie droite de la figure 2.9), de largeur $\approx 2/T_m$. Le spectre de la figure 2.9 a été obtenu sur la MOI de la météorite d'Orgueil. Il montre un pic intense à la fréquence nucléaire ν_I du proton et un pic de combinaison de plus faible intensité au double de la fréquence, $2\nu_I$. Lorsque l'interaction hyperfine est suffisamment importante, les spectres obtenus pourront être interprétés de deux manières comme le montre la figure 2.10 :

- soit le couplage A entre les spins électronique et nucléaire est faible : $|A|/2 < |\omega_I|$ avec $\nu_I = \omega_I/2\pi$ la fréquence nucléaire du noyau considéré. Le signal observé est centré sur la fréquence nucléaire du noyau considéré et le couplage se mesure avec l'écart entre les pics principaux (figure 2.10b).
- soit le couplage A entre les spins électronique et nucléaire est fort : $|A|/2 > |\omega_I|$. Le signal observé sera alors centré en $A/2$ (figure 2.10c).

Inconvénients de l'ESEEM-2P : le problème principal de cette technique est sa **mauvaise résolution** à cause de la largeur trop importante des raies. En effet, le temps caractéristique de cette séquence est le temps de mémoire de phase électronique T_m^{elec} qui est très court, ce qui implique que les largeurs des raies, proportionnelles à $1/T_m^{elec}$, seront importantes. Les différents signaux peuvent se recouvrir entre eux et l'interaction hyperfine devenir difficile, voire impossible à mesurer. Pour pallier à ce défaut, il faut s'arranger pour que la

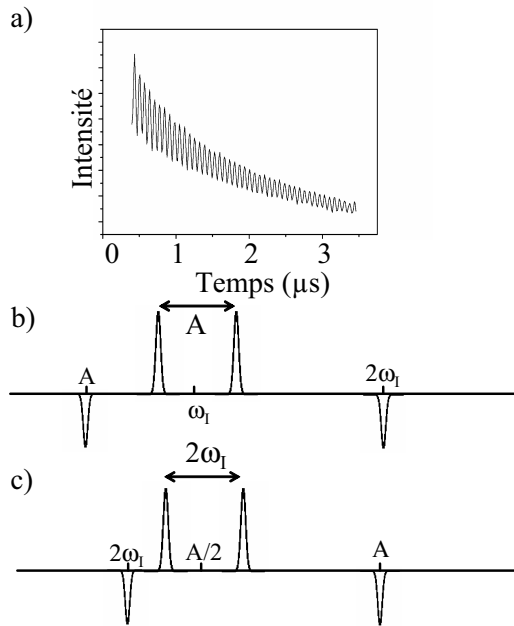


FIG. 2.10: Expérience d'ESEEM-2P dans le cas d'un noyau unique à spin $I = 1/2$ couplé avec un spin électronique $S = 1/2$. a) Modulation nucléaire de l'écho primaire ; b) Faible couplage $|A|/2 < |\omega_I|$; c) couplage fort $|A|/2 > |\omega_I|$

largeur de raie soit beaucoup plus faible et dépende du temps de mémoire de phase nucléaire T_m^n , beaucoup plus long que T_m^{elec} . Cette amélioration est obtenue avec l'ESEEM à trois impulsions (ESEEM-3P).

La séquence d'impulsions est celle dite de l'écho stimulée : $\pi/2 - \tau - \pi/2 - T - \pi/2 - \tau - \text{écho}$ (figure 2.11).

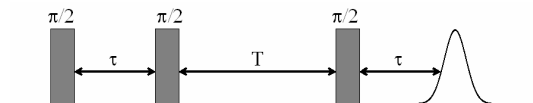


FIG. 2.11: Séquence d'impulsions de l'ESEEM-3P

Les expériences sont effectuées à τ fixe et on mesure la décroissance de l'écho en fonction du temps T . Cette fois-ci, les spectres ESEEM-3P seront toujours centrés sur les fréquences nucléaires, ou sur des multiples s'il y a des transitions à plusieurs quanta (voir annexe 1). Nous pouvons en déduire que le spin électronique est ici couplé avec des noyaux d'hydrogène 1H et de carbone ^{13}C puisque l'on peut y voir des pics aux fréquences propres respectives de ces deux noyaux : 14.6 MHz pour le proton et 3.7 MHz pour le carbone. Nous voyons en outre un pic à la fréquence du deutérium 2H (noté D) à 2.2

MHz.

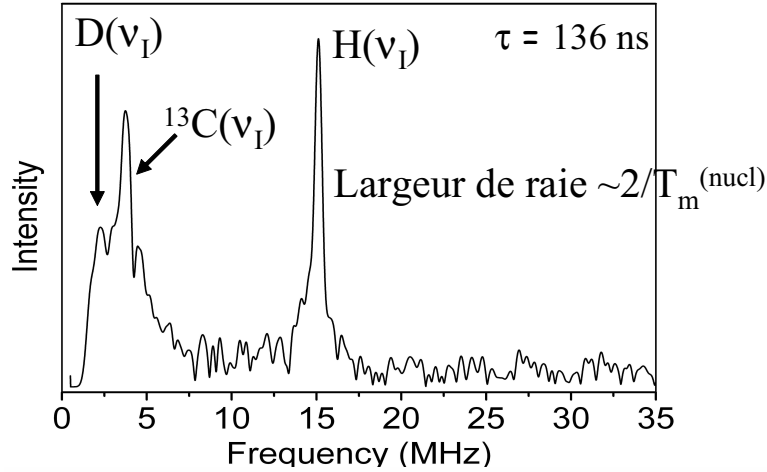


FIG. 2.12: Spectre ESEEM-3P de la MOI d'Orgueil réalisé à 4K à $\tau = 136$ ns. Un temps de 16 ns a été pris pour l'impulsion $\pi/2$.

Inconvénients de l'ESEEM-3P : Le problème majeur de cette séquence est la dépendance en τ entraînant des phénomènes de "**blindspot**" qui sont des extinctions du signal des noyaux à des valeurs particulières de τ (annexe 1). Pour s'en affranchir, il faut effectuer plusieurs spectres à différentes valeurs de τ . D'autre part, comme on peut le voir sur la figure 2.12, la **mauvaise résolution** pour des fréquences inférieures à 5 MHz est un autre problème car le recouvrement des signaux est d'autant plus important que la majorité des noyaux ont de faibles fréquences de Larmor et donc des fréquences propres en-dessous de 5 MHz. Pour augmenter la résolution, nous avons utilisé des séquences à quatre impulsions : l'ESEEM-4P et la spectroscopie HYSCORE.

B.2.2 ESEEM-4P et HYSCORE

La séquence d'impulsions mise en jeu pour les deux techniques consiste à intercaler une impulsion π entre la 2^{ème} et la 3^{ème} impulsion $\pi/2$ de la séquence ESEEM-3P. On obtient donc la séquence suivante $\pi/2 - \tau - \pi/2 - T_1 - \pi - T_2 - \pi/2 - \tau - \text{écho}$ avec τ fixé et $T_1 = T_2$ dans le cas de l'ESEEM-4P (figure 2.13).

La conséquence principale de l'intercalation d'une impulsion π entre les deux dernières impulsions est que l'on va pouvoir observer en ESEEM-4P des combinaisons¹ (que l'on a vues avec l'ESEEM-2P, mais qui n'apparaissent pas avec l'ESEEM-3P) et des transitions multi-quanta. Ainsi, en ESEEM-4P, on n'observe que des signaux à la fréquence propre ou ses multiples ou des combinaisons entre plusieurs noyaux. L'avantage de cette méthode est qu'en utilisant le signal de combinaison, on peut plus facilement séparer les différents

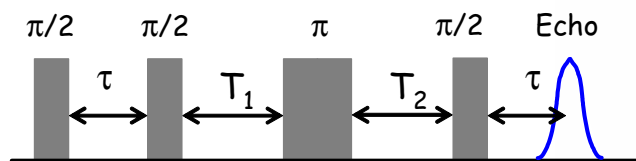


FIG. 2.13: Séquence d'impulsions de l'ESEEM-4P ($T_1 = T_2$) et du HYSCORE

noyaux et les identifier.

Nous pouvons observer figure 2.14 un exemple de spectre ESEEM-4P où l'on met bien en évidence la fréquence double du proton (déjà identifiable avec sa fréquence propre) et celle du carbone ^{13}C . Cette dernière est située à 7.4 MHz sort de l'enveloppe contenant de multiples signaux (dont ^{29}Si), ce qui permet de l'identifier plus aisément.

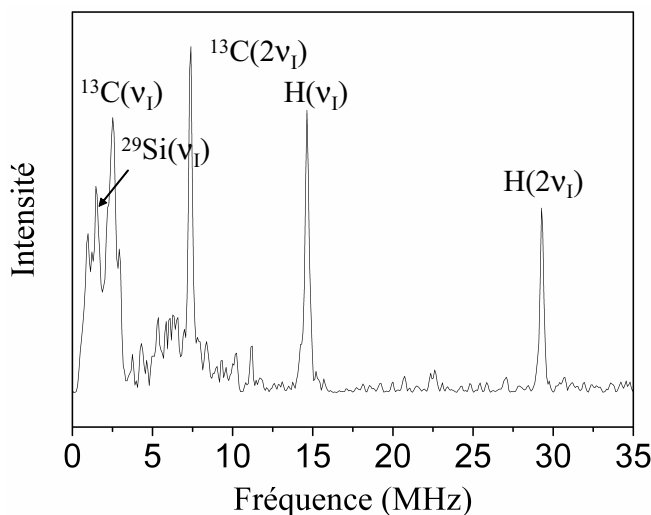


FIG. 2.14: ESEEM-4P de l'ATP encapsulée dans une matrice de silice sol-gel et traité à 600°C . Le spectre a été réalisé à $\tau = 128\text{ ns}$

La spectroscopie HYSCORE : même si l'apparition quasi systématique des combinaisons permet d'identifier plus facilement les noyaux, cette séquence est toujours soumise au phénomène de "**blindspot**", qui oblige à répéter la séquence à différentes valeurs de τ . D'autre part, le problème de **la résolution du spectre aux basses fréquences** subsiste mais il est résolu en travaillant à deux dimensions, en faisant varier T_1 et T_2 de manière indépendante : c'est la séquence HYSCORE [55].

¹On rappelle qu'une combinaison est un pic de corrélation au double de la fréquence nucléaire (voir annexe 1 pour plus de précisions). Les combinaisons apparaissent avec les séquences ESEEM-2P et ESEEM-4P.

Pour obtenir un spectre HYSORE, il faut cette fois-ci effectuer une transformée de Fourier à deux dimensions puisque il y a deux variables temporelles T_1 et T_2 . Le spectre est composé de quatre quadrants équivalents deux à deux par une symétrie centrale (voir annexe 1). Le premier quadrant (appelé quadrant positif avec $\nu_1 > 0$ et $\nu_2 > 0$) correspond au cas où le couplage A (exprimé en MHz) est au minimum deux fois inférieur à la fréquence propre du noyau considéré : $A < 2\nu_I$. Le deuxième quadrant (appelé quadrant négatif avec $\nu_1 > 0$ et $\nu_2 < 0$) correspond à la situation $A > 2\nu_I$, mais cela ne concernera pas notre étude, tous les noyaux étant localisés dans le quadrant positif. Pour interpréter un spectre HYSORE (un exemple est montré figure 44), il faut, dans un premier temps, regarder l'intersection du spectre avec la diagonale d'équation $\nu_2 = \nu_1$ qui permet d'identifier les noyaux qui interagissent avec le spin électronique. Dans le cas de l'ATP, on peut voir qu'il existe un couplage avec le proton (intersection à 14.5 MHz), le carbone ^{13}C (intersection à 3.7 MHz) et le silicium ^{29}Si (intersection à 2.9 MHz).

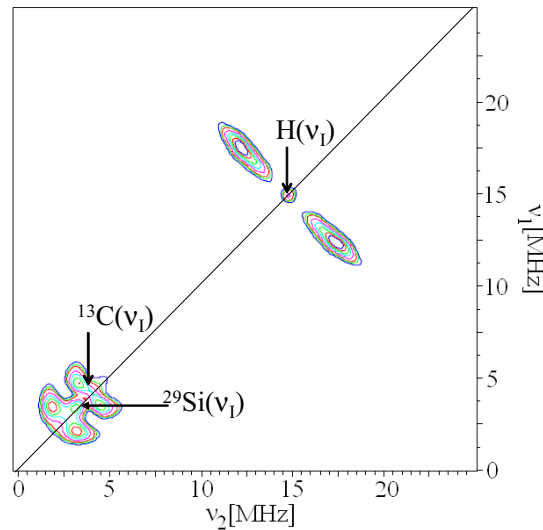


FIG. 2.15: Spectre HYSORE de l'ATP (adénosine triphosphate) encapsulée dans une matrice sol-gel de silice et traitée à 600°C . Le spectre a été réalisé à $\tau = 136 \text{ ns}$

La deuxième étape est la quantification du couplage rendue possible grâce à la deuxième dimension fréquentielle du spectre qui procure un gain très important par rapport à l'ESEEM-4P. Pour ce faire, il faut analyser le "ridge" qui correspond à l'extension du signal selon l'antidiagonale d'équation $\nu_2 = 2\nu_I - \nu_1$ et effectuer les mesures indiquées sur la figure 2.16.

Ces mesures permettent d'accéder à la valeur du couplage hyperfin total $A = a_{iso} + T(3\cos^2\theta - 1)$, et de mesurer séparément la partie dipolaire T (à partir du décalage vertical par rapport à l'antidiagonale) et la composante isotrope a_{iso} à partir de l'extension maximal du ridge $|a_{iso} + 2T|$. Malheu-

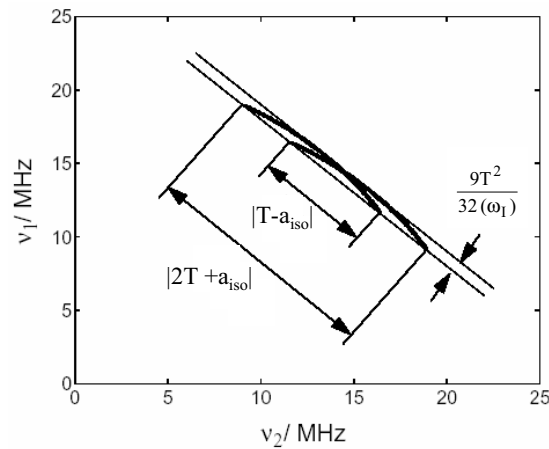


FIG. 2.16: Schéma montrant le moyen d'accéder aux paramètres du couplage hyperfin a_{iso} et T .

reusement, cette méthode nécessite que les "ridges" soient bien identifiables et qu'il n'y ait donc pas de recouvrement entre plusieurs signaux. Ainsi elle ne pourra être en pratique applicable qu'aux noyaux d'hydrogène qui ont des fréquences propres suffisamment différentes de celles des autres noyaux. Cependant, même dans ce cas, l'interprétation est délicate dans un système désordonné présentant des distributions de couplages hyperfins, ce qui est le cas de la matière carbonée étudiée dans ce travail.

L'inconvénient majeur de la spectroscopie HYSCORE reste le phénomène de **blindspot** qui ne peut être contourné qu'en effectuant des spectres à différentes valeurs de τ .

Nous avons donc vu le panel des techniques permettant de décrypter les interactions hyperfines dissimulées dans une raie unique. Nous allons maintenant nous intéresser à la nutation transitoire qui permet de mesurer le spin S , et à deux méthodes qui permettent de mesurer les interactions dipolaires entre spins électroniques.

B.3 Mesure du spin : la nutation transitoire

La nutation transitoire est la précession du spin électronique autour du champ microonde \vec{B}_1 (appliqué suivant x). La fréquence de précession, appelée nutation, dépend du spin électronique S suivant l'expression [56] :

$$\omega_{NT} = [S(S+1) - m_S(m_S+1)]^{1/2} g\beta B_1/\hbar \quad (2.33)$$

Si on applique une impulsion microonde pendant un temps t_p de plusieurs microsecondes, le signal mesuré suivant y varie comme :

$$\langle S_y \rangle (t) = \frac{1}{2} \sin(\omega_{NT}) \exp\left(-\frac{t}{2T_m}\right) \quad (2.34)$$

Cependant, si le temps de mémoire de phase T_m est trop court, ce qui est le cas de la matière carbonée, la nutation peut être difficile à observer à cause d'un fort amortissement (partie gauche de la figure 2.17).

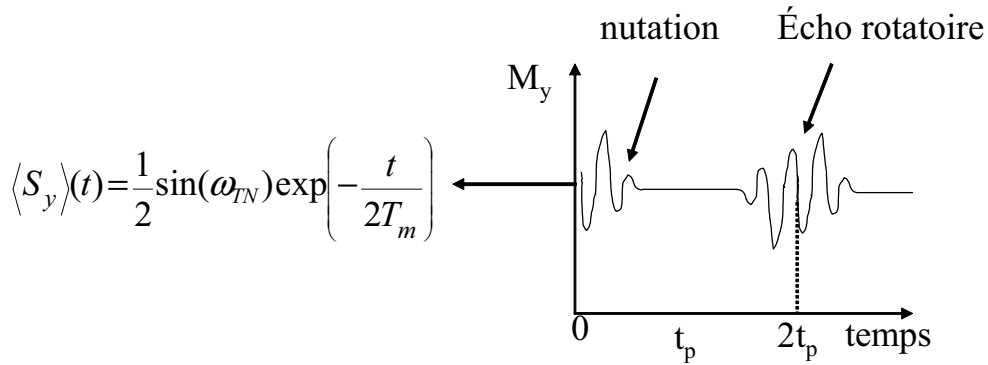


FIG. 2.17: Nutation transitoire et écho rotatoire

Cet inconvénient peut être évité en enregistrant un écho rotatoire, qui est à la nutation transitoire ce qu'est l'écho de spin au signal de précession libre (en absence de champ B_1 , voir figure 2.7). L'écho rotatoire est obtenu en appliquant une impulsion longue le long de -x après l'impulsion longue le long de x (figure 2.18). Ce changement de phase étant l'équivalent d'un renversement du temps, l'aimantation va se refocaliser pour donner un écho dit "écho rotatoire" au bout d'un temps $2t_p$ (figure 2.17). Cependant, cette méthode ne refocalise pas les inhomogénéités du champ B_1 et la fréquence de nutation peut être polluée par des fréquences nucléaires.

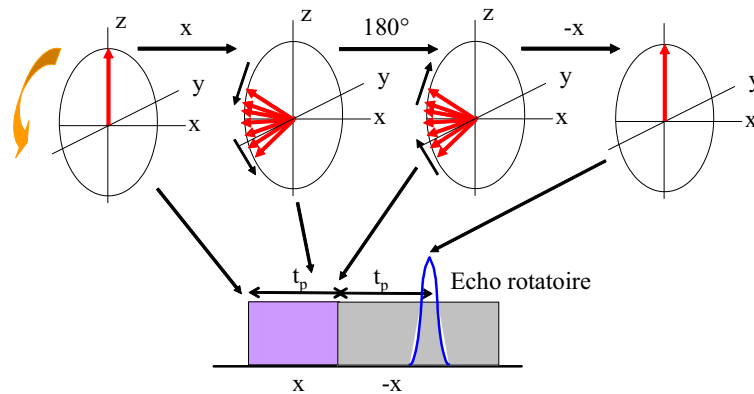


FIG. 2.18: Séquence d'impulsions permettant d'obtenir une nutation transitoire et un écho rotatoire, avec les effets produits sur les paquets de spin en fonction du temps.

Nous avons utilisé une méthode récemment mise au point par Stoll et al. [57] qui, non seulement évite ces deux inconvénients mais permet également d'obtenir le spectre RPE responsable d'une nutation en enregistrant l'intensité du pic de nutation (en fonction du champ magnétique B_0). Cette méthode, appelée Phase inverted Echo Amplitude detected NUTation (PEANUT), consiste à détecter l'écho rotatoire par un écho primaire. Elle est basée sur la séquence habituelle $\pi/2 - \tau - \pi - \tau - \text{echo}$ dans laquelle l'impulsion π est remplacée par la séquence de l'écho rotatoire de la figure 2.18. La séquence PEANUT complète est décrite sur la figure 2.19.

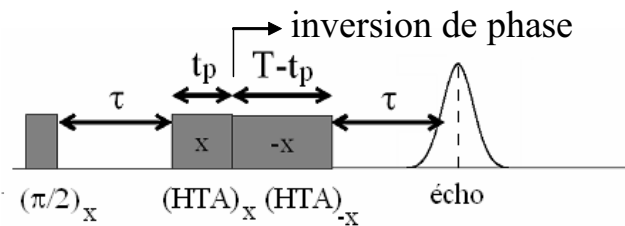


FIG. 2.19: Séquence d'impulsions de la séquence PEANUT. Le symbole HTA signifie "High Turning Angle". T est fixé et t_p est variable

L'écho est enregistré en fonction du temps $t_p - T/2$. La transformée de Fourier du signal donne deux pics aux fréquences de nutation ω_{NT} et $2\omega_{NT}$ [57]. Un exemple de spectre PEANUT est montré sur la figure 2.20 pour la matière carbonée extraite de la météorite d'Orgueil. Des exemples de spectres PEANUT et leur exploitation seront décrits plus en détail dans le chapitre III.

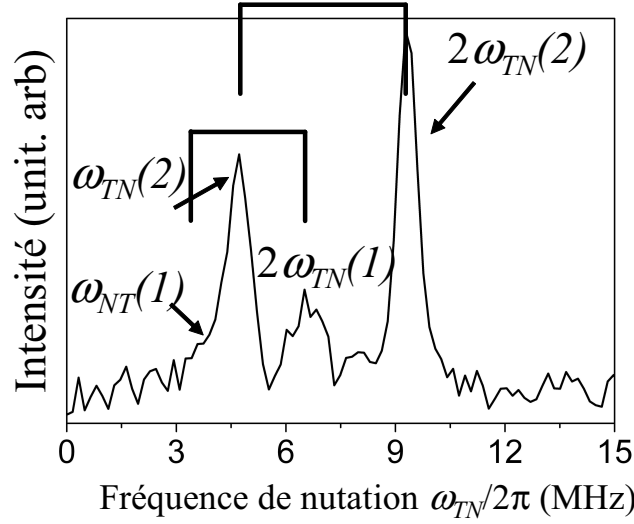


FIG. 2.20: Spectre de nutation réalisée à 4K sur la matière organique insoluble extraite de la météorite d'Orgueil. Durée de l'impulsion de préparation : 16 ns. Durée totale de l'impulsion de nutation $T = 2 \mu\text{s}$. Atténuation de 8 dB.

Il est important de noter que la mesure précise du spin S est délicate à mettre en oeuvre car elle nécessite de connaître B_1 à la puissance utilisée et donc de faire une calibration préalable de l'appareil avec l'échantillon utilisé.

B.4 Mesure des distances entre spins électroniques : les méthodes SIFTER et DQC

Une raie RPE est élargie non seulement par les interactions hyperfines non résolues qui peuvent être mesurées par les méthodes ESEEM et HYSCORE, mais également par les interactions entre espèces paramagnétiques voisines. La fréquence ω_{ee} de ces interactions entre spins électroniques est la somme de deux composantes [58] :

$$\omega_{ee} = J + \omega_{dd}$$

$$J + \frac{\mu_0 g^2 \beta^2}{4\pi \hbar^2} \frac{1}{r^3} (3\cos^2\theta - 1) \quad (2.35)$$

où J est l'interaction d'échange, ω_{dd} l'interaction dipolaire, θ est l'angle entre le champ magnétique et l'axe qui joint les deux espèces paramagnétiques. Si ces espèces sont reliées par des chaînes non conjuguées, ce qui est le cas de la MOI des météorites (chapitre III), J devient négligeable pour des distances supérieures à 1nm [59]. On ne considérera donc que l'interaction dipolaire ω_{dd} comme source d'interactions entre espèces radicalaires.

Il existe plusieurs types de séquences impulsionnelles permettant d'extraire

l'interaction dipolaire entre spins électroniques, noyée dans la largeur de raie RPE. Les plus connues sont les techniques de double résonance électron-électron (DEER) dans lesquelles une séquence d'impulsions avec une fréquence microonde sert à "pomper" un spin électronique (noté a) tandis qu'une autre séquence à une deuxième fréquence sert à "observer" les autres spins (notés b) en interaction dipolaire avec a [58]. Etant donnée la très faible largeur de raie RPE ($\approx 20 \text{ MHz}$) des radicaux de la MOI des météorites, nous avons dû utiliser des techniques à une seule fréquence permettant à la fois de "pomper" et d'isoler sélectivement l'interaction entre les spins a et b. Avec les deux méthodes que nous avons utilisées, la séquence SIFTER [60] et la méthode de cohérence à deux quanta (DQC) [61], on observe la décroissance de l'écho en fonction des différences de temps $\tau_2 - \tau_1$ entre les deux impulsions. Les séquences d'impulsions sont représentées sur la figure 2.21.

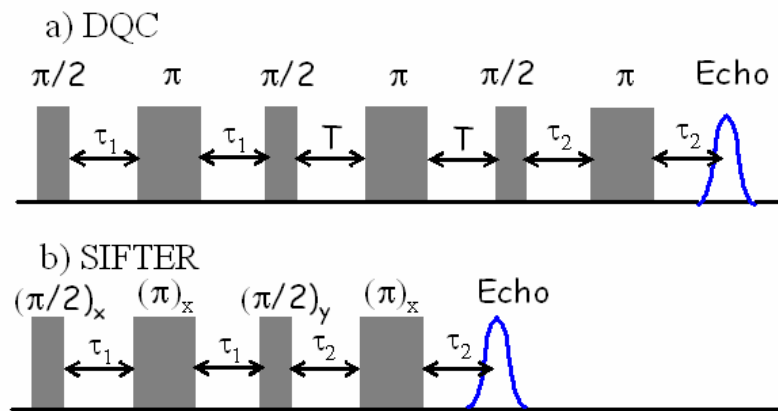


FIG. 2.21: Séquences d'impulsions utilisées dans les méthodes DQC (a) et SIFTER (b)

Dans la technique DQC, les cohérences à deux quanta (excitation simultanée des spins a et b) sont générées par la séquence $\pi/2 - \tau_1 - \pi - \tau_1 - \pi/2$ (figure 2.21a). L'impulsion π qui suit ce générateur après le temps T sert à refocaliser sélectivement ces interactions, qui sont ensuite détectées par une séquence d'écho primaire $\pi/2 - \tau_2 - \pi - \tau_2 - \text{écho}$. L'intensité de l'écho est modulée en $\cos[\omega_{dd}(\tau_2 - \tau_1)]$. Après extraction de la partie non modulée de la décroissance de l'écho, la transformée de Fourier de la variation de l'écho donne accès directement à $\omega_{dd} = 2\pi\nu$ et donc à la distance r à partir de l'expression 2.35.

La méthode dite "Single-frequency technique for refocusing dipolar couplings" [60] est basée sur la production d'un "écho solide". La séquence est indiquée sur la figure 2.21b. Toutes les impulsions sont appliquées suivant x sauf la deuxième impulsion $\pi/2$ qui est appliquée suivant y . En faisant varier $\tau_2 - \tau_1$, la modulation de l'écho solide est également uniquement à ω_{dd} .

Pour mesurer ω_{dd} par ces deux techniques, il faut tenir compte du fait que nous

avons affaire à un système très désordonné (la matière carbonée) dans lequel non seulement θ prend toutes les valeurs entre 0 et π , mais où les distances r entre espèces radicalaires sont également distribuées.

Pour un système totalement désordonné et dont la distribution de distance est homogène, on s'attend à une décroissance continue de l'écho, sans modulation (figure 2.22a). La transformée de Fourier ne permet donc pas de déterminer ω_{dd} . Si la distribution de distance n'est pas homogène (figure 2.22b), ce qui traduit l'existence d'un ordre partiel entre les centres paramagnétiques, la décroissance de l'écho présente alors une composante modulée à la fréquence ω_{dd} en plus de la décroissance continue.

Si l'on effectue la transformée de Fourier de la modulation de l'écho de laquelle on a soustrait la composante non modulée, on obtient un spectre avec une structure caractéristique en "doublet de Pake" dont l'écart entre les pics centraux est égal à $\omega_{dd}/2\pi$ pour $\theta = \pi/2$ (équation 2.35). On en extrait la distance majoritaire entre espèces radicalaires (figure 2.22c) :

$$r(\text{nm}) = \sqrt[3]{\frac{52.04}{\nu_{\perp}(\text{MHz})}} \quad (2.36)$$

Cette technique permet de mesurer des distances fiables comprises entre 1.5 nm et 8 nm.

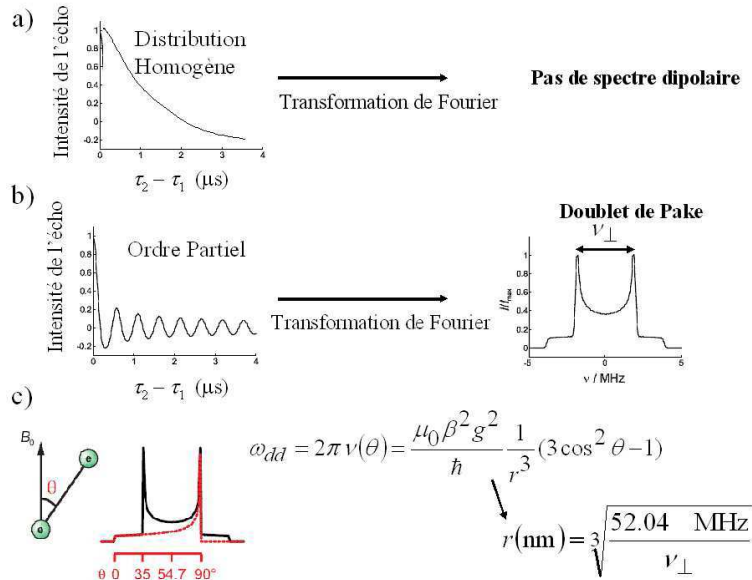


FIG. 2.22: Dans le cas d'une distribution homogène, il n'y a pas de spectre dipolaire (a) et s'il existe un ordre partiel on observe un doublet de Pake (b). c) Expression de la modulation de l'intensité de l'écho et formule permettant d'accéder à la distance inter-électronique

Nous avons donc vu une brève introduction de la RPE en onde continue et en impulsions afin que les résultats présentés dans la suite soient les plus accessibles possible. Deux approches méthodologiques diamétralement opposées ont été faites dans les deux chapitres qui vont suivre : dans le chapitre III, sur la matière carbonée météoritique comme nous ne disposions que d'une infime quantité d'échantillon qu'il ne fallait pas détériorer, nous avons exploité au maximum les ressources que nous apporte la RPE en impulsions et avons multiplié les séquences afin d'en tirer le maximum d'informations. A l'opposé, dans le chapitre IV nous disposions d'un grand nombre d'échantillons (naturels ou de synthèse) ce qui nous a poussé à sélectionner la technique qui nous semblait la plus appropriée afin de l'appliquer à tous les échantillons.

Chapitre 3

La matière carbonée amorphe des météorites

A Introduction

A.1 Origine du système solaire

A.1.1 Les grandes étapes de sa formation

Dans un premier temps, nous allons faire quelques rappels sur la formation du système solaire afin de définir le lexique utilisé par la suite et préciser les grandes étapes de sa formation et de celle des planètes.

Selon l'hypothèse la plus couramment acceptée, le système solaire s'est formé il y a 4.56 milliards d'années à partir de la **nébuleuse proto-solaire** qui aurait eu un diamètre initial de 100 ua¹ et une masse de deux à trois fois la masse actuelle du soleil. Avec le temps, la gravité a causé la condensation du nuage de gaz et de poussières et l'émergence d'une proto-étoile au centre de la nébuleuse lors de l'augmentation de la pression et de la densité. Ce système primitif était chauffé par la friction des grains de poussière, la fusion thermo-nucléaire n'arrivant que bien plus tard. Ensuite, en raison du principe de conservation du moment angulaire qui implique l'accélération de la rotation pendant la chute, la nébuleuse ne s'est pas entièrement effondrée sur elle-même, mais a conduit à la formation d'un disque en orbite autour de la proto-étoile, le **disque proto-planétaire**.

A l'intérieur du système, les éléments les plus légers tels que l'hydrogène et l'hélium ont été entraînés hors de la région centrale par le vent solaire et la pression de radiation, laissant derrière les éléments les plus lourds et les particules de poussières. Celles-ci se percutent au hasard pour former des floccules pouvant atteindre une taille kilométrique. Cette phase de formation est très

¹l'ua correspond à la distance moyenne entre la terre et le soleil soit environ 150 millions de km

difficile à modéliser car la grande vitesse des collisions est tout autant susceptible de pulvériser l'agrégat que de former un corps plus massif capable d'encaisser les chocs ultérieurs.

Ensuite, en raison de sa masse supérieure, un des corps parvient à attirer gravitationnellement les poussières pour former les **planétésimaux** dont le diamètre peut atteindre cinq à dix kilomètres et deviendront soit des petits corps (**comète, astéroïde**) soit des **planètes**. On distingue les planétésimaux de roches ou de glace en fonction de leur éloignement de la proto-étoile.

Après 100 millions d'années, la température dans la proto-étoile a atteint un niveau tel que les réactions thermonucléaires se déclenchent : elle devient alors le soleil. Enfin, dans la partie externe de la nébuleuse solaire, la glace et les gaz sont encore présents, ce qui impliquera la formation dans la partie externe de **planètes gazeuses** qui s'opposent aux **planètes "rocheuses"** de la partie intérieure.

Ci-dessous est représenté un schéma récapitulant les principales étapes de la formation du système solaire.

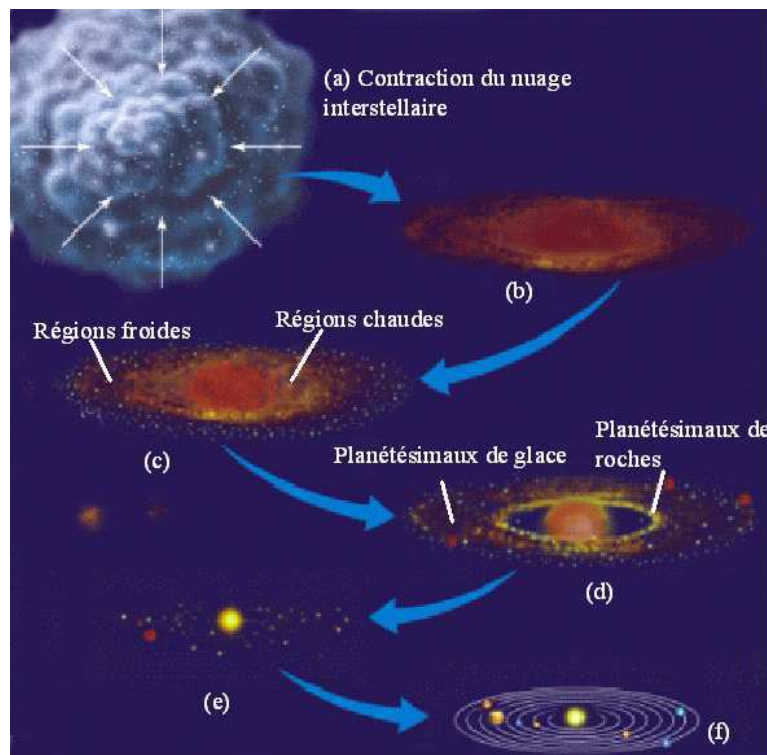


FIG. 3.1: formation du système solaire. a) Contraction du système solaire. b) Mise en rotation. c) Formation de la proto-étoile. d) Formation des planétésimaux. e) Naissance des planètes. f) Système solaire actuel.

Une fois formée après un processus d'accrétion d'environ 30 à 100 millions d'années, la Terre est restée inhabitable pendant plus de 500 millions d'années en raison de bombardements intenses de météorites et de comètes qui maintenaient la surface de la Terre dans un état plus ou moins permanent de fusion. Ces collisions étaient d'une violence extrême en raison de la taille de certains impacteurs. On sait maintenant que la collision avec un objet de la taille de Mars a détaché un morceau de la Terre et a donné naissance à la Lune. Lors de tels événements, la Terre était couverte d'un océan de magma et sa température de surface pouvait être de l'ordre du millier de degrés. De cette période, appelée Hadéen, nous ne savons pratiquement rien. Il est cependant certain que toute vie était impossible à cette époque, ou du moins si elle était apparue, elle a disparu sous l'effet des bombardements qui ont cessé il y a environ 3.9 milliards d'années. Lorsque la température de la surface a commencé à décroître, l'atmosphère était alors constituée essentiellement de CO_2 , N_2 et H_2O . La pression atmosphérique était 20 à 480 fois celle d'aujourd'hui. C'est sur une surface solidifiée, mais encore chaude, que les océans se sont formés à partir de la condensation de l'eau atmosphérique et dont la température de surface pouvait probablement atteindre $80^\circ C$.

La vie est apparue très rapidement après cette période troublée. Les mécanismes restent encore mystérieux, mais ils ont très probablement été amorcés à partir de matière organique dont une grande partie proviendrait d'objets apportés par les objets extraterrestres. On peut donc se demander maintenant où et comment ces molécules organiques nécessaires à la vie se sont formées : était-ce sur Terre ? Étaient-elles déjà présentes dans les météorites ?

A.1.2 Une origine extraterrestre des molécules prébiotiques ?

L'hypothèse d'une vie extraterrestre posant autant de problèmes idéologiques, philosophiques que scientifiques (comment la définir ? quels critères adopter ?) les travaux se sont d'abord portés sur l'étude des conditions terrestres de la création de la vie. Actuellement, on sait que les conditions oxydantes de l'atmosphère de la Terre primitive (CO_2 , H_2O , N_2) n'étaient pas favorables à la formation de grandes quantités de molécules organiques réduites. Les expériences de Miller et Urey sur la formation de composés organiques, notamment les acides aminés, sur la Terre primitive ont en effet été mises en défaut car les compositions initiales de l'atmosphère terrestre étaient plus oxydantes que ce que l'on pensait lors des expériences de type Miller et Urey [62]. Cependant, ces réactions ont très bien pu se réaliser sur d'autres corps comme les corps parents des météorites, ce qui fait ressurgir l'idée de molécules prébiotiques issues de l'espace.

Les comètes, par exemple, contiennent une abondante quantité de matière organique et des analyses de particules de poussière éjectées du noyau de la

comète de *Halley* ont montré qu'elle contient 14% en masse de carbone. De plus, plusieurs espèces d'un grand intérêt pour l'exobiologie ont été détectées en 1996 dans la queue de la comète *Hyakutake* comme NH_3 , CH_4 , l'acétylène (C_2H_2), l'acétonitrile $MeCN$ et le cyanure d'hydrogène HCN . Enfin, la comète de *Hale-Bopp* a révélé en plus la présence de cyanoacétylène HC_3N et de thioformaldéhyde H_2CS [63, 64].

D'autre part, il ne faut pas négliger les chondrites carbonées car elles ont pu elles-aussi être une source importante de matière organique. La découverte d'un grand nombre de météorites depuis les années soixante-dix, et tout particulièrement la météorite de Murchison, a fourni de nombreuses opportunités de recherches d'espèces susceptibles de générer la vie [65, 66, 67, 68, 69]. Plus de 80 acides aminés ont été recensés dans cette météorite incluant huit protéiques (glycine, alanine, proline, leucine, isoleucine, valine, acides aspartique et glutamique). Il est important de noter que la plupart des acides aminés sont en proportion racémique car les énantiomères L et D sont en proportions équivalentes. Cependant, Pizzarello et Cronin [70] ont trouvé un léger excès énantiomérique sur six acides aminés des météorites de Murchison et de Murray, qui sont inconnus ou rares sur la biosphère terrestre et qui ne peuvent donc être attribués à une contamination terrestre : il s'agit de l'acide-2-amino-2,3-diméthylpentanoïque, de l'isovaline, de l' α -méthylnorvaline, de l' α -méthylvaline et de l' α -méthylnorleucine. Cet excès énantiomérique peut nous aider à comprendre l'émergence d'une vie homochirale basée sur des acides aminés Lévogyre (à l'exception de la glycine), i.e. qui dévient l'axe de polarisation d'une lumière polarisée vers la gauche. L'homochiralité n'est pas simplement une conséquence de la vie mais aussi un pré-requis de celle-ci parce que les structures stéréorégulières des protéines en hélice ou en feuillets, qui jouent un rôle clé dans l'activité catalytique, ne se complexent pas avec les deux énantiomères.

Il existe donc de la matière organique extraterrestre qui a pu jouer un rôle dans l'apparition de la vie sur Terre, mais où et comment a-t-elle été synthétisée ?

A.2 La matière organique dans l'espace

L'idée d'une origine extraterrestre de la matière organique peut paraître de prime abord difficile à accepter car elle suppose une conservation de cette matière lors des impacts qui dégagent une énergie pouvant considérablement élever la température. Néanmoins, de nombreux indices laissent penser que les impacts cométaires et météoritiques libèrent de la matière organique peu altérée sur Terre. Par exemple, des acides aminés extraterrestres ont été retrouvés au niveau des sédiments marquant la crise Crétacé/Tertiaire due à l'impact d'une très grosse météorite [71]. De plus, il a été montré que le stock de matière prébiotique serait essentiellement d'origine cométaire et de particules

interplanétaires (ou IDPs) et que les sources organiques terrestres (réactions de type Miller-Urey, hydrothermales, etc...) sont 10 à 10000 fois plus faibles [72]. De plus, les IDPs et micrométéorites tombent en permanence sur Terre et constituent la source majeure d'apport organique extraterrestre actuel [73], estimé à 200 tonnes par an.

C'est pourquoi nous allons dans un premier temps décrire rapidement les processus qui permettent de passer des éléments primordiaux à des molécules plus complexes, puis nous présenterons les météorites que nous avons choisi d'étudier.

A.2.1 De la formation des éléments aux composés organiques

A part l'hydrogène (élément le plus abondant de l'univers), le deutérium et une grande partie de l'hélium qui ont été synthétisés lors du Big Bang, tous les autres éléments sont synthétisés dans les étoiles. Ces éléments sont ensuite expulsés dans le milieu interstellaire par les vents solaires où ils vont s'associer et former des molécules. Dans le milieu interstellaire diffus, les molécules subissent des rayonnements UV intenses. Par contre, si elles forment des nuages moléculaires denses, elles sont protégées des rayonnements et peuvent s'associer à des glaces (organiques ou non) et subir d'autres réactions chimiques. Les espèces majoritaires dans ces conditions sont H_2 et CO .

Au sein des nuages moléculaires denses qui forment, en se condensant des étoiles et des systèmes planétaires, se produisent des réactions en phase gazeuse de type ion-molécule et des réactions sur la surface des grains, sous l'effet des rayonnements cosmiques. Ces réactions aboutissent à la formation de molécules complexes à partir de H_2 et CO à basse température (autour de 10K). La matière organique formée dans l'espace va s'accumuler sur différents objets soit lors de la formation des systèmes planétaires soit par accumulation. Comme nous l'avons vu précédemment, on retrouve ainsi de la matière organique sur les planétésimaux qui vont constituer les corps parents des météorites et des planètes telluriques. On peut aussi retrouver de la matière organique dans les comètes [72].

Dans la suite, nous nous sommes simplement intéressés aux météorites, plus facilement accessibles à l'expérimentateur.

A.2.2 Les météorites

A.2.2.1 Classification

Les météorites sont des fragments rocheux ou métalliques, venant de l'espace et atteignant la Terre [74]. Ces fragments ont été éjectés d'un corps du système solaire, appelé corps parent, suite à des impacts avec d'autres corps puis sont arrivés sur Terre après un trajet plus ou moins long dans l'espace. On distingue parmi celles-ci les météorites collectées après l'observation de

leur chute (les chutes) et les météorites retrouvées sur Terre (les trouvailles). Les météorites découvertes sur Terre sont très diversifiées mais peuvent être classées en plusieurs ensembles : les météorites métalliques constituées à plus de 90% de fer et de nickel, les météorites pierreuses constituées essentiellement de silicates (olivines, pyroxène, feldspath) et enfin les météorites de fer pierreuses intermédiaires car elles contiennent autant de silicates que de métaux. Dans la suite, nous nous restreindrons au cas des météorites pierreuses. Parmi les météorites pierreuses, on distingue les chondrites et les achondrites. Les premières composées entre autres de minéraux riches en fer et magnésium, appelés chondres, sont issues de corps parents indifférenciés (donc très primitifs) alors que les achondrites sont issues de la différenciation du corps parent. Une fois de plus, les chondrites qui constituent les chutes les plus importantes peuvent être subdivisées en sous-groupe en fonction de leur taux en minéraux : les chondrites carbonées, les chondrites ordinaires et les chondrites à enstatite. Dans notre étude nous nous intéresserons qu'aux chondrites carbonées.

A.2.2.2 les chondrites carbonées

Les chondrites carbonées sont parmi les objets les plus anciens du système solaire avec un âge de 4.55 milliards d'années. Elles ont une composition chimique proche de celle du soleil (figure 3.2) sauf pour les éléments volatils plus difficiles à piéger dans les silicates comme l'hydrogène, l'hélium ou les gaz rares mais cela atteste que ces météorites sont issues de corps parents non différenciés. D'autre part, la petite taille de leurs parents (moins de 20 km de diamètre) n'a pas permis à la température de ces planétoïdes de s'élever au dessus de 400K.

A.2.2.3 La matière organique des chondrites carbonées

La présence de matière organique est connue depuis 1834 grâce aux travaux de Berzelius mais ce n'est qu'à partir des années 1950 que l'intérêt renaît avec l'avènement de techniques analytiques beaucoup plus performantes. Les études ont surtout été effectuées sur la météorite de Murchison (tombée en Australie en 1969) et différentes méthodes d'extraction ont permis d'isoler les fractions de matière organique dites solubles et insolubles.

La fraction soluble (10 à 30% de la MO) est, comme l'indique son nom, composée d'espèces facilement extraites : acides aminés, acides carboxyliques, hydrocarbures aliphatiques de petites tailles. Ainsi, les bombardements météoriques intenses de la fin de l'Hadéen ont approvisionné la Terre en molécules prébiotiques [76].

La fraction insoluble (70-90% de la MO), appelée **matière organique insoluble (MOI)**, est une matière carbonée macromoléculaire, très résistante chi-

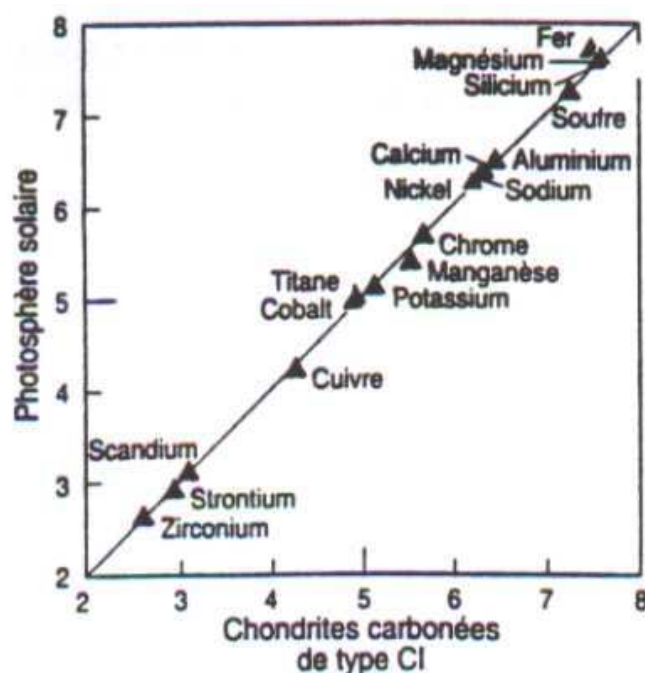


FIG. 3.2: Composition de chondrites carbonées en fonction de la composition solaire [75]

miquement. Elle est constituée d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (ou HAP) qui sont des unités aromatiques² de moins de dix cycles pouvant contenir parmi eux des hétérocycles azotés, oxygénés et soufrés. Ces unités sont très substituées et reliées entre elles par des chaînes aliphatiques courtes et très ramifiées, qui peuvent contenir des fonctions éthers, sulfures et des groupes biphényles (voir la figure 3.11 de ce chapitre). Cette structure suggère que cette molécule n'a pas subi de polymérisation thermique secondaire après formation [72]. Enfin, il a été montré que l'hydrolyse des hydrocarbures polyaromatiques, composés majoritairement produits lors de l'altération de la MOI en présence d'argiles, pouvait produire des acides aminés [77]. Cela signifie que la matière organique extraterrestre cométaire et météoritique peut avoir influencé l'apparition et le développement de la vie primitive, et lance aussi l'idée que la MOI a pu être le précurseur de ces molécules comme le pensaient Bandurski et Nagy [78].

Ainsi, étant donné l'importance de la MOI comme "réacteur" probable pour la synthèse de molécules organiques prébiotiques, connaître son origine est d'une importance fondamentale : a-t-elle été synthétisée dans le nuage protosolaire ? Est-elle d'origine interstellaire ? Pour répondre à cette question, un élément joue le rôle de traceur de la matière organique : le deutérium.

²Le terme aromatique est et sera utilisé dans cette thèse de manière abusive pour décrire des composés cycliques fortement conjugués mais qui ne respectent pas forcément le critère de Hückel

A.2.3 Le deutérium, marqueur de l'histoire de la Matière Organique**A.2.3.1 Une donnée fondamentale : le rapport D/H**

Le deutérium a la particularité de n'avoir été conçu que lors de la nucléosynthèse primordiale (le Big Bang), au-dessus d'une certaine température évaluée à 10000K. Comme l'expansion de l'univers diminue la température ainsi que la probabilité de collision entre un atome d'hydrogène et un neutron, il en résulte que le deutérium n'a pu être synthétisé que dans les premiers instants qui suivirent le Big Bang.

Des observations par satellite (Copernic, Hubble) ont permis la mesure de l'abondance relative du deutérium dans le gaz galactique contemporain :

$$(D/H)_{actuel} = 16.7(+0.7, -1.8) \times 10^{-6} \quad (3.1)$$

D'autre part, le rapport D/H estimé de la nébuleuse protosolaire est légèrement plus important que le rapport actuel et est cependant considérablement plus faible que la valeur actuelle dans le milieu interstellaire [79].

$$\begin{aligned} (D/H)_{protosolaire} &= 25(\pm 10) \times 10^{-6} \\ (D/H)_{interstellaire} &= 20000(\pm 10) \times 10^{-6} \end{aligned} \quad (3.2)$$

La diminution du rapport D/H entre les valeurs actuelle et protosolaire s'explique par la consommation du deutérium dans les étoiles pour donner du ${}^3\text{He}$ mais ce phénomène n'explique pas l'enrichissement interstellaire.

Historiquement, cet élément a pris toute son importance lorsqu'en 1973 Jefferts, Penzias et Wilson ont découvert que les molécules organiques interstellaires avaient de très forts enrichissements [80] ($D/H=20000 \pm 5 \times 10^{-6}$ [81, 82, 83]). Les mécanismes d'enrichissement sont très efficaces dans le milieu interstellaire puisque le gaz qui le constitue a un D/H entre 10^{-6} et 10^{-5} alors que les molécules organiques peuvent avoir un D/H de 10^{-2} soit 3 à 4 ordres de grandeur plus élevé. Sachant qu'il n'existe qu'une unique voie de synthèse du deutérium, les mécanismes d'enrichissement ne peuvent faire intervenir que des échanges isotopiques. Les molécules organiques interstellaires jouent ainsi le rôle de "pompes à deutérium".

La mesure du rapport D/H permet donc de conclure sur l'origine interstellaire ou protosolaire de la matière organique étudiée mais il faut aussi connaître les différents mécanismes d'enrichissement possibles dans les différents milieux.

A.2.3.2 Les mécanismes d'enrichissement

Les compositions isotopiques peuvent varier suite à plusieurs processus : soit à cause d'un effet de source (la composition isotopique est le résultat du mélange entre plusieurs sources), soit à cause d'échanges à l'équilibre et

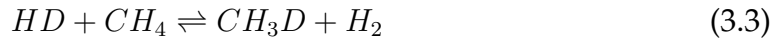
hors équilibre. On parle dans ces deux cas de fractionnement isotopique. Un exemple de fractionnement hors équilibre est donné par le D/H dans la glace et la neige sur Terre : il dépend des précipitations d'une eau avec une composition isotopique initiale qui s'appauvrit entre la zone d'évaporation (équateur) et les zones de précipitations.

Dans la suite, nous allons voir que le rapport D/H des molécules dans l'espace est établi par un fractionnement isotopique à l'équilibre entre les gaz et les molécules.

Le fractionnement isotopique à l'équilibre dans les milieux extraterrestres :

Dans l'espace, le réservoir principal de D est le gaz H_2 . L'échange peut s'effectuer dans deux environnements : la nébuleuse protosolaire et le milieu interstellaire. La première est dense et opaque aux rayonnements UV alors que le second est très dilué et transparent aux UV.

Dans la nébuleuse protosolaire, l'échange se fait entre deux gaz : le méthane et H_2 , le méthane se polymérisant ensuite en molécules organiques plus grosses. La réaction peut s'écrire de la manière suivante :



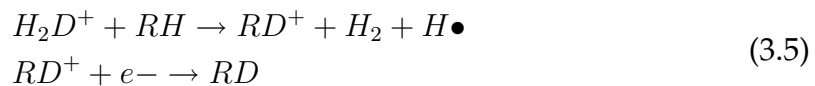
Le coefficient de fractionnement $\alpha(T)$, qui ne dépend que de la température, s'écrit :

$$\alpha(T) = \frac{(D/H)_{CH_4}}{(D/H)_{H_2}} \quad (3.4)$$

Le calcul montre que cette réaction produit des fractionnements importants pour des températures inférieures à 100K [84, 85].

Dans le milieu interstellaire, les rayonnements sont suffisamment intenses pour ioniser les molécules [84, 85, 86]. Les réactions entre ions et molécules neutres (exemple pour une molécule de pyrène figure 3.3) sont très rapides, même aux très basses températures caractérisant ces milieux (entre 50K et 150K).

Dans ce cas, les réactions mises en jeu sont les suivantes :



RH et RD^+ représentent des espèces organiques. Parmi celles-ci les espèces ionisées sont par la suite stabilisées par des réactions électroniques qui n'induisent aucun fractionnement du D.

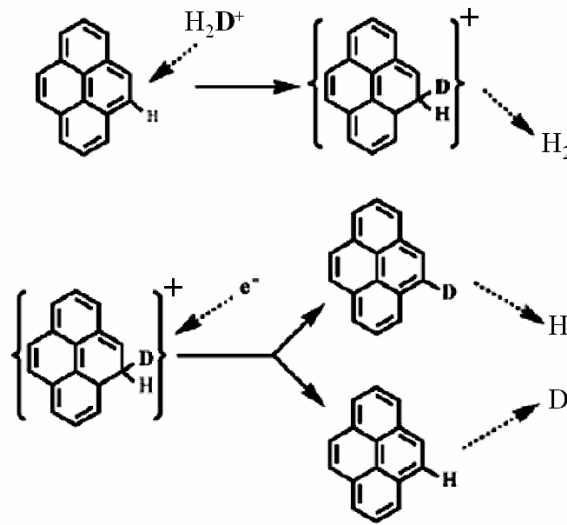


FIG. 3.3: Réactions de type ion-molécule dans la phase gazeuse montrant l'enrichissement isotopique pour une molécule de pyrène (d'après Sandford et al.,2001)

La réaction qui contrôle les échanges est le premier équilibre de l'équation 3.5, ce qui donne pour α :

$$\alpha(T) = \frac{(D/H)_R}{(D/H)_{H_2}} = \exp^{-\Delta E/kT} \quad (3.6)$$

Sur la figure 3.4 sont reportées les valeurs de rapport D/H pour des molécules organiques par des réactions de type ion/molécule, calculées en utilisant l'équation précédente.

Il apparaît que pour des températures très basses, les rapports D/H peuvent atteindre les valeurs mesurées dans les molécules organiques extraterrestres. Seules les réactions ion/molécule dans des environnements de type interstellaire (irradiées et à basse température) peuvent donner des coefficients de fractionnement compatibles avec les observations.

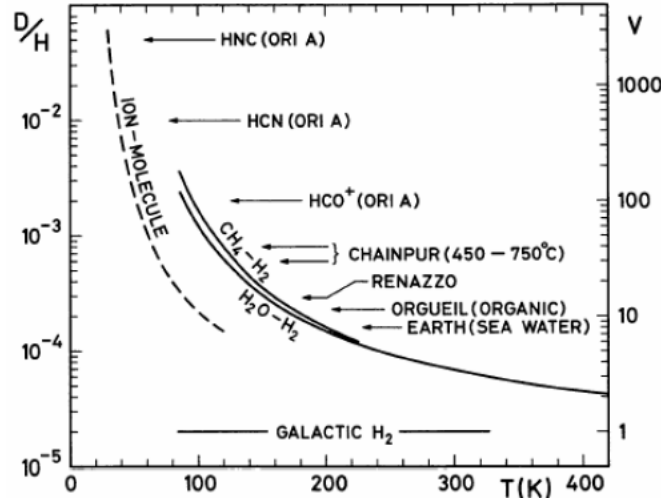


FIG. 3.4: D/H en fonction de la température, rapportés pour plusieurs objets extraterrestres et pour l'eau terrestre. Les lignes pleines représentent les compositions calculées pour un fractionnement à l'équilibre dans la nébuleuse protosolaire, les lignes pointillées représentent les compositions calculées pour un fractionnement à l'équilibre par réactions ion/molécules dans le milieu interstellaire. ORI A est une région du nuage d'Orion [84].

Origine de l'enrichissement en deutérium

La raison fondamentale pour laquelle le deutérium est "pompe" par les molécules est l'énergie de "zéro vibration" d'une liaison C-H.

On peut représenter simplement la liaison entre deux atomes A et B par un ressort de constante de raideur k_f sur lequel sont accrochés deux objets ponctuels de masses égales à la masse molaire des atomes considérés.

Les paramètres caractéristiques de ce système sont :

- la masse réduite $\mu_{AB} = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$
- la constante de force k_f

En négligeant toute sorte de frottement, notre système est assimilable à un oscillateur harmonique de pulsation propre :

$$\omega = \sqrt{\frac{k_f}{\mu_{AB}}} \quad (3.7)$$

L'analogie classique s'arrête ici car notre système est à l'échelle de l'atome donc il faut faire appel au formalisme de la mécanique quantique et, dans ce cadre, les énergies vibrationnelles quantifiées de l'oscillateur harmonique ont pour valeurs :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad (3.8)$$

avec $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ représentant les nombres quantiques vibrationnels

Le diagramme énergétique en fonction des coordonnées de vibration pour ce système est représenté ci-dessous :

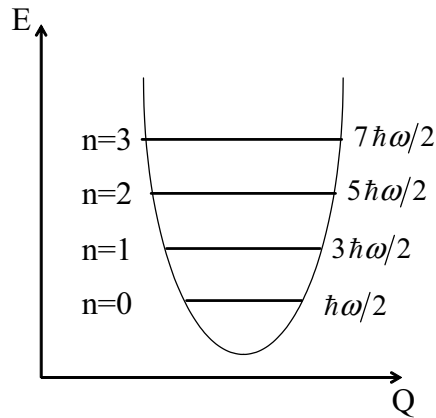


FIG. 3.5: Diagramme énergétique d'un oscillateur harmonique.

On peut comprendre le mécanisme de pompage du deutérium grâce à la théorie du complexe activé [87]. Dans notre cas, la coordonnée de réaction correspond à l'élongation de la liaison C-H dont le profil d'énergie potentielle est illustré sur la figure 3.6

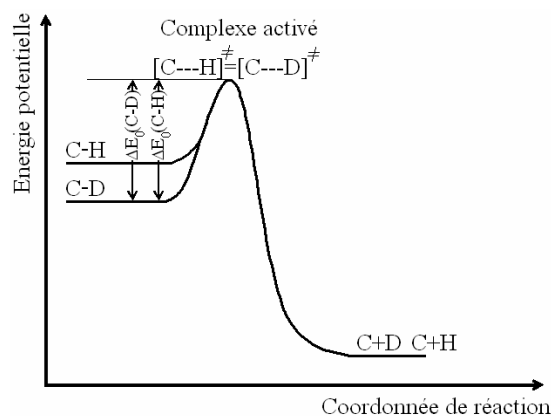


FIG. 3.6: Changements du profil de réaction correspondant à la deutération d'une liaison en cours de rupture. Le seul changement significatif concerne l'énergie de zéro vibration située plus bas pour C-D que pour C-H. De ce fait, l'énergie d'activation de C-D est supérieure à celle de C-H.

La modification essentielle qui se produit lors de la deutération est la réduction de l'énergie de zéro vibration de la liaison (l'atome de deutérium étant plus lourd (voir équation 3.7)). Pour cela, il faut supposer que la deutération affecte seulement la coordonnée de la réaction et donc que les fonctions de partition de tous les autres modes internes restent inchangés. Ainsi, seules les fonctions de partition de translation sont modifiées par la deutération, mais la masse du reste de la molécule étant généralement tellement grande que la modification est insignifiante. De plus, le profil global de la réaction n'est pas abaissé car la vibration responsable de la réaction a, dans le complexe activé, une très faible constante de force, de sorte que l'énergie de zéro vibration associée à la coordonnée de la réaction est très faible, tant dans la forme protonée que dans la forme deutérée du complexe.

En conséquence, la valeur de ΔE_0 change simplement du fait de la différence d'énergie de zéro vibration, est :

$$\begin{aligned} \Delta E_0(C - D) - \Delta E_0(C - H) &= N_A \left\{ \frac{1}{2} \hbar \omega(C - H) - \frac{1}{2} \hbar \omega(C - D) \right\} \\ &= \frac{1}{2} N_A \hbar k_f^{1/2} / 2 \left(\frac{1}{\mu_{CH}^{1/2}} - \frac{1}{\mu_{CD}^{1/2}} \right) \end{aligned} \quad (3.9)$$

k_f est la constante de force de la liaison

μ la masse réduite correspondante

Toutes les fonctions de partition étant les mêmes (par hypothèse), les constantes de vitesse des deux espèces doivent être dans le rapport :

$$\begin{aligned} \frac{k(C - D)}{k(C - H)} &= e^{-\lambda} \\ \lambda &= \frac{\hbar k_f^{1/2}}{2k_B T} \left(\frac{1}{\mu_{CH}^{1/2}} - \frac{1}{\mu_{CD}^{1/2}} \right) \end{aligned} \quad (3.10)$$

En traçant l'évolution du rapport des constantes de vitesses de dissociation en fonction de la température on constate que la deutération est très favorisée pour des températures inférieures à 50K (figure 3.7).

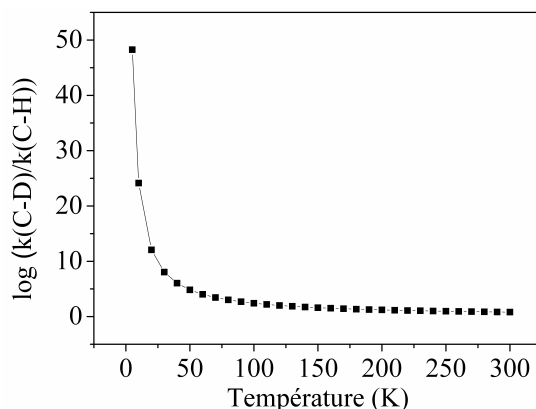


FIG. 3.7: Evolution des rapports des constantes de vitesses en fonction de la température

Un des points importants de ce travail de thèse concernera la détection et la localisation précise du deutérium dans la MOI par RPE impulsionnelle afin de déterminer l'origine interstellaire ou protosolaire de la matière organique insoluble.

A.3 Etudes antérieures sur la MOI des météorites

A.3.1 Les échantillons

Au cours de cette thèse, nous avons étudié en détail la météorite d'Orgueil et, de manière moins approfondie, la météorite de Tagish Lake. Ce sont toutes les deux des "chutes" : elles ont été observées lors de leur chute et collectées peu de temps après.

A.3.1.1 Orgueil

Cette chondrite carbonée est tombée en France le 14 mai 1864 et était composée de fragments ayant, en moyenne, la taille d'un poing (soit 10 cm de diamètre environ)(figure 3.8). Cette météorite est du type le plus primitif et sa composition élémentaire est donc très proche de la composition solaire si l'on excepte les éléments légers comme l'hydrogène et l'hélium. Elle est caractérisée par une teneur en carbone assez élevée de l'ordre de 4%. Les minéraux de la matrice sont essentiellement argileux et les indications minéralogiques montrent une altération hydrothermale intense sur le corps parent de la météorite. Tout ceci amène à penser que le corps parent d'Orgueil pourrait être le noyau d'une comète.

Nous disposons de quelques milligrammes de Matière Organique Insoluble extraite par A.Gardinier.



FIG. 3.8: *Météorite d'Orgueil (photographie provenant du MNHN).*

A.3.1.2 Tagish Lake

Cette chondrite carbonée est tombée au Canada le 18 janvier 2000 et sa fragilité intrinsèque a entraîné la rupture en plusieurs milliers de fragments dont une centaine a pu être récupérée soit une masse totale de 10 kg.

L'étude de la météorite a révélé la présence d'olivine, de chondres, d'inclusions riches en calcium et aluminium, de magnétite et de composés carbonés très riches ce qui implique qu'elle n'a pas pu être classée dans des groupes déjà connus de chondrites carbonées. De plus, le corps parent de Tagish Lake n'a jamais été modifié par la chaleur depuis sa formation il y a 4.5 milliards d'années, et l'atterrissage dans le sol gelé a permis de conserver certains fragments dans leur état initial.

Cette échantillon est unique à cause de l'extrême rareté du type de météorite, sa richesse en composés organiques, son ancienneté et la quantité significative de matière récoltée.

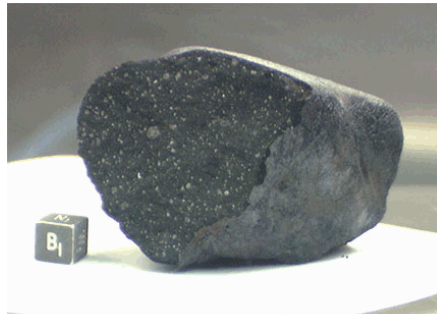


FIG. 3.9: *Météorite de Tagish Lake (photographie de Mike Zolenski NASA,JSC).*

A.3.1.3 Murchison

Nous présentons cette météorite car elle est a été étudiée précédemment par RPE [38, 46] et nous relatons quelques résultats dans ce qui suit.

Cette météorite est tombée le 28 septembre 1969 dans la province de Victoria en Australie. Cette date est particulièrement importante car elle coïncide avec le programme Apollo de la NASA pour lequel de nombreuses techniques analytiques avaient été développées dans le but d'étudier les échantillons lunaires

qui allaient être rapportés.

Murchison est une chondrite moins primitive que celle d'Orgueil mais est tout aussi riche en carbone et contient environ 12% d'eau.



FIG. 3.10: Météorite de Murchison (photographie provenant de la collection australienne de Météorites).

A.3.2 Structure de la MOI

A.Gardinier et L.Remusat [75] ont utilisé de nombreuses techniques analytiques qui ont permis d'obtenir une structure moyenne de la Matière Organique Insoluble des chondrites carbonées représentée figure 3.11. Ce modèle a utilisé les données de la RMN ^{13}C à l'état solide pour le rapport carbones protonés sur non protonés [88] (qui détermine le nombre de liaisons aliphatiques reliées aux unités aromatiques), de microscopie électronique à haute résolution pour la taille des unités aromatiques [89], d'oxydation au tétraoxyde de ruthénium pour les chaînes aliphatiques [90] et des données de pyrolyse pour les hétéroéléments [91]. La MOI extraterrestre est donc composée d'unités aromatiques de petite taille (de trois à six unités benzéniques) fortement substituées et reliées entre elles par des chaînes aliphatiques très ramifiées de deux à quatre carbones. En ce qui concerne les hétéroéléments, l'azote se situe dans les cycles (pyrrole, pyridine) car il n'est pas libéré par pyrolyse tandis que l'oxygène, au contraire, est situé sur les chaînes aliphatiques sous forme de liaison esters.

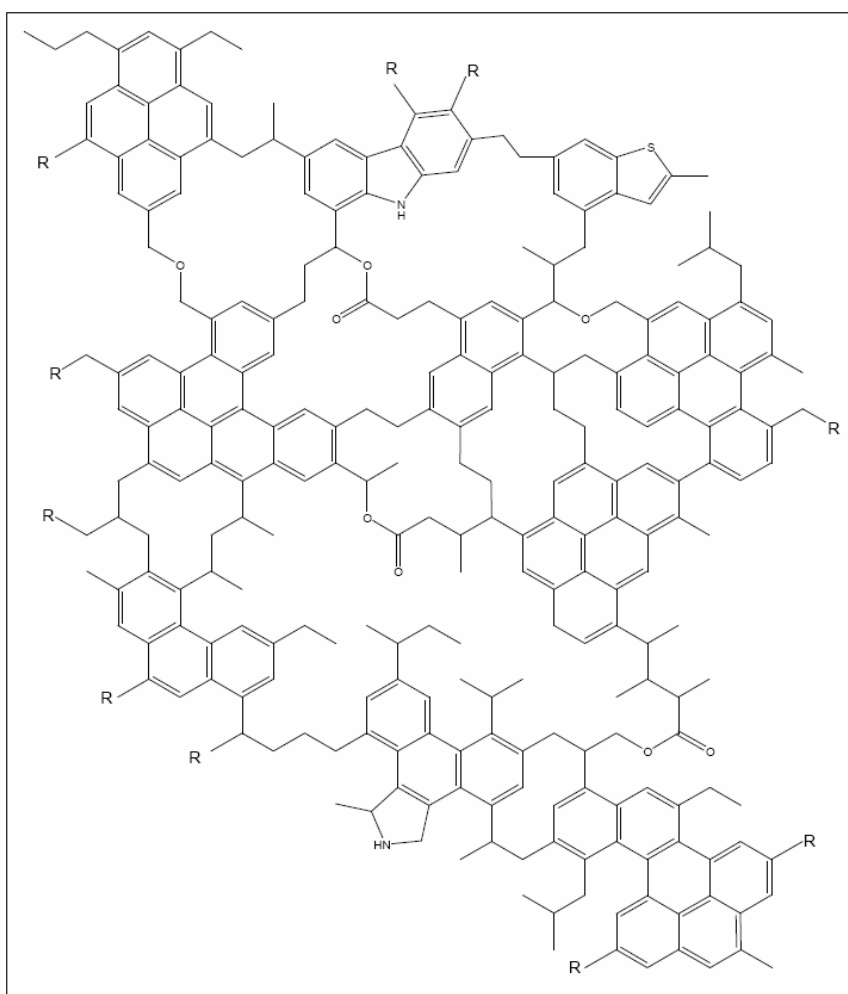


FIG. 3.11: Schéma de la structure moyenne de la MOI des chondrites carbonées proposé à partir des données obtenues sur la météorite d'Orgueil. Une des principales limitations de ce schéma est qu'il représente la structure plane alors qu'elle est très probablement organisée en trois dimensions [75].

D'autre part, L.Remusat a montré que la MOI extraterrestre présentait des différences avec son équivalent terrestre (que l'on trouve par exemple dans les charbons). Les chaînes aliphatiques sont moins ramifiées et beaucoup plus longues dans la MOI terrestre ce qui prouve que les processus de synthèse ont été différents : les kérogènes terrestres primitifs sont formés par maturation et dégradation de la matière organique d'origine bactérienne (et végétale pour la MOI récente d'âge inférieur à 540 millions d'années) alors que la matière organique extraterrestre est formée dans l'espace dans des conditions de température et de pression inconnues sur Terre.

A.3.3 Le deutérium dans la MOI des météorites

Nous avons montré précédemment toute l'importance que revêtait le deutérium dans la connaissance des premiers instants de l'univers. En 1982, il a été montré que la MOI isolée des météorites carbonées était enrichie en deutérium mais avec des rapports D/H autour de $300 - 500 \times 10^{-6}$ [92, 93, 94]. Des analyses in situ à l'aide de micro-sondes ioniques ont révélé des grandes variations d'enrichissements en deutérium à l'échelle micrométrique pouvant être expliquées par le mélange de différentes phases à rapports D/H distincts [95, 96]. Des enrichissements similaires ont été trouvés très récemment dans la MOI de la météorite d'Orgueil avec un rapport D/H maximum de 350.10^{-6} mais qui reste néanmoins inférieur aux valeurs du milieu interstellaire dense (ISM : $D/H=20000 \times 10^{-6}$)[97].

D'autre part, des mesures ont été effectuées sur la MOI de poussières interplanétaires (ou IDPs) qui ont fourni des informations généralisables. En effet, contrairement aux météorites issues de la ceinture d'astéroïdes (i.e. du système solaire interne), les poussières interplanétaires sont originaires de tout le système solaire. Les analyses ont elles-aussi montré un enrichissement important du même ordre de grandeur que pour les météorites, ce qui prouve qu'un tel enrichissement est une caractéristique de la matière organique insoluble de tout le système solaire. Cette valeur est comprise entre les rapports isotopiques de la nébuleuse protosolaire et du milieu interstellaire ce qui laisse deux possibilités pour l'origine de cette matière :

1. soit elle est d'origine interstellaire et elle a échangé le deutérium avec une source pauvre comme H_2O
2. soit elle a été synthétisée dans la nébuleuse protosolaire et elle s'est par la suite enrichie en deutérium avec les mécanismes précédemment décrits.

Jusqu'à récemment, aucune expérience n'a permis de faire indubitablement pencher la balance vers l'une ou l'autre des théories.

Par ailleurs, la MOI des météorites possède des zones de tailles inférieures à $0.2\mu m$ très concentrées en deutérium baptisées "hot-spots"[98, 99]. Une étude à l'aide de la NanoSIMS, qui possède une bien meilleure résolution que la microsonde ionique, a permis de révéler des rapports D/H pouvant atteindre 3200×10^{-6} [100] dans la météorite de Murchison (figure 3.12). Ces "hot-spots" ont été observés dans d'autres météorites, dont Orgueil (figure 3.13) et sont distribués sans motif particulier dans tout l'échantillon ce qui confirme l'observation déjà faite par Busemann [100] sur la météorite de Murchison (figure 3.12)

Plusieurs interprétations qualitatives [100, 102] ont été proposées pour expliquer ces différences de rapport D/H entre la MOI météoritique et les molécules organiques du milieu interstellaire.



FIG. 3.12: Cartographie NanoSIMS du deutérium de la MOI de Murchison mettant en évidence les hot spots à deutérium [100].

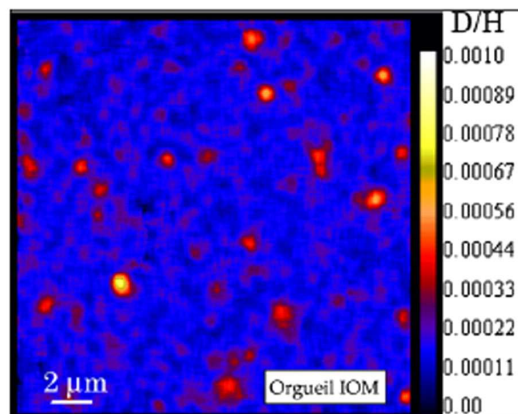


FIG. 3.13: Cartographie du deutérium de la MOI d'Orgueil par NanoSIMS mettant en évidence les hot spots à deutérium [101].

1. La première tire ses arguments de l'hétérogénéité de la distribution isotopique révélée par la pyrolyse de la MOI [103, 92]. Ceci impliquerait que le rapport D/H du composé massif provient de plusieurs composantes organiques présentant des enrichissements divers [104, 103, 105, 106]. Il est donc possible que la fraction la plus riche en deutérium ait des rapports D/H égaux à ceux du milieu interstellaire mais que leur dilution dans le composé rendrait leur détection impossible.
2. Une autre hypothèse est que la MOI est un produit interstellaire qui se

serait formé à des températures plus hautes (120K) que celles rencontrées habituellement (10-20K) [97] car il a été observé dans des *hot cores* (nuages du milieu interstellaire dense chauffés par des étoiles jeunes et chaudes) que l'enrichissement en deutérium diminuait avec la température de formation de la MOI [107, 108]. Cependant, cette première interprétation basée sur l'analogie avec l'enrichissement en deutérium observé dans le milieu interstellaire a été remise en question en raison des observations suivantes :

- Cet écart est beaucoup trop important pour que l'hypothèse de l'origine interstellaire de la MOI soit encore valable, même en considérant un rééquilibrage tardif avec le gaz protosolaire appauvri en D ou avec l'eau de l'altération hydrothermale [97].
- Les surfaces des disques protosolaires remplissent les conditions de réactions interstellaires de type ion-molécule [109], soit un degré important de ionisation causé par une irradiation massive issue d'étoiles.

Cette deuxième hypothèse suppose que la MOI a été synthétisée au sein de la nébuleuse protosolaire et qu'elle s'est ensuite enrichie en deutérium dans les zones externes plus propices car plus froides (figure 3.14).

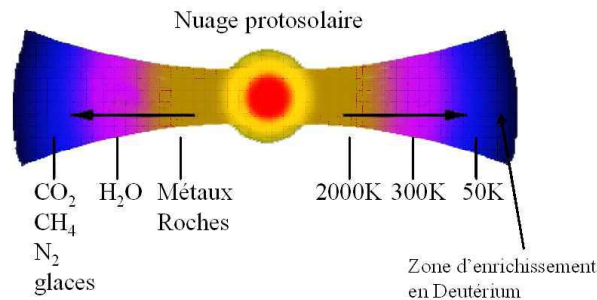


FIG. 3.14: Schéma de la nébuleuse protosolaire et du mouvement supposé de la matière organique vers les zones propices à l'enrichissement en deutérium [75].

Cette hypothèse est dérivée de la relation qui semble exister entre le rapport D/H et l'énergie de la liaison C-H dans le cas de trois types de liaisons (aromatiques, aliphatique et benzyliques) mise en évidence par L. Remusat [102] (figure 3.15).

Cette courbe est en totale contradiction avec la première hypothèse d'une origine interstellaire puisque dans ce cas, on aurait dû observer une évolution inverse : les liaisons les plus labiles auraient été plus rapidement dépourvues en deutérium. Cependant, comme les mesures d'enrichissement ont été effectuées après une pyrolyse, on ne peut exclure la possibilité d'une réorganisation isotopique du système.

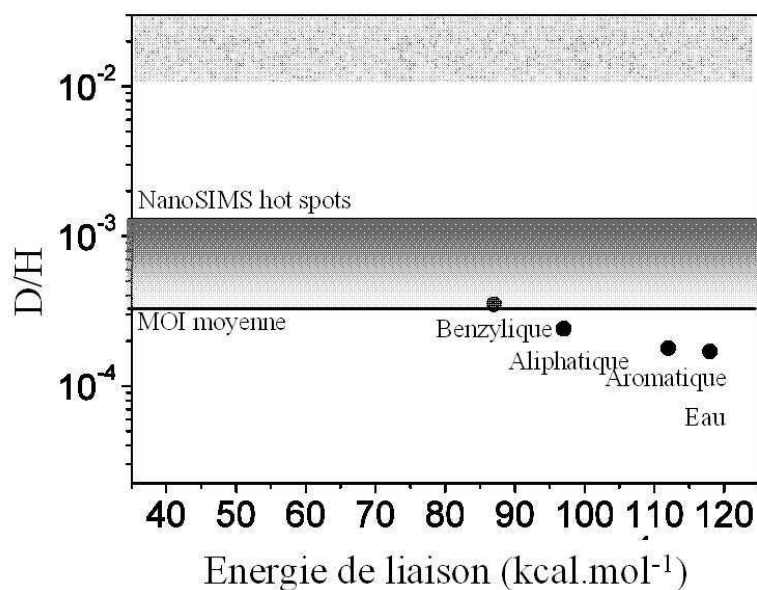


FIG. 3.15: Evolution du rapport D/H en fonction des énergies de liaisons [75].

En conclusion, il n’y a actuellement aucune preuve formelle qui permette de trancher sur l’origine interstellaire ou sur une synthèse dans le nuage protosolaire de la matière organique insoluble.

A.3.4 De la RMN à la RPE

Des mesures RMN faites par A.Gardinier et S.Derrenne [88] ont permis de quantifier par une autre méthode les différents types de carbone de la matière organique insoluble (figure 3.16).

Cependant, les résultats donnent un rapport $H/C \approx 0.9$ qui est nettement supérieur à celui mesuré par analyse élémentaire $H/C \approx 0.7$, ce qui indique que la RMN ne "voit" probablement pas tous les carbones. D’autres calculs montrent qu’il y a une proportion allant de 20% à 30% de carbones non détectés, ce qui pourrait être caractéristique de la présence d’espèces paramagnétiques car les électrons rendent les zones paramagnétiques "aveugles" à la RMN.

La présence de radicaux dans la matière organique extraterrestre n’est pas un fait nouveau car des mesures ont été faites dans les années 1960 [110, 111, 112]. Cependant, le signal composé d’une raie unique a permis simplement de ne calculer que des concentrations en spins. Ce manque d’information apportée par la RPE a fait que cette technique a été totalement délaissée pour l’étude de la MOI.

La RPE tant en ondes continues qu’en impulsions est pourtant une technique

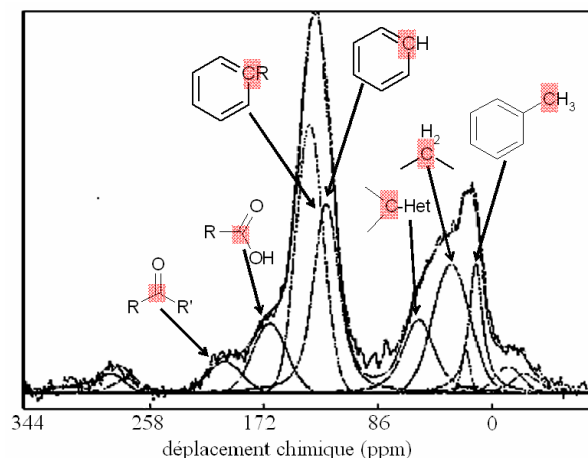


FIG. 3.16: Déconvolution du spectre RMN ^{13}C du solide de la MOI de Murchison enregistrée à une fréquence de rotation de 15kHz et un temps de contact de 1 ms [88].

très sensible et, de surcroît, non invasive. Elle ne nécessite aucune préparation d'échantillon et quelques milligrammes suffisent. Ainsi, contrairement aux techniques destructrices comme la pyrolyse couplée à la spectrométrie de masse, la RPE voit la matière dans son ensemble de manière non destructive. Les mesures effectuées par RPE en ondes continues dans les années 1960 n'ont pas apporté d'informations exploitables car le signal est composé d'une raie unique sans aucune structure apparente : quelles informations peut-on tirer de ce signal unique ? Va-t-on pouvoir déterminer la structure des radicaux ? les localiser dans le composé massif ? Les radicaux ont-ils en mémoire l'origine de la MOI ?

Avant de décrire dans la partie C les résultats obtenus par les différentes techniques de RPE impulsionnelle, nous allons d'abord rappeler les résultats obtenus par L.Binet et D.Gourier par RPE conventionnelle [38, 46, 113, 114].

B les spécificités de la MOI extraterrestre : apport de la RPE en ondes continues

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats de RPE en ondes continues obtenus sur la MOI extraite des météorites d'Orgueil, Murchison et Tagish Lake. Il a été montré que les traitements d'extraction n'ont aucune influence sur l'allure des spectres RPE et ne modifient donc par les informations contenues et propres à la matière extraterrestre [38].

B.1 Mise en évidence de centres paramagnétiques dans la MOI des météorites carbonées

Les différentes chondrites carbonées ont reçu le même traitement en vue d'isoler la MOI. Elles subissent tout d'abord un broyage suivi d'une succession d'extractions des composés solubles (à l'eau, à l'acétone et avec un mélange de dichlorométhane et de méthanol puis enfin un traitement d'attaque acide (HF+HCl) pour éliminer les phases minérales [88].

L.Binet et D.Gourier [38] ont montré que ce traitement n'affectait pas les radicaux de la MOI car les paramètres RPE (g , ΔB , intensité) restent inchangés. Nous pouvons voir ci-dessous les spectres des trois météorites étudiées :

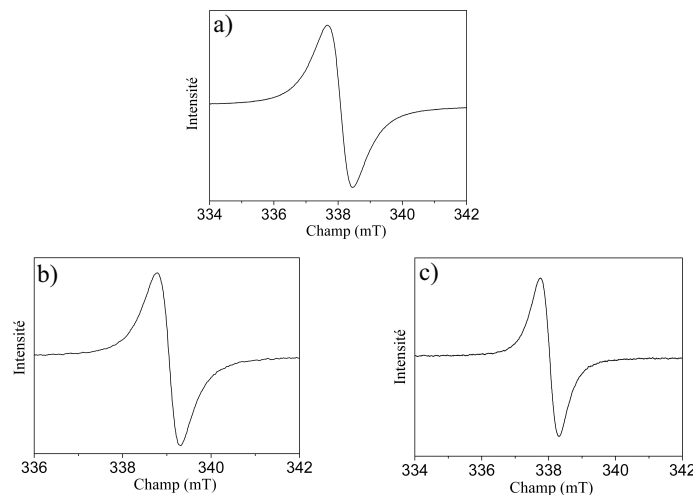


FIG. 3.17: Spectres RPE en bande X à température ambiante des météorites de Murchison (a), Orgueil (b) et Tagish Lake (c). Puissance microonde $P = 30 \text{ mW}$, fréquence microonde $\nu = 9.514 \text{ GHz}$, amplitude de modulation $B_m = 0.05 \text{ mT}$, constante de temps $\tau = 1.28 \text{ ms}$, vitesse de balayage $v = 14 \text{ mT.s}^{-1}$ [38].

Ces spectres sont composés d'une raie unique de forme lorentzienne. Les paramètres RPE sont résumés ci-dessous [38] :

	Murchison	Orgueil	Tagish Lake
facteur g	2.00310 ± 0.00004	2.00312 ± 0.00005	2.0030 ± 0.000025
Largeur de raie pic à pic	0.53 ± 0.03	0.38 ± 0.02	0.54 ± 0.03
ΔB_{pp}			
Concentration en spins ($10^{18} g^{-1}$)	1.8 ± 0.3	7.0 ± 0.8	16 ± 0.2

TAB. 3.1: Résumé des paramètres RPE des météorites de Murchison, Orgueil et Tagish Lake.

Le facteur g, sensible à la structure électronique des radicaux et à l'abondance en hétéroatomes (en particulier la teneur en oxygène [115]), a une valeur proche de celui de l'électron libre ce qui implique que les espèces paramagnétiques comportent peu d'hétéroéléments quelle que soit la météorite. De plus, les raies sont très fines et de forme lorentzienne. Ceci nous amène à penser qu'il existe une distribution restreinte de couplages hyperfins ou un phénomène de rétrécissement par échange d'Heisenberg entre les spins électroniques. La RPE en onde continue a permis de mettre en évidence deux particularités de la MOI des météorites : une hétérogénéité de la distribution des centres paramagnétiques³ et la présence d'au moins deux types de centres.

B.2 Hétérogénéité de la distribution des centres paramagnétiques

Même si les spectres RPE des météorites peuvent paraître dépourvus d'informations à cause de leur simplicité (une raie unique) et de leur symétrie (Lorentzienne), une étude détaillée de ce signal a permis d'en tirer un certain nombre d'informations. La figure 3.18 représente les intensités obtenues par double intégration des signaux RPE et normalisées pour une même quantité de spins en fonction de la racine carrée de la puissance micro-onde incidente, d'après [38].

³En raison du caractère aromatique des espèces paramagnétiques de la MOI, celles-ci sont semblables à des radicaux organiques. C'est pourquoi, tout au long de cette thèse nous les nommerons indifféremment "centres paramagnétiques" (terminologie pour les solides) ou "radicaux" (terminologie pour les molécules).

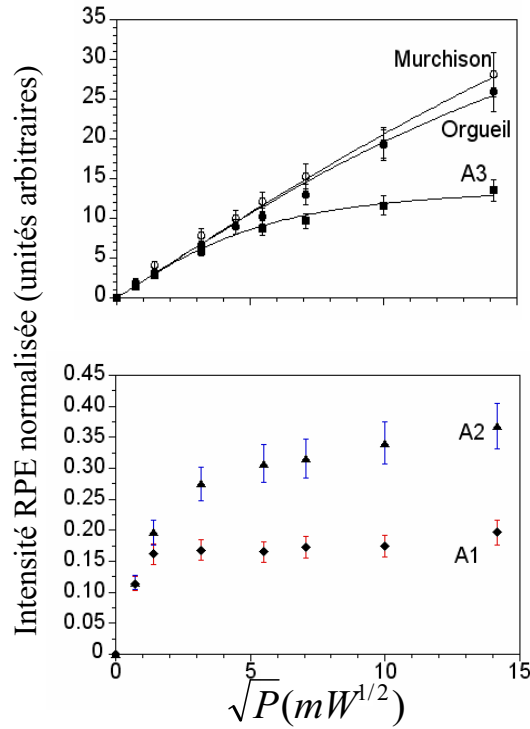


FIG. 3.18: Intensités RPE à température ambiante normées à la même concentration de spin en fonction de la racine carrée de la puissance microonde pour des charbons (notés A1, A2 et A3) et pour la MOI extraite des météorites d'Orgueil et de Murchison. Les courbes en trait plein sont calculées à partir de l'équation 3.11 [38].

Dans le cas d'une raie purement Lorentzienne l'intensité RPE normalisée est théoriquement donnée par [116] :

$$I = C \sqrt{\frac{P}{1 + \gamma^2 T_1 T_2 P / K}} \quad (3.11)$$

- C est une constante instrumentale
- $\gamma = 1.76 \times 10^9 \text{ rad.s}^{-1} . mT^{-2}$ est le rapport gyromagnétique de l'électron libre
- T_1 et T_2 sont respectivement les temps de relaxation spin-réseau et spin-spin de l'électron
- P est la puissance microonde
- K est la constante de la cavité

Grâce à la météorite de Murchison qui reste dans le domaine $\gamma^2 T_1 T_2 P / K \ll 1$ aux puissances vérifiant $\sqrt{P} < 7 mW^{1/2}$, on en déduit que $I \cong C \sqrt{P}$, ce qui donne accès à la constante instrumentale C. De plus, en se plaçant à des puis-

sances plus élevées, l'intensité vérifie l'équation 3.12 suivante :

$$I_{max} = C \sqrt{\frac{K}{\gamma^2 T_1 T_2}} \quad (3.12)$$

ce qui a permis d'accéder au produit $T_1 T_2$.

On constate expérimentalement que, lorsque la concentration de spins augmente, l'intensité I_{max} croît et, de fait, le produit des temps de relaxation $T_1 T_2$ décroît. En traçant les courbes des produits $T_1 T_2$ précédemment calculés en fonction de la concentration en spins et en les comparant à des charbons terrestres de concentrations en spins connues, on voit clairement que ceux-ci n'ont pas le même comportement que la MOI des météorites (figure 3.19).

*Temps de relaxation du spin électronique (méthode de saturation)
vs concentration de spin*

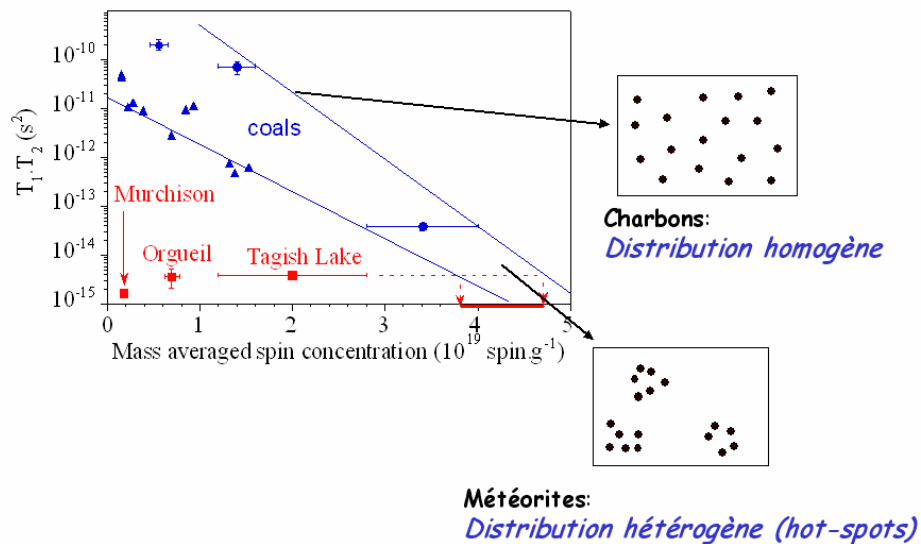


FIG. 3.19: Valeurs des produits $T_1 T_2$ des temps de relaxations spin-réseau et spin-spin en fonction de la concentration en spin pour différents charbons et météorites [38, 46].

On observe sur cette figure que, dans le cas des charbons, le produit $T_1 T_2$ décroît considérablement avec la concentration en spins. D'autre part, les points correspondant aux météorites n'ont pas du tout le même comportement que leurs équivalents terrestres car ils sont situés complètement en dehors des zones de décroissance des charbons. **Ceci peut être expliqué par le fait que les temps de relaxation sont liés à la concentration réelle ressentie par le spin électronique et non à la concentration moyenne du système. Ceci signifie qu'il existe une hétérogénéité de la distribution des spins dans la matière extraterrestre [38].** On peut estimer la valeur de cette concentration locale en translatant horizontalement les temps de relaxation dans l'enveloppe où sont

regroupées les valeurs des systèmes homogènes : on trouve un écart d'un rapport 2 pour Tagish Lake à 6 pour Murchison entre les zones très concentrées et la valeur moyenne [38, 46].

B.3 Existence d'au moins deux sortes de centres paramagnétiques

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que les radicaux de la MOI des météorites sont distribués de manière hétérogène, probablement sous forme d'"îlots" riches en radicaux séparés par des régions pauvres ou sans radicaux. La RPE en ondes continues a révélé, en utilisant cette fois-ci le magnétisme des radicaux, une deuxième caractéristique de la MOI des météorites qui la distingue clairement de la MOI terrestre [46, 114]. La figure 3.20 représente l'évolution de la concentration en spins en fonction de la température, calculée à partir de l'intensité du signal RPE [46].

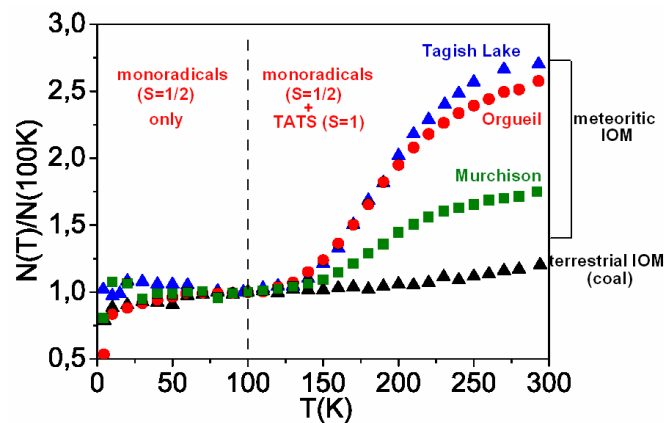


FIG. 3.20: Dépendance en température de la concentration en spins normée par rapport à la valeur à 100K de la matière organique insoluble des météorites d'Orgueil, de Murchison et de Tagish Lake [46, 114]. La variation pour un charbon terrestre (A_3) est montrée à titre de comparaison.

Dans le cas de radicaux composés uniquement de spins $S = \frac{1}{2}$, la concentration en spins est indépendante de la température si la loi de Curie est satisfaite soit $N(T)/N(100) = 1 \forall T$. La figure 3.20 nous montre que ce comportement n'est suivi que pour des températures comprises entre 20K et 120K pour les trois météorites étudiées (Orgueil, Murchison, Tagish Lake). Pour des températures inférieures à 20K, la concentration en spins décroît rapidement dans les deux types de MOI (terrestre et extraterrestre), preuve d'un appariement progressif des spins. Par contre, au-dessus de 120K, les deux MOI ont des comportements différents : dans le cas des kérogènes terrestres, la concentration

en spins reste quasiment indépendante de la température (la variation étant trop faible pour pouvoir être analysée) reflétant un magnétisme de type Curie. Concernant la matière extraterrestre, on constate que la concentration en spins augmente pour atteindre 1.6 à 2.7 fois les valeurs à basse température. La seule manière d'expliquer ce comportement pour des températures supérieures à 120K est de supposer qu'en plus des radicaux à spin $S = 1/2$, il existe des entités diamagnétiques ($S = 0$) possédant un état triplet ($S = 1$) thermiquement accessible (figure 3.21). Un tel comportement implique l'existence de diradicaux couplés antiferromagnétiquement

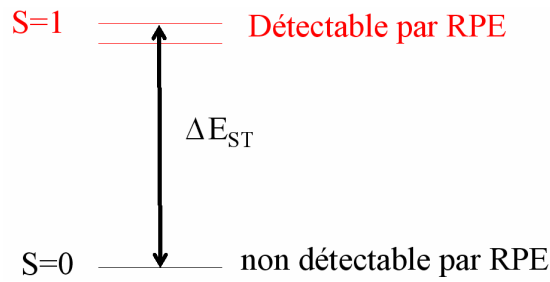


FIG. 3.21: Etats de spin d'un diradical à couplage antiferromagnétique.

Ces variations ont pu être interprétées quantitativement à l'aide d'un modèle [46] dans lequel il est supposé que les monoradicaux et les diradicaux ont des concentrations N_{mono} et $N_{di} = N_{di}^0 + N_{di}^1$, où N_{di}^0 et N_{di}^1 représentent les concentrations en diradicaux dans les états de spin $S = 0$ et $S = 1$, respectivement.

$$N_{rad} = N_{mono} + N_{di} = N_{mono} + N_{di}^0 + N_{di}^1 \quad (3.13)$$

De plus, la variation de concentration en spins en fonction de la température dépend de deux paramètres énergétiques : l'éclatement singulet-triplet $\Delta E_{ST} = E_1 - E_0$ et la variation d'entropie $\Delta\sigma = \sigma_1 - \sigma_0$ où $E_0(E_1)$ et $\sigma_0(\sigma_1)$ sont les énergies et les entropies respectivement, des états de spin singulet (triplet) des diradicaux.

L'expression théorique de la concentration en espèces possédant un spin non nul en fonction de la température est la suivante [46] :

$$N = N_{mono} + \frac{8}{3} N_{di} \frac{1}{1 + \exp(-\Delta\sigma/k) \exp(\Delta E/kT)} \quad (3.14)$$

Les résultats de l'ajustement utilisant comme variables $\Delta\sigma$ et ΔE sont représentés ci-dessous avec le tableau récapitulatif 3.2. Les concentrations N_{mono} et N_{di} ont été calculées pour le premier à très basse température et à 300K pour les diradicaux.

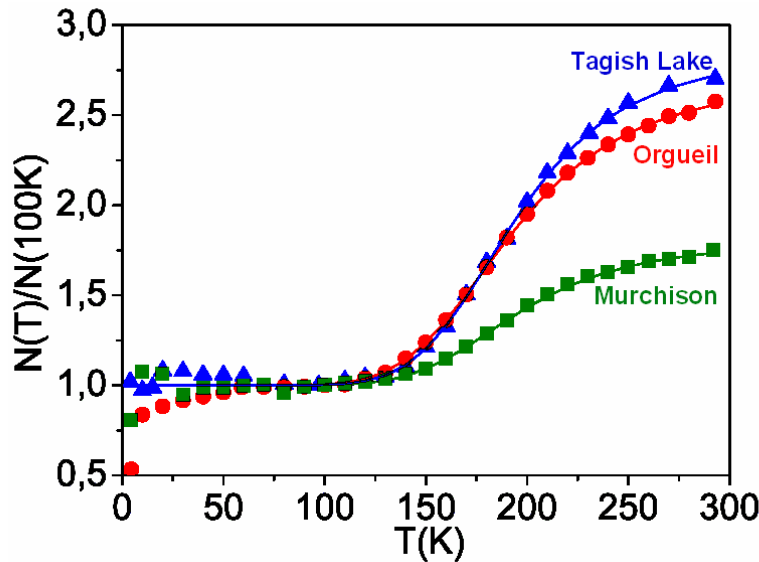


FIG. 3.22: Simulation de l'évolution de la concentration des spins en fonction de la température. Les courbes en trait plein sont calculées à partir de l'expression 3.14 [114, 46].

	% en diradicaux	$\Delta E(eV)$	$\Delta\sigma(cm^{-1}.K^{-1})$
Tagish Lake	42%	0.12	4.8
Orgueil	40%	0.10	4.2
Murchison	25%	0.10	4.3

TAB. 3.2: tableau regroupant les paramètres de la simulation de l'évolution du magnétisme [46, 114].

En premier lieu, on peut remarquer que le pourcentage des diradicaux par rapport aux radicaux est relativement important : entre 25% et 40% des espèces paramagnétiques dans les trois météorites sont des diradicaux. D'autre part, il n'est pas nécessaire de considérer une distribution de radicaux pour effectuer une régression, ce qui signifie que les diradicaux possèdent une structure moléculaire proche de celle des radicaux (même facteur g).

Les résultats les plus importants concernent les valeurs des écarts singulet-triplet et de la différence d'entropie car, à l'incertitude expérimentale près, elles ne changent pas d'une météorite à l'autre. Comme l'éclatement singulet-triplet est extrêmement sensible à la structure de la molécule, on en déduit que

les diradicaux correspondent à un même type de molécules quelle que soit la météorite alors que celles-ci ont des origines différentes (elles appartiennent à des familles différentes). Ceci est confirmé par les valeurs identiques de la variation d'entropie qui renferme entre autres comme information, l'entropie vibrationnelle liée aux modes de vibrations et donc aux nombres d'atomes.

En s'aidant de la connaissance de la structure de la MOI révélée par RMN et microscopie électronique [117, 88], tous les éléments sont réunis pour bâtir un modèle expliquant ces différents résultats [46]. La MOI étant constituée d'unités aromatiques très ramifiées de trois à quatre noyaux benzéniques de diamètre, le choix de description de ce phénomène s'est porté sur des espèces du type diradicaloïde. Un diradicaloïde est une entité aromatique qui possède au minimum deux substituants aliphatiques à la périphérie et dans deux de ces substituants, l'atome de carbone lié directement au noyau aromatique possède une liaison pendante et par la même un électron célibataire dans une orbitale p_z (figure 3.23).

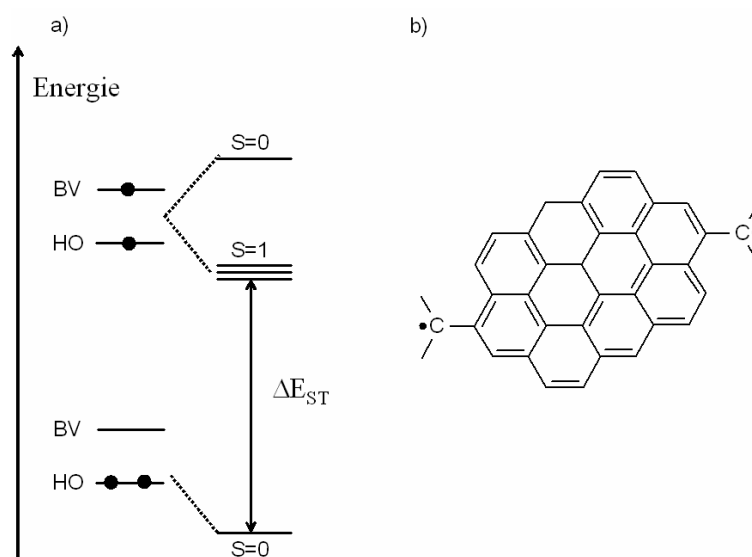


FIG. 3.23: a) Diagramme de niveaux d'énergie pour un radical contenant un TATS. b) Exemple d'un diradicaloïde. [46].

Des calculs d'énergie par DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité) évaluant la taille des unités ont montré que l'état $S = 0$ du diradicaloïde devient le plus stable si le nombre de carbones est inférieur à 40 ce qui contraint notablement le système [46]. Enfin, les valeurs expérimentales du gap singulet-triplet donnent quant à elles, un nombre de carbones compris entre 35 et 40, pour les diradicaux de la MOI des météorites [46]. Ceci est conforme avec des unités aromatiques de 3 ou 4 cycles benzéniques de diamètre déterminés par RMN et microscopie électronique [88, 89]. D'autre part, des calculs par la mé-

thode de Hückel étendu ont montré que la structure énergétique d'un diradicaloïde est favorisée par rapport à deux radicaux aromatiques distincts comportant chacun un électron célibataire si le nombre de carbones est supérieur à 30.

B.4 Rétrécissement par échange ou élargissement inhomogène ?

Les spectres RPE des radicaux (ou des diradicaux) de la MOI des météorite se caractérisent par une forme de raie Lorentzienne et une faible largeur de raie (figure 3.17) [38]. Une telle forme de raie peut avoir deux origines :

1. Soit elle est due à des interactions dipolaires entre radicaux dans un milieu magnétiquement dilué [50].
2. Soit elle est due au contraire à un phénomène de rétrécissement par échange, caractéristique d'un milieu concentré [50].

La mise en évidence d'hétérogénéité de concentration en spins indiquant l'existence probable d'"îlots" riches en radicaux séparés par des zones pauvres en radicaux auraient tendance à favoriser la deuxième hypothèse [38]. Dans ce cas, on s'attend à ce que la largeur de raie diminue lorsque la concentration en radicaux augmente (augmentation de la fréquence d'échange). C'est effectivement ce qui est observé dans la zone de température où les états triplets des diradicaux sont thermiquement activés (figure 3.24).

Une conséquence directe du phénomène de rétrécissement par échange est que la raie est homogène, c'est-à-dire qu'elle correspond à la résonance d'un seul paquet de spins. Dans le cas d'une raie Lorentzienne qui serait due à des interactions dipolaires en milieu magnétiquement dilué, la raie est inhomogène, c'est à dire qu'elle correspond à une distribution de paquets de spins individuels [50].

La RPE impulsionnelle permet de trancher entre les deux types de raies (homogène/inhomogène), car un écho de spin ne peut être obtenu que dans le cas d'une raie inhomogène [58]. De ce fait, si l'hypothèse du rétrécissement par échange est correcte, une séquence d'impulsions $\pi/2 - \tau - \pi$ (écho primaire) ou $\pi/2 - \tau - \pi - \tau - \pi/2$ (écho stimulé) ne donnera aucun écho de spin. En réalité, nous allons voir dans la partie C qui va suivre que la raie est en fait inhomogène, ce qui invalide l'hypothèse d'un rétrécissement par échange. En revanche, le caractère inhomogène, qui ouvre la porte à toute une variété de méthodologies impulsionnelles, va constituer une source très riche d'informations sur la MOI des météorites.

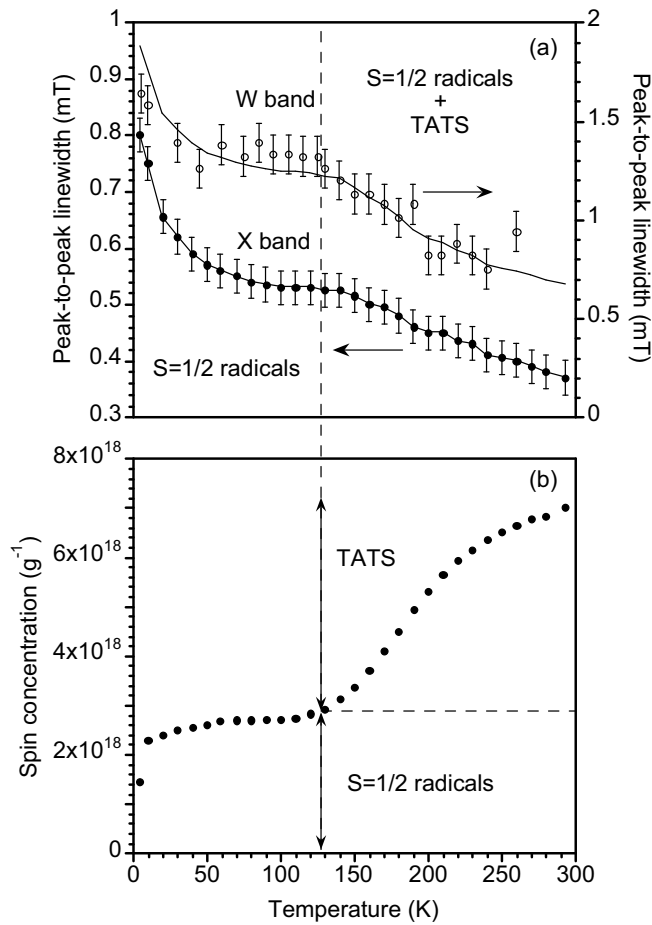


FIG. 3.24: a) Variation de la largeur de raie à 9,4 GHz (bande X) et 95 GHz (bande W) en fonction de la température. Les états $S=1$ des diradicaux sont dénommés TATS (Thermally Accessible Triplet States) sur la figure. La bande en trait plein en bande W est calculée dans un modèle de rétrécissement par échange. b) Variation de la concentration en spins en fonction de la température. Ces résultats ont été obtenus pour la météorite d'Orgueil [113].

Les travaux antérieurs par RPE en ondes continues [113, 38, 46, 114] ont bien mis en évidence deux caractéristiques propres à la MOI extraterrestre :

- Les radicaux sont distribués de manière hétérogène, avec des zones concentrées et des zones appauvries ou sans radicaux [38]. Cette hétérogénéité de la distribution des radicaux s'ajoute à l'hétérogénéité récemment observée dans la distribution des isotopes, et tout particulièrement du deutérium [100].
- Contrairement à la MOI terrestre, la MOI des météorites comprend une proportion importante (jusqu'à 40%) de diradicaux à l'état fondamental $S=0$ et état excité $S=1$ (couplage antiferromagnétique) [46, 114].

Le travail en RPE s'arrêterait là si la raie était homogène : toutes les interactions entre les spins électroniques et les spins nucléaires des radicaux seraient moyennées à zéro par l'interaction d'échange entre radicaux et des informations précieuses seraient perdues. Nous allons voir par la suite que la raie RPE, bien qu'ayant une structure non résolue, présente un caractère inhomogène. Les techniques de RPE impulsionnelle vont alors nous permettre d'explorer la structure cachée de la raie RPE et de répondre à ces trois questions : quels sont les éléments qui interagissent avec les électrons ? Quelle est la structure des radicaux ? Existe-t-il un lien entre les hot-spots à deutérium et la distribution hétérogène des espèces paramagnétiques ?

C Apport de la RPE impulsionnelle à l'étude de la MOI de la météorite d'Orgueil

Nous abordons dans cette partie l'apport de la RPE impulsionnelle à la compréhension de la structure et de la réactivité des radicaux de la MOI des météorites. Pour des raisons de sensibilité, nous nous sommes limités à la MOI de la météorite d'Orgueil, pour laquelle nous disposons d'une quantité suffisante d'échantillon.

Toutes les méthodes que nous avons utilisées sont basées sur des échos de spins. Le fait même que nous puissions détecter un écho de spin (écho primaire ou stimulé) indique que la raie est inhomogène (voir annexe 1). Cette raie RPE unique est donc la somme non résolue d'une multitude de transitions individuelles reflétant les interactions hyperfines avec les noyaux (1H , ^{13}C , etc) des radicaux, les interactions dipolaires des radicaux entre eux etc. La résolution sélective de ces interactions par les méthodes de la RPE impulsionnelle vont nous apporter une quantité d'informations structurales très fines.

Les séquences utilisées sont résumées sur la figure 3.25. Leur principe de base est décrit dans le chapitre 2, et leurs aspects plus fondamentaux sont développés en annexe.

Trois types d'interactions ont été étudiés, mettant en jeu des séquences spécifiques tenant compte du caractère hautement désordonné du matériau étudié :

- Le spin S des radicaux est obtenu à partir de la fréquence de nutation transitoire, qui est la précession de l'aimantation dans le champ microonde. Nous avons utilisé l'écho rotatoire, et plus particulièrement sa détection par un écho classique (PEANUT, Phase inverted Echo Amplitude detected NUTation) [57].
- Les interactions dipolaires entre radicaux voisins, qui permettent de mesurer leurs distances et de mettre en évidence un ordre partiel éventuel, ont été mesurées par deux méthodes indépendantes : une méthode basée sur l'écho solide (SIFTER, single frequency refocusing technique [58]) et une méthode basée sur la création de cohérences à deux quanta (DQC, double quantum coherence technique) [61].
- Les interactions hyperfines avec les différents types de noyaux ont été étudiées par les techniques de modulation nucléaire des échos de spin (ESEEM, Electron Spin Echo Enveloppe Modulation) et en particulier par les techniques à trois et quatre impulsions (ESEEM-3P et ESEEM-4P [58]). Les résultats les plus intéressants ont été obtenus par la version bidimensionnelle de l'ESEEM-4P (HYSCORE : HYperfin Sublevel CORrElation spectroscopy [55]). Des informations additionnelles sur les protons ont été apportées par une version à six impulsions de la spectroscopie HYS-CORE (HYSCORE-6P) [118]

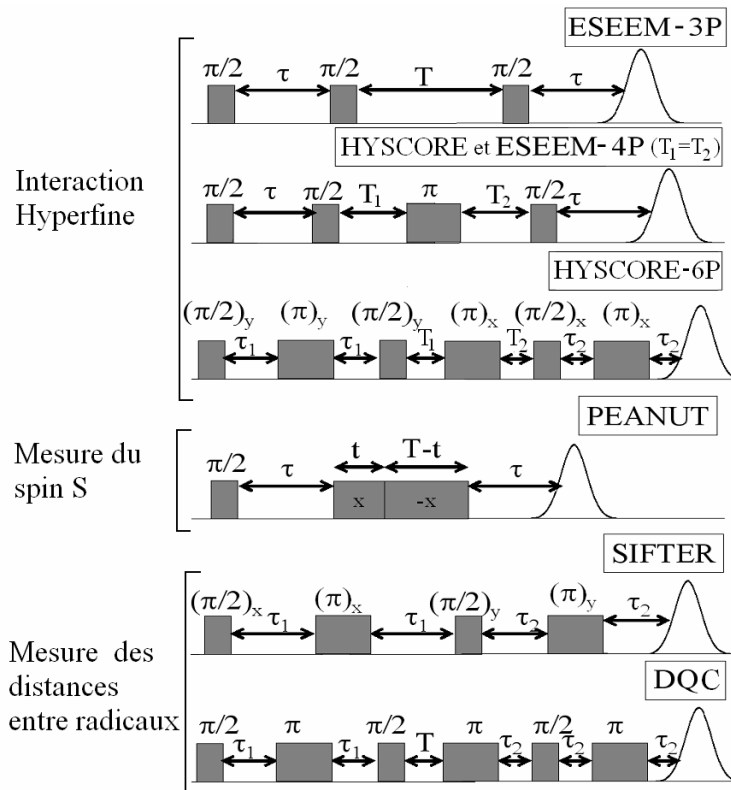


FIG. 3.25: Séquences d'impulsions utilisées pour analyser la MOI de la météorite d'Orgueil.

Toutes ces techniques vont nous permettre d'étudier la structure radicalaire de la MOI à différentes échelles : de celle du spin à celle de la dizaine de nanomètres. En adoptant une description centrifuge nous allons montrer que la RPE en impulsions permet de mettre en évidence la présence de diradicaux, un enrichissement extrême en deutérium ainsi qu'un ordre paramagnétique qui nous conduiront à une description nano- et mésoscopique de la structure radicalaire de la MOI.

C.1 Mesure de l'état de spin des radicaux

Nous avons vu dans la partie B.3 que la variation de la concentration en spins en fonction de la température mesurée par RPE en onde continue a mis en évidence des diradicaux non magnétiques ($S=0$) présentant un état triplet ($S=1$) thermiquement accessible. Grâce à la RPE en impulsions et tout particulièrement la séquence PEANUT, nous allons essayer de visualiser ces états triplets et par la même de valider l'hypothèse émise par L.Binet et D.Gourier [46].

Pour une espèce paramagnétique de spin $S \geq \frac{1}{2}$, la fréquence de nutation transitoire ω_{NT} est donnée par [56] :

$$\omega_{NT} = [S(S + 1) - m_S(m_S + 1)]^{1/2} g\beta B_1/\hbar \quad (3.15)$$

$m_S = S, S - 1, \dots, -S$ sont les projections sur z (direction du champ magnétique statique B_0) du spin S

B_1 est l'amplitude du champ microonde

On obtient donc $\omega_{NT} = g\beta B_1/\hbar$ pour une espèce à spin $S = 1/2$ et $\omega_{NT} = \sqrt{2}g\beta B_1/\hbar$ pour une espèce à spin $S = 1$, etc.

Pour une valeur donnée de B_1 , une espèce à spin 1 et une espèce à spin 1/2 ayant la même valeur de g auront donc leur fréquence de nutation dans un rapport :

$$\frac{\omega_{NT}(S = 1)}{\omega_{NT}(S = 1/2)} = \sqrt{2} \quad (3.16)$$

La méthode PEANUT se caractérise par le fait que l'on détecte deux fréquences de nutation : ω_{NT} et $2\omega_{NT}$ [57] (voir chapitre II).

Les spectres de nutation transitoire réalisés à température ambiante et à 4K sont représentés sur la figure 3.26 :

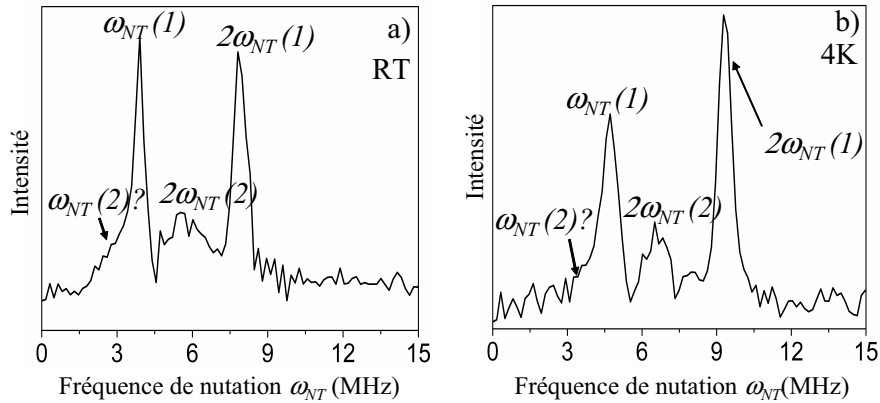


FIG. 3.26: Spectres de nutation transitoire (PEANUT) de la MOI d'Orgueil à température ambiante a) et à 4K b).

Pour les deux températures, on peut observer trois pics principaux. Par exemple, à température ambiante, deux pics à $\omega_{NT}(1) = 3.8 \text{ MHz}$ et $2\omega_{NT}(1) = 7.6 \text{ MHz}$ correspondent aux fréquences simple et double d'une seule et même espèce notée (1). Entre celles-ci, on observe une fréquence à 5.9 MHz, soit approximativement égal à $2\omega_{NT}(2) = 2\omega_{NT}(1)/\sqrt{2} = 5.37 \text{ MHz}$ ce qui semblerait signifier que l'espèce majoritaire (1) est un état triplet $S=1$ et que l'espèce (2) est un état doublet $S=1/2$. On ne peut confirmer cette hypothèse à l'aide de la

fréquence simple $\omega_{NT}(2)$ puisque celle-ci se situe dans l'épaule du premier pic.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons étudié la variation des fréquences de nutation en fonction de la racine carrée de la puissance microonde incidente \sqrt{P} , proportionnelle à B_1 . En conséquence, la fréquence de nutation de l'expression 3.15 devient :

$$\omega_{NT} = a [S(S + 1) - m_S(m_S + 1)]^{1/2} \sqrt{P} \quad (3.17)$$

où a est une constante indépendante du spin.

La figure 3.27 montre la variation obtenue à température ambiante. La droite discontinue montre que la relation 3.17 est bien vérifiée pour l'espèce (2). Comme c'est celle dont la fréquence de nutation est la plus faible, on peut faire l'hypothèse qu'elle possède un spin $S = \frac{1}{2}$, la droite discontinue a donc pour expression $\omega_{NT}(2) = a\sqrt{P}$. Une espèce de spin $S = 1$ aurait donc pour fréquence de nutation $\omega_{NT} = a\sqrt{2}\sqrt{P}$. Celle-ci est tracée en trait continu sur la figure 3.27. On constate que cette droite correspond tout à fait à la variation de $\omega_{NT}(1)$ à basse puissance microonde, ce qui indique que l'espèce (1) est bien un diradical (triplet $S = 1$) et l'espèce (2) un monoradical (doublet $S = \frac{1}{2}$).

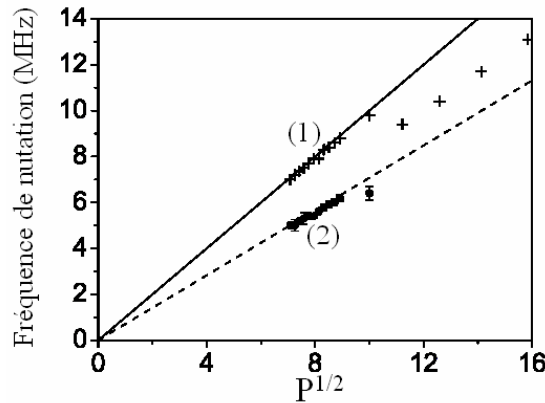


FIG. 3.27: Variation de $2\omega_{NT}$ en fonction de la racine carrée de la puissance microonde incidente pour la MOI d'Orgueil. Les fréquences doubles ont été choisies pour chaque espèce car elles sont plus facilement pointables sur le spectre PEANUT.

D'autre part, on peut noter que pour $\sqrt{P} > 10 \text{ mW}^{1/2}$, la courbe (1) présente un accident et semble se rapprocher de la droite de l'espèce (2). Ceci indiquerait donc que $\omega_{NT}(1) = a\sqrt{2}\sqrt{P}$ pour $\sqrt{P} < 10 \text{ mW}^{1/2}$ et $\omega_{NT}(1) \approx a\sqrt{P}$ pour $\sqrt{P} > 10 \text{ mW}^{1/2}$. Nous proposons l'explication suivante pour ce phénomène, qui ne remet pas en cause l'attribution de l'espèce (1) à un triplet ($S = 1$).

La figure 3.28 montre la sous-structure théorique non résolue d'une raie RPE en onde continue contenant des espèces doublet ($S = \frac{1}{2}$) et triplet $S = 1$ avec un facteur $g=2.00$ isotrope.

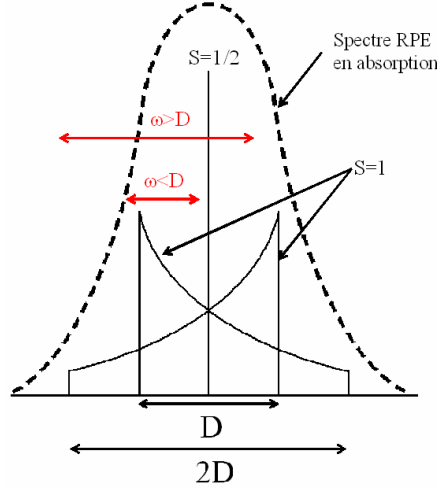


FIG. 3.28: Schéma théorique d'un spectre RPE en absorption contenant des espèces dans un état doublet $S = \frac{1}{2}$ et un état triplet $S = 1$ caractérisé par un éclatement en champ nul D . L'ensemble donne une raie non résolue si les raies individuelles ont une largeur supérieure à D .

Alors que l'état doublet donne une seule transition, un état triplet comprend deux raies séparées par $D(3\cos^2\theta - 1)$, appelé terme d'éclatement en champ nul. Les deux raies correspondent aux deux transitions $m_S = +1 \leftrightarrow m_S = 0$ et $m_S = 0 \leftrightarrow m_S = -1$ du spin $S=1$. Comme le terme d'éclatement en champ nul est anisotrope à cause du facteur $3\cos^2\theta - 1$, le spectre RPE de l'état triplet comprend une structure caractéristique avec deux extrema intenses séparés de D (pour $\theta = \pi/2$) et deux extrema peu intenses séparés de $2D$ (pour $\theta = 0$) (figure 3.28). Cette structure en "doublet de Pake" n'est cependant pas détectable sur le spectre RPE si les autres causes d'élargissement de la raie sont supérieures à D , ce qui est le cas expérimental de la MOI des météorites et rend d'autant plus difficile la détection directe d'états triplets [46]. Dans une expérience de nutation transitoire, on ne peut mesurer le spin par l'expression 3.15 que si le champ microonde B_1 sélectionne une des deux transitions $m_S = +1 \leftrightarrow m_S = 0$ ou $m_S = 0 \leftrightarrow m_S = -1$. C'est le cas si $\frac{g\beta B_1}{2\pi} < D$ (exprimé en fréquence), donc si $a\sqrt{P}/2\pi < D$. A fort champ microonde, c'est-à-dire pour $\frac{g\beta B_1}{2\pi} > D$ et donc pour $a\sqrt{P}/2\pi > D$, celui-ci irradie simultanément les deux transitions de structure fine et les expressions 3.15 et 3.17 se réduisent à $\omega_{NT} = \frac{g\beta B_1}{\hbar} = a\sqrt{P}$ quel que soit le spin S [56]. La déviation par rapport à la droite observée vers $\sqrt{P} = 10 \text{ mW}^{1/2}$ pour l'espèce (1) à spin $S = 1$ (figure 3.27) est donc due à ce changement de régime. Seuls les points expérimentaux

à basse puissance microonde se superposent bien à la droite théorique, ce qui est conforme à l'explication que nous proposons.

De plus, les spectres de nutation de la figure 3.26 ont été tracés en se plaçant au centre de la raie RPE. il peut donc être intéressant de faire une étude en faisant varier le champ magnétique afin de déceler les diverses contributions des espèces $S = \frac{1}{2}$ et $S = 1$ à la raie RPE. La figure 3.29a) montre une représentation bidimensionnelle d'un spectre de nutation en fonction du champ magnétique ainsi que les projections des intensités sur l'axe de fréquence (spectre de nutation) et sur l'axe du champ (spectre RPE).

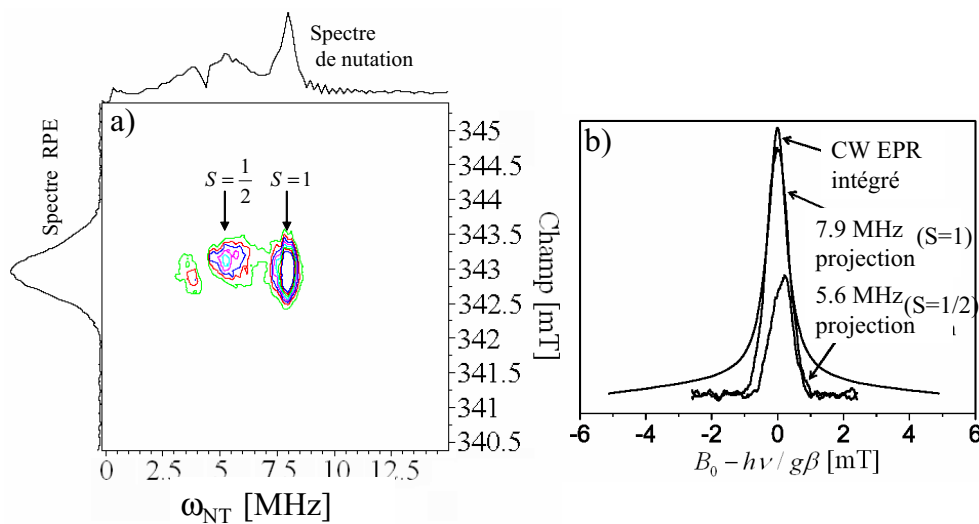


FIG. 3.29: Variation de la fréquence de nutation (PEANUT) en fonction du champ magnétique enregistrée à température ambiante sous une puissance P de 60 mW. La figure b) représente les projections des nuages PEANUT sur l'axe des champs magnétiques ainsi que l'intégrale du spectre expérimental (en rouge).

On peut observer sur ce spectre que les espèces à spins $1/2$ et 1 contribuent bien à toute la raie RPE puisque les deux "nuages" apparaissent dans les mêmes gammes de champ magnétique ce qui prouve également que l'éclatement en champ nul n'est pas résolu à cette puissance.

La figure 3.29b) montre les coupes réalisées le long de l'axe du champ aux fréquences de 7.9 MHz (espèce (1) à $S = 1$) et de 5.6 MHz (espèce (2) de spin $S = \frac{1}{2}$). Ces coupes représentent les contributions de ces espèces au spectre RPE. Bien que leur maxima soient très légèrement décalés (facteur g très légèrement différent), la comparaison avec le spectre expérimental (en rouge), montre bien que l'espèce à spin 1 domine le spectre RPE à température ambiante, ce qui avait déjà été proposé par RPE en onde continue [46].

Le plus surprenant en revanche est que les expériences de nutation montrent aussi l'existence d'états triplets à basse température. En effet, le spectre de nu-

tation transitoire à 4K est semblable à celui enregistré à température ambiante, à part un léger décalage des fréquences. D'autre part, la variation de $2\omega_{NT}$ en fonction de \sqrt{P} (figure 3.30) montre également des pentes dans un rapport $\sqrt{2}$, ce qui indique la présence simultanée d'états $S = 1$ et $S = 1/2$.

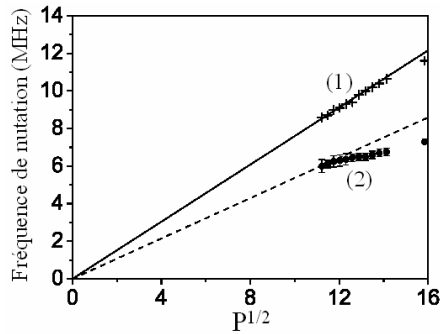


FIG. 3.30: Variation des fréquences de nutations $2\omega_{NT}$ en fonction de la racine carrée de la puissance microonde à 4K enregistrées dans les mêmes conditions que celles de la figure 3.27. Les courbes en trait plein et discontinu représentent respectivement les variations pour un spin $S = 1$ et $S = \frac{1}{2}$.

La comparaison des spectres à 4K et à température ambiante (figure 3.26) montre que le rapport d'intensité triplet/doublet=(1)/(2) est plus grand à 4K qu'à température ambiante. Ceci indique qu'à basse température nous sommes en présence de radicaux ($S=1/2$) et de diradicaux à l'état $S=1$ fondamental (espèce (1), interaction d'échange ferromagnétique). A température ambiante, la plus grande intensité des pics des espèces à $S = 1$ montre que nous sommes en présence de ces deux espèces auxquelles s'ajoute la contribution de diradicaux à l'état $S=0$ fondamental (interaction d'échange antiferromagnétique) présentant un état $S=1$ thermiquement accessible (que l'on note (1')). Ce sont ces diradicaux à spin $S=0$ qui ont été proposés dans les études antérieures par RPE en onde continue [46, 114].

En utilisant les intensités mesurées par RPE en onde continue [46] (tableau B.1) et les rapports d'intensité entre les espèces (1) et (2) (figure 3.26), il est possible d'évaluer les pourcentages de chaque type de radical dans la MOI d'Orgueil. Les résultats sont résumés dans le tableau 3.3.

Espèce	Spin S	%	Nature	Contribution au spectre RPE
(1)	S=1	47%	diradical à interaction d'échange ferromagnétique	Tout le domaine de température
(1')	S=0 (S=1 thermiquement accessible)	41%	diradical à interaction d'échange antiferromagnétique	Contribution pour T>130K
(2)	S=1/2	12%	radical	Tout le domaine de température

TAB. 3.3: Récapitulatif des espèces mises en évidence par nutation transitoire.

Il est remarquable de noter qu'environ 88% des espèces radicalaires de la MOI sont des diradicaux. Ceci est contraire à la MOI terrestre (charbons,...) où les tentatives de détection d'états triplet ont toujours échoué [119].

En conclusion, les expériences de nutation transitoire ont permis de montrer que la MOI de la météorite d'Orgueil présente trois types de défauts paramagnétiques :

- Des monoradicaux ($S = 1/2$) minoritaires
- Des diradicaux à interaction ferromagnétique ($S = 1$ fondamental)
- Des diradicaux à interaction antiferromagnétique ($S=0$ fondamental)

Ces deux types de diradicaux sont en quantités approximativement égales et représentent près de 90% de l'ensemble des défauts paramagnétiques de la MOI. Ce caractère diradicalaire des défauts paramagnétiques de la MOI météoritique n'a pas d'équivalent dans la MOI terrestre.

C.2 Mise en évidence d'un enrichissement extrême en deutérium des espèces radicalaires

Comme nous l'avons souligné dans la partie A.2.3, le deutérium, ou plus exactement le rapport D/H, est un marqueur cosmochimique très important de l'histoire de la matière organique du système solaire. Les méthodes utilisées par les géochimistes (spectrométrie de masse, microsonde ionique et la NanoSIMS) permettent de faire des mesures très précises des abondances isotopiques (moyennes ou locales), mais ne permettent pas d'identifier directement les types de liaison C-H sur lesquelles se localise le deutérium. Nous allons montrer que la mesure des interactions hyperfines avec le deutérium par les techniques de RPE impulsionnelle apportent des informations tout à fait originales permettant de mieux contraindre les modèles proposés pour l'origine

de la MOI des météorites.

C.2.1 Identification du deutérium dans les radicaux

L'interaction hyperfine non résolue avec le proton 1H (noté par la suite H) et, dans une moindre mesure avec les noyaux ^{13}C , sont partiellement responsables de l'élargissement inhomogène de la raie RPE. L'autre cause de l'élargissement est liée aux interactions dipolaires entre radicaux⁴ voisins (voir partie C.3). Les méthodes de choix pour étudier sélectivement les interactions hyperfines non résolues sont basées sur la modulation de l'écho de spin (ESEEM : Electron Spin Echo Enveloppe Modulation) à 2 impulsions (ESEEM-2P), à 3 impulsions (ESEEM-3P) et à 4 impulsions (ESEEM-4P). Ces méthodes sont décrites succinctement dans le chapitre 2 et leurs aspects plus théoriques sont détaillés en annexe. Les spectres ESEEM se manifestent par des pics à des fréquences reflétant la nature des noyaux en interaction avec l'électron et l'énergie (la fréquence) de ces interactions. Nous excluons dès à présent l'ESEEM-2P, dont la résolution est trop médiocre pour apporter des informations utiles sur un matériau aussi complexe.

L'ESEEM-3P (figure 3.31) montre une interaction avec des protons H et des noyaux ^{13}C ce qui n'est guère surprenant car ce sont les éléments prépondérants de la MOI. En revanche, le signal ^{13}C est assez large, ce qui peut dissimuler la présence de nombreux noyaux dont les fréquences sont inférieures à 4 MHz . En particulier, on peut se demander si le signal vers 2.3 MHz et l'épaule vers 4.6 MHz ne sont pas dus au deutérium 2H ($\nu_I = 2.25\text{ MHz}$) et à son pic de combinaison à $2\nu_I$.

Nous avons donc choisi d'utiliser une autre séquence d'impulsions, l'ESEEM-4P, afin d'essayer de mieux résoudre cette zone délicate. En effet, cette technique présente un avantage par rapport à l'ESEEM-3P : on obtient des pics de combinaisons centrés sur les fréquences $2\nu_I$, en plus des pics centrés sur les fréquences nucléaires ν_I . De plus, pour s'affranchir des phénomènes de "blind-spots" propres aux séquences ESEEM 3P et 4P (voir annexe 1), les expériences ont été menées à différentes valeurs de τ comprises entre 100 et 300 ns par pas de 8 ns⁵. La figure 3.32 représente un spectre ESEEM-4P à $\tau = 100\text{ ns}$ et $\tau = 196\text{ ns}$.

Le premier spectre ($\tau = 100\text{ ns}$) met bien en évidence un pic de combinaison du ^{13}C à $2\nu_I$ et le pic du proton ainsi que sa combinaison à $2\nu_I$. Il permet en outre de séparer les protons distants du centre du radical des pro-

⁴Par la suite, nous nommerons "radicaux" indistinctement les monoradicaux et les diradicaux

⁵on rappelle que τ est le délai séparant les deux premières impulsions $\pi/2$ (voir figure 3.25 et annexe)

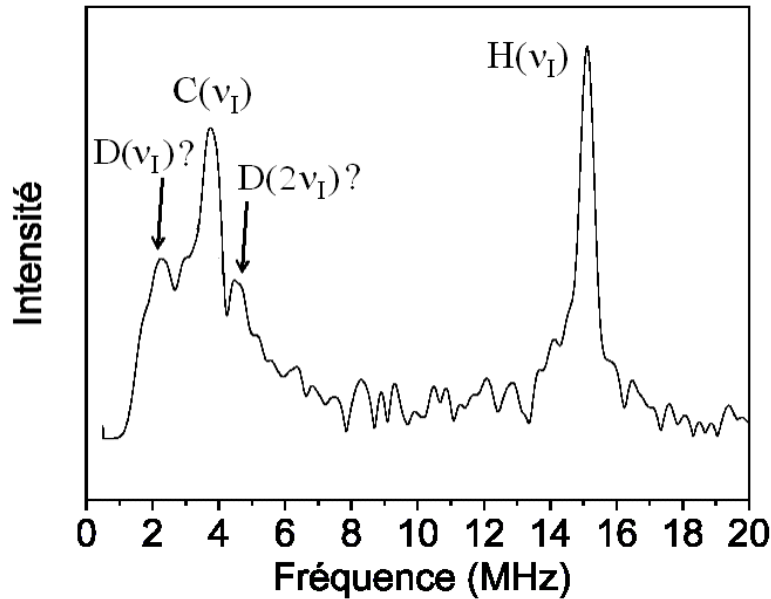


FIG. 3.31: Spectre ESEEM 3P à 10K enregistré à $\tau = 136 \text{ ns}$ de la MOI d'Orgueil. Des impulsions de 16 ns ont été choisies pour l'impulsion $\pi/2$.

tons locaux : les premiers donnent un pic fin à la fréquence nucléaire tandis que les autres donnent un signal plus large. En revanche, concernant les fréquences inférieures à 4 MHz, on observe un massif qui pourrait correspondre aux noyaux ^{13}C , ^{29}Si voire du deutérium mais il n'est pas possible de l'affirmer. Le deuxième spectre effectué à $\tau = 196 \text{ ns}$ illustre bien, quant à lui, la nécessité de l'étude à différents τ . Cette fois-ci le signal maximum des basses fréquences est centré autour de 2.2 MHz qui est exactement la fréquence nucléaire du deutérium. Cependant pour ne pas se perdre en conjectures, nous avons appliqué la séquence HYS-CORE. Celle-ci, contrairement à la précédente, donne un spectre en deux dimensions ce qui permet de cartographier avec plus de précision les noyaux présents ainsi que les couplages mis en jeu (voir chapitre II).

On peut voir figure 3.33 une représentation à 3 dimensions d'un spectre HYS-CORE réalisé à $\tau = 136 \text{ ns}$. Ce temps a été choisi car le spectre n'est alors que peu affecté par les phénomènes de blindspots (voir annexe 1). De plus, seul le quadrant positif ($\nu_1 > 0, \nu_2 > 0$) est représenté car il n'y a pas de noyaux dont le couplage A vérifie la condition $A > 2\nu_I$ (avec ν_I la fréquence du noyau considéré⁶).

On remarque immédiatement l'intérêt de cette séquence où l'on peut d'ores

⁶Par la suite, on utilisera indistinctement les fréquences ν (en MHz) et les pulsations, ou fréquences angulaires $\omega = 2\pi\nu$.

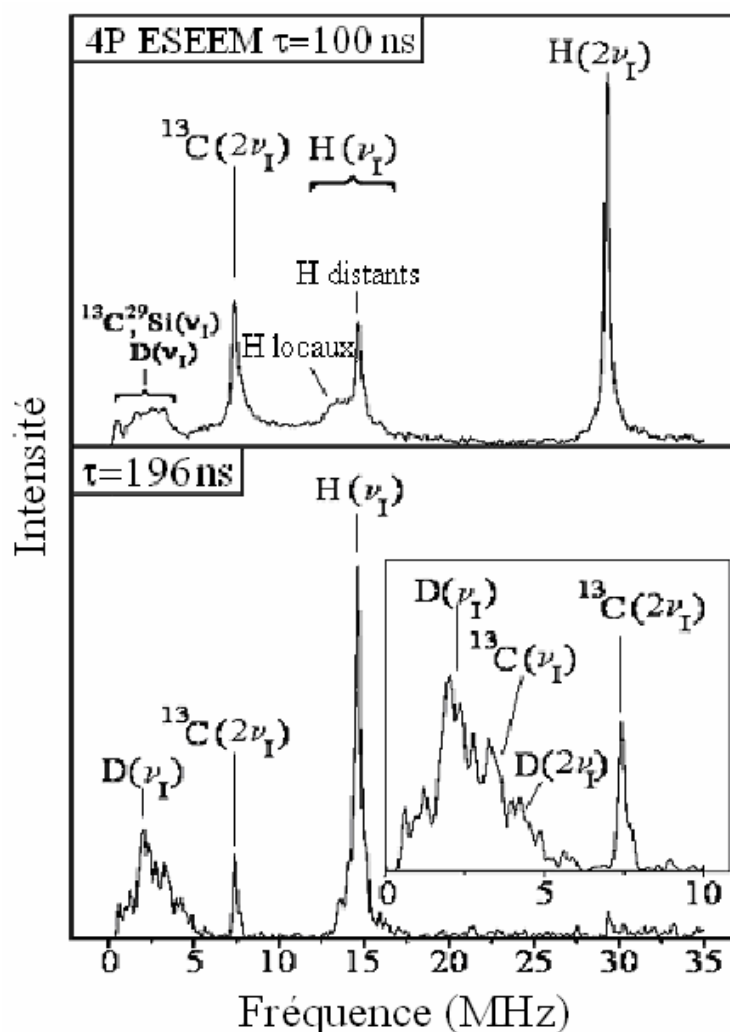


FIG. 3.32: Spectres ESEEM-4P à $\tau = 100$ ns et $\tau = 196$ ns effectués à 9K pour la MOI de la météorite d'Orgueil. Des impulsions de 12 et 24 ns ont été prises respectivement pour les impulsions $\pi/2$ et π .

et déjà évaluer l'intensité et la diversité des couplages protons et carbone. En effet, pour rappel, dans le cas d'un spectre HYSORE, les fréquences nucléaires (à l'interaction dipolaire près) sont situées à l'intersection du signal et de la diagonale d'équation $\nu_1 = +\nu_2$ et les couplages sont mesurables grâce à l'éloignement par rapport à cette diagonale le long de la droite d'équation $\nu_1 = 2\nu_I - \nu_2$.

D'autre part, on peut constater que la zone des basses fréquences est plus facilement interprétable mais pour s'en rendre compte il faut tracer le spectre sous forme de projection dans le plan des fréquences (figure 3.34).

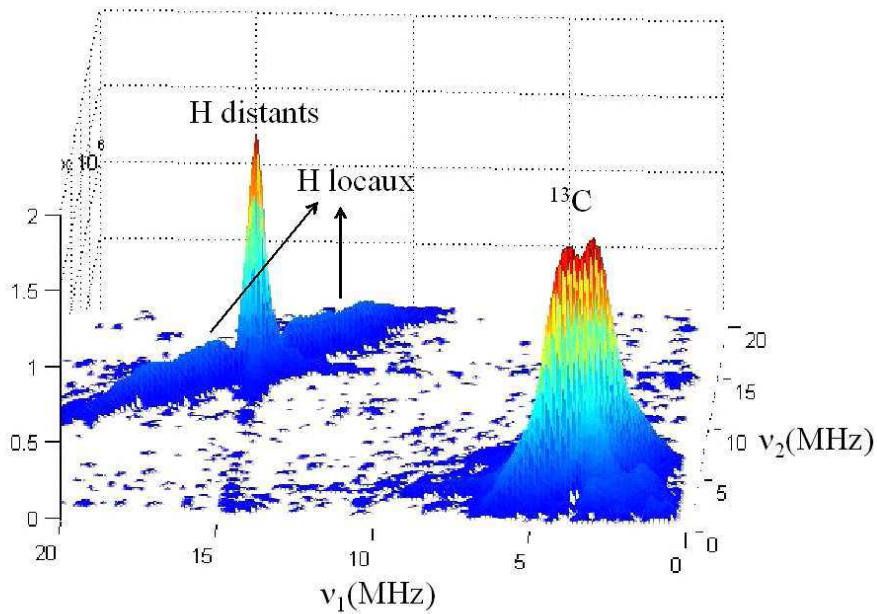


FIG. 3.33: Représentation à 3 dimensions du spectre HYSCORE à $\tau = 136$ ns de la MOI d'Orgueil réalisé à 9K. Des impulsions de 16 ns et 32 ns sont utilisées pour les impulsions $\pi/2$ et π .

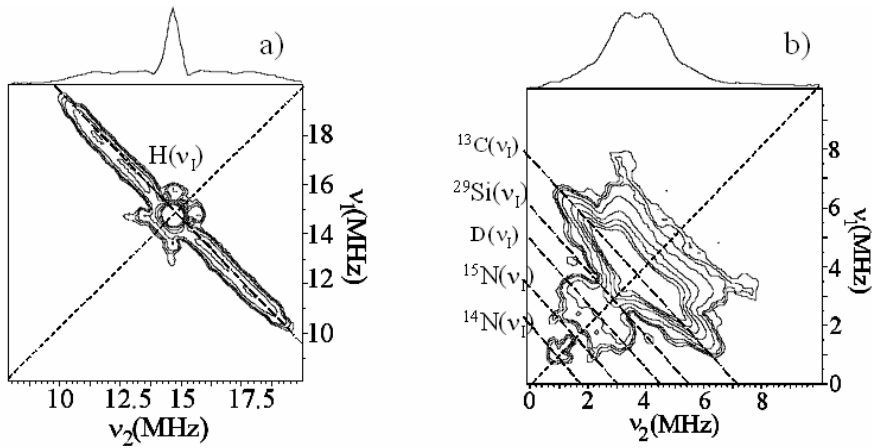


FIG. 3.34: Projection du signal proton dans le plan des fréquences (a) et du spectre HYSCORE des basses fréquences (b). Les spectres représentés au sommet des diagrammes représentent la projection du spectre HYSCORE sur l'axe ν_2 .

Grâce à ces projections, on peut déterminer les types de noyaux présents dans les radicaux ou à proximité et dont les signaux étaient dissimulés dans les spectres ESEEM. On peut observer ici nettement un pic à 1 MHz correspondant au ^{14}N , deux pics centrés à 1.1 MHz attribuables au ^{15}N , un "ridge" centré à $\nu_1 = 3.7$ MHz caractéristique du ^{13}C mais surtout un signal centré à

2.2 MHz dont l'origine ne fait plus aucun doute, car il est exactement à la fréquence du deutérium. Il est important de noter que des signaux de deutérium n'ont jamais été observés par ESEEM ou HYSCORE sur des échantillons terrestres en abondance naturelle, ce qui prouve la présence de cet élément dans la MOI météoritique à des concentrations du moins de l'ordre du pourcent, seuil de détection de la RPE en impulsions.

La présence de deutérium dans les radicaux étant maintenant un fait avéré, il est nécessaire d'essayer de quantifier ce résultat. En effet, ce très fort enrichissement très important autour de 1% peut avoir des implications cosmochimiques importantes car on se situe dans le domaine des rapports isotopiques interstellaires.

C.2.2 Estimation du rapport D/H

C.2.2.1 Méthode

La RPE en impulsions permet beaucoup plus difficilement la mesure d'abondance que la RPE en onde continue car l'intensité du signal ne dépend malheureusement pas que de la concentration en espèces paramagnétiques [116]. En effet, de nombreux paramètres tels que les effets de blindspots, la proportion du couplage dipolaire dans l'interaction hyperfine ou l'interaction quadrupolaire déterminent l'intensité des pics ESEEM et HYSCORE. Ces facteurs étant liés à la structure des espèces et au noyau étudié, la méthode de dosage qui semble la plus appropriée est de recourir à une espèce aromatique radicalaire de référence possédant des constantes de couplage hyperfin du même ordre de grandeur mais dont on connaîtrait le rapport D/H. Ainsi, il suffit de comparer les rapports des intensités des pics HYSCORE afin d'obtenir une estimation de la concentration par comparaison avec la référence.

Notre choix s'est porté sur la molécule de biphényle représentée figure 3.35.

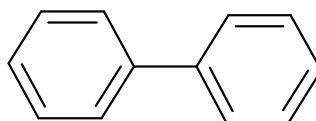


FIG. 3.35: molécule de biphényle qui, piégée dans une zéolithe, crée une paire électron-trou au bout de 48h, donnant un signal RPE avec une raie unique ainsi que des signaux ESEEM et HYSCORE semblables aux signaux de la MOI [120].

L'échantillon de référence a été préparée par A. Moissette (voir référence [120] pour le protocole expérimental) en mélangeant 1% en masse de biphényle perdeutééré (où tous les hydrogènes sont substitués par des deutériums) avec 99% de biphényle non deutéré. La structure de cette molécule ressemble à celle des HAP de la MOI extraterrestre puisque qu'elle possède un électron délocalisé sur les orbitales π d'entités aromatiques de petite taille. Ainsi, les

couplages hyperfins doivent être comparables.

Le spectre HYSORE de la référence a été enregistré dans les mêmes conditions que celui de la MOI d'Orgueil. On obtient le spectre de la figure 3.36 :

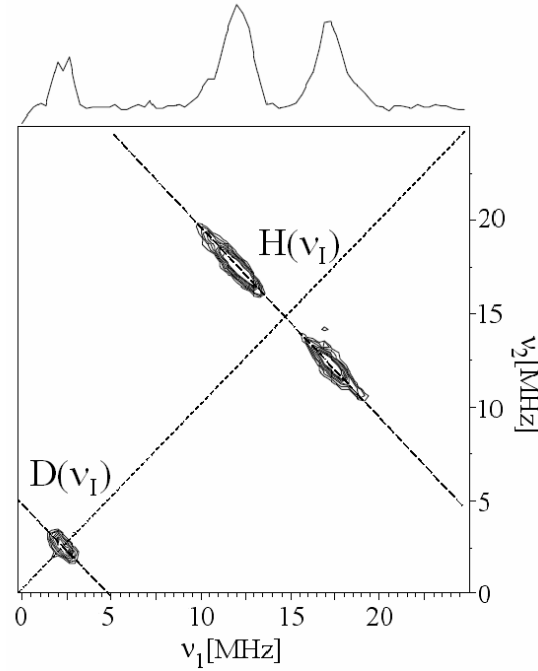


FIG. 3.36: Spectre HYSORE de l'échantillon de référence (biphényle deutéré à 1% absorbé sur une zéolithe) enregistré dans les mêmes conditions que la MOI d'Orgueil. Des temps de 16 ns et 32 ns ont été pris respectivement pour les impulsions $\pi/2$ et π .

Il ne reste plus qu'à calculer le rapport D/H de la MOI radicalaire d'Orgueil. Pour cela, on utilise le fait que dans le cas d'isotopes situés sur les mêmes sites on peut écrire [58] :

$$\frac{k_D}{k_H} = \frac{I(D)(I(D) + 1)}{I(H)(I(H) + 1)} = \frac{8}{3} \quad (3.18)$$

avec $I(D)=1$ (respectivement $I(H)=1/2$) le spin nucléaire du deutérium (respectivement de l'hydrogène) et k_D (k_H) la profondeur de modulation ESEEM/HYSORE pour les deux noyaux.

De plus, comme l'on sait que l'intensité est proportionnelle à la profondeur de modulation et à la quantité de noyaux [58], on peut en déduire directement l'expression du rapport D/H dans les radicaux :

$$\begin{aligned} (D/H)_{Orgueil} &= \frac{(I_D/I_H) \times (D/H)_{ref}}{(I_D/I_H)_{ref}} \\ &= (15000 \pm 5000) \times 10^{-6} \end{aligned} \quad (3.19)$$

avec $(D/H)_{ref} \approx 10^{-2}$ et I_D et I_H représentant les intensités HYSORE des signaux de l'hydrogène et du deutérium. Celles-ci ont été mesurées en calculant l'aire sous la projection selon les "ridges" des noyaux considérés.

Cette valeur de D/H des radicaux est extrêmement importante par rapport à l'enrichissement moyen de la MOI ($D/H = 350 \times 10^{-6}$ pour Orgueil) car on se rapproche des valeurs des molécules interstellaires ($D/H = (20000 \pm 10) \times 10^{-6}$).

La source principale d'incertitude de notre mesure est la pesée du biphényle perdeutééré. Cependant, on peut montrer que notre valeur expérimentale $D/H = (20000 \pm 10) \times 10^{-6}$ est probablement sous-évaluée !

C.2.2.2 Un rapport D/H sous évalué ?

Pour répondre au mieux à ce problème, il faut reconsidérer l'expression de l'intensité d'un signal HYSORE et donc de la profondeur de modulation. De plus, il faut utiliser une information primordiale qui sera démontrée plus tard : les deutériums sont majoritairement situés en position benzylique.

La profondeur de modulation a pour expression générale (voir annexe) :

$$k = \left(\frac{B\omega_I}{\omega_\alpha\omega_\beta} \right)^2 = \left(\frac{B\omega_I}{\sqrt{(\omega_I + A/2)^2 + (B/2)^2} \sqrt{(\omega_I - A/2)^2 + (B/2)^2}} \right)^2$$

où $\omega_I = 2\pi\nu_I$ est la fréquence de Larmor du noyau, (3.20)

ω_α et ω_β sont les fréquences HYSORE

et où les couplages hyperfins B et A (termes pseudoséculaire et séculaire) sont définis dans l'annexe.

Ainsi dans le cas du biphényle de référence, les deutériums et les protons étant localisés sur des sites équiprobables, on en déduit que les interactions dipolaires et isotropes ne diffèrent que du quotient des rapports gyromagnétiques nucléaires g_N , soit :

$$\frac{{}^H A}{{}^D A} = \frac{{}^H B}{{}^D B} = \frac{\omega_I(H)}{\omega_I(D)} = \frac{g_N(H)}{g_N(D)}$$
(3.21)

On peut donc exprimer facilement le rapport des intensité HYSORE du deutérium et du proton :

$$\left(\frac{I_D}{I_H} \right)_{ref} = \frac{k_D}{k_H} \times (D/H)_{ref}$$

$$= \frac{8}{3} (D/H)_{ref}$$
(3.22)

La situation est plus complexe dans le cas de la MOI d'Orgueil car on ne peut pas faire la simplification précédente. En effet, la simulation des spectres HYSORE du deutérium montre que ceux-ci sont localisés sur des carbones benzyliques alors que les protons sont distribués sur les carbones aromatiques et

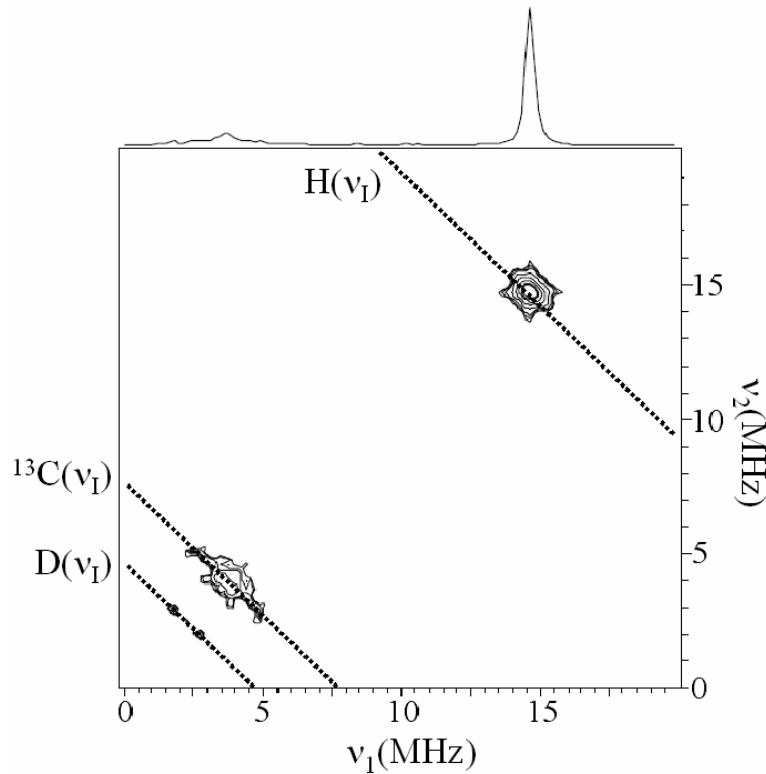


FIG. 3.37: Spectre HYSCORE de la MOI de Tagish Lake enregistré à 10K à $\tau = 136ns$. Des temps de $16ns$ et $32ns$ ont été pris pour les impulsions $\pi/2$ et π .

les carbones benzyliques (voir plus loin partie C.4). Or, un hydrogène (deutérium) benzylique se caractérise par un rapport B/A très inférieur à celui d'un hydrogène (deutérium) aromatique. En d'autres termes, un hydrogène (deutérium) aromatique a une profondeur de modulation k plus élevée que celle d'un hydrogène (deutérium) benzylique. Ceci entraîne qu'à rapport D/H égal, le biphenyle de référence présente un rapport d'intensité HYSCORE I_D/I_H supérieur à celui de la MOI. On arrive donc à la conclusion que le rapport (D/H) de la MOI est sous-estimé et doit être supérieur à 15000×10^{-6} .

Enfin, il est intéressant de noter que l'enrichissement en deutérium n'est pas l'apanage de la MOI d'Orgueil car le spectre HYSCORE de la MOI de Tagish Lake (figure 3.37) révèle également la présence de deutérium, fait qui traduit à lui seul l'importance de l'enrichissement bien qu'il n'ait pu être quantifié. Toutefois, on peut estimer qu'il est du même ordre de grandeur que dans la MOI d'Orgueil.

C.2.2.3 Contribution des radicaux à l'enrichissement total en deuterium ?

(réf article Rémusat astrophysical journal)

Après avoir mis en évidence cet enrichissement extrême en deutérium des radicaux, on peut se demander dans quelles proportions ceux-ci contribuent à l'enrichissement moyen de la MOI : nous allons donc estimer ce rapport que l'on note $(D/H)_{total\ rad}$ défini par l'expression suivante :

$$(D/H)_{total\ rad} = \left(\frac{H_{rad}}{H_{tot}} \right) \times (D/H)_{rad} \times N \quad (3.23)$$

où H_{rad} est la concentration en hydrogènes situés sur les radicaux riches en deutérium

H_{total} la concentration des hydrogènes organiques de la MOI massive

$N=6$ représente le rapport entre la concentration locale et la concentration moyenne en radicaux[38]

$(D/H)_{rad} \leq 1.5 \times 10^{-2}$ la valeur de D/H mesurée pour les radicaux de la MOI

En supposant que le rapport H/C des radicaux est le même que celui de la matière organique massive, on peut calculer le rapport H_{rad}/H_{total} selon :

$$\frac{H_{rad}}{H_{total}} = \frac{[spin]}{C} \times N_C \quad (3.24)$$

$[spin] = 7 \times 10^{18} spins.g^{-1}$ est la concentration moyenne en spin de la MOI d'Orgueil [38];

$[C] = 3.5 \times 10^{22} g^{-1}$ (70% en masse de carbone de la MOI) est la concentration atomique de carbones par gramme de la MOI ;

N_C est le nombre moyen d'atomes de carbone dans chaque unité aromatique [89]

La plus grande incertitude se situe au niveau de N_C parce qu'il dépend du nombre de carbones réellement "vus" par un spin électronique. Selon des calculs théoriques [46], le nombre de noyaux aromatiques doit être proche de trois ou quatre unités ce qui correspond à un nombre de carbones compris entre douze et vingt-quatre. Nous obtenons donc :

$$\frac{H_{rad}}{H_{total}} = (3.6 \pm 1.2) \times 10^{-3} \quad (3.25)$$

L. Binet et D.Gourier ont montré que les radicaux étaient distribués de manière hétérogène dans la MOI et que la concentration locale était six fois supérieure à la valeur moyenne ($N=6$). La contribution des radicaux à l'enrichissement

total en deutérium (équation 3.23) est donc égale à :

$$\begin{aligned} (D/H)_{\text{total rad}} &= \left(\frac{H_{\text{rad}}}{H_{\text{tot}}} \right) \times (D/H)_{\text{rad}} \times N \\ (D/H)_{\text{total rad}} &\approx 3.6 \times 10^{-3} \times 1.5 \times 10^{-2} \times 6 = 324 \times 10^{-6} \\ (D/H)_{\text{total rad}} &= 324 \times 10^{-6} \end{aligned} \quad (3.26)$$

Cette valeur importante correspond à la valeur moyenne de l'enrichissement de la MOI ($D/H = 350 \times 10^{-6}$), ce qui implique que les radicaux peuvent rendre compte à eux seuls de l'enrichissement total. Cependant, pour prouver définitivement que les radicaux sont responsables de l'enrichissement en deutérium de la MOI, il faut démontrer qu'ils sont eux-aussi organisés en "hot-spots", comme le deutérium.

C.3 Mise en évidence directe des "hot-spots" à radicaux

Pour mettre en évidence l'existence de hot-spots à radicaux il faut pouvoir mesurer directement les distances entre spins électroniques (et donc entre radicaux) afin d'en déduire les concentrations locales, qui doivent être beaucoup plus grandes que la concentration moyenne.

L'interaction entre radicaux est purement dipolaire pour une distance entre radicaux supérieure à environ 1,5 nm, les autres interactions (échange en particulier) devenant négligeables. Il existe plusieurs types de séquences impulsionnelles permettant d'extraire l'interaction dipolaire entre spins électroniques, noyée dans la largeur de raie RPE. Les plus connues sont les techniques de double résonance électron-électron (DEER) dans lesquelles une séquence d'impulsions à une fréquence microonde sert à "pomper" un spin électronique (noté a) tandis qu'une autre séquence à une deuxième fréquence sert à "observer" les autres spins (notés b) en interaction dipolaire avec a [58]. Etant donnée la très faible largeur de raie RPE ($\approx 20 \text{ MHz}$) des radicaux de la MOI des météorites, nous avons dû utiliser des techniques à une seule fréquence permettant à la fois de "pomper" et d'"observer" les spins a et b. Dans les deux méthodes que nous avons utilisées, la séquence SIFTER [60] et la méthode de cohérence à deux quanta (DQC) [61] (voir figure 3.25), on observe la décroissance de l'écho en fonction du temps entre certaines impulsions (pour plus de détails voir chapitre II).

Pour un système totalement désordonné et dont la distribution de distance est homogène, on s'attend à une décroissance continue de l'écho, sans modulation. Si la distribution de distance n'est pas homogène, alors il existe un ordre partiel entre les centres paramagnétiques et la décroissance de l'écho est modulée à la fréquence [58] :

$$\omega_{ee} = \omega_{dd} + J = \frac{\mu_0 g^2 \beta^2}{4\pi \hbar} \frac{1}{r^3} (3\cos^2\theta - 1) + J \approx \omega_{dd} \quad (3.27)$$

où J est l'interaction d'échange (négligeable)

ω_{dd} est la fréquence d'interaction dipolaire

θ est l'angle entre la champ magnétique et l'axe qui joint les deux radicaux

Après élimination de la partie non modulée, la transformée de Fourier de la variation temporelle de l'écho donne la distribution des fréquences $\omega_{dd}/2\pi$. Etant donnée la distribution des angles θ , la distribution de fréquences présente une structure caractéristique en "doublet de Pake" (voir chapitre 2 et annexe) avec deux pics centraux dont l'écart est égal à ω_{dd} pour $\theta = \pi/2$. Ceci nous permet d'extraire la distance r entre radicaux. Les figures 3.38 et 3.39 donnent les distributions de fréquences dipolaires $\omega_{dd}/2\pi$ obtenues pour Orgueil à 4K et à température ambiante avec les méthodes SIFTER et DQC.

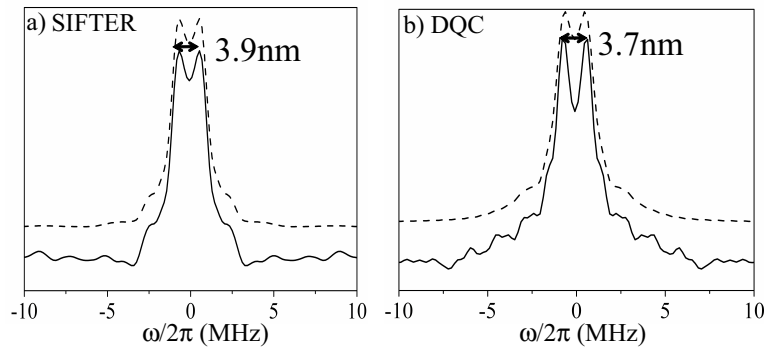


FIG. 3.38: Distribution des fréquences d'interaction dipolaire entre spins dans la MOI d'Orgueil mesuré à 4K par écho solide (SIFTER) (a) et par générateur de cohérence à deux quanta (DQC)(b). Les distributions en traits pleins sont expérimentales tandis que celles en traits discontinues sont simulées (voir chapitre II)

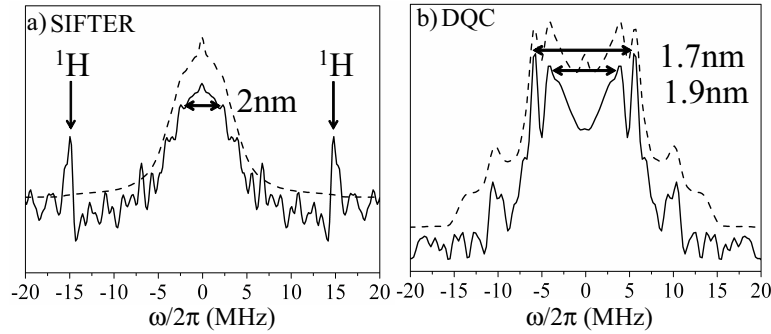


FIG. 3.39: Distribution des fréquences d'interactions dipolaires entre spins dans la MOI d'Orgueil mesuré à température ambiante par écho solide (SIFTER) (a) et par générateur de cohérence à deux quanta (DQC)(b). Les pics à ± 15 MHz obtenus avec la séquence SIFTER sont dus aux modulations ESEEM des protons de la MOI (voir chapitre II).

Il y apparaît de manière surprenante des doublets de Pake significatifs d'un ordre paramagnétique partiel dans cette matière extraterrestre. En effet, ces structures en doublets de Pake ne devraient pas apparaître si les spins étaient distribués de manière aléatoire [58]. Ce résultat est corroboré par les similitudes des spectres obtenus par SIFTER et DQC dont les principes sont complètement différents : la première technique est basée sur un écho solide tandis que l'autre repose sur des corrélations à deux quanta détectées par un écho classique. Nous pouvons évaluer la distance majoritaire r entre radicaux grâce à l'éclatement du doublet de Pake :

$$r = \sqrt[3]{\frac{52.04 \text{ MHz}}{\omega_{dd}/2\pi}} \quad (3.28)$$

Nous obtenons des résultats très voisins 3.9 nm pour la méthode SIFTER et 3.7 nm pour la méthode des cohérences à deux quanta (DQC) à 4K. Les distributions de fréquences dipolaires obtenues à température ambiante sont montrées sur la figure 3.39. Ce rapport signal sur bruit est plus mauvais qu'à 4K en raison de la plus faible intensité RPE à haute température. Le plus surprenant est que les distances mesurées entre radicaux sont deux fois plus courtes à température ambiante, 2 nm (SIFTER) et $1.7 - 1.9 \text{ nm}$ (DQC) qu'à 4K (figure 3.38). Ces résultats obtenus sur la météorite d'Orgueil ont trois conséquences importantes :

– **Mise en évidence directe des "hot-spots" à radicaux**

Calculons maintenant à l'aide des distances mesurées la concentration en spins. On sait qu'il y a une espèce radicalaire tous les deux nanomètres environ à température ambiante. Il y a donc un seul spin dans un cube de deux nanomètres de côté soit dans $8 \times 10^{-27} \text{ nm}^3$ ou $8 \times 10^{-21} \text{ cm}^3$. On obtient donc une concentration de $1.25 \times 10^{20} \text{ spins.cm}^{-3}$ 18 fois supérieure

à la concentration moyenne en spins $0.07 \times 10^{20} \text{ spins.cm}^{-3}$ mesurée à partir de l'intensité RPE [38]. **En conséquence, les radicaux ne peuvent être répartis de manière homogène dans la MOI et un tel écart entre concentration moyenne et concentration locale indique que les radicaux sont donc eux aussi distribués en "hot-spots". Etant donné que les radicaux sont très enrichis en deutérium, ce sont donc bien les radicaux qui sont responsables des hot-spots à deutérium.**

– **Mise en évidence de deux types de radicaux**

Une étude précédente par RPE en onde continue [46] a montré que la variation en température de l'intensité RPE indiquait la présence dans la MOI d'Orgueil de 40% d'espèces à spin $S=0$ et $S=1$ thermiquement accessibles (diradicaux à interaction antiferromagnétique). Si cette interprétation est exacte, on doit s'attendre à une diminution de la distance entre radicaux quand T augmente, chaque nouvel état $S=1$ peuplé thermiquement étant équivalent à l'apparition d'un nouveau radical. C'est exactement ce qui est démontré par les mesures de distance entre radicaux. Le modèle des diradicaux à couplage antiferromagnétique [46] est ainsi confirmé.

– **Nanostructuration des radicaux**

Bien que la diminution de la distance entre radicaux à haute température soit une confirmation de l'existence des diradicaux antiferromagnétiques (Partie C.1), le remplacement des distances d'environ 4 nm à basse température par des distances deux fois plus courtes (environ 2 nm) à température ambiante ne peut pas s'expliquer si les différents types de radicaux sont distribués aléatoirement dans les "hot-spots" radicalaires. Nous avons déjà vu que l'existence de modulations des échos SIFTER et DQC indiquait un ordre partiel au sein des radicaux. Les mesures de distance entre radicaux montrent de plus que ceux-ci sont nanostructurés. En effet, la division par deux de la distance inter-radicalaire ne peut s'expliquer que si un diradical $S = 0$ se trouve situé entre deux diradicaux $S = 1$ (ou entre un diradical $S = 1$ et un radical $S = 1/2$) distants de 4 nm. Ainsi lorsque l'état $S = 1$ (d'un diradical $S = 0$) est thermiquement excité à température ambiante, on se retrouve avec trois (di)radicaux distants de 2 nm. Comme les diradicaux $S = 0$ et $S = 1$ sont en quantité à peu près équivalente, cela indique que ces agrégats linéaires contiennent au minimum 4 diradicaux distants de 2nm et présentant une alternance $(S = 1) - (S = 0) - (S = 1) - (S = 0) - \dots$. **Cet ordre monodimensionnel** entre diradicaux est illustré sur la figure 3.40. Tout autre arrangement à 2 ou 3 dimensions entraînerait l'existence de plusieurs distances entre radicaux et la conservation de la distance 4 nm, comme l'illustre la partie a) de la figure 3.40.

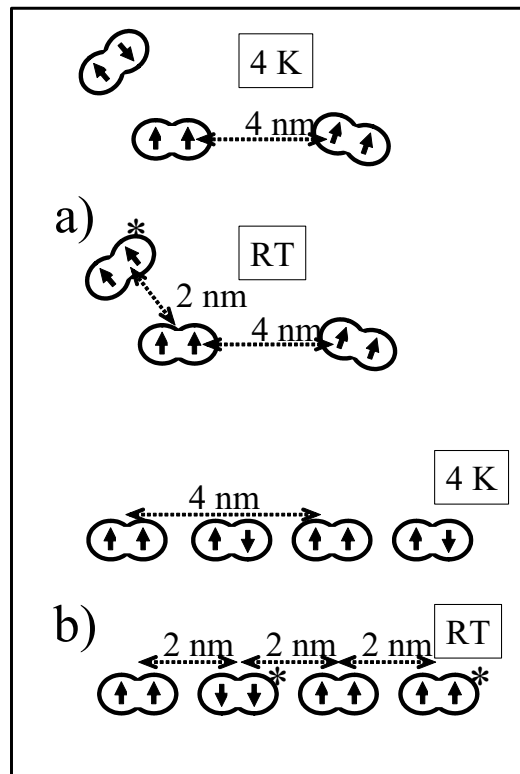


FIG. 3.40: Modèle proposé pour la nanostructuration des diradicaux dans la MOI d'Orgueil. a) Distribution à 2 ou 3 dimensions des diradicaux, montrant que, dans ce cas, la distance de 4 nm doit être conservée quelle que soit la température. b) Distribution linéaire et alternée de diradicaux antiferromagnétiques et ferromagnétiques permettant d'expliquer le passage d'une distance de 4 nm à basse température à une distance de 2 nm à température ambiante. Seul un diradical sur deux est paramagnétique à basse température (d'où une distance de 4 nm) alors que tous les diradicaux sont paramagnétiques à température ambiante (d'où une distance de 2 nm). L'astérisque indique les diradicaux à état fondamental $S = 0$ et à état excité $S = 1$.

Il paraît fort surprenant qu'une matière carbonée amorphe et très désordonnée composée d'entités très conjuguées puisse présenter une telle organisation. Nous avons donc testé par SIFTER un échantillon de charbon terrestre ayant la même composition chimique que la MOI d'Orgueil et ayant subi les mêmes traitements chimiques de déminéralisation. L'expérience montre qu'il existe un très faible écho solide et non modulé ce qui entraîne qu'aucune distance ne peut en être tirée. Ainsi il semble que la nanostructuration monodimensionnelle des radicaux soit bien une caractéristique de la MOI extraterrestre (du moins celle de la MOI d'Orgueil)

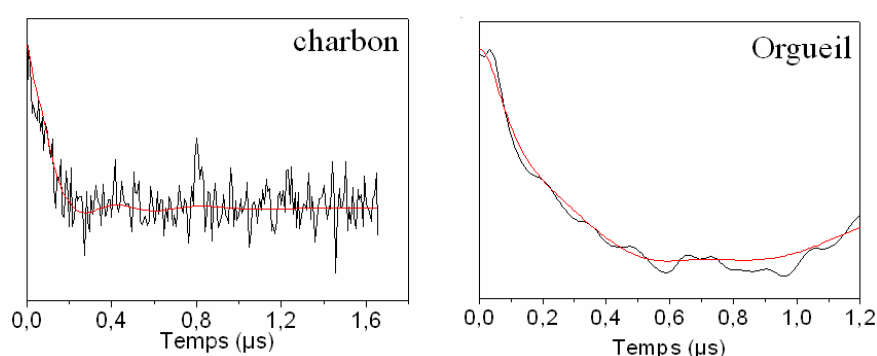


FIG. 3.41: Décroissance d'écho solide (méthode SIFTER) dans le cas d'un charbon et de la MOI d'Orgueil. Le charbon ne montre qu'un très faible écho non modulé ce qui indique que les radicaux sont distribués de manière homogène. Les courbes simulées sont en pointillé (voir annexe)

En conclusion, les radicaux de la MOI de la météorite d'Orgueil présentent plusieurs caractéristiques sans aucun équivalent terrestre :

- Ils sont extrêmement enrichis en deutérium et sont responsables de l'enrichissement total de la MOI localisée dans les "hot-spots" à deutérium qui sont donc également des "hot-spots" à radicaux.
- 90% des espèces paramagnétiques sont des diradicaux, répartis en deux types à peu près équivalents : les diradicaux ferromagnétiques ($S = 1$ fondamental) et les diradicaux antiferromagnétiques ($S = 0$ fondamental). Les radicaux "classiques" ($S = 1/2$) ne représentent qu'environ 10% des espèces radicalaires.
- Les diradicaux ($S = 0$) alternent avec des diradicaux ($S = 1$) ou des radicaux ($S = 1/2$) à des distances de deux nanomètres et forment des nanostructures 1D de longueur indéterminée, mais s'étendant au minimum sur 6 nm.

Dans la partie suivante, nous allons exploiter plus en détail la structure hyperfine avec les noyaux ^1H , D et ^{13}C pour remonter à la structure moyenne des radicaux et au mécanisme de leur enrichissement.

C.4 Structure et origine des radicaux

Après avoir montré le rôle primordial des radicaux dans l'enrichissement en deutérium de la MOI et montré leur caractère diradicalaire prédominant et leur nanostructuration 1D, nous allons aborder de plus près la structure de ces radicaux en étudiant l'interaction hyperfine entre le spin S de ces espèces et les spins nucléaires I des noyaux 1H , D et ^{13}C qu'elles contiennent. Un des objectifs est avant tout de localiser le deutérium afin de déterminer l'origine du mécanisme de "pompe à deutérium" des radicaux de la MOI. Pour cela, nous exploiterons les spectres de Modulation d'Enveloppe d'Echo de Spin (ESEEM) et plus particulièrement leurs variantes à deux dimensions, les spectroscopies de CORrElation de Sous-niveaux HYperfins (HYSCORE) dont les résultats ont été exposés dans la partie C.2.1.

C.4.1 Nature du couplage hyperfin Hydrogène/Deutérium

Dans un premier temps, nous avons seulement besoin d'admettre que les composés sont aromatiques et que leur taille est identique à celle des composés non radicalaires. Ceci a déjà été confirmé par modélisation [46]. Nous allons, de ce fait, ne rencontrer que trois sortes de liaisons C-H correspondant à trois types de protons différents : aromatiques, benzyliques et aliphatiques. D'une manière générale, le couplage hyperfin avec un noyau se décompose en deux parties : un terme isotrope (terme de contact de Fermi ou terme de polarisation de spin A_{iso}) et un terme anisotrope d'origine dipolaire représenté par trois composantes A_x^{aniso} , A_y^{aniso} , A_z^{aniso} avec $\sum_{i=x,y,z} A_i^{aniso} = 0$ (tenseur à trace nulle).

a) Hydrogènes aromatiques

Les composantes du couplage correspondant à un proton lié sur le carbone d'un noyau aromatique s'expriment de manière générale (figure 3.42[50]) :

$$\begin{aligned} A_x &= \rho_\pi (Q + A_x^{dip}) \\ A_y &= \rho_\pi (Q + A_y^{dip}) \\ A_z &= \rho_\pi (Q + A_z^{dip}) \end{aligned} \quad (3.29)$$

ρ_π , la densité de spin sur le carbone concerné du noyau aromatique

Q est le facteur de McConnell [121] correspondant au couplage hyperfin isotrope pour un fragment C-H isolé

$A_i^{dip}(i=x,y,z)$ sont les trois composantes dipolaires de l'interaction avec le proton dans le fragment C-H

On a donc $A_{iso} = \rho_\pi Q$ et $A_i^{aniso} = \rho_\pi A_i^{dip}$.
 Dans le cas des protons liés directement à l'unité aromatique on obtient les valeurs données sur la figure 3.42 pour $\rho_\pi = 1$:

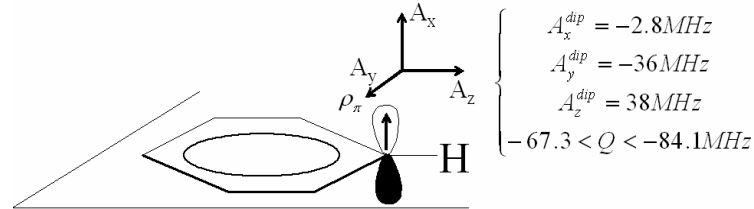


FIG. 3.42: Schéma et valeurs des couplages hyperfins pour un proton lié directement à l'unité aromatique. Les valeurs sont tirées de la référence [121] et sont données pour $\rho_\pi = 1$.

Le couplage isotrope $A_{iso} = Q$ d'un fragment C-H est négatif (de -67 à -84 MHz suivant les cas) car il est dû à un mécanisme de polarisation de spin de l'orbitale σ_{CH} . L'interaction dipolaire est relativement importante en raison de la faible distance entre l'électron et le noyau.

b) Hydrogènes benzyliques

La structuration d'un proton benzylique est schématisée sur la figure 3.43 :

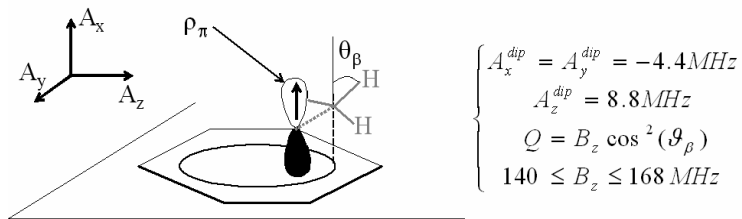


FIG. 3.43: Schéma et valeurs des couplages hyperfins d'un proton benzylique. Les valeurs sont tirées de la référence [121] et sont données pour $\rho_\pi = 1$.

Dans ce cas, l'interaction dipolaire est beaucoup plus faible que pour les protons aromatiques. En revanche, le couplage isotrope entre un électron dans une orbitale p_z d'une entité aromatique et un proton benzylique est positif et très important ($A_{iso} = B_2 = +140$ à $+168MHz$) car il est dû à une interaction directe entre l'orbitale p_z et l'orbitale σ_{CH} . Cependant, cette valeur élevée n'apparaît que si la liaison C-H benzylique est dans le plan de l'orbitale p_z de l'entité aromatique. Dans le cas contraire, le couplage varie comme $A_{iso} = B_2 \cos^2 \theta_\beta$ où θ_β est l'angle entre ce plan et la liaison C-H. Un hydrogène benzylique se caractérisera donc par un couplage essentiellement isotrope donné par :

$$A \approx A_{iso} \approx \rho_\pi B_2 \cos^2 \theta_\beta \tag{3.30}$$

c) Hydrogènes aliphatiques

Ceux-ci étant situés à plus grande distance de l'électron, ils ont des couplages purement dipolaires très faibles ce qui fait que le signal HYSORE, situé à la fréquence nucléaire, ne permet de tirer aucune information structurale.

C.4.2 Identification des liaisons C-D

Malgré le fait que la structure précise des radicaux ne soit pas connue, il est possible de déterminer la nature de certaines liaisons chimiques à partir des interactions hyperfines. Cependant, le caractère très désordonné de la MOI complique l'interprétation de la structure hyperfine à cause de la grande distribution de fréquences des pics de corrélations. Cependant, nous allons voir que ce n'est pas le cas du deutérium et la simple mesure des maxima du couplage hyperfin va nous permettre de localiser ce noyau.

La figure 3.44 montre la coupe réalisée le long des profils des intensités HYSORE pour les noyaux d'azote, de carbone, de deutérium et de proton obtenue à partir de la figure 3.34. Tous ces spectres sont centrés sur la fréquence nucléaire ν_I de chaque noyau.

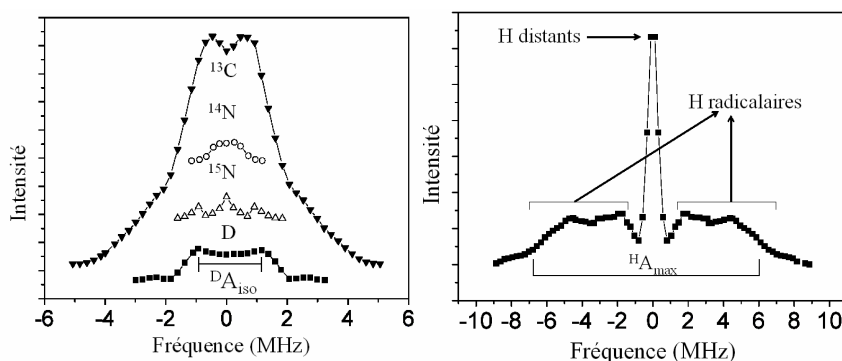


FIG. 3.44: Intensités HYSORE à $\tau = 136 \text{ ns}$ mesurées le long des ridges pour les noyaux ^{14}N , ^{15}N , ^{13}C , D et ^1H . Les protons distants correspondent aux protons aliphatiques tandis que les autres protons, plus couplés, sont aromatiques et benzyliques. Ces traces sont mesurées à partir de la figure 3.34.

Le spectre du deutérium est simple et montre deux maxima peu marqués. Ceci signifie que la majorité du deutérium occupe principalement un certain type de liaison C-D. De plus, comme on n'observe pas de pic central on en déduit qu'il n'y a pas de deutérium éloigné des radicaux qui interagit avec l'électron. La situation est différente dans le cas de l'hydrogène comme le montre la figure 3.44b), ce qui indique que les deux isotopes ne sont pas distribués sur les mêmes sites. On remarque tout d'abord que le pic central dû aux noyaux faiblement couplés (hydrogènes aliphatiques éloignés) est très intense et que

l'extension du ridge attribuable aux interactions hyperfines avec des hydrogènes liés directement au radical possède de nombreux maxima secondaires (distribution de liaisons C-H aromatique et benzylique). On peut donc déduire en toute logique qu'il y a plusieurs sortes de liaisons C-H dans les radicaux. En principe, une telle modulation de l'intensité HYSCORE pourrait être expliquée par un phénomène de "blindspot" sur un unique atome d'hydrogène [122] (voir annexe) mais le fait que ces structures soient observées à $\tau = 128 \text{ ns}$, 136 ns et 200 ns montre que l'on peut attribuer ces modulations uniquement à différents hydrogènes. Au contraire, le spectre du deutérium est beaucoup plus simple et ne semble faire intervenir qu'un seul site majoritaire. Pour le démontrer, nous avons simulé le spectre HYSCORE du deutérium à l'aide du logiciel *easypin* [123]. La modélisation doit tenir compte du spin $I = 1$ et du moment quadropolaire du deutérium.

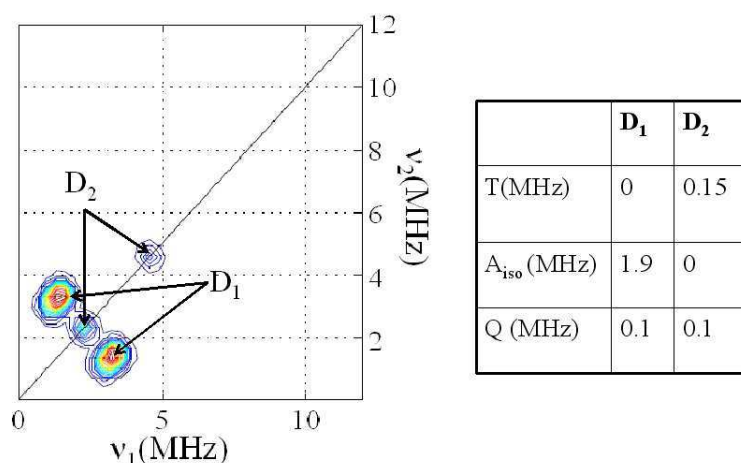


FIG. 3.45: Simulation du signal HYSCORE du deutérium faisant intervenir deux types de sites. le calcul du spectre de poudre a été effectué pour 90 orientations sur les tenseurs hyperfin et quadropolaire. Le tableau donne les constantes de couplage pour les sites D₁ et D₂ et Q représente l'interaction quadropolaire et T l'interaction dipolaire, liée à $A^{dip} = T(3\cos^2\theta - 1)$

La figure 3.45 montre le résultat de la simulation du spectre du deutérium, qui fait appel à deux sites notés D₁ et D₂. Le site D₂ minoritaire ne possède qu'une très faible interaction dipolaire ($T = 0.15 \text{ MHz}$) et caractérise donc des deutérium relativement éloignés du centre des radicaux. Par contre, le site D₁ majoritaire est caractérisé par une interaction hyperfine quasiment isotrope ($A_{iso} = 1.9 \text{ MHz}$, $T \approx 0$) avec une faible interaction dipolaire ($q = 0.1 \text{ MHz}$). On en conclut donc que :

- les hydrogènes sont distribués parmi tous les sites possibles des espèces radicalaires, comme dans la MOI terrestre (charbons...) [119, 122] avec un couplage maximum $|^H A_{max}| = 12.3 \pm 0.2 \text{ MHz}$ mesuré sur le spectre du

- proton.
- le deutérium est localisé majoritairement sur un seul site et caractérisé par un couplage très majoritairement isotrope $|^D A_{max}| = ^D A_{iso} = 2 \pm 0.3 \text{ MHz}$.

Ainsi, malgré le caractère très désordonné de la MOI et sans doute une assez grande distribution de structure de ses radicaux, il apparaît que le deutérium est localisé sur un type spécifique de liaison C-H. Si les deux isotopes étaient situés exactement sur les mêmes sites, le rapport des couplages hyperfins serait égal à celui des facteurs g nucléaires, $g_n(H)/g_n(D)=6.5$. C'est le cas du maximum d'interaction A_{max} mesuré sur le spectre proton puisque $|^H A_{max}| / |^D A| = 6.2$. Ceci montre que le deutérium se substitue sur une liaison C-H qui interagit fortement avec l'électron tandis que les hydrogènes sont distribués parmi tous les types de liaisons des radicaux y compris le site du deutérium. Il faut maintenant essayer d'identifier ce site.

Malgré le caractère désordonné de la MOI, la localisation de cette liaison C-D peut être déterminée en utilisant le couplage hyperfin mesuré expérimentalement. Si l'on s'appuie sur la corrélation montrée par L. Rémusat [102] entre le rapport D/H et l'énergie de la liaison C-H (figure 3.15), il a été proposé que le deutérium était lié à des carbones benzyliques i.e. en α du cycle aromatique. Cette hypothèse va être maintenant examinée plus en détail.

La figure 3.46 représente un modèle constitué d'un radical polycyclique avec une chaîne alkyle sur laquelle un hydrogène benzylique est substitué par un deutérium. La partie de la chaîne notée R peut décrire un prolongement de type aliphatique ou aromatique. De plus, on sait que la MOI est organisée sous forme de couches désordonnées [89] ce qui implique que le substituant R est préférentiellement localisé dans le plan contenant les unités aromatiques. Ceci entraîne donc que l'angle θ_β entre l'axe des orbitales p_z et la liaison C-D est de l'ordre de 30° .

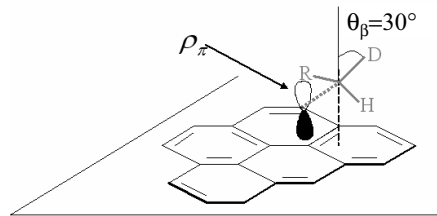


FIG. 3.46: Modélisation des liaisons C-D dans les radicaux de la MOI. Le deutérium est placé en position benzylique.

D'autre part, dans le cas d'un deutérium méthylénique adjacent à un atome de carbone possédant une densité de spin électronique ρ_π dans une orbitale p_z , l'interaction hyperfine entre l'électron et le deutérium est quasiment isotrope et donnée à partir de l'expression 3.31 [124] :

$${}^D A = \rho_\pi \frac{g_n(D)}{g_n(H)} B_2 \cos^2(\theta_\beta) \quad (3.31)$$

A partir de la valeur $\rho_\pi = 0.12$ estimée à partir du spectre HYSORE de l'hydrogène (voir plus bas), on en déduit que la valeur calculée $|{}^D A|$ se situe dans la gamme $1.9 \text{ MHz} < |{}^D A_{max}| < 2.3 \text{ MHz}$ ce qui est en excellent accord avec la valeur expérimentale $|{}^D A| = 2 \pm 0.3 \text{ MHz}$. **On en conclut que le spectre HYSORE indique une localisation majoritaire des deutérium en position benzylique.**

C.4.3 Identification des liaisons C-H

La pyrolyse couplée avec la spectrométrie de masse a montré que la MOI était constituée d'unités aromatiques de moins de dix cycles avec beaucoup de substitutions, de ramifications et de chaînes aliphatiques de petite taille. C'est sur cette base que nous allons interpréter les spectres HYSORE du proton. La séquence HYSORE classique fait intervenir quatre impulsions $\pi/2 - \tau - \pi/2 - T_1 - \pi - T_2 - \pi/2 - \tau - \text{écho}$ (voir figure 3.25), le temps τ étant fixé et le spectre 2D étant obtenu après transformée de Fourier bidimensionnelle sur les temps T_1 et T_2 . Cette séquence présente cependant l'inconvénient d'être soumise à un effet de "blind-spot" (voir annexe), c'est-à-dire que des pics peuvent ne pas apparaître pour certaines valeurs du temps τ . On n'est donc pas assuré de détecter les interactions avec tous les hydrogènes. Pour éviter ces problèmes, nous avons également utilisé une séquence très récente [118] : la séquence HYSORE à 6 impulsions $(\pi/2)_y - \tau_1 - (\pi)_y - \tau_1 - (\pi/2)_y - T_1 - (\pi)_x - T_2 - (\pi/2)_x - \tau_2 - (\pi)_x - \tau_2 - \text{écho}$ (voir figure 3.25). Cette séquence est difficile à mettre en oeuvre (voir chapitre II) mais, grâce à elle, nous sommes assurés de détecter la totalité des protons des radicaux.

La figure 3.47 montre une représentation en trois dimensions du spectre HYSORE-6P de la MOI d'Orgueil, que l'on peut comparer au spectre HYSORE-4P de la figure 3.33. La cartographie des pics de corrélation HYSORE des protons est représentée sur la figure 3.48, dans un diagramme représentant $(\omega_\beta/2\pi)^2$ en fonction $(\omega_\alpha/2\pi)^2$ où ω_α et ω_β sont respectivement les fréquences des transitions nucléaires (fréquences HYSORE) pour les états de spin électronique $m_S = -\frac{1}{2}$ (état β) et $m_S = +\frac{1}{2}$ (état α). En effet, les carrés des fréquences HYSORE sont liés linéairement selon l'expression simple (annexe) :

$$\omega_\alpha^2 = \omega_\beta^2 + 2A\omega_I \quad (3.32)$$

avec, pour rappel, $A = A_z \cos^2 \theta + \sin^2 \theta (A_x \cos^2 \phi + A_y \sin^2 \phi)$

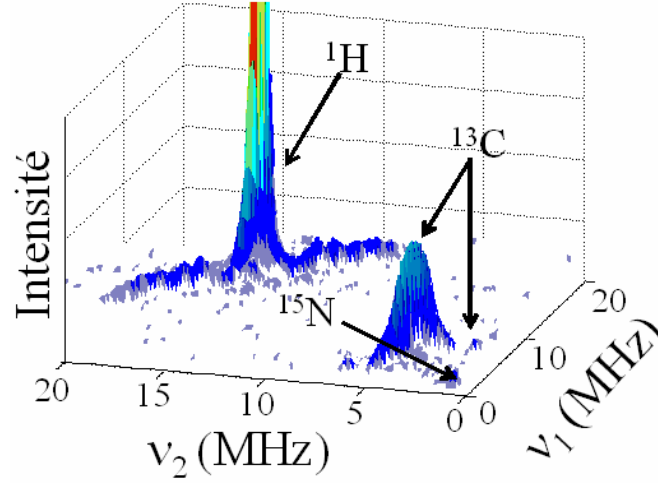


FIG. 3.47: HYSCORE 6P à 4K de la MOI de la météorite d'Orgueil. des temps de 16 ns et 32 ns ont été pris pour les impulsions $\pi/2$ et π . $\tau_1 = 56$ ns et $\tau_2 = 136$

Pour un couplage hyperfin purement isotrope, vérifiant $A_x = A_y = A_z = A_{iso}$ les fréquences HYSCORE se réduisent à

$$\omega_\alpha = \left| \omega_I + \frac{A}{2} \right| \text{ et } \omega_\beta = \left| \omega_I - \frac{A}{2} \right| \quad (3.33)$$

d'où la relation : $|\omega_\alpha + \omega_\beta| = 2\omega_I$

Cette relation est représentée par la courbe en rouge sur la figure 3.48.

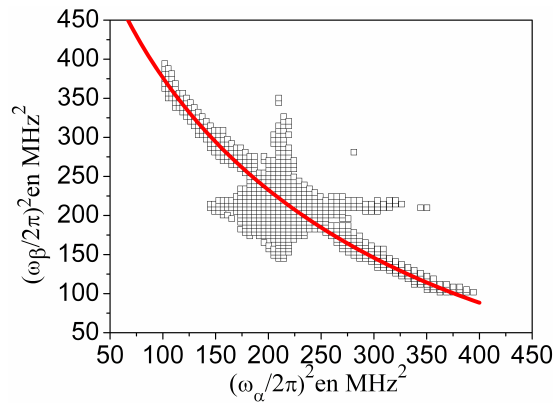


FIG. 3.48: Représentation du spectre HYSCORE-6P des protons de la MOI d'Orgueil dans le système de coordonnées $\left\{ (\omega_\beta/2\pi)^2, (\omega_\alpha/2\pi)^2 \right\}$. La courbe rouge représente la variation théorique pour des couplages isotropes vérifiant l'équation $|\omega_\alpha + \omega_\beta| = 2\omega_I$.

On constate que la courbe décrivant un couplage purement isotrope épouse parfaitement les points expérimentaux du signal HYSCORE-6P. On peut donc

interpréter le signal HYSORE comme la résultante d'une distribution de protons (distribution de liaisons C-H) avec un couplage hyperfin majoritairement isotrope, pour lequel les expressions 3.29 se réduisent à :

$$A \approx A_{iso} = Q \times \rho_{\pi} \quad (3.34)$$

Pour mieux préciser la nature des liaisons C-H et leur nombre, nous avons utilisé la coupe du signal HYSORE selon le "ridge" des protons (figure 3.49).

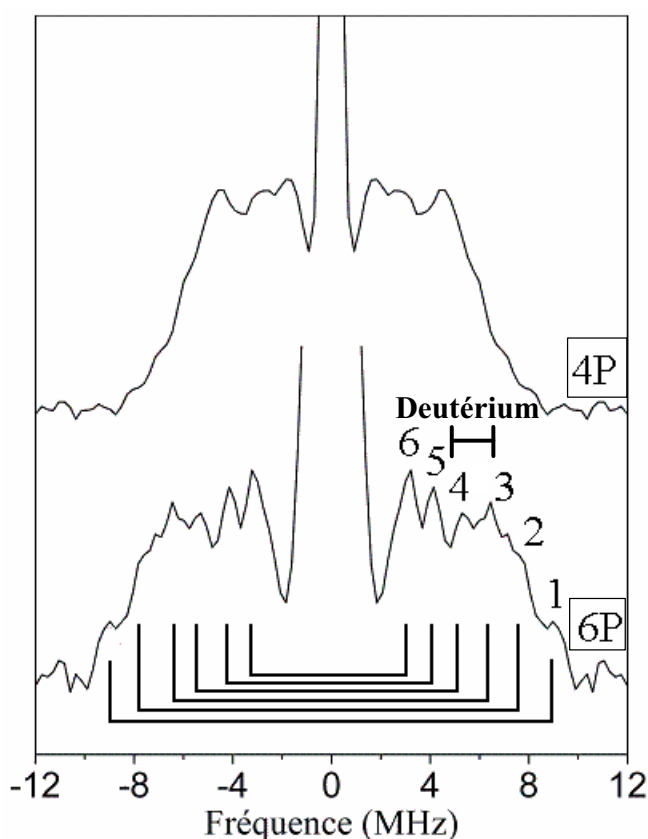


FIG. 3.49: Coupes le long du "ridge" des protons des spectres HYSORE à 4 et 6 impulsions de la MOI d'Orgueil. Les chiffres correspondent aux protons identifiables de manière indiscutable numérotés du plus couplé (1) au moins couplé (6).

En tout premier lieu, on peut voir que ce type de projection illustre le gain de la séquence à six impulsions par rapport à celle à quatre impulsions puisque le ridge est plus étendu en fréquence. Ceci indique que cette séquence détecte des protons plus couplés qui ne sont pas visibles avec la séquence à quatre impulsions. Contrairement à la séquence à quatre impulsions, la séquence à six impulsions ne présente pas les effets de blindspots de la séquence HYSORE-4P [118] et ainsi, chaque pic correspond à un type de proton. Sur le spectre HYSORE 6P, on peut dénombrer au moins six types de protons aromatiques et/ou benzyliques car les protons peu couplés (pic central

intense) appartiennent aux chaînes aliphatiques et ne peuvent pas fournir d'informations sur la structure des radicaux. Le problème majeur est que le HYS-CORE, comme la spectroscopie ENDOR, donne des informations précises sur les couplages mais pas sur le nombre de noyaux impliqués dans chaque constante de couplage. Ainsi, nous n'avons pas d'informations sur le nombre de protons de chaque type présent sur les radicaux. Par exemple, chaque radical peut contenir un seul proton et la distribution des pics reflète alors la distribution de structure des radicaux. Au contraire, chaque radical pourrait contenir plusieurs protons d'un même type sans que le spectre HYS-CORE soit modifié. Cette spectroscopie ne permet donc pas de trancher parmi les nombreuses situations possibles.

Pour résoudre cette difficulté, il faut se servir de la largeur de raie du spectre RPE en ondes continues car, comme nous l'avons vu précédemment, celle-ci est due à des interactions hyperfines non résolues avec le proton. Ainsi, en effectuant des simulations de la raie RPE avec les protons identifiés sur le spectre HYS-CORE, on peut en déduire le nombre maximum de chaque sorte qui demeure compatible avec la largeur de raie RPE expérimentale.

Le tableau 3.4 donne les valeurs des couplages hyperfins mesurés pour les protons 1 à 6 sur les spectres HYS-CORE-6P. Ces couplages correspondent simplement à l'écart entre les deux pics de corrélation de part et d'autre de la fréquence nucléaire centrale (figure 3.49).

Numérotation du proton	A (en MHz)	A (en Gauss)
1	18.2	6.5
2	15.1	5.4
3	13	4.6
4	10.8	3.9
5	8.2	2.9
6	6.4	2.3

TAB. 3.4: Récapitulatif des différents protons identifiés sur le spectre HYS-CORE-6P

En conséquence, la simulation va nous permettre d'éclaircir deux points importants : le type de proton majoritaire et leur nombre maximum sur les radicaux. En comparant les largeurs de raie RPE simulées pour chaque type de proton avec la largeur de raie expérimentale du signal RPE, on peut en déduire le type de noyau contribuant majoritairement au radical. De la même manière, dans le cas où un proton unique donnerait une largeur de raie trop faible, on peut l'élargir en incrémentant leur nombre. On peut ainsi estimer le nombre maximum de protons impliqués dans un radical. La figure 3.50 montre l'exemple de la simulation du spectre dans l'hypothèse où chaque radical possède un seul proton : le plus couplé (H_1 , noté 1 sur la figure 3.49). La simulation montre indubitablement que ce type de proton n'est pas majoritaire car

elle donne une raie plus large que le signal expérimental.

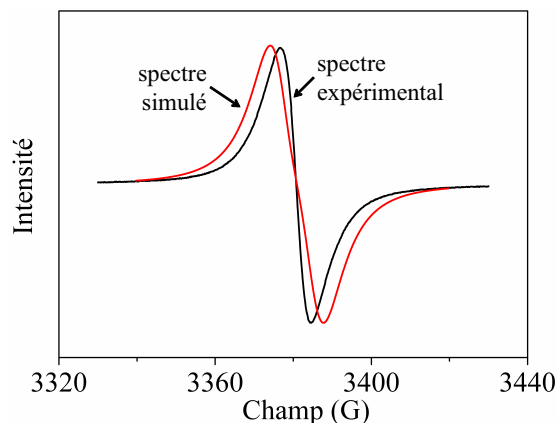


FIG. 3.50: Simulation du spectre RPE d'Orgueil à 4K en faisant intervenir un seul proton H_1 identifié par HYSCORE à 6 impulsions. Paramètres de simulation : couplage unique purement isotrope $A=18.2$ MHz ; rapport Lorentzien/Gaussien=0 ; la largeur de raie imposée de 9 Gauss reflète les autres interactions non résolues.

Le paramètre que nous avons choisi pour évaluer la corrélation entre les spectres simulés et expérimentaux est la largeur de raie pic à pic ΔB_{pp} . En effet, pour des noyaux de spin 1/2 (cas des protons), ΔB_{pp} est relié au couplage hyperfin par [51] :

$$(\Delta B_{pp})^2 = \sum_i N_i A_i^2 \quad (3.35)$$

où N_i est le nombre de proton de chaque type ($i=1$ à 6) sur un radical

A_i est le couplage hyperfin correspondant exprimé en unité de champ magnétique

La figure 3.51 représente les résultats des différentes simulations qui ont été effectuées pour obtenir une largeur de raie proche de la valeur expérimentale (représentée par le trait horizontal). Différentes configurations ont été simulées :

- configuration à un seul proton majoritaire par radical (carrés pleins)
- configuration à deux protons (carrés ouverts), l'un étant celui noté en abscisse, l'autre étant indiqué à côté du point.
- autres configurations.

Seules les configurations donnant des largeurs proches de la largeur de raie expérimentale sont acceptables. Ceci élimine toutes les configurations faisant intervenir les protons H_1 , H_2 et H_3 qui donnent des largeurs de raie trop importantes.

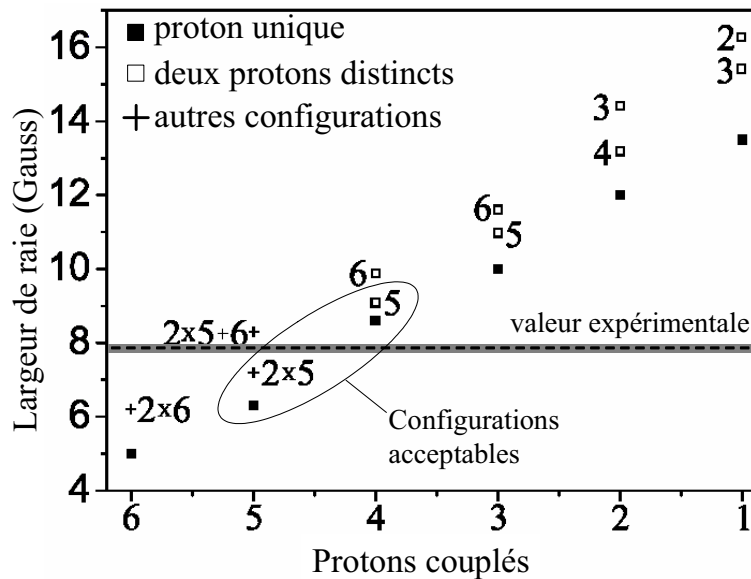


FIG. 3.51: Largeurs de raies des spectres simulées à 4K. L'abscisse correspond aux n° des protons recensés par le HYSORE 6P du plus couplé (1) au moins couplé (6). Les carrés pleins correspondent à la largeur du spectre simulé avec un proton unique sur chaque radical. Les carrés ouverts correspondent aux largeurs de raies simulées avec un proton principal (en abscisse) et un 2ème proton. Le chiffre à côté du carré ouvert indique le proton additionnel utilisé pour la simulation, en plus du proton principal.

On en conclut donc que les combinaisons possibles sont celle où le proton H_4 est majoritaire et celle présentant deux protons H_5 équivalents. Etant donné le caractère amorphe et très désordonné de la matière étudiée, il paraît peu probable qu'il y ait deux protons équivalents dans ce système ce qui défavorise la deuxième hypothèse. Ainsi, les radicaux présentant un proton H_4 (avec éventuellement un proton H_5 ou H_6) ou deux protons H_5 sont majoritaires dans la MOI tandis que les radicaux présentant des protons H_1 , H_2 et H_3 (bien que donnant des pics HYSORE intenses), contribuent minoritairement à la MOI. Il est intéressant de noter que le proton H_4 , dont le couplage est égal à 11 MHz donne, s'il est substitué par du deutérium, un couplage hyperfin $^D A = \frac{g_n(D)}{g_n(H)} (H_4 A) \approx 1.7 \text{ MHz}$, ce qui est très proche du couplage deutérium mesuré expérimentalement (1.9 MHz). En conséquence, les protons majoritaires des radicaux de la MOI coïncident avec ceux dont les sites sont très fortement enrichis en deutérium, comme le confirme l'allure du spectre simulé superposé au spectre expérimental (figure 3.52). On peut remarquer que seuls les extrema de la raie RPE sont superposables et non les extensions des ailes. Celles-ci sont en effet vraisemblablement dues à la contribution minoritaire des radicaux contenant les protons H_1 , H_2 ou H_3 qui a pour effet d'élargir le spectre.

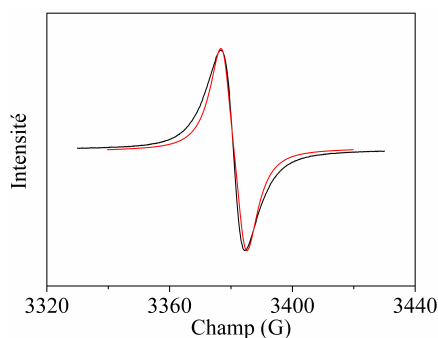


FIG. 3.52: Simulation du spectre RPE à 4K en faisant intervenir simplement un proton. C'est ce proton (H_4) qui est substitué par le deutérium. Il est donc en position benzylique

L'utilisation de la séquence HYSCORE-6P pour l'étude des protons permet de conclure sur les points suivants :

- Les radicaux contiennent au plus une seule liaison C-H benzylique présentant un proton H_4 , qui est précisément celle responsable de l'enrichissement en deutérium des radicaux
- Les autres protons entrant dans la structure des radicaux majoritaires sont des protons plus faiblement couplés (H_5 et H_6). Ces protons sont sur des carbones aromatiques ou benzyliques.
- Les radicaux possédant des protons fortement couplés (H_1 , H_2 et H_3) sont minoritaires. Ils ne contribuent donc que peu à l'enrichissement total en deutérium.
- Le faible nombre de protons présents sur chaque radical (excepté les C-H aliphatiques) confirme le caractère très substitué de ces radicaux et le caractère très branché des chaînes aliphatiques.

C.4.4 Etude du ^{13}C

Comme le montre bien la figure 3.33, une des caractéristiques des radicaux de la MOI de la météorite d'Orgueil est qu'ils donnent un spectre HYSCORE du noyau ^{13}C plus intense que celui des protons aromatiques et benzyliques (exception faite des protons distants qui donnent un pic aussi intense que le signal du ^{13}C). Ceci est a priori surprenant car les abondances naturelles de 1H et ^{13}C sont respectivement de $\approx 99.97\%$ et $\approx 1.1\%$. On s'attend donc à ce que l'intensité du signal ^{13}C soit plus faible que celle du proton. Il y a deux explications possibles à ce phénomène, qui d'ailleurs ne sont pas incompatibles entre elles :

- Sachant que l'intensité des modulations ESEEM-HYSCORE est d'autant plus grande que la composante dipolaire du couplage hyperfin est grande

(voir partie C.2.2.2), cela veut dire que les protons ont un couplage majoritairement isotrope (ce que nous avons démontré dans la partie précédente) tandis que le ^{13}C a un couplage dipolaire important. Son signal est donc artificiellement augmenté par rapport à celui du proton.

- Il y a un grand nombre de carbones à peu près équivalents dans chaque radical ce qui multiplie d'autant la probabilité d'avoir un ou plusieurs ^{13}C en interaction avec le spin électronique du radical.

Le spectre ^{13}C peut être analysé à partir des tracés de contour du signal HYSCORE (figure 3.34b)) et de la coupe à travers le signal (figure 3.44). Comme pour le proton, l'interaction hyperfine avec le noyau ^{13}C comprend un terme isotrope A_{iso} et un terme dipolaire $T(3\cos^2\theta - 1)$:

$${}^C A = {}^C A_{iso} + {}^C T (3\cos^2\theta - 1) \quad (3.36)$$

La simulation du signal HYSCORE de ^{13}C donne les paramètres suivants : $|{}^C A_{iso}| = 1.97 \text{ MHz}$ et ${}^C T = 1.5 \text{ MHz}$ pour les radicaux de la MOI d'Orgueil. L'existence d'une composante isotrope provient d'une densité de spin ρ_s non nulle dans l'orbitale 2s du carbone. Elle est donc égale à :

$${}^C A_{iso} = \rho_s A_{iso}^0$$

où $A_{iso}^0 = 3110 \text{ MHz}$ est le couplage théorique pour un électron (3.37)
dans l'orbitale 2s du carbone

Le couplage expérimental donne donc $\rho_s = 6 \times 10^{-4}$. Cette valeur très faible est compatible avec le caractère π des radicaux de la MOI, où l'électron est délocalisé sur des orbitales p_z . Pour un électron dans une orbitale p_z d'un carbone, l'interaction dipolaire avec ce carbone devrait être égale à ${}^C T^0 = 90.8 \text{ MHz}$. Le couplage dipolaire expérimental ${}^C T$ étant lié à ${}^C T^0$ par une expression du type McConnell ${}^C T = \rho_\pi {}^C T^0$, on en déduit que si le couplage ^{13}C est dû aux carbones aromatiques, on obtient une valeur $\rho_\pi = 0.016$. Cette valeur est nettement plus faible que celle déduite des couplages avec les protons. Même si des radicaux peuvent posséder certains carbones avec un ρ_π aussi faible, on ne voit pas pourquoi seuls ceux-ci donneraient un signal HYSCORE intense.

Il faut donc se tourner vers une autre interprétation du signal HYSCORE ^{13}C mettant en jeu cette fois-ci les carbones des chaînes aliphatiques. Ceux-ci possèdent les caractéristiques suivantes :

- ils sont très nombreux si les chaînes aliphatiques sont très ramifiées, ce qui augmente la quantité de ^{13}C autour des radicaux et augmente d'autant l'intensité HYSCORE.
- ils sont éloignés de l'électron, ce qui est cohérent avec la densité de spin très faible ($\rho_s = 6 \times 10^{-4}$) dans les orbitales 2s du carbone.

Dans ce cas, l'interaction dipolaire ${}^C T$ n'est pas liée à la densité de spin ρ_π dans les orbitales p_z des carbones aromatiques mais à la distance R entre l'électron

et les carbones aliphatiques :

$$c_T = \frac{\mu_0 g_e \beta_e g_n \beta_n}{4\pi R^3} \quad (3.38)$$

où $g_n = 1.40482$ est le facteur g nucléaire du ^{13}C

Les distances compatibles avec le spectre du ^{13}C sont $R \geq 0.44 \text{ nm}$, ce qui correspond bien aux premiers carbones des nombreuses chaînes ramifiées entourant les radicaux.

En conclusion, les différentes techniques de RPE convergent pour donner une image plus précise des radicaux de la MOI météoritique, résumée sur la figure 3.53. On peut distinguer quatre grands domaines en partant du centre du radical vers sa périphérie :

- **Le domaine 1** correspond à l'entité polycyclique radicalaire proprement dite qui décrit la zone de délocalisation de l'électron. Ce domaine est étudié par RPE en onde continue (facteur g) et par spectroscopie de nutation transitoire (spin S des radicaux).
- **Le domaine 2** correspond aux domaines des protons aromatiques et benzyliques, identifiés par la spectroscopie HYSORE- ^1H ; le deutérium substitue spécifiquement les protons benzyliques (HYSORE- ^2H)
- **Le domaine 3** correspond aux chaînes aliphatiques très ramifiées et aux entités aromatiques voisines identifiées par HYSORE- ^{13}C et le pic central du HYSORE des protons ; ce domaine se situe à 0.4-0.5 nm du domaine 1 ;
- **Le domaine 4** qui s'étend au moins jusqu'à 6nm du domaine 1, correspond à la présence d'autres radicaux à une distance minimum de 2 nm (voir partie C.3).

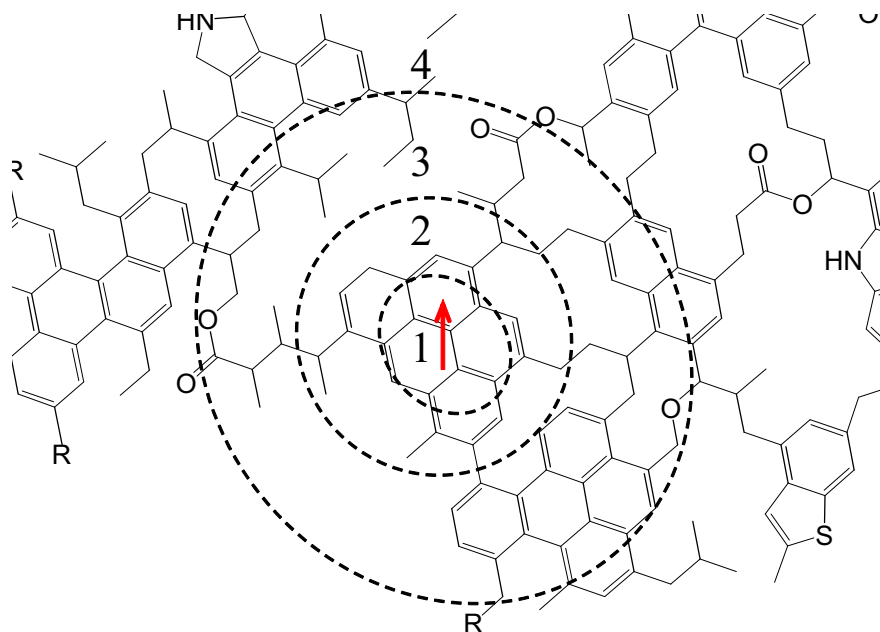


FIG. 3.53: Illustration des différents domaines d'étude de la MOI par RPE. le domaine 1 est celui de la RPE en ondes continues et du PEANUT. Le domaine 2

Bilan des parties C.1 à C.4 :

Les différentes techniques de RPE impulsionnelle nous permettent donc d'avoir une vision multi-échelle de la structure radicalaire de la MOI :

- L'échelle du radical ($< 1 \text{ nm}$) par les techniques RPE, ESEEM/HYSCORE et nutation transitoire
- La nanostructuration 1D des radicaux ($\geq 6 \text{ nm}$) par les techniques SIFTER et DQC
- Le regroupement des radicaux en "hot spots" à deutérium de taille micrométrique, par la combinaison des différentes techniques RPE, HYSCORE, SIFTER et DQC

C.4.5 Structure électronique de la MOI et origine des radicaux

Nous allons replacer maintenant les radicaux dans leur environnement MOI. Pour cela, nous allons utiliser le modèle de structure de bandes applicable aux solides pour expliquer l'origine de ces radicaux en les considérant comme les défauts paramagnétiques dans un matériau amorphe. La structure électronique du système MOI+défauts peut être visualisée à l'aide d'un schéma global de structure de bandes.

La matière organique insoluble est composée d'unités aromatiques, séparées par des chaînes aliphatiques ramifiées (figure 3.53) ce qui nous amène à séparer deux sortes d'électrons : ceux des orbitales moléculaires de type σ qui forment le squelette carboné du système et ceux des orbitales π des entités aromatiques. De ce point de vue, les entités conjuguées peuvent donc être symbolisées par des bandes σ liantes et σ^* antiliantes et des bandes π et π^* , alors que les chaînes aliphatiques ne forment que des bandes σ et σ^* .

On peut visualiser la structure électronique de la MOI en partant de sa structure moyenne représentée figure 3.54. On peut isoler de cette structure les entités conjuguées à spin nul possédant des niveaux σ et π remplis et les entités conjuguées radicalaires qui possèdent en plus un électron célibataire au niveau de Fermi, c'est-à-dire entre les niveaux π et π^* . De plus, les entités conjuguées n'ont pas toutes la même taille ce qui implique que les extrémités des niveaux π et π^* seront plus proches en énergie du niveau de Fermi lorsque la conjugaison sera plus importante (unité conjuguée de plus grande taille). En effet, dans un modèle simple de Hückel, le gap E_g entre la dernière orbitale π occupée (HOMO ou HO) et la première π^* (LUMO ou BV) varie en fonction du nombre M de cycles dans l'unité aromatique comme [125] :

$$E_g = 2 |\beta| M^{-0.5} \quad (3.39)$$

où β est l'intégrale d'échange entre deux orbitales p_z voisines.

Ainsi, en faisant une coupe arbitraire à travers la MOI et englobant différents types d'entités conjuguées, on obtient une structure électronique comprenant une succession de "puits quantiques". Ces puits sont d'autant plus profonds que les entités conjuguées contenues dans la MOI sont de grande taille. Les niveaux liants σ et π sont pleins (domaine hachuré de la figure 3.54) et les niveaux anti-liants σ^* et π^* sont vides. Les entités radicalaires correspondent à un état discret occupé au centre du gap entre les bandes π et π^* .

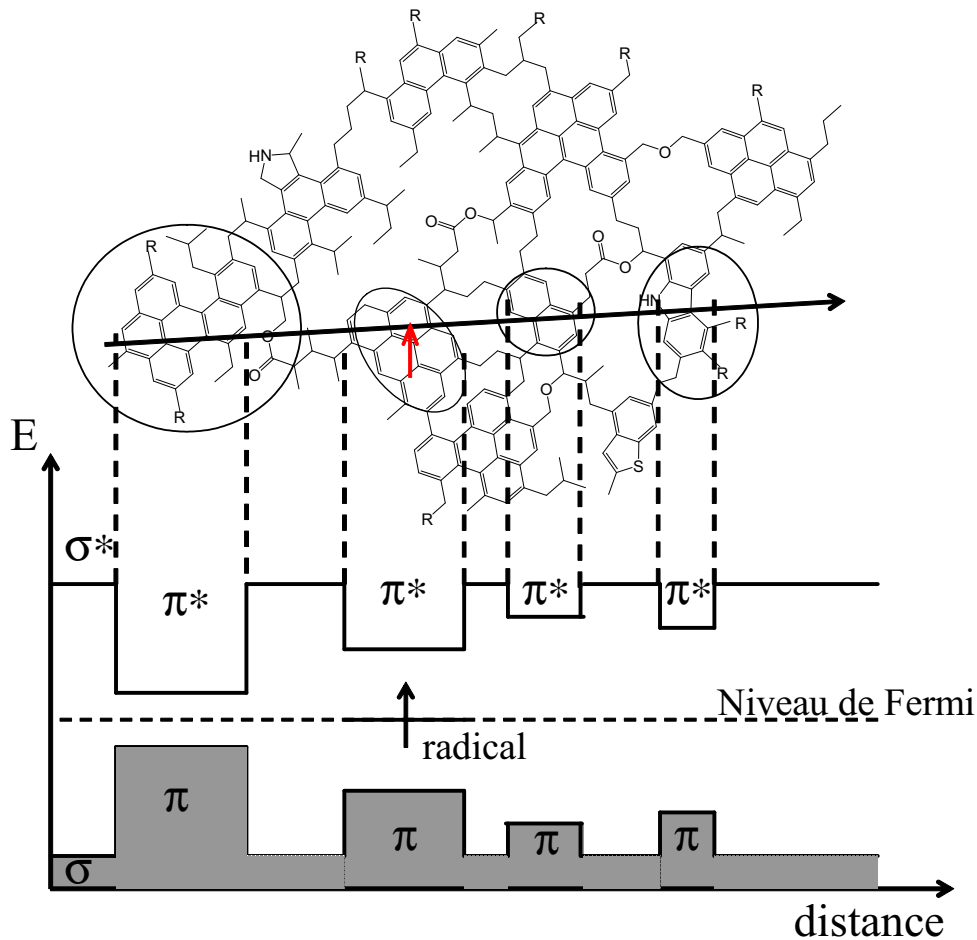


FIG. 3.54: Structure moyenne de la MOI d'Orgueil et représentation schématique des énergies des orbitales π et σ .

Le schéma de la figure 3.54 représente la variation spatiale des niveaux d'énergie suivant une direction judicieusement choisie à travers la structure de la MOI afin d'illustrer l'effet de la distribution de taille des unités aromatiques.

Il faut maintenant considérer l'ensemble de la matière organique en sommant ces diagrammes énergétiques sur tout l'espace de la MOI. Ainsi, dans un diagramme de bande représentant l'énergie en fonction des densités d'état on obtient quatre bandes (σ , σ^* , π , π^*) en absence de radicaux (partie gauche de la figure 3.55), auxquelles s'ajoute une densité d'états π au niveau de Fermi (partie droite de la figure 3.54, due aux entités radicalaires à nombre impair de carbones (les défauts paramagnétiques)). Dans un tel schéma simplifié, la largeur de bande interdite correspond à l'écart E_g entre les niveaux π (HOMO) et π^* (LUMO) des plus grandes unités aromatiques.

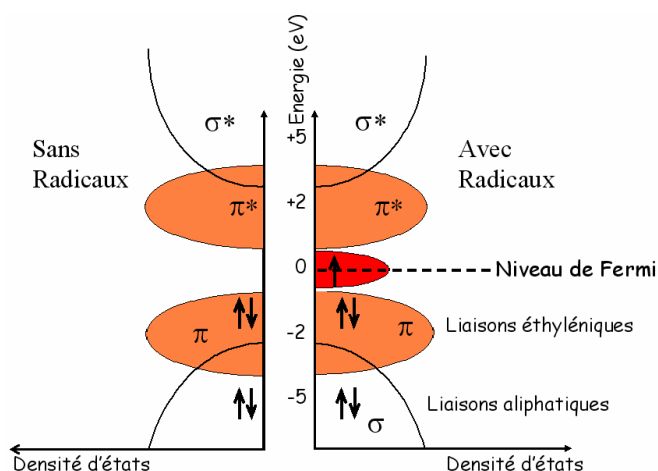


FIG. 3.55: Structure de bandes de la MOI.

Pour proposer une origine des radicaux de la MOI, il faut faire intervenir un paramètre qui caractérise les espèces possédant des électrons délocalisables et qui permet de définir l'aromaticité : l'énergie de résonance E_r . On la définit comme étant la stabilisation en énergie entre une espèce conjuguée et son homologue "fictif" qui ne le serait pas. Par exemple, dans le cas du benzène, on utilise comme molécule fictive le cyclohexa-1,3,5-triène. Dans cet exemple, elle peut être grossièrement calculée à l'aide des enthalpies d'hydrogénation du benzène et trois fois celle du cyclohexène (figure 3.56).

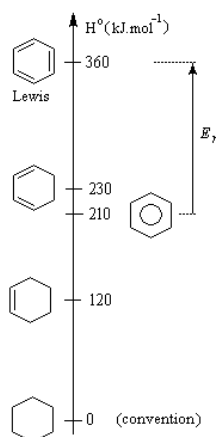


FIG. 3.56: Evaluation de l'énergie de résonance.

L'énergie de résonance intervient lors de la formation des radicaux. Ainsi prenons le cas d'un carbone sp^3 adjacent à un carbone sp^2 (ce qui est le cas d'une chaîne aliphatique branchée sur une entité aromatique (figure 3.57)) : la rupture d'une liaison σ (par exemple une liaison C-H) sur le carbone sp^3 va se traduire par un réarrangement de l'orbitale sp^3 contenant l'électron céliba-

taire en orbitale sp^2 . Cela va stabiliser le système par conjugaison avec l'unité aromatique. Ainsi, par perte de substituant, il se crée un carbone sp^2 susceptible de se conjuguer avec une double liaison adjacente pour le faire gagner en stabilité.

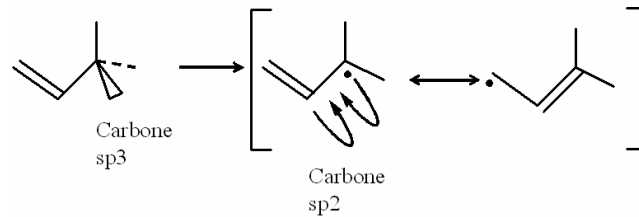


FIG. 3.57: Formation des radicaux favorisée par stabilisation par conjugaison.

La formation des défauts radicalaires va donc dépendre du conflit énergétique entre l'ajout d'un électron dans les orbitales π qui augmente l'énergie orbitalaire du système et l'énergie de résonance gagnée par ajout de cet électron dans la conjugaison. Cette situation ne va donc concerner que les entités à nombre impair de carbones (figure 3.58) car sinon il n'y a aucun gain énergétique. En effet, dans le cas d'un nombre pair de carbones l'ajout d'un électron dans le système n'augmente pas la conjugaison.

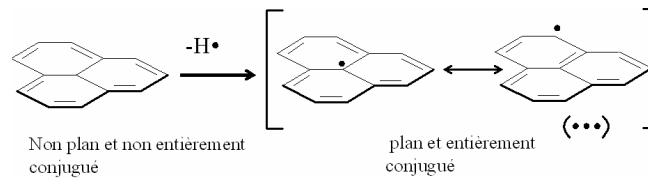


FIG. 3.58: Conjugaison accrue dans le cas d'un HAP à nombre impair d'électrons.

On sait également que plus le cluster sera grand, plus l'écart entre les niveaux π et le niveau de Fermi sera faible favorisant ainsi la création de défauts radicalaires. C'est ce qu'a essayé de vérifier Robertson et al [125] dans le cas des carbones amorphes hydrogénés en utilisant la méthode de Hückel pour traiter le cas des électrons π . Il a défini l'énergie de création de défauts E_d comme étant :

$$E_d = N (E_N - \bar{E}_N) \tag{3.40}$$

E_N est l'énergie totale due aux électrons π

\bar{E}_N est l'énergie totale due aux électrons π pour un cluster équivalent à nombre pairs de carbones

N est le nombre de sites (de carbones) dans l'entité aromatique

La figure ?? montre la variation de l'énergie de création de défauts E_d calculée pour des chaînes conjuguées linéaires et des clusters aromatiques. Dans le cas des chaînes linéaires, E_d décroît rapidement tandis que dans le cas de clusters aromatiques, l'évolution est plus aléatoire même si E_d semble logiquement tendre vers 0 lorsque N est très grand [125].

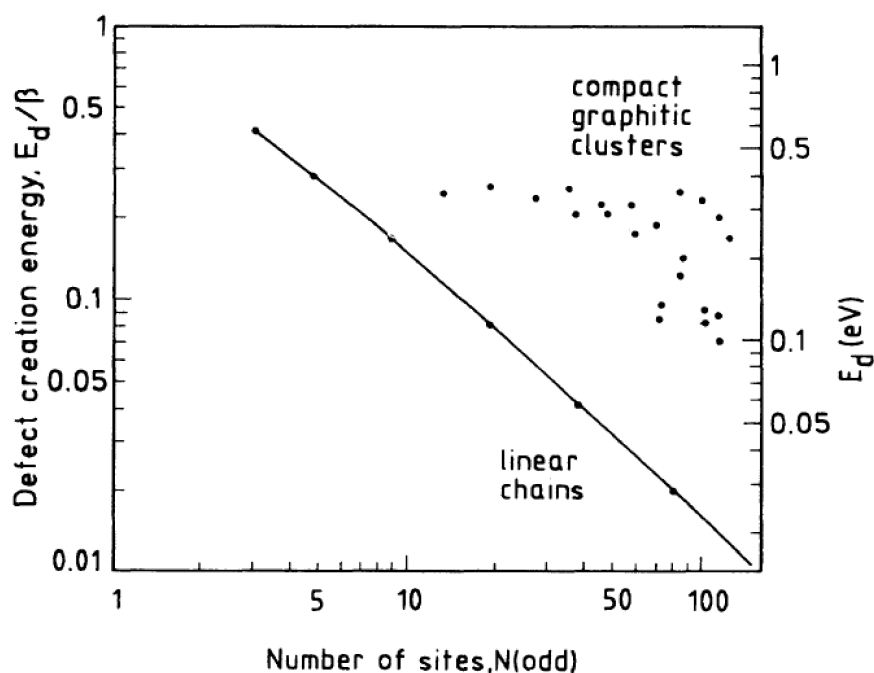


FIG. 3.59: Energie de création de défauts E_d en fonction de la taille N des clusters pour des chaînes linéaires et des clusters graphitiques.

En conclusion, les radicaux de la MOI peuvent être interprétés comme des défauts paramagnétiques provenant de la rupture d'une liaison σ dans, ou à proximité d'une entité aromatique. L'électron célibataire résultant est stabilisé par conjugaison sur l'entité aromatique. La création de ces espèces radicalaires ne semble pas dépendre du nombre de carbones (la taille des unités aromatiques), mais de sa parité.

La rupture d'une liaison C-H benzylique semble être particulièrement favorable car elle crée un carbone sp^2 supplémentaire stabilisé par conjugaison avec l'unité aromatique. On s'attend donc à ce que de telles liaisons C-H soient particulièrement labiles, donc échangeables. C'est précisément sur ces sites benzyliques que l'enrichissement en deutérium des radicaux a été observé.

C.5 Conséquences cosmochimiques : origine de la MOI

Intéressons-nous à nouveau au graphique proposé par L. Rémusat représentant la variation du rapport D/H en fonction de l'énergie de la liaison mise en jeu lors de l'échange isotopique et reportons la valeur du rapport D/H des radicaux benzyliques obtenue par RPE en impulsions (figure 3.60). Comme nous l'avons indiqué dans la partie C.4.5 précédente, ces liaisons C-H benzyliques dans des radicaux aromatiques sont particulièrement labiles.

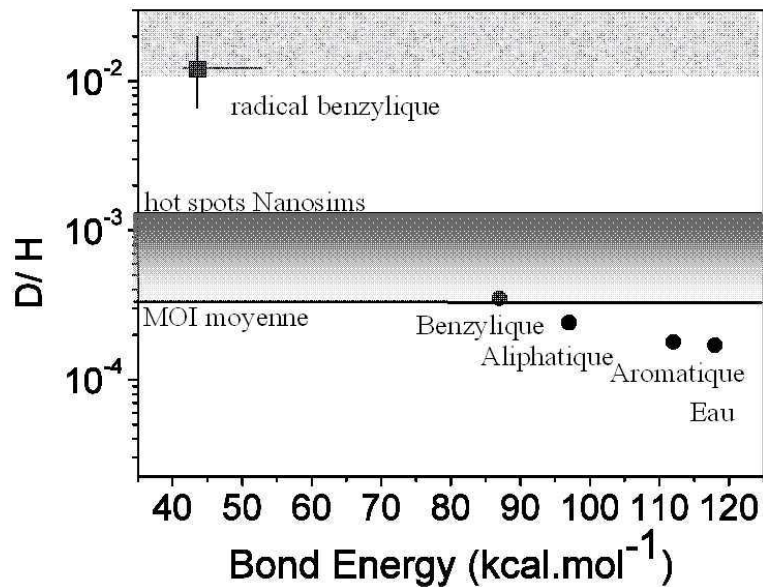


FIG. 3.60: Evolution du rapport D/H en fonction de l'énergie de la liaison mise en jeu lors de l'échange

On observe que ce point supplémentaire renforce l'hypothèse qui relie l'enrichissement en deutérium à la faiblesse de l'énergie de liaison C-H [75]. Ceci démontre donc bien que l'enrichissement en deutérium dans la MOI d'Orgueil s'est produit en enrichissant un matériau organique initialement pauvre en deutérium, probablement par des réactions d'échange gaz-solide [102, 124] (voir partie A.3.3).

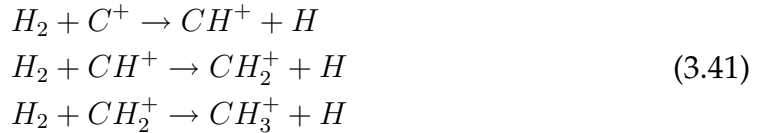
Il existe essentiellement deux environnements dans lequel un tel enrichissement en deutérium a pu avoir lieu :

- le milieu interstellaire
- le disque protoplanétaire qui entoure le soleil jeune

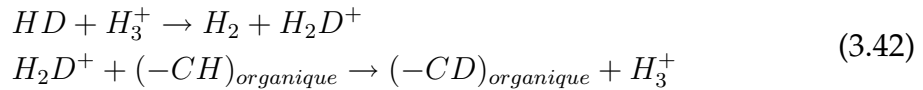
Nous allons décrire succinctement ces deux scénarios en reprenant les travaux de F.Robert et al [102].

De manière conventionnelle, les enrichissements en deutérium observés dans la MOI des météorites primitives ou dans les poussières interstellaires ont été

décrits par des réactions ion-molécule ayant lieu à basse température dans les nuages moléculaires froids et denses [126, 98, 105]. Dans cette hypothèse, les molécules organiques sont formées par des réactions de la forme :



Les ions sont produits par interaction entre les molécules et les rayons UV interstellaires ou cosmiques. L'enrichissement en deutérium a lieu lors des réactions suivantes :



$-CH)_{organique}$ représente des molécules gazeuses qui sont des précurseurs potentiels de la MOI.

Les modèles selon lesquels la MOI météoritique a une origine interstellaire suppose que la MOI a été introduite dans le disque protoplanétaire, soit durant l'effondrement du nuage moléculaire parent, soit par un apport tardif de matière à l'intérieur du disque. Dans les deux cas, la MOI enrichie en deutérium a été introduite dans les corps parents des météorites primitives. Le problème de cette hypothèse est qu'à l'exception des hot-spots, les rapports D/H mesurés sont dix fois moins importants que les molécules organiques interstellaires. Pour expliquer cet écart, il a été proposé que cette matière aurait échangé son deutérium avec le gaz moléculaire H_2 appauvri en deutérium du disque protoplanétaire ($D/H = 25 \pm 5 \times 10^{-6}$), diminuant ainsi le rapport D/H avant l'incorporation dans les planétésimaux ([127]). Cependant, la corrélation reliant le rapport D/H et l'énergie de liaison indique le contraire et contredit ainsi cette hypothèse. Selon cette dernière, l'appauvrissement en D le plus marqué devrait être observé au niveau des liaisons C-H les plus labiles i.e. sur les C benzyliques. Or c'est le contraire qui est observé : il faut donc s'intéresser aux processus qui ont eu lieu au sein du disque protoplanétaire.

Dans la zone centrale du disque, les conditions de pression ($P > 10^{-6} Pa$) et les températures relativement hautes ($T > 400K$) sont favorables aux réactions qui produisent des composés organiques, comme par exemple $3H_2 + CO \rightarrow CH_4 + H_2O$ (voir figure 3.14). Ces conditions de température et de pression limitent cinétiquement l'enrichissement en deutérium des molécules organiques par des réactions du type $HD + CH_4 \rightarrow H_2 + CH_3D$. De plus, les rayons UV et cosmiques ne pénètrent pas la partie centrale du disque et les espèces gazeuses riches en D ne sont pas conçues. Ainsi dans ces régions du disque, le rapport D/H des molécules organiques ne peuvent théoriquement atteindre au plus que des valeurs de 120×10^{-6} [128], ce qui est cohérent avec

les rapports D/H mesurés dans les cold-spots (domaines pauvres en deutérium dans la MOI) [101].

A l'opposé, dans les zones externes du disque où l'ionisation est plus effective [129], l'existence de molécules isotopologues de H_3^+ , fortement enrichies en D, est prévue [130]. Des modèles et des observations [130] indiquent que les molécules H_2D^+ , HD_2^+ et même D_3^+ peuvent être produites dans ces régions externes. La température correspondant à un rapport D/H de 20000×10^{-6} dans la molécule H_3^+ (à travers la réaction $HD + H_3^+ \rightarrow H_2 + H_2D^+$) est d'environ 40K. Cette température est très facilement obtenue dans ces régions du disque à des distances du soleil correspondants aux orbites actuelles d'objets appartenant à la ceinture de Kuiper. En conséquence, la partie externe du disque proto-planétaire possède bien les deux principales conditions requises pour former de la matière organique avec des signatures isotopiques en deutérium semblables à celles de la MOI d'Orgueil.

Les grains organiques des régions internes et chaudes du disque, caractérisés par des rapports D/H faibles, peuvent être transportés par des phénomènes turbulents vers les régions externes plus froides où les molécules ioniques sont beaucoup plus enrichies en deutérium. La réaction d'échange isotopique qui s'ensuit résulterait de la corrélation entre l'énergie de liaison C-H et l'enrichissement D/H (figure 3.60). Dans ce modèle [102], les radicaux organiques riches en deutérium dans les météorites fournissent une preuve directe de la présence de molécules ioniques riches en D en phase gaz dans le disque proto-planétaire autour du soleil, ce qui prouve l'origine proto-solaire de la MOI.

Chapitre 4

La matière carbonée primitive terrestre

A Introduction et objectifs

Le problème de l'origine de la vie est sans doute l'une des plus fascinantes questions de la science moderne, à la croisée de nombreuses disciplines : cosmochimie, astrophysique, chimie, biologie, géologie.... Cependant, malgré les apports des différentes disciplines scientifiques, cette question reste entièrement ouverte et les chercheurs sont même loin d'avoir trouvé la réponse. Ces dernières années, cette question est revenue au premier plan tant dans la presse scientifique spécialisée (en particulier, Nature et Science) que la presse quotidienne sur deux points particuliers :

- la controverse sur l'identification des premières traces de vie sur Terre
- l'espoir de la découverte des premières traces de vie extraterrestre à travers l'analyse des roches martiennes.

Plus généralement, cette problématique s'appuie sur plusieurs questions fondamentales :

- Comment la vie est-elle apparue ?
- Quels sont les processus physico-chimiques sur la Terre primitive qui ont permis l'émergence d'organismes vivants ?
- Quelle était la nature des tout premiers organismes vivants ?
- A quelle période exacte la vie est-elle apparue ?

Les traces de vie présumées les plus anciennes sont fossilisées dans des roches siliceuses (silex ou chert) sous forme de microprécipités de matière carbonée amorphe présentant des similitudes (aspect, inertie chimique, proportion élevée de carbones aromatiques,...) avec la MOI des météorites. L'objectif de ce chapitre est, comme dans le cas des météorites carbonées, d'utiliser la RPE en onde continue et impulsionnelle pour sonder la MOI des cherts. Les défauts paramagnétiques (ou radicaux) ont également enregistré la mémoire

des origines et de l'histoire de cette MOI. C'est cette mémoire qu'il s'agit d'essayer de décrypter par RPE.

A.1 Les premières traces de vie sur Terre

La Terre primitive, sur laquelle s'est développée la vie, était très différente de la Terre d'aujourd'hui. Il est donc nécessaire de faire un bref survol de l'histoire de notre planète afin de replacer l'apparition de la vie dans son contexte environnemental (figure 4.1).

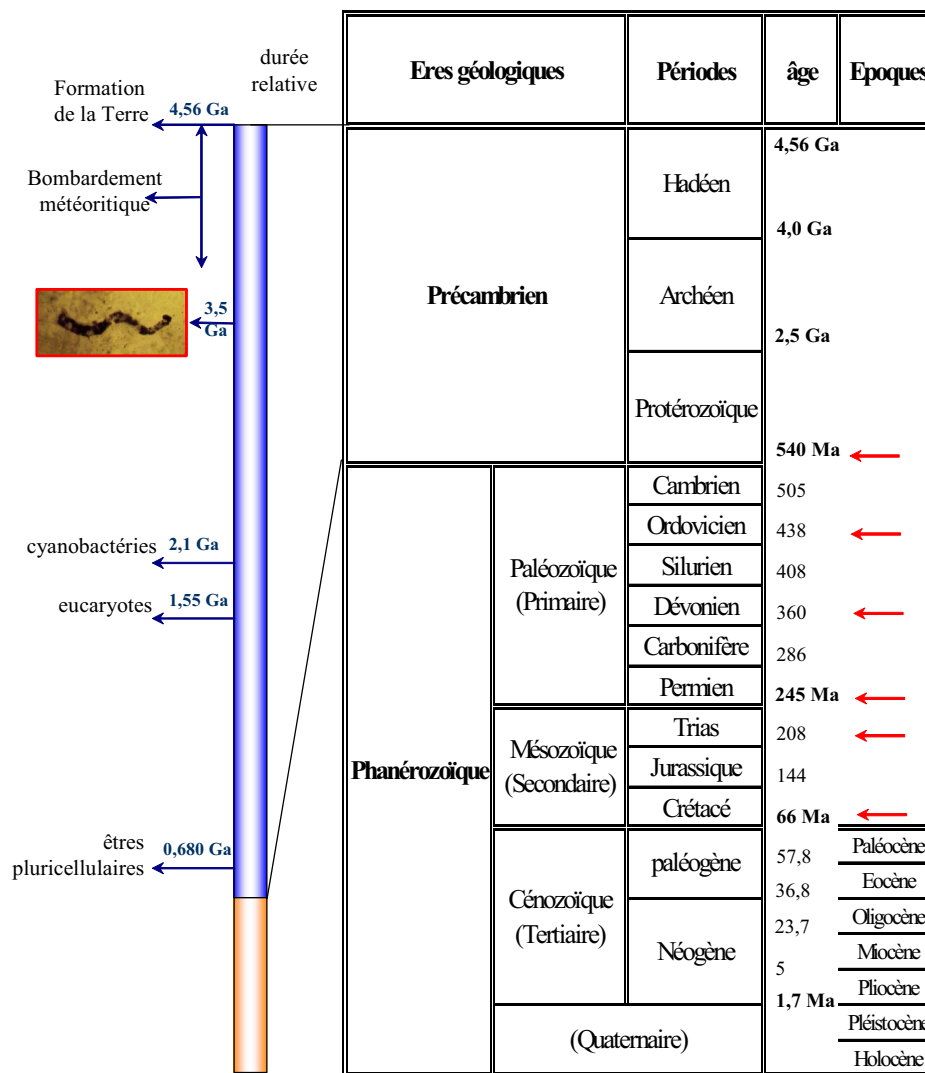


FIG. 4.1: Echelle des temps géologiques. Les flèches rouges indiquent les six grandes phases d'extinction massive de la vie. (Ga : milliards d'années, Ma : millions d'années)

L'échelle des temps géologiques se divise en deux grandes parties :

1. Le Précambrien, qui couvre la période allant de la formation de la Terre (-4.56 milliards d'années) à l'"explosion cambrienne" de la vie (-0.54 milliards d'années). Le Précambrien se subdivise lui-même en trois grandes périodes, l'Hadéen (de -4.56 à -4 milliards d'années), l'Archéen (de -4 à -2.5 milliards d'années) et le protérozoïque (de -2.5 à -0.54 milliards d'années).
2. Le Phanérozoïque, qui s'étend de -0.54 milliards d'années à nos jours, comprend l'ère Paléozoïque (ou ère Primaire, de -540 à -245 millions d'années), l'ère Mésozoïque (ou ère Secondaire, de -245 à -66 millions d'années), l'ère Cénozoïque (qui comprend l'ère Tertiaire et l'ère Quaternaire, de -66 millions d'années à nos jours). C'est durant le Phanérozoïque que l'évolution, entrecoupée de phases d'extinctions majeures, a permis aux êtres vivants d'occuper toutes les niches écologiques et donner la biosphère que nous connaissons aujourd'hui.

A.1.1 Les tout premiers temps : une période impropre au développement de la Vie

On nomme **Hadéen** (du grec Hadès : le dieu des enfers) la phase terminale de l'accrétion des planètes, qui est la période la plus méconnue de l'histoire terrestre. En effet, il n'existe aucune archive de cette période hormis des minéraux découverts récemment, à savoir des zircons datant d'il y a 4.3-4.4 milliards d'années, remobilisés dans des roches plus récentes. La connaissance de cette époque est donc basée sur des données indirectes issues de l'observation d'autres corps du système solaire (Lune, Mars) dont les surfaces figées ont été peu ou pas modifiées au cours de l'histoire du système solaire. Cette période est caractérisée par un bombardement météoritique intense, durant près de 600 millions d'années, dont le détail est fourni par l'analyse de l'âge et de la taille des cratères lunaires [131, 132]. Des collisions par des corps très massifs ont libéré une importante quantité d'énergie qui a provoqué, peut-être à plusieurs reprises, la fusion des roches, entraînant l'homogénéisation du corps planétaire. Ensuite, lors de son refroidissement, il y a eu ségrégation des éléments selon leur masse sous l'action de la gravité. Une première différenciation a donné naissance au noyau métallique (les matériaux lourds en fusion ont migré vers le centre), entouré du manteau silicaté et de la croûte terrestre. Les éléments les plus légers (N_2 , H_2 , CO_2 , H_2O ...) se sont dégagés en surface, donnant naissance à une protoatmosphère.

Nous ne possédons pratiquement aucun vestige rocheux de cette période : la plus vieille roche connue, le gneiss d'Acasta au Groenland, considéré comme le plus vieux vestige de croûte continentale [133] a été datée à -4 milliards d'années (bien que l'âge de cette roche ait été plusieurs fois remis en ques-

tion [134, 135]. Les conditions qui y régnaient (température élevée, volcanisme très important) ainsi que l'intensité du dernier grand bombardement qui s'est produit entre -4 et -3.85 milliards d'années ont certainement rendu la Terre impropre à une éclosion durable de la vie pendant cette période [136].

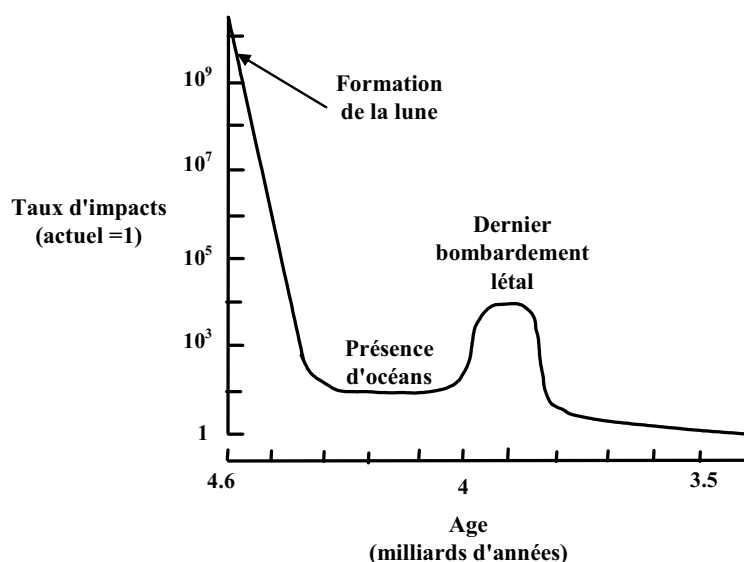


FIG. 4.2: Taux d'impacts du bombardement météoritique pendant l'Hadéen et l'Archéen ancien

A.1.2 L'émergence de la vie

La vie serait donc apparue pendant l'**Archéen**, période qui s'étend de -4 à -2.5 milliards d'années.

On a un certain temps pensé que la vie avait pu apparaître vers -3.8 milliards d'années juste après la fin du dernier grand bombardement météoritique. Des analyses effectuées sur les plus vieilles roches du monde, dans les ceintures de "roches vertes"¹ d'Isua et d'Akilia au sud-ouest du Groenland, ont montré un fractionnement isotopique $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ comparable à celui observé pour des organismes phototrophes [137, 138]. Un réexamen plus récent du contexte géologique et pétrologique a complètement remis en question cette idée [139, 140].

Le débat s'est animé surtout avec la découverte de microstructures carbonées de quelques dizaines de microns (figure 4.3), semblables à des cyanobactéries (des bactéries filamenteuses réalisant la photosynthèse et résistantes au rayonnement U.V., (figure 4.4)), fossilisées dans des roches sédimentaires siliceuses (appelées cherts) du groupe de Warrawoona (Australie) datant de -3.465 milliards d'années. Ces microstructures ont d'abord été interprétées comme les

¹Ceinture de "roches vertes" : formation de laves précambriennes

plus anciens microfossiles mis en évidence [20], puis réinterprétées plus récemment comme des artefacts possibles d'origine hydrothermale [141, 21]. Cependant, une analyse récente de la MOI de ce chert par pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gaz et la spectrométrie de masse confirme l'origine biologique possible de cette MOI [142].

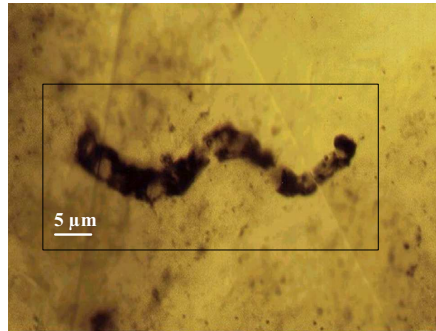


FIG. 4.3: microfossiles du chert du Basalte de l'Apex, groupe de Warrawoona, Australie, datant de -3.465 milliards d'années [20]

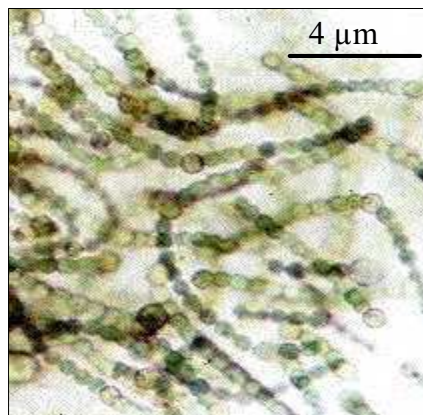


FIG. 4.4: cyanobactéries modernes

Les premières traces de vie vraiment incontestables remontent à -2.7 milliards d'années (Archéen supérieur) et sont constituées de fossiles moléculaires de lipides biologiques [143]. **L'apparition de la vie n'est donc pas précisément datée et se situe dans une fourchette extrêmement large allant de -4 à -2.7 milliards d'années.**

La vie sur Terre a gardé pendant très longtemps une forme primitive unicellulaire. Pendant quasiment tout le Précambrien, jusqu'à -680 millions d'années (Protéozoïque supérieur), les seuls êtres vivants étaient des organismes unicellulaires, uniquement procaryotes (existence certaine il y a 2.7 milliards

d'années). Les eucaryotes (dans lesquelles l'ADN est enfermé dans un noyau) n'apparaissent que plus tardivement (-1.55 milliards d'années). Les premières traces d'animaux pluricellulaires n'apparaissent qu'à l'extrême fin du Précambrien avec la faune d'Ediacara (Australie), comprenant des animaux à corps mou et très plat, et qui n'ont aucun descendant moderne. Cette première faune a subi une extinction massive due à la glaciation généralisée de la Terre à la fin du Protérozoïque.

A.1.3 Le développement de la Vie "moderne"

Ce n'est qu'à partir du **Cambrien** (-540 millions d'années) que l'on observe une importante diversification des organismes vivants dite : "explosion cambrienne" qui s'est poursuivie jusqu'à nos jours. Elle se manifeste par une accélération du développement de la vie dans les océans, avec l'apparition d'une grande variété d'animaux à squelettes et à coquilles, comme les mollusques et les arthropodes. Pendant une période d'environ 100 millions d'années, la vie reste essentiellement limitée aux océans ; ce n'est que vers -450 millions d'années qu'elle en sort, d'abord avec les plantes et les arthropodes (dont les insectes), puis avec les vertébrés (amphibiens) vers -360 millions d'années. Cette évolution de la vie n'a évidemment pas été continue car elle a été entrecoupée de périodes d'extinction massive suivies de résurgence rapide avec apparition de nouvelles espèces, de nouveaux genres et de nouvelles familles.

Citons pour exemple la fin de l'ère primaire, où la Terre subit une série de catastrophes géologiques et climatiques de grande ampleur (extinction permienne) : baisse du niveau des mers de plus de 100 mètres, gigantesques éruptions volcaniques en Sibérie, période de glaciation suivie d'un réchauffement généralisé, ... Résultat : plus de 90% des espèces animales marines et terrestres s'éteignent. La place est alors libre pour de nouvelles radiations évolutives durant l'ère secondaire.

L'ère secondaire (-245 millions d'années) voit l'avènement des premiers mammifères et des premiers oiseaux. Cependant elle est avant tout marquée par le développement foudroyant des reptiles, au premier rang desquels les dinosaures, qui vont régner sur la faune terrestre et occuper toutes les niches écologiques (terre, eau, air) pendant près de 150 millions d'années jusqu'à la fin de l'ère secondaire. Celle-ci est marquée par la chute d'une météorite géante responsable de la disparition de 75% des espèces vivantes, dont les dinosaures, ce qui a permis aux mammifères de les remplacer dans toutes leurs niches écologiques à **l'ère tertiaire**, qui a débuté il y a 66 millions d'années. Enfin, apparaît l'homme il y a environ 4 millions d'années.

A.2 Enjeux scientifiques

Même si les mécanismes et la date d'apparition de la vie sont inconnus et donnent lieu à de nombreux débats dans la communauté scientifique mondiale, les exobiologistes s'accordent à penser que la vie est apparue pendant l'archéen inférieur, après le dernier bombardement météoritique intensif (-4 à -3.85 milliards d'années). Il reste à identifier ces premières traces de vie mais, pour cela, les scientifiques sont confrontés à de nombreux problèmes : échantillonnage, connaissances sur l'environnement de l'époque, légitimité des marqueurs biologiques classiques, contaminations ultérieures éventuelles des roches par de tels marqueurs biologiques et enfin la possibilité que les microstructures carbonées attribuées à des bactéries aient une origine purement chimique.

A.2.1 Les archives géologiques du Précambrien

Les indices permettant de mieux cerner la biosphère et les conditions qui régnaient sur le Terre primitive se trouvent nécessairement dans les roches. On trouve des gisements géologiques du Précambrien un peu partout dans le monde (figure 4.5). Cependant, dans la plupart des cas, ces roches ont été intensément métamorphisées sous l'effet de températures et de pressions élevées provoquées par les nombreux événements géologiques qui se sont produits depuis leur formation.

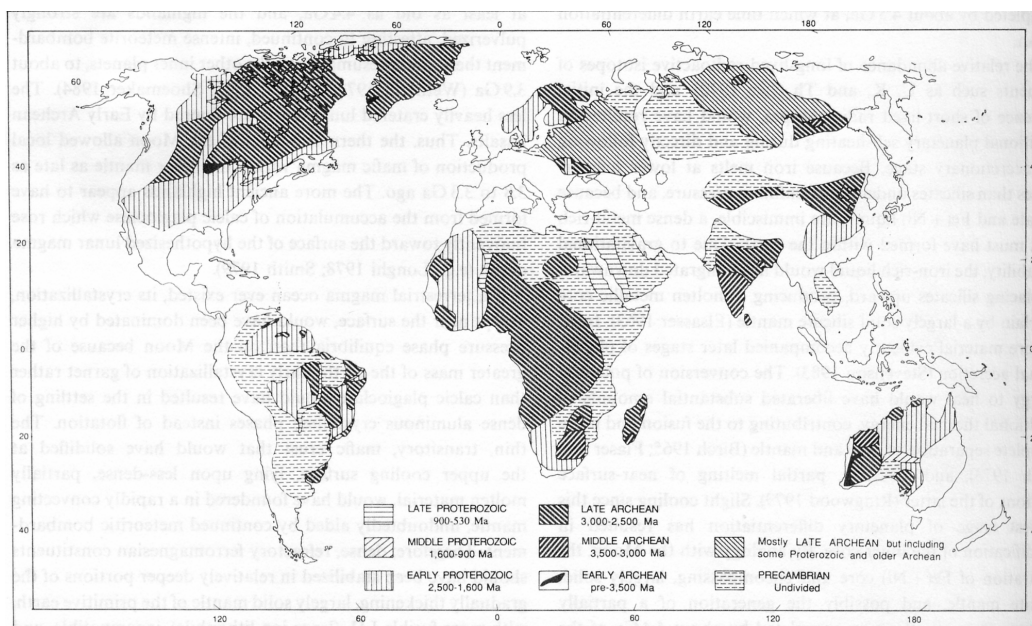


FIG. 4.5: Répartition des principaux terrains du Précambrien, d'après Lowe [144]

Les traces de vie fossiles ne peuvent se trouver que dans des strates sédimentaires (roches provenant de sédiments déposés au fond des mers), encore faut-il que ces strates soient peu métamorphisées pour espérer y trouver d'éventuelles biosignatures. En comparaison des gisements du Protérozoïque, les gisements archéens susceptibles de fournir des données paléobiologiques sont relativement rares, ce qui rend très difficile l'étude de l'origine de la vie. Par exemple, pour l'Archéen moyen (-3.5 à -3 milliards d'années), seuls deux sites fournissent des sédiments relativement bien préservés : le Supergroupe de Pilbara en Australie occidentale et le Supergroupe du Swaziland en Afrique du Sud. Pour l'Archéen inférieur (-4 à -3.5 milliards d'années), les gisements ne sont pas plus nombreux. Le plus célèbre est la Ceinture Supracrustale d'Isua (Groenland) qui contient les plus anciens sédiments connus (-3.8 milliards d'années) dans lesquels on pensait avoir relevé les plus anciennes traces de vie. Cependant, ce gisement a été soumis à un métamorphisme important ce qui enlève tout espoir de détection d'éventuels fossiles.

A.2.2 Les conditions paléo environnementales de l'Archéen ancien

On manque encore beaucoup de données sur les conditions qui prévalaient sur Terre au début de l'Archéen, il y a -4 à -3 milliards d'années, période supposée de l'apparition de la vie. Les questions fondamentales portent sur la température, la nature de l'océan (salinité, pH,...) et l'atmosphère de la Terre primitive.

La Température était probablement plus élevée qu'elle ne l'est aujourd'hui. Knauth et Lowe [144] ont évalué la température moyenne des océans à plus de 50°C et potentiellement aussi élevée que 70-80°C.

L'atmosphère primitive était probablement dominée par le CO_2 et, très certainement, composée dans une moindre mesure par de l'eau vapeur, du N_2 ou encore du CH_4 [145, 146]. Les radiations du Soleil encore jeune étaient probablement jusqu'à 30% moins intenses qu'aujourd'hui [147]. Ainsi, pour induire un effet de serre suffisant pour maintenir une planète chaude et des océans liquides, soit la pression de CO_2 était de 10 bars, soit un autre gaz à effet de serre plus puissant était présent tel que CH_4 .

La quantité de dioxygène dans l'atmosphère primitive est beaucoup plus débattue. Des études minéralogiques de sédiments anciens [148, 149] ainsi que des études réalisées sur les isotopes du soufre [150] montrent que la concentration en O_2 libre devait être extrêmement faible. Cependant, la présence de Fe^{3+} dans les formations de fer rubané² de l'Archéen inférieur suggère une certaine quantité d' O_2 : cet apport pourrait provenir de la photolyse de H_2O vapeur de l'atmosphère ou de la surface de l'océan, mais le taux de O_2 reste très probablement très inférieur à 1% de la composition actuelle de l'atmosphère [145]. Ceci suggère que la vie primitive dans les océans était anéarobie et qu'il n'existait pas de couche d'ozone protectrice du rayonnement UV. Ce

rayonnement étant délétère pour les organismes vivants, des gaz tels que SO_2 et H_2S , dégazés par le volcanisme intense à cette époque, peuvent avoir joué un rôle protecteur similaire dans l'atmosphère primitive [151].

La composition, le pH et la salinité des océans primitifs sont inconnus. Tous les modèles se défendent : un pH plutôt basique comme dans les lacs volcaniques modernes [152], un pH à peine acide de l'ordre de 5 à cause de la pression partielle de CO_2 dans l'atmosphère primitive [153] ou un pH neutre comme dans les océans actuels. Les mesures de salinité dans les inclusions fluides des roches archéennes révèlent, quant à elles, des valeurs égales ou légèrement supérieures à celles d'aujourd'hui [154, 155].

D'autres facteurs environnementaux auraient pu affecter l'apparition de la vie sur Terre : les planètes tournaient plus vite et donc les jours étaient plus courts ou encore les marées étaient plus importantes car la Lune était plus proche de la Terre qu'elle ne l'est aujourd'hui (la Lune est un fragment détaché de la Terre à la suite d'un impact géant).

En résumé, la Terre sur laquelle est apparue la vie était chaude, avec un volcanisme et un hydrothermalisme actifs ainsi qu'une atmosphère anoxique. L'adage géologique qui dit que "le présent est la clef du passé" ne peut, en conséquence, être utilisé ici. D'autre part, les paléontologues n'ont aucune certitude sur les conditions qui régnaient pendant l'Archéen ancien. Il est donc d'autant plus difficile d'évaluer la date d'apparition de la Vie sur Terre et la forme primitive sous laquelle elle s'est développée.

A.2.3 Un parallèle avec Mars

De nos jours, lorsque nous regardons la planète Mars, nous voyons une planète de couleur rouge sans océans, lacs ou rivières qui la différencie de la Terre. Cependant, Mars conserve encore une proportion importante de roches datant des premières centaines de millions d'années de son existence. Cette période, appelé Noachien, correspond approximativement aux temps Hadéen et au début de l'Archéen terrestre (figure 4.6). Les missions martiennes récentes ont clairement démontré la présence d'argiles hydratées dans les terrains les plus anciens, prouvant que Mars possédait des mers ou des lacs ainsi qu'une atmosphère avec un effet de serre. La fin du Noachien se caractérise par la précipitation de sulfates hydratés, ce qui indique le début d'assèchement des lacs. Il est fort probable que Mars ne possédait plus de lacs permanents après 3.6-3.5 milliards d'années, en raison de la disparition de l'essentiel de son atmosphère et de l'effet de serre. Il y a donc une bonne complémentarité entre Mars et la Terre, la première possédant des archives minérales pour la période

²fer rubané : dépôt sédimentaire marin contenant du Fe^{2+} et du Fe^{3+} : le fer précipite sous forme d'hydroxyde ferrique dans les eaux riches en oxygène.

où celles de la Terre ont complètement disparu. Si la vie a pu apparaître en des temps aussi reculés sur Mars, les roches Noachiennes peuvent en recevoir des traces fossilisées sous forme de matière carbonée. C'est la raison pour laquelle de nombreuses missions spatiales sont programmées en vue de détecter d'éventuelles traces de vie sur Mars. Par exemple, on peut citer le "Mars Scout Program" de la NASA qui consiste à envoyer deux robots sur la planète : le premier, Phoenix, a "atterri" le 25 mai 2008 et a été conçu pour rechercher des environnements favorables au développement d'une vie microbologique martienne et de reconstituer l'histoire de l'eau (mission "Follow the water") qui a disparu pour des raisons inconnues. Le deuxième (MAVEN pour Mars Atmosphere and Volatile Evolution) dont le lancement est prévu en 2013 aura pour but d'étudier l'influence qu'ont pu avoir les vents solaires sur l'évolution de Mars.

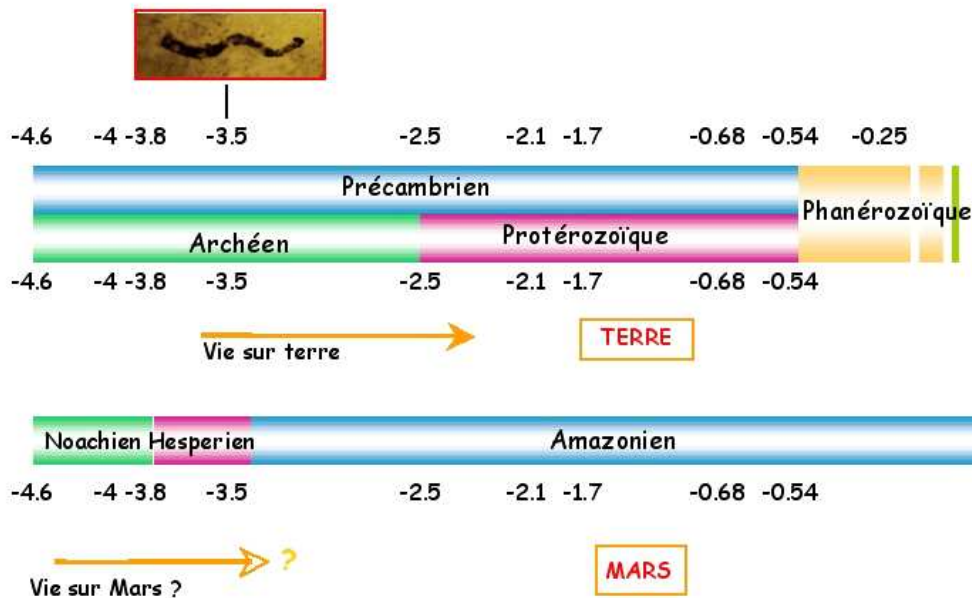


FIG. 4.6: Périodes géologiques de la Terre et de Mars centrées sur l'origine de la vie (en milliards d'années)

Du fait de ces similarités entre Mars et la Terre, notre travail, qui a pour but l'étude de la matière organique piégée dans le silice, peut très bien être appliqué à la recherche concernant des phénomènes ayant eu lieu sur Mars. Les missions martiennes actuelles ("Follow the water") et futures ("Follow the carbon") sont déjà orientées vers la recherche d'éléments chimiques favorables à la vie. Cependant, la détection de traces de vie primitive sur Mars nécessite d'identifier l'origine de matières organiques piégées dans des roches très anciennes car le Noachien est une période de bombardement météoritique intense, où l'apport de matière carbonée extraterrestre a pu être significatif.

A.2.4 Les outils des biogéochimistes et les biosignatures classiques

Trois catégories de marqueurs sont habituellement utilisés comme indice de vie ancienne pour identifier les premières traces de vie .

1. La structure des microfossiles microbiens : à l'intérieur de ces fossiles, soit la matière organique carbonée est conservée, soit elle a été évacuée (seule la morphologie du microorganisme est préservée et la matière organique contenue initialement à l'intérieur a été remplacée par des minéraux). Cette biosignature morphologique a été remise en question car des expériences de laboratoire ont montré que l'on pouvait former de manière totalement abiotique des microstructures identiques à celles observées dans des microfossiles bactériens [21, 156] .
2. Le fractionnement isotopique du carbone : la composition isotopique du carbone au sein des organismes vivants est dictée par les effets cinétiques intervenant lors de la fixation photosynthétique du carbone inorganique. Ainsi, la matière organique des êtres vivants est appauvrie en carbone 13 car le carbone 12 est plus facilement assimilé que ne l'est un carbone plus lourd . La biosignature isotopique qui semblait incontestable a, elle-aussi, été éprouvée. En effet, des synthèses organiques abiotiques dans le contexte archéen peuvent produire de la matière organique appauvrie en carbone 13 [21, 157].
3. Les fossiles moléculaires : la matière organique des roches est constituée de deux fractions, une fraction macromoléculaire insoluble appelée kéro-gène, et une fraction soluble appelée bitume dans laquelle on trouve les biosignatures chimiques telles que des molécules dérivées de protéines, des acides nucléiques ou encore des hydrocarbures .
Ce type de marqueur a été contesté car il ne permet pas d'identifier si la matière organique dans une roche très ancienne est contemporaine de la formation de la roche puisque des contaminations post-formation sont possibles.

Le manque de fiabilité absolue des marqueurs classiques impose donc la recherche d'autres types de biosignatures d'autant plus qu'au cours des temps géologiques, les roches anciennes peuvent avoir été contaminées par des infiltrations de microorganismes.

A.3 Problème de la contamination et artefacts chimiques

La recherche de preuves des plus anciennes traces de vie sur Terre (et plus tard sur Mars) est entachée par la difficulté de prouver la syngénicité des marqueurs, c'est-à-dire le fait que la matière organique préservée dans les roches les plus anciennes est contemporaine du dépôt des sédiments qui ont ensuite conduit à la formation de ces roches. La contamination est un phénomène

courant et décourageant dans la mesure où elle est très difficile à déceler. Il est donc impératif de prouver la syngénicité d'une matière organique avec sa roche hôte avant de l'analyser. Dans une étude récente concernant les fossiles moléculaires âgés de 2.78 à 2.45 milliards d'années, provenant du Supergroupe du Mont Bruce (dans le craton de Pilbara dans l'ouest australien), Brocks et al [158] discutent objectivement des arguments en faveur et contre la syngénicité des restes moléculaires.

A.3.1 Contamination anthropogénique et biologique

Il y a 40 ans déjà, Hoering [159, 160] faisait l'hypothèse que des produits d'origine anthropogénique pourraient être la source de contamination dans les roches précambriennes.

Cependant, la contamination la plus pernicieuse est d'origine biologique car la roche peut avoir été contaminée bien avant son extraction [161, 162]. Lorsqu'il existe une activité biologique en surface d'une roche et que cette dernière est perméable, il est fréquent que de l'eau s'infilte transportant par la même occasion des biomolécules récentes à l'intérieur de la roche archéenne. Un petit épisode thermique suffit alors pour transformer des biomolécules en matière carbonée et laisser ainsi des biosignatures dans des roches archéennes qui n'en ont peut-être jamais contenues.

Un cas particulier de contamination des roches archéennes est celle produite par des micro-organismes endolithiques (c'est-à-dire qui vivent dans les roches) : ils colonisent les microfissures et les joints de grains, et pourraient ensuite fossiliser, contribuant ainsi au réservoir de matière organique contenue dans la roche. Les études récentes montrent que des colonies de bactéries extrêmophiles sont capables de survivre et de s'adapter dans les milieux terrestres les plus hostiles, comme les déserts chauds et les déserts froids (Antarctique)[163]. Ainsi, F. Westall [164] a montré par microscopie électronique à transmission haute résolution la présence de microstructures carbonées exogènes dans des formations archéennes de fer rubané (Banded Iron Formation, BIF) et dans des cherts vieux de plus de 3.7 milliards d'années issus de la ceinture de roches vertes d'Isua (Groenland). Elle a estimé que ces microorganismes endolithiques avaient dû infiltrer la roche il y a approximativement 8000 ans.

La contamination d'échantillons terrestres anciens ou d'échantillons extra-terrestres (météorites) par des bactéries endolithiques reste donc un problème majeur dans la caractérisation de la matière carbonée de roches très anciennes.

A.3.2 Artefacts chimiques

Une vive polémique est née lors de la découverte en 1987 par Schopf des plus anciens fossiles présumés trouvés dans des sédiments silicifiés : les cherts du Basalte de l'Apex, dans le groupe géologique de Warrawoona de l'Ouest de l'Australie. Ces microstructures fossiles, âgées de 3.465 milliards d'années, se présentent sous la forme de filaments sombres (figure 4.7) d'environ 60 micromètres de long. Onze variétés différentes ont été dénombrées suivant leur forme. Ces structures, qui montrent des signes de division cellulaire et qui semblent se regrouper en amas, ont conduit Schopf à penser qu'il pourrait s'agir de cyanobactéries (des procaryotes autotrophes), dites algues bleues, qui utiliseraient la photosynthèse comme source énergétique.

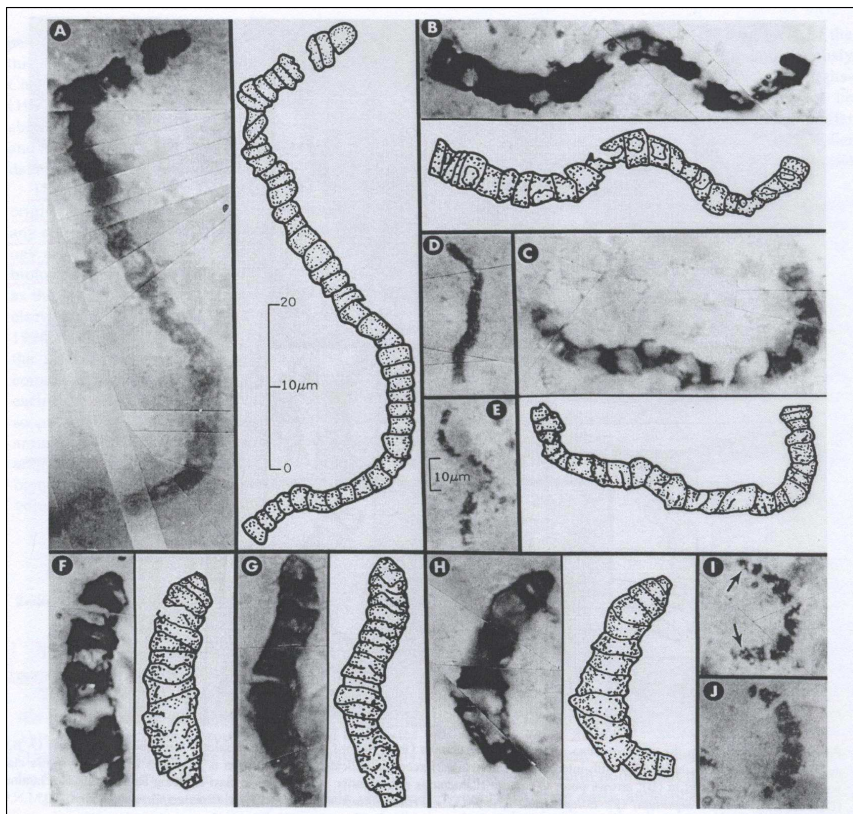


FIG. 4.7: Micrographies optiques de structures filamenteuses du chert du basalte de l'Apex du groupe de Warrawoona [20]

Cependant, Garcia-Ruiz et al. [21] ont montré que des synthèses chimiques abiotiques permettaient de reproduire des analogues aux microstructures découvertes dans ces cherts (en termes de morphologie et de signatures Raman). Pour le démontrer, ils ont synthétisé des filaments de $BaCO_3$ (witherite) recou-

verts de silice sur lesquels de la matière carbonée d'origine inorganique peut être condensée. Ces structures biomorphes artificielles nécessitent pour être synthétisées un milieu alcalin, des sources de silice, de carbonates et d'ions baryum, de précurseurs organiques et une température douce ($T < 150^\circ\text{C}$). Ces conditions sont parfaitement compatibles avec la composition de la roche : la pétrographie de cette dernière montre qu'elle est riche en SiO_2 , BaSO_4 , minéraux carbonatés et en minéraux oxydés. Ces microstructures possèdent alors la même signature Raman et les mêmes caractéristiques morphologiques que les microfossiles supposés.

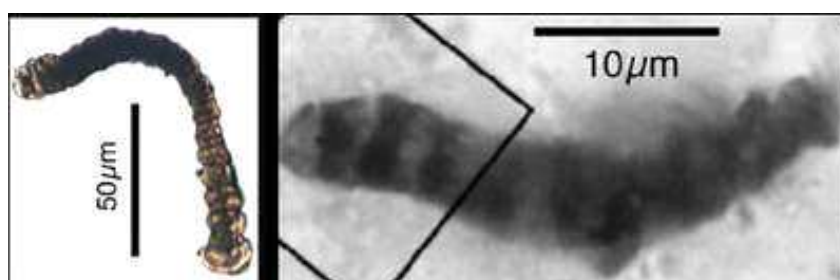
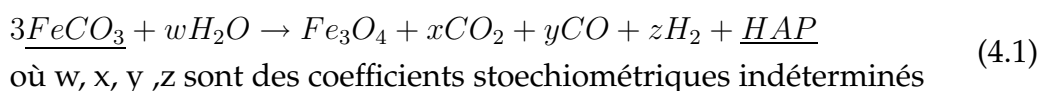


FIG. 4.8: A gauche, filament carboné artificiel obtenu par Garcia-Ruiz [21]. A droite, microfossiles de Schopf 2002

D'autre part, il apparaît qu'à l'heure actuelle on puisse expliquer la présence de matière carbonée dans une roche par la simple décomposition thermique de la sidérite FeCO_3 en milieu aqueux [165]. Si l'on prend l'exemple de la météorite martienne ALH84001, McKay [166] a conclu à l'existence d'une activité biologique extraterrestre en utilisant les deux indices suivants :

- la présence de Fe_3O_4 dans des proportions et des distributions spatiales comparables à celles trouvées dans des bactéries magnétotactiques sur Terre
- la présence d'hydrocarbures aromatiques polycycliques

Des observations pétrologiques récentes suggèrent cependant que la magnétite de ALH84001 aurait pu se former à partir de la décomposition de minéraux carbonatés riches en fer durant des événements thermiques transitoires [167, 168, 169]. Treiman [170] a également émis l'hypothèse que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (ou HAP) pouvaient provenir de la décomposition de la sidérite suivant la réaction :



L'eau est nécessaire pour fournir une source d'hydrogènes. La réduction du carbone oxydé serait couplée à l'oxydation du fer ferreux (FeII) en fer ferrique (FeIII) dans la magnétite.

La décomposition de la sidérite a également été proposée comme source de carbone réduit, particulièrement sous forme de graphite, dans les roches métamorphiques d'Isua âgées de 3,8 milliards d'années [140].

C'est McCollom [165] qui a mis en évidence et analysé la génération de ces composés organiques. Même si la décomposition de la sidérite produit en majorité des composés gazeux, elle engendre néanmoins une gamme de composés dominés par des composés aromatiques alkylés, incluant des alkylbenzènes, des alkylphénols et des alkylnaphtalènes (Figure 4.9) mais aussi des HAP à trois et quatre cycles (phénanthrènes, fluoranthrènes, pyrènes,...) ainsi que des macromolécules à haut poids moléculaire.

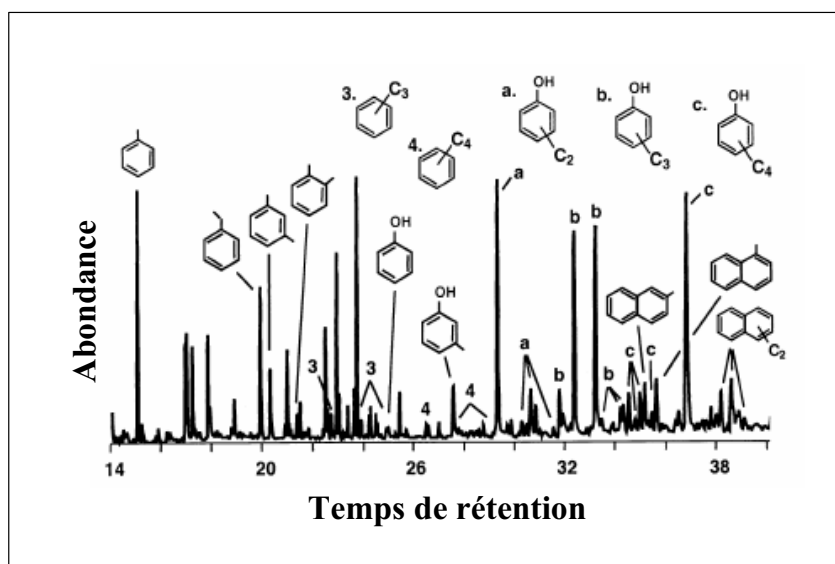


FIG. 4.9: Chromatogramme obtenu par analyse GCMS des composés organiques, de faible poids moléculaire, formés lors de la décomposition de la sidérite en milieu aqueux [165]

Pour l'instant, McCollom a montré que les molécules de faible poids moléculaire obtenues par décomposition de la sidérite étaient semblables à celles que l'on trouve dans la météorite martienne ALH84001. Il reste cependant bien conscient qu'il faut comparer les produits de pyrolyse de la matière organique à haut poids moléculaire issue de la décomposition de la sidérite aux produits de pyrolyse de la MOI (matière organique insoluble) des météorites pour véritablement être en mesure d'en extraire des conclusions.

L'observation et l'analyse par des techniques "classiques" de la matière carbonée piégée dans une roche archéenne ne garantissent donc pas que cette roche ait pu emprisonner des organismes vivants lors de sa formation, puisque même des processus complètement abiotiques produisent de la matière organique.

La recherche est donc confrontée à deux problèmes :

- l'absence de marqueurs fiables de l'origine biologique ou abiotique d'une matière organique fortement dégradée. Ainsi, Pasteris et Wopenka [171] posent le défi pour la recherche : "*Which measurable chemical and/or physical properties of a fossilized and/or altered material will unambiguously identify it as biological in origin?*"
- la nécessité de s'assurer que la matière organique analysée est bien contemporaine de la formation de la roche qui la contient (caractère syngénétique), ce qui est rendu difficile par l'absence de marqueurs intrinsèques de l'âge d'une matière organique fossile.

A.4 Evolution géologique de la Matière Organique sédimentaire

La matière organique (ou MO) est présente dans toutes les roches sédimentaires bien qu'en quantité très variable : elle peut atteindre 90% de la roche totale dans les charbons et houilles du Phanérozoïque, mais elle se trouve en quantité très faible dans les sédiments, en général <1% en masse et rarement >5% [15]. La répartition spatiale de cette MO y est alors très hétérogène.

La MO sédimentaire est constituée de deux fractions : une fraction soluble dans les solvants organiques dont l'extrait est appelé **bitume**, et une fraction insoluble (ou MOI) qui est appelée **kérogène** (Figure 4.10). Le kérogène représente la plus grande partie de la MO sédimentaire, 95% en moyenne.

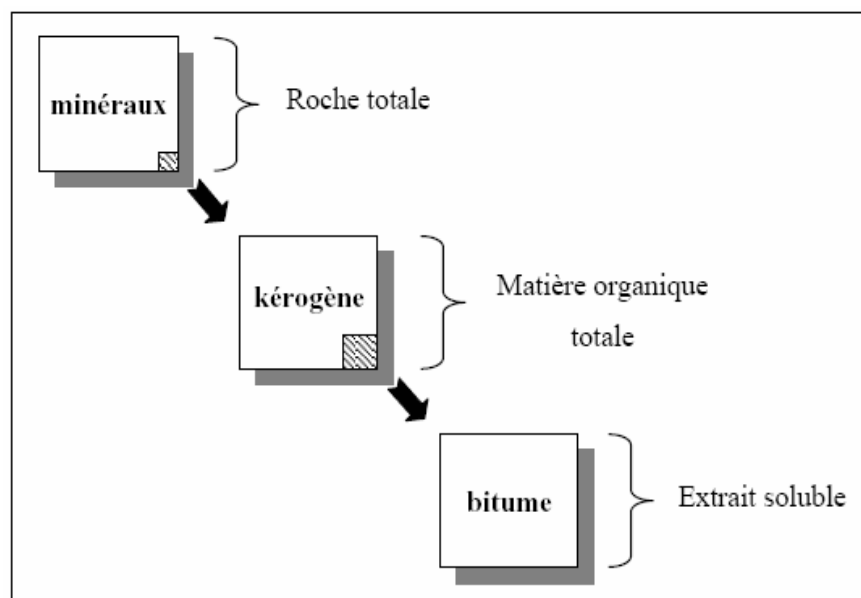


FIG. 4.10: Composition de la MO dans les roches sédimentaires anciennes [16]

A.4.1 Précurseurs de la Matière Organique Sédimentaire

La MO sédimentaire, si elle n'est pas engendrée par des artefacts hydrothermaux, provient de la dégradation de la biomasse initiale. Certains constituants chimiques sont présents dans la biomasse de tous les organismes sources dans des proportions variables :

- les protéines : ce sont des macromolécules constituées d'acides aminés. Elles renferment la majorité de l'azote contenu dans les organismes. En présence d'eau, les protéines insolubles se dégradent facilement pour produire des acides aminés.
- les glucides : cette dénomination désigne les sucres simples et leurs polymères. Ces molécules poly-hydratées, de formule brute $C_n(H_2O)_n$, sont les composés les plus abondants dans la nature.
- les lipides : ce sont des éléments constitutifs des membranes bactériennes, des graisses animales, des huiles végétales ou des cires de feuilles [16]. Ils peuvent être utilisés comme source d'énergie ou avoir des fonctions protectrices.

D'autres constituants sont plus spécifiques, comme la lignine qui ne peut provenir que des végétaux supérieurs et qui participe à la rigidité des tissus végétaux. Ce polymère possède une structure tridimensionnelle qui lui confère une grande stabilité chimique et le rend peu biodégradable.

A.4.2 Evolution thermique de la Matière Organique sédimentaire

Au cours du processus de sédimentation, la MO va subir de nombreuses transformations biologiques et/ou physico-chimiques. L'ensemble de ces transformations est gouverné par trois grandes étapes : la **diagenèse**, la **catagenèse** et la **métagenèse**. Au cours de ces étapes, les précurseurs organiques initiaux vont progressivement se transformer et former des gaz, des pétroles et des édifices macromoléculaires (kérogènes) dans lesquels les molécules initiales sont souvent fortement altérées. Le schéma général de l'évolution de la MO, depuis le moment où elle s'est déposée jusqu'au début du métamorphisme, stade à partir duquel le kérogène se "graphitise", est représenté sur la figure 4.11.

Le premier processus mis en jeu est la diagenèse :

Elle transforme les biopolymères synthétisés par les organismes vivants en géopolymères (kérogène).

Durant la diagenèse, les deux principaux agents de transformation sont l'activité biologique et/ou les mécanismes de dégradation physico-chimiques. Dans le premier cas, les microorganismes aérobies qui vivent dans la couche la plus haute du sédiment dégradent les macromolécules biologiques (protéines, carbohydrates, lipides et lignine pour les plantes supérieures) par action enzymatique. Les processus de dégradation physico-chimique englobent, quant à eux, l'oxydation environnante et des variations de pH entre autres. Les constituants

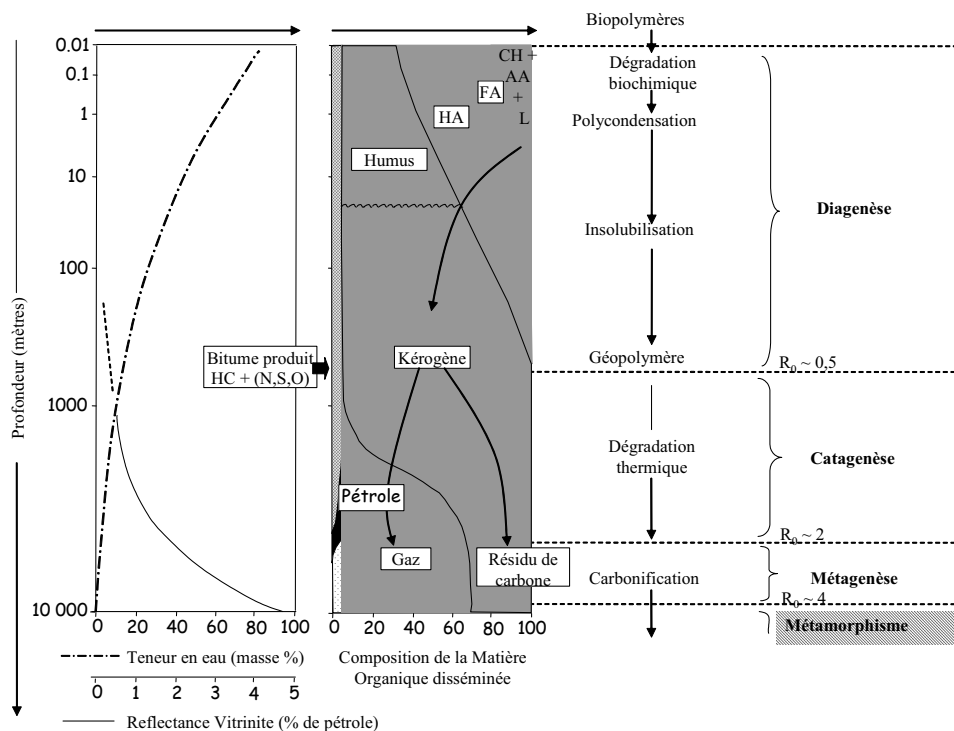


FIG. 4.11: Schéma général de l'évolution d'une matière organique, depuis le sédiment fraîchement déposé jusqu'à la zone métamorphique. CH : carbohydrates, AA : acides aminés, FA : acides fulviques, HA : acides humiques, L : lipides, HC : hydrocarbures, N, S, O composés à base d'azote de soufre et d'oxygène (pas d'hydrocarbures) [16]

résiduels formés pendant ces processus s'incorporent progressivement dans des nouvelles structures polycondensées et insolubles ("géopolymères") précurseurs du kérogène. C'est ce que l'on appelle le mécanisme de dégradation-recondensation. Mais ce processus n'explique pas la présence de structures bien définies, comme la présence de microfossiles. Le kérogène peut se former tout en préservant de manière sélective des molécules hautement résistantes aux dégradations chimiques et biologiques : c'est le processus de préservation sélective [172]. Pour finir, on peut également évoquer des processus de sulfuration naturelle qui vont permettre l'incorporation de soufre dans les macromolécules [173].

Au cours de la diagenèse, CH_4 , CO_2 et H_2O ont été libérés. A la fin de la diagenèse, la MO est composée principalement du kérogène.

Il est à noter, en ce qui concerne l'archéen ancien (-4 à -3,5 milliards d'années), que les processus de dégradation liés à l'activité biologique sont probablement très limités voire inexistant. En effet, il n'a pas encore été prouvé avec certitude que la vie existait à cette époque et même si effectivement des microorganismes étaient en voie de développement, leur nombre et par consé-

quent leur activité enzymatique n'était pas suffisante pour dégrader de façon significative la MO en cours de sédimentation. **Seuls les processus physico-chimiques ont donc dû opérer pendant l'Archéen ancien.**

Le second processus mis en jeu est la catagenèse :

Le sédiment s'enfonce sur plusieurs kilomètres ce qui a pour effet d'augmenter considérablement la pression (entre 300 et 1500 bars) et la température (entre 50 et 150°C). La MO subit des changements majeurs sous les effets thermiques : c'est l'étape de production de pétrole ("fenêtre à huile"), ainsi que des gaz et des condensats. La fin de la catagenèse est atteinte lorsque le kérogène a perdu toutes ses chaînes carbonées aliphatiques et lorsque des unités structurales de base³(USB) commencent à s'ordonner (figure 4.12). La catagenèse se traduit par une perte importante d'hydrogène mais aussi de carbone. Elle se termine lorsque H/C atteint une valeur de 0.5.

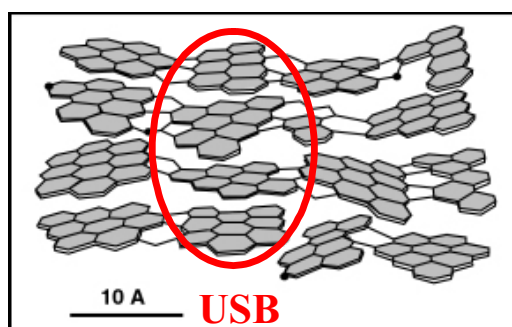


FIG. 4.12: Représentation d'unités structurales de base dans le carbone en cours d'ordonnement.

Le dernier processus mis en jeu est la métagenèse :

La métagenèse n'est atteinte qu'à de très grandes profondeurs mais elle commence avant le métamorphisme de la phase minérale. Les températures atteintes sont telles qu'il y a production en grande quantité de méthane à partir du kérogène restant, mais aussi à partir du pétrole formé à l'étape précédente. Le kérogène résiduel évolue vers un résidu carboné très pauvre en hydrogène et l'on tend vers la formation de structures carbonées de plus en plus ordonnées dont l'étape ultime est le graphite.

A.4.3 Structure chimique des kérogènes

Le kérogène est la fraction organique d'une roche sédimentaire qui n'est pas soluble dans les solvants organiques communs. C'est une macromolécule

³USB : domaine aromatique comportant quelques cycles benzéniques

faite de noyaux cycliques plus ou moins condensés liés par des liaisons comportant des hétéroéléments ou des chaînes aliphatiques. Ils sont donc constitués de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote et de soufre.

Selon leur origine et leur degré d'évolution, les kérogènes présentent des compositions élémentaires très différentes. En reportant le rapport atomique H/C en fonction du rapport atomique O/C, dans un diagramme dit de Van Krevelen (Figure 4.13), on distingue trois principaux types de kérogènes dont l'évolution de la composition élémentaire dans le kérogène est représentée par les flèches sur le diagramme.

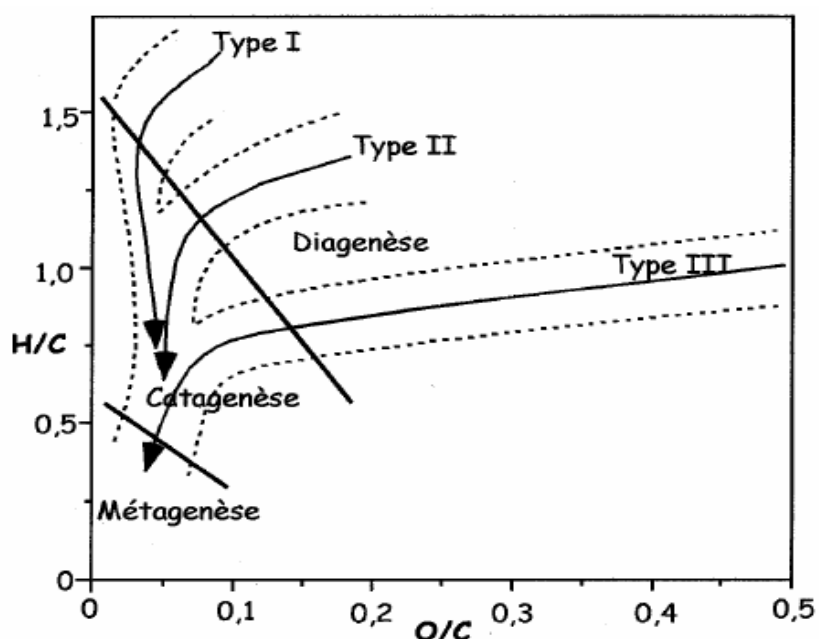


FIG. 4.13: Diagramme de Van Krevelen (1961) et domaine d'évolution des trois types de kérogènes.

Ces trois principaux types sont :

- **Les kérogènes de type I** : ils sont immatures et caractérisés par des rapports H/C élevés (de l'ordre de 1,5 et plus) et, au contraire, des teneurs faibles en oxygène (rapport O/C généralement < 0,1). La structure chimique de ces kérogènes est basée sur une abondance de longues chaînes hydrocarbonées linéaires et une proportion assez faible de structures cycliques ; **leur origine est supposée algale ou bactérienne**. Ils sont principalement issus de **milieux de dépôts de type lacustre**, où les conditions de préservation sont très bonnes [16, 17].
- **Les kérogènes de type II** sont supposés provenir de **milieux de sédimentation de type marin**. Ces kérogènes se caractérisent par des rapports H/C moins élevés (environ 1,3) et, au contraire, des rapports O/C

plus grands (environ 0,15) que ceux du type I. Leur structure est peu différente des kérogènes de type I. Toutefois les chaînes hydrocarbonées linéaires sont en général moins longues et ils possèdent plus de structures cycliques. Ils sont issus de matériel **dérivé de bactéries** et de phytoplancton ou de zooplancton pour les roches les plus récentes.

- **Les kérogènes de type III** ont pour origine une **MO d'origine continentale**, en particulier la cellulose et la lignine contenues dans les végétaux supérieurs. Ils contiennent beaucoup de débris végétaux identifiables. Dans ce cas, le rapport H/C est inférieur à 1 et le rapport O/C est de l'ordre de 0,3 à 0,4. Ces kérogènes sont riches en structures cycliques aromatiques et portent de nombreuses fonctions oxygénées. Ils possèdent en revanche peu de chaînes aliphatiques.

La figure 4.14 présente un exemple de modèle chimique de la structure d'un kérogène développé par Behar et Vandembroucke (1987) [18]. Ce modèle bien qu'il soit un peu ancien est le seul existant à l'heure actuelle qui permet de donner une représentation de l'enchevêtrement des molécules liées les unes avec les autres. Ici, c'est un kérogène de type II en début de diagenèse qui est représenté.

Suivant le type de kérogène, les proportions en hétéroéléments seront différentes et suivant le degré de maturité, les unités aromatiques seront plus ou moins condensées.

La nature de la MO dans un sédiment donné, dépend tout autant de la nature des précurseurs initiaux que du milieu géologique (en terme d'environnement minéralogique) ou de son histoire post-dépôt et donc de son âge et des températures subies. Les conditions de préservation du résidu organique sont encore mal définies mais l'importance de la température est considérable. Ce qu'il faut retenir, c'est que c'est principalement le paramètre thermique qui guide les conditions de maturation de la matière organique fossile.

A.5 Les roches de référence utilisées dans ce travail

Un **Chert**, mot d'origine anglaise, est un silex, c'est-à-dire une roche sédimentaire constituée principalement de quartz (SiO_2) microcristallin. La silice est, et a toujours été, un constituant courant des sédiments dans les océans, les lacs et les rivières. Trois mécanismes de formation des cherts sont connus [174] :

- La biominéralisation : ce sont des êtres vivants qui précipitent la silice. On peut citer les diatomées qui depuis 60 millions d'années précipitent la silice sous forme d'opale.
- Le remplacement progressif de sédiments carbonatés par de la silice.
- La précipitation directe de la silice : soit sous forme d'opale qui, avec l'enfouissement des roches et l'élévation des températures se transformerait

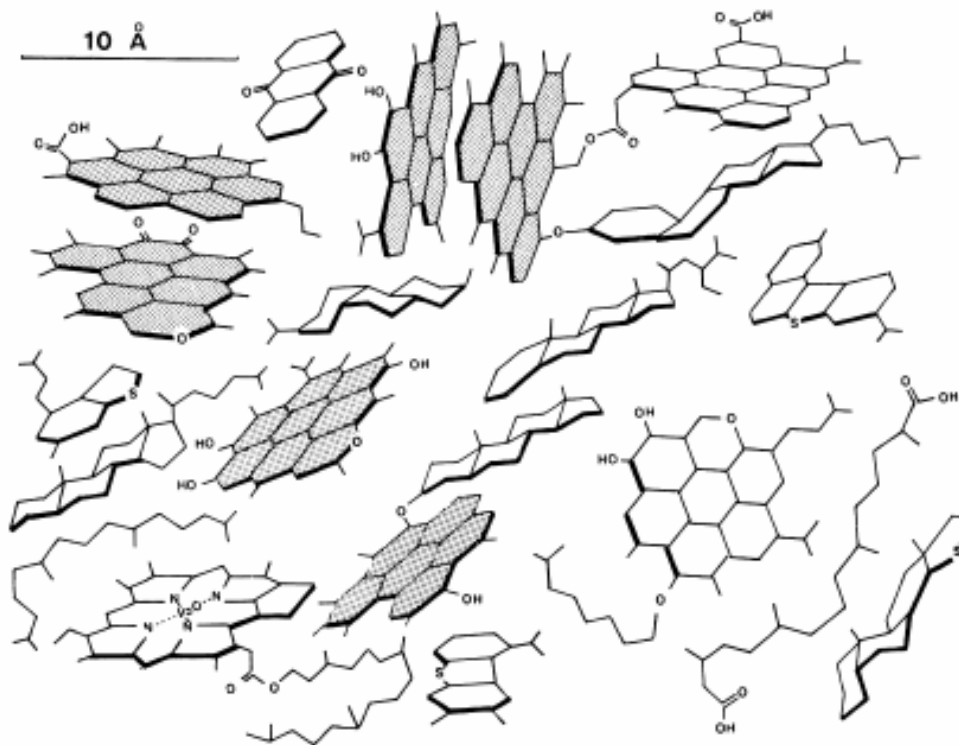


FIG. 4.14: Modèle de structure chimique d'un kérogène de type II en début de catagénèse. Les liaisons entre les briques élémentaires ne sont pas représentées. [19]

en quartz, soit la précipitation directe sous forme de microquartz. Ce dernier mécanisme impliquerait des climats plus chauds que ceux que nous connaissons aujourd'hui.

En ce qui concerne les cherts étudiés dans ce travail, ce sont ces deux derniers mécanismes qui sont mis en jeu dans la formation de la roche.

Trois types d'échantillons nous ont servi de référence pour notre travail : les cherts de Clarno, Gunflint et de Warrawoona.

A.5.1 Le chert de Clarno (45 millions d'années)

C'est le chert le plus récent, datant de l'Eocène : il est âgé de 45 millions d'années. Il a été prélevé dans le bassin de John Day, de la formation non métamorphisée de Clarno, dans le nord de l'Orégon aux Etats-Unis. L'échantillon, désigné PPRG 456, a été collecté par le Groupe de Recherche en Paléontologie Précambrienne (PPRG) dirigée par W. Schopf (Université de Californie, Los Angeles) en 1972. C'est un chert "noir" carboné formé dans un bassin terrigène. La silice y a remplacé les sédiments carbonatés préexistants.

On y trouve de nombreux fossiles de plantes vasculaires et notamment des tiges (Photo 4.15). Certains fossiles, de taille comprise entre 1mm et 1 cm, sont

visibles à l'oeil nu.



FIG. 4.15: Photographie d'un échantillon de chert de la formation de Clarno (45 Ma). Les flèches rouges indiquent la présence de tiges fossilisées

Une étude microscopique d'une lame mince nous montre que le chert est très bien préservé et très riche en matière organique. Il provient d'un marais de tourbe silicifié, qui est donc issu d'un milieu continental.

On y découvre des tissus ligneux et des restes de bois (Photo 4.16a)) ainsi que des tissus en forme de X dus à des nervures de feuilles autour desquelles on observe des cellules allongées qui font penser aux cellules épithéliales de feuille (Photo 4.16b)). On y observe, par ailleurs, ce qui s'apparente à des restes de champignons (Photo 4.16c)). On y découvre également des framboïdes de pyrite (petites particules de pyrite qui ressemblent à des framboises), indiquées par des flèches rouges sur la Photo 4.16d), caractéristiques de l'activité biologique de bactéries sulfato-réductrices.

Enfin, le fond d'ensemble de couleur jaune laisse penser que la MO est disséminée dans toute la matrice de silice et forme un fond amorphe avec cette dernière.

Bien que nous ne l'ayons pas étudié en détail dans cette thèse, nous avons reporté plus loin (figure 4.26) les résultats obtenus pour un chert plus ancien (396 millions d'années) provenant de la formation de Rhynie, en Ecosse. Il s'agit de la plus ancienne silice provenant d'une activité continentale (geyser) et qui contient des fossiles remarquablement préservés.

A.5.2 Le chert de Gunflint (1.88 milliards d'années)

Le deuxième chert, datant du paléoprotérozoïque est âgé de 1,88 milliards d'années. Il est issu de la formation de Gunflint, localisée dans la réserve de Schreiber, près du Lac Supérieur, dans le sud de l'Ontario au Canada. Cette formation appartient à l'unité tectonique dite "Port Arthur Homocline". Elle est

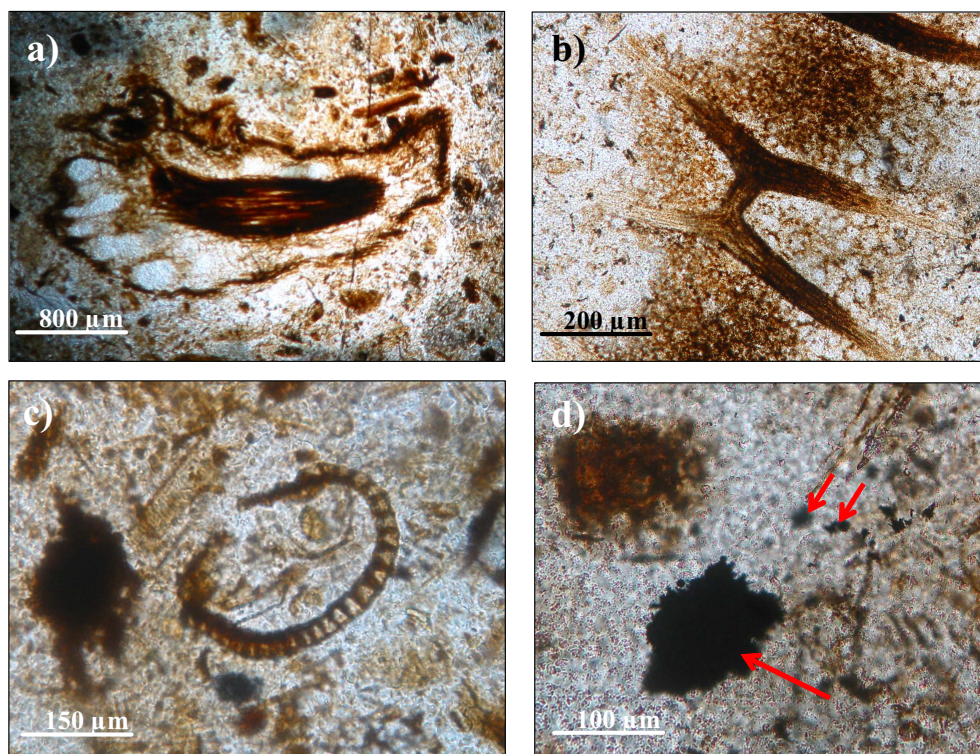


FIG. 4.16: Photographies sur lame mince du chert de Clarno (45Ma) a) tissu ligneux b) nervures de feuille entourées de cellules épithéliales c) restes de champignons et d) framboïdes de pyrite

bien connue pour ses bandes de fer rubanés et l'abondance de ses microfossiles parfaitement bien conservés [175], et c'est au sein de cette unité que la première faune précambrienne incontestable a été découverte [176]. L'exceptionnelle préservation des fossiles (figure 4.17) est due entre autres, à une roche-parent non affectée par le métamorphisme. La silicification serait contemporaine de la diagenèse précoce (les compositions isotopiques suggèrent une température de silicification de l'ordre de 20°C) : la silice ne se serait pas substituée aux carbonates comme dans des cherts plus récents. En fait, la silice, sous forme de gel, aurait emprisonné des microorganismes, puis aurait cristallisé en quartz au cours du temps [177]. L'échantillon étudié (n°GF-74-1-11) a été collecté par l'équipe de S.M.Awramik.

En ce qui concerne l'échantillon que nous avons étudié, de nombreux oïdes (figure 4.18), résultat d'une activité biologique due aux cyanobactéries, sont nettement observés sur la lame mince. Compte tenu de leur taille (<0.2mm de diamètre), on parle ici d'oncolites.

On y découvre aussi de belles structures stromatolithiques en "nuages", signes d'une activité biologique des cyanobactéries (figure 4.19).

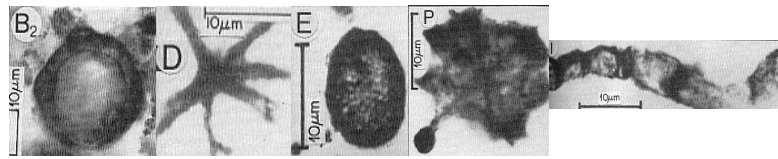


FIG. 4.17: Micrographies des différentes familles de microorganismes du chert de la formation de Gunflint (1,88Ga) [151]

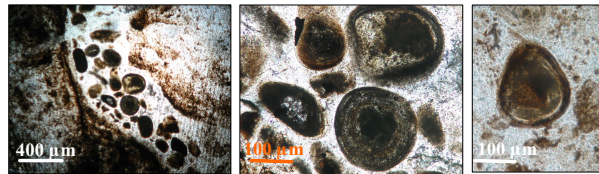


FIG. 4.18: Oncolites sur une lame mince du chert de Gunflint (1.88Ga)

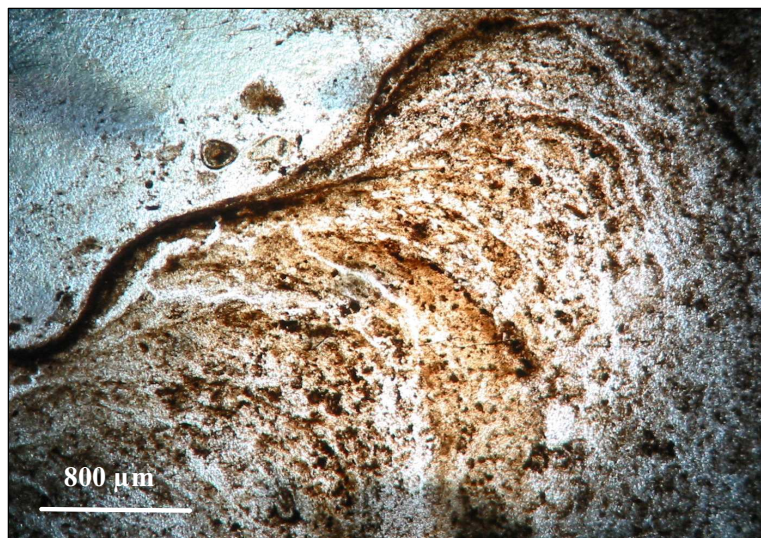


FIG. 4.19: Structures stromatolithiques sur une lame mince du chert de Gunflint (1,88 Ga)

A.5.3 Le chert de Warrawoona (3.5 Milliards d'années)

Le troisième et dernier chert, référencé PPRG 006 (photo 4.20) a été collecté par l'équipe de Schopf [151]. Il fait partie des échantillons où la présence de microfossiles est très controversée. Il a été prélevé au nord-ouest de l'Australie, au sein de l'unité tectonique du craton de Pilbara, dans la ceinture verte de Marble Bar. Il fait partie du Groupe de Warrawoona et plus particulièrement de la formation Dresser. Il date donc de l'Archéen inférieur et son âge est précisément connu et compris entre 3.43 et 3.49 milliards d'années [178]. Un autre échantillon de la formation Dresser a été récolté par forage en 2004 dans le cadre du "Pilbara Drilling Project", piloté par Pascal Philippot (Institut

de Physique du Globe de Paris, IPGP). Cet échantillon est référencé G0107.7 et provient du forage PDP2.



FIG. 4.20: Photographie d'un morceau du chert de Warrawoona (3,46 Ga) (PPRG 006)

Après de vifs débats, Kato et Nakamura [179] semblent avoir statué en 2003 au sujet de l'origine hydrothermale très probable de la silice. Les signatures géochimiques (corrélation entre la composition en métaux et les teneurs en terres rares) des roches sédimentaires sont analogues à celles des sédiments hydrothermaux modernes formés près de rifts océaniques (MOR, Mid-Oceanic Ridges) qui rejettent en permanence des métaux (Fe notamment) et des oxydes métalliques. On comprend que la précipitation inorganique de silice hydrothermale se forme rarement dans les océans modernes car l'eau n'est plus saturée en précurseurs siliceux : la silice est fixée en permanence par l'activité métabolique intense de nombreux microorganismes, tels que les diatomées. La matière organique y est très peu abondante, avec ≈ 120 ppm de carbone organique et l'analyse de la lame mince de l'échantillon n'a pas révélé de structures filamenteuses comme celles des articles de Schopf.

A.6 Objectifs du travail

Comme dans le cas de la MOI des météorites (chapitre III), nous avons utilisé la RPE en onde continue et la RPE impulsionnelle pour l'étude de la matière organique insoluble (MOI) primitive terrestre, avec deux objectifs principaux. Le premier est de suivre le mécanisme de formation de la MOI à partir des précurseurs biologiques et voir ainsi des "marqueurs paramagnétiques" de chaque étape de cette évolution. Pour cela, nous nous appuyons sur l'étude des cherts de référence et sur l'action des traitements thermiques sur un chert "jeune" censé reproduire l'évolution de la MOI au cours des temps géologiques. Contrairement au cas de la MOI de la météorite d'Orgueil, celle des cherts est étudiée "in situ" dans la matrice minérale, sans recours préalable

à une extraction par traitement déminéralisant. Ce travail s'appuie également sur une approche expérimentale, dans laquelle on étudie l'évolution thermique de différents types de biomolécules (protéine, ADN, ATP, glucose) encapsulées dans de la silice synthétisée par voie sol-gel dans des conditions compatibles avec celles régnant dans les océans primitifs.

La suite de ce chapitre est divisée en deux parties. Dans la partie B, nous utilisons la RPE en onde continue qui donne avant tout des informations moyennes, telles que l'évolution de la teneur en oxygène, du rapport H/C, de la concentration en espèces paramagnétiques (que nous appellerons par la suite radicaux ou centres MOI•) et de leur distribution spatiale. Une partie de ce travail a déjà été entrepris par Audrey Skrzypczak dans sa thèse (étude des cherts, encapsulation de protéines dans la silice sol-gel) et nous en rappellerons les différents résultats. Nous avons poursuivi son travail en étudiant d'autres biomolécules encapsulées (ADN, ATP, glucose).

Dans la partie C nous étudions tous ces échantillons (cherts et biomolécules encapsulées) par RPE en impulsion, afin d'étudier cette fois-ci l'évolution de la structure des centres paramagnétiques MOI•. L'objectif est de pouvoir préciser le mécanisme de dégradation des précurseurs biomoléculaires au cours des temps géologiques. Nous avons utilisé une seule technique de RPE impulsionnelle, la spectroscopie HYSORE, qui nous permet d'étudier l'évolution de l'interaction hyperfine avec les principaux noyaux ($^1H, ^{13}C$). En effet, contrairement à la MOI de la météorite d'Orgueil, échantillon rare sur lequel aucun traitement chimique ou thermique n'était possible et qui nous a amené à jouer sur la variété des techniques impulsionnelles (HYSORE, PEANUT, SIFTER, DQC), nous disposons avec les cherts et leurs analogues de synthèse de suffisamment de degrés de libertés pour pouvoir nous concentrer seulement sur les informations apportées par la spectroscopie HYSORE.

A terme, un autre objectif important de ce travail est de pouvoir disposer d'une méthode de détermination "in situ" permettant de distinguer, sans aucune préparation d'échantillon, une MOI d'origine extraterrestre (météoritique ou cométaire) d'une MOI d'origine biologique ou chimique dans une roche martienne très primitive (antérieure à 3.5 milliards d'années).

B Apport de la RPE en onde continue : informations moyennes

B.1 Caractérisation des cherts de référence

Les matériaux naturels tels que les roches ont toujours une grande variété de défauts paramagnétiques et d'impuretés conduisant à un signal RPE [180]. Pour cette raison, l'identification de signaux spécifiques peut devenir une tâche très ardue lorsque les roches possèdent une composition minéralogique complexe où chaque minéral a sa propre collection de centres paramagnétiques aux caractéristiques spectroscopiques particulières. La situation est en principe simplifiée quand les roches contiennent une phase prédominante. Ceci est le cas des cherts car ils sont principalement constitués de silice SiO_2 microcristalline.

Nous allons rappeler dans la suite les résultats obtenus par A. Skrzypczak sur les échantillons de référence et nous insisterons sur l'évolution au cours des âges de la forme de raie du signal RPE dû aux centres MOI^\bullet [39].

B.1.1 Les espèces paramagnétiques dans le chert de Warrawoona (3.5 Ga)

La figure 4.21 illustre le cas des cherts archéens par le biais de celui de Warrawoona (3.46 milliards d'années). L'échantillon provient de la collection de W. Schopf, collecté en surface. On peut voir plusieurs spectres RPE de ce chert enregistrés sous différentes conditions afin d'isoler au mieux les espèces paramagnétiques le composant. Le premier spectre (figure 4.21a) qui s'étend sur un large domaine de champ magnétique (10-700 mT) à haute puissance microonde ($P=20mW$) et basse température (10K) montre une vue globale des espèces paramagnétiques présentes dans le chert : on remarque un signal d'impuretés de Fe(III) à $g = 4,3$ et une superposition de signaux RPE autour de $g \approx 2$ attribuables aux défauts paramagnétiques de la MOI dans la matrice de silice. Le deuxième spectre qui s'étend de 320 à 347 mT (figure 4.21b) a été enregistré à plus basse puissance microonde ($P=1mW$) afin de faire ressortir la présence de centres $[AlO_4/h]^\circ$, défauts bien connus de la silice [180], produits par irradiation naturelle et correspondant à un trou (h) piégé dans une orbitale 2p non liante d'un oxygène adjacent d'un aluminium Al^{3+} dans un site Si^{4+} . Le spectre de la figure 4.21c a été enregistré à forte puissance microonde et à température ambiante pour éliminer le signal dû aux centres $[AlO_4/h]^\circ$ grâce à l'élargissement par temps de vie. On peut observer aux faibles champs une légère anisotropie du signal qui peut être attribuée à des radicaux soufrés, d'autant plus que leur présence a été démontrée par microscopie électronique. De plus, on observe une raie symétrique caractéristique des centres MOI^\bullet dans les kérogènes et un signal très fin dans le flanc droit du signal de la MOI, qui

est un défaut paramagnétique bien connu du quartz : le centre $Si - E'_1$. Ce centre paramagnétique qui peut aussi être écrit $\equiv Si\bullet$ correspond à un électron piégé dans une orbitale sp^3 pendante du silicium d'un groupement SiO_3^{3-} , où un ion oxygène O^{2-} est extrait du tétraèdre SiO_4 [181]. Enfin, la figure 4.21e) montre que le signal du centre $Si - E'_1$ peut être séparé de celui de la MOI en enregistrant en quadrature de phase par rapport à la modulation [39, 142].

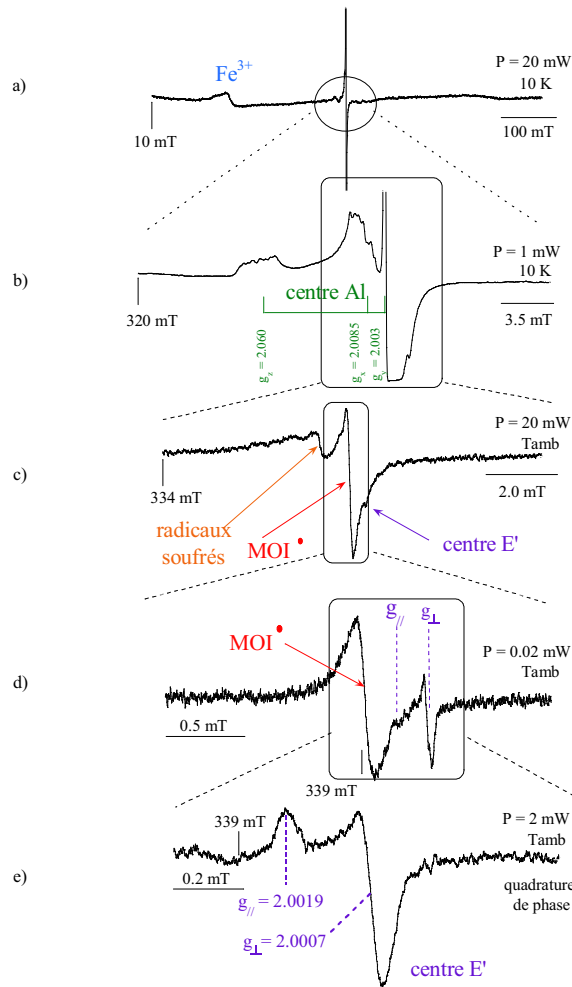


FIG. 4.21: Spectres RPE du chert de Warrawoona (3,46 milliards d'années), échantillon récolté par W.Schopf, enregistrés sous différentes conditions de température, de puissance microonde incidente et de domaine de champ magnétique. Les spectres a, b, c et d sont enregistrés en phase avec la modulation tandis que le spectre e est enregistré avec un déphasage de 90° avec la modulation [39, 47].

B.1.2 Les espèces paramagnétiques dans le chert de Gunflint (1.88 Ga)

Afin de comparer les espèces paramagnétiques des cherts anciens, la même série de spectres a été réalisée sur le chert de la formation de Gunflint du Protérozoïque inférieur.

La figure 4.22 présente quatre spectres enregistrés sous des conditions expérimentales différentes.

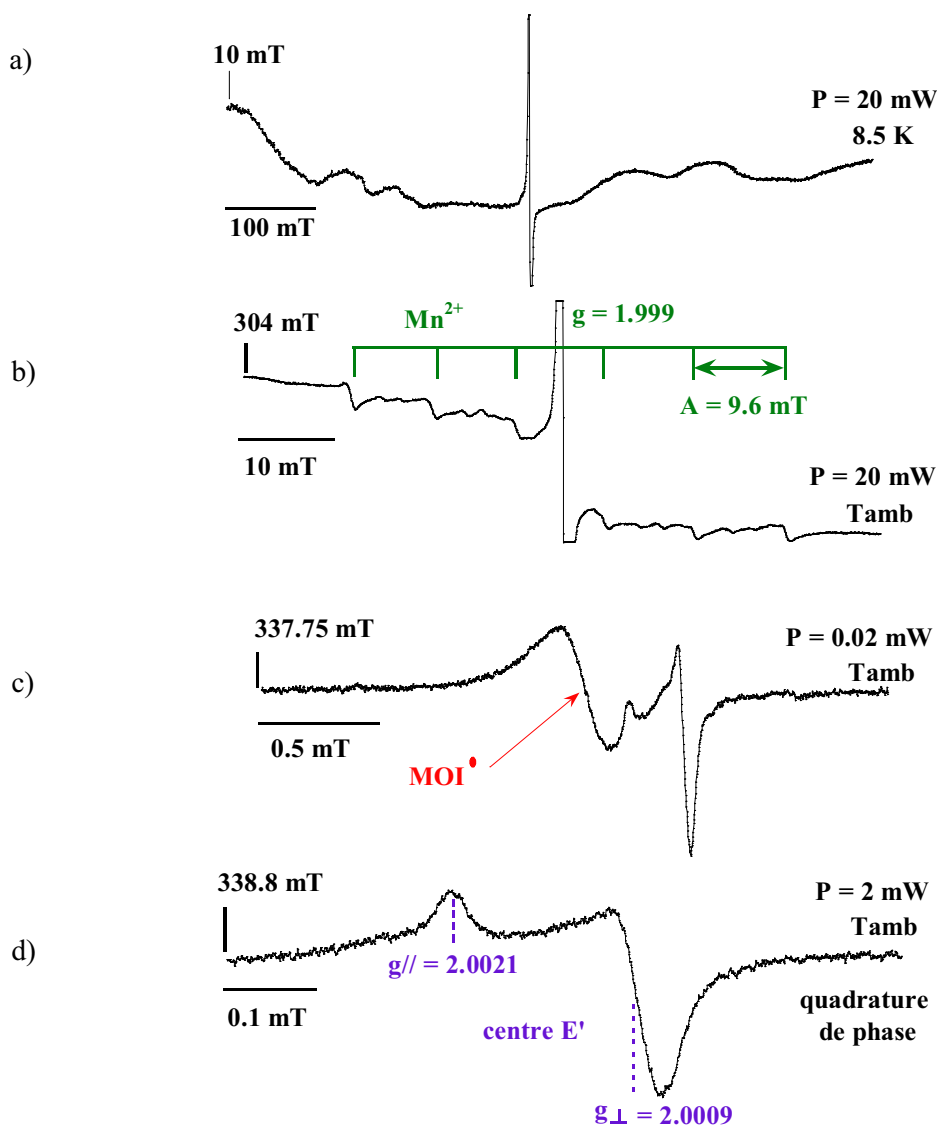


FIG. 4.22: Spectres RPE bande X, caractéristiques du chert de Gunflint 1.88 Ga [39, 47].

Comme pour le chert de l'Archéen, le premier spectre (Figure 4.22a) balaie une large gamme en champ magnétique (10-700 mT), à puissance micro-onde

élevée et à basse température (8,5 K). Le spectre est plus compliqué que sur la figure 4.21a et montre deux sortes de signaux :

- un signal très fin, dans la partie centrale du spectre, qui correspond principalement à un signal de centres MOI•
- une série de signaux très larges et très peu résolus qui couvrent tout le spectre. Ils pourraient correspondre à des signaux de résonance paramagnétique ou ferromagnétique dus à des impuretés de fer ou des inclusions d'oxydes de fer dans la matrice de silice.

Le second spectre (Figure 4.22b) couvre 68 mT en champ magnétique. C'est un "zoom" du spectre précédent, enregistré à température ambiante à la même puissance micro-onde. C'est un spectre caractéristique d'ions Mn^{2+} , cations que l'on retrouve habituellement dans de très nombreux matériaux géologiques [180]. Le spectre de Mn^{2+} ($I=5/2$) est composé de 6 raies hyperfines de même intensité séparées de $A=9,6mT$ et centrées sur $g=1,999$. Des signaux correspondant à des transitions interdites sont également observés entre les raies hyperfines. Enfin, le signal tronqué des centres MOI• est également observé au centre du spectre des ions Mn^{2+} .

Le spectre de la figure 4.22c a été enregistré dans exactement les mêmes conditions expérimentales que le spectre de la figure 4.21d. Ces conditions permettent de bien séparer les signaux respectifs des centres MOI• et des centres E'. Une comparaison des intensités des signaux RPE enregistrés avec les mêmes conditions d'acquisition dans chacun des cherts, révèle que le chert du Protérozoïque est bien plus riche en centre E' et en radicaux MOI• que le chert de l'Archéen. Finalement, les centres E' sont détectés sélectivement en utilisant le mode de détection en quadrature de phase (Figure 4.22d) et il est alors possible de déterminer précisément les composantes parallèles et perpendiculaires du facteur g anisotrope, $g_{//} = 2,0021$ et $g_{\perp} = 2,0009$ [39, 142].

B.1.3 Les espèces paramagnétiques dans le chert de Clarno (45 Ma)

Nous allons enfin illustrer le cas des cherts du Phanérozoïque (qui ont au plus 540 millions d'années) en prenant l'exemple du chert de Clarno (45 millions d'années) dont les différents spectres RPE sont représentés figure 4.23. Enregistré sous air, le spectre RPE est composé d'au moins quatre ou cinq espèces paramagnétiques (amplifié figure 4.23b) qui ne peuvent être identifiées de manière certaine sans avoir recours à la bande Q (ces espèces sont notées X' ou par une astérisque sur la figure). Cependant, le signal asymétrique des centres MOI• tout comme les quatre signaux étroits dus à des radicaux méthyle $CH_3\bullet$ ne laissent sur leur attribution d'autant plus que ces derniers ont déjà été observés dans les cherts du Phanérozoïque [182, 183]. D'autre part, le spectre enregistré sous vide est dominé par la raie quasi symétrique à $g = 2.004$ due aux centres MOI•. Cette différence importante d'intensité par rapport au spectre tracé sous vide indique que l'oxygène moléculaire peut diffuser à tra-

vers la matrice de silice et élargir le signal des centres MOI^\bullet . La RPE semble donc indiquer qu'il est préférable d'enregistrer le signal d'un échantillon sous vide si l'on ne connaît pas sa porosité[39].

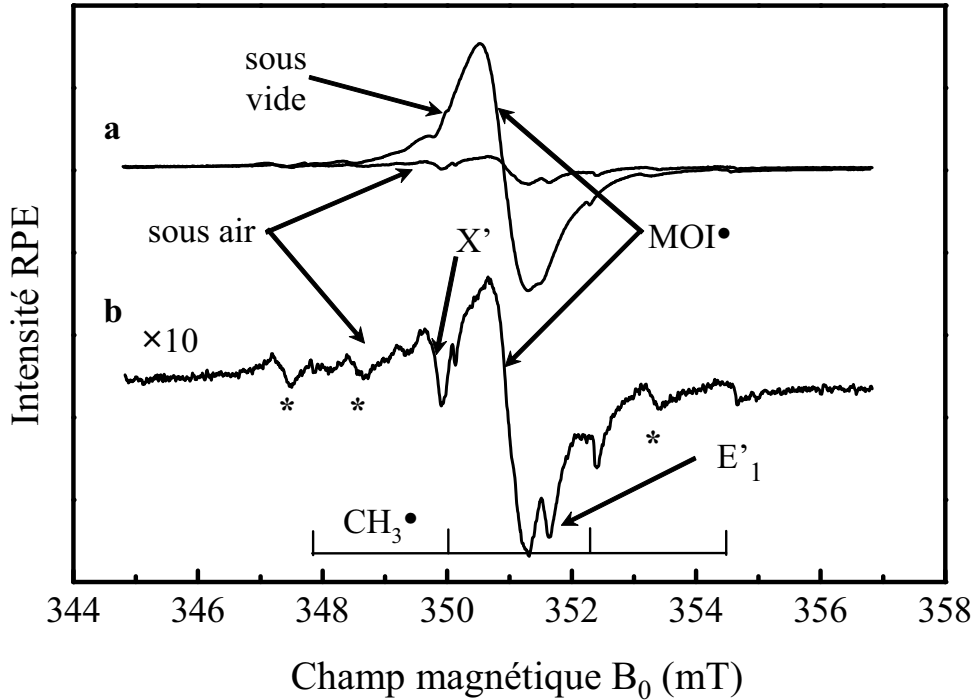


FIG. 4.23: Spectres RPE réalisés à température ambiante du chert de Clarno (45 Ma) et enregistrés sous vide et sous atmosphère ambiante. a) Superposition des spectres enregistrés sous air et sous vide dans les mêmes conditions expérimentales. Puissance microonde 20 mW ; amplitude de modulation 0.03 mT. b) Amplification du spectre enregistré sous air, montrant les différentes espèces paramagnétiques. Puissance microonde 20 mW ; amplitude de modulation 0.01 mT. Les principales espèces paramagnétiques sont indiquées : MOI^\bullet , E' , CH_3^\bullet pour les centres identifiés et X' et astérisques pour les centres non identifiés.[39, 47]

B.1.4 Evolution de la forme de raie des centres MOI^\bullet

Audrey Skrzypczak a étudié l'évolution de la forme de raie en fonction de l'âge du chert en la comparant aux formes classiques Gaussienne et Lorentzienne (figure 4.24). Cette étude a été menée pour une plus grande variété d'échantillons [39] mais nous ne relatons ici que les résultats de nos échantillons de référence.

Les résultats montrent clairement qu'au cours de l'évolution géologique, la forme de raie des centres MOI^\bullet évolue de Gaussienne/Lorentzienne (Voigt) pour les cherts d'âge phanérozoïque, à Lorentzienne pour les cherts protérozoïques pour finir à une forme Lorentzienne étirée (supra-Lorentzienne) pour

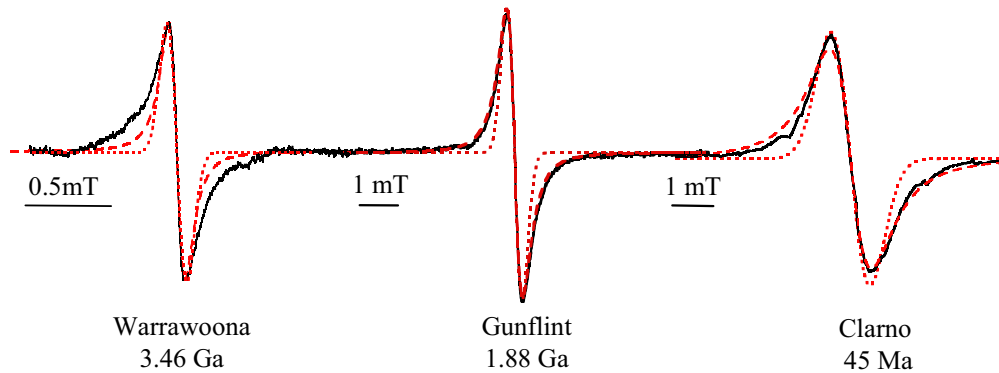


FIG. 4.24: Raies RPE des centres MOI• enregistrées à température ambiante des cherts comparées avec les formes de raie Gaussienne (traits discontinus) et Lorentzienne (traits pointillés)[39].

les cherts archéens [39]. La forme de raie exacte est difficile à étudier sur un signal bruité ayant la forme de la dérivée première d'une absorption. Il est plus commode de travailler dans une représentation où la forme Lorentzienne est décrite par une droite afin de mieux observer les déviations par rapport à celle-ci. L'équation de la dérivée première d'une Lorentzienne étant :

$$A(B_0) = \frac{16}{3\pi\sqrt{3}\Delta B_{pp}^3} \frac{B_0 - B_{res}}{\left[1 + \frac{4}{3}(B_0 - B_{res})^2/\Delta B_{pp}^2\right]^2} \quad (4.2)$$

Cette linéarisation est effectuée très facilement en traçant $[A_{pp}\Delta B/(\Delta B_{pp}A)]^{1/2}$ en fonction de $(\Delta B/\Delta B_{pp})^2$ avec ΔB_{pp} et A_{pp} étant respectivement les largeurs de raie et les amplitudes pic à pic, $\Delta B = B_0 - B_{res}$ le décalage en champ par rapport au centre de la raie et A les valeurs de l'amplitude RPE en chaque point de la raie. Dans cette représentation (figure 4.25), la forme de raie Gaussienne montre une forte déviation positive par rapport à la droite de la Lorentzienne. Au contraire, tout étirement des ailes de la Lorentzienne (supra-Lorentzienne) se traduit par une déviation négative par rapport à la droite de la Lorentzienne (figure 4.25). La position des signaux des cherts de référence sur l'abaque confirme le fait que, dans le cas de roches jeunes (Clarno) la forme de raie est intermédiaire entre Lorentzienne et Gaussienne et que la déviation décroît pour les échantillons de plus en plus vieux pour devenir très négative dans le cas du chert de Warrawoona. D'autre part, on peut remarquer que les cherts sont représentés à chaque fois par deux faisceaux de points représentant les parties bas-champ ($\Delta B < 0$) et haut-champ ($\Delta B > 0$) du signal RPE. La légère différence entre les deux séries de points est la manifestation d'une légère dissymétrie du signal.

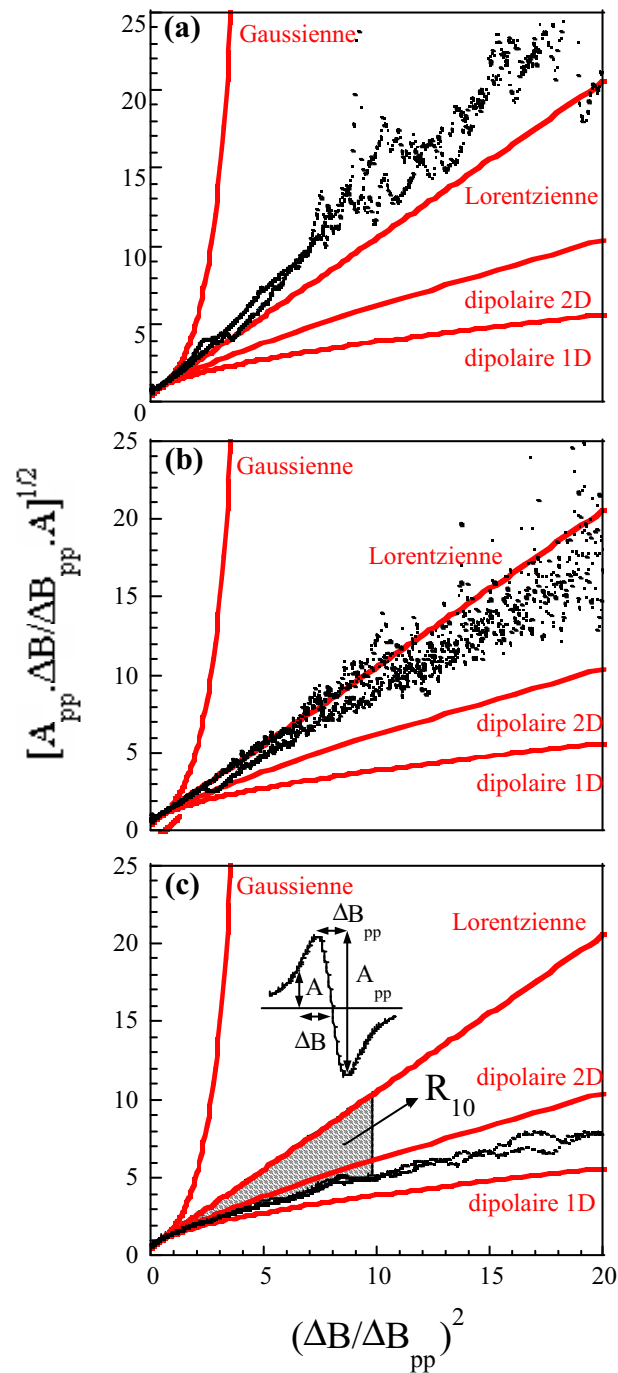


FIG. 4.25: Représentation de la forme de raie RPE dans un diagramme où la dérivée première d'une raie lorentzienne est une droite pour les cherts de Clarno (45 Ma) (a), Gunflint (1.88 Ga) (b) et Warrawoona (3.46 Ga)(c). La représentation montre aussi les courbes théoriques des formes de raies Lorentzienne, Gaussienne, dipolaire-1D et dipolaire-2D (voir partie B.3)

Afin de mieux quantifier ces déviations par rapport à la forme de raie Lorentzienne Audrey Skrzypczak a calculé l'aire algébrique entre la raie Lorentzienne et les points expérimentaux (figure 4.25c). Cette surface, appelée facteur de forme de raie R_{10} est calculé par l'expression suivante [39] :

$$R_{10} = \frac{\sum_{i=0}^{10} (x_{i+1} - x_i)(y_i - y_{iL})}{x_{n+1} - x_0}$$

$$x = \frac{\Delta B}{\Delta B_{pp}}$$

$$y = \left[\frac{A_{pp} \Delta B}{\Delta B_{pp} A} \right]^{1/2}$$
(4.3)

x_i, y_i représente le i -ème point expérimental

x_{iL}, y_{iL} représente le point avec la même abscisse sur une raie Lorentzienne

Le tableau ci-dessous résume les différents paramètres mesurés sur les trois cherts de référence :

Echantillon	facteur g	$\Delta B_{pp}(mT)$	facteur R_{10}
Clarno	2.004	0.72 ± 0.04	1.74
Gunflint	$2.0034 \pm 1.5 \times 10^{-4}$	0.232 ± 0.015	-0.75
Warrawoona	$2.0033 \pm 1.5 \times 10^{-4}$	0.12 ± 0.04	-1.98

TAB. 4.1: Paramètres RPE des cherts de référence

B.2 Etude du vieillissement artificiel des cherts

Puisque la maturation de la matière carbonée est un processus thermiquement activé [16, 184, 185], l'évolution des paramètres RPE pertinents (ΔB_{pp} , facteur g , concentration en spins, facteur R_{10}) peut être étudiée par un vieillissement artificiel de "jeunes" cherts selon des traitements thermiques isochrones et cumulatifs (chauffage pendant 15 min, à température fixe depuis 70°C jusqu'à 770°C, par pas successif de 50°C). Les résultats sont résumés sur les figures 4.26 et 4.27.

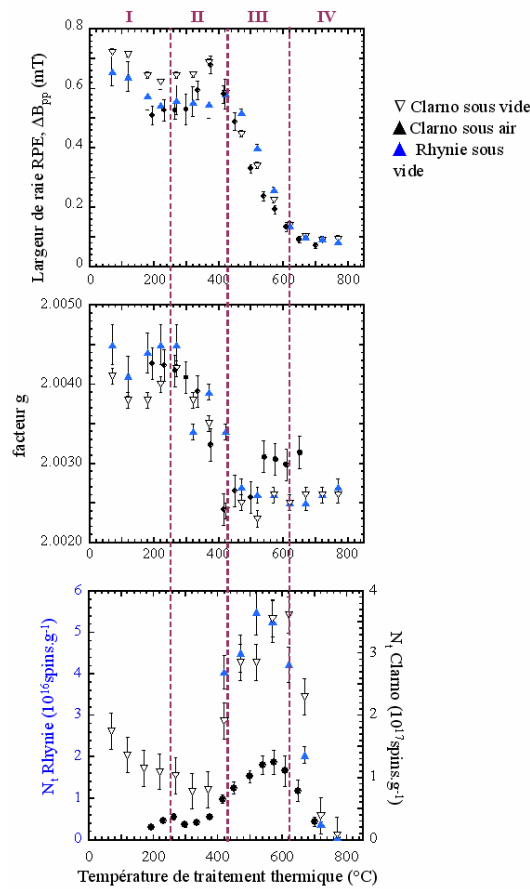


FIG. 4.26: Variation des paramètres RPE des centres $MOI\bullet$ en fonction de la température de traitement thermique. a) Largeur de raie RPE. b) Facteur g , c) Concentration en centres $MOI\bullet$ pour le chert de Clarno (45 millions d'années) traité sous vide, sous air et pour le chert de Rhynie (398 millions d'années), adapté de [39]. Les traits verticaux délimitent quatre stades de vieillissement (I, II, III et IV).

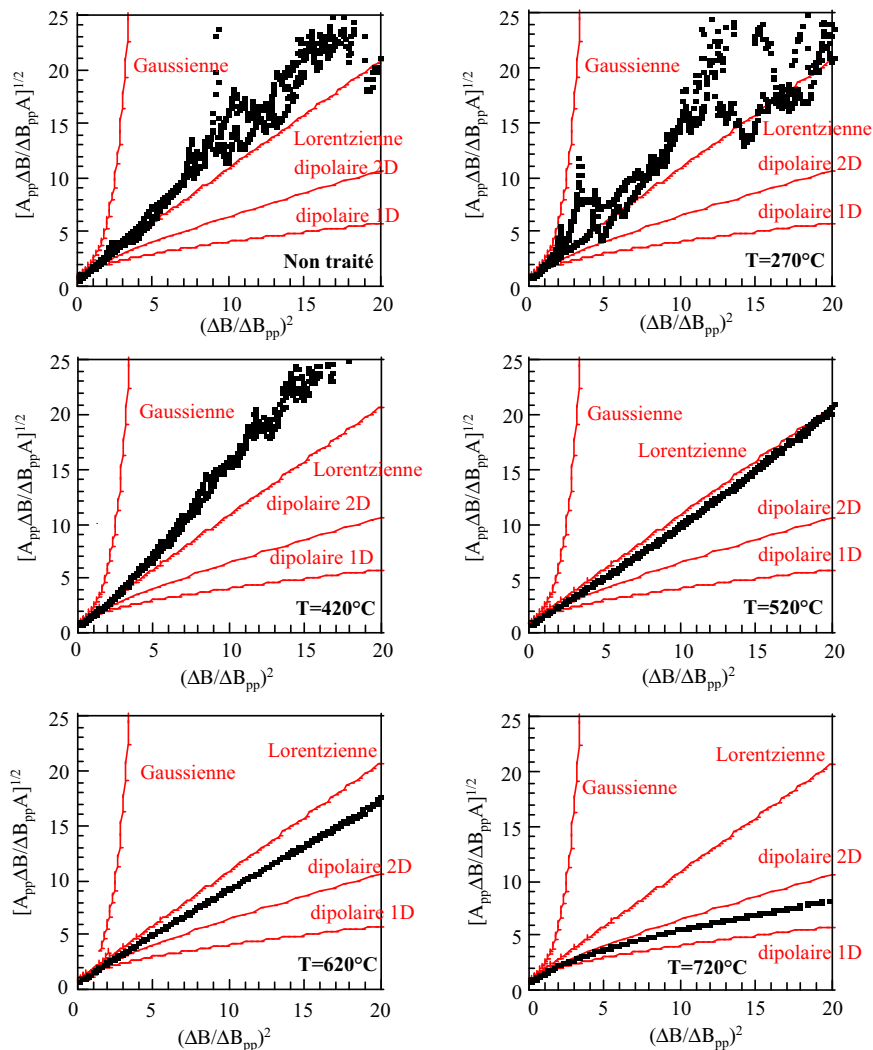


FIG. 4.27: Evolution de la forme de raie des centres MOI^\bullet avec la température de traitement thermique pour le chert de Clarno. Les courbes montrent les raies Gaussiennes, Lorentzienne, dipolaire 1D et 2D (en rouge) et les signaux expérimentaux (en noir). Les données expérimentales sont représentées pour les traitements thermiques aux températures suivantes : ambiante, 270°C, 420°C, 520°C, 620°C et 720°C (adapté de [39]).

Ces expériences ont permis de différencier quatre stades de vieillissement de la matière organique basés sur l'évolution du facteur g (représentatif du rapport O/C), de la largeur de raie (représentative du rapport H/C), de la concentration en spins et de la distribution spatiale des centres MOI^\bullet (voir partie B.3)[39]) :

- Le **stade I**, qui correspondrait grossièrement à la période du Phanérozoïque, est caractérisé par la présence de radicaux moléculaires isolés, probablement localisés en dehors des poches de matière organique, et par la progressive apparition de radicaux de type π dans la matière car-

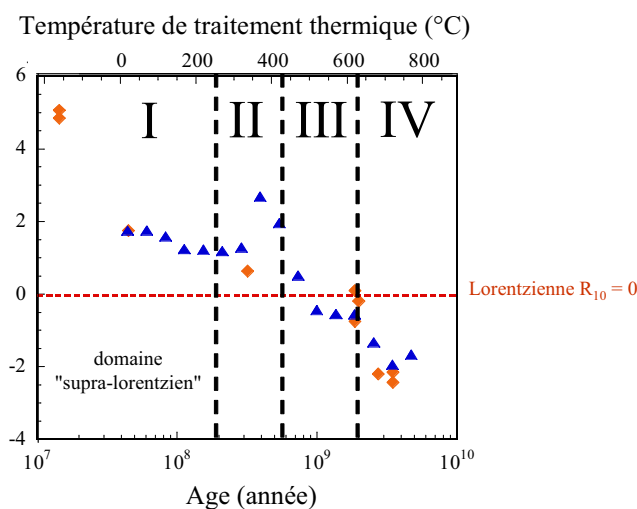


FIG. 4.28: Evolution du facteur de forme R_{10} , pour le chert de Clarno (\triangle) en fonction de la température de traitement thermique (abscisse du haut) et pour les roches naturelles en fonction de leur âge (abscisse du bas) adapté de [39]

bonée en formation, les centres MOI^\bullet .

- Le **stade II** correspondrait grossièrement correspondre au Protérozoïque supérieur. Il est caractérisé par la décroissance du rapport oxygène-sur-carbone O/C de la MOI (diminution du facteur g).
- Le **stade III** qui correspond approximativement au Protérozoïque inférieur, est caractérisé par une augmentation prononcée de la polymérisation (augmentation de concentration en centres MOI^\bullet), provoquée par la perte d'hydrogènes (baisse de la largeur de raie).
- Le **stade IV** représente les temps archéens. Il est caractérisé par une diminution rapide de la concentration totale en centres MOI^\bullet dans le chert (baisse de l'intensité RPE), alors que leur concentration locale dans la MO reste constante (largeur de raie constante). Ceci est dû à l'aromatization importante de la MOI. D'autre part, le stade IV se caractérise par un étirement des ailes des raies Lorentziennes, donnant des "supra-Lorentziennes".

Si on compare cette maturation artificielle en quatre stades à ceux observés pour l'évolution de la matière organique dans les gisements géologiques (voir partie A.4.2), on peut constater les similitudes suivantes :

- les stades I et II correspondent à la diagénèse
- le stade III correspond à la catagénèse
- le stade IV correspond à la métagénèse

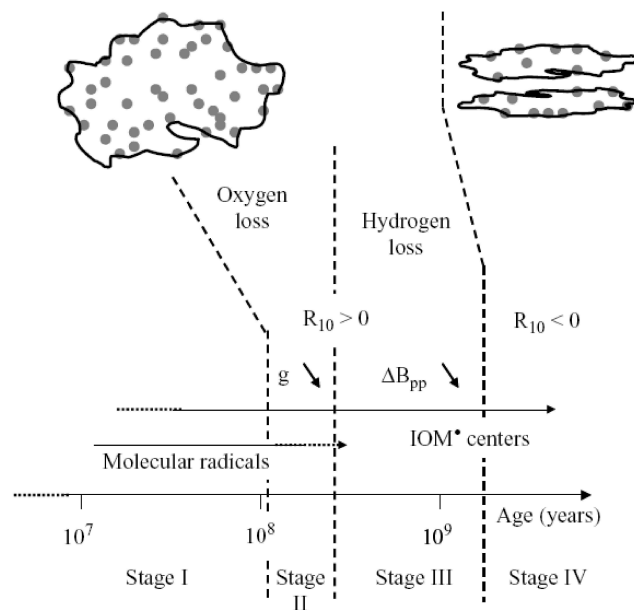


FIG. 4.29: Résumé de l'évolution des paramètres RPE déduits des cherts de différents âges et du vieillissement artificiel de jeunes cherts [39]

Le facteur de forme R_{10} des centres MOI• dans les cherts pas ou peu métamorphisés constitue une "horloge interne" de l'évolution de la matière organique à travers les temps géologiques [39]. En effet, la variation de la forme de raie qui évolue vers une forme supra-Lorentzienne est également très bien reproduite par l'effet des traitements thermiques cumulatifs, comme le montre la figure 4.27. Les valeurs des facteurs de forme R_{10} sont représentés sur la figure 4.28 pour une collection de cherts natifs d'âges différents (losanges, abscisses du bas) et pour le chert de Clarno traité thermiquement à température croissante (triangles, abscisse du haut). On voit ainsi que les stades III et IV (englobant tout le Précambrien) correspond à une baisse du facteur R_{10} , la raie Lorentzienne ($R_{10} = 0$) correspondant en gros à la limite entre les stades III et IV (situé entre 1 et 2 milliards d'années). Le stade IV, qui comprend la période archéenne contemporaine de l'apparition de la vie, correspond à des facteurs R_{10} négatifs pouvant aller jusqu'à -3. Un facteur R_{10} négatif entre -2 et -3 est donc un marqueur d'ancienneté de la matière carbonée dans une roche archéenne et peut donc servir à déterminer la présence d'une contamination bactérienne endolithique plus récente (qui donnerait un facteur $R_{10} \geq 0$ si la contamination est plus récente qu'un milliard d'années environ)[39]. **Ce paramètre constitue donc une horloge interne pour la matière carbonée, permettant d'estimer son âge relatif par rapport à celui de la matière minérale, dont l'âge est déterminé par datation isotopique.**

B.3 Origine de la forme de raie "supra-lorentzienne" : le modèle de Fel'dman et Lacelle

A. Skrzypczak et al.[39] se sont appuyés sur le modèle de Fel'dman et Lacelle [53] pour déterminer le phénomène physique responsable de la forme de raie supra-Lorentzienne qui apparaît pour la MOI vieille de plus de 1 milliard d'années ou chauffée à plus de 600°C.

B.3.1 Description du modèle [53]

Fel'dman et Lacelle (1996) se sont intéressés à décrire les formes de raie RMN de spins nucléaires en interaction dipolaire dans un milieu magnétiquement dilué. Pour cela, ils ont calculé à l'aide d'un modèle statistique le signal de précession libre (FID, Free Induction Decay) d'une distribution de moments magnétiques dilués en interaction dipolaire. Les grandes étapes du modèle et les trois approximations majeures sont les suivantes.

L'Hamiltonien dipolaire, qui décrit l'ensemble des interactions entre un spin et tous ses voisins, s'écrit :

$$H_D = \sum_{j>k} D_{jk} \left[2I_{jz}I_{kz} - \frac{1}{2} (I_{j+}I_{k-} + I_{j-}I_{k+}) \right] \quad (4.4)$$

- où I_z est la composante z de l'opérateur moment cinétique de spin
- I_{\pm} sont les opérateurs montée et descente
- D_{jk} est la constante de couplage dipolaire entre le spin j et le spin k, telle que :

$$D_{jk} = \frac{\gamma^2 \hbar}{2r_{jk}^3} (1 - 3\cos^2\theta_{jk})$$
- avec r_{jk} , la distance entre les spins j et k, θ_{jk} , l'angle entre le vecteur $r_{jk}^{\vec{}}$ et le champ magnétique statique.

Le premier terme de l'équation correspond à une distribution de champs de résonance et le second terme au produit des basculements de spins (mécanismes de flip-flop).

En milieu très dilué, les mécanismes de flip-flop sont inefficaces car il n'y a pas de conservation d'énergie possible. L'hamiltonien se réduit donc à :

$$H_D = \sum_{j \neq k} D_{jk} I_{jz} I_{kz} \quad (4.5)$$

La première approximation consiste donc en **la troncature de l'Hamiltonien dipolaire**.

Il reste à évaluer la forme du signal de précession libre $G(t)$ pour le système entier, qui prend en compte tous les spins en interaction dipolaire. Elle se calcule à partir de l'expression [58] :

$$G(t) = \frac{\text{Tr} (e^{iHt} I_+ e^{-iHt} \times I_-)}{\text{Tr} (I_+ I_-)} \quad (4.6)$$

Après des simplifications purement mathématiques, la FID s'écrit :

$$G(t) = \frac{1}{N} \sum_k \prod_{j \neq k} \cos (D_{jk} t) \quad (4.7)$$

où la notation $j \neq k$ signifie qu'on effectue le produit sur tous les spins j différents de k et sans produit sur k parce qu'un spin n'interagit pas avec lui même.

Dans le système macroscopique, où les sites sont occupés de façon aléatoire, (on définit par $f=N/N$, la fraction de sites occupés aléatoirement N sur le nombre de sites vacants N), la FID de l'équation 4.7 dépend des configurations ou des arrangements des positions spatiales des spins.

Il est alors possible de découper cet ensemble macroscopique de spins distribués aléatoirement en sous-ensembles indépendants $\{\Phi_i\}$, où Φ_i est un facteur d'occupation ($\Phi_i = 1$ lorsque le site est occupé et $\Phi_i = 0$ sinon). Si chaque sous-système possède les mêmes propriétés statistiques, c'est-à-dire la même fraction f sans aucune inhomogénéité macroscopique, alors on s'attend à ce qu'il ait les mêmes propriétés macroscopiques que le grand système à l'origine de la FID. La FID du système macroscopique entier $G(t; \{\Phi_i\})$ doit alors être équivalent à la moyenne de la FID, $\langle G(t) \rangle_c$, sur tous les sous-systèmes, c'est-à-dire,

$$G(t; \{\Phi_i\}) \rightarrow \langle G(t) \rangle_c \text{ pour } N \rightarrow \infty \quad (4.8)$$

Ceci est la deuxième approximation du modèle

La FID du grand système devient donc calculable avec $\langle G(t) \rangle_c$ qui s'écrit :

$$\langle G(t) \rangle_c = \int \dots \int \frac{d^D r_1}{V} \frac{d^D r_2}{V} \frac{d^D r_{N-1}}{V} \frac{d^D r_N}{V} \frac{1}{N} \times \sum_k \prod_{j \neq (k)} \cos (D_{jk} t) \quad (4.9)$$

où toutes les intégrations se font sur toutes les coordonnées spatiales r_j possibles des j spins, V le volume de l'échantillon et D la dimensionnalité de la répartition spatiale des spins.

On applique enfin **la troisième approximation** qui est **l'approximation du champ moyen** dans le calcul d'intégrales multiples de l'équation 4.9 qui s'écrit

alors :

$$\langle G(t) \rangle_c = \frac{1}{N} \times \sum_k \left\{ 1 + \frac{1}{V} \int d^D r_j [\cos(D_{jk}t) - 1] \right\}^{N-1} \quad (4.10)$$

Après des simplifications mathématiques, $\langle G(t) \rangle_c$ s'écrit :

$$\begin{aligned} \langle G(t) \rangle_c &= \exp \left((N-1) \ln \left\{ 1 + \frac{\rho}{N} \int d^D r_j [\cos(D_{jk}t) - 1] \right\} \right) \\ &\approx \exp \left\{ \rho \int d^D r_j [\cos(D_{jk}t) - 1] \right\} \end{aligned} \quad (4.11)$$

On remarque que le calcul de $\langle G(t) \rangle_c$ dans l'équation 4.11 dépend de la dimensionnalité D , de la répartition spatiale des spins du système. Après simplification, la FID d'un réseau de spins en interaction dipolaire en milieu dipolaire s'écrit :

$$\langle G(t) \rangle_c \approx \exp [-\rho(\gamma^2 \hbar t)^{D/3}] \quad (4.12)$$

où les facteurs numériques sont omis pour des raisons de clarté, D représente la distribution spatiale des spins et le facteur devant t dans l'exponentielle est à peu près le même pour les trois distributions spatiales ($D=1, 2$ ou 3).

Si Fel'dman et Lacelle ont proposé leur modèle pour des systèmes de spins nucléaires (application à la RMN), celui-ci n'en reste pas moins valable pour les systèmes de spin électronique. Dans ce cas, le calcul est identique et il faut considérer N radicaux portant un spin électronique sur un total de N entités aromatiques de la matière organique.

Ainsi, une collection de spins électroniques en interaction dipolaire et distribués spatialement à $D=3, 2$ ou 1 dimensions aura un signal de précession libre de la forme [56] :

$$G(t) = G(0) \exp \left[- \left(\frac{t}{T_2} \right)^{\frac{D}{3}} \right] \quad (4.13)$$

où T_2 est le temps de relaxation transverse. Le signal de RPE en onde continue étant la transformée de Fourier de $G(t)$, on obtient une raie Lorentzienne pour $D=3$ et une Lorentzienne étirée (supra-Lorentzienne) pour $D=2$ et 1 . Comme nous l'avons montré plus haut, une analyse fine de la forme de raie peut être faite en traçant $[A_{pp} \Delta B / (\Delta B_{pp} A)]^{1/2}$ en fonction de $(\Delta B / \Delta B_{pp})^2$. Les courbes correspondant aux raies supra-Lorentziennes peuvent être tracées dans cette représentation à partir de la transformée de Fourier de $G(t)$ pour $D=2$ et $D=1$ (figures 4.25) et 4.27). On voit aussi que les radicaux dans la matière carbonée la plus ancienne (3.5 Milliards d'années) ont une forme de raie indiquant une

distribution intermédiaire entre $D=2$ et 1 (figure 4.25c). L'intérêt de cette représentation et du facteur de forme R_{10} (équation 4.3) est qu'ils donnent une description simple de la variation de la forme de raie au cours de l'évolution géologique (figure 4.27) :

- $R_{10} \geq 0$ pour de la matière carbonée plus récente qu'environ 1 à 2 milliards d'années : les radicaux ont une distribution tridimensionnelle et le caractère partiellement gaussien est dû à l'interaction hyperfine non résolue avec les hydrogènes. Lorsque les hydrogènes ont disparu (fin du stade III), la forme de raie est Lorentzienne ($R_{10} \approx 0$) et déterminée uniquement par la distribution tridimensionnelle des radicaux.
- $R_{10} < 0$ pour de la matière carbonée de plus de 2 milliards d'années, et la dimensionnalité de la distribution des radicaux s'abaisse quand l'âge augmente, avec $R_{10} = -1.7$ et -2.9 pour $D=2$ et 1 , respectivement (figure 4.27)

B.3.2 Le modèle microstructural d'évolution [39, 47]

L'évolution de la forme de raie RPE et la répartition spatiale des spins au cours du processus de maturation de la matière organique peuvent s'expliquer à l'aide d'un modèle simple, exposé sur la figure 4.30.

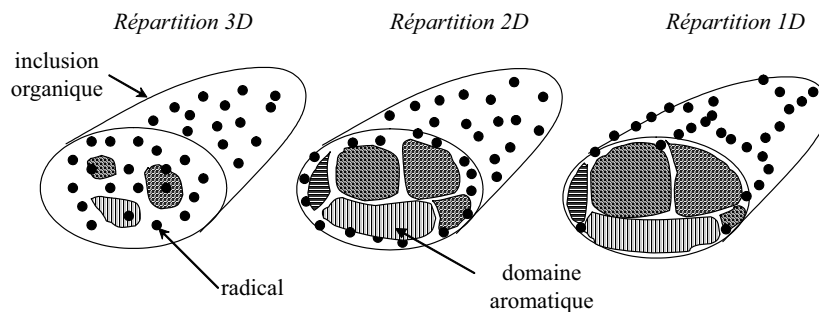


FIG. 4.30: Modèle simple d'évolution microstructurale d'une inclusion carbonée dans un chert [47]

Ce modèle suppose que la MOI est localisée dans des poches compactes (fossiles par exemple). Dans les premiers stades de maturation, les radicaux sont répartis de manière homogène dans l'inclusion organique. Ces radicaux sont en interaction dipolaire entre eux et avec les hydrogènes de la MOI ce qui donne une raie intermédiaire entre Lorentzienne et Gaussienne. Au cours du stade III, le départ massif d'hydrogènes s'accompagne de la formation d'entités aromatiques de plus en plus grosses, mais distribuées aléatoirement, de sorte que la forme de raie Lorentzienne est uniquement déterminée par la distribution aléatoire et homogène à 3 dimensions des radicaux. La maturation procède ensuite par une recombinaison des radicaux à l'origine de la création

et de l'extension progressive des domaines aromatiques ne portant plus de spins, par un phénomène de nucléation-croissance (stade IV). Les radicaux se répartissent alors à la périphérie des domaines aromatiques ou en périphérie de l'inclusion, donc sur des surfaces ($D=2$). Le cas extrême, en fin d'évolution, est celui où les radicaux se distribuent le long d'une ligne, au niveau des joints triples entre domaines aromatiques jointifs.

Un modèle un peu différent [39] pour décrire cette évolution est représenté sur la figure 4.31. Dans les premiers stades de maturation, les radicaux sont distribués de façon aléatoire dans toute la poche de matière carbonée, donc dans un espace à 3 dimensions. Ces radicaux sont stabilisés sur des petites unités aromatiques orientées aléatoirement dans l'espace (figure 4.31a). La concentration en radicaux augmente avec la maturation puis la concentration atteint un maximum à partir duquel les recombinaisons par appariement de spins se mettent en place associant des petites unités aromatiques entre elles pour en former de plus grandes. C'est un phénomène de condensation qui s'installe. Ces grandes unités très désordonnées et présentant des bordures très découpées portent alors sur leur périphérie, un grand nombre de spins relativement peu délocalisés. Il existe donc sur un même plan aromatique des interactions spatiales à 2 dimensions (indiquées par les flèches bleues sur la figure 4.31b). Pour qu'il existe des interactions entre spins de deux plans empilés et donc des interactions à 3 dimensions, il faut que ces plans soient de même taille et soient rigoureusement superposés. Comme il n'y a pas de raison qu'il en soit ainsi, les interactions ne seront à trois dimensions que dans les zones où les périphéries des plans sont proches les uns des autres (voir figure 4.31b).

Plus tard, dans un stade avancé de maturation, les plans aromatiques prennent une forme plus régulière, et les spins localisés en périphérie de ces plans prennent progressivement une distribution 1D (figure 4.31c)).

Ce deuxième modèle, également très schématique, a l'avantage d'être indépendant de la forme de la poche de matière carbonée et d'être cohérent avec les expériences de Bresgunov (1990a, 1990b) [186, 187] qui a montré qu'une unité aromatique était porteuse de plusieurs spins.

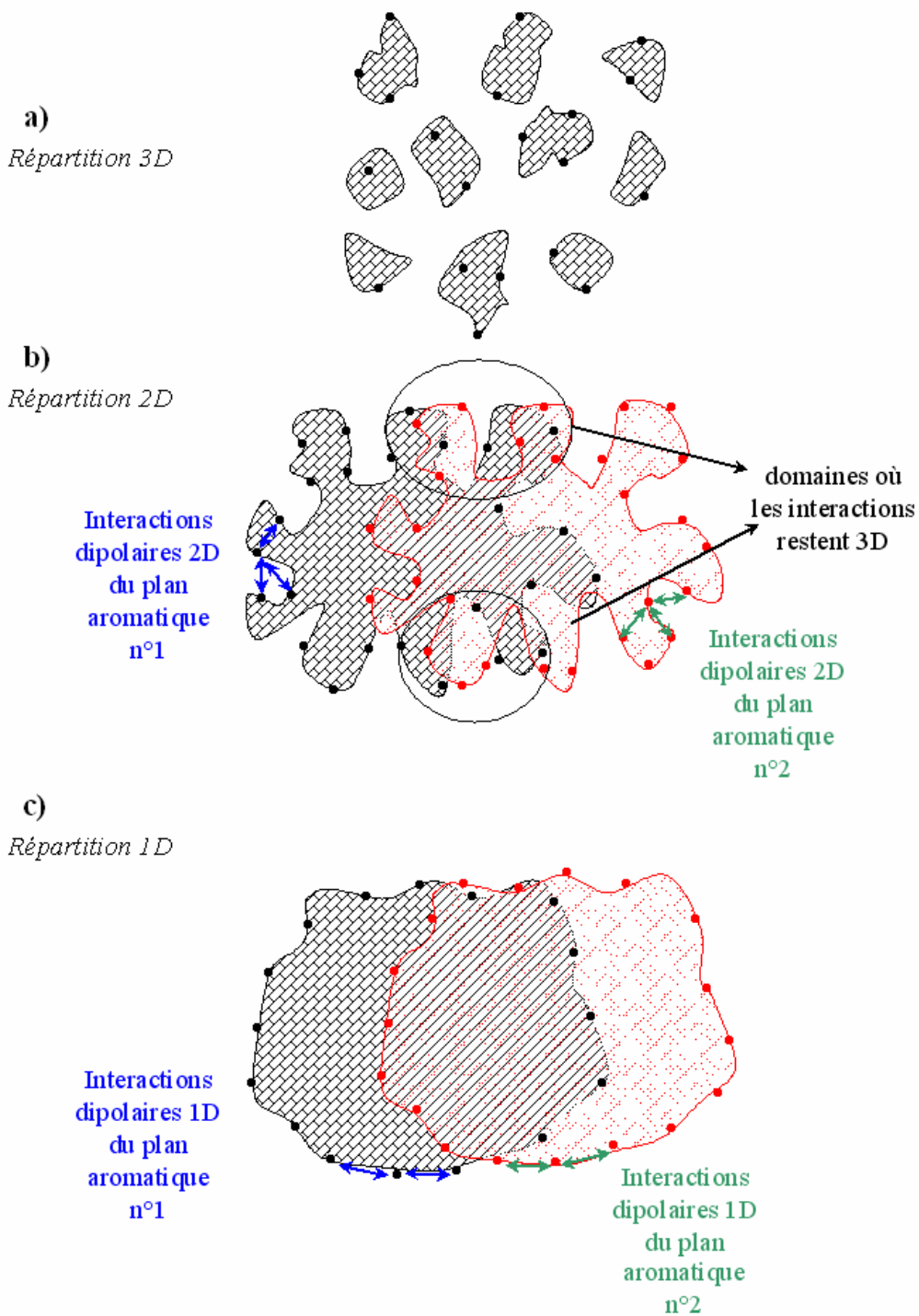


FIG. 4.31: Deuxième modèle d'évolution microstructurale d'une inclusion carbonée dans un chert [39]

B.4 Approche expérimentale du vieillissement

Parallèlement à ces études sur roches naturelles, A. Skrzypczak a, au cours de sa thèse, développé une approche expérimentale consistant à encapsuler une protéine dans de la silice élaborée par voie sol-gel. Ce mode de synthèse de la silice respecte le plus possible les conditions de formation par précipitation chimique de la silice dans les océans de l'Archéen. Un vieillissement artificiel par traitements thermiques identiques à ceux appliqués précédemment sur les échantillons naturels permet de provoquer un vieillissement accéléré de la matrice minérale de synthèse et de la matière organique encapsulée.

L'intérêt de cette approche est de permettre d'évaluer de manière contrôlée l'influence de la nature du précurseur sur l'évolution des radicaux et la maturation de la matière organique en milieu minéralisé. En effet, on ne doit pas négliger l'influence de la matrice qui stabilise chimiquement et mécaniquement les espèces piégées. Pour ce faire, nous avons poursuivi les travaux d'A. Skrzypczak en encapsulant différents types de précurseurs biologiques :

- l'Albumine de Sérum Bovin (ou BSA) : c'est la protéine déjà testée par A. Skrzypczak. La majorité des azotes sont localisés dans les liaisons amides.
- l'Adénosine TriPhosphate (ATP) : cette molécule très abondante dans les cellules, est à la fois la source directe d'énergie mobilisable et représente également le type de monomère composant les acides nucléiques.
- l'Acide DésoxyriboNucléique (ADN) : contrairement à la BSA, cette macromolécule possède des atomes d'azote piégés dans des bases azotées cycliques (adénosine, thymine, guanine et cytosine) . Elles constituent également une abondante source de phosphore.
- le glucose est un monomère de nombreux glucides. Cette molécule pourra donc servir de référence de l'évolution des glucides.

B.4.1 La voie sol-gel

Le procédé sol-gel est une voie de synthèse qui permet, par des réactions d'hydrolyse-condensation, de générer des réseaux d'oxydes par polymérisation de précurseurs moléculaires. Ces réactions ont lieu en solution et à température ambiante ou proche de l'ambiante. Ces conditions de chimie "douce" permettent la préparation de matériaux hybrides organiques/inorganiques. Le procédé sol-gel permet de passer d'une solution initiale, constituée d'un mélange d'espèces moléculaires isolées, à un sol de particules de taille nanométrique qui restent en suspension, par la condensation de ces précurseurs. Puis ce sol évolue au cours du temps pour former un gel humide. L'élimination du solvant permet l'obtention d'un solide (xerogel) sous forme de poudre, de films, de fibres ou de monolithes, etc.

La voie aqueuse a été privilégiée car elle s'approche des conditions qui ont pré-

valu dans les océans anciens. D'autre part, elle permet de conserver l'intégrité des entités encapsulées. Cette méthode repose sur la dilution d'un silicate de sodium de formule brute $Na_2Si_3O_7$ (27% SiO_2 , 10% $NaOH$) dans l'eau. Les oligomères se décondensent pour former des oligomères plus petits comprenant six à sept motifs SiO_2 , les charges négatives étant compensées par les charges positives des Na^+ . On hydrolyse ces oligomères par ajout d'une solution acide de HCl pour obtenir des unités $HO(Si(OH)_2)_nOH$, forme majoritaire entre $pH=3$ et $pH=9$. Enfin, les réactions de condensation peuvent être décrites par le même schéma de condensation de fonctions hydroxyles que celui présent en voie organique. A $pH 7$, la condensation est quasi instantanée. On obtient des gels de "silice hydratée" amorphe $[SiO_2, xH_2O]_n$ renfermant des cristaux de $NaCl$, tout comme la silice en cours de formation dans les océans anciens.

B.4.2 Préparation des échantillons [47]

Préparation des solutions mères :

Il faut dans un premier temps préparer les solutions suivantes :

- Solution d' HCl 3 mol.L^{-1} à partir d'une solution HCl 37% c'est-à-dire 12 M. Pour obtenir une solution de 10 mL d' HCl 3M, on dilue 2,5 mL d' HCl 37% dans 7,5 mL d' H_2O
- Solution contenant la biomolécule solvatée : La concentration requise pour une bonne encapsulation est de 12,5 mg/mL. dans le cas de la solution contenant l'ADN, il a fallu rajouter quelques mL d'une solution de soude à 0.1 mol.L^{-1} afin d'obtenir une solution neutre et ne pas entraver la formation du gel lors du mélange des solutions mères.
- Solution de silicate de sodium : on dilue 3,33 g de $Na_2Si_3O_7$ (27% SiO_2 , 10% $NaOH$) dans 20 mL d' H_2O pour obtenir une solution $0,75\text{ mol.L}^{-1}$

On verse $700\ \mu\text{L}$ d' HCl 3 mol.L^{-1} dans 5 mL de solution de silicate de sodium à $0,75\text{ Mol.L}^{-1}$ afin d'atteindre $pH \approx 7$, sous agitation magnétique. Puis, on verse immédiatement 5 mL de solution contenant la biomolécule solvatée à 12,5 mg/mL. On coupe l'agitation magnétique et on agite manuellement pendant plusieurs minutes. Un gel se forme au bout de quelques minutes (environ 5 minutes pour la BSA et le glucose, environ 15 minutes pour l'ATP et l'ADN).

Lyophilisation :

Les échantillons ont ensuite été lyophilisés au laboratoire de chimie de la matière condensée de Paris VI à Jussieu. Les échantillons sont plongés dans l'azote liquide pour les refroidir très rapidement et solidifier l'eau contenue dans ces échantillons. Les échantillons sont ensuite mis sous une pression de quelques mbars pour sublimer l'eau pendant environ 50-60 heures. Cette technique permet de déshydrater les échantillons sans altérer leur structure. On obtient alors des poudres blanches (figure 4.32).



FIG. 4.32: Echantillons de BSA encapsulée dans la silice sol-gel. A gauche : poudre obtenue après lyophilisation, à droite : gel obtenu après l'encapsulation

Préparation des tubes RPE :

Pour l'étude spectroscopique par RPE, on prépare des tubes en introduisant plusieurs centaines de milligrammes de matière. Les tubes préparés sont ensuite mis sous vide à une pression de 10^{-2} bars pendant au moins 4 heures (figure 4.33). Cette mise sous vide permet d'éviter l'oxydation des poudres lors des traitements thermiques et l'effet du paramagnétisme de l'oxygène sur la RPE des radicaux. Les tubes scellés sont ensuite traités thermiquement par paliers cumulatifs de 50°C pendant 15min par palier.

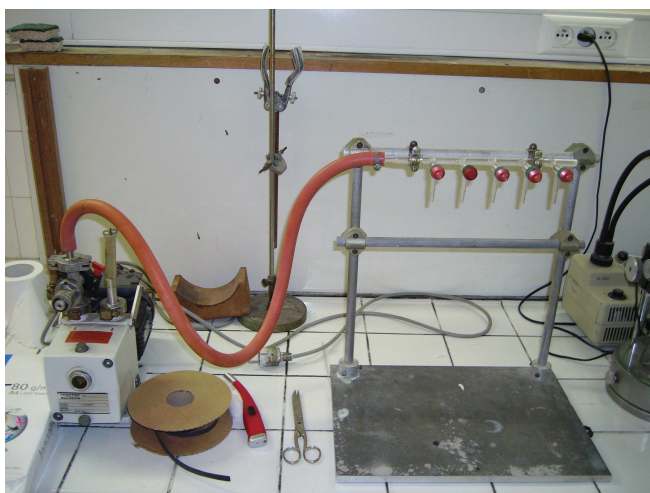


FIG. 4.33: Dispositif de mise sous vide permettant de préparer 5 tubes en parallèle

B.4.3 les résultats

La figure 4.34 représente l'évolution des spectres RPE en fonction de la température des paliers de traitements thermiques pour la protéine (BSA) encapsulée dans la silice sol-gel. La raie significative des centres MOI• n'apparaît qu'à 250°C. Les spectres sont identiques pour tous les autres composés, la raie apparaissant également à 250°C pour l'ATP et le glucose et à 300°C pour l'ADN. L'intensité du signal croît ensuite fortement quel que soit le précurseur avant de diminuer brusquement de la même manière que la roche de Clarno.

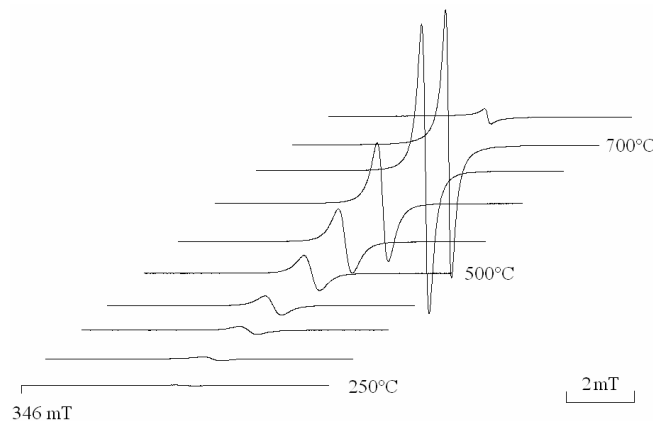


FIG. 4.34: Spectres RPE réalisés à température ambiante, sous vide, après chaque traitement thermique de 15 min effectué tous les 50°C sur un gel de silice contenant de la BSA. Les paramètres d'acquisition variant selon les spectres, l'intensité a été normée. Chaque spectre est enregistré avec une puissance micro-onde évitant la saturation du signal.

Evolution des paramètres RPE sous traitement thermique isochrone

La figure 4.35 présente les évolutions au cours des traitements thermiques, du facteur g et de la largeur de raie des centres MOI• de la BSA, de l'ADN de l'ATP, du glucose encapsulés et, à titre comparatif, l'évolution obtenue sur le chert naturel de Clarno (45 Ma) (courbe discontinue). Les figures montrent clairement des évolutions des paramètres RPE tout à fait similaires à l'évolution observée pour un chert naturel et ce, quel que soit le précurseur utilisé.

Pour des raisons de clarté, nous n'avons pas représenté l'évolution de la BSA encapsulée obtenue par A. Skrzypczak car elle est identique à celle que nous avons obtenue, ce qui permet d'attester de la reproductibilité de l'expérience.

En ce qui concerne la largeur de raie (figure 4.35), on peut voir que l'évolution générale des biomolécules encapsulées coïncide parfaitement avec celle d'organismes plus complets (contenus dans les roches, ici le chert de Clarno) puisque l'on observe dans tous les cas une diminution en fonction de la température au cours du stade III. Celle-ci se situant entre 400°C et 620°C, cela révèle

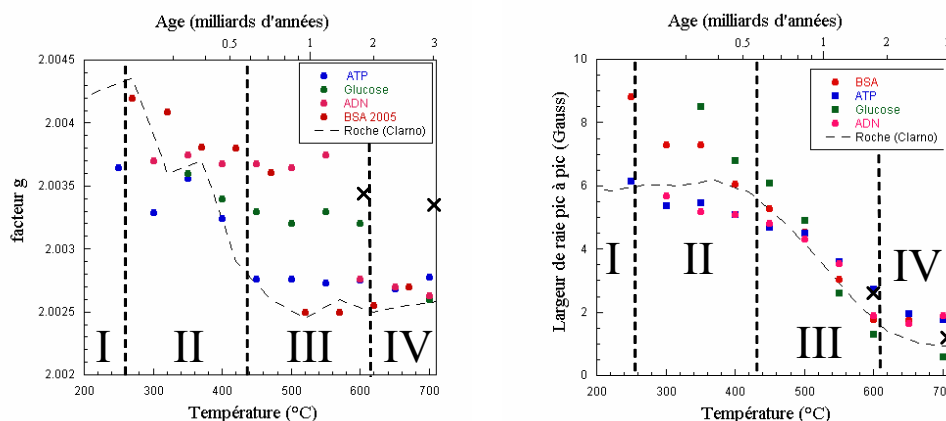


FIG. 4.35: Evolution du facteur g et de la largeur de raie pour les différents types de précurseurs encapsulés dans la silice sol-gel. La courbe en trait discontinu représente l'évolution pour le chert de Clarno (45 Ma), les croix représentent les paramètres mesurés pour les cherts Gunflint (1.9 Ga) et Warrawoona (3.5 Ga) placés en fonction de leur âge (abscisse du haut).

le départ d'atomes d'hydrogène. En effet, nous allons voir dans la partie suivante que la raie observée est inhomogène puisqu'il est possible de refocaliser les spins électroniques afin d'obtenir un écho primaire par une séquence d'impulsions $\pi/2 - \tau - \pi/2$. Ainsi, le rétrécissement de cette raie ne peut être un rétrécissement par échange comme l'avait initialement proposé A. Skrzypczak [47]. Cette évolution, qui est donc due à l'interaction hyperfine non résolue avec l'hydrogène ne peut pas être expliquée par la présence d'hétéroéléments à spin nucléaire non nul (^{14}N , ^{31}P) car ceux-ci sont différents en quantité mais aussi en nature en fonction des précurseurs utilisés. Ce résultat sera confirmé plus loin par RPE impulsionnelle.

En ce qui concerne le facteur g , on peut dire que les évolutions sont très diverses en fonction du précurseur au cours du stade III et ne peuvent être comparées à l'évolution du facteur g du chert de Clarno. A l'opposé, dans le cas des hautes températures de traitement (stade IV), les facteurs g des précurseurs sont quasiment semblables à celui des organismes complets (chert de Clarno).

Les facteurs g présentent ainsi une évolution différente en fonction de la nature du précurseur biologique. En effet, si des précurseurs comme la BSA et l'ATP suivent bien l'évolution observée pour le chert de Clarno (contenant des organismes complets), le glucose et l'ADN ne montrent qu'une faible variation du facteur g au cours des stades II et III (figure 4.35a). Comme la diminution du facteur g est liée au départ d'hétéroéléments, en particulier l'oxygène [39] on peut expliquer cette disparité par les énergies des liaisons C-O différentes en fonction du précurseur. Les liaisons C-O paraissent donc être plus résistantes dans le cas de l'ADN et du glucose que dans les cas des organismes

complets, de l'ATP et de la BSA. On serait donc tenté d'en conclure que les précurseurs protéiques forment l'essentiel de la matrice organique du chert de Clarno. Cette conclusion est cependant préliminaire car nous n'avons pas fait d'expérience avec des lipides encapsulés qui constituent une autre composante importante des organismes vivants.

Les facteurs g et les largeurs de raies mesurées pour les cherts de Clarno (45 Ma), Gunflint (1.9 Ga) et Warrawoona (3.5 Ga) sont également placés sur les figures 4.35 en fonction de leur âge, représenté sur l'abscisse du haut. On voit ainsi que l'évolution de la largeur de raie, qui est un indicateur du rapport H/C (voir chapitre II) au cours des temps géologiques est tout à fait reproduite par les traitements thermiques de précurseurs biologiques. Par contre, les facteurs g des cherts de 1.9 et 3.5 Ga sont plus élevés que ceux obtenus par traitement thermique du chert de 45 Ma (Clarno) et des précurseurs ATP et BSA. Ceci indique que la matière carbonée des cherts très anciens conserve une certaine proportion de liaisons C-O résistantes. Cependant, cet excès de facteur g peut être également dû à la présence d'autres hétéroéléments plus lourds que l'oxygène, comme le phosphore ou le soufre.

Evolution de la forme de raie sous traitement thermique isochrone

La figure 4.36 représente l'évolution de la forme de raie des centres MOI• de la BSA encapsulée en fonction du traitement thermique. Des résultats tout à fait identiques sont obtenus pour les autres précurseurs (ATP, ADN, glucose) (annexe 2). Les points expérimentaux représentés sur les abaques pour des températures inférieures à 300°C montrent une grande dispersion des points car l'intensité du signal est très faible dans cette gamme de température. Ceci entraîne un mauvais rapport signal sur bruit et donc une forme de raie très mal définie.

On peut observer un basculement des formes de raie expérimentales qui passent d'une forme intermédiaire entre une Gaussienne et une Lorentzienne jusqu'à 500°C puis à une forme supra-Lorentzienne pour des températures supérieures à 500°C. Cette évolution est intéressante car elle est identique à celle obtenue pour des organismes complets traités thermiquement (chert de Clarno, figure 4.27).

Les valeurs du facteur R_{10} obtenus par vieillissement artificiel pour les biomolécules encapsulées et la roche naturelle de Clarno sont reportées sur la figure 4.37.

Pour les mêmes raisons que précédemment les valeurs de facteur R_{10} pour des températures inférieures à 350°C ne peuvent être interprétables en raison du mauvais rapport signal sur bruit. Par contre pour des températures supérieures à 400°C on observe une diminution du facteur R_{10} des biomolécules encapsulées semblable à celle du chert de Clarno. En effet le facteur prend des valeurs comprises entre 0.5 (ATP) et 2.3 (pour la SAB) à 450°C qui encadrent

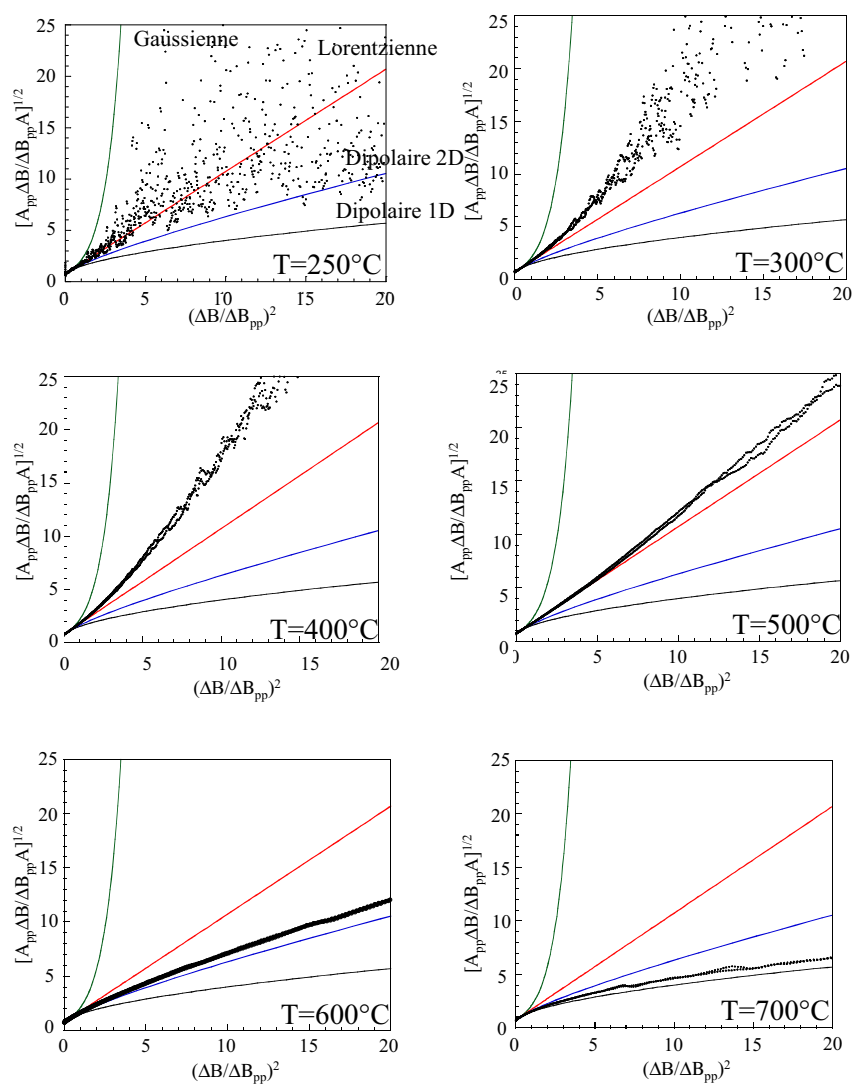


FIG. 4.36: Evolution de la forme de raie des radicaux $\text{MOI}\bullet$ avec la température de traitement thermique pour la BSA encapsulée dans la silice sol-gel. Les courbes en trait plein correspondent aux courbes théoriques pour des raies Gaussienne, Lorentzienne (dipolaire 3D) et supra-Lorentzienne (dipolaires 2D et 1D). Les résultats pour les autres précurseurs sont donnés dans l'annexe 2.

celle de Clarno dont le facteur est situé approximativement autour de 1 à cette même température. Le facteur R_{10} décroît enfin quasiment de manière linéaire pour atteindre des valeurs allant de -1.7 (BSA) jusqu'à -2.4 (ATP) tandis que la roche de Clarno affiche un facteur de -1.7. Ceci confirme à nouveau que l'évolution thermique d'une protéine (BSA) reproduit très bien l'évolution du rap-

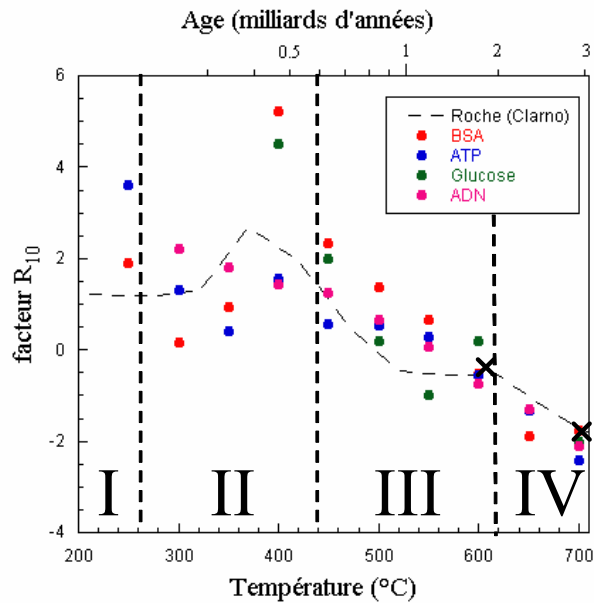


FIG. 4.37: Evolution du facteur R_{10} pour les différents types de précurseurs encapsulés dans de la silice sol-gel. La courbe en trait discontinu représente l'évolution pour le chert de Clarno (45 Ma). Les croix représentent les facteurs R_{10} mesurés pour les cherts de Gunflint (1.9 Ga) et de Warrawoona (3.5 Ga), placés en fonction de leur âge (abscisse du haut).

port H/C (largeur de raie) et de la distribution spatiale des radicaux (facteur R_{10}) observés pour une roche contenant des organismes complets. **Ce résultat est une indication supplémentaire en faveur des protéines comme précurseurs majoritaires dans la roche de Clarno.**

On peut remarquer en effet que l'évolution du facteur R_{10} pour des températures supérieures à 400°C peut être corrélée à l'évolution de la largeur de raie. En effet, nous avons vu précédemment que la diminution de la largeur de raie était due au départ des atomes d'hydrogènes qui diminue l'interaction hyperfine non résolue. Ainsi la forme de raie, au départ intermédiaire entre une Lorentzienne et une Gaussienne, tend vers une forme Lorentzienne ce qui implique que le facteur R_{10} tend vers 0 par valeurs positives. Il se produit ensuite une condensation des unités aromatiques entraînant une structuration à basse dimension de la matière organique, ce qui se traduit par une diminution du facteur R_{10} qui prend cette fois-ci des valeurs négatives.

Comme pour la figure 4.35, la figure 4.37 montre les valeurs du facteur R_{10} (cercles pleins rouges) pour les cherts de Clarno (45 Ma), Gunflint (1.9 Ga) et Warrawoona (3.5 Ga) placés en fonction de leur âge (abscisse du haut). On voit bien à nouveau que les traitements thermiques reproduisent très bien l'évolution de ce facteur de forme au cours de temps géologiques, ce qui montre que l'évolution de la distribution spatiale des radicaux à 3D, 2D et 1D est bien un

phénomène thermiquement activé, de même que l'évolution du rapport H/C.

Conclusion : La RPE en onde continue a donc permis de montrer que le vieillissement thermique reproduit bien certaines caractéristiques du processus de vieillissement naturel de la matière biologique au cours des temps géologiques sur une période couvrant plus de trois milliards d'années : le départ d'atomes d'hydrogènes, que l'on suit avec la diminution de la largeur de raie, mais aussi le départ d'hétéroéléments observé grâce au facteur g . Enfin, cette méthode reproduit également la structuration progressive en basse dimensionnalité des radicaux que l'on peut suivre et quantifier à l'aide du facteur R_{10} .

La figure 4.29 résume l'évolution des paramètres RPE (facteur g , facteur R_{10} , largeur de raie) sur une échelle de temps allant jusqu'à environ 3.5 milliards d'années et ne donnent que des informations moyennes. Cependant, comme la RPE en onde continue n'est pas suffisamment résolue, les informations tirées de cette technique sont des informations moyennes (rapport H/C, O/C, dimensionnalité de la distribution des radicaux,...) et on ne peut avoir aucune information précise sur la structure des radicaux au cours du vieillissement artificiel : sont-ils identiques à ceux créés lors du vieillissement naturel ? Pour mieux préciser la structure des espèces paramagnétiques, nous avons effectué les mêmes expériences que précédemment par RPE impulsionnelle. C'est l'objet de la partie C de ce chapitre.

C L'apport de la RPE impulsionnelle : informations locales

Nous abordons dans cette partie l'apport de la RPE impulsionnelle à la compréhension de la structure des radicaux de la matière organique amorphe primitive d'origine terrestre.

Toutes les méthodes utilisées sont basées sur des échos de spin ce qui indique que la raie RPE possède un caractère inhomogène pouvant, par exemple, être dû à des interactions hyperfines non résolues avec les noyaux présents (1H , ^{13}C , ^{29}Si). La résolution sélective de ces interactions par les séquences de RPE impulsionnelle va nous permettre d'explorer la structure cachée de cette raie afin de déterminer la structure de radicaux.

Les séquences spécifiques utilisées pour étudier les interactions hyperfines avec les différents types de noyau utilisent les techniques de modulation d'écho nucléaire des échos de spin (ESEEM, Electron Spin Echo Enveloppe Modulation) et en particulier les techniques à trois et quatre impulsions (ESEEM-3P et ESEEM-4P [58]). Les résultats les plus intéressants ont été obtenus par la version bidimensionnelle de l'ESEEM-4P (HYSCORE : HYperfine Sublevel CORrelation spectroscopy [55]). Malheureusement nous n'avons pu utiliser la séquence HYCORE à 6 impulsions car cette séquence nécessite 32 cyclages de phase. De plus, comme l'écho est trop faible, il aurait fallu faire de trop nombreuses accumulations et consommer ainsi beaucoup trop d'hélium.

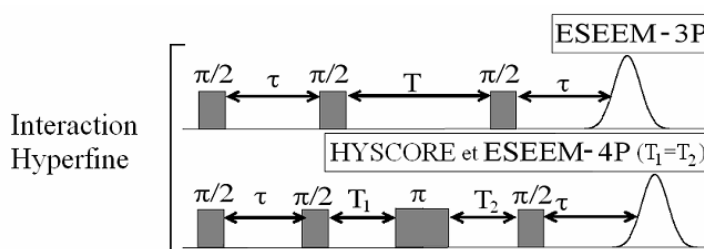


FIG. 4.38: Séquences d'impulsions utilisées pour étudier la matière organique des cherts et les différents précurseurs encapsulés.

Comme dans la partie B, nous allons donc dans un premier temps étudier les spectres HYSCORE des cherts de référence pour ensuite s'intéresser au vieillissement du chert de Clarno et enfin comparer les résultats avec ceux obtenus pour différentes biomolécules encapsulées. Etant donné le caractère hautement hétérogène des roches, toutes les expériences ont été réalisées sur trois échantillons de chaque chert de référence et seuls les résultats reproductibles sont présentés.

C.1 Spectroscopie HYSORE des cherts

C.1.1 Le chert de Clarno (45 Ma)

La première remarque que l'on peut faire concernant cet échantillon est que la température d'étude idéale se situe aux environs de 30 K car l'intensité de l'écho décroît au fur et à mesure que la température diminue.

La figure 4.39 montre les spectres HYSORE réalisés sur le chert de Clarno pour deux valeurs de τ de 128 ns et 200 ns, les autres valeurs de τ utilisées ne permettant pas d'extraire d'informations complémentaires. On verra en fait plus loin (partie C.2) que le chert de Clarno est très hétérogène donnant des signaux protons variables d'un échantillon à l'autre.

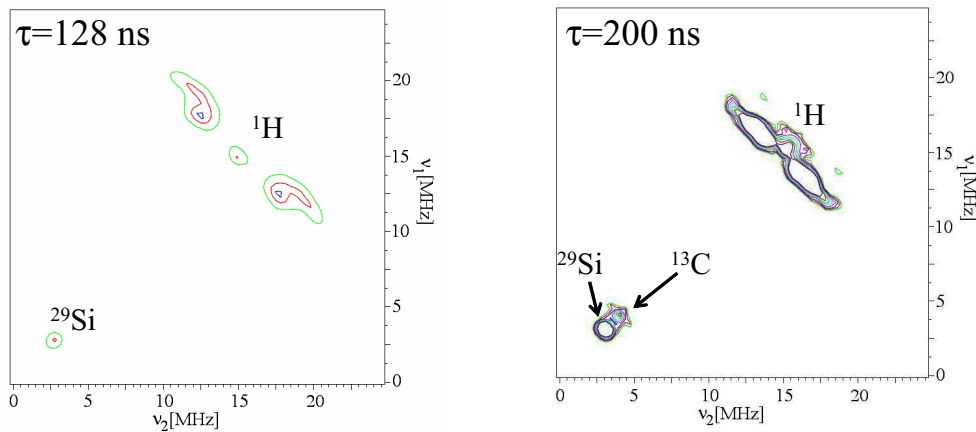


FIG. 4.39: Spectres HYSORE enregistrés à 30K du chert de Clarno pour des valeurs de τ de 128 ns et 200 ns. Des durées de 16 ns et 32 ns ont été respectivement prises pour les impulsions $\pi/2$ et π .

Le spectre réalisé à $\tau = 128$ ns (figure 4.39) ne permet de faire ressortir que les noyaux de ^{29}Si et de ^1H . Les premiers, centrés sur la fréquence nucléaire de 2.9 MHz, correspondent à des silicium éloignés (silicium de la matrice) dont on ne peut tirer aucune information structurale. A l'opposé, dans le cas des protons, on observe, en plus du signal centré à 14.5 MHz attribuable à des protons distants, un signal en forme de virgule caractéristique d'une interaction hyperfine comportant une composante dipolaire importante. Le spectre enregistré à $\tau = 200$ ns montre une structure différente pour les protons, ce qui indique une distribution importante des types de protons couplés au spin électronique des radicaux. Afin de mieux visualiser les contributions relatives des composantes dipolaires et isotopes du couplage hyperfin, il suffit d'utiliser la représentation utilisant les carrés des fréquences comme coordonnées, d'effectuer une coupe dans le plan des fréquences du signal HYSORE et de le comparer enfin à la trace d'un signal purement isotrope (figure 4.40).

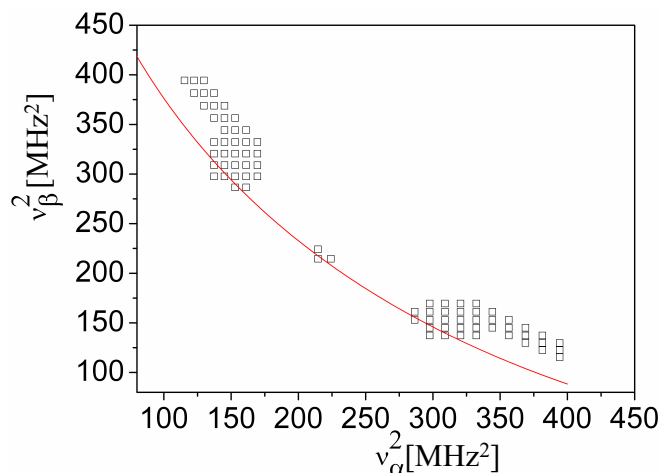


FIG. 4.40: Représentation du spectres HYSCORE du chert de Clarno à $\tau = 128 \text{ ns}$ dans un système de coordonnées où les carrés de fréquences constituent les abscisses et les ordonnées. La courbe rouge décrit le cas d'un couplage purement isotrope tel que $|\nu_\alpha + \nu_\beta| = 2\nu_I$.

On peut observer que le signal s'éloigne notablement de la courbe théorique associée à un signal purement isotrope, ce qui prouve que les types de protons concernés ont une composante dipolaire du couplage hyperfin relativement importante.

C.1.2 Résultats obtenus sur le chert de Gunflint (1.8 Ga)

La figure 4.41 représente les spectres HYSCORE effectués à 4K à deux valeurs de τ , 128 ns et 348 ns. La deuxième valeur est volontairement éloignée afin de séparer au mieux l'écho de la FID (signal de précession libre).

On observe trois types de noyaux pour $\tau = 128 \text{ ns}$: le proton à 14.5 MHz, un faible signal de carbone à 3.7 MHz et le silicium à 2.9 MHz. En ce qui concerne les formes générales, les signaux relatifs au ^{13}C et au ^{29}Si contiennent très peu d'informations comme le confirme la représentation qui utilise les intensités HYSCORE mesurées le long des "ridges" (figure 4.42).

On constate en effet, dans le cas du silicium, que la projection du signal très intense pour $\tau = 128 \text{ ns}$, l'est beaucoup moins pour $\tau = 348 \text{ ns}$ à cause du temps trop court de relaxation du spin nucléaire. De plus, le signal n'est composé que d'un pic à la fréquence nucléaire ce qui prouve que le spin électronique n'est couplé qu'avec des silicium éloignés du centre paramagnétique. Ce résultat n'est guère surprenant étant donné que la matière carbonée est piégée dans une matrice siliceuse, qui est nécessairement éloignée des radicaux et implique donc une constante de couplage hyperfin plus faible. Dans le cas du carbone ^{13}C , on n'observe pas de modification d'intensité du signal avec τ mais une simplification de ce dernier à $\tau = 348 \text{ ns}$ puisque le signal

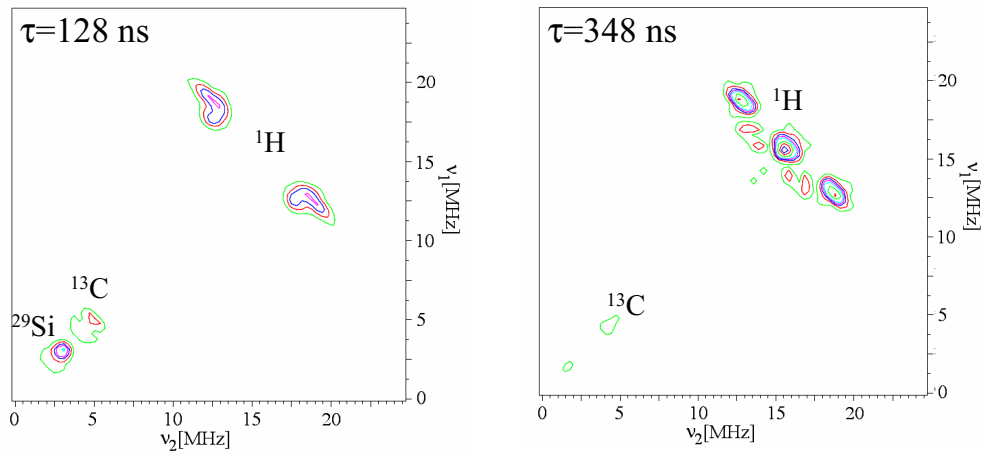


FIG. 4.41: Spectres HYSORE enregistrés à 4K du chert de Gunflint pour des valeurs de τ de 128 ns et 348 ns. Des durées de 16 ns et 32 ns ont été respectivement prises pour les impulsions $\pi/2$ et π .

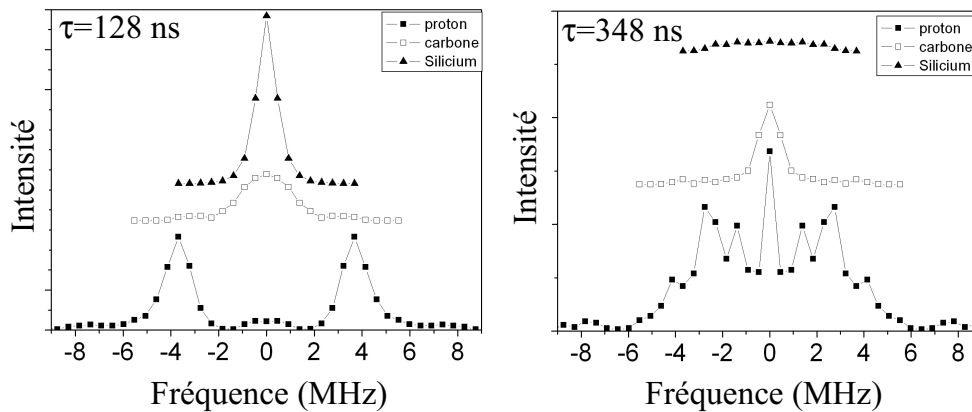


FIG. 4.42: Intensités HYSORE à 4K mesurées le long des ridges pour les noyaux ^{29}Si , ^{13}C et ^1H pour des temps τ de 128 ns et 348 ns.

se résume à un pic central étroit attribuable à des carbones très peu couplés (carbones aliphatiques ?) qui ne peuvent nous donner aucune information sur la structure des radicaux. Le signal à $\tau = 128$ ns est plus élargi mais il n'est pas suffisamment résolu pour que l'on puisse extraire les différentes constantes de couplage. En conséquence, de la même manière que dans le cas du chert de Clarno, on ne peut extraire aucune information structurale des signaux des noyaux de ^{13}C et de ^{29}Si . Nous allons donc simplement nous intéresser aux protons.

De la même manière que dans le chapitre III, la matière organique que l'on étudie est composée d'entités aromatiques substituées plus ou moins ramifiées. Ainsi on s'attend à observer les mêmes catégories de liaisons C-H que

l'on a distinguées pour la MOI météoritique : aromatiques, benzyliques et aliphatiques. On remarque tout d'abord, que le signal HYSORE du proton à $\tau = 128 \text{ ns}$ ressemble à l'identique à celui du chert de Clarno. Ceci semble indiquer que la présence de protons avec une composante de couplage dipolaire non négligeable est une caractéristique des cherts naturels. Pour s'en persuader, il suffit de projeter le spectre HYSORE dans un système de coordonnées utilisant les carrés des fréquences (figure 4.43). Ce résultat est très semblable à celui obtenu pour le chert de Clarno (figure 4.40.)

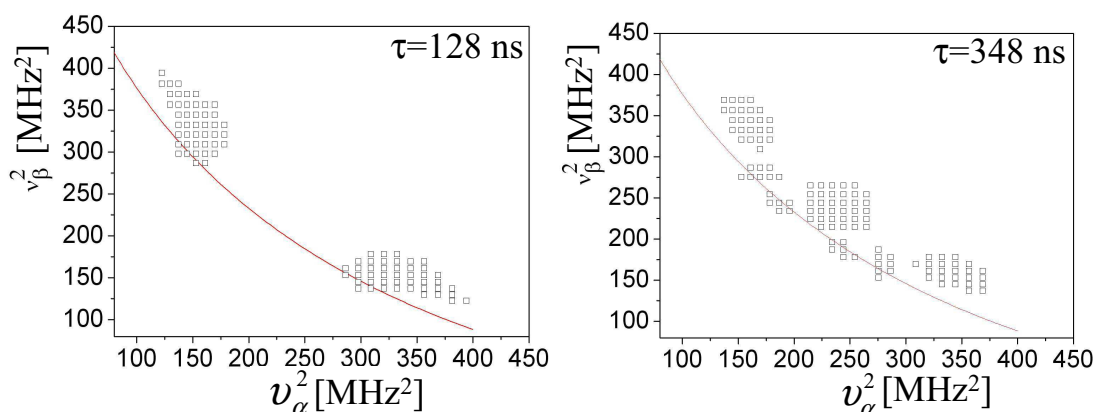


FIG. 4.43: Représentations des spectres HYSORE des cherts de Gunflint à $\tau = 128 \text{ ns}$ et $\tau = 348 \text{ ns}$ dans un système de coordonnées où les carrés de fréquences constituent les abscisses et les ordonnées. La courbe rouge décrit le cas d'un couplage théorique purement isotrope tel que $|\nu_\alpha + \nu_\beta| = 2\nu_I$.

Dans le cas où $\tau = 128 \text{ ns}$ on met seulement en évidence les protons ayant une composante dipolaire importante car le signal s'éloigne notablement de la trace d'un signal à couplage purement isotrope. De plus, le spectre HYSORE réalisé à $\tau = 348 \text{ ns}$ permet de mettre en évidence plusieurs types de protons : certains ont un couplage majoritairement isotrope dont le signal se situe sur la courbe rouge de la figure 4.43 et d'autres qui s'en éloignent prouvant une fois de plus la présence d'une composante dipolaire dans le couplage hyperfin. Dans les deux cas, la mesure de l'écart par rapport à l'antidiagonale permet d'accéder à une valeur du couplage dipolaire T selon la méthode décrite par Pöpl et Kevan [?] :

La composante dipolaire du couplage hyperfin est ainsi estimée à $T = 7 \text{ MHz}$ et la composante isotrope à $A_{iso} = -3 \text{ MHz}$. Cela donne un rapport $\frac{T}{A_{iso}} \approx -2.5$ (voir chapitre III) qui est compatible avec les présence d'hydrogènes aromatiques. Ceci est confirmé par le signe négatif de A_{iso} qui indique un mécanisme de polarisation de spin (figure 3.42 du chapitre III). Il y a donc une nette différence avec les hydrogènes de la MOI météoritique, dont le caractère est essentiellement aliphatique (benzylique) (voir chapitre III). La présence majoritaire de protons aromatiques dans la MOI terrestre indique que

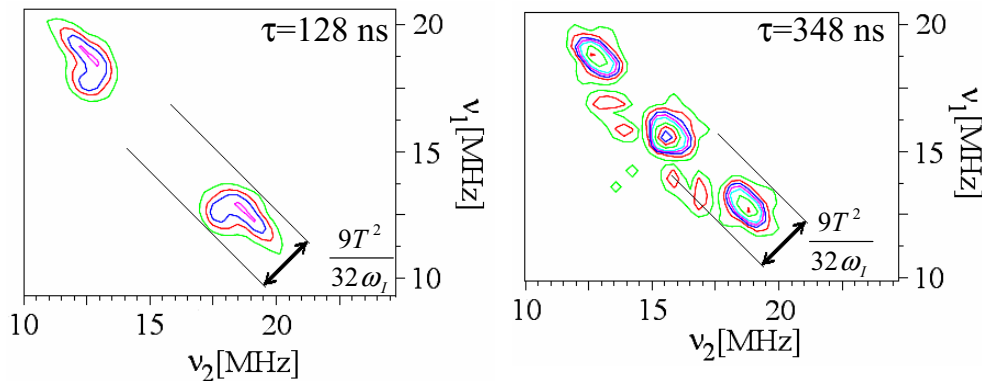


FIG. 4.44: Mesures des composantes dipolaires T des couplages protons des spectres HYS-CORE de Gunflint à $\tau = 128 \text{ ns}$ et $\tau = 348 \text{ ns}$.

celle-ci est beaucoup moins substituée que la MOI extraterrestre. Par contre, on ne peut déterminer avec plus de précision les différents types de protons car, pour des raisons de temps d'accumulation et de coût d'Hélium, seules les séquences HYS-CORE-4P ont été utilisées et, de ce fait, elles ne s'affranchissent pas des phénomènes de "blind-spots" (annexe 2). On ne peut donc pas creuser plus en profondeur l'analyse des spectres.

C.1.3 Le chert de Warrawoona (3.5 Ga)

Nous allons maintenant nous intéresser au chert de référence le plus ancien afin de voir si le caractère dipolaire de certains couplages de protons perdurent dans le temps. Comme il reste très peu de matière carbonée dans cette roche ancienne, le signal d'écho est peu intense et les spectres HYS-CORE sont indépendants de τ sauf pour des valeurs supérieures à 200 ns où le rapport signal sur bruit est tel que l'on ne peut en tirer quelque information. La figure 4.45 montre un spectre HYS-CORE du chert de Warrawoona réalisé à $\tau = 136 \text{ ns}$.

On peut être frappé par la simplicité du signal puisque l'on peut mettre en évidence trois espèces : une à 3.7 MHz attribuable au carbone ^{13}C , une autour de 10.5 MHz et deux autres sortant respectivement à 12.2 MHz et 24.4 MHz . A l'heure actuelle, nous ne savons expliquer le signal à 10.5 MHz . Il est logique de ne pas voir de protons à 14.5 MHz dans cette matière organique totalement carbonisée.

D'autre part, le signal à 12 MHz ne correspond à aucune fréquence nucléaire connue et dans la mesure où le déplacement dipolaire, proportionnel à T^2 , ne peut être négatif, il ne peut être attribué à des protons. Le signal à 24 MHz (double de 12 MHz) appartient au même noyau à identifier.

Pour s'assurer de la réelle existence de ce signal nous avons effectué une séquence ESEEM à trois impulsions afin de voir s'il était toujours présent : la

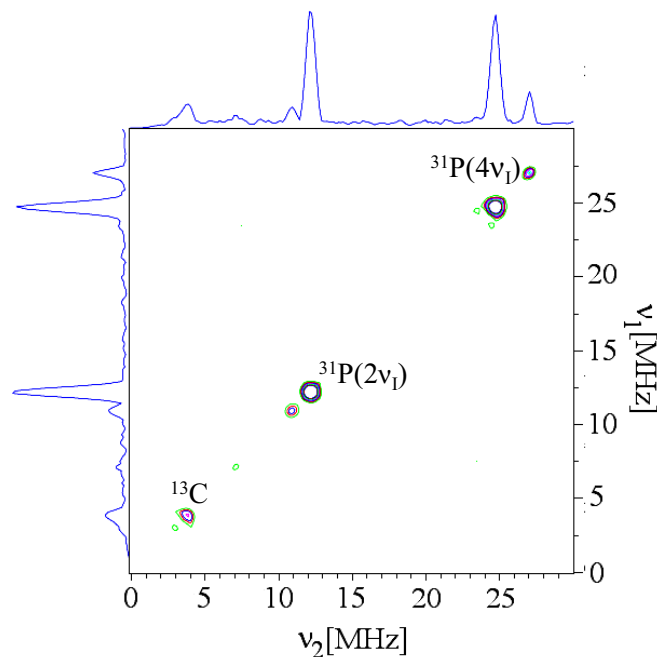


FIG. 4.45: Spectre HYSCORE enregistré à 4K du chert de Warrawoona (formation de Dresser, collecté par Schopf) pour une valeur de τ de 136 ns. Des durées de 16 ns et 32 ns ont été respectivement prises pour les impulsions $\pi/2$ et π .

figure 4.46 nous le confirme immédiatement car c'est le signal prédominant. D'autre part, dans la mesure où cette séquence ESEEM n'utilise que trois impulsions, il ne peut donc s'agir d'un signal de combinaison (c'est à dire $\nu_\alpha + \nu_\beta = 2\nu_I$ mais d'une transition à plusieurs quanta.

Si l'on considère une transition à deux quanta, le noyau de phosphore ^{31}P est un bon candidat car sa fréquence nucléaire valant $\nu_{^{31}\text{P}} = 6.1 \text{ MHz}$, une transition à deux quanta peut donc apparaître à 12.2 MHz . Pour rappel, cet élément présent à l'état de traces avait été déjà détecté par HYSCORE par A. Skrzypczak [47] sur la matière organique extraite du chert de Warrawoona par un traitement déminéralisant comme le montre la figure 4.47 qui indique nettement la présence d'un couplage hyperfin avec le noyau ^{31}P centré sur 6.1 MHz.

On en conclut que le signal à 12.2 MHz est dû à une transition à deux quanta correspondant à deux noyaux de phosphore ^{31}P équivalents tandis que le signal à 24.4 MHz est une transition à 4 quanta attribuable à quatre phosphore équivalents. Ce résultat pourrait indiquer que la MOI contenant les radicaux est associée à des minéraux phosphorés (apatite ?), expliquant ainsi la présence de plusieurs phosphores équivalents donnant les pics à 2 et 4 quanta. Le spectre HYSCORE montrant des phosphores isolés (couplage hyperfin caractérisé par $A_{iso} = 8 \text{ MHz}$ et $T = 1 \text{ MHz}$, centré sur la fréquence 6.1 MHz de

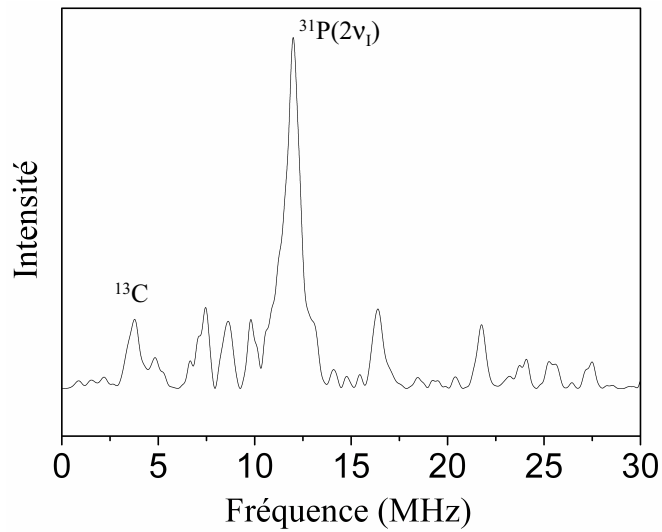


FIG. 4.46: Spectre ESEEM 3P à 4K du chert de Warrawoona (formation de Dresser, collecté par Schopf) à $\tau = 136\text{ns}$. Un temps de 16 ns a été pris pour l'impulsion $\pi/2$.

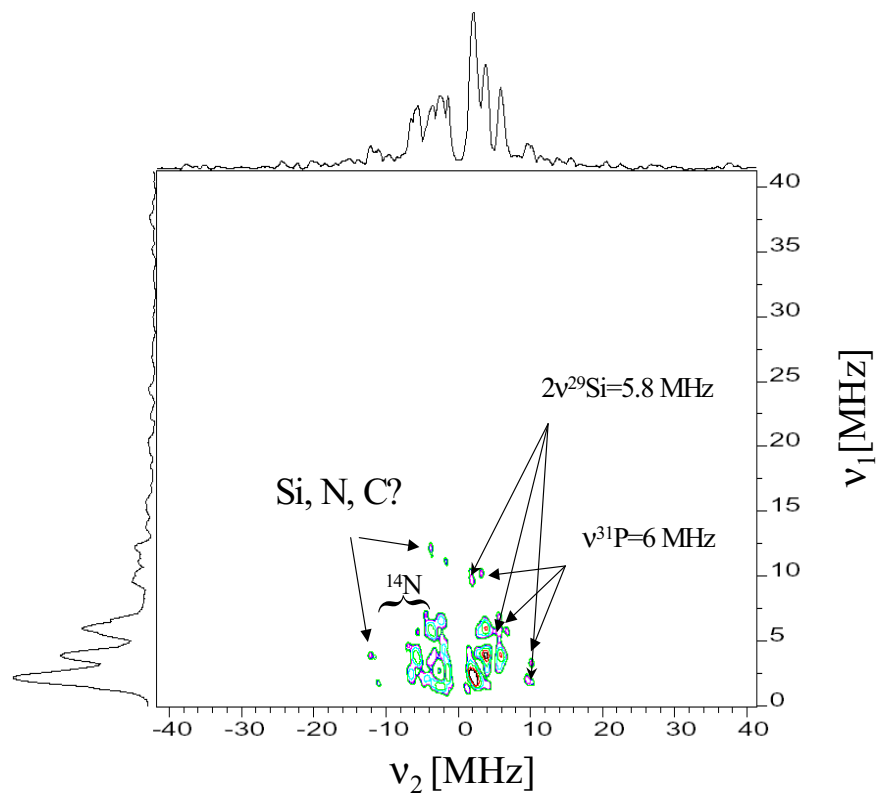


FIG. 4.47: Spectre HYSCORE de la matière organique extraite de Warrawoona [47]. Interaction hyperfine avec ^{31}P : $A_{iso} = 8\text{ MHz}$, $T = 1\text{ MHz}$.

^{31}P) obtenu par A.Skrzypczak s'explique alors par le fait que ce dernier a été obtenu sur de la MOI extraite par un traitement déminéralisant, ayant détruit les minéraux contenant du phosphore. Des atomes de phosphore se trouvent ainsi isolés (ou liés) au sein de la matière carbonée, donnant un spectre HYS-CORE classique à un quantum.

Nos résultats montrent donc qu'il existe un lien privilégié entre la MOI fossilisée et le phosphore dans les cherts archéens de Warrawoona. Kato et Nakamura [179] ont montré qu'il existait une corrélation positive entre les teneurs en P, V, Zn et les teneurs en Fe dans ces cherts, fournissant ainsi un argument en faveur de la nature hydrothermale de fonds océaniques pour les sédiments à l'origine des cherts de Warrawoona [179]. Il y a donc un lien privilégié entre la matière carbonée et les phases minérales secondaires des cherts qu'il serait intéressant d'étudier.

Afin de tester la reproductibilité de ce résultat, nous avons étudié un échantillon issu de la même formation de Dresser du groupe de Warrawoona, mais qui a été obtenu d'un forage, alors que l'autre échantillon a été collecté en surface par Schopf. Cet échantillon possède une composante inhomogène très faible (et donc un écho de spin peu intense) comparée à la décroissance de la FID qui dure extrêmement longtemps. Il a donc fallu travailler à des valeurs de τ de l'ordre de la microseconde, ce qui ne nous a pas permis d'appliquer avec succès de séquence HYS-CORE et ESEEM à trois impulsions. Par contre, nous avons réussi à effectuer un spectre ESEEM à deux impulsions qui met lui aussi en évidence la présence du même signal à 12.2 MHz attribuable à 2 quanta du Phosphore ^{31}P (figure 4.48).

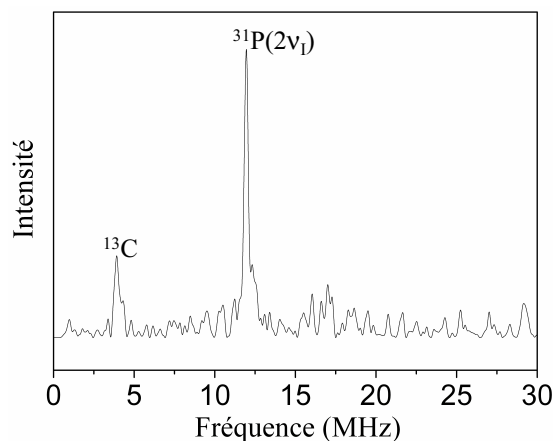


FIG. 4.48: Spectre ESEEM-2P à 4K d'un échantillon de la formation de DRESSER issu d'un forage. Des temps de 16 ns et de 32 ns ont été utilisés pour les impulsions $\pi/2$ et π .

En conclusion, la spectroscopie HYSORE a permis de mettre en évidence certaines caractéristiques des centres paramagnétiques de la MOI des cherts. Les signaux des noyaux de carbone ^{13}C et de silicium ^{29}Si sont attribuables à des noyaux trop peu couplés pour en extraire quelque information sur la structure des radicaux. Cependant, dans le cas des cherts de Gunflint (1.8 Ga) et de Clarno (45 Ma), les signaux relatifs aux protons montrent qu'il existe des noyaux ayant une composante dipolaire du couplage hyperfin non négligeable (hydrogènes aromatiques), ce qui prouve que les unités aromatiques sont beaucoup moins substituées que celles de la MOI extraterrestre. Enfin, on pourra remarquer que pour les cherts anciens datant de l'Archéen (3.5 Ga), les signaux relatifs aux protons ont disparu au profit d'un noyau que l'on n'avait pas encore détecté : le phosphore ^{31}P . Ce résultat semble indiquer que la MOI Archéenne (en tout cas celle de la formation Dresser) est en étroite relation avec des minéraux phosphorés. Dans les parties C.2 et C.3 qui suivent, nous allons étudier l'effet du vieillissement artificiel du chert de Clarno et de la matière organique encapsulée dans de la silice sol-gel afin de voir si le vieillissement thermique artificiel permet de reproduire les caractéristiques structurales des cherts naturels.

C.2 Etude du vieillissement du chert de Clarno

Nous avons abordé le problème du vieillissement de cette roche par deux approches différentes : la première a consisté à n'utiliser qu'un seul échantillon auquel on fait subir une série de traitements thermiques isochrones et dont on suit au fur et à mesure l'évolution par spectroscopie HYSORE. La deuxième méthode a consisté à utiliser trois morceaux de roches distincts que l'on a traité thermiquement afin que chacun soit représentatif d'un des stades précédemment définis : nous avons donc choisi les températures suivantes de 300°C (milieu du stade II) , 500°C (milieu du stade III) et enfin 700°C pour caractériser le stade IV.

Les deux méthodes ont leurs limites puisque dans le premier cas, chaque traitement thermique est irréversible et donc le choix des manipulations à effectuer doit être défini scrupuleusement tandis que dans le deuxième cas, nous nous retrouvons confrontés au problème de l'hétérogénéité de la répartition de la matière carbonée dans la roche qui fait que chaque échantillon peut être une exception. Pour preuve, il a été possible d'enregistrer un spectre HYSORE d'un échantillon à 500°C mais pas sur celui que l'on avait choisi de sacrifier. Dans la suite, nous ne décrirons que le traitement thermique d'un unique échantillon.

Nous avons donc testé les différentes valeurs de τ précédemment utilisées pour caractériser le chert de Clarno. La figure 4.49 nous montre deux spectres HYSORE à $\tau = 128 \text{ ns}$ et $\tau = 200 \text{ ns}$ où l'on ne distingue pas des signaux d'hydrogènes en forme de virgule caractéristique d'un couplage dipolaire élevé. Ceci est une bonne indication de l'hétérogénéité de ce chert, qui comprend une grande variété de fossiles, sans doute responsable de la variabilité du signal du proton. Il est important de noter que le spectre enregistré à $\tau = 200 \text{ ns}$ nous montre également un signal à deux quanta de ^{31}P , comme dans le chert de Warrawoona.

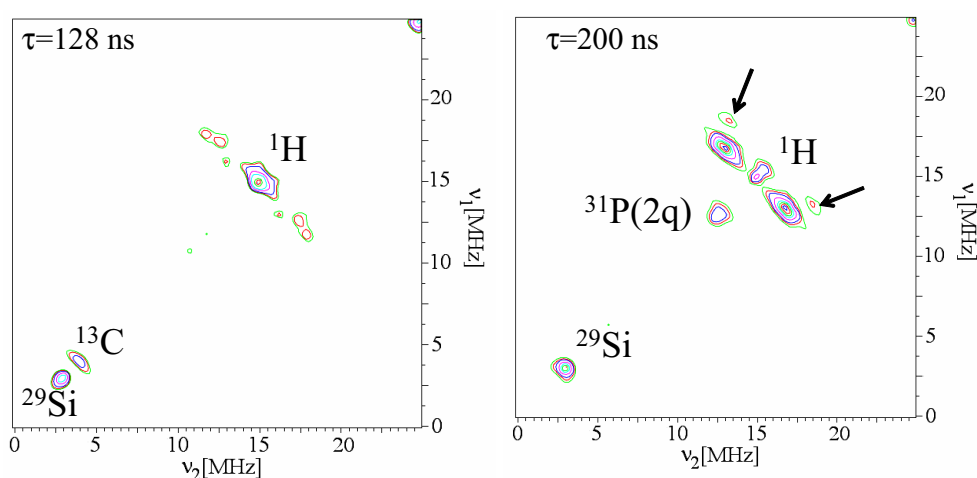


FIG. 4.49: Spectres HYSORE enregistrés à 30K d'un échantillon du chert de Clarno pour des valeurs de τ de 128 et 200 ns. Des temps de 16 ns et 32 ns ont été pris pour les impulsions $\pi/2$ et π . Les flèches indiquent les protons à fort couplage dipolaire.

Cependant, on peut voir que le spectre enregistré à $\tau = 200 \text{ ns}$ met en évidence différents types de protons dont certains possèdent une composante dipolaire du couplage hyperfin (indiqués par des flèches) car l'éloignement par rapport à la fréquence propre du noyau le long de l'antidiagonale est suffisamment visible pour que l'on puisse se passer de la représentation où les coordonnées utilisées sont les carrés des fréquences. Nous avons donc traité thermiquement cet échantillon tous les 50°C avec des durées de palier de 15min puis nous avons enregistré un spectre HYSORE à $\tau = 200 \text{ ns}$ tous les 100°C. Le spectre HYSORE enregistré après une température de traitement de 100°C n'a donné aucun signal mais nous avons pu effectuer des spectres pour les températures de 200° et 300°C tandis qu'il n'a pas été possible d'acquérir un spectre correct pour des températures plus élevées.

La figure 4.50 représente les spectres HYSORE du chert que l'on a pu enregistrer pour des traitements de 200°C et 300°C. Ils semblent montrer une disparition du signal correspondant aux protons ayant un couplage dipolaire important. Pour s'en persuader, il suffit d'utiliser le système de coordonnées

avec les fréquences aux carrés (figure 4.51) où l'on détecte des protons à fort couplage dipolaire (flèches).

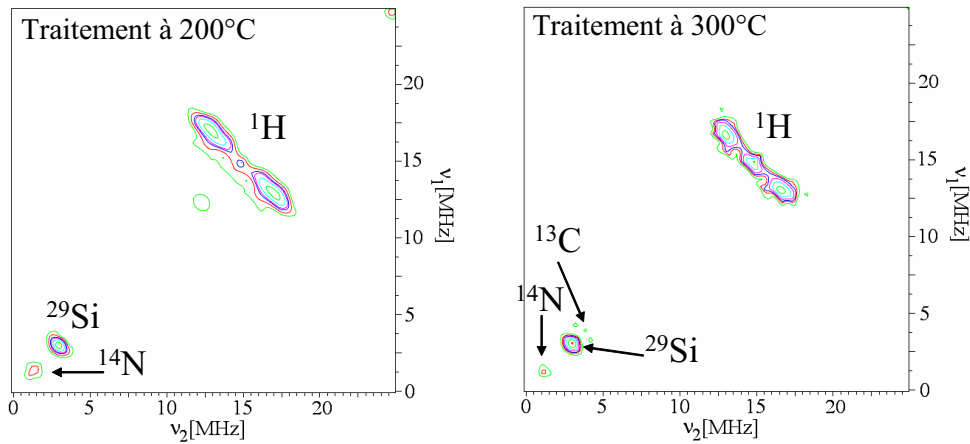


FIG. 4.50: Spectres HYSCORE enregistrés à 30K à $\tau = 200$ ns du chert de Clarno traité à 200°C et 300°C

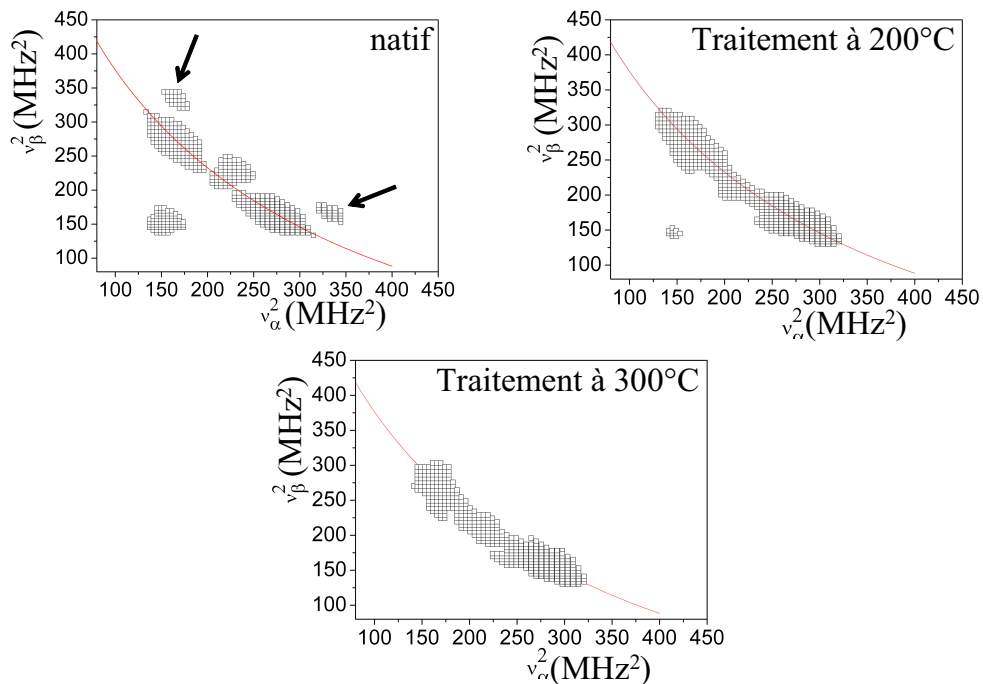


FIG. 4.51: Représentations des spectres HYSCORE des cherts de Clarno natif et traités à 200°C et 300°C dans un système de coordonnées où les carrés des fréquences constituent les abscisses et les ordonnées. La courbe rouge décrit le cas d'un couplage purement isotrope tel que $|\nu_\alpha + \nu_\beta| = 2\nu_I$. les flèches indiquent les protons présentant un fort couplage dipolaire.

De plus, si l'on s'intéresse maintenant à l'évolution des projections suivant les ridges des protons, on observe que des changements apparaissent dès les premières températures de traitements (correspondants au stade II) alors que l'on ne se situe pas dans le stade III caractérisé par le départ d'hydrogènes (figure 4.52).

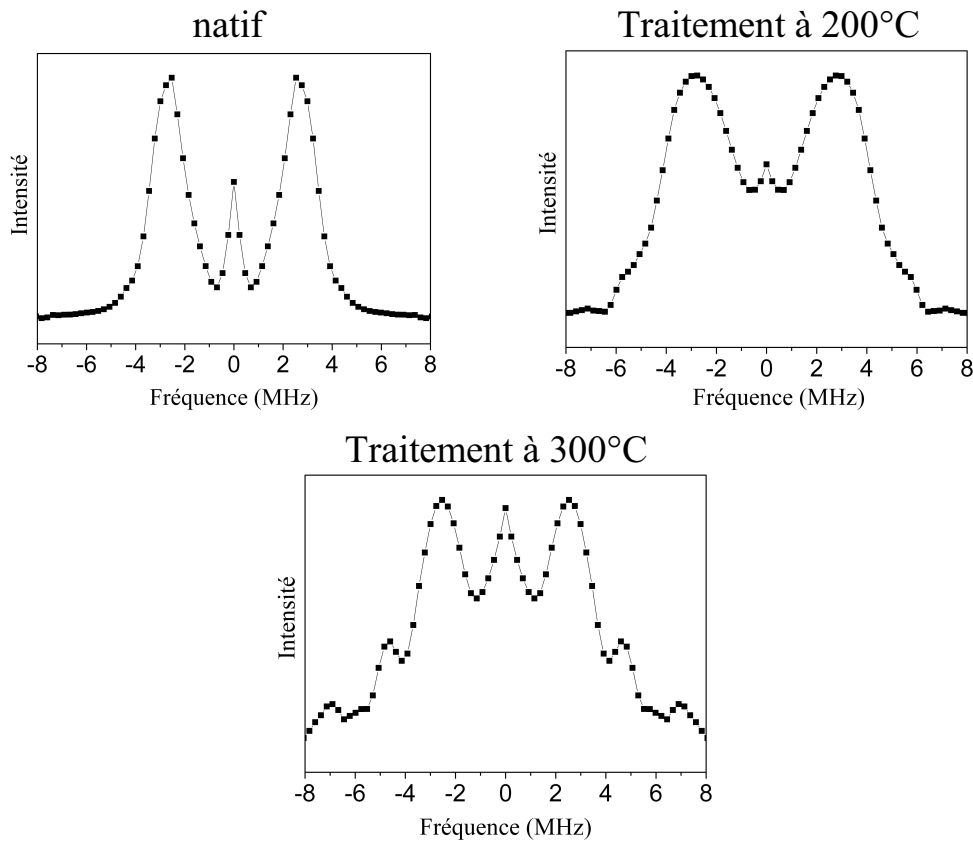


FIG. 4.52: Projections suivant les ridges des spectres HYSORE des protons pour les cherts de Clarno natif et traités à 200°C et 300°C

On peut voir en effet une légère différence entre le chert natif et celui traité à 200°C : le signal s'élargit tout en gardant une largeur maximale constante, ce qui semble signifier qu'il apparaît une distribution de couplages hyperfins de protons faiblement couplés. Cependant, la différence est beaucoup plus marquée dans le cas du chert traité à 300°C puisque l'on peut cette fois distinguer plusieurs types de protons bien distincts alors qu'on observait plutôt un continuum aux plus faibles températures. Ces résultats montrent que le stade II, qui se caractérise par le départ de groupements oxygénés (H_2O , CO_2 , ..., voir partie B), se manifeste aussi par une évolution de la structure des radicaux, qui à son tour se manifeste par une évolution des couplages hyperfins avec les protons.

Si l'on s'intéresse maintenant au noyau de ^{13}C , on peut voir qu'il n'est que très peu présent quelle que soit la température et, le cas échéant, il se manifeste sous forme d'un signal très peu couplé caractéristique des noyaux lointains et dont on ne peut tirer aucune information structurale. Il en est de même pour les noyaux de silicium ^{29}Si , d'azote ^{14}N et de phosphore ^{31}P .

En conséquence, le vieillissement artificiel a permis de montrer que les noyaux de carbone et de silicium n'apparaissent qu'avec un couplage très faible (signal proche de la fréquence nucléaire) et sont peu intenses ce qui confirme les observations déjà faites sur les cherts de Gunflint et de Warrawoona. D'autre part, concernant le signal HYSORE du proton, on constate que le traitement thermique a pour effet de supprimer les noyaux ayant une composante dipolaire du couplage hyperfin élevée : ceci semble donc prouver que le vieillissement naturel préserve les protons aromatiques, seuls susceptibles de provoquer un déplacement par rapport à la fréquence nucléaire suffisamment marqué, tandis que le vieillissement artificiel les fait disparaître car seuls sont conservés des protons à couplage isotrope prédominant.

C.3 Etude de la matière organique encapsulée dans la silice

Nous avons vu précédemment que le vieillissement thermique permettait de reproduire les effets moyens du vieillissement naturel (départ d'hydrogène, diminution du rapport O/C et baisse de la dimensionnalité) qui sont observables par RPE en onde continue. Nous allons maintenant tester la capacité du vieillissement thermique à reproduire des caractéristiques locales comme la structure des radicaux. Nous avons ainsi traité thermiquement les différents précurseurs avec le même protocole que dans la partie B, puis nous avons appliqué la séquence HYSORE à différentes valeurs de τ pour contourner les effets de "blind-spots". En raison du temps important demandé pour chaque expérience, nous n'avons testé la reproductibilité des résultats que sur un seul précurseur, l'ATP dont le traitement complet a été fait à deux reprises. Cette partie comporte trois points : dans un premier temps, nous allons comparer les spectres HYSORE avec les différents cherts de référence puis nous détaillerons la variation en température de traitement thermique d'un seul précurseur pour enfin comparer les précurseurs entre eux.

Le tableau 4.2 résume les séquences qui ont pu être appliquées avec succès en fonction des précurseurs encapsulés :

On constate que les précurseurs se distinguent entre eux très rapidement notamment avec l'apparition de l'écho. Il est en effet possible d'appliquer la séquence HYSORE à des températures de traitement inférieures (350°C) dans le

Précurseur	350°C	400°C	450°C	500°C
Glucose	X	tous	tous	tous
BSA	X	tous	tous	tous
ATP	tous	tous	tous	tous
ADN	$\tau = 136 \text{ ns}$	tous	tous	tous

Précurseur	550°C	600°C	650°C	700°C
Glucose	tous	$\tau = 348 \text{ ns}$	FID	FID
BSA	tous	$\tau = 136, 156 \text{ ns}$	$\tau = 300, 400 \text{ ns}$	pas de signal
ATP	tous	tous	tous	$\tau = 148 \text{ ns}$
ADN	tous	tous	$\tau = 136, 156 \text{ ns}$	echo+FID

TAB. 4.2: Résumé des séquences utilisées en fonction des précurseurs. La croix indique qu'aucun spectre HYSORE n'a pu être acquis. "tous" indique que des spectres HYSORE ont pu être effectués à toutes les valeurs de τ choisies soit 136, 156 et 200 ns. Dans le cas contraire, la valeur de τ est indiquée.

cas de l'ADN et de l'ATP par rapport à celles de la BSA ou du glucose (400°C). De la même manière les stades finaux sont différents en fonction du précurseur : il est toujours possible d'effectuer un spectre HYSORE à 700°C de l'ATP alors que dans le cas de l'ADN l'écho est trop faible et noyé dans la FID. Enfin, il est impossible d'étudier la BSA et le glucose à un traitement de 700°C car dans le premier cas il n'y a aucun signal et dans le deuxième on observe simplement la FID.

C.3.1 Comparaison avec les cherts de Gunflint (1.9 Ga) et de Warrawoona (3.5 Ga)

Grâce à l'équivalence temps-température décrite dans la partie B nous savons que l'on peut associer à l'âge du chert de Gunflint une température de vieillissement artificiel de 600°C. Les figures 4.53 et 4.54 montrent les spectres HYSORE effectués pour les quatre précurseurs après traitement à 600°C, comparés au spectre du chert de Gunflint.

On constate que quel que soit le précurseur utilisé, nous n'arrivons pas à reproduire une forme générale de signal ressemblant à celle du chert de Gunflint : aucun des précurseurs n'arrive à engendrer, lors du vieillissement, des protons avec un couplage hyperfin avec une forte composante dipolaire telle que l'on observe sur le chert de Gunflint sous la forme d'une "virgule" à $\tau = 128 \text{ ns}$ ou d'un décalage vertical par rapport à la fréquence nucléaire à $\tau = 348 \text{ ns}$. En effet, la forme du signal des différentes biomolécules encapsulées est soit étendue le long du ridge, centrée sur la fréquence nucléaire (dans

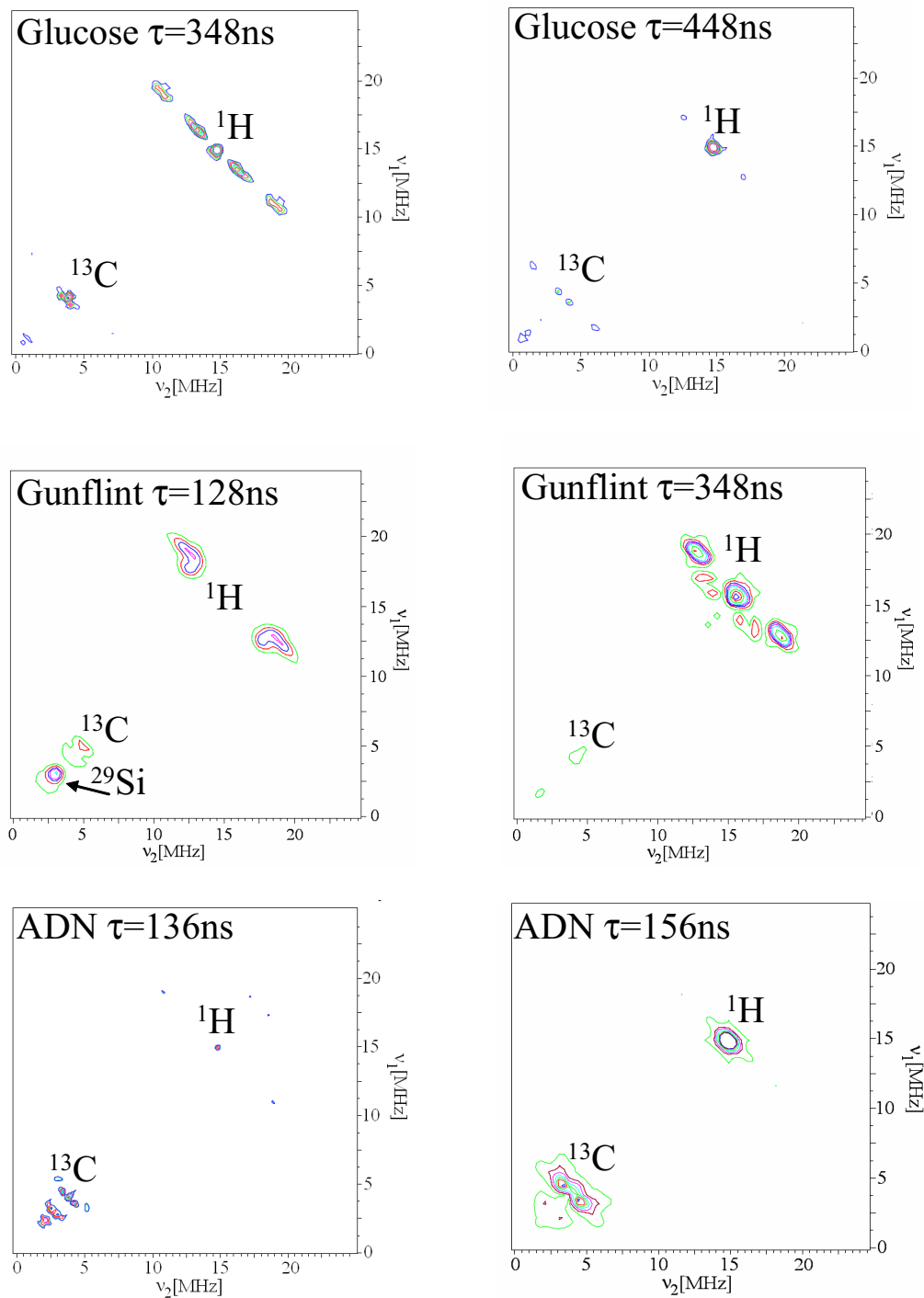


FIG. 4.53: Spectres HYSCORE enregistrés à 4K du chert de Gunflint, comparés à ceux du glucose et de l'ADN encapsulés dans la silice sol-gel et traités à 600°C. Les temps de 16 ns et 32 ns ont été choisis respectivement pour les impulsions $\pi/2$ et π .

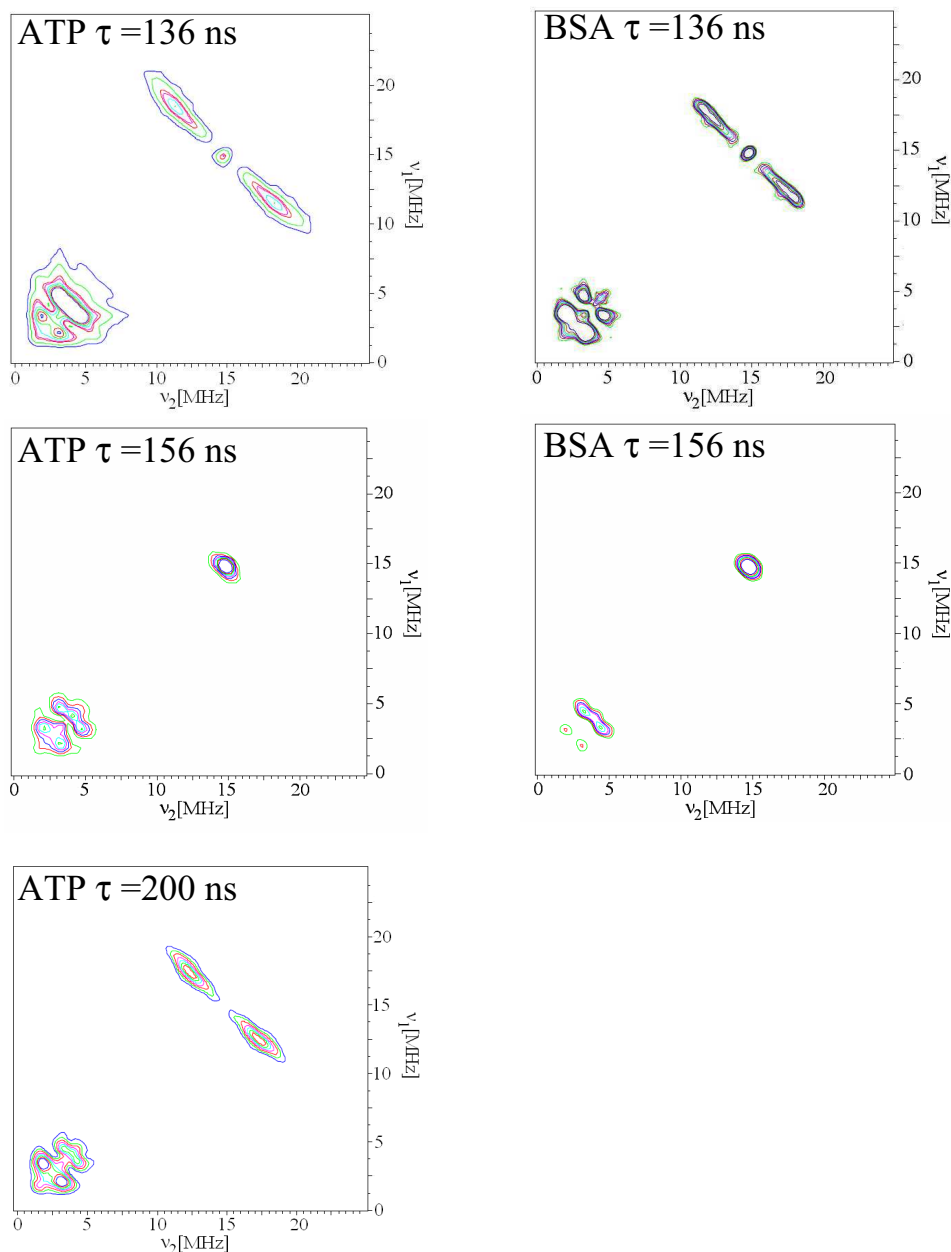


FIG. 4.54: Spectres HSCORE enregistrés à 4K encapsulés dans la silice sol-gel et traités à 600°C. Les durées de 16 ns et 32 ns ont été choisies respectivement pour les impulsions $\pi/2$ et π .

le cas de l'ATP, de la BSA et de l'ADN pour $\tau = 136$ ns et $\tau = 200$ ns ou du glucose à $\tau = 348$ ns ou $\tau = 448$ ns) ou soit localisée à la fréquence nucléaire pour $\tau = 156$ ns (tous les précurseurs). La différence entre les spectres des précurseurs vieilliss artificiellement et le spectre de Gunflint apparaît plus

nettement lorsqu'on trace les carrés des fréquences HYSORE $\nu_\beta^2 = f(\nu_\alpha^2)$, comme le montrent les figures 4.55 et 4.56. On voit que pour tous les précurseurs et quelle que soit la valeur de τ , les points expérimentaux sont placés sur la courbe $|\nu_\alpha + \nu_\beta| = 2\nu_I$ caractéristique d'un couplage isotrope. Au contraire, les points expérimentaux pour le chert de Gunflint se placent au dessus de cette courbe, ce qui indique la présence d'une composante dipolaire dans le couplage hyperfin.

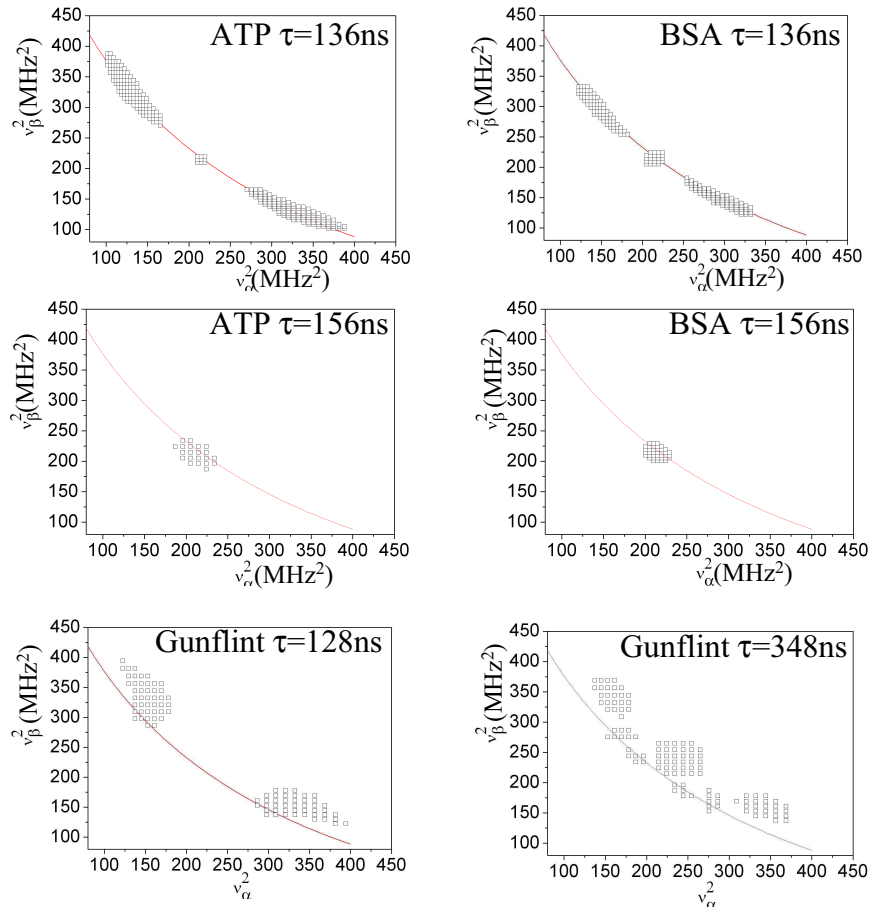


FIG. 4.55: Représentation du signal HYSORE des protons du chert de Gunflint, de l'ATP et de la BSA encapsulés dans la silice sol-gel et traités à 600°C à différentes valeurs de τ où les abscisses et les ordonnées sont les carrés des fréquences. Un signal purement isotrope vérifiant $|\nu_\alpha + \nu_\beta| = 2\nu_I$ est représenté par la courbe rouge.

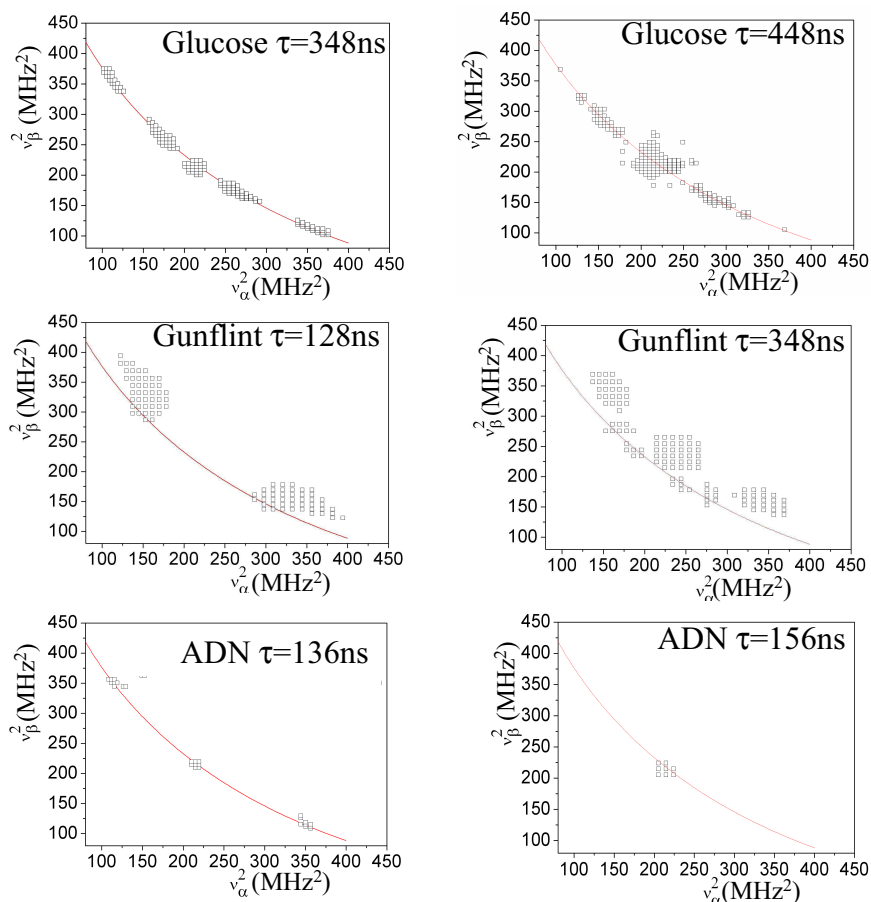


FIG. 4.56: Représentation du signal HYSCORE à 4K des protons à différentes valeurs de τ du chert de Gunflint, du Glucose et de l'ADN encapsulés et traités à 600°C où les abscisses et les ordonnées sont les carrés des fréquences. Un signal purement isotrope vérifiant $|\nu_\alpha + \nu_\beta| = 2\nu_I$ est représenté par la courbe rouge. α et β représentent les états $+1/2$ et $-1/2$ du spin électronique.

De la même manière, le signal du ^{13}C des précurseurs traités à 600°C est nettement différent de celui du chert de Gunflint. Dans ce dernier, le spectre est très faible et limité à un pic étroit à la fréquence du ^{13}C , alors qu'il est beaucoup plus intense et plus large dans le cas des précurseurs traités thermiquement, indiquant la présence d'un couplage hyperfin avec le carbone.

En conclusion, contrairement à ce qui a été observé par RPE en onde continue, le traitement thermique à 600°C de précurseurs biomoléculaires (glucose, ATP, ADN, BSA) ne reproduit pas le spectre HYSCORE du chert de Gunflint. Ceci montre que la structure des radicaux est différente.

La situation est identique pour le chert de Warrawoona dont la température de traitement équivalente est 700°C . L'étude est ici plus rapide dans la mesure où il n'a été possible de faire un spectre HYSORE que sur un seul des précurseurs : l'ATP. La figure 4.57 montre le spectre HYSORE de l'ATP encapsulé et traité à 700°C comparé à celui obtenu sur le chert de Warrawoona.

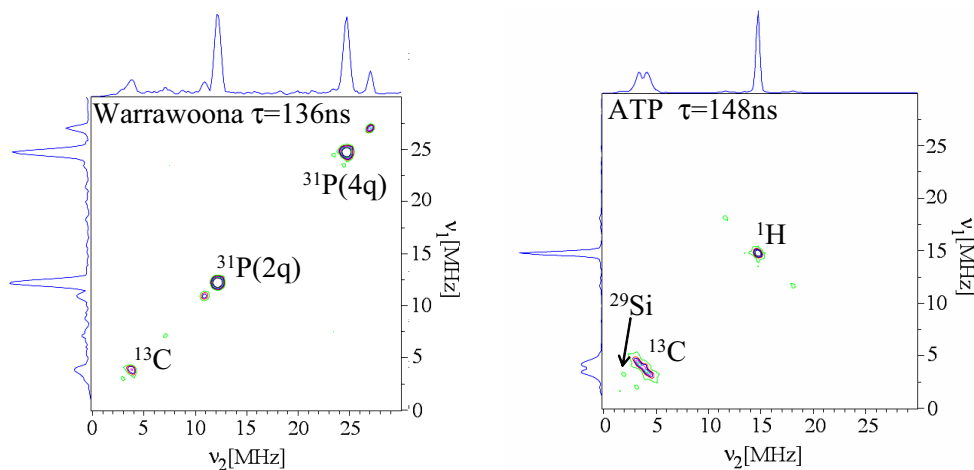


FIG. 4.57: Spectres HYSORE effectués à $\tau = 148 \text{ ns}$ de l'ATP traité à 700°C comparés à celui du chert de Warrawoona (récolté par Schopf) réalisé à $\tau = 136 \text{ ns}$

Les signaux à deux quanta ($2\nu_1$) et quatre quanta ($4\nu_1$) du phosphore ^{31}P prédominants sur le chert de Warrawoona et sont totalement absents sur l'ATP traité à 700°C . De plus, les signaux correspondants au carbone situé à 3.7 MHz et au silicium situé à 2.9 MHz sont eux aussi différents car, dans le cas du chert, ils sont constitués de noyaux très faiblement couplés (signaux ponctuels centrés sur les fréquences nucléaires respectives) alors que pour l'ATP il existe encore des noyaux suffisamment couplés pour donner un signal qui s'éloigne de la fréquence centrale.

En conséquence, comme pour le chert de Gunflint, le traitement thermique de précurseurs n'arrive pas à reproduire le vieillissement naturel du chert de Warrawoona. Ceci indique clairement que les radicaux provenant du traitement thermique de précurseurs moléculaires ont des structures différentes de ceux de la MOI des cherts Précambriens. D'autre part bien que l'ATP contienne trois phosphores par molécule, le noyau ^{31}P n'apparaît pas après traitement thermique alors que le chert de Warrawoona montre clairement une interaction hyperfine avec plusieurs phosphores équivalents (corrélations à 2 et 4 quanta).

C.3.2 Evolution thermique des différents précurseurs

Dans cette partie, nous allons comparer l'évolution des spectres HYSCORE des différents précurseurs lors du traitement thermique. Pour cela, nous détaillerons dans un premier temps le cas de l'ATP puis nous comparerons les bilans obtenus pour chaque précurseur.

Comme nous l'avions déjà fait lors de la comparaison avec les cherts nous allons à nouveau nous restreindre à l'étude des noyaux d'hydrogène 1H et de carbone ^{13}C car le signal du silicium ^{29}Si est rarement isolable et est perturbé par le signal du noyau d'azote ^{14}N qui est lui-même très complexe à interpréter (il possède un spin nucléaire $I = 1$ et une composante quadrupolaire non négligeable).

De plus, dans le cas du proton, nous allons restreindre à l'étude des spectres HYSCORE aux valeurs de τ de 136 ns et 200 ns car nous avons vu qu'à $\tau = 156$ ns on ne voit que les hydrogènes distants qui ne nous apportent aucune information.

Nous avons choisi de décrire le vieillissement d'un seul précurseur, l'ATP, car nous avons pu effectuer des spectres HYSCORE sur une large gamme de température, en nous concentrant sur les noyaux d'hydrogène et de carbone qui sont les seuls dont on peut extraire des informations.

Etude des noyaux d'hydrogène 1H

Dans l'optique d'une comparaison avec les cherts naturels il peut être intéressant d'observer dans un premier temps, si le vieillissement artificiel est capable de générer des protons ayant une composante dipolaire importante comme dans le cas des cherts. Pour cela, nous utilisons à nouveau la représentation des spectres HYSCORE dans le système de coordonnées où les fréquences sont au carré. Les spectres sont représentés sur les figures 4.58, 4.59 et 4.60 :

Les résultats obtenus pour les autres précurseurs, ADN, BSA et glucose sont reportés dans l'annexe 3. L'évolution constatée est la même pour tous les types de précurseurs. Dans le cas de l'ATP, de l'ADN, de la BSA et du glucose les vieillissements thermiques ne sont pas capables de générer les types de protons observables dans les cherts naturels de Gunflint et de Clarno. Ceci implique donc que les radicaux que l'on crée artificiellement par vieillissement thermique n'ont pas la même structure que les radicaux générés par vieillissement naturel puisque les couplages observés sont différents. De plus, étant donné que la composante dipolaire de l'interaction hyperfine est une caractéristique qui permet de différencier les protons aromatiques des autres (aliphatiques et benzyliques), on peut en déduire que les radicaux générés par traitement thermique sont constitués d'entités aromatiques plus substituées (c'est-à-dire comportant peu d'hydrogènes aromatiques caractérisés par une forte composante dipolaire).

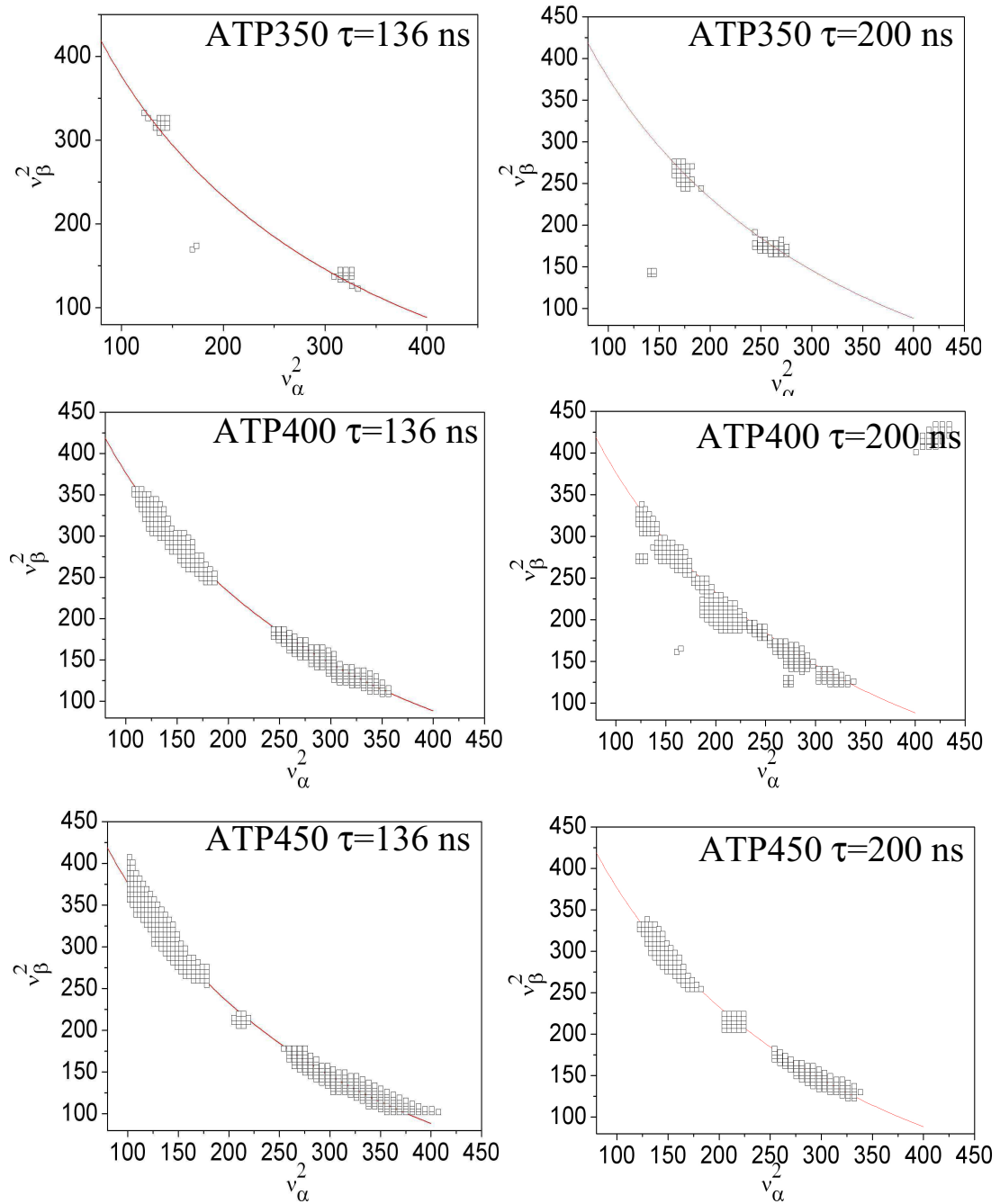


FIG. 4.58: Spectres HSCORE des protons de l'ATP dans le système de coordonnées où les fréquences sont au carré, pour les premières températures de traitement thermique de 350, 400 et 450°C. La courbe représente un couplage majoritairement isotrope tel que $|\nu_\alpha + \nu_\beta| = 2\nu_I$

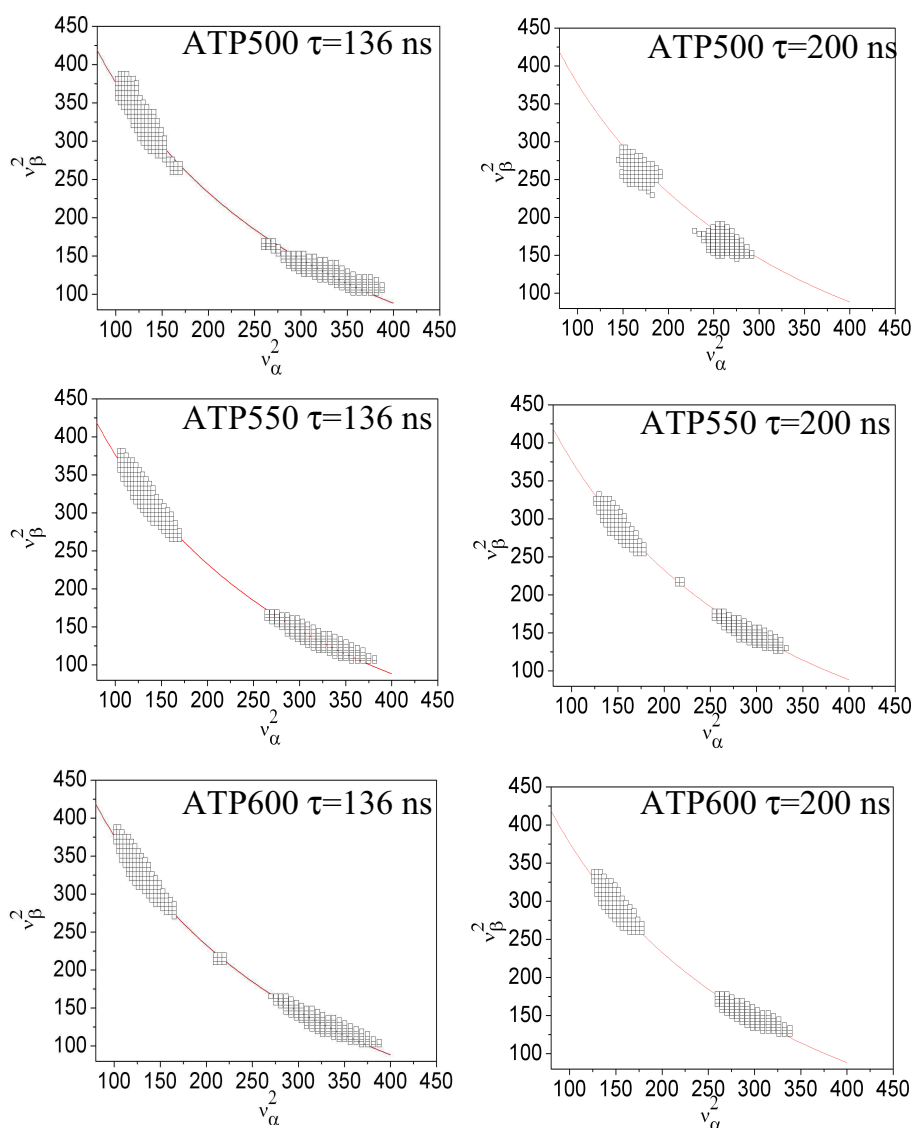


FIG. 4.59: Spectres HYSORE des protons de l'ATP dans le système de coordonnées où les fréquences sont au carrés pour les températures intermédiaires de traitement thermique de 500, 550 et 600°C. La courbe représente un couplage majoritairement isotrope tel que $|\nu_\alpha + \nu_\beta| = 2\nu_I$

En conclusion, même si la méthode du vieillissement reproduit parfaitement les effets moyens de la maturation (perte d'hétéroéléments, d'hydrogène et baisse de la dimensionnalité spatiale) elle n'arrive pas à reproduire les structures locales des radicaux.

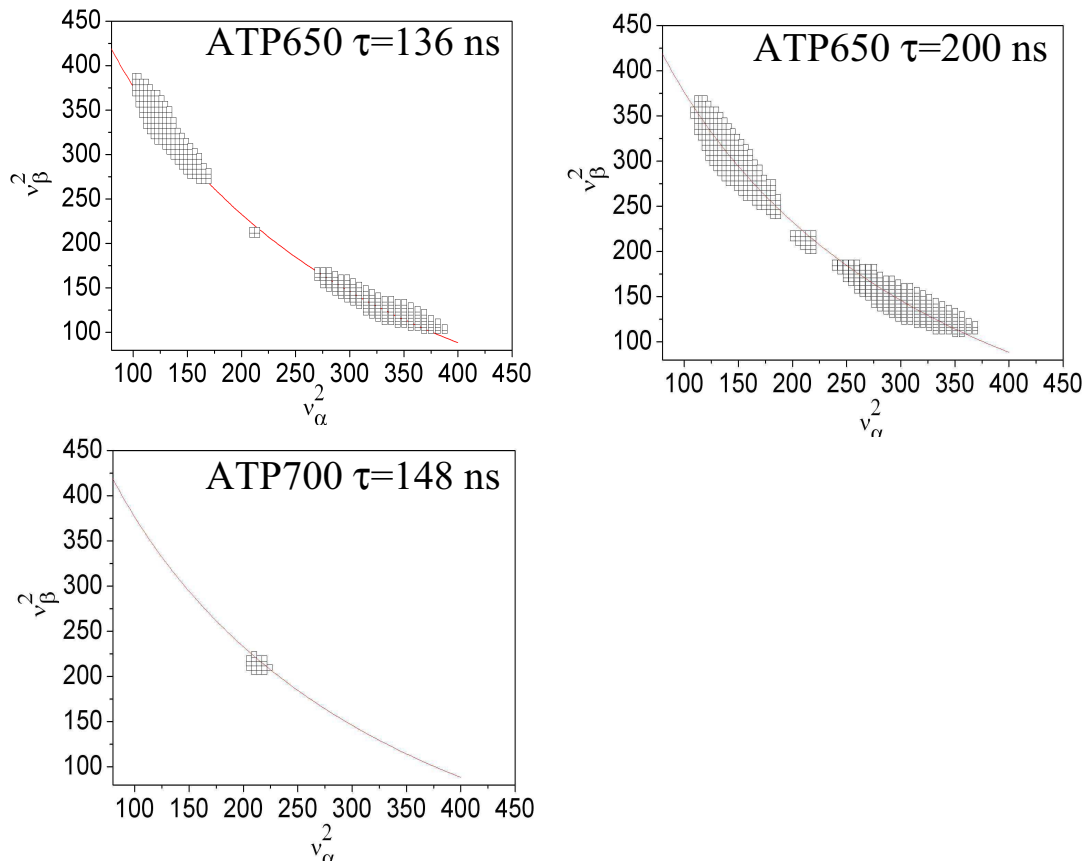


FIG. 4.60: Spectres HSCORE des protons de l'ATP dans le système de coordonnées où les fréquences sont au carrés pour les températures élevées de traitement thermique de 650 et 700°C. La courbe représente un couplage majoritairement isotrope tel que $|\nu_\alpha + \nu_\beta| = 2\nu_I$

Il ne nous est pas possible de décrire plus en détail la structure des radicaux car nous avons utilisé la séquence HSCORE à 4 impulsions qui ne nous affranchit pas des phénomènes de "blindspots" et ne nous permet pas de décortiquer les signaux comme on a pu le faire dans le cas de la MOI d'Orgueil où nous avons utilisé la séquence HSCORE à 6 impulsions, très coûteuse en temps. Cependant, comme nous savons que le stade III de la maturation est celui où la largeur de raie RPE diminue (partie B.4) nous pouvons étudier l'évolution générale du spectre HSCORE en fonction de la température. Nous pouvons voir figure 4.61 un bilan de toutes les projections selon les ridges des signaux HSCORE des protons réalisés à $\tau = 136 \text{ ns}$ et à $\tau = 200 \text{ ns}$. En plus, est représentée une simulation du ridge par superposition de gaussiennes, chacune représentant un type de proton. Ce type de simulation est justifié par le fait que les couplages hyperfins sont à prédominance isotrope. Il faut noter que cette simulation est perturbée par les phénomènes de blindspot mais il s'agit avant tout d'étudier l'évolution générale sans décrire chaque type de proton.

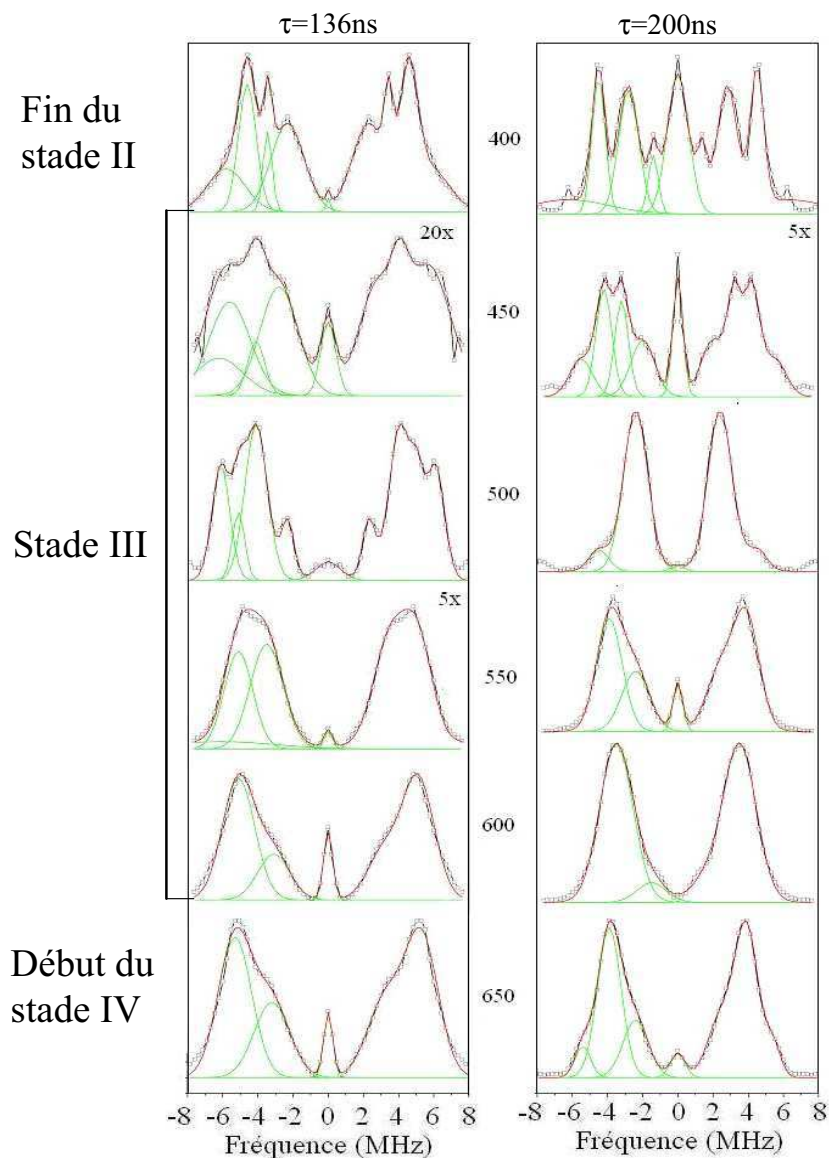


FIG. 4.61: Projections suivant les ridges des spectres HYSCORE des protons de l'ATP enregistrés à 4K à $\tau = 136 \text{ ns}$ et $\tau = 200 \text{ ns}$. La simulation de ce signal par superposition de gaussiennes (programme réalisé sur Matlab et indiqué en annexe) est représentée en vert et la résultante en rouge. Pour des raisons de clarté, les ajustements par des gaussiennes ne sont montrés que sur la moitié gauche du spectre.

De manière générale, on constate que le signal se simplifie au cours du traitement thermique puisqu'il ne faut pas moins de 9 gaussiennes pour simuler les projections des spectres HYSCORE à $\tau = 136 \text{ ns}$ et $\tau = 200 \text{ ns}$ pour une température de 400°C (fin du stade II) alors qu'il n'en faut plus que 5 dans le cas de la projection à $\tau = 136 \text{ ns}$ et 7 pour celle à $\tau = 200 \text{ ns}$ pour un traitement

à 650°C (début du stade IV). L'évolution exposée sur la figure 4.61 correspond pour l'essentiel au stade III, c'est-à-dire approximativement la catagénèse, qui se traduit par une aromatisation croissante, avec augmentation rapide de la concentration en radicaux et la diminution du rapport H/C. L'intensité en apparence constante du spectre HYSCORE est due en partie à la compensation de ces deux évolutions. La transformation du spectre 1H tout au long du traitement thermique reflète l'évolution de la structure des radicaux et montre bien que certains types de liaisons C-H sont plus résistantes que d'autres. En effet, on peut remarquer des constantes de couplages qui ne varient que très peu tout au long du traitement, valant 10.2 MHz et 6.4 MHz à $\tau = 136$ ns et 7.8 MHz et 4.8 MHz à $\tau = 200$ ns. Etant donnée l'hétérogénéité de cette matière, il est peu probable qu'un type d'hydrogène disparaisse par chauffage et donne ensuite naissance à un autre type ayant exactement la même constante de couplage. On en conclut que certaines liaisons C-H sont peu affectées par le traitement thermique. Malheureusement, on ne peut pas identifier leurs emplacements.

De plus, si l'on regarde plus en détail l'évolution de la distribution des constantes de couplage on constate qu'elle diminue jusqu'à 600°C pour réaugmenter par la suite (figure 4.62). En effet, la figure 4.62 montre la variation des couplages maxima et minima observés sur les projections des ridges protons des spectres HYSCORE de l'ATP en fonction de la température. Une étude détaillée de l'évolution des liaisons C-H nécessiterait de s'affranchir des effets de blind-spots, ce qui peut être obtenu par les séquences HYSCORE-6P ou mieux par ENDOR impulsif.

Ceci semble donc indiquer que la différenciation des protons s'amoin-drit à mesure que la matière carbonée est vieillie artificiellement au cours du stade III. Le stade IV semble marquer un changement de régime. Ainsi, pour les deux valeurs de τ , les hydrogènes les plus couplés voient leur couplage diminuer entre 400°C et 600°C tandis que les hydrogènes les moins couplés voient leur couplage augmenter dans le même domaine de température de traitement thermique, correspondant au stade III.

En conclusion, la spectroscopie HYSCORE permet d'affirmer que le vieillissement artificiel, engendrant une diminution du rapport C/H, n'affecte pas de la même manière toutes les liaisons C-H et, qu'au fur et à mesure du traitement, la différenciation entre les liaisons C-H s'amoin-drit car on observe un écart de couplage plus faible.

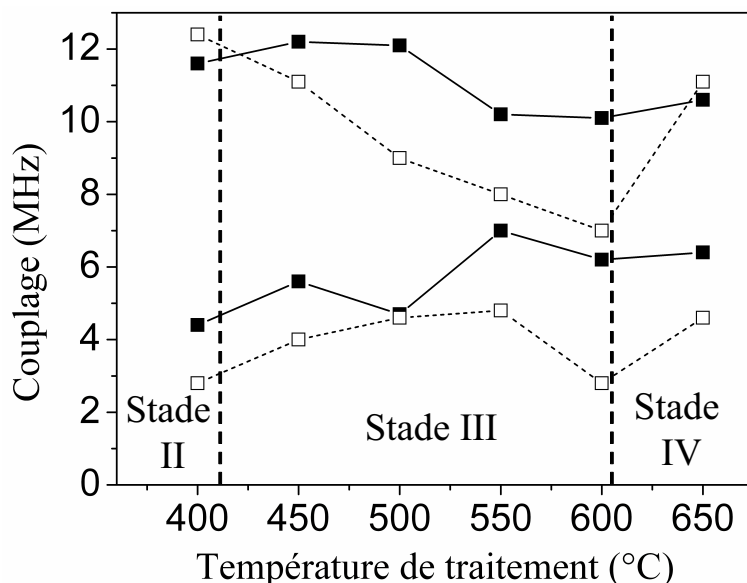


FIG. 4.62: Couplages hyperfins maximum et minimum observés sur les projections des ridges protons des spectres HYSCORE de l'ATP enregistrés à $\tau = 136$ ns (carrés pleins) et $\tau = 200$ ns (carrés ouverts)

Etude des noyaux ^{13}C

La figure 4.63 montre les projections suivant les ridges des spectres HYSCORE des carbones aux trois valeurs de τ : 136, 156 et 200 ns. On constate qu'il n'y a pas de changement majeur puisque quelle que soit la valeur de τ choisie, on observe dans des proportions différentes le signal central de noyaux éloignés et un type de carbone ayant une constante de couplage d'environ 1.9 MHz. Ceci indique que les radicaux sont de nature semblable quelque soit le stade de maturation thermique et que l'électron non apparié est toujours délocalisé sur les mêmes types de carbones aromatiques. Ceux-ci restent toutefois à déterminer.

Etude du noyau ^{29}Si

Le dernier noyau que l'on peut enfin observer sur le spectre HYSCORE est le silicium ^{29}Si dont la fréquence nucléaire vaut 2.9 MHz. Cependant sur tous les spectres à notre disposition, on peut voir qu'il n'apparaît que sous la forme d'un signal central, ce qui signifie que seuls des noyaux distants interagissent avec le spin électronique. Cette conclusion n'est guère étonnante puisque cet élément constitue la base de la matrice qui emprisonne la matière organique et en est par conséquent suffisamment éloigné.

Comparaison avec le chert de Clarno traité

Pour rappel, nous avons traité thermiquement plusieurs types d'échantillons

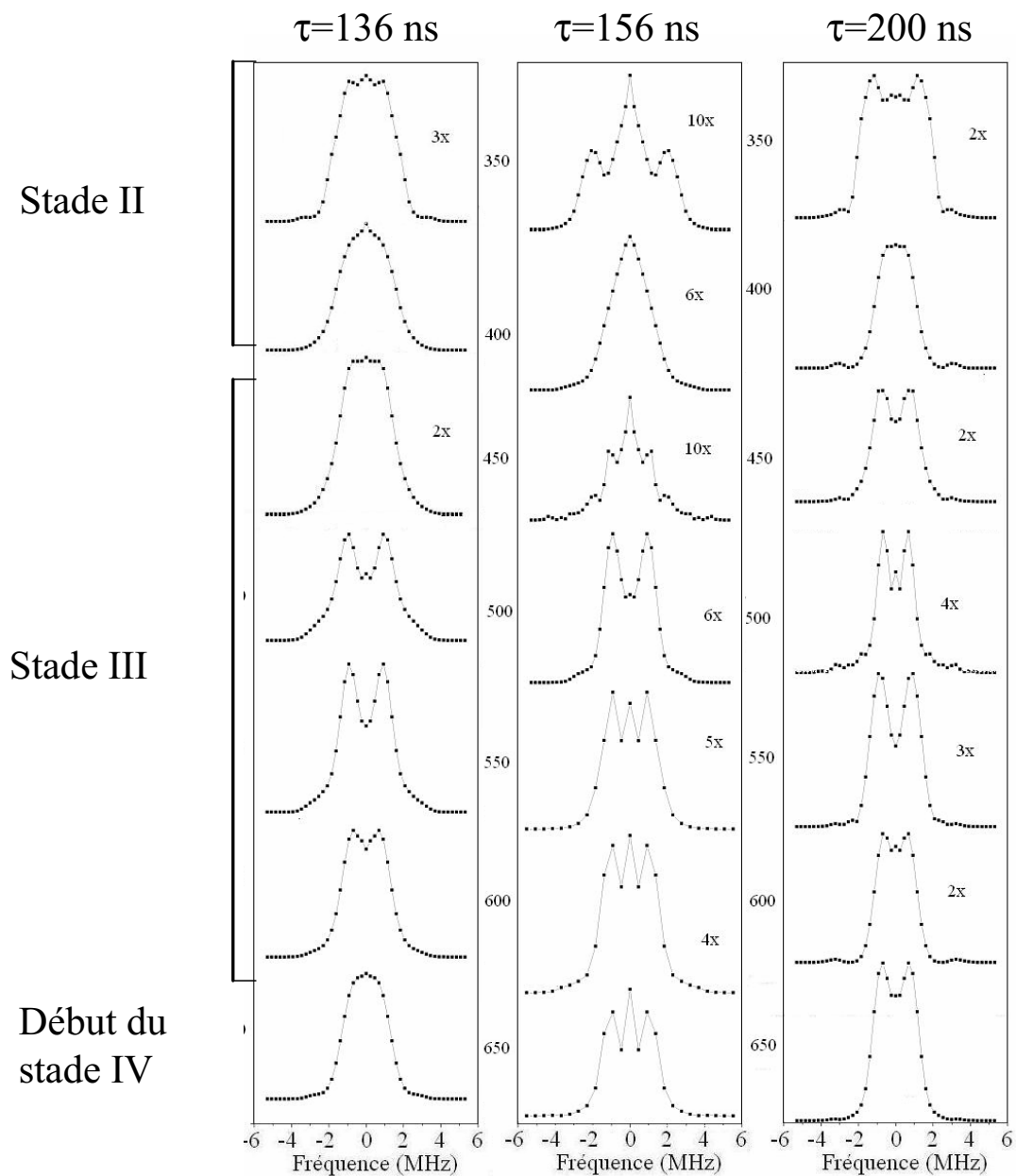


FIG. 4.63: Projections suivant les ridges des spectres HYSORE du carbone ^{13}C de l'ATP à $\tau = 136 \text{ ns}$, $\tau = 156 \text{ ns}$ et $\tau = 200 \text{ ns}$ en fonction des températures de traitement thermique

de Clarno. L'un de manière irréversible en effectuant un spectre tous les 50°C à partir de 100°C en utilisant le même échantillon. Cependant, et malgré plusieurs tentatives, il n'a pas été possible d'enregistrer un spectre HYSORE pour des températures supérieures à 300°C . L'autre méthode a été de traiter thermiquement différents échantillons de la roche de Clarno à une température fixée afin de pouvoir les conserver : il a cette fois été possible de faire

un spectre HYSORE pour un échantillon traité à 500°C et ce pour un unique temps $\tau = 136 \text{ ns}$.

La figure 4.64 montre les spectres HYSORE d'un chert de Clarno et de l'ATP encapsulée dans une matrice de silice sol-gel traités à 500°C. On constate de toute évidence que les spectres sont complètement différents : d'un côté le spectre de la roche vieillie artificiellement est uniquement constitué de ^{13}C tandis que dans le cas de l'ATP de nombreux noyaux (proton, carbone, silicium) contribuent encore au spectre total. De plus, dans le cas de Clarno seuls les noyaux de carbone lointains sont visibles alors que l'on peut voir une distribution de couplages hyperfins non négligeable pour le proton et le carbone.

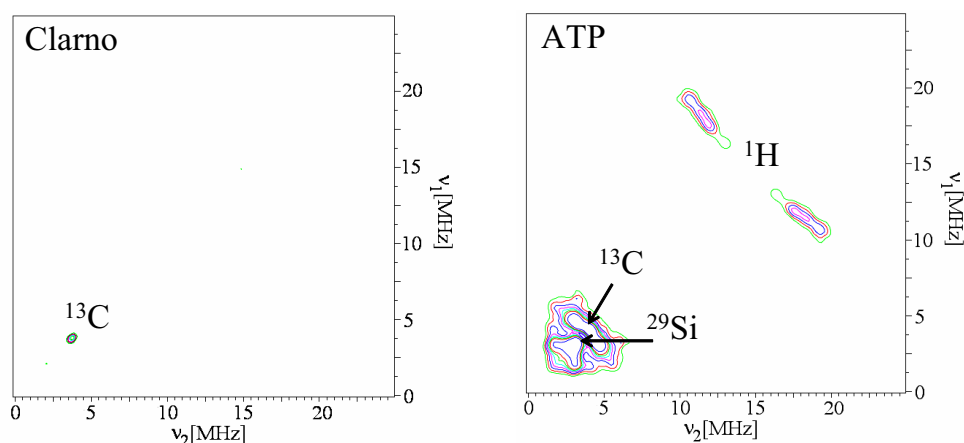


FIG. 4.64: Spectres HYSORE enregistrés à $\tau = 136 \text{ ns}$ d'un échantillon de la roche de Clarno et de l'ATP encapsulé dans une matrice silice tous les deux traités à 500°C. Des durées de 16 ns et 32 ns ont été prises pour les impulsions $\pi/2$ et π .

En conséquence, il apparaît très clairement que le vieillissement thermique ne permet donc pas de modifier la structure de radicaux créés à l'origine de manière naturelle car les spectres HYSORE de ceux-ci diffèrent toujours de ceux des radicaux créés de manière purement artificiel par vieillissement thermique. On en conclut donc que d'autres mécanismes liés par d'autres lois que celle d'Arrhénius ont déterminé la structure des radicaux dans les cherts.

C.3.3 Comparaison des précurseurs

La RPE en onde continue a montré que l'évolution du signal (largeur de raie, facteur g, forme de raie...) lors du traitement thermique, était la même quel que soit le précurseur utilisé. Nous allons mettre en évidence à l'aide de la spectroscopie HYSORE que les radicaux ont tous des structures différentes. Pour ce faire, nous nous sommes appuyés comme dans la partie précédente

sur les noyaux d'hydrogène 1H , de carbone ^{13}C et de silicium ^{29}Si . Nous ne montrons pas ici les spectres HYSORE et leurs différentes représentations qui sont reportées dans l'annexe 3.

Etude du noyau 1H

A titre de rappel, nous avons déjà montré que tous les types de protons qui interagissent avec le spin électronique possèdent des couplages majoritairement isotropes quel que soit le précurseur utilisé indiquant la présence majoritaire de radicaux aromatiques très substitués. Cependant, la figure 4.65 représentant les écarts maximum et minimum de la distribution de couplages hyperfins pour les spectres HYSORE enregistrés à $\tau = 136 ns$ (carrés pleins) et $\tau = 200 ns$ (carrés ouverts) montre qu'au stade III, on observe une diminution de l'écart absolu dans tous les cas sauf pour le glucose où l'écart varie peu. Ceci prouve donc que certains protons disparaissent par traitement thermique et que les protons restants ont tendance à devenir équivalents chimiquement lors du processus de carbonisation.

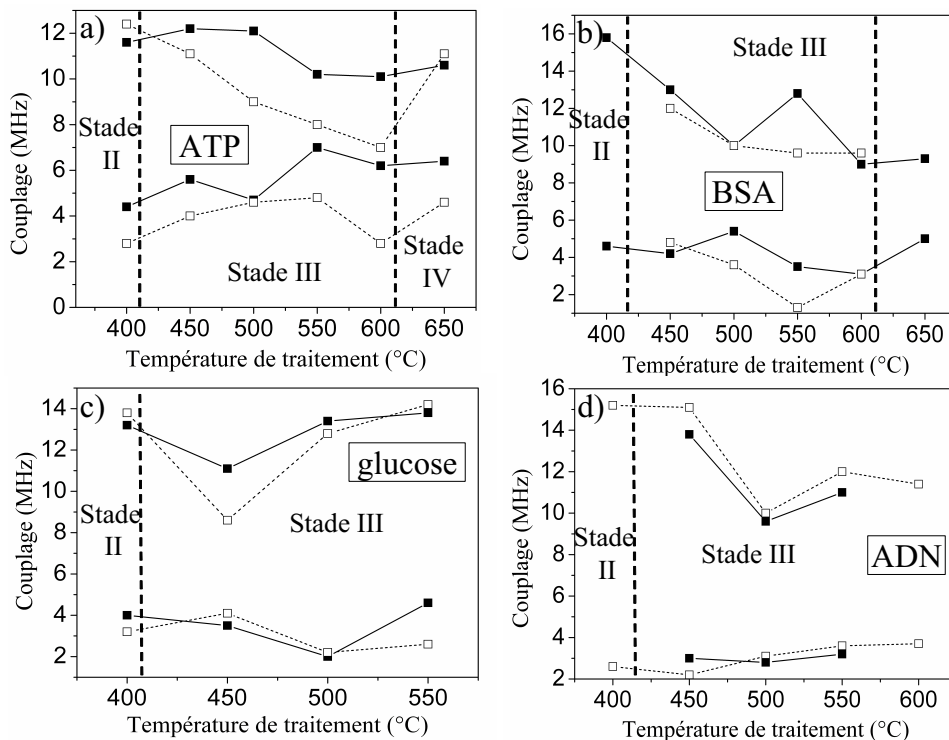


FIG. 4.65: Distribution des couplages hyperfins maximum et minimum dans le cas de l'ATP (a), de la BSA (b), du glucose (c) et de l'ADN (d). Les carrés pleins correspondent aux extrema du spectre HYSORE effectué à $\tau = 136 ns$ et les carrés ouverts correspondent à ceux du spectre HYSORE effectué à $\tau = 200 ns$. Les spectres HYSORE expérimentaux sont donnés dans l'annexe 3.

D'autre part, les variations d'intensité lors du traitement thermique varient fortement d'un précurseur à l'autre. Dans le cas de l'ATP ce sont les protons couplés qui prédominent alors que pour l'ADN et le glucose ce sont les protons distants qui donnent le signal le plus intense (voir spectre en annexe 3). La BSA donne quant à elle un spectre intermédiaire. Etant donné que l'intensité est directement liée au caractère dipolaire du couplage hyperfin et donc à l'emplacement des protons sur l'entité aromatique, on en conclut que la structure des radicaux est différente pour toutes les biomolécules encapsulées. On peut en outre apporter quelques précisions car on sait que les protons liés directement au cycle aromatique sont minoritaires (soit une entité très substituée ou soit des tailles de cycles très importantes pour diminuer le rapport T/a_{iso}). De plus, on sait aussi que les protons non couplés sont aliphatiques donc leur non participation au signal HYSORE laisse supposer que les chaînes aliphatiques sont très ramifiées. En conséquence (même si en toute rigueur il aurait fallu utiliser la séquence HYSORE à 6 impulsions pour s'affranchir des phénomènes de blindspot), on peut émettre l'hypothèse que tous les radicaux sont constitués d'unités aromatiques de grande taille et/ou fortement substituées et que les radicaux de l'ATP ont des chaînes aliphatiques plus ramifiées que celles de l'ADN et du glucose.

Enfin, les simulations des ridges par des gaussiennes montrent que l'ADN est difficilement modélisable quelle que soit la température de traitement alors que les autres échantillons nécessitent de moins en moins de gaussienne au fur et à mesure du traitement thermique.

Etude du noyau de ^{13}C

Tous les spectres sont donnés dans l'annexe 4. Pour tous les précurseurs, à l'exception de l'ATP, le signal carbone n'est pas perturbé par des noyaux tels que l'azote ^{14}N ce qui permet d'effectuer sa projection selon le ridge pour étudier les intensités. Cependant, il est difficile d'extraire des informations de ces spectres HYSORE du carbone ^{13}C car ceux-ci se ressemblent très fortement. Ils sont en effet tous constitués de noyaux distants (contribution au signal central) d'un type de noyau couplé à $2 MHz$ qui forme les deux bosses et d'un autre type plus couplé (environ $5 MHz$) qui contribue sous forme d'épaulement au signal total. Cependant, les intensités diffèrent en fonction du précurseur et de la température de traitement, preuve que le squelette carboné varie en fonction de la nature du précurseur mais pas de manière flagrante.

Etude du noyau de ^{29}Si

Tous les spectres sont donnés dans l'annexe 4. Il est intéressant de noter que cet élément, constitutif de la matrice emprisonnant la biomolécule, n'apparaît pas dans le cas du glucose alors qu'il est présent sous différentes formes dans les autres cas. Par exemple, le signal de silicium du spectre HYSORE de la BSA

est uniquement constitué d'un pic central prouvant que ses noyaux sont situés à une distance relativement importante, ce qui est logique car c'est le noyau constitutif de la matrice qui emprisonne la biomolécule. Dans le cas de l'ADN, le signal peut être soit constitué d'un pic central unique ou bien il peut laisser apparaître des couplages hyperfins montrant qu'il existe des interactions plus fortes avec la matrice. Dans le cas du glucose, il semble n'y avoir aucune interaction avec la matrice et dans celui de l'ATP le recouvrement de différents signaux ne permet pas de trancher. On en conclut donc que la matrice de silice n'interagit pas de la même manière avec tous les précurseurs.

Conclusion du chapitre IV : Nous avons pu démontrer grâce à la RPE en onde continue que les travaux menés par A. Skrzypczak sur la BSA pouvaient être étendus à d'autres types de biomolécules : l'ADN, le glucose et l'ATP. En effet, le vieillissement thermique a permis de reproduire tous les phénomènes moyens observés dans les cherts et pour les biomolécules encapsulées comme la diminution du rapport H/C, la perte d'hétéroéléments ainsi que la baisse de la dimensionnalité de la distribution des radicaux. Ce sont les protéines qui reproduisent le plus fidèlement l'évolution thermique observée pour le chert de Clarno (45 millions d'années).

En revanche, la RPE en impulsion montre clairement que la structure des radicaux induits par vieillissement thermique est différente de celle des radicaux de la matière carbonée fossilisée dans les cherts. Cette dernière se caractérise par une plus grande abondance d'hydrogènes aromatiques et un degré moindre de ramification des entités aromatiques radicalaires. L'abondance d'hydrogène aromatiques des cherts naturels se manifeste par des couplages hyperfins à caractère dipolaire prononcé et par un spectre du ^{13}C de très faible intensité. Au contraire, le vieillissement thermique se manifeste par des entités aromatiques plus ramifiées avec des protons à couplage plus isotrope et un spectre de ^{13}C plus intense.

La matière carbonée des cherts les plus anciens (3.5 milliards d'années présente une structure radicalaire différente de celle des cherts plus jeunes. L'absence de spectre de protons manifeste le degré important de graphitisation alors que la présence systématique de signaux à 2 et 4 quanta du phosphore ^{31}P indique une relation spatiale (contact) entre la matière carbonée et des minéraux phosphorés.

Il apparaît donc clairement que l'évolution de la matière carbonée biologique au cours des temps géologiques est la combinaison de phénomènes thermiquement activés (baisse des rapports H/C et O/C et tendance vers une distribution à basse dimension des radicaux) et de phénomènes qui ne le sont pas (structure des radicaux). Pour l'instant, nous n'avons pas identifié ces derniers mais on peut penser que la radioactivité naturelle, même faible, peut avoir une influence sur la genèse et donc la structure des radicaux.

Chapitre 5

Comparaison des signatures RPE des différents types de MOI : perspectives pour l'exobiologie

Dans ce dernier chapitre, nous allons comparer les spectres HYSORE de la météorite d'Orgueil avec ceux des roches terrestres et de la matière organique encapsulée. Pour cela, nous avons utilisé le logiciel Matlab pour représenter les spectres HYSORE en trois dimensions ainsi qu'en projection "vue de dessus" afin d'effectuer une comparaison en fréquences et en intensité.

A Comparaison entre les météorites et les cherts

Les chapitres III et IV ont montré que la MOI météoritique et celle des cherts présentent des différences reflétant la structure de leurs radicaux. De même, la MOI des cherts et celle résultant de molécules et polymères encapsulés dans la silice présentent des différences auxquelles on ne s'attendait pas étant donné les similitudes de leurs spectres RPE en onde continue.

Dans ce chapitre, nous faisons un bilan de ces comparaisons afin d'en tirer des perspectives pour l'exobiologie. Afin de mieux appréhender les différences d'intensité et de forme des spectres HYSORE, nous comparons les différents spectres en les représentant à trois dimensions en traitant les données à l'aide du logiciel Matlab. D'autre part, afin de voir si la météorite d'Orgueil est vraiment représentative, nous avons enregistré les spectres HYSORE de la MOI d'une autre météorite carbonée : la météorite de Tagish Lake.

Les spectres enregistrés par RPE en onde continue de la MOI des météorites d'Orgueil et de Tagish Lake sont très ressemblants, à la largeur de raie près, à ceux de la MOI des cherts anciens car ils sont constitués d'une raie unique cen-

trée à $g=2$, caractéristique de la matière organique carbonée (figure 5.1). Cette spectroscopie ne permet pas de révéler des différences dans la structure des radicaux.

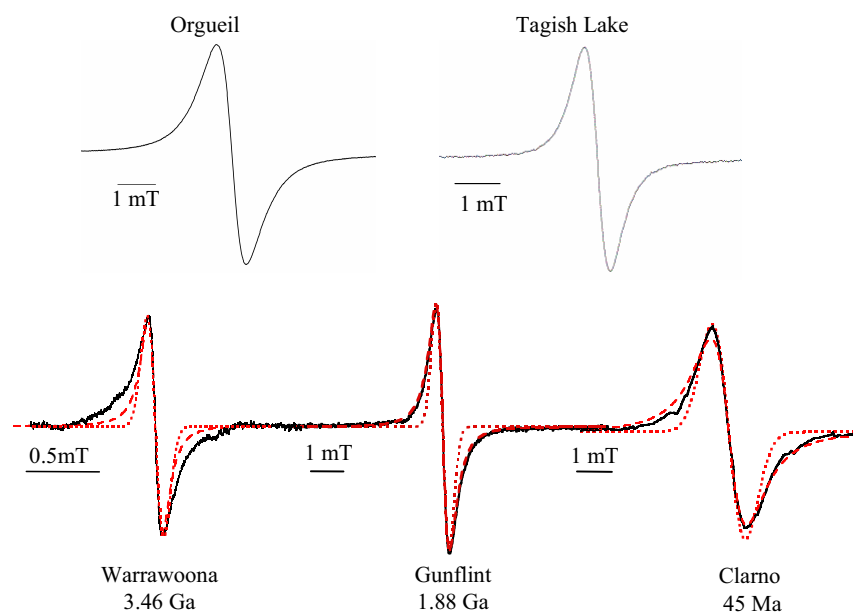


FIG. 5.1: Spectres RPE en onde continue des météorites d'Orgueil, de Tagish Lake et des cherts de référence. Les paramètres d'enregistrement sont notés dans les chapitres III et IV

La spectroscopie HYSORE, avec sa grande résolution, est plus appropriée pour une comparaison détaillée des différents types de MOI

A.1 Comparaison des spectres HYSORE à τ fixé

Nous pouvons voir sur la figure 5.2 les représentations tridimensionnelles et les projections sur le plan des fréquences des spectres HYSORE des météorites d'Orgueil, de Tagish Lake et des cherts de Clarno, Gunflint et Warrawoona, qui présentent des différences importantes, comme nous l'avons montré au chapitre III. La première différence notable est la présence d'un signal à 2.2 MHz correspondant au deutérium uniquement dans le cas de la matière extraterrestre (voir chapitre III), ce qui prouve que la détection de ce noyau est un marqueur de la MOI des météorites. On peut aussi, dans une moindre mesure, citer le phosphore ^{31}P qui a été observé dans certains échantillons de Gunflint et de Clarno et dans tous ceux de Warrawoona alors qu'il n'est pas observé dans la MOI météoritique.

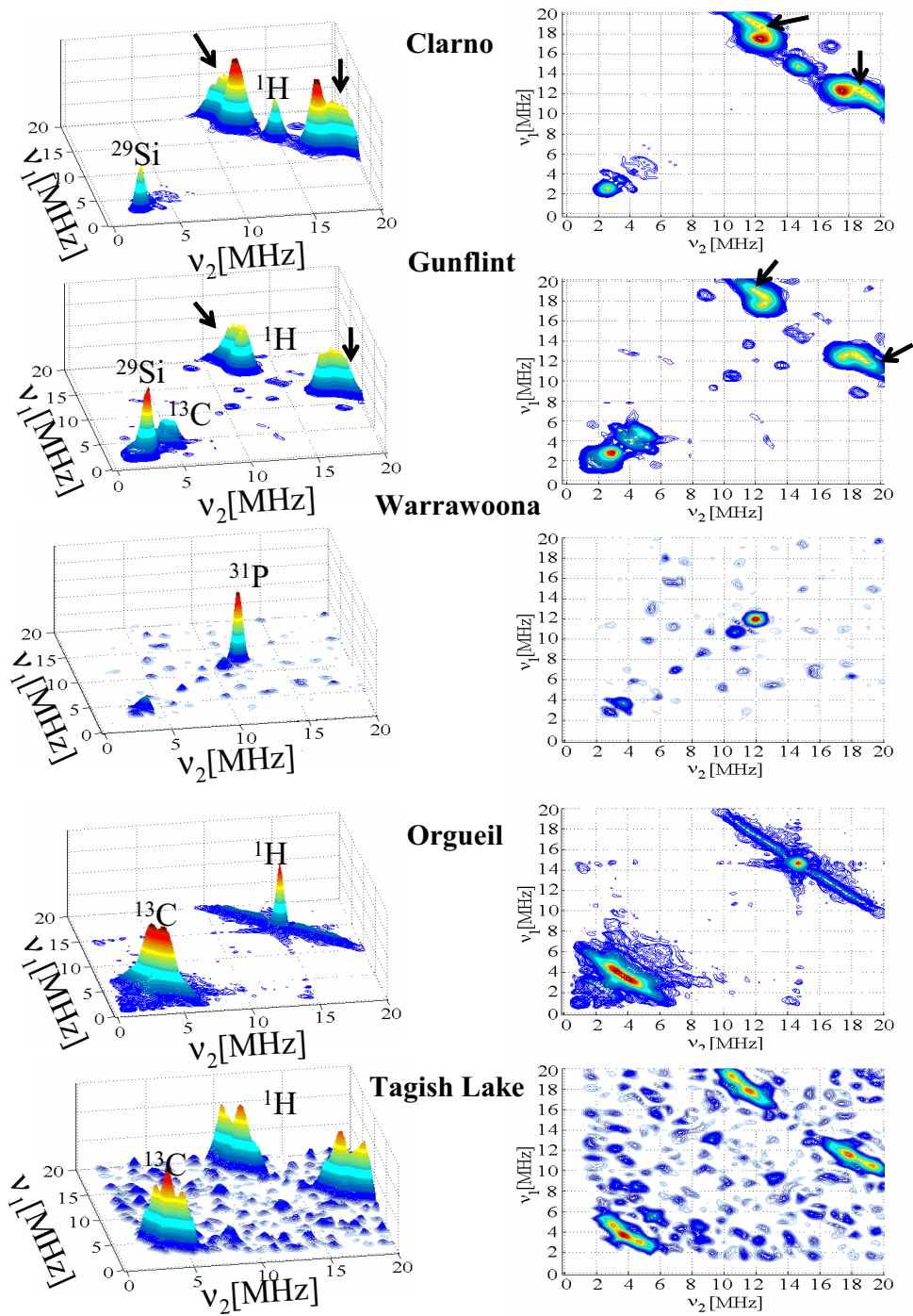


FIG. 5.2: Spectres HYSORE enregistrés à $\tau = 136$ ns des cherts de référence et des météorites d'Orgueil et de Tagish Lake. Les flèches indiquent les protons ayant une composante dipolaire majoritaire du couplage hyperfin.

D'autre part, les intensités divergent fortement d'un noyau à l'autre et ne sont pas du tout liées à leur abondance relative. On constate en effet que le carbone est très peu intense quel que soit le chert de référence alors qu'il est très intense dans le cas des météorites. L'intensité étant proportionnelle au caractère dipolaire du couplage hyperfin et donc à la structure du squelette carboné des radicaux, on en conclut que les radicaux de la matière terrestre et extraterrestre possèdent des structures différentes. De même, la forme du signal n'est pas comparable entre les deux espèces puisque le signal de ^{13}C est simplement constitué d'une raie unique centrée sur la fréquence nucléaire dans le cas des cherts, attribuable à des carbones distants, alors que le signal élargi fait apparaître un couplage hyperfin dans le cas des deux météorites. Ceci renforce donc le fait que les squelettes carbonés de la MOI des cherts et des météorites sont différents.

Le signal des noyaux d'hydrogène est aussi très différent suivant l'origine de la matière organique. L'intensité diffère puisque ce sont les noyaux distants (signal centré sur la fréquence nucléaire) qui dominent le spectre de la MOI d'Orgueil alors qu'ils sont peu présents (voire absents) dans le cas des cherts. Cependant, on peut voir sur la figure 5.2 que la MOI de Tagish Lake ne présente pas de signal d'hydrogène distant ce qui indique des différences entre les météorites. De plus, la nature des couplages est différente puisque les spectres HYSCORE des cherts de Gunflint et de Clarno comportent des protons ayant une composante dipolaire importante du couplage hyperfin (indiqués par une flèche) alors que les protons couplés des météorites d'Orgueil et de Tagish Lake ont un couplage majoritairement isotrope.

Ces variations reflètent une différence dans la structure des radicaux comme l'illustre la figure avec le cas de la MOI du chert de Clarno (45Ma) et de la météorite d'Orgueil. Comme cela a été montré par de nombreuses études, la MOI météoritique est formée de petites entités aromatiques fortement branchées par de courtes chaînes aliphatiques très ramifiées (voir chapitre III). On s'attend donc à ce que les radicaux possèdent peu d'hydrogènes aromatiques (à couplage dipolaire important) et de nombreux hydrogènes de type benzylique (couplage très majoritairement isotrope). En revanche, la MOI provenant de la dégradation de matière biologique comprend des entités aromatiques de plus grande taille et peu branchées engendrant une proportion beaucoup plus grande d'hydrogènes aromatiques que d'hydrogènes benzyliques. Les hydrogènes aromatiques et benzyliques sont représentés respectivement en rouge et en bleu sur la figure.

L'intensité importante du spectre du ^{13}C dans les météorites comparées aux cherts (figure 5.2) provient sans doute du caractère très branché et très ramifié des radicaux météoritiques, ce qui augmente d'autant la probabilité pour l'électron d'interagir avec un noyau ^{13}C , même si son abondance est faible.

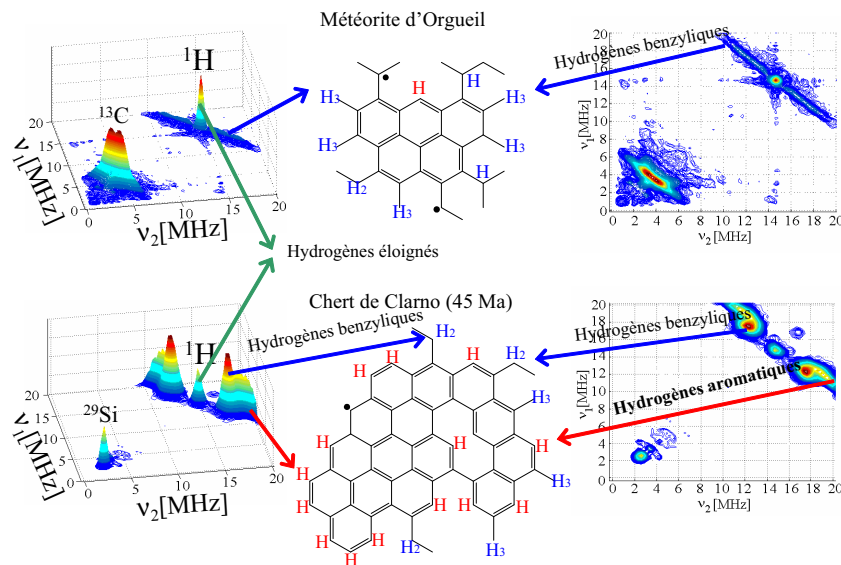


FIG. 5.3: Spectres Hyscore du chert de Clarno et de la météorite d'Orgueil qui révèlent une différence de structures des radicaux. Les radicaux du chert de Clarno possède plus de protons aromatiques à couplage dipolaire élevé alors que les radicaux de la météorite sont très substitués avec majoritairement des protons benzyliques avec une composante dipolaire faible.

A.2 Effet du temps τ

L'objectif est ici de montrer que les différences observées sur les spectres Hyscore de la MOI des cherts et des météorites ne sont pas dépendants du paramètre τ . Nous avons choisi de comparer la météorite d'Orgueil avec le chert de Gunflint car ce sont les espèces qui ont les spectres RPE en onde continue les plus semblables en terme de largeur et de forme de raie. Nous avons enregistré les spectres Hyscore à quatre valeurs de τ : 136, 156, 200 et 256 ns. Nous pouvons voir ci-dessous les spectres Hyscore en représentation tridimensionnelle accompagnée d'une vue de dessus pour le chert de Gunflint et la météorite d'Orgueil pour les quatre valeurs de τ .

Nous allons décrire les différents spectres en effectuant une comparaison noyau par noyau. Dans un premier temps, en ce qui concerne le signal du proton, on constate que ceux-ci sont toujours très différents quelle que soit la valeur de τ choisie. En effet, pour $\tau = 136, 200$ et 256 ns, l'intensité est plus importante pour les protons couplés dans le cas du chert alors que dans le cas de la météorite, l'intensité est plus importante pour les protons distants, centrés à la fréquence nucléaire. Dans le cas où $\tau = 156$ ns le signal est plus intense dans les deux cas pour les protons faiblement couplés. Cependant la différence primordiale se situe dans le fait qu'à chaque valeur de τ le spectre Hyscore du chert de Gunflint fait apparaître des protons ayant un couplage dipolaire important (indiqués par des flèches), tandis que le spectre Hyscore de la MOI

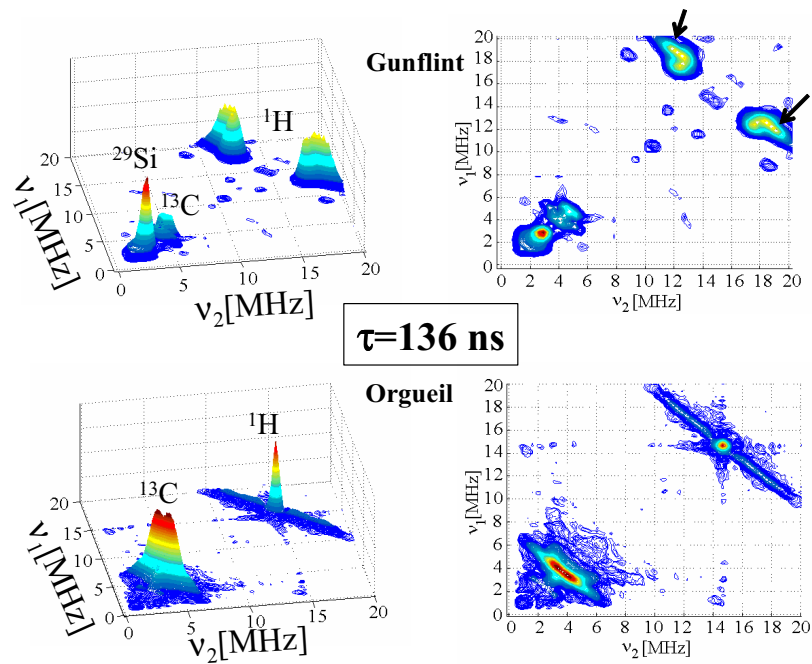


FIG. 5.4: Spectres HSCORE de la MOI d'Orgueil et de Gunflint à $\tau = 136$ ns. Les flèches représentent les hydrogènes aromatiques.

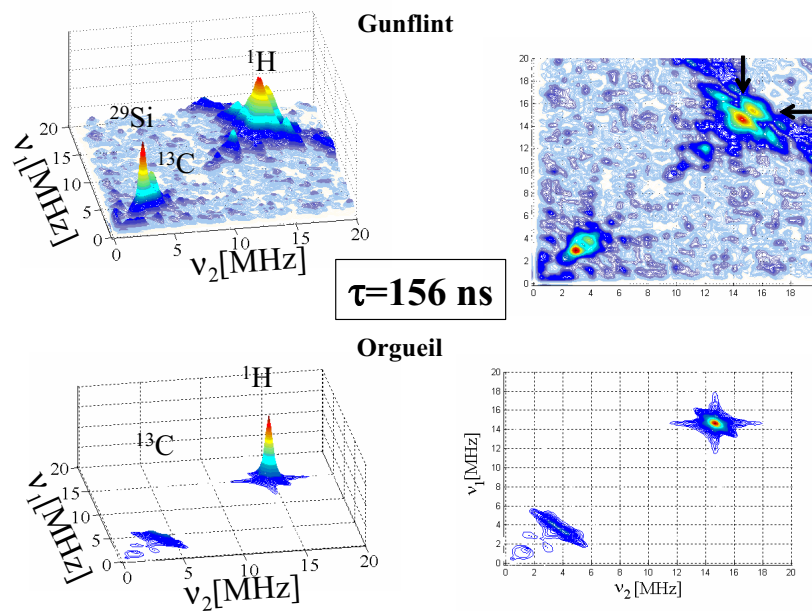


FIG. 5.5: Spectres HSCORE de la MOI d'Orgueil et de Gunflint à $\tau = 156$ ns. Les flèches représentent les hydrogènes aromatiques.

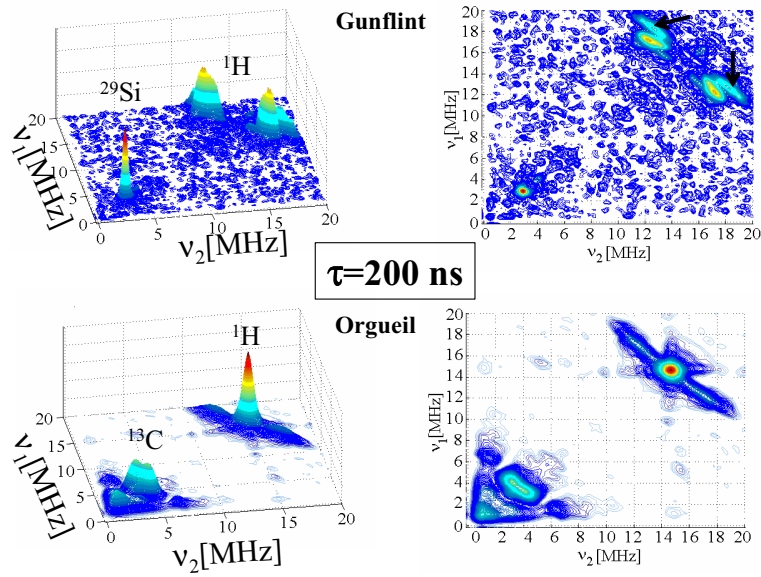


FIG. 5.6: Spectres HYSORE de la MOI d'Orgueil et de Gunflint à $\tau = 200$ ns. Les flèches représentent les hydrogènes aromatiques.

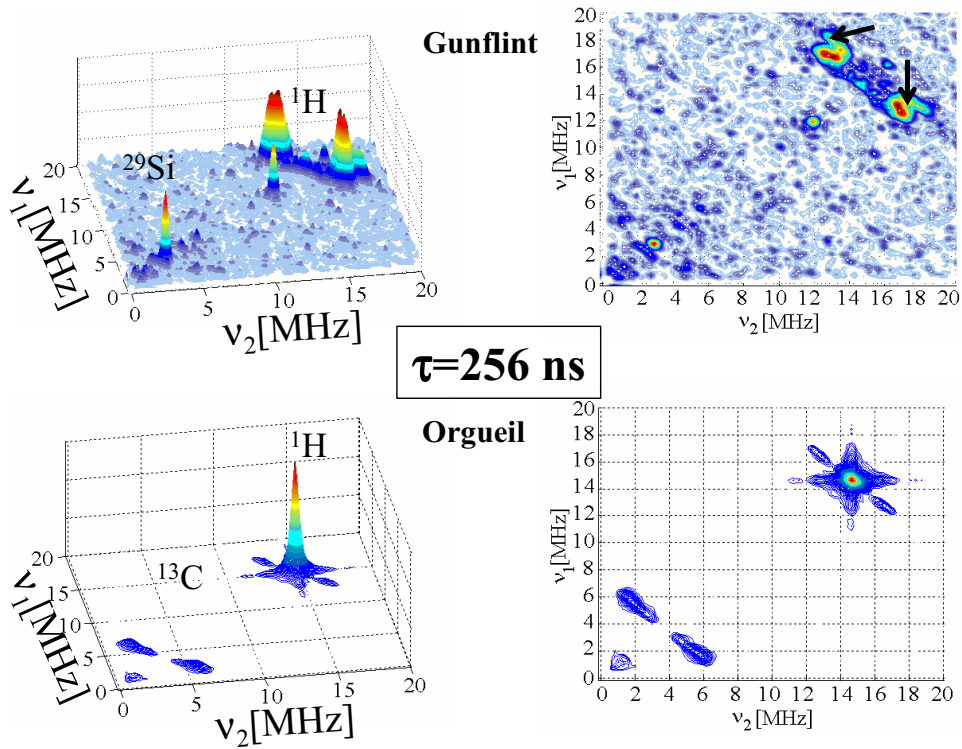


FIG. 5.7: Spectres HYSORE de la MOI d'Orgueil et de Gunflint à $\tau = 256$ ns. Les flèches représentent les hydrogènes aromatiques.

d'Orgueil n'en montre jamais. Ceci confirme la nature essentiellement aromatique des hydrogènes de la MOI du chert.

D'autre part, le signal attribuable au Silicium ^{29}Si est, dans le cas du chert de Gunflint, toujours très intense et constitué d'un seul pic centré à la fréquence nucléaire pour toutes les valeurs de τ , tandis qu'il est peu présent (voire absent) dans le cas de la MOI d'Orgueil.

Enfin, le signal du ^{13}C est très peu marqué et constitué d'un pic centré à la fréquence nucléaire dans le cas du chert de Gunflint alors qu'il fait apparaître des noyaux couplés dans le cas de la météorite d'Orgueil.

En conséquence quelle que soit la valeur de τ , les spectres HYSORE de la MOI terrestre et extra-terrestre restent très différents. **La RPE impulsionnelle, et tout particulièrement la spectroscopie HYSORE, permet donc de différencier de manière incontestable une matière organique insoluble d'origine terrestre de celle d'origine extraterrestre.**

A.3 Implications exobiologiques

Les récentes observations effectuées par les expériences embarquées dans les missions martiennes ont montré la présence de roches sédimentaires telles que des sulfates, des argiles et des carbonates dans les formations géologiques les plus anciennes. Ces roches apportent des preuves supplémentaires que des étendues aqueuses (lacs, mers) existaient sur Mars avant 3.6 milliards d'années. Si la vie est apparue sur Mars à cette époque, elle doit avoir laissé des traces carbonées fossiles analogues à celles que l'on trouve sur Terre. Il y a cependant une différence notable entre les deux planètes. Les roches terrestres ont subi une évolution intense (température, pression) liée à la tectonique des plaques active depuis l'Archéen. Par contre, une telle mobilité tectonique, si jamais elle a existé sur Mars, a très vite cessé en raison du refroidissement de la planète et de la solidification de son noyau métallique qui a fait disparaître son champ magnétique et favorisé la disparition de son atmosphère sous l'action du vent solaire. Pour cette raison, la matière carbonée martienne fossilisée à cette époque reculée, si elle existe, a très peu subi d'évolution sous l'action de la pression et de la température. Elle devrait donc ressembler plus à celle des cherts terrestres du phanérozoïque ou du protérozoïque (postérieurs à 2.5 milliards d'années) qu'à celle des cherts archéens. De plus, durant l'époque où Mars était habitable, les bombardements météoritiques devaient avoir été beaucoup plus intenses que maintenant car Mars, comme la Terre, a subi le même bombardement massif entre 4 et 3.8 milliards d'années. En conséquence, de la MOI des météorites carbonées a très certainement ensemencé Mars et a pu se fossiliser dans les roches sédimentaires. Ainsi, si les futures missions de retour d'échantillon ou les analyses sur place révèlent la présence de MOI fossilisée, encore faudra-t-il déterminer son origine endogène (vie fossile) ou

exogène (MOI météoritique). La RPE, qu'elle soit en onde continue ou en impulsion, a montré suffisamment de différences entre les deux types de matière carbonée pour qu'on puisse déterminer son origine de manière non invasive, c'est-à-dire sans avoir besoin de faire une extraction préalable par un traitement déminéralisant (HF/HCl).

B Comparaison entre la MOI des météorites et la matière organique encapsulée dans la silice

Nous allons maintenant comparer les spectres HYSORE de la MOI des météorites avec ceux de la matière encapsulée traitée à 550°C, qui est la température où les spectres RPE en onde continue sont les plus semblables (facteur g , forme de raie lorentzienne, largeur de raie). Nous pouvons voir sur la figure 5.8 les représentations tridimensionnelles des spectres HYSORE des différents précurseurs encapsulés (BSA, ATP, Glucose et ADN) et de la MOI des météorites d'Orgueil et de Tagish Lake.

B.1 Comparaison des signaux HYSORE

En examinant la figure 5.8, on ne peut qu'être frappé par la ressemblance entre les spectres HYSORE des molécules et biomolécules encapsulées et vieillies artificiellement et ceux de la MOI des météorites. C'est en particulier visible pour la météorite d'Orgueil et un peu moins pour celle de Tagish Lake car le rapport signal sur bruit est moins bon.

Dans tous les cas, le signal du proton est caractéristique d'une distribution de couplages isotropes sans composante dipolaire notable, contrairement au cas de la MOI des cherts (figure 5.2). Ainsi la MOI météoritique et la MOI des molécules encapsulées dans la silice possèdent des radicaux avec une très faible proportion d'hydrogènes aromatiques par rapport aux hydrogènes benzyliques. Ceci pourrait indiquer que les radicaux dans ces deux types de matériaux sont des entités aromatiques très branchées.

Cette ressemblance s'étend au spectre du ^{13}C , qui présente les mêmes caractéristiques dans les deux types de MOI. En effet, on observe le même signal intense avec une distribution de couplages étalée sur 8 MHz avec un maximum pour des noyaux ayant un couplage d'environ 4 MHz pour la matière encapsulée et 3 MHz pour les météorites.

Enfin, concernant le signal attribuable au silicium ^{29}Si , il est peu intense dans tous les cas et n'est constitué que d'un pic centré à la fréquence nucléaire.

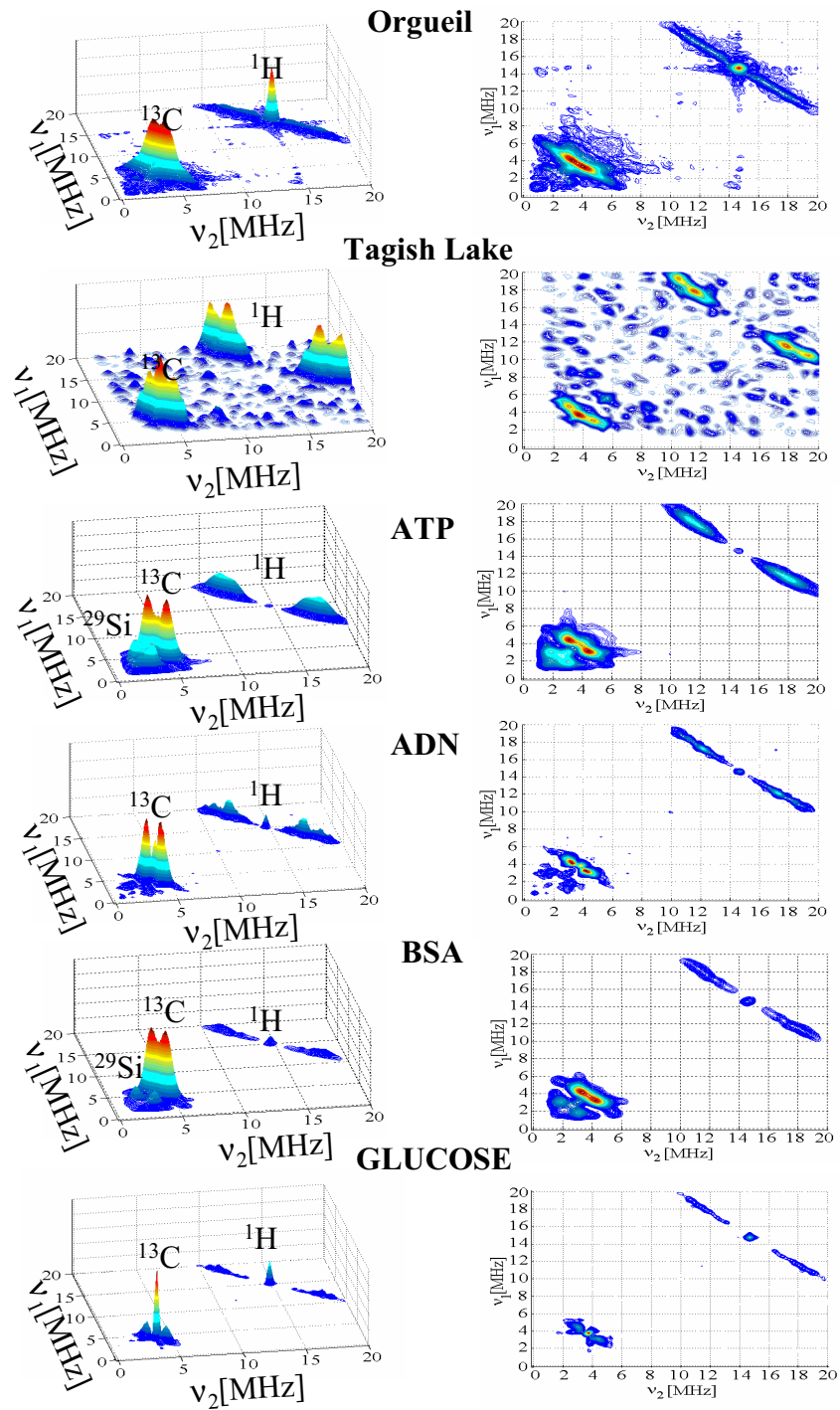


FIG. 5.8: Spectres HYSCORE à $\tau = 136$ ns, en représentation tridimensionnelle et en vue de dessus, de la MOI d'Orgueil et de la matière encapsulée (Glucose, ADN, ATP et BSA) dans la silice, traité à 550°C.

On constate donc qu'il y a beaucoup plus de ressemblances entre les spectres HYSCORE de la matière organique encapsulée et celle des météorites que celle des cherts. De ce fait, sachant que la séquence HYSCORE reflète la structure des radicaux, on peut en conclure que les radicaux de la MOI des météorites ressemblent à ceux de molécules ou polymères organiques dégradés thermiquement.

Afin de déterminer si les MOI météoritiques ont subi un stress thermique suffisamment important pour conditionner la structure des radicaux, nous avons traité thermiquement le chert de référence le plus jeune (Clarno) et suivi l'évolution des spectres HYSCORE.

Nous avons effectué des traitements par palier de 15 min tous les 50°C à partir de 100°C et enregistré le spectre HYSCORE à chaque étape. Cependant, nous n'avons pu obtenir des spectres HYSCORE suffisamment intenses pour être interprétables qu'aux températures de 200°C et 300°C. Les résultats sont présentés figure 5.9.

On constate que le signal correspondant au silicium n'évolue pas au fur et à mesure du traitement puisqu'il reste constitué d'un pic centré à la fréquence nucléaire. D'autre part, il n'apparaît pas de signal attribuable au carbone ^{13}C . Enfin, le signal du proton perd des hydrogènes (indiqués par des flèches) ayant une composante dipolaire importante du couplage hyperfin. De plus, les protons faiblement couplés gagnent en intensité avec le traitement thermique mais sans pour autant être majoritaire comme dans le cas de la MOI d'Orgueil.

B.2 Implications exobiologiques

Cette comparaison entre les spectres HYSCORE de trois familles de MOI (météoritique, cherts et molécules ou biomolécules dégradées thermiquement) a donné des résultats tout à fait inattendus, qui ouvrent des perspectives pour des études futures.

D'une part, les spectres ^1H et ^{13}C de la MOI météoritique sont très semblables à ceux des molécules/biomolécules traitées thermiquement et très différents de ceux des cherts quel que soit leur âge. Cela pourrait indiquer que la composante de la MOI météoritique contenant les radicaux (les "hot-spots") a subi un épisode thermique d'intensité modérée. Comme ces radicaux sont responsables de l'enrichissement en deutérium de la MOI, on peut formuler l'hypothèse suivante sur l'origine des "hot-spots" à deutérium. La synthèse organique dans la nébuleuse protosolaire s'est effectuée sous un intense rayonnement qui coupe des liaisons C-H et génère des diradicaloïdes de la taille des entités aromatiques de la MOI (c'est-à-dire entre 2 et 7 cycles). Cependant, de tels diradicaloïdes sont diamagnétiques parce que leur écart singulet-triplet se

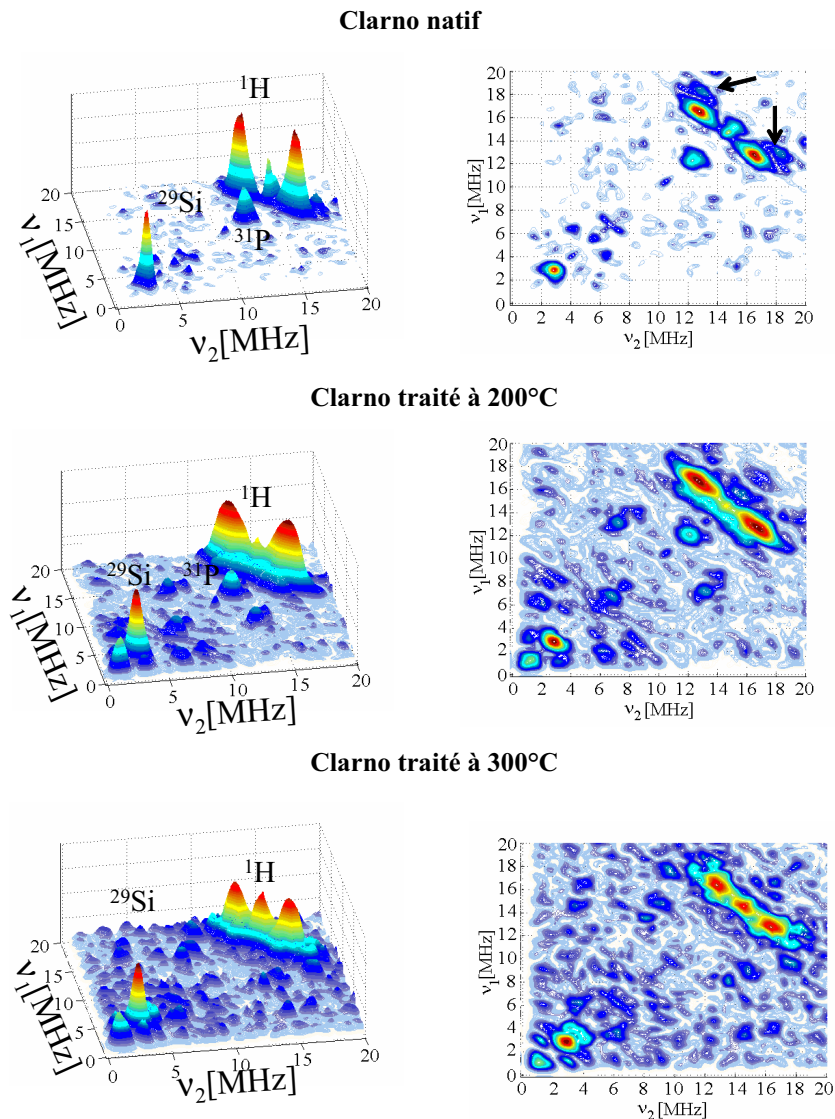


FIG. 5.9: Spectres HYSORE à $\tau = 136$ ns enregistrés à 30K en représentation tridimensionnelle et en vue de dessus du chert de Clarno natif, traité à 200 et 300°C. Des impulsions de 16 ns et 32 ns ont été prises pour les impulsions $\pi/2$ et π . Les flèches indiquent les protons ayant une composante dipolaire non négligeable du couplage hyperfin.

situé entre 0.5 et 1 eV [46]. Dans la nébuleuse protosolaire, qui présente un fort gradient thermique entre la zone centrale plus chaude et la zone externe froide, une fraction de la MOI (sous forme de grains de taille micronique) aurait subi un épisode thermique ayant entraîné une croissance des entités aromatiques, ce qui a pour effet de décroître l'écart singulet-triplet et de rendre paramagnétiques les diradicaloïdes et de créer des monoradicaux et des diradicaux. Mélangé à de la MOI restée en milieu plus froid, le matériau final est une MOI

hétérogène présentant des îlots micrométriques ("hot-spots") radicalaires. Portés à la périphérie froide ($\approx 40 K$) de la nébuleuse protosolaire, les radicaux échangent une fraction de leurs hydrogènes les plus labiles, les hydrogènes benzyliques, avec le deutérium du milieu interstellaire (voir chapitre III), générant ainsi les "hot-spots" à deutérium observés par NanoSims. Cependant, de nombreuses incertitudes subsistent sur un tel mécanisme car on ne connaît pas précisément le rôle du rayonnement intense qui régnait à l'époque dans la nébuleuse protosolaire, sur la formation des radicaux. Il faudrait donc étudier les rôles respectifs du rayonnement et des épisodes thermiques dans la genèse et la structure des radicaux de la MOI.

Un deuxième résultat inattendu est l'importante différence entre les radicaux des cherts, quel que soit leur âge, et ceux de la MOI générée thermiquement à partir de précurseurs biomoléculaires (protéines, ADN, glucose, ATP). Et pourtant, la RPE en onde continue a clairement montré que l'évolution des radicaux des cherts (teneur en oxygène, en hydrogène et distribution spatiale) au cours des temps géologiques est entièrement reproduite par l'effet de la température, indiquant qu'une partie des processus d'évolution de la MOI d'origine biologique est thermiquement activés (voir chapitre IV). Il faut cependant rappeler que les paramètres RPE mesurés par RPE en onde continue, à savoir le facteur g (teneur en oxygène), la largeur de raie (teneur en hydrogène), l'intensité du signal (concentration en radicaux) et la forme de raie (distribution spatiale des radicaux) ne reflètent que la structure moyenne de la MOI et non pas la structure des radicaux. Par contre, les interactions hyperfines détectées par spectroscopie HYSORE ne sont sensibles qu'à la structure des radicaux. Il est donc clair que la structure des radicaux générés dans la MOI des cherts n'est pas contrôlée (uniquement) par des processus thermiquement activés. D'autres mécanismes doivent donc intervenir. A titre d'hypothèse, on peut penser que la radioactivité naturelle, même faible, peut générer des radicaux et des réactions radicalaires différents de ceux contrôlés uniquement par l'activation thermique. Comme dans le cas de la MOI des météorites, des expériences sont nécessaires pour déterminer les rôles respectifs des rayonnements ionisants et de la température.

Conclusion générale

Ce travail de thèse a eu pour objectif d'utiliser les spins électroniques des défauts paramagnétiques comme sondes ponctuelles de portée nanométrique pour l'étude de la matière carbonée primitive, contemporaine de la formation des planètes et de l'apparition de la vie.

De manière générale, ce travail a montré que la RPE, surtout dans sa version impulsionnelle, est une technique non invasive, sensible, très sélective et à très haute résolution, tout à fait adaptée à l'étude des carbones les plus anciens, pour lesquels on ne peut disposer que d'une très faible quantité (cas des météorites), ou qui sont très dispersés dans des matrices minérales (cas des cherts anciens).

Concernant la matière carbonée des météorites, âgées de 4,5 milliards d'année, dont la structure très complexe et le désordre multi-échelle sont les indices d'une histoire elle-même très complexe, les différentes méthodes RPE ont clairement montré leur intérêt. Malgré une similitude de composition chimique avec certains charbons terrestres et une similitude apparente de leur signal RPE (raie unique et symétrique), l'association de la RPE en onde continue et de différentes méthodes impulsionnelles a permis de donner de manière non invasive des informations structurales qu'aucune autre technique, RMN comprise, ne peut apporter. La première information importante, obtenue par des techniques basées sur la modulation nucléaire d'échos de spins (séquences HYSORE), est l'extrême enrichissement en deutérium des radicaux (défauts paramagnétiques) de la matière carbonée. Le rapport D/H mesuré, probablement le plus élevé pour un matériau du système solaire, fournit une explication simple à la nature des " hot-spots " micrométriques à deutérium récemment observés par imagerie NanoSIMS. Ce résultat montre également le rôle de " pompe à deutérium " des radicaux. Ces techniques de modulation nucléaire d'écho de spin ont également permis d'identifier la localisation des deutériums dans la matrice carbonée : ceux-ci sont placés majoritairement en position (benzylique) sur les noyaux aromatiques très branchés constituant le squelette carboné.

Une autre caractéristique importante des radicaux de la matière carbonée météoritique, sans équivalent terrestre, a été démontrée en combinant le magnétisme (variation en température du signal RPE) et les méthodes impulsion-

nelles sensibles aux interactions entre spins électroniques. Ainsi, avec la nutation transitoire (méthode PEANUT) qui permet de mesurer le spin total S d'une espèce paramagnétique, nous avons pu montrer que les défauts sont majoritairement des espèces biradicalaires (avec deux états de spins $S=0$ et 1) de deux types différents : des biradicaux proprement dit dont l'état fondamental est le spin $S=1$, et des biradicaloïdes dont l'état fondamental est $S=0$ et dont l'état $S=1$ est thermiquement peuplé à température ambiante. Ce résultat a été confirmé par des mesures de distances entre spins électroniques par deux méthodes indépendantes, la génération d'excitations à deux quanta (DQC), et l'utilisation d'échos solides (méthode SIFTER). La diminution de la distance interspins observée lorsque la température augmente ne peut s'expliquer que par l'augmentation conjointe du nombre d'espèces paramagnétiques. Ces résultats confirment ainsi le modèle des biradicaloïdes, proposé initialement au laboratoire en 2004 sur la base du magnétisme et de calculs DFT, mais sans évidence expérimentale directe. Ces résultats ont été obtenus sur la météorite d'Orgueil, pour laquelle nous avons pu disposer d'une quantité suffisante de matière carbonée. Ils restent à être confirmés pour d'autres météorites telles que Murchison et Tagish Lake par exemple.

Concernant la matière carbonée fossilisée dans les silex (cherts) anciens, nous avons tenté de comprendre l'évolution de la matière biologique à partir du moment où elle est fossilisée dans le sédiment siliceux jusqu'au stade d'évolution ultime représenté par les cherts les plus anciens, contemporains de l'apparition de la vie sur Terre (autour de 3,5 milliards d'années). Pour cela, nous avons comparé des cherts d'âge varié avec de la silice encapsulant des biomolécules variées (protéine, ADN, glucose, ATP) et vieillie artificiellement. En approfondissant les travaux de RPE en onde continue initiés par Audrey Skrzypczak dans sa thèse, nous avons bien confirmé que des effets moyens tels que la concentration en radicaux, leur teneur en hétéroéléments (oxygène), leur rapport H/C, et la dimensionnalité de leur distribution spatiale, sont des effets thermiquement activés, qu'il est donc facile de reproduire expérimentalement en jouant sur l'équivalence temps-température. Par contre les méthodes impulsives (HYSCORE) ont clairement montré que la structure des radicaux carbonés des silex primitifs est complètement différente de celle des radicaux créés artificiellement avec des biomolécules encapsulées. Ce résultat paradoxal montre simplement que la structure des radicaux dans les carbones fossiles primitifs n'est pas contrôlée par un mécanisme thermiquement activé, contrairement aux autres effets " moyens " mentionnés précédemment. Reste à déterminer le mécanisme responsable de la structure des radicaux.

Le résultat le plus inattendu de notre travail a été obtenu par la spectroscopie HYSCORE. Cette technique montre une très nette similitude structurale entre les radicaux de la matière carbonée météoritique et celle des radicaux obtenus thermiquement à partir de molécules encapsulées dans la silice. S'il est confirmé, ce résultat pourrait indiquer qu'une partie de la matière carbonée

météoritique (celle contenant les radicaux enrichis en deutérium et formant les " hot-spots " micrométriques) aurait subi un épisode thermique peu intense avant son enrichissement en deutérium. Tous ces résultats demandent à être confirmés sur d'autres matériaux carbonés météoritiques, mais les résultats préliminaires obtenus sur la météorite de Tagish Lake vont dans cette direction.

Bien que beaucoup de travail reste à faire (autres méthodes RPE, autres matériaux, autres expérimentations), il apparaît clairement que la combinaison de la RPE conventionnelle et de la RPE impulsionnelle permet de distinguer de la matière carbonée très primitive (météorite) de celle provenant de l'évolution ultime de bactéries fossilisées. Avec son caractère non invasif ne nécessitant que de très faibles quantités d'échantillons, la RPE montre clairement son intérêt en exobiologie. Par exemple elle pourrait être utilisée pour la recherche de traces carbonées de vie primitive dans des roches Martiennes.

Bibliographie

- [1] J.C. Angus et C.C. Hayman, *Science*, **241**, 913 (1988).
- [2] J.E. Field, *Academic Press, London* (1993) : "Properties of diamond".
- [3] F.G. Celi et J.E. Butler, *Ann.Rev.Phys.Chem*, **42**, 643 (1991).
- [4] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, et P.C. Eklund, *Academic Press, London* (1996) : "Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes".
- [5] C. Casiraghi, J. Robertson, et A.C. Ferrari, *Materialstoday*, **10**, 44–53 (2007) : "Diamond-like carbon for data and beer storage".
- [6] A.C. Ferrari, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1893 (1999).
- [7] G.M. Pharr, D.L. Callahan, S.D. McAdams, T.Y. Tsui, S. Anders, A. Anders, J.W. Ager, I.G. Brown, C.S. Bhatia, S.R.P. Silva, et J. Robertson, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 779 (1996).
- [8] A.C. Ferrari et J. Robertson, *Physical Review B*, **61**, 14095 (2000).
- [9] A.C. Ferrari et J. Robertson, *Physical Review B*, **64**, 75414 (2001).
- [10] A.C. Ferrari, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser.A*, **362**, 2477 (2004).
- [11] J. Robertson, *Materials Science and Engineering Reports*, **37**, 129–281 (2002) : "Diamond-like amorphous carbon".
- [12] A.C. Ferrari, *Physical Review B*, **62**, 10089 (2000).
- [13] R.G. Carruthers, W. Caldwell, et D.R. Steuart, *HMSO, Edinburgh* (1912) : "The Oil Shales of the Lothians".
- [14] J.P. Forsman et J.M. Hunt, *Geochemica and cosmochemica acta*, **15**, 170–182 (1958) : "Insoluble organic matter (kerogen) in sedimentary rocks".
- [15] B. Durand. "Kerogen insoluble organic matter from sedimentary rocks", (1980) : .
- [16] B.P. Tissot et D.H. Welte. Springer Verlag, Berlin, (1978) : , "Petroleum formation and occurrence. A new approach to oil and gas exploration".
- [17] P. Ungerer et B. Durand, *Bulletin de la Société Géologique de France*, **7**, 134–143 (1956) : "La géochimie organique pétrolière".
- [18] F. Behar et M. Vandendroucke, *Organic Geochemistry*, **11**, 15–24 (1987) : "Chemical modelling of kerogens".

- [19] A. Oberlin, J.L. Boulmier, et M. Villey. Technip, Paris, (1980) : , "Electron micorscopic study of kerogen microtexture. Selected criteria for determining the evolution pasth and evolution stage of kerogen".
- [20] J.W. Schopf, *Science*, **260**, 640–646 (1993) : "Micorfossils of the early Archaean Apex chert ; new evidence of the antiquity of life".
- [21] J.M. Garcia-Ruiz, A.M. Hyde, S.T. andCArnerup, A.G. Christy, M.J. Van Kranendonk, et N.J. Welham, *Science*, **302**, 1194–1197 (2003) : "Self-assembled silica-carbonate structures and detection of ancient microfossils".
- [22] S. Derenne, F. Robert, A. Skrzypczak, D. Gourier, L. Binet, et J.N. Rouzaud, *Earth and Planetary Science*, **272**, 476–480 (2008) : "Molecular evidence for life in the 3.5 billion year old Warrawoona chert".
- [23] P.J. Fallon, V.S. Veerasamy, J. Davis, C.A. abd Robertson, Amaratunga ?G.A.J., W.I. Milne, et J. Koskinen, *Physical Review B*, **48**, 4777 (1999).
- [24] Y. Lifshitz, *Diamond Rel. Mater.*, **5**, 388 (1996).
- [25] Y. Lifshitz, *Diamond Rel. Mater.*, **8**, 1659 (1999).
- [26] D.R. McKenzie, *Rep.Prog.Phys*, **59**, 1611 (1996).
- [27] Y. Lifshitz, G.D. Lempert, et E. Grossman, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 2753 (1994).
- [28] Y. Lifshitz, S.R. Kasi, J.W. Rabalais, et W. Eckstein, *Physical Review B*, **41**, 10468 (1990).
- [29] H. Hofsass, H. Binder, T. Klumpp, et E. Recknagel, *Diamond Rel. Mater.*, **3**, 137 (1994).
- [30] H. Hofsass et C. Ronning, *ASME,Cleveland* (1995) : "Beam Processing of Advanced Materials".
- [31] N. Savvides, *J. Appl.Phys.*, **55**, 4232 (1984).
- [32] N. Savvides, *J.Appl.Phys.*, **59**, 4133 (1989).
- [33] M.D. Rubin, C.B. Hopper, N.H. Cho, et B. Brushan, *J. Mater. Res*, **5**, 2538 (1990).
- [34] N.H. Cho, K.M. Krishnan, D.K. Vries, M.D. Rubin, C.B. Hopper, B. Brushan, et D.B. Bogy, *J. Mater. Res.*, **5**, 2543 (1990).
- [35] S.M. Rossnagel, M.A. Russak, et J.J. Cuomo, *J.Vac.Sci.Tech*, **A5**, 2150 (1987).
- [36] J. Robertson, *Adv.Phys*, **35**, 317 (1986).
- [37] J. Robertson, *Prog.Solid.State.Chem*, **21**, 199 (1991).
- [38] L. Binet, D. Gourier, S. Derenne, et F. Robert, *Geochemica et Cosmochemica Acta*, **66**, 4177–4186 (2002) : "Heterogenous distribution of paramagnetic radicals in insoluble organic matter from the Orgueil and Murchison meteorites".

- [39] A. Skrzypczak, L. Binet, O. Delpoux, H. Vezin, S. Derenne, F. Robert, et D. Gourier, *Applied Magnetic Resonance*, **33**, 371–397 (2008) : "EPR of Radicals in Primitive Organic Matter : a tool for the search of Biosignatures of the Most Ancient Traces of Life".
- [40] D.J. Keeble, K.M. Robb, G.M. Smith, H. El Mkami, S.E. Rodil, et J. Robertson, *Journal of Physics : Condensed Matter*, **15**, 7463–7468 (2003) : "Paramagnetic defects in hydrogenated amorphous carbon powders".
- [41] S. Schuttle, S. Will, H. Mell, et W. Fuhs, *Diamond Rel Mater*, **2**, 1360 (1993).
- [42] S. Xu, M. Hundhausen, J. Ristein, B. Yan, et J. Ley, *J. Non Cryst Solids*, **164**, 1127 (1993).
- [43] J. Rusli, J. Robertson, et G.A.J. Amaratunga, *J.Appl.Phys.*, **80**, 2998 (1996).
- [44] M. Weiler, S. Sattel, T. Giessen, K. Jung, H. Ehrhardt, V.S. Veerasamy, et J. and Robertson, *Physical Review B*, **B53**, 1594 (1996).
- [45] M. Chhowalla, J. Robertson, C.W. Chen, S.R.P. Silva, et Amaratunga ?G.A.J., *J. Appl. Phys. Lett.*, **81**, 139 (1997).
- [46] L. Binet, D. Gourier, S. Derenne, Robert F., et I. Ciofini, *Geochemica et Cosmochemica Acta*, **68**, 881–891 (2004) : "Occurence of abundant diradicaloid moieties in the insoluble organic matter from the Orgueil and murchison meteorites : a fingerprint of its extraterrestrial origin ?".
- [47] A. Skrzypczak, *PhD thesis*, Université Pierre et Marie Curie (2005).
- [48] H.L. Retcofsky, J.M. Stark, et R.A. Friedel, *Analytical Chemistry*, **40**, 1699–1704 (1968) : "Electron spin resonance in American coals".
- [49] C.P. Slichter. Springer Verlag Berlin, (1992) : , "Principles of Magnetic Resonance".
- [50] A. Abragam. (1985) : , "Pinciples of Nuclear Magnetism".
- [51] R.C. Barkhi, M. Collins, et S.R.P. Silva, *Physical Review B*, **61**, 3546–3554 (2000) : "EPR linewidth, spin relaxation times, and exchange in amorphous hydrogenated carbon".
- [52] T.A. Dickneider, S. Scull, J.K. Whelan, et N.V. Blough, *Organic Geochemistry*, **26**, 341–352 (1997) : "EPR study of kerogens from Middle Valley, Northern Juan de Fuca Ridge (ODP Leg 139)".
- [53] Fel'dman et Lacelle, *Journal of Chemical Physics*, **104**, 2000–2009 (1996) : "Configurational averaging of dipolar interactions in magnetically diluted spin networks".
- [54] L.G. Rowan, E.L. Hahn, et W.B. Mims, *Physical Review*, **137**, A61–A71 (1965) : "Electron Spin Echo Envelope Modulation".
- [55] P. Höfer, A. Grupp, H. Nebenfürh, et M. Mehring, *Chem. Phys. Lett*, **132**, 279–282 (1986) : "Hyperfine sublevel correlation (HYSCORE) spectroscopy : a 2D ESR investigation of the squaric acid radical".

- [56] A.V. Astashkin et A. Schweiger, *Chem. Phys. Lett*, **174**, 595–602 (1990) : "Electron spin transcient nutation : a new approach to simplify the interpretation of ESR spectra".
- [57] S. Stoll, G. Jeschke, M. Willer, et A. Schweiger, *Journal of Magnetic Resonance*, **130**, 86–96 (1998) : "Nutation Frequency Correlated EPR Spectroscopy : the PEANUT experiment".
- [58] A. Schweiger et G. Jeschke. Oxford University Press, (2001) : , "Principles of pulse electron paramagnetic resonance".
- [59] J.E. Banham, C.M. Baker, S. Ceola, I.J. Day, G.H. Grant, E.J.J. Groenen, C.T. Rodgers, G. Jeschke, et C.R. Timmel, *Journal of Magnetic Resonance*, **191**, 202–218 (2008) : "Distance measurements in the borderline region of applicability of CW-EPR and DEER : a model study on a homologous series of spin labelled peptides".
- [60] G. Jeschke, M. Pannier, A. Godt, et H.W. Spiess, *Chem. Phys. Lett*, **331**, 243–252 (2000) : "Dipolar spectroscopy and spin alignment in electron paramagnetic resonance".
- [61] P.P. Borbat et J.H. Freed, *Chem. Phys. Lett*, **313**, 145–154 (1999) : "Multiple-quantum ESR and distance measurements".
- [62] S.L. Miller, H.C. Urey, et J. Oro, *Journal of Molecular Evolution*, **9**, 59–72 (1976) : "Origin of organic compounds on the primitive earth and in meteorites".
- [63] P Ehrenfreund et S.B. Charnley, *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, **38**, 427 (2000).
- [64] A. Brack, *Chemistry and Biodiversity*, **4**, 665–679 (2007) : "From interstellar Amino Acids to Prebiotic Catalytic Peptides : a review".
- [65] J.R. Cronin, S. Pizzarello, et D.P. Cruikshank. University of Arizona Press, (1988) : , ""Organic matter in carbonaceous chondrites , planetary satellites, asteroids and comets" in "Meteorites and the Early Solar System"".
- [66] J.R. Cronin. Cambridge University Press, (1998) : , ""Organic molecule on the early Earth. Clues from the origin of the Solar System : meteorites" in "The molecular origins of life : assembling pieces of the puzzle"".
- [67] O. Botta et J.L. Bada, *Surveys in Geophysics*, **23**, 411 (2002).
- [68] M.A. Sephton, *Natural Product Report*, **19**, 292 (2002).
- [69] S. Pizzarello, *Origin of life and evolution of the biosphere*, **34**, 25 (2004).
- [70] S. Pizzarello et J.R. Cronin, *Geochemica et Cosmochemica Acta*, **64**, 329 (2000) : "Non-racemic amino acids in the Murray and Murchison meteorites".

- [71] M. Zhao et J.L. Bada, *Nature*, **339**, 463–465 (1989) : "Extraterrestrial amino acids in Cretaceous/Tertiary boundary sediments at Stevns Klint, Denmark".
- [72] P Ehrenfreund, L Becker, J Blank, L Colangeli, S. Derenne, D. Despois, A. Dutrey, H. Fraaije, W. Irvine, A. Lazcano, T. Owen, et F. Robert, *Reports on progress in physics*, **65**, 1427–1487 (2002) : "Astrophysical and astrochemical insights into the Origin of Life".
- [73] M. Maurette, J. Duprat, C. Engrand, M. Gounelle, G. Kurat, G. Matrajt, et A. Toppani, *Planetary and Space Science*, **48**, 1117–1137 (2000) : "Accretion of neon and, organics, CO₂ nitrogen and water from large interplanetary dust particules on the early earth".
- [74] A. Foucault et J.F. Raoult. (1995) : , "Dictionnaire de Géologie".
- [75] L. Remusat, *PhD thesis*, MNHM et ENSCP (2005) : "Etude moléculaire et isotopique en deutérium de la matière organique insoluble des chondrites carbonées".
- [76] M.A. Sephton et I Gilmour, *Astrophysical journal*, **540**, 588–591 (2000) : "Aromatic moieties in meteorites : Relics of interstellar grain processes".
- [77] E.L. Shock et M. Schulte, *Nature*, **343**, 728–731 (1990) : "Amino-acid synthesis in carbonaceous meteorites by aqueous alteration of polycyclic aromatic hydrocarbons".
- [78] E.L. Bandurski et B. Nagy, *Geochemica et Cosmochemica Acta*, **40**, 1397–1406 (1976) : "The polymer-like organic material in the Orgueil meteorite".
- [79] F Robert et J. Newton, *Condensed Matter News*, **5**, 201–224 (1996) : "Carbonaceous species in extraterrestrial environments".
- [80] K.B. Jefferts, A.A. Penzias, et R.W. Wilson, *Astrophysical journal*, **179**, L57–L61 (1973) : "Deuterium in the Orion Nebula".
- [81] J. Geiss et H. Reeves, *Astronomy and Astrophysics*, **18**, 126–132 (1972) : "Cosmic and solar system abundances of deuterium and helium".
- [82] J. Geiss et G. Gloecker, *Space science review*, **84**, 239–250 (1998) : "Abundances of deuterium and helium in the protosolar cloud".
- [83] P.R. Mahaffy, T.M. Donahue, S.K. Atreya, T.C. Owen, et H.B. Niemann, *Space science review*, **84**, 251–263 (1998) : "Galileo probe measurements of D/H and 4He/3He in Jupiter's atmosphere".
- [84] J. Geiss et H. Reeves, *Astronomy and Astrophysics*, **93**, 189–199 (1981) : "Deuterium in the solar system".
- [85] F Robert et B. Gautier, D. Dubrulle, *Kluwer Academic Press*, 201–224 (2000) : "The solar system D/H ratio : observations and theories. From dust to terrestrial planets".

- [86] S.A. Sandford, *Planetary and Space Science*, **50**, 1145–1154 (2002) : "Interstellar processes leading to molecular deuterium enrichment and their detection".
- [87] P.W. Atkins. Lincoln College, (2000) : , "Chimie Physique 6è Edition".
- [88] A. Gardinier, S. Derenne, F Robert, F. Behar, C. Largeau, et Maquet, *Earth and Planetary Science Letters*, **184**, 9–21 (2000) : "Solid state CP/MAS ¹³C NMR of the insoluble organic matter of the Orgueil and Murchison meteorites : quantitative study".
- [89] S. Derenne, J.N. Rouzaud, et F. Clinard, C. Robert, *Geochemica et Cosmochemica Acta*, **69**, 3911–3917 (2005) : "Size discontinuity between interstellar and chondritic aromatic structures : a high resolution transmission electron microscopy study".
- [90] L. Remusat, F Robert, et S Derenne, *Geochemica et Cosmochemica Acta*, **69**, 4377–4386 (2005) : "New insight on aliphatic linkages in the macromolecular organic fraction of Orgueil and Murchison meteorites through ruthenium tetroxide oxidation".
- [91] L Remusat, François Knicker Robert, et S Derenne, *Geochemica et Cosmochemica Acta*, **69**, 3919–3932 (2005) : "New Pyrolytic and spectroscopic data on Orgueil and Murchison insoluble organic matter : a different origin than soluble ?".
- [92] F. Robert et S. Epstein, *Geochemica et Cosmochemica Acta*, **46**, 81–95 (1982) : "The concentration and isotopic composition of hydrogen, carbon and nitrogen in carbonaceous meteorites".
- [93] J.F. Kerridge, *Geochemica et Cosmochemica Acta*, **49**, 1707–1714 (1985) : "Carbon, hydrogen and nitrogen in carbonaceous meteorites : abundances and isotopic compositions in bulk samples".
- [94] J. Halbout, F Robert, et M Javoy, *Geochemica et Cosmochemica Acta*, **54**, 1453–1462 (1990) : "Hydrogen and oxygen isotope compositions in kerogens from the Orgueil meteorite : clues to solar origin".
- [95] K.D. Mc Keegan, R.M. Walker, et E. Zinner, *Geochemica et Cosmochemica Acta*, **49**, 1971–1987 (1985) : "Ion microprobe isotopic measurements of individual interplanetary dust particles".
- [96] E. Deloule et F Robert, *Geochemica et Cosmochemica Acta*, **59**, 4695–4706 (1995) : "Interstellar water in meteorites ?".
- [97] F Robert, *Planetary and Space Science*, **50**, 1227–1234 (2002) : "Water and organic matter D/H ratios in the solar system : a record of an early irradiation of nebula ?".
- [98] S. Messenger, *Nature*, **404**, 968–971 (2000) : "Identification of molecular cloud material in interplanetary dust particles".

- [99] J. Aleon, C. Engrand, F Robert, et M. Chaussidon, *Geochemica et Cosmochemica Acta*, **65**, 4399–4412 (2001) : "Clues to the origin of interplanetary dust particles from the isotopic study of their hydrogen-bearing phases".
- [100] H. Busemann, A.F. Young, C.M.O.D. Alexander, P. Hoppe, S. Mukhopadhyay, et L.R. Nittler, *Science*, **312**, 727–730 (2006) : "Interstellar chemistry recorded in organic matter from primitive meteorites".
- [101] L. Remusat, S. Derenne, et F. Robert, *C.R. Geosciences*, **339**, 895–906 (2007) : "The insoluble organic matter in carbonaceous chondrites : chemical structure, isotopic composition and origin".
- [102] L. Remusat, F. Palhol, , F Robert, S Derenne, et C. France-Lanord, *Earth and Planetary Science Letters*, **243**, 15–25 (2006) : "Enrichment of deuterium in insoluble organic matter from primitive meteorites : a solar system origin ?".
- [103] J.F. Kerridge, S. Chang, et R. Shipp, *Geochemica et Cosmochemica Acta*, **51**, 2527–2540 (1987) : "Isotopic characterisation of kerogen-like material in the Murchison carbonaceous chondrite".
- [104] C.M.O.D. Alexander, M. Fogel, H. Yabuta, et G.D. Cody, *Geochemica et Cosmochemica Acta*, **71**, 4380–4403 (2007) : "The origin and evolution of chondrites recorded in the elemental and isotopic compositions of their macromolecular organic matter".
- [105] J. Yang et S. Epstein, *Geochemica et Cosmochemica Acta*, **47**, 2199–2216 (1983) : "Interstellar organic matter in meteorites".
- [106] J. Yang et S. Epstein, *Nature*, **311**, 544–547 (1984) : "Relic interstellar rains in Murchison meteorite".
- [107] P. Schilke, C.M. Walmsley, G. Pineau des forêts, E. Roueff, D.R. Flower, et S. Guilloteau, *Astronomy and Astrophysics*, **256**, 595–612 (1992) : "A study of HCN,HNC and their isotopomers in OMC-1.I Abundances and chemistry".
- [108] P.D. Gensheimer, R. Mauersberger, et T.L. Wilson, *Astronomy and Astrophysics*, **314**, 281–294 (1996) : "Water in galactic hot cores".
- [109] A. Glassgold, E.D. Feigelson, et T. Montmerle. University Arizona Press, (2000) : , "Effects on energetic radiation in Young Stellar Objects".
- [110] J. Duchesne, J. Depireux, et C. Litt, *Geochemistry International*, **1**, 1022–1024 (1964) : "Concerning the nature of free radicals in the Cold Bokkeveld meteorite".
- [111] A.P. Vinogradov, G.P. Vdovykin, et I.N. Marov, *Geochemistry International*, **1**, 395–398 (1964) : "Free radicals in the Mighei meteorite".
- [112] K. F. Shulz et R.M. Eloffson, *Geochemica et Cosmochemica Acta*, **29**, 157–160 (1965) : "Electron spin resonance of organic matter in the Orgueil meteorite".

- [113] L Binet et D Gourier, *Applied Magnetic Resonance*, **30** (2006) : "Multifrequency CW EPR spectroscopy of Extraterrestrial carbonaceous matter".
- [114] L. Binet, D. Gourier, L. Becker, S. Pizzarello, et S. Derenne, *Meteoritics and Planetary Science*, **39** (2004) : "Diradicaloids in the insoluble organic matter from the Tagish Lake meteorites comparison with the Orgueil and Murchison meteorites".
- [115] B.G. Silbernagel, L.A. Gebhard, et G.R. Dyrkacz. Reidel, D., (1984) : , "ESR of carbon radicals in isolated coal macerals. In Magnetic Resonance, Introduction, Advanced Topics and Applications to Fossil Energy".
- [116] C.P. Jr. Poole. John Wiley and Sons, (1983) : , "Electron Spin resonance : a comprehensive treatise on experimental techniques".
- [117] S. Derenne, F. Robert, L. Binet, D. Gourier, J.N. Rouzeau, et C. Largeau. "33rd Lunar and Planetary Science Conference, Houston, USA". (2002) : .
- [118] B. Kasumaj et S. Stoll, *Journal of Magnetic Resonance*, **190**, 233–247 (2008) : "5- and 6- electron spin echo envelope modulation(ESEEM) of multi-nuclear spin systems".
- [119] T. Ikoma, O. Ito, S. Tero-Kubuta, et K. Akiyama, *Energy and Fuels*, **12**, 1363–1368 (1998) : "Hyscore study on coal radicals".
- [120] A. Moissette, H. Vezin, I. Gener, J. Patarin, et C. Bremard, *Angew. Chem.*, **114**, 1289–1292 (2002) : "Electron-hole pairs stabilized in Al-ZSM-5 zeolites".
- [121] F. Gerson et W. Huber. Wiley-VCH, (2003) : , "Electron spin resonance spectroscopy of organic radicals".
- [122] S.A. Dikanov, A.M. Tyryshkin, et M.K. Bowman, *Journal of Magnetic Resonance*, **144**, 228–242 (2000) : "Intensity of cross peaks in Hyscore spectra".
- [123] S. Stoll et A. Schweiger, *Journal of Magnetic Resonance*, **178(1)**, 42–55 (2006) : "Easyspin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR".
- [124] D. Gourier, F Robert, O. Delpoux, L. Binet, H. Vezin, A. Moissette, et S. Derenne, *Geochemica et Cosmochemica Acta* (2008) : "Extreme deuterium enrichment of org radicals in the Orgueil meteorite : revisiting the interstellar interpretation".
- [125] J. Robertson et E.P. O'Reilly, *Physical Review B*, **35**, 2946–2957 (1987) : "Electronic and atomic structure of amorphous carbon".
- [126] S.A. Sandford et J.P. Bernstein, M.P. abd Dworkin, *Meteoritics and Planetary Science*, **36**, 1117–1133 (2001) : "Assessmentof the interstellar processes leading to deuterium enrichment in meteoritic organics".

- [127] A. Drouart, B. Dubrulle, D. Gautier, et F Robert, *Icarus*, **140**, 129–155 (1999) : "Structure and transport in the Solar Nebula from constraints on deuterium enrichment and giant planets formation".
- [128] C. Lecluse et F Robert, *Geochemica et Cosmochemica Acta*, **58**, 2927–2939 (1994) : "Hydrogen isotope exchange reaction rates : Origin of water in the inner solar system".
- [129] A.J. Markwick, M. Ilgner, T.J. Millar, et T. Henning, *Astronomy and Astrophysics*, **385**, 632–646 (2002) : "Molecular distributions in the inner regions of protostellar disks".
- [130] C. Ceccarelli et C. Dominik, *Astronomy and Astrophysics*, **440**, 583 (2005) : "The Circumstellar Environment of T Tauri S".
- [131] C.F. Chyba, *Geochemica and Cosmochemica Acta*, **57**, 3351–3358 (1993) : "The violent environment of the origin of life : Progress and uncertainties".
- [132] H.J. Melosh, A.M. Vickery, et W.B. Tonk. University Arizona Press, Tucson, (1993) : , "Protostars and Planets III".
- [133] S.A. Bowring et I.S. Williams, *Contribution to Mineralogy and Petrology*, **134**, 3–16 (1999) : "Priscoan (4.00–4.03 Ga) orthogneisses from northwestern Canada".
- [134] S. Moorbath, M.J. Whitehouse, et B.S. Kamber, *Chemical Geology*, **135**, 213–231 (1997) : "Extreme Nd isotope heterogeneity in the early Archean - fact or fiction? Case histories from northern Canada and West Greenland".
- [135] B.S. Kamber, S. Moorbath, et M.J. Whitehouse. Geological Society of London Special Publication, 190, 177–203, (2001) : , "The age of the Earth : from 4004 BC to AD 2002. The oldest rocks on Earth : Time constraints and geological controversies".
- [136] G. Ryder, *Journal of Geophysical Research*, **107**, 10.1029/2001JE001583 (2002) : "Mass influx in the ancient Earth-Moon system and benign implications for the origin of life on Earth".
- [137] M. Schidlowski, *Nature*, **313-318**, 1988 (1988) : "A 3.800-million-year isotopic record of life from carbon in sedimentary rocks".
- [138] S.J. Mojzsis, G. Arrhenius, K.D. McKeegan, T.M. Harrison, A.P. Nutman, et C.R.L. Friend, *Nature*, **384**, 55–59 (1996) : "Evidence for life on Earth before 3,800 million-years ago".
- [139] C.M. Fedo et M.J. Whitehouse, *Science*, **296**, 1448–1452 (2002) : "Metasomatic origin of quartz-pyroxene rock, Akilia, Greenland, and implications for Earth's earliest life".
- [140] M. Van Zuilen, Lepland, et G. Arrhenius, *Nature*, **418**, 627–630 (2003) : "Reassessing the evidence for the earliest traces of life".

- [141] M.D. Brasier, O.R. Green, A.P. Jephcoat, A.K. Kleppe, M.J. Van Kranendonk, J.F. Lindsay, A. Steele, et N.V. Grassineau, *Nature*, **416**, 76–81 (2002) : "Questioning the evidence for Earth's oldest fossils".
- [142] L. Binet, D. Gourier, et S. Derenne, *Earth and Planetary Science*, **273**, 359–366 (2008) : "Potential of EPR imaging to detect traces of primitive life in sedimentary rocks".
- [143] O. Botta. Kluwer Academic Publishers Dordrecht, (2004) : , "The origin of Life dans Astrobiology : future perspectives, Astrophysics and Space Science Library".
- [144] L.P. Knauth et D.R. Lowe, *Geological Society American Bulletin*, **115**, 566–580 (2003) : "High archean climatic temperature inferred from oxygen isotope geochemistry of cherts in teh 3.5 Ga Swaziland Supergroup, South Africa".
- [145] J.F. Kasting, *Science*, **259**, 920–926 (1993) : "Earth's early atmosphere".
- [146] A.A. Pavlov, J.F. Kasting, L.L. Brown, K.A. Rages, et R. Freedman, *Journal of Geophysics Research*, **105**, 11981–11990 (2001) : "Greenhouse warming by CH_4 in the atmosphere of early earth".
- [147] C. Sagan et C Chyba, *Science*, **276**, 1217–1221 (1997) : "The early sun paradox : organic shielding of ultraviolet-labile greenhouse gases".
- [148] R. Rye, P.H. Kuo, et H.D. Holland, *Nature*, **378**, 603–605 (1995) : "Atmospheric carbon dioxide concentrations before 2.2 billion years ago".
- [149] B. Rasmussen, R. Buick, et H.D. Holland, *Geology*, **27**, 1152 (1999) : "Redox state of the Arche atmosphere : evidence from detrial heavy minerals in ca. 3250-2750 Ma sandstones from the Pilbara Craton, Australia : reply".
- [150] J. Farquhar, H. Bao, et M. Thiessen, *Science*, **289**, 756–758 (2000) : "Atmospheric influence of earth's earliest sulfur cycle".
- [151] J.W. Schopf et C. Klein. (1992) : , "The Proterozoic Biosphere".
- [152] S. Kempe et E.T. Degens, *Chemical Geology*, **5**, 95–108 (1985) : "An early soda ocean?".
- [153] J.P. Grotzinger et J.F. Kasting, *Geology*, **101**, 235–243 (1993) : "New constraints on Precambrian ocean composition".
- [154] J. Touret, *Precambrian Research*, **126**, 219–233 (2003) : "Remnants of early Arche hydrothermal methane and brines in pillowbreccia from the Isua Greenstone Belt, West Greenland".
- [155] C.E.J. De Ronde et T.W. Ebbesen, *Geology*, **24**, 791–794 (1996) : "3.2 billion years of organic compound formation near seafloor hot springs".
- [156] M.S. Lancet et E. Anders, *Science*, **170**, 980–982 (1970) : "Carbon isotope fractionation in Fischer Tropsch synthesis and in meteorites".

- [157] J.R. Cronin, S. Pizzarello, et Cruikshank D.P. "Organic matter in carbonaceous chondrites, planetary satellites, asteroids, and comets".
- [158] J.J. Brocks, R. Buick, G.A. Logan, et R.E. Summons, *Geochemica and Cosmochemica Acta*, **67**, 4289–4319 (2003) : "Composition and syngeneity of molecular fossils from the 2.78 to 2.45 billion-year-old Mount Bruce Supergroup, Pilbara Craton, Western Australia".
- [159] T.C. Hoering, *Carnegie, Institut Washington, Yearbook*, **65**, 365–372 (1966) : "Criteria for suitable rocks in Precambrian organic geochemistry".
- [160] T.C. Hoering. John Wiley, New York, (1967) : , "The organic geochemistry of Precambrian rocks in Researches in Geochemistry, vol 2".
- [161] B. Nagy, *Geochemica and Cosmochemica Acta*, **34**, 525–526 (1970) : "Porosity and permeability of the early Precambrian Onverwacht chert : Origin of the hydrocarbon content".
- [162] S.K. Sanyal, K.A. Kvenvolden, et S.S.J. Marsden, *Nature*, **232**, 325–327 (1971) : "Permeabilities of Precambrian Onverwacht cherts and other low permeability rocks".
- [163] R. Cavicchioli, *Astrobiology*, **2**, 281–292 (2002) : "Extremophiles and the search for Extraterrestrial life".
- [164] F. Westall et R.L. Folk, *Precambrian Research*, **126**, 313–330 (2003) : "Exogenous carbonaceous microstructures in Early Archean cherts and BIFs from the Isua Greenstone Belt : implication for the search of life in ancient rocks".
- [165] T.M. McCollom, *Geochemica and Cosmochemica Acta*, **67**, 311–317 (2003) : "Formation of meteorite hydrocarbons from thermal decomposition of siderite ($FeCO_3$)".
- [166] D McKay, Gibson E.K.J., Thomas-Keprta K.L., Vali H., Romanek C.S., Clemett S.J., Chillier X.D., Maechling C.R., et Zare R.N., *Science*, **273**, 924–930 (1996) : "Search for past life on Mars : possible relic biogenic activity in martian Meteorite ALH84001".
- [167] A.J. Brearley. "Magnetite in ALH84000 : Product of the decomposition of ferroan carbon". In *Lunar and Planetary Science, abstract 1451*, (1998) : .
- [168] E.R.D. Scott, *Journal of Geophysical Research*, **104**, 3803–3813 (1999) : "Origin of carbonates-magnetite-sulfide assemblages in martian meteorites ALH84001".
- [169] D.C. Golden, D.W. Ming, Lauer H.V. Schwandt, C.S, R.A. Socki, R.V. Morris, G.E. Lofgren, et G.A. McKay, *American Mineralogist*, **86**, 956 (2001) : "A simple inorganic process for formation of carbonates, magnetite and sulfides in Martian meteorite ALH84001".

- [170] A.H. Treiman, *Astrobiology*, **3**, 369–392 (2003) : "Submicron Magnetite grains and carbon compounds in Martian Meteorite ALH84001 : Inorganic, abiotic formation by shock and thermal metamorphism".
- [171] J.D. Pasteris et B. Wopenka, *Nature*, **420**, 476–477 (2002) : "Images of the Earth's earliest fossils?".
- [172] E.W. Tegelaar, J.W. De Leeuw, S. Derenne, et C. Largeau, *Geochemica and Cosmochemica Acta*, **53**, 3103–3106 (1989) : "A reappraisal of kerogen formation".
- [173] J.S. Sinninghe Damste, T.I. Eglinton, J.W. De Leeuw, et P.A. Schenk, *Geochemica and Cosmochemica Acta*, **53**, 873–889 (1989) : "Organic sulphur in macromolecular organic matter. I. Structure and origin of sulphur containing moieties in kerogen, asphaltenes and coals as revealed by flash pyrolysis".
- [174] P.J. Heaney, C.T. Prewitt, et G.V. Gibbs, *Reviews in mineralogy*, **29**, 235–257 (1994) : "Silica".
- [175] S.M. Awramik et E.S. Barghoorn, *Precambrian Research*, **5**, 121–142 (1977) : "The Gunflint microbiota".
- [176] S.A. Tyler et E.S. Barghoorn, *Science*, **119**, 606–608 (1954) : "Occurrence of structurally preserved plants in Precambrian rocks from the Canadian shield".
- [177] M.G. Sommers, S.M. Awramik, et K.S. Woo. "Evidence for initial calcite-aragonite composition of Lower Algal Chert Mermer ooids and stromatolites, Paleoproterozoic Gunflint Formation, Ontario, Canada". NRC Research Press Web site 1229-1243, (2000) : .
- [178] M.J. Van Kranendonk, A.H. Kickman, R.H. Smithies, D.R. Nelson, et G. Pike, *Economic Geology*, **97**, 695–732 (2002) : "Geology and Tectonic Evolution of the North Pilbara terrain, Pilbara Craton, Western Australia".
- [179] Y. Kato et K. Nakamura, *Precambrian Research*, **125**, 191–243 (2003) : "Origin and global tectonic significance of Early Archaean cherts from the Marble Bar greenstone Belt, Pilbara Craton, Western Australia".
- [180] M. Ikeya, *World Scientific, Singapore*, 283 (1993) : "New applications of Electron Spin Resonance : Dating, Dosimetry and Microscopy".
- [181] M.G. Jani, R.B. Bossoli, et L.E. Halliburton, *Physical Review B*, **27**, 291–298 (1983) : "Further characterization of the E1 center in crystalline SiO_2 ".
- [182] D.R. Griffiths, G.V. Robins, N.J. Seeley, H. Chandra, D.A.C McNeil, et M.C.R. Symons, *Nature*, **300**, 435–436 (1982) : "Trapped methyl radicals in chert".
- [183] H. Chandra, M.C.R. Symons, et D.R. Griffiths, *Nature*, **332**, 526–527 (1998) : "Stable perinaphthenyl radicals in flints".

- [184] S. Mrozowski, *Carbon*, **26**, 531–541 (1988) : "ESR studies of carbonization and coalification processes. II : Biological materials".
- [185] J. Conard. Reidel, Dordrecht, (1994) : , "Magnetic Resonance : introduction, Advanced Topics and Applications to Fossil Energy".
- [186] A.Y. Bresgunov, A.A. Dubinsky, O.G. Polvektov, G.A. Vorob'eva, et Y.S. Lebedev, *Journal of Chemical Society Faraday Trans.*, **86**, 3185–3189 (1990a) : "Electron paramagnetic resonance of coals. New approaches to an old problem with multifrequency electron paramagnetic resonance and spin echo".
- [187] A.Y. Bresgunov, O.G. Polvektov, Y.S. Lebedev, A.L. Barra, L.C. Brunel, et J.B. Robert, *Chemical physics Letters*, **175**, 621–623 (1990b) : "Very high field and multifrequency ESR study of a coal sample".

Annexe 1 : Partie théorique de la RPE en impulsions

Généralités sur la RPE en impulsions

Dans le cas de la RPE en onde continue, on considère un état stationnaire d'interactions entre le rayonnement électromagnétique et le système de spins. Ainsi, la question de l'évolution dans le temps du système ne se pose pas et la simple connaissance des niveaux d'énergie suffit à interpréter un spectre RPE en onde continue. Par contre, dès que l'on quitte le régime stationnaire, il faut s'intéresser à la grandeur qui va évoluer au cours du temps et à laquelle l'appareillage va être sensible : l'aimantation \vec{M} .

On la définit comme étant le moment magnétique par unité de volume :

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^n \mu_i \text{ avec } \vec{\mu}_i = -g\beta_e \vec{S}_i \text{ les moments magnétiques de spin}$$

Dans une première partie, nous ferons une présentation du comportement classique de l'aimantation macroscopique en présence d'un champ et d'une impulsion électromagnétique et nous découvrirons comment elle évolue. Ensuite comme la vision classique ne nous permet pas de tout expliquer rigoureusement, nous présenterons le formalisme quantique des opérateurs densité et nous verrons en quoi son apport est essentiel à l'étude des systèmes de spins.

présentation

aimantation et impulsion électromagnétique

En présence de \vec{B}_0 , à l'équilibre thermique $\vec{M} = \vec{M}_0$ est aligné parallèlement au champ. En présence d'un champ magnétique pouvant dépendre du temps, l'équation du mouvement du moment magnétique est donnée par :

$$\hbar \frac{d\vec{S}}{dt} = \vec{\mu} \wedge B(t)$$

Ce qui équivaut, pour un ensemble de spins électroniques dans un champ statique \vec{B}_0 , à :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \wedge \frac{-g_e\beta_e}{\hbar} \vec{B}_0$$

Si l'on choisit une direction du champ statique suivant l'axe z^L du laboratoire de coordonnées $\{x^L, y^L, z^L\}$, l'aimantation \vec{M} est invariante si elle est alignée à l'axe z^L . Dans le cas contraire, il existe une force perpendiculaire à \vec{M} qui va la faire tourner suivant un cône d'axe \vec{B}_0 à la fréquence dite de Larmor, $\omega_S = \frac{g_e\beta_e B_0}{\hbar}$: c'est le phénomène de *précession* (figure 10 a) et b)).

Nous connaissons donc le comportement de l'aimantation en présence d'un champ magnétique. Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, la RPE nécessite deux champs magnétiques : l'un, statique \vec{B}_0 , pour lever la dégénérescence des états de spins et l'autre variable permettant de réaliser la

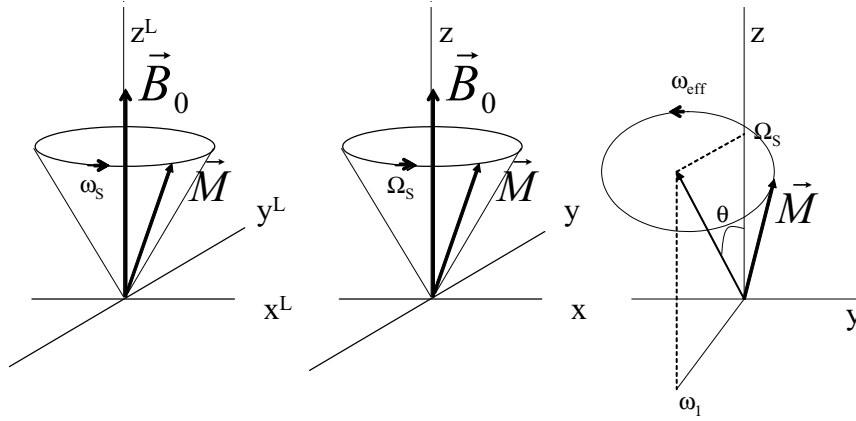


FIG. 10: Evolution de la magnétisation dans différentes situations.a)Précession de l'aimantation dans le repère du laboratoire.b)Précession de l'aimantation dans le repère tournant.c)Nutation sous l'influence de deux champs magnétiques

transition entre ces deux états. Nous allons donc nous intéresser maintenant au mouvement de \vec{M} en présence d'un champ magnétique supplémentaire \vec{B}_1 variable de fréquence micro-onde $f_{mw} = \frac{2\pi}{\omega_{mw}}$ et de coordonnées :

$$\begin{aligned} B_{1x^L}(t) &= B_1 \cos(\omega_{mw}t) \\ B_{1y^L}(t) &= B_1 \sin(\omega_{mw}t) \\ B_{1z^L}(t) &= 0 \end{aligned} \quad (1)$$

Si l'on travaille dans le repère x, y, z tournant à la fréquence f_{mw} le long de l'axe z^L , l'évolution de l'aimantation est régie par les équations suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= -(\omega_s - \omega_{mw})M_y = -\Omega_S M_y \\ \frac{dM_y}{dt} &= -(\omega_s - \omega_{mw})M_x - \frac{g_e \beta_e B_1}{\hbar} M_z = \Omega_S M_x - \omega_1 M_z \\ \frac{dM_z}{dt} &= \frac{g_e \beta_e B_1}{\hbar} M_y = \omega_1 M_y \end{aligned} \quad (2)$$

Dans la spectroscopie RPE, on peut ainsi démontrer qu'il existe deux précessions : l'une à $\Omega_S = \omega_s - \omega_{mw}$ due au champ statique et l'autre à $\omega_1 = \frac{g_e \beta_e B_1}{\hbar}$ autour de \vec{B}_1 . La superposition des deux précessions entraîne une *nutation* (figure 10) autour d'un axe incliné d'un angle $\theta = \arctan(\frac{\omega_1}{\Omega_S})$ et de fréquence $\omega_{eff} = \sqrt{\Omega_S^2 + \omega_1^2}$.

Si l'on se place à la résonance $\omega_{mw} = \omega_s$ alors $\Omega_S = 0$ et $\theta = \frac{\pi}{2}$: l'aimantation fixe dans le repère tournant va basculer suivant l'axe x afin de précesser le long de cet axe dès l'application du champ micro-onde. A l'opposé, les radiations

hors résonance n'auront aucun effet sur l'aimantation.

En conclusion, nous avons dépeint le comportement de l'aimantation en présence des deux champs magnétiques mais il faut maintenant rajouter le fait que le champ variable est appliqué sous forme d'impulsions i.e. entre un temps $t = 0$ et $t = t_p$ avec t_p de l'ordre de la nanoseconde.

application d'une impulsion électromagnétique

Dans la suite, nous allons nous placer dans le cas d'une radiation résonante ($\Omega_S = 0$) avec un champ microonde dirigé suivant l'axe x du repère du laboratoire.

Durant une impulsion de durée t_p le vecteur aimantation \vec{M} précesse autour de l'axe x ($\theta=90^\circ$). En intégrant l'équation 2 dans le cas d'un système à l'équilibre thermique ($M_z = M_0, M_x = M_y = 0$), nous trouvons les composantes de l'aimantation au temps t_p :

$$\begin{aligned}M_x &= 0 \\M_y &= -M_0 \sin(\omega_1 t_p) \\M_z &= M_0 \cos \omega_1 t_p\end{aligned}\tag{3}$$

L'application d'une impulsion résonante a donc pour effet de tourner l'aimantation \vec{M} d'un angle :

$$\beta = \omega_1 t_p\tag{4}$$

selon l'axe x.

Ensuite, nous admettons que n'importe quelle rotation de \vec{M} peut être effectuée en choisissant les phases et les durées d'impulsions idoines et que ceci reste valable pour de faibles écarts à la résonance ie $\Omega_S \ll \omega_1$.

En conclusion, les faibles durées d'impulsions ont une conséquence très importante sur l'aimantation puisqu'elle peut basculer de 90° par rapport à sa position d'équilibre alors qu'en régime stationnaire elle ne faisait que tourner à la fréquence de Larmor. On peut donc entrevoir l'existence de séquences d'impulsions qui joueraient sur l'aimantation en la faisant parcourir les "chemins" désirés. Pour cela, lorsque nous discuterons de ces expériences, il est important de retenir que la rotation est une opération non commutative si les axes de rotation diffèrent comme le démontre la figure 11 :

évolution temporelle

Nous avons supposé jusqu'ici que l'aimantation précessait à l'infini mais ceci n'est valable que si l'on néglige les différents processus de relaxation qui font revenir l'aimantation à son état d'équilibre. Nous allons supposer que ces processus de relaxation sont du premier ordre.

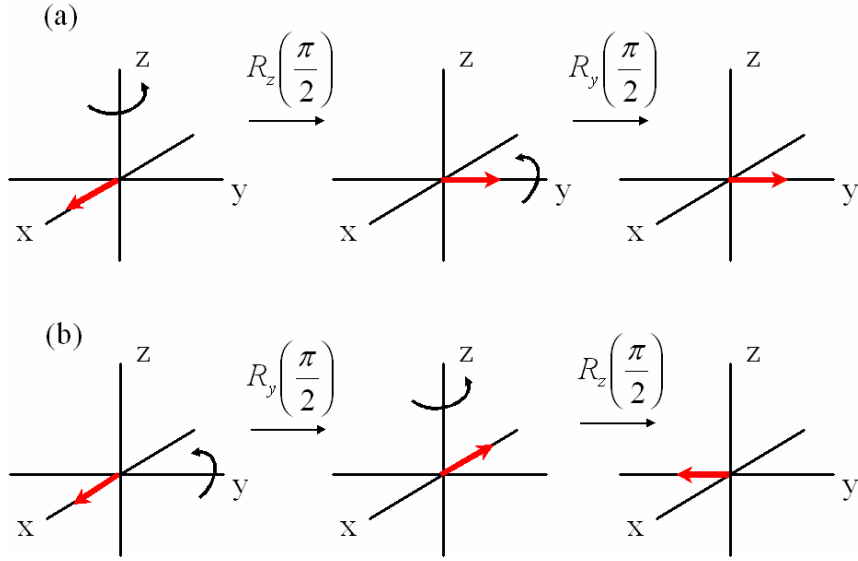


FIG. 11: Exemple de la non commutativité de la rotation une rotation de 90° suivant l'axe z et l'axe y ne donne pas le même résultat si l'on applique les rotations dans l'autre ordre

Le champ statique \vec{B}_0 introduit une anisotropie d'espace et génère un axe principal suivant la direction z . L'aimantation longitudinal le long de l'axe z relaxe vers sa position d'équilibre thermique \vec{M}_0 . Si l'on suppose que ce processus est exponentiel avec un temps caractéristique T_1 , l'aimantation M_z vérifie l'équation suivante :

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{-(M_z - M_0)}{T_1} \quad (5)$$

De la même manière, l'aimantation suivant le plan (x,y) diminue aussi à cause de la relaxation transverse. En supposant une décroissance exponentielle caractérisée par un temps T_2 en général différent de T_1 , on obtient les équations suivantes :

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = \frac{-M_{x,y}}{T_2} \quad (6)$$

Nous obtenons donc un complément du système d'équations 2 qui conduit aux *équations de Bloch* dans le repère tournant :

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= -\Omega_S M_y - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \Omega_S M_x - \omega_1 M_z - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= \omega_1 M_y - \frac{M_z - M_0}{T_1} \end{aligned} \quad (7)$$

Les solutions de ces équations sont une superposition de la nutation et d'une relaxation exponentielle des composantes du vecteur aimantation. Si l'on utilise les équations de Bloch complètes pour décrire l'application d'une impulsion électromagnétique sur un système de spins on trouve les composantes suivantes de l'aimantation transverse :

$$M_x(t) = M_0 \sin\beta \sin(\Omega_S t) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right)$$

$$M_y(t) = -M_0 \sin\beta \cos(\Omega_S t) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right)$$
(8)

Le signal complexe proportionnel à $M_y - iM_x$ est appelé la *FID* (Free Induction Decay) et est décrit par :

$$V(t) \propto \exp^{i\Omega_S t} \exp^{-\frac{t}{T_2}}$$
(9)

La figure 12 représente le retour à l'équilibre de l'aimantation ainsi que les projections selon les axes x et y.

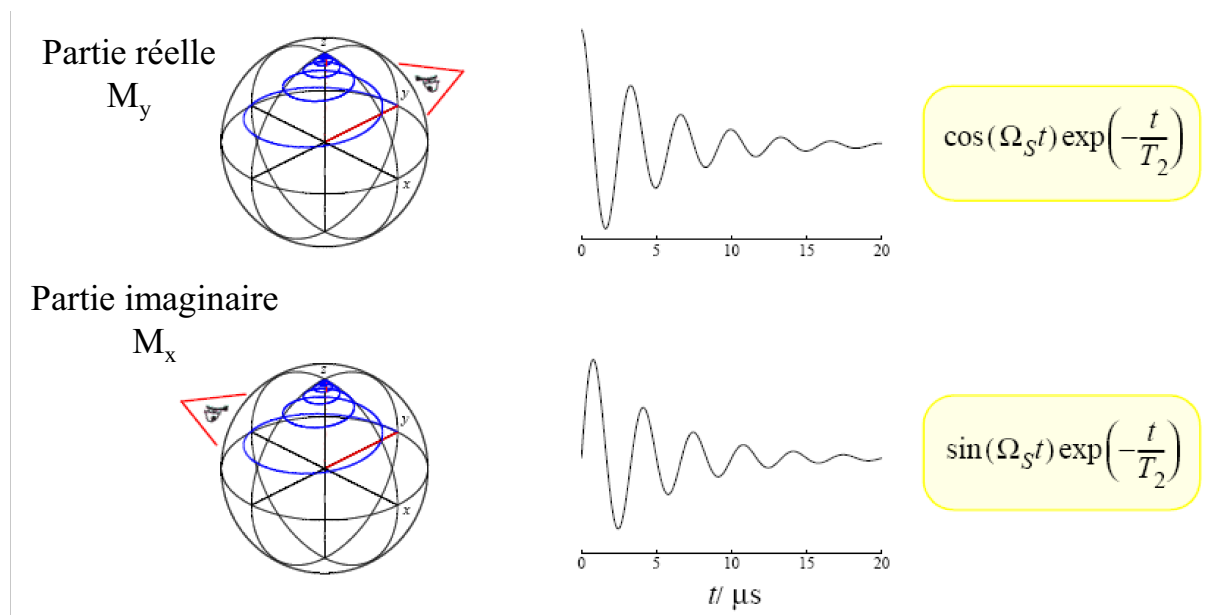


FIG. 12: Evolution du vecteur aimantation après une impulsion $\pi/2$ et des projections de l'aimantation selon les axes x et y.

En conclusion, les équations de Bloch nous permettent de visualiser l'évolution de l'aimantation dans le cas simple d'un système à deux niveaux. Cependant, ces équations ne sont plus valables dans les cas plus complexes nous concernant mais elles nous ont permis d'introduire les deux temps caractéristiques auxquels les expériences de RPE impulsionnelle sont intimement liées :

la relaxation longitudinale T_1 et la relaxation transverse T_2 . De plus, il existe un temps de relaxation transverse plus général T_m qui pourra être utilisé par la suite appelé *temps de mémoire de phase* qui regroupe tous les facteurs de perte de phase et qui inclue donc T_2 .

D'autre part, tout ceci n'est valable que si le système de spins perçoit les mêmes champs locaux (on parle alors d'*inhomogénéité*) et que les temps de relaxation sont les mêmes. La dernière étape est donc d'étudier l'influence de l'inhomogénéité sur l'évolution de système ce qui va nous faire découvrir que les phénomènes qui se produisent qui étaient d'une importance relative pour la RPE en ondes continues vont se révéler être cruciaux pour la RPE en impulsion.

Inhomogénéité dans les systèmes de spins et conséquences

a) Élargissement homogène

Un ensemble composé de plusieurs spins dont les électrons et les spins nucléaires perçoivent les mêmes champs locaux est appelé un *paquet de spins*. Le spectre RPE d'un tel système est composé de raies dites *homogènes*. La largeur de cette raie est donnée par $\Gamma_{hom} = 2/T_m$ en unité de fréquences angulaires avec T_m le temps de mémoire de phase. Pour la plupart des composés paramagnétiques $\Gamma_{hom}/2\pi$ est de l'ordre de 100 kHz ou plus ce qui correspond à un temps de relaxation transverse de l'ordre de $4\mu s$. De plus, on observe expérimentalement un élargissement homogène de la raie centrée à la résonance à cause des fluctuations du champ (spins flips).

b) Élargissement inhomogène

Une raie est élargie de manière inhomogène si elle est constituée de différents paquets de spins avec des fréquences de Larmor bien distinctes. A cause de cette distribution de fréquences la forme de raie est souvent modélisée par une gaussienne de largeur Γ_{inh} .

Les sources d'élargissement inhomogène sont nombreuses, la principale étant dans notre cas, les interactions hyperfines non résolues. L'anisotropie des tenseurs d'interaction ou bien la superposition de paquets de spins avec différentes orientations peuvent aussi contribuer à l'élargissement de la raie.

Ci-dessous sont représentés deux signaux RPE en absorption d'un système homogène et inhomogène. Si l'on irradie une raie homogène à n'importe quelle position pour saturer le système on réduit l'intensité globale du système car tous les spins ressentent le même champ. A l'opposé, dans le cas d'une raie inhomogène il se crée un trou de largeur Γ_{hom} du paquet de spins qui subit l'irradiation car seul celui-ci est saturé : cette expérience est appelée le *hole burning*.

c) Conséquences sur la RPE en impulsion

Dans ce paragraphe, nous allons étudier l'influence d'une impulsion électromagnétique sur un système homogène et sur un système contenant une faible

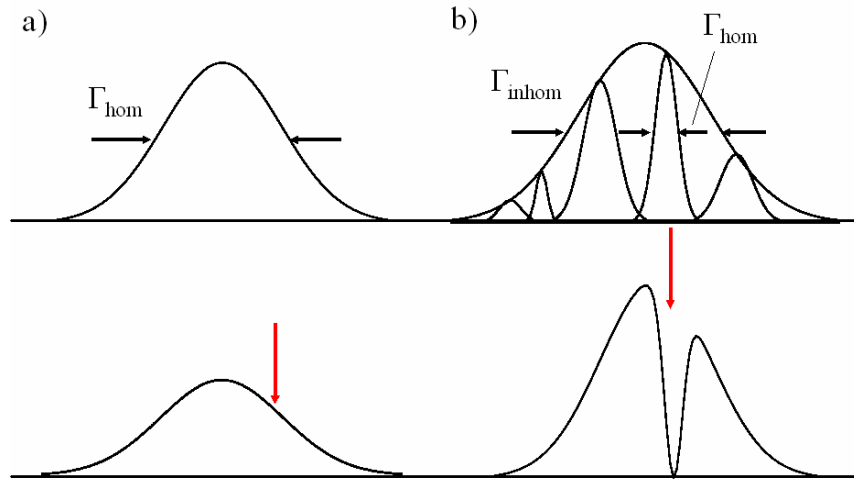


FIG. 13: raies homogènes et inhomogènes. a) raie homogène de largeur Γ_{hom} constitué d'un paquet de spins (haut). L'irradiation diminue l'intensité globale (bas). b) Raies inhomogène de largeur Γ_{inh} constitué de différents paquets de spins à des fréquences de Larmor différentes (haut). expérience de hole burning (bas)

inhomogénéité $\Gamma_{inh} \ll \omega_1$.

Dans le cas d'un paquet de spins de largeur homogène $\Gamma_{hom} = 2/T_m$ à l'équilibre thermique, une impulsion $\pi/2$ selon l'axe x fait basculer l'aimantation suivant l'axe -y. Deux situations se présentent ensuite pour la FID qui suit l'impulsion :

- $\Omega_S = 0$: durant la période d'évolution libre l'aimantation reste le long de l'axe -y et décroît en T_m (figure 14 a)). La transformée de Fourier de la FID donne un signal d'absorption de largeur Γ_{hom} centré sur $\Omega_S = 0$. Le signal suivant l'axe x est tout le temps nul.
- $\Omega_S \neq 0$: cette fois-ci, le vecteur aimantation décrit une spirale dans le plan (x,y) dans le sens des aiguilles d'une montre si $\Omega_S > 0$ et inversement si $\Omega_S < 0$ ((figure 14 b)). La transformée de Fourier de la FID est un signal d'absorption de largeur Γ_{hom} centré sur Ω_S . Cette fois-ci, l'intensité du signal suivant l'axe x est non nul et même plus précisément, en quadrature par rapport au signal suivant l'axe y.

Nous allons maintenant considérer le cas d'un paquet de spins de largeur inhomogène Γ_{inh} constitué d'une distribution de fréquences symétrique $f_{inh}(\Omega_S)$ centrée en Ω_S^c . De la même manière que précédemment, l'impulsion fait basculer l'aimantation selon l'axe y puis l'aimantation commence à précesser autour de l'axe z. Il faut ensuite distinguer de nouveau deux situations :

- $\Omega_S^c = 0$: les différents vecteurs aimantation se déphasent les uns par rapport aux autres symétriquement autour de l'axe y (figure 14 c)). La

transformée de Fourier de la FID donne un signal d'absorption centré en 0 et de forme f_{inh} . Comme le déphasage est symétrique selon l'axe y , on n'observe pas d'intensité suivant l'axe x .

- $\Omega_S^c \neq 0$: en plus du déphasage précédent, il se produit une rotation autour de l'axe z à la fréquence Ω_S^c (figure 14 d)). La transformée de Fourier donne un signal d'absorption centré en Ω_S^c et de forme de raie f_{inh} .

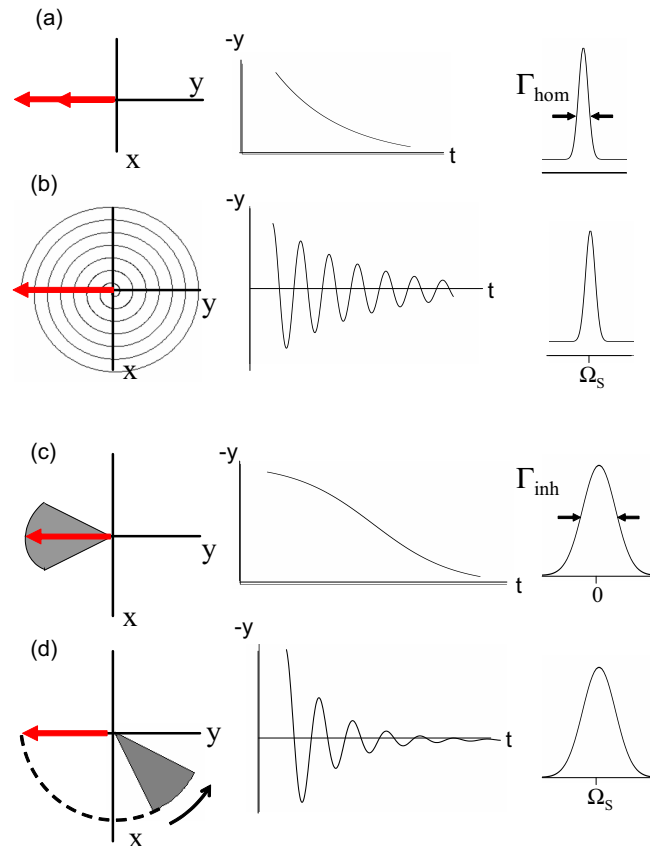


FIG. 14: Vecteurs aimantation, FID et transformées de Fourier pour des raies homogènes et inhomogènes. (a,b) Raies homogènes excitations à la résonance (a) et hors résonance (b). (c,d) raies inhomogènes, excitations à la résonance (c) et hors résonance (d)

Il reste une dernière conséquence qui découle des observations décrites précédemment et qui prendra toute son importance dans la suite. Nous avons vu dans le cas d'un système inhomogène qu'il se produisait un déphasage avec en parallèle ou non une rotation dans le repère tournant. Si l'on applique une impulsion π pour inverser la phase on peut reconstituer l'aimantation suivant l'axe y : c'est le phénomène d'**écho primaire**(figure 15).

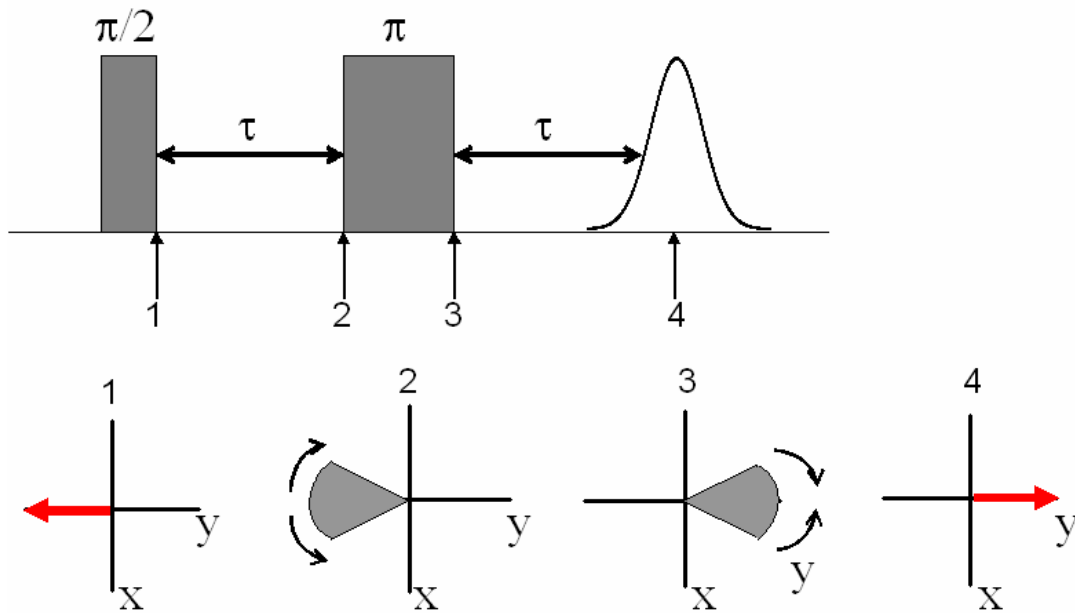


FIG. 15: séquence d'impulsions décrivant le mouvement du vecteur aimantation lors d'un écho primaire

Par contre, si le système est homogène, on observe pas de déphasage et il est donc impossible d'obtenir un écho : cette méthode est donc impliquable pour caractériser l'homogénéité d'un système.

Dans cette partie, nous avons donc découvert que l'aimantation pouvait presque être manipulée à l'envi. Cependant, pour pouvoir tirer des informations plus concrètes (constante de couplages...), il faut être capable de connaître et prédire la dynamique des spins lors de ces mouvements de l'aimantation. C'est pourquoi nous avons besoin d'un formalisme théorique plus poussé, à l'aide des *opérateurs densité*, qui va nous aider dans notre exploration de la matière organique.

systeme modele et formalisme des operateurs densite

systeme modele

La majorite des experiences en RPE en impulsion peuvent etre expliquees en considerant un systeme "a deux niveaux" constitue d'un electron $S = \frac{1}{2}$ et d'un noyau $I = \frac{1}{2}$. Cette introduction nous servira a definir les notations que nous utiliserons dans tout ce qui suivra. Dans le cas d'un systeme a deux niveaux avec un facteur g isotrope et un tenseur hyperfin axial, l'hamiltonien statique s'ecrit dans le repere tournant :

$$\begin{aligned}\hat{H}_0 &= \Omega_S S_Z + \omega_I I_Z + A S_Z I_z + B S_z I_x \\ A &= A_{//} \cos^2 \theta + A_{\perp} \sin^2 \theta = a_{iso} + T(3 \cos^2 \theta - 1) \\ B &= (A_{//} - A_{\perp}) \sin \theta \cos \theta\end{aligned}\quad (10)$$

Les quatre fonctions de base sont :

$$\begin{aligned}& \left| \alpha_S = \frac{1}{2}, \alpha_I = \frac{1}{2} \right\rangle \\ & \left| \alpha_S = \frac{+1}{2}, \beta_I = \frac{-1}{2} \right\rangle \\ & \left| \beta_S = \frac{-1}{2}, \alpha_I = \frac{1}{2} \right\rangle \\ & \left| \beta_S = \frac{-1}{2}, \beta_I = \frac{-1}{2} \right\rangle\end{aligned}\quad (11)$$

Dans cet espace, la representation matricielle de \hat{H}_0 a pour forme :

$$\hat{H}_0 = \begin{bmatrix} \left(\frac{\omega_S}{2} + \frac{\omega_I}{2} + \frac{A}{4} \right) & \frac{B}{4} & 0 & 0 \\ \frac{B}{4} & \left(\frac{\omega_S}{2} - \frac{\omega_I}{2} - \frac{A}{4} \right) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \left(\frac{-\omega_S}{2} + \frac{-\omega_I}{2} - \frac{A}{4} \right) & \frac{-B}{4} \\ 0 & 0 & \frac{-B}{4} & \left(\frac{-\omega_S}{2} + \frac{-\omega_I}{2} + \frac{A}{4} \right) \end{bmatrix}\quad (12)$$

On admet que cette matrice est diagonale avec le changement de base suivant :

$$\hat{H}_0^d = U_1 \hat{H}_0^t U_1 \text{ avec } U_1 = e^{-i(\eta_\alpha S^\alpha I_y + \eta_\beta S^\beta I_y)} = e^{-i(\xi I_y + \eta 2S_z I_y)}$$

en posant :

$$\begin{aligned}\eta_\alpha &= \arctan \left(\frac{-B}{A + 2\omega_I} \right), \eta_\beta = \arctan \left(\frac{-B}{A - 2\omega_I} \right) \\ \xi &= \frac{\eta_\alpha + \eta_\beta}{2}, \eta = \frac{\eta_\alpha - \eta_\beta}{2}\end{aligned}\quad (13)$$

Les vecteurs propres de cette matrice ont pour valeur :

$$\begin{aligned}
 |1\rangle &= \cos\left(\frac{\eta_\alpha}{2}\right) |\alpha_S, \alpha_I\rangle - \sin\left(\frac{\eta_\alpha}{2}\right) |\alpha_S, \beta_I\rangle \\
 |2\rangle &= \sin\left(\frac{\eta_\alpha}{2}\right) |\alpha_S, \alpha_I\rangle + \cos\left(\frac{\eta_\alpha}{2}\right) |\alpha_S, \beta_I\rangle \\
 |3\rangle &= \cos\left(\frac{\eta_\beta}{2}\right) |\beta_S, \alpha_I\rangle - \sin\left(\frac{\eta_\beta}{2}\right) |\beta_S, \beta_I\rangle \\
 |4\rangle &= \sin\left(\frac{\eta_\beta}{2}\right) |\beta_S, \alpha_I\rangle + \cos\left(\frac{\eta_\beta}{2}\right) |\beta_S, \beta_I\rangle
 \end{aligned} \tag{14}$$

Les valeurs propres associées sont :

$$\begin{aligned}
 |1\rangle : E_1 &= \frac{\omega_S}{2} + \frac{\omega_{12}}{2} \\
 |2\rangle : E_2 &= \frac{\omega_S}{2} - \frac{\omega_{12}}{2} \\
 |3\rangle : E_3 &= \frac{-\omega_S}{2} + \frac{\omega_{34}}{2} \\
 |4\rangle : E_4 &= \frac{-\omega_S}{2} - \frac{\omega_{34}}{2}
 \end{aligned} \tag{15}$$

avec ω_{12} et ω_{34} les fréquences du noyau considéré telles que :

$$\begin{aligned}
 |\omega_{12}| &= \left[\left(\omega_1 + \frac{A}{2} \right)^2 + \frac{B^2}{4} \right]^{1/2} \\
 |\omega_{34}| &= \left[\left(\omega_1 - \frac{A}{2} \right)^2 + \frac{B^2}{4} \right]^{1/2}
 \end{aligned} \tag{16}$$

En posant $\omega_- = \omega_{12} - \omega_{34}$ les fréquences autorisées peuvent s'écrire :

$$\begin{aligned}
 \omega_{13} &= \omega_S + \frac{\omega_-}{2} \\
 \omega_{24} &= \omega_S - \frac{\omega_-}{2}
 \end{aligned} \tag{17}$$

De la même manière, en posant $\omega_+ = \omega_{12} + \omega_{34}$, les fréquences correspondant à des transitions interdites peuvent s'écrire :

$$\begin{aligned}
 \omega_{14} &= \omega_S + \frac{\omega_+}{2} \\
 \omega_{23} &= \omega_S - \frac{\omega_+}{2}
 \end{aligned} \tag{18}$$

Nous pouvons regrouper les informations dans le schéma ci-dessous :

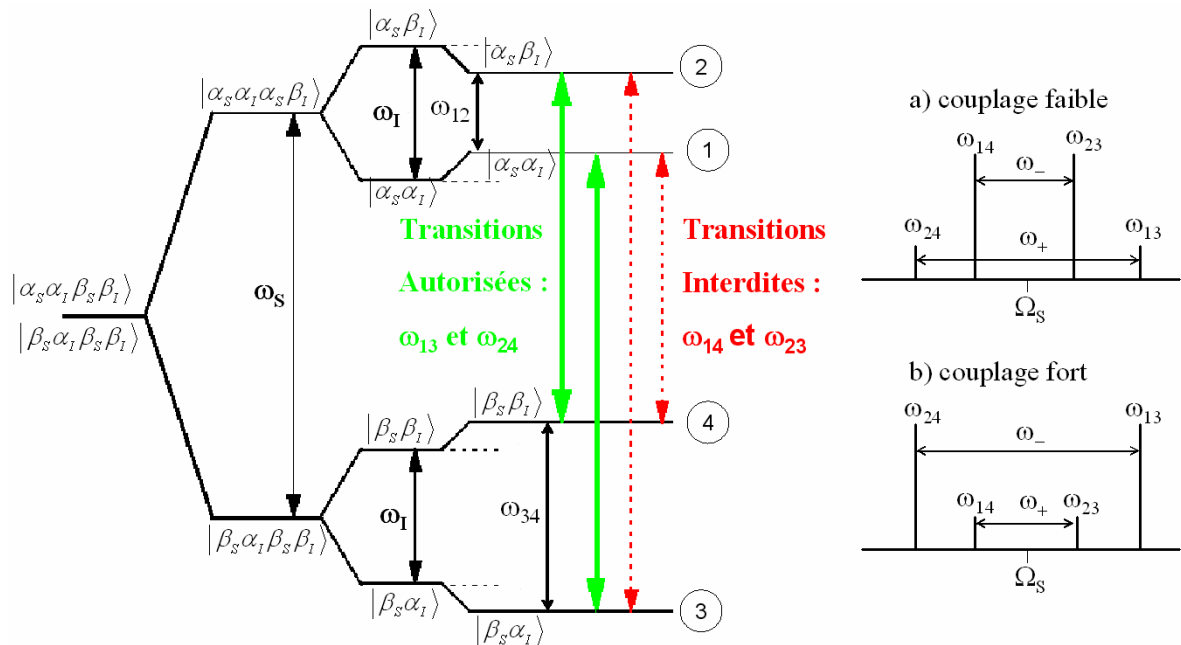


FIG. 16: diagramme de niveau d'énergie pour un système modèle à deux niveaux

Ce schéma correspond aux spectres RPE suivants dans les cas d'un fort couplage $|A| > 2 |\omega_I|$ et d'un faible couplage $|A| < 2 |\omega_I|$.

formalisme des opérateurs densité

Nous avons vu précédemment que la connaissance des niveaux d'énergies ne suffisait pas à décrire la RPE impulsionnelle et qu'il fallait s'intéresser à l'aimantation et donc à la répartition statistique des états de spins, phénomène très complexe lorsque l'on n'est plus à l'état d'équilibre. C'est pour cela que nous allons utiliser le formalisme des opérateurs densité car celui-ci va nous permettre de nous passer de la connaissance de cette répartition pour connaître l'évolution du système. Nous allons donc dans un premier temps, introduire les opérateurs densité et découvrir comment ils peuvent nous aider à décrire mathématiquement les expériences de RPE en impulsion.

La matrice densité est une entité mathématique introduite par John Von Neumann qui permet de résumer en une seule matrice tout l'ensemble possible des états quantiques d'un système physique donné à un instant donné.

Si l'on considère un état physique $|\psi\rangle$ dans un mélange statistique (fini ou infini) d'états quantiques $|\psi_i\rangle$ avec des probabilités p_i alors la matrice densité qui

représente l'ensemble de ses états a pour forme :

$$\rho = \sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \quad (19)$$

En écrivant $|\psi_i\rangle = \sum_{i=1}^n c_i |u_i\rangle$ avec $\sum_{i=1}^n |c_i|^2 = 1$, les coefficients de la matrice densité valent :

$$\rho_{np} = \sum_i p_i c_n^{i,*} * c_p^i \quad (20)$$

Les éléments diagonaux de la matrice densité correspondent à la population des états et la différence entre les éléments diagonaux représentent la **polarisation** ie le peuplement majoritaire d'un état par rapport à l'autre.

Les éléments non diagonaux quant à eux quantifient la **cohérence** ie le degré de "mélange" entre ces deux états. Une perturbation (électromagnétique ou non) permet de créer une cohérence car elle permet de passer d'un état pur à une superposition de deux états. De manière générale, la matrice densité de notre système modèle peut être schématisé de la manière suivante :

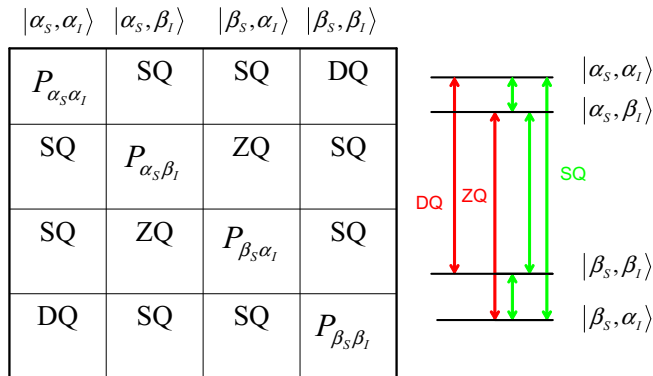


FIG. 17: éléments d'une matrice densité et les transitions (autorisées en vert et interdites en rouge) d'un système à quatre niveaux

Comme nous allons le voir juste après, dans le cas de notre système modèle, la matrice densité à l'état initial vaut :

$$\sigma = S_z = \begin{bmatrix} \overbrace{1/2}^{|\alpha_S, \alpha_I\rangle} & \overbrace{0}^{|\alpha_S, \beta_I\rangle} & \overbrace{0}^{|\beta_S, \alpha_I\rangle} & \overbrace{0}^{|\beta_S, \beta_I\rangle} \\ 0 & 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1/2 \end{bmatrix} \quad (21)$$

On peut remarquer ici qu'il n'y a pas de termes diagonaux : ceci s'explique tout simplement par le fait qu'il n'y a pas de superposition d'états possibles

car l'électron ne peut être dans deux états en même temps à l'équilibre. D'autre part, on peut exprimer la valeur moyenne d'une observable A à l'aide des opérateurs densité puisque :

$$\langle A \rangle = \sum_i p_i \langle \psi^{(i)} | A | \psi^{(i)} \rangle \quad (22)$$

On admet ensuite que l'on peut écrire l'observable de la manière suivante :

$$\langle A \rangle = \sum_{j,k=1}^n \langle u_j | \sigma | u_k \rangle \langle u_k | A | u_j \rangle = \sum_{j=1}^n \langle u_j | \sigma A | u_j \rangle = Tr [\sigma A] = Tr [A \sigma] \quad (23)$$

Ainsi la connaissance de l'opérateur densité nous permet d'accéder à $\langle S_x \rangle$ et $\langle S_y \rangle$ qui nous donnent accès à l'aimantation. Cependant, il nous reste un outil primordial à découvrir qui est l'utilisation des opérateurs produits car il va nous dire comment évolue l'opérateur densité lorsqu'il est soumis à une impulsion électromagnétique.

Etat initial d'équilibre

L'analyse d'une expérience de RPE en impulsion nécessite de connaître l'état initial de spin que l'on décrit principalement à l'aide de l'opérateur densité σ_{eq} .

L'équilibre de populations entre deux états obéit à une statistique de Boltzmann et s'écrit :

$$\sigma_{eq} = \frac{1}{Z} \exp \frac{-\hat{H}_0 \hbar}{k_B T} \quad (24)$$

avec

$$Z = Tr \left[\exp \frac{-\hat{H}_0 \hbar}{k_B T} \right] \quad (25)$$

la fonction de partition du système. De plus, la contribution qui domine l'hamiltonien statique est l'interaction Zeeman $\hat{H}_Z = \omega_S S_z$ et puisque $\hbar \omega_S \ll k_B T$ un développement limité au premier ordre conduit à :

$$\sigma_{eq} \approx 1 - \frac{\hbar \omega_S}{k_B T} S_z \quad (26)$$

L'opérateur identité étant invariant quelle que soit l'expérience, il est généralement omis. De plus, comme les constantes ne nous intéressent pas non plus

puisque que l'on ne s'intéresse qu'à l'évolution du moment de spin et non au nombre absolu de spins nous écrivons :

$$\sigma_{eq} = -S_z \quad (27)$$

Comme précisé précédemment, ces équations sont erronées pour des températures trop basses ou une fréquence trop élevée. A titre d'exemple, $\frac{\hbar\omega_S}{k_B T} < 0.1$ en bande X correspond à $T > 4.5K$, ce qui est vérifié dans toutes nos manipulations.

applications des opérateurs produits

Le formalisme des opérateurs produits consiste à décomposer σ en une combinaison linéaire d'opérateurs orthogonaux ce qui facilite l'interprétation lorsque l'on connaît le sens physique de l'opérateur. Dans le cas d'un système de spins électroniques, la base la plus couramment utilisée est la base cartésienne S_x, S_y, S_z, Id avec Id , la matrice identité car le sens physique des moyennes $\langle S_{i=x,y,z} \rangle$ correspondent à des aimantations suivant la direction $i = x, y, z$.

Dans le cas d'un système à quatre niveaux il faut effectuer le produit des deux bases car il faut tenir compte de spins nucléaires ce qui nous donne, en coordonnées cartésiennes, une base composée de seize opérateurs :

$$\begin{aligned} \{A_1, \dots, A_{16}\} &= \{S_x, S_y, S_z, Id\} \otimes \{I_x, I_y, I_z, Id\} \\ &= \\ \left\{ \frac{1}{2}Id, S_x, S_y, S_z, I_x, I_y, I_z, 2S_x I_x, 2S_y I_y, 2S_z I_z, 2S_x I_y, 2S_y I_x, 2S_y I_z, 2S_z I_y, 2S_x I_z, 2S_z I_x \right\} \end{aligned}$$

Il nous reste donc à connaître comment évolue un opérateur produit lorsqu'il est soumis à une impulsion. On admet qu'un opérateur produit A évoluant sous l'influence d'un autre opérateur produit B ce qui s'écrit, en notant ϕ l'angle de l'impulsion ou un déphasage quelconque, $e^{-i\phi B} A e^{i\phi B} = C$ ou $A \xrightarrow{\phi B} C$ est égal à :

$$A \xrightarrow{\phi B} A \cos\phi - i [B, A] \sin\phi$$

Ceci nous permet donc de mettre en équation l'application d'une impulsion puisqu'une impulsion ϕ suivant l'axe x s'écrit en termes d'opérateurs produits ϕS_x et qu'une évolution durant un temps t est équivalent à l'opérateur produit $\hat{H}_0 t$. En conséquence, on est capable de calculer un opérateur densité final lorsqu'il est soumis à différentes séquences d'impulsions et remonter ensuite à l'observable de l'appareillage l'aimantation grâce à l'équation (23) ce qui nous permet de relier théorie et pratique et ce, sans connaître la répartition statistiques des états de spins.

Nous allons considérer par exemple l'application d'une impulsion microonde

$\pi/2$ le long de l'axe x sur un système à l'équilibre thermique et son évolution sous l'action de l'hamiltonien suivant $\bar{H}_0 = \Omega_S S_Z + a_{iso} S_z I_z$. Selon l'équation 28 l'application de S_x transforme une polarisation S_z en une cohérence électronique S_y entre deux états qui correspondent à des transitions permises car des termes de type simple-quantum sont non nuls :

$$\sigma_{eq} = -S_z \xrightarrow{\pi/2 S_x} S_y = \begin{bmatrix} \underbrace{|\alpha_S, \alpha_I\rangle}_0 & \underbrace{|\alpha_S, \beta_I\rangle}_0 & \underbrace{|\beta_S, \alpha_I\rangle}_i & \underbrace{|\beta_S, \beta_I\rangle}_0 \\ 0 & 0 & -\frac{i}{2} & 0 \\ \frac{i}{2} & 0 & 0 & -\frac{i}{2} \\ 0 & \frac{i}{2} & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (28)$$

Classiquement, on observe un basculement de l'aimantation suivant le plan (x,y) (figure 18 a)). Les spins parallèles à l'axe z se retrouvent le long de l'axe x tandis que les spins antiparallèles à l'axe z se retrouvent suivant l'axe -z. Il faut maintenant étudier l'évolution de cette cohérence sous l'influence de la précession et donc du terme $\Omega_S S_z$:

$$S_y \xrightarrow{\Omega_S t S_z} \cos(\Omega_S t) S_y - \sin(\Omega_S t) S_x = \sigma_1$$

$$= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \underbrace{|\alpha_S, \alpha_I\rangle}_0 & \underbrace{|\alpha_S, \beta_I\rangle}_0 & \underbrace{|\beta_S, \alpha_I\rangle}_{e^{i(\Omega_S t + \frac{\pi}{2})}} & \underbrace{|\beta_S, \beta_I\rangle}_0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{i(\Omega_S t + \frac{\pi}{2})} \\ e^{-i(\Omega_S t + \frac{\pi}{2})} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i(\Omega_S t + \frac{\pi}{2})} & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (29)$$

L'appareillage détecte la magnétisation transverse le long de l'axe x ou y qui est donc un signal qui oscille à la pulsation Ω_S (figure 18 b)) puisque :

$$\langle S_x \rangle = Tr [\sigma S_x] = \sin(\Omega_S t) \quad (30)$$

Etudions maintenant l'influence du couplage hyperfin sur ce système :

$$\begin{aligned} \cos(\Omega_S t) S_y - \sin(\Omega_S t) S_x &\xrightarrow{a_{iso} t S_z I_z} \cos(\Omega_S t) \cos\left(\frac{a_{iso} t}{2}\right) S_y - \sin(\Omega_S t) \sin\left(\frac{a_{iso} t}{2}\right) 2 S_y I_z \\ &\quad - \sin(\Omega_S t) \cos\left(\frac{a_{iso} t}{2}\right) S_x - \cos(\Omega_S t) \sin\left(\frac{a_{iso} t}{2}\right) 2 S_x I_z \quad (31) \\ &= \sigma_2(t) \end{aligned}$$

L'interaction hyperfine a donc pour effet d'opposer la phase des cohérences électroniques. En effet, si l'on prend l'exemple de S_y , on observe qu'une partie ($\cos\frac{a_{iso} t}{2}$) de S_y continue d'osciller à la même phase tandis que l'autre partie

$(\sin \frac{a_{iso}t}{2})$ oscille en opposition de phase. Pour mieux comprendre les conséquences que cela entraîne il faut calculer la valeur moyenne de la magnétisation transverse le long des axes x et y du repère tournant :

$$\begin{aligned} \langle S_x \rangle (t) &= -\sin(\Omega_S t) \cos\left(\frac{a_{iso}t}{2}\right) = -\frac{1}{2} \sin\left(\left(\Omega_S + \frac{a_{iso}}{2}\right) t\right) - \frac{1}{2} \sin\left(\left(\Omega_S - \frac{a_{iso}}{2}\right) t\right) \\ \langle S_y \rangle (t) &= -\cos(\Omega_S t) \cos\left(\frac{a_{iso}t}{2}\right) = -\frac{1}{2} \cos\left(\left(\Omega_S + \frac{a_{iso}}{2}\right) t\right) + \frac{1}{2} \cos\left(\left(\Omega_S - \frac{a_{iso}}{2}\right) t\right) \end{aligned} \quad (32)$$

Selon l'équation 32 on observe non plus un signal qui oscille à Ω_S mais deux signaux : l'un qui tourne à $\Omega_S + \frac{a_{iso}}{2}$ et l'autre qui tourne à $\Omega_S - \frac{a_{iso}}{2}$ (figure 18c). On retrouve heureusement ce que l'on observe en RPE en ondes continues : un doublet centrée sur la fréquence de résonance et séparés de a_{iso} .

Le schéma ci-dessous récapitule de manière classique ce qui a été calculé précédemment :

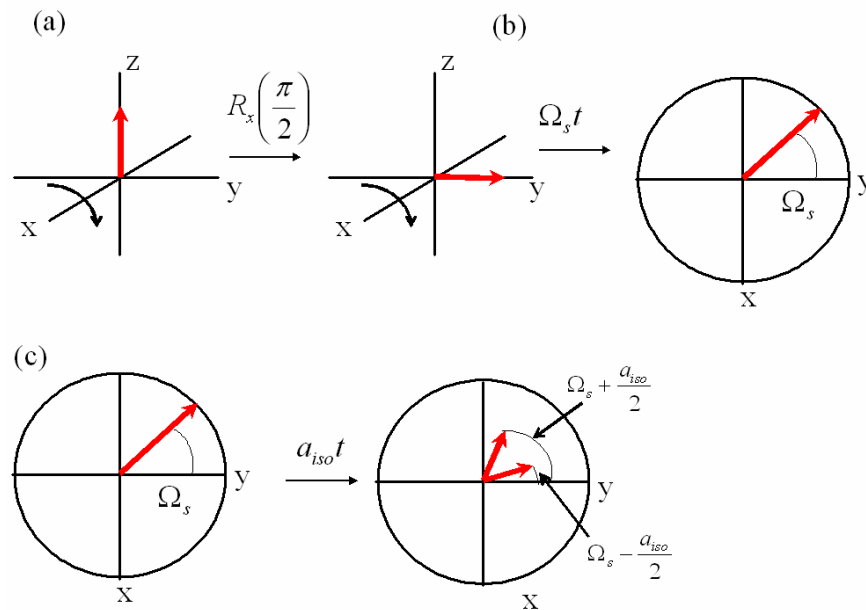


FIG. 18: représentation classique de l'application d'une impulsion électromagnétique sur un système à quatre niveaux :a) application de l'impulsion $\pi/2$.b) évolution sans interaction hyperfine.c) évolution en présence d'un couplage isotrope a_{iso} .

Il est intéressant de noter ici que si l'on ne considère que les termes séculaires du tenseur hyperfin, on observe une répartition égale des aimantations correspondant aux deux transitions hyperfines car celles sont toutes les deux permises. Nous allons étudier maintenant le cas d'un hamiltonien hyperfin général et observer les différences que l'on observe.

Si l'on considère l'hamiltonien hyperfin général dans le repère tournant $\hat{H}_0 = \Omega_S S_z + \omega_I I_z + A S_z I_z + B S_z I_x$, on voit que le terme $B S_z I_x$ ne commute pas avec les termes $\Omega_S S_z$ et $\omega_I I_z$ ce qui signifie que les vecteurs de base précédemment choisis ne sont plus vecteurs propres. Il est donc judicieux de travailler dans la base où \hat{H}_0 est diagonale pour analyser l'évolution temporelle qui suit l'impulsion électromagnétique car tous les termes de \hat{H}_0 commutent dans cette base. En conséquence on utilise la base cartésienne qui est pratique pour décrire les effets des impulsions mais l'on effectue un changement de base pour déterminer son évolution temporelle.

Si l'on applique le changement de base adéquat à S_y et que l'on applique tous les opérateurs de \hat{H}_0^d puis que l'on effectue le changement de base inverse, on peut démontrer que les aimantations transverses ont pour valeur :

$$\begin{aligned} \langle S_x \rangle (t) &= -\sin(\Omega_S t) \left[\cos^2 \eta \cos\left(\frac{\omega_- t}{2}\right) + \sin^2 \eta \cos\left(\frac{\omega_+ t}{2}\right) \right] \\ \langle S_y \rangle (t) &= \cos(\Omega_S t) \left[\cos^2 \eta \cos\left(\frac{\omega_- t}{2}\right) + \sin^2 \eta \cos\left(\frac{\omega_+ t}{2}\right) \right] \end{aligned} \quad (33)$$

En posant $\eta = \frac{(\eta_\alpha - \eta_\beta)}{2}$.

En utilisant les transformations trigonométriques de somme en produit on peut distinguer les quatre fréquences suivantes pour S_x (il en est évidemment de même pour S_y) :

$$\langle S_x \rangle (t) = \frac{1}{2} \cos^2 \eta \left(\underbrace{\sin\left(\Omega_S + \frac{\omega_-}{2}\right)t}_{(1)} + \underbrace{\sin\left(\Omega_S - \frac{\omega_-}{2}\right)t}_{(2)} \right) \quad (34)$$

$$+ \frac{1}{2} \sin^2 \eta \left(\underbrace{\sin\left(\Omega_S + \frac{\omega_+}{2}\right)t}_{(3)} + \underbrace{\sin\left(\Omega_S - \frac{\omega_+}{2}\right)t}_{(4)} \right) \quad (35)$$

On retrouve les fréquences autorisées de l'équation (17) qui sont la généralisation de la partie précédente mais cette fois-ci elles sont pondérées par le facteur $\cos^2 \eta$ qui représente la probabilité de la transition. De la même manière, on retrouve les fréquences interdites de l'équation (18) mais qui sont cette fois pondérées par $\sin^2 \eta$. Ceci se comprend aisément car η est proportionnel à B qui est la cause de la création de cohérences associées à des transitions interdites.

Plus B sera important plus la superposition sera ainsi que la probabilité de transition. Enfin, si $\eta = 0$ et $\omega_- = a_{iso}$, nous retrouvons bien entendu l'équation de fréquence : magnétrans du cas isotrope.
La figure 19 résume le résultat :

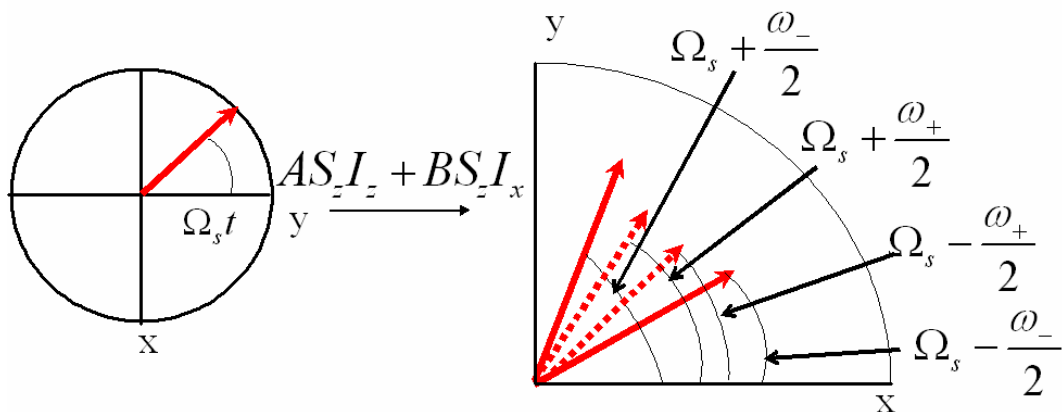


FIG. 19: représentation classique de l'application du tenseur hyperfin sur le système modèle. en trait plein sont représentés les vecteurs aimantation tournant aux fréquences autorisées tandis qu'en trait pointillé correspondent les vecteurs tournants aux transitions interdites

Nous avons donc pu voir la signification physique de quelques opérateurs produits de spin sur notre système modèle. Le tableau ci-dessous regroupe les significations de tous les opérateurs produits que ce système pourra rencontrer :

Opérateur produit	Interprétation physique
S_x, S_y	Cohérence électronique due à une transition SQ (autorisée)
S_z	Polarisation de spin électronique
$2S_z I_z$	Polarisation du deuxième ordre : spin nucléaire et électronique
$2S_x I_x, 2S_x I_y, 2S_y I_x, 2S_y I_y$	Cohérence électronique due à une transition ZQ ou DQ (interdite)
$2S_x I_z, 2S_y I_z$	Cohérence électronique en anti-phase

Application d'une séquence d'impulsions

Après avoir vues les conséquences d'une impulsion sur le système modèle nous allons dans cette partie montrer qu'une succession d'impulsions permet de manipuler véritablement les états de spins en faisant apparaître ou en supprimant des termes de l'opérateur densité. Dans la suite, nous distinguerons quatre types d'expériences : le cyclage de phase qui permet d'augmenter la résolution de nos spectres ou de sélectionner des expériences, la **polarisation** où l'information est contenue dans les spins électroniques et nucléaires

et enfin nous étudierons les expériences de **cohérences** électroniques et/ou nucléaires qui nous permettent d'accéder aux grandeurs caractéristiques du système (constantes de couplages dipolaire ou isotrope par exemple).

le cyclage de phase

Pour comprendre l'importance de cette expérience nous allons prendre l'exemple d'une séquence de deux impulsions suivant l'axe x séparées par un temps τ que l'on schématise de la manière suivante $(\pi/2)_x - \tau - (\pi/2)_x$. Cette séquence va être appliquée à un système constitué d'un spin $S = \frac{1}{2}$ sans interaction hyperfine.

Le formalisme des opérateurs produits nous montre que la matrice densité décrivant le système avant la seconde impulsion est σ_2 :

$$\sigma_{eq} = -S_z \xrightarrow{\pi/2S_x} S_y \xrightarrow{\Omega_S\tau S_z} \sigma_2 \quad (36)$$

$$\sigma_2 = \cos(\Omega_S\tau) S_y - \sin(\Omega_S\tau) S_x \quad (37)$$

La seconde impulsion le long de l'axe x a simplement pour effet de polariser S_y car le terme en S_x n'est pas affecté. Nous obtenons donc la matrice densité σ_3 :

$$\sigma_2 \xrightarrow{\pi/2S_x} \sigma_3 = \cos(\Omega_S\tau) S_z - \sin(\Omega_S\tau) S_x \quad (38)$$

Il est intéressant de remarquer ici que l'on peut séparer l'un ou l'autre des termes de σ_3 en répétant la même expérience en changeant la phase de la seconde impulsion de x en $-x$. En effet si l'on applique l'opérateur $-\pi/2S_x$, on obtient :

$$\sigma_2 \xrightarrow{-\pi/2S_x} -\cos(\Omega_S\tau) S_z - \sin(\Omega_S\tau) S_x = \sigma'_3 \quad (39)$$

On peut donc définir ici le **cyclage de phase** qui consiste à répéter une succession de séquences impulsionsnelles en changeant les phases de l'une ou plusieurs des impulsions pour sélectionner une expérience particulière. Dans le cas présent, en additionnant les signaux des deux séquences à deux impulsions $(\pi/2) - \tau - (\pi/2)$ on sélectionne un "chemin" où simplement la cohérence est générée. De la même manière, en soustrayant les signaux des deux séquences, on sélectionne un autre "chemin" qui génère simplement de la polarisation.

construction de blocs pour générer, transférer et détecter la polarisation et la cohérence

Nous allons maintenant étudier de manière générale les différentes expériences de type cohérence et polarisation que l'on peut mener en RPE impul-

sionnelle en décomposant les séquences d'impulsions en sous-séquences distinctes ou **blocs**. Nous considérerons dans ce qui suit que nous partons de l'état d'équilibre et nous nous appuyerons sur le vocabulaire de la RMN (indiqué en italique) pour décrire le système.

Le premier bloc appelée *période de préparation* est l'application d'une sous-séquence d'impulsions qui va jouer le rôle de **générateur** de cohérence ou de polarisation. Après le système évolue sous l'influence de \hat{H}_0 : Ceci est la *période d'évolution* qui marque la cohérence liée à la fréquence de transition. On applique ensuite un autre bloc appelé *période de mélange* où différents transferts d'aimantation peuvent se produire, par exemple une cohérence électronique transférée d'une transition à une autre ou une cohérence nucléaire transférée en polarisation ce qui entraîne nécessairement une deuxième *période d'évolution*. Ce deuxième bloc laisse sa place au dernier appelé *période de détection* où l'on observe une cohérence électronique S_x ou S_y . Ci-dessous est représenté un schéma récapitulant les différents blocs nécessaires à la construction d'une expérience en RPE impulsionnelle :

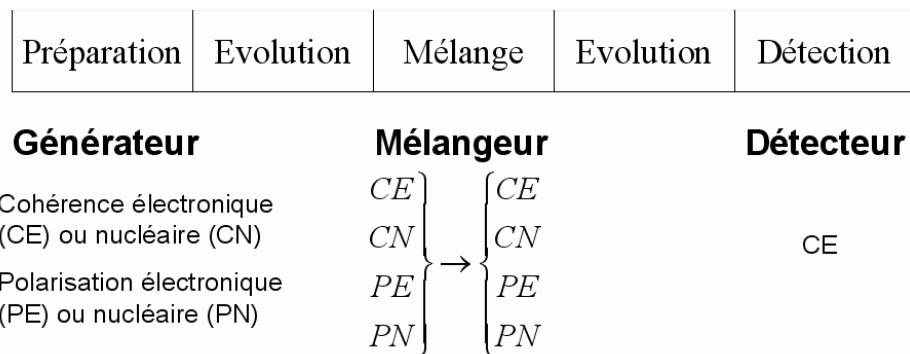


FIG. 20: Schéma d'une expérience en RPE impulsionnelle

Dans la suite nous allons présenter les différents blocs appliqués au système modèle déjà défini et en illustrant leur influence sur les matrices densités. De plus, nous nous restreindrons au cas le plus simple d'impulsions idéales et non sélectives.

Expériences liées à la polarisation

génération de polarisation

Les deux blocs qui permettent de générer une polarisation de spins peuvent être de deux types :

le premier est d'appliquer une impulsion microonde avec un angle π le long de l'axe x pour inverser la polarisation de toutes les transitions permises d'un

spectre RPE :

$$\sigma_{eq} \xrightarrow{S_x} S_z \quad (40)$$

L'impulsion échange les valeurs des éléments diagonaux de deux états de spin m_S .

L'autre méthode est d'utiliser le générateur $\pi/2 - \tau - \pi/2$ constitué de deux impulsions séparées par un temps τ . La première impulsion crée une cohérence correspondant à une transition électronique autorisée qui évolue durant un temps τ puis est transférée en polarisation par la seconde impulsion $\pi/2$.

$$\begin{aligned} \sigma_{eq} &= -S_z \xrightarrow{\frac{\pi}{2} S_x} S_y \\ &\xrightarrow{\hat{H}_0} -\cos(\Omega_S \tau) \sin\left(\frac{A_S}{2} \tau\right) 2S_x I_z - \sin(\Omega_S \tau) \cos\left(\frac{A_S}{2} \tau\right) S_x \\ &\quad - \sin(\Omega_S \tau) \sin\left(\frac{A_S}{2} \tau\right) 2S_y I_z + \cos(\Omega_S \tau) \cos\left(\frac{A_S}{2} \tau\right) \\ &\quad S_y \xrightarrow{\frac{\pi}{2} S_x} \cos(\Omega_S \tau) \cos\left(\frac{A_S}{2} \tau\right) S_z - \sin(\Omega_S \tau) \sin\left(\frac{A_S}{2} \tau\right) 2S_z I_z \end{aligned} \quad (41)$$

Il se crée donc une polarisation et un ordre à deux spins. Les deux termes dépendent du temps τ , du couplage hyperfin A_S et du décalage à la résonance Ω_S . L'ordre à deux spins n'existe que si $A_S \neq 0$ et que si la fréquence microonde diffère de la fréquence de Larmor. A l'opposé, la polarisation ne dépend pas du couplage hyperfin puisque dans ce cas, elle est simplement donné par la valeur de $\cos(\Omega_S \tau) S_z$.

Dans le cas d'une distribution de paquets de spins inhomogènes, l'utilisation d'un générateur $\pi/2 - \tau - \pi/2$ crée un *réseau de polarisation*. En effet, si l'on prend l'exemple d'une distribution de Ω_S supposée gaussienne et que l'on applique la séquence ci-dessous on constate que l'aimantation suivant l'axe z variera sinusoidalement en fonction de Ω_S le tout étant pondéré par la distribution (figure 22 b)).

transfert de polarisation

Avant le rétablissement de l'équilibre thermique on peut modifier la polarisation à l'aide de mélangeurs de polarisation dont on présente ici quelques exemples :

une impulsion micro-onde π inverse la polarisation de notre système modèle de la forme $aI_z + bS_z + c2S_z I_z$ en $aI_z - bS_z - c2S_z I_z$. Parallèlement une impulsion radiofréquence π inverse la polarisation nucléaire sans affecter la polarisation électronique.

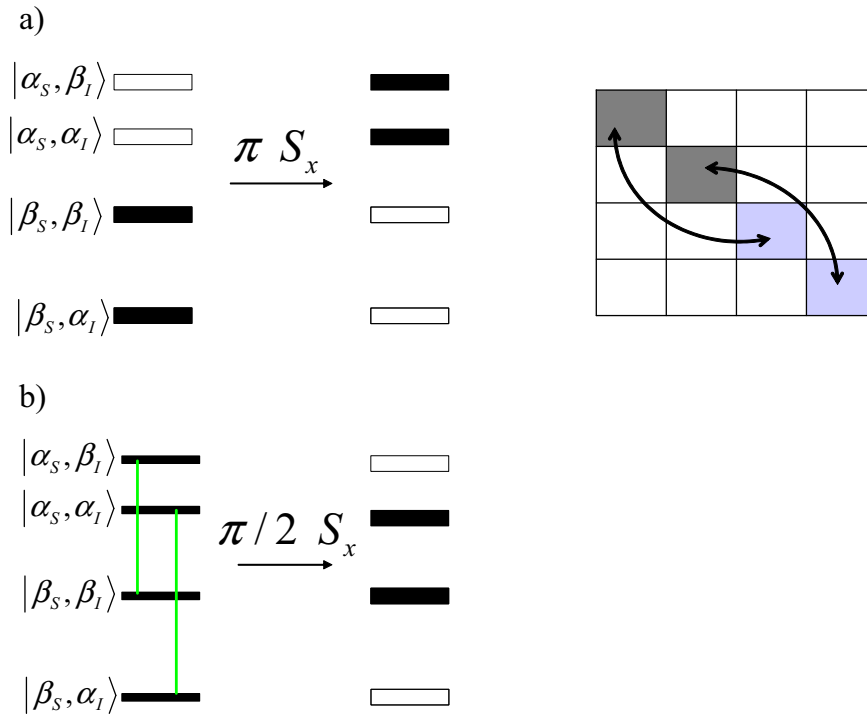


FIG. 21: Effet de différents générateurs de polarisation sur les éléments de la matrice densité. Les niveaux d'énergies représentés par des traits fins ne tiennent pas compte de la population de états. Par contre ceux en traits pleins correspondent à des états plus peuplés que les niveaux d'énergie vides. Les traits verticaux traduisent l'évolution de la cohérence entre deux états liés par des règles de sélections autorisées (vert) ou interdites (rouge). Les cases de la matrice densité en foncé correspondent à l'état initial et en clair à l'état final. Les cases vides décrivent les cohérences ou des polarisations non atteintes.

De plus, il existe d'autres méthodes ne faisant pas appel aux impulsions électromagnétiques pour transférer une partie de la polarisation. Il s'agit d'appliquer des perturbations durant la période de mélange comme par exemple, un changement rapide du champ statique B_0 , un gradient de champ ou l'application d'un champ électrique.

Détection de la polarisation

La détection se fait grâce au transfert de ce que l'on étudie en cohérence électronique observable que cela sous forme de FID, d'échos primaire ou stimulé.

1) impulsion $\pi/2$ non sélective

Dans le cas d'un peigne de polarisation périodique généré par une séquence $\pi/2 - \tau - \pi/2$ l'impulsion $\pi/2$ de détection permet de former un écho stimulé.

La position de celui-ci représente la fréquence du peigne tandis que la forme de l'écho représente son enveloppe. Cette séquence constituée par ce générateur de polarisation suivi d'une impulsion $\pi/2$ est qualifiée d'expérience de Mims.

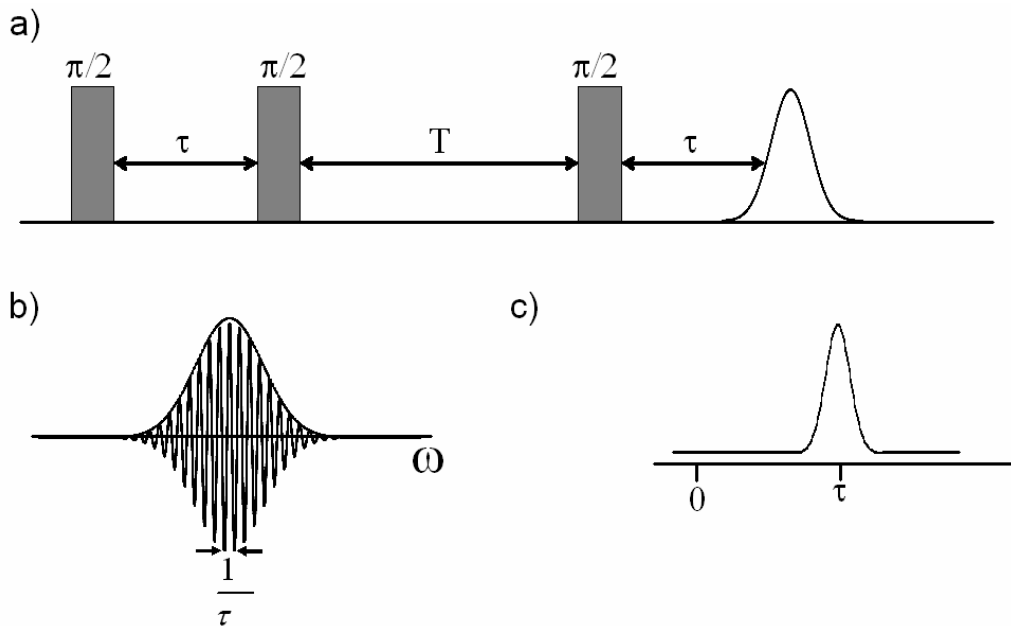


FIG. 22: Expérience de Mims. a) description de la séquence d'impulsions. b) Réseau de polarisation formée après la deuxième impulsion. c) signal transitoire observé après la troisième impulsion constitué d'un écho stimulé au temps τ après la troisième impulsion.

Si l'on applique cette fois-ci cette impulsion $\pi/2$ de détection juste après une impulsion π de polarisation, on obtient une FID. La transformée de Fourier de cette FID reconstitue le spectre RPE non déformée tant qu'il n'y a pas de troncature des données à cause des temps morts des appareils. Cette séquence est celle pratiquée par la RMN à transformée de Fourier ou FT-RMN.

2) détection par un écho à 2 impulsions

La séquence $\pi/2 - \tau - \pi$ consiste à refocaliser la polarisation sous forme d'écho primaire ce qui signifie que la valeur de l'intégrale de l'écho sera proportionnel à la polarisation.

Expériences liées à la cohérence électronique

Génération de cohérence électronique

impulsion $\pi/2$ non sélective

Une impulsion micro-onde $\pi/2$ selon l'axe x transforme l'état d'équilibre de la manière suivante :

$$\sigma_{eq} \xrightarrow{\pi/2 S_x} \cos(\eta) S_y - \sin(\eta) 2S_x I_y \quad (42)$$

Elle crée donc une cohérence électronique correspondant à des transitions autorisées (1,3) et (2,4) pondérés par la facteur $\cos(\eta)$ et une autre cohérence électronique correspondant à des transitions interdites (1,4) et (2,3) pondérés par $\sin(\eta)$. Le diagramme à quatre niveaux et la matrice densité correspondante sont montrés ci dessous :

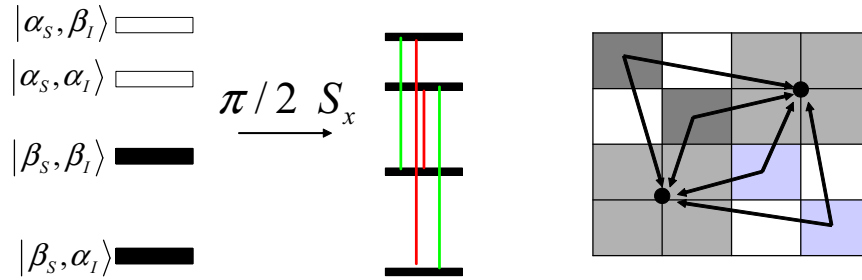


FIG. 23: générateur de cohérence électronique par l'application d'une impulsion $\pi/2$

générateur de cohérence à deux quanta $\pi/2 - \tau - \pi/2$

Dans un système contenant deux spins électroniques couplés, une double cohérence électronique peut être créée par la séquence $\pi/2 - \tau - \pi/2$. Pour cela, nous allons considérer le cas de deux spins électroniques isolés $S_A = \frac{1}{2}$ et $S_B = \frac{1}{2}$ soumis à l'hamiltonien suivant :

$$\hat{H}_{AB} = \Omega_A S_z^A + \Omega_B S_z^B + \omega_{ee} S_z^A S_z^B \quad (43)$$

qui est valide dans le cas d'un couplage faible $|\Omega_A - \Omega_B| \gg \omega_{ee}$.

La première impulsion $\pi/2$ le long de l'axe x crée une cohérence à un quantum $S_y^A + S_y^B$ à partir de l'état d'équilibre thermique $-(S_z^A + S_z^B)$. Après une période de précession libre de durée τ , l'opérateur densité est donné par :

$$\begin{aligned} \sigma_1 = & \cos(\Omega_A \tau) \cos\left(\frac{\omega_{ee}\tau}{2}\right) S_y^A - \sin(\Omega_A \tau) \cos\left(\frac{\omega_{ee}\tau}{2}\right) S_x^A \\ & - \cos(\Omega_A \tau) \sin\left(\frac{\omega_{ee}\tau}{2}\right) 2S_x^A S_z^B - \sin(\Omega_A \tau) \sin\left(\frac{\omega_{ee}\tau}{2}\right) 2S_y^A S_z^B \\ & + \cos(\Omega_B \tau) \cos\left(\frac{\omega_{ee}\tau}{2}\right) S_y^B - \sin(\Omega_B \tau) \cos\left(\frac{\omega_{ee}\tau}{2}\right) S_x^B \\ & - \cos(\Omega_B \tau) \sin\left(\frac{\omega_{ee}\tau}{2}\right) 2S_z^A S_x^B - \sin(\Omega_B \tau) \sin\left(\frac{\omega_{ee}\tau}{2}\right) 2S_z^A S_y^B \end{aligned} \quad (44)$$

Une deuxième impulsion $\pi/2$ le long de l'axe x agit sur les termes en $2S_x^A S_z^B$ et $2S_z^A S_x^B$ pour créer une cohérence à zéro quantum et deux quanta :

$$\sigma_2^{ZQ,DQ} = \sin\left(\frac{\omega_{ee}\tau}{2}\right) [\cos(\Omega_A \tau) 2S_x^A S_y^B + \cos(\Omega_B \tau) 2S_y^A S_x^B] \quad (45)$$

Ceci peut-être visualisé à l'aide de la matrice densité ci-dessous qui permet de mettre en évidence les valeurs non nulles correspondant aux cohérences créées :

$$\sigma_2^{ZQ,DQ} = \frac{1}{4} \sin\left(\frac{\omega_{ee}\tau}{2}\right)$$

		ZQ	DQ
0	0	0	$-\text{icos}(\Omega_A \tau)$ $-\text{icos}(\Omega_B \tau)$
0	0	$\text{icos}(\Omega_A \tau)$ $-\text{icos}(\Omega_B \tau)$	0
0	$-\text{icos}(\Omega_A \tau)$ $\text{icos}(\Omega_B \tau)$	0	0
$\text{icos}(\Omega_A \tau)$ $\text{icos}(\Omega_B \tau)$	0	0	0

FIG. 24: matrice densité de $\sigma_2^{ZQ,DQ}$.

Il faut remarquer ici que la matrice ci-dessus est différente des autres matrices densité présentées car la base n'est composée que de couples de spins électroniques et non plus de couples de spins électroniques et nucléaires.

Il suffit ensuite d'appliquer le cyclage de phase approprié, en l'occurrence $[(x, x) - (y, y) + (-x, -x) - (-y, -y)]$, afin de ne sélectionner que le terme lié à la cohérence à deux quanta :

$$\sigma_2^{DQ} = \frac{1}{2} \sin\left(\frac{\omega_{ee}\tau}{2}\right) [\cos(\Omega_A \tau) + \cos(\Omega_B \tau)] (2S_y^A S_x^B + 2S_x^A S_y^B) \quad (46)$$

Grâce à la matrice ci-dessous (figure 25) on se rend compte que les termes correspondant à des transitions à zéro quantum ont été éliminés. Cette cohérence

$$\sigma_2^{zQ,DQ} = \frac{1}{4} \sin\left(\frac{\omega_{ee}\tau}{2}\right)$$

			DQ
	0	0	0
	0	0	0
	0	0	0
	0	0	0
	$i\cos(\Omega_A\tau)$	0	0
	$i\cos(\Omega_B\tau)$	0	0

FIG. 25: matrice densité de σ_2^{DQ}

à deux quanta peut être vue en termes de niveaux énergétiques à l'aide de deux diagrammes dont deux niveaux électroniques de même m_S seraient liés par une cohérence.

transfert de cohérence électronique par une impulsion microonde π

Une impulsion π change simplement le signe des termes de la matrice densité. En conséquence, lors de l'évolution libre qui suit l'impulsion, une partie de la cohérence correspondant à la même transition continue d'évoluer mais avec un signe opposé et peut donc être rephasé pour former un écho primaire, tandis que l'autre partie est transférée dans les trois autres transitions (calcul similaire à celui réalisé dans l'équation 29). Celles-ci sont aussi rephasées pour former un *écho par transfert de cohérence électronique* qui est à l'origine des expériences de type ESEEM.

détection de la cohérence électronique

La période de détection consiste simplement à observer l'évolution libre qui permet de visualiser la cohérence électronique sous forme de FID ou d'écho. Cette détection peut être artificiellement retardé à l'aide d'une impulsion $\pi/2$ qui transfère la cohérence électronique en polarisation.

Expériences liées à la cohérence nucléaire

Les expériences mettant en jeu la cohérence nucléaire ont une bien meilleure résolution que celles basées sur la cohérence électronique car la relaxation transverse nucléaire est beaucoup plus lente que l'électronique. Ceci a non seulement une conséquence sur la largeur des raies mais aussi cela offre une plus grande variété d'expériences permettant de refocaliser la cohérence en écho.

générateur de cohérence nucléaire

séquence à deux impulsions $\pi/2 - \tau - \pi/2$

Cette séquence que l'on retrouve une fois de plus est la plus utilisée pour générer une cohérence nucléaire. Dans le cas d'un système modèle contenant un couplage hyperfin avec une composante anisotrope, la première impulsion crée des cohérences électroniques correspondant à des transitions autorisées et interdites qui évoluent ensuite durant un temps τ . La deuxième impulsion permet de transférer la cohérence électronique en polarisation et en cohérence nucléaire. Après la deuxième impulsion l'opérateur densité est donné par :

$$\begin{aligned} \sigma = & \cos(\Omega_S \tau) \left[\cos^2 \eta \cos\left(\frac{\omega_-}{2} \tau\right) + \sin^2 \eta \cos\left(\frac{\omega_+}{2} \tau\right) \right] S_z \\ & + \sin(\Omega_S \tau) \left[\cos^2 \eta \sin\left(\frac{\omega_-}{2} \tau\right) 2S_z I_z + \sin^2 \eta \sin\left(\frac{\omega_+}{2} \tau\right) I_z \right] \\ & - \sin(\Omega_S \tau) \sin(2\eta) \sin\left(\frac{\omega_{34}}{2} \tau\right) \left[\cos\left(\frac{\omega_{12}}{2} \tau\right) I_x^{12} + \sin\left(\frac{\omega_{12}}{2} \tau\right) I_y^{12} \right] \\ & - \sin(\Omega_S \tau) \sin(2\eta) \sin\left(\frac{\omega_{12}}{2} \tau\right) \left[\cos\left(\frac{\omega_{34}}{2} \tau\right) I_x^{34} + \sin\left(\frac{\omega_{34}}{2} \tau\right) I_y^{34} \right] \end{aligned} \quad (47)$$

Les deux premiers termes représentent la polarisation tandis que les deux termes suivants traduisent la cohérence nucléaire au sein des deux sous-espaces $m_S = \pm \frac{1}{2}$. On peut remarquer ici que l'amplitude et la phase de la cohérence nucléaire dépendent du temps τ et de l'écart à la résonance Ω_S . L'amplitude du terme oscillant à la fréquence ω_{13} est en effet, proportionnel à $\sin\left(\frac{\omega_{34}\tau}{2}\right)$ ce qui signifie que qu'il n'y a pas de cohérence créée pour $\tau = \frac{2\pi}{\omega_{34}}$: c'est le phénomène de **blind-spot**. On peut contourner ce problème en enregistrant le signal à différents valeurs de τ ou en se plaçant à des valeurs très faibles de τ inférieures à $\min(2\pi/\omega_{12}, 2\pi/\omega_{34})$. On peut résumer tout ceci à l'aide du diagramme ci-dessous :

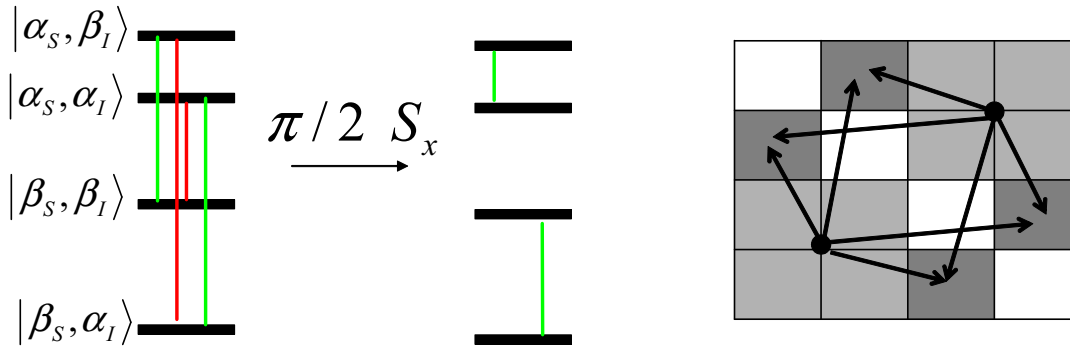


FIG. 26: générateur de cohérence nucléaire $\pi/2 - \tau - \pi/2$. La cohérence électronique créée par la première impulsion $\pi/2$ est transférée par la seconde impulsion en cohérence nucléaire.

séquence à trois impulsions $\pi/2)_x - \tau - \pi)_x - \tau - \pi/2)_y$

Les deux premières impulsions créent un écho primaire au temps τ après la deuxième impulsion. La troisième impulsion qui fait un angle de 90° avec les deux précédentes appliquée au moment où se forme l'écho permet de transférer la cohérence électronique en cohérence nucléaire, ce qui donne l'opérateur densité suivant :

$$\begin{aligned} \sigma = & -\frac{\sin 2\eta}{2} 2\sin^2 \eta \sin\left(\frac{\omega_-}{2}\tau\right) \left[\cos\left(\frac{\omega_+}{2}\tau\right) - \cos\left(\frac{\omega_-}{2}\tau\right)\right] I_x \\ & + 2\cos^2 \eta \sin\left(\frac{\omega_+}{2}\tau\right) \left[\cos\left(\frac{\omega_-}{2}\tau\right) - \cos\left(\frac{\omega_+}{2}\tau\right)\right] 2S_z I_x \\ & + \cos 2\eta [\cos(\omega_\alpha \tau) + \cos(\omega_\beta \tau) - 1] \\ & + \sin^2 \eta \cos(\omega_- \tau) - \cos^2 \eta \cos(\omega_+ \tau) 2S_z I_y \end{aligned} \quad (48)$$

On constate ici que toutes les fréquences sont refocalisées au moment où la troisième impulsion est appliquée ce qui implique que la cohérence nucléaire ne dépend pas de Ω_S : on n'observe ainsi pas de phénomène de blind-spot et le signal sera plus intense que dans le cas d'un générateur à deux impulsions.

transfert de cohérence nucléaire par une impulsion π

Une impulsion microonde π fait basculer les spins et inverse donc les champs hyperfins \vec{B}_{hf} des noyaux. Ceci se traduit par un transfert de cohérence nucléaire d'un état de spin m_S vers l'autre état m_S .

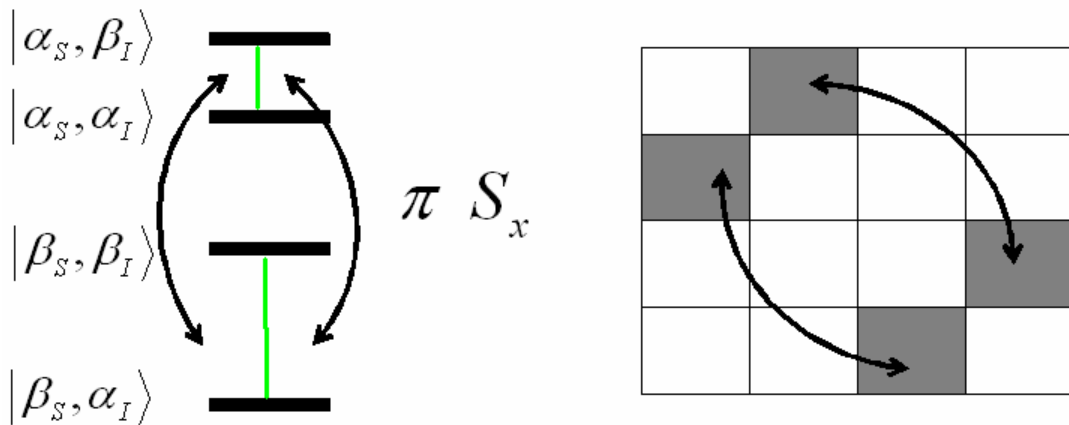


FIG. 27: Transfert de la cohérence nucléaire d'un état de spin m_S vers un autre état de spin m_S

.2.1 détection de la cohérence nucléaire

Pour être détectée la cohérence nucléaire doit être retransférée en cohérence électronique puisque l'observable est S_x et $Tr[\sigma S_x] = 0$ quand σ ne contient que des termes de cohérences nucléaires. Dans le cas d'expériences basées sur le générateur $\pi/2 - \tau - \pi/2$, il suffit d'utiliser une impulsion $\pi/2$ pour créer un écho stimulé au temps τ après l'impulsion.

Nous avons donc vu les deux manières d'aborder la RPE impulsionnelle : le point de vue classique qui permet de visualiser les séquences les plus simples mais qui trouve rapidement ses limites. L'autre utilisant les opérateurs densité, plus rigoureuse, permet de prendre la mesure des potentialités de cette technique. Les séquences utilisées sont décrites succinctement dans le chapitre II.

Annexe 2 : Résultats obtenus par RPE en onde continue

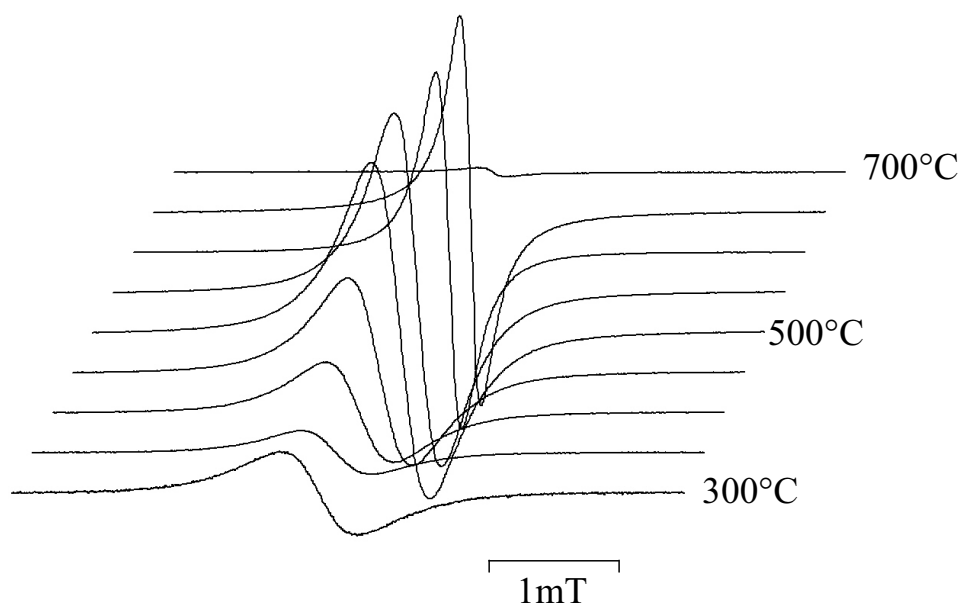


FIG. 28: Spectres RPE réalisés à température ambiante, sous vide, après chaque traitement thermique de 15 min effectué tous les 50°C sur un gel de silice contenant de l'ADN. Les paramètres d'acquisition variant selon les spectres, l'intensité a été normée. Chaque spectre est enregistré avec une puissance micro-onde évitant la saturation du signal.

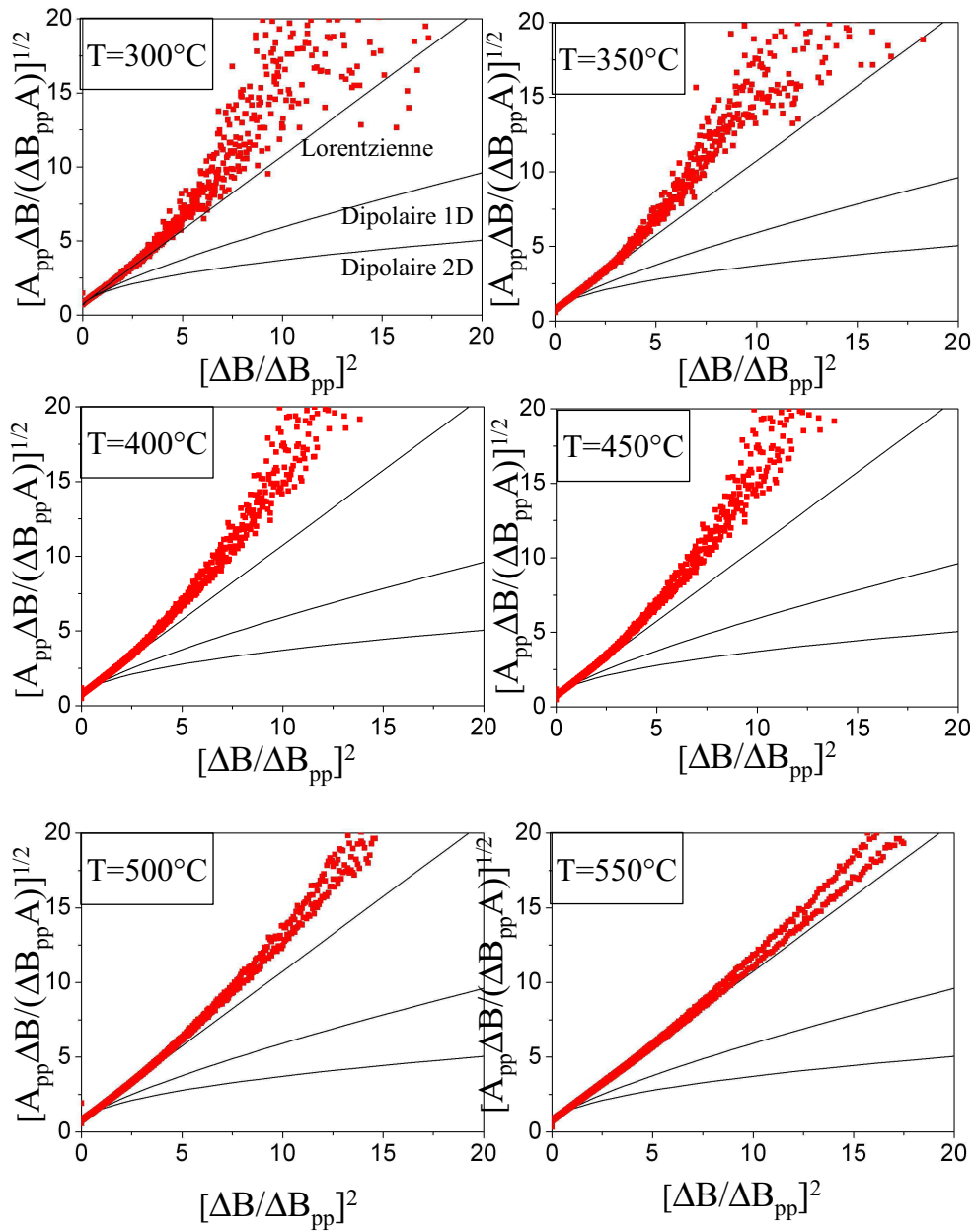


FIG. 29: Evolution de la forme de raie des radicaux $\text{MOI}\bullet$ avec la température de traitement thermique pour l'ADN encapsulée dans la silice sol-gel. Les courbes en trait plein correspondent aux courbes théoriques pour des raies Lorentzienne et supra-Lorentzienne (dipolaire 2D et 1D).

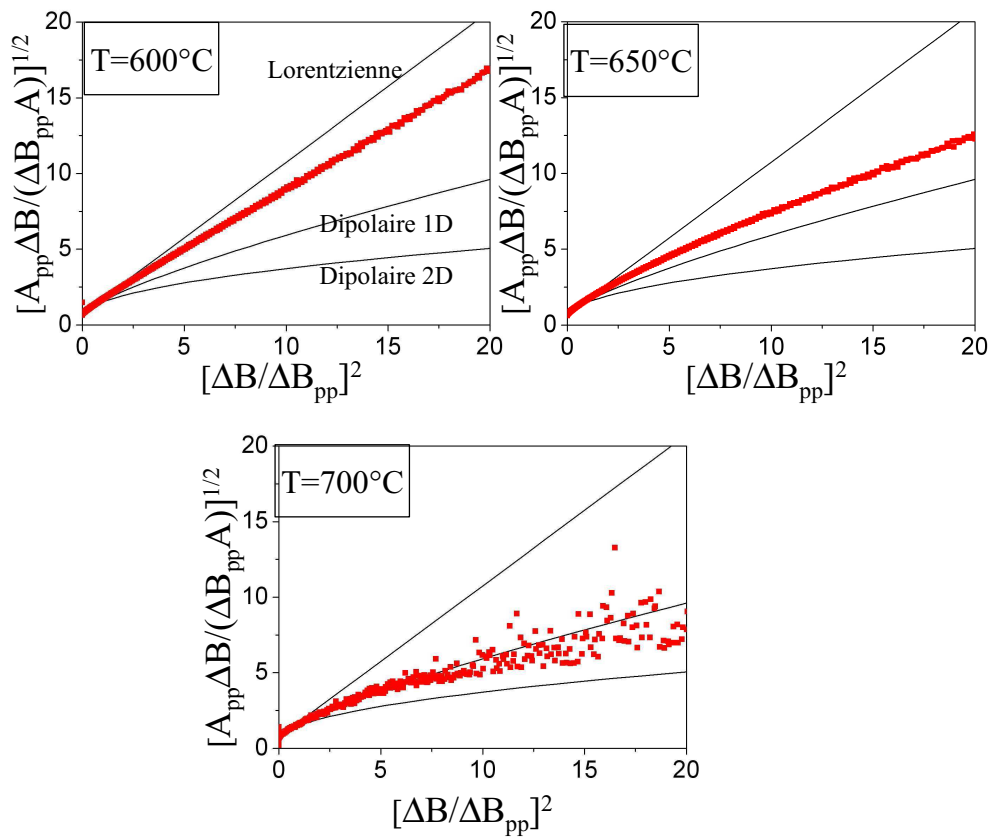


FIG. 30: Evolution de la forme de raie des radicaux MOI• avec la température de traitement thermique pour l'ADN encapsulée dans la silice sol-gel. Les courbes en trait plein correspondent aux courbes théoriques pour des raies Lorentzienne et supra-Lorentzienne (dipolaire 2D et 1D).

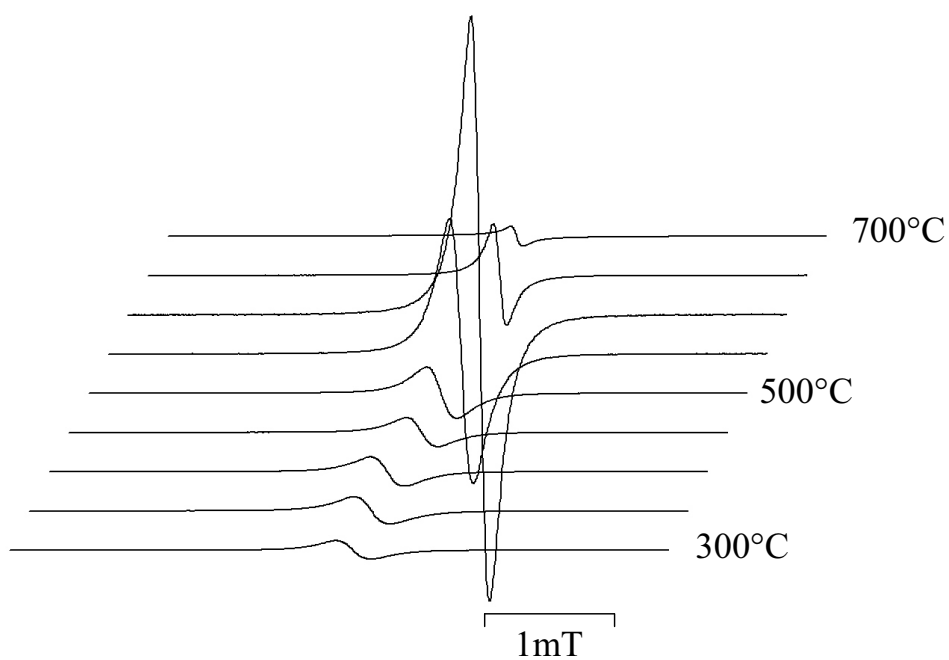


FIG. 31: Spectres RPE réalisés à température ambiante, sous vide, après chaque traitement thermique de 15 min effectué tous les 50°C sur un gel de silice contenant de l'ATP. Les paramètres d'acquisition variant selon les spectres, l'intensité a été normée. Chaque spectre est enregistré avec une puissance micro-onde évitant la saturation du signal.

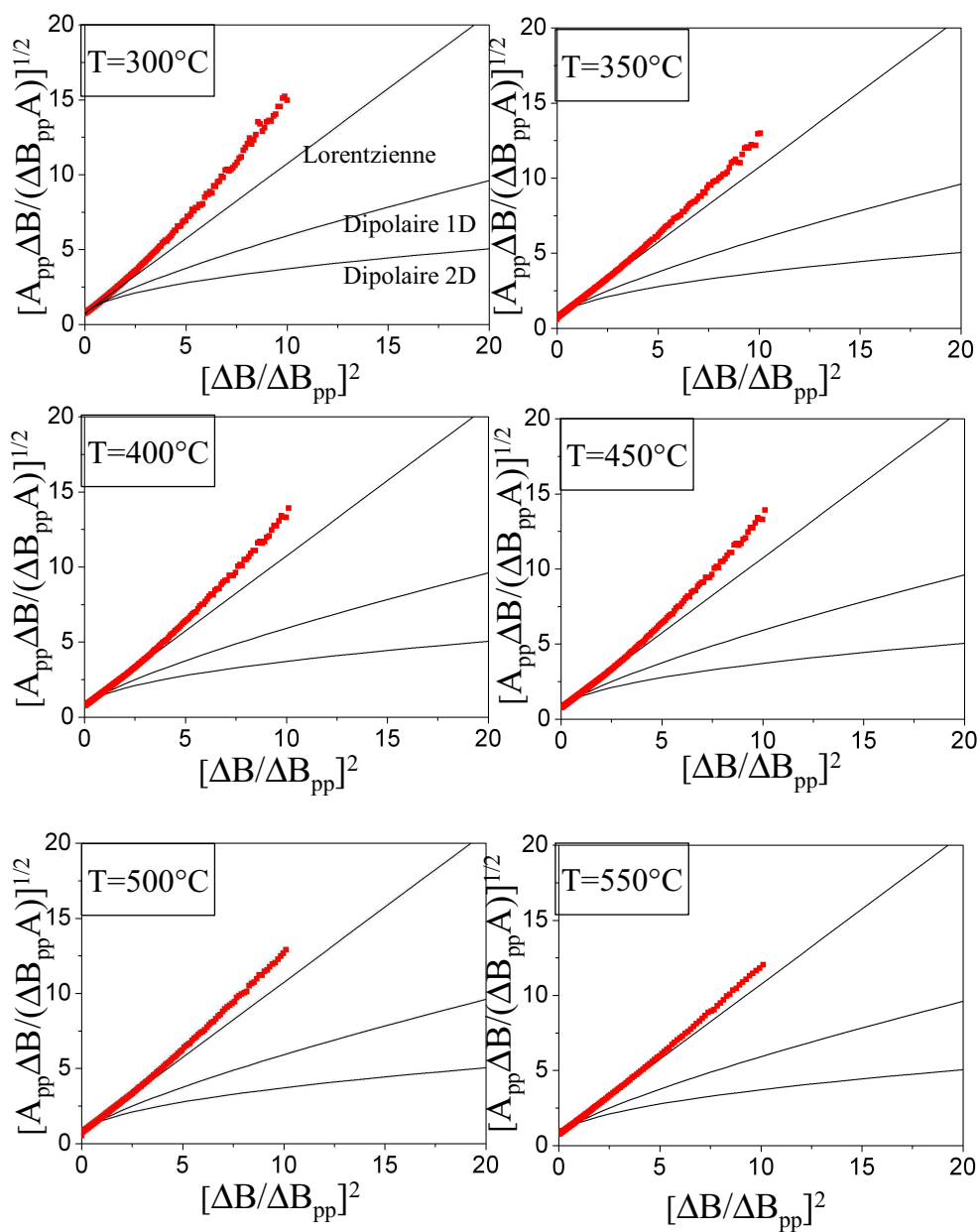


FIG. 32: Evolution de la forme de raie des radicaux $\text{MOI}\bullet$ avec la température de traitement thermique pour l'ATP encapsulée dans la silice sol-gel. Les courbes en trait plein correspondent aux courbes théoriques pour des raies Lorentzienne et supra-Lorentzienne (dipolaire 2D et 1D).

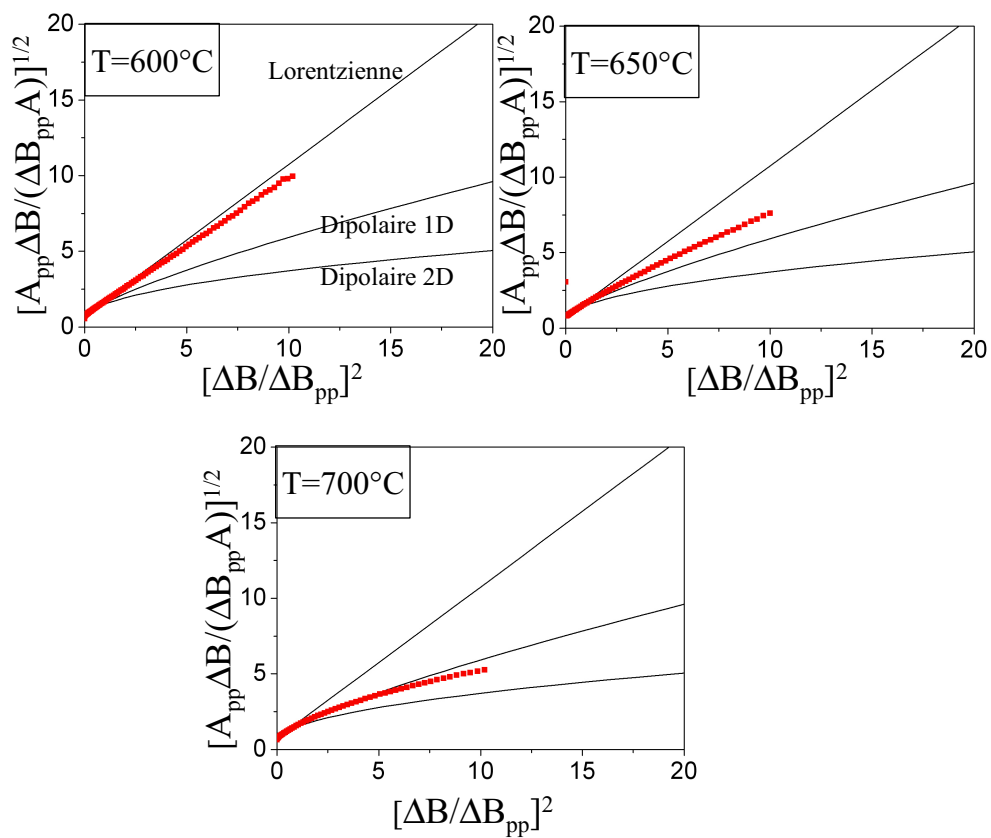


FIG. 33: Evolution de la forme de raie des radicaux $\text{MOI}\bullet$ avec la température de traitement thermique pour l'ATP encapsulée dans la silice sol-gel. Les courbes en trait plein correspondent aux courbes théoriques pour des raies Lorentzienne et supra-Lorentzienne (dipolaire 2D et 1D).

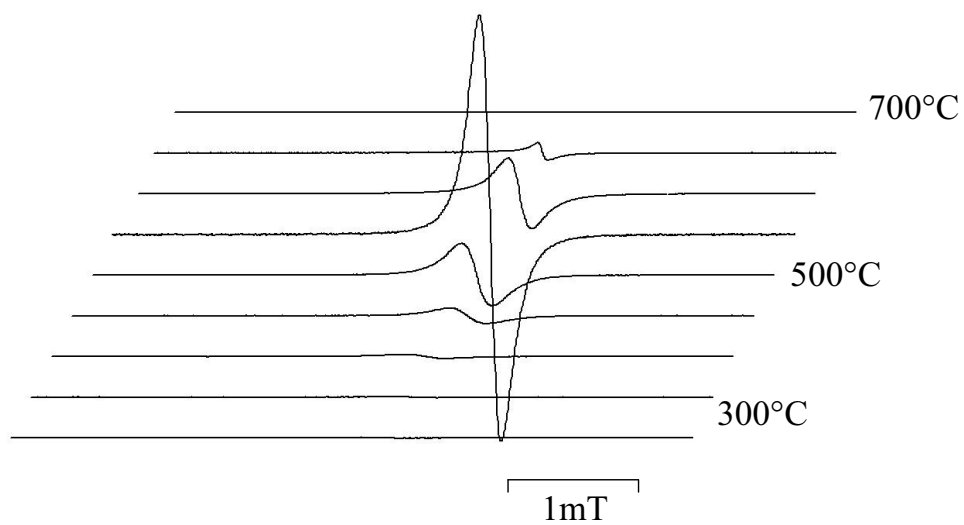


FIG. 34: Spectres RPE réalisés à température ambiante, sous vide, après chaque traitement thermique de 15 min effectué tous les 50°C sur un gel de silice contenant du glucose. Les paramètres d'acquisition variant selon les spectres, l'intensité a été normée. Chaque spectre est enregistré avec une puissance micro-onde évitant la saturation du signal.

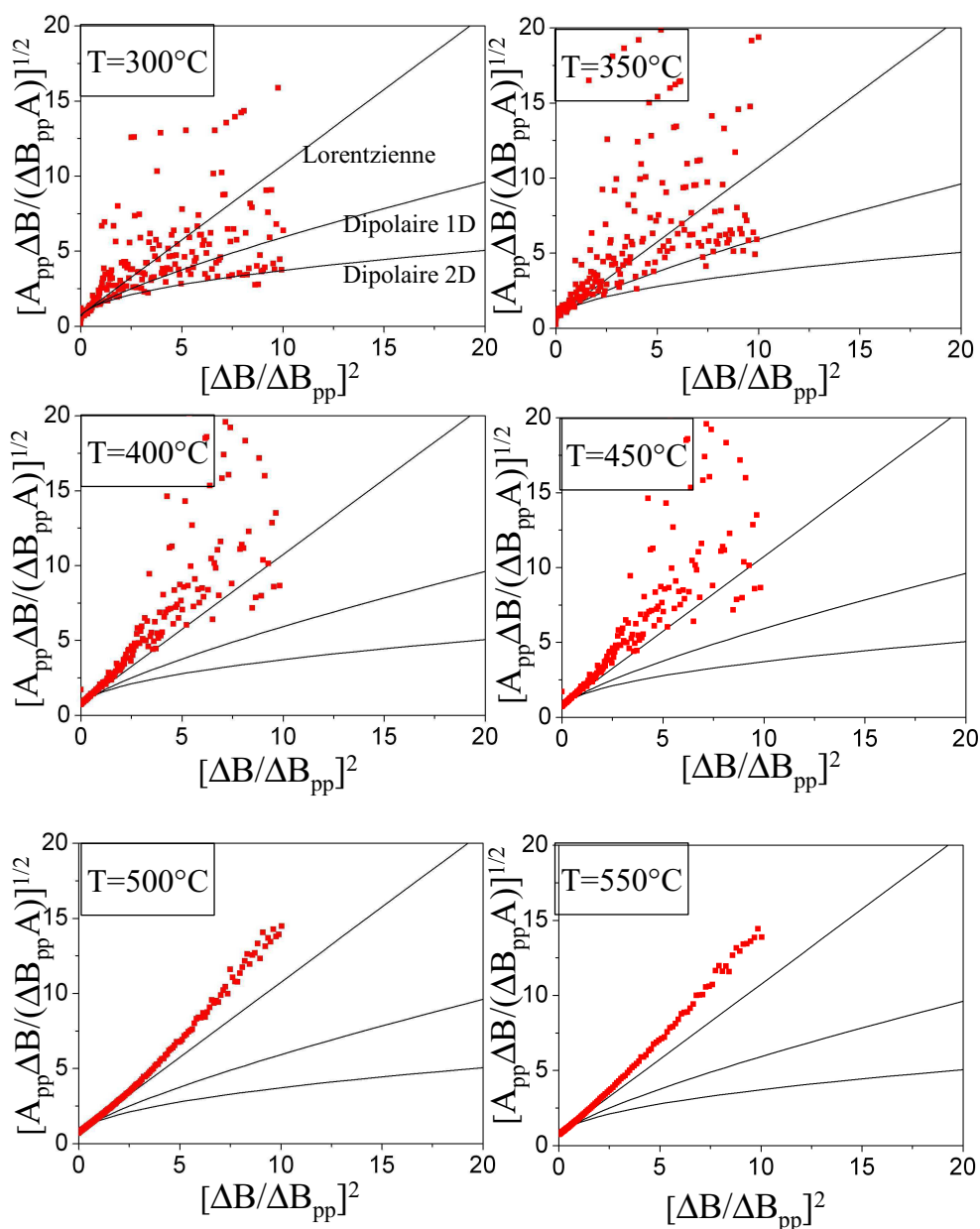


FIG. 35: Evolution de la forme de raie des radicaux $\text{MOI}\bullet$ avec la température de traitement thermique pour le glucose encapsulé dans la silice sol-gel. Les courbes en trait plein correspondent aux courbes théoriques pour des raies Lorentzienne et supra-Lorentzienne (dipolaire 2D et 1D).

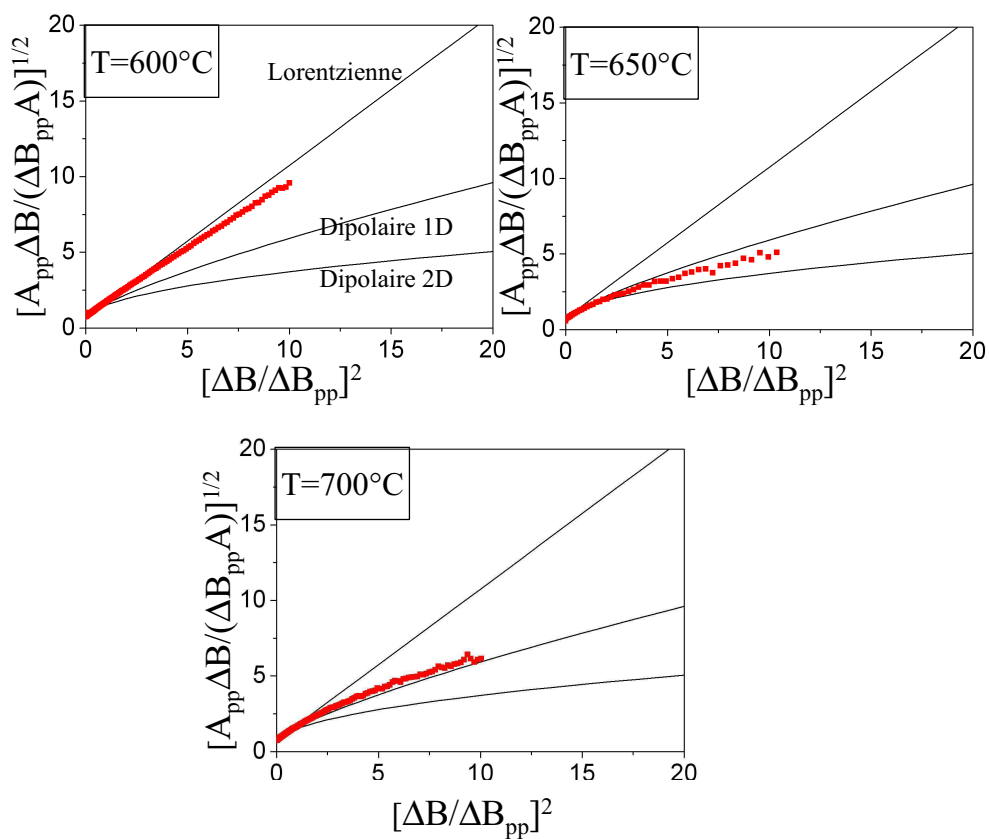


FIG. 36: Evolution de la forme de raie des radicaux $\text{MOI}\bullet$ avec la température de traitement thermique pour le glucose encapsulé dans la silice sol-gel. Les courbes en trait plein correspondent aux courbes théoriques pour des raies Lorentzienne et supra-Lorentzienne (dipolaire 2D et 1D).

Annexe 3 : Résultats obtenus par RPE impulsionnelle sur les molécules encapsulées

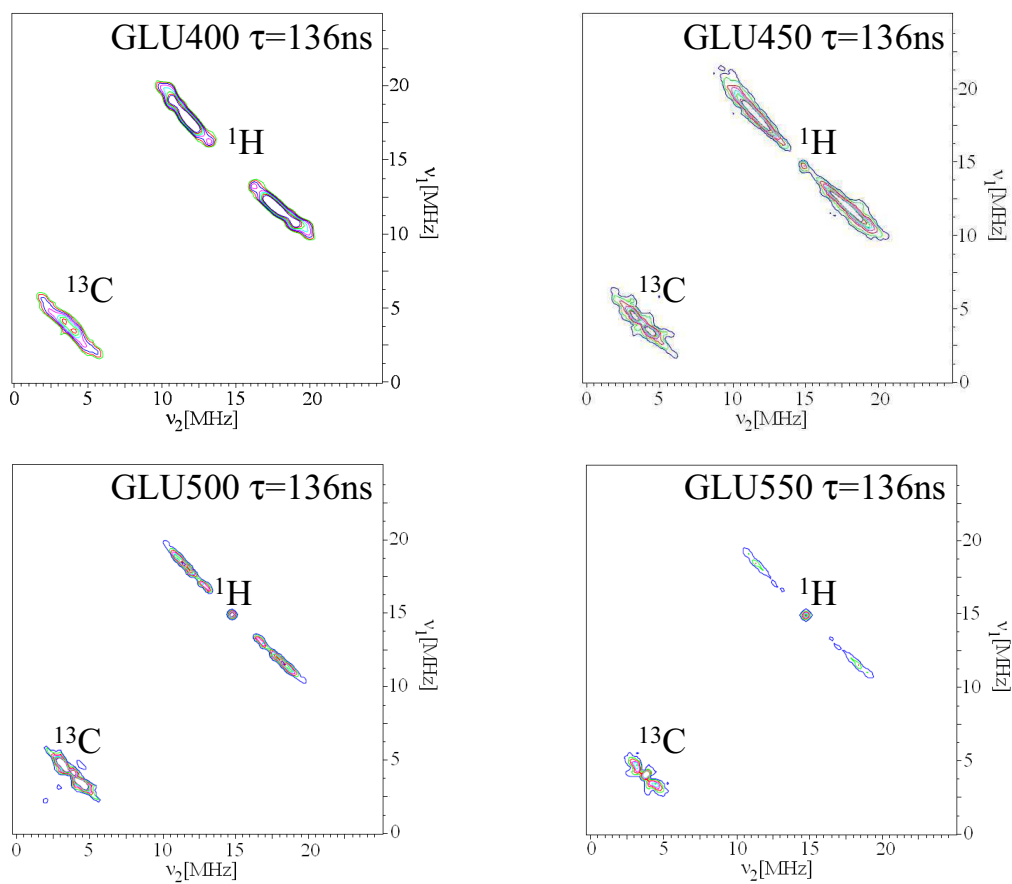


FIG. 37: Spectres HYSORE enregistrés à 4 K à $\tau = 136$ ns de la molécule de glucose encapsulée dans la silice sol-gel et traités à 400, 450, 500 et 500°C. Des temps de 16 ns et 32 ns ont été respectivement pris pour les impulsions $\pi/2$ et π .

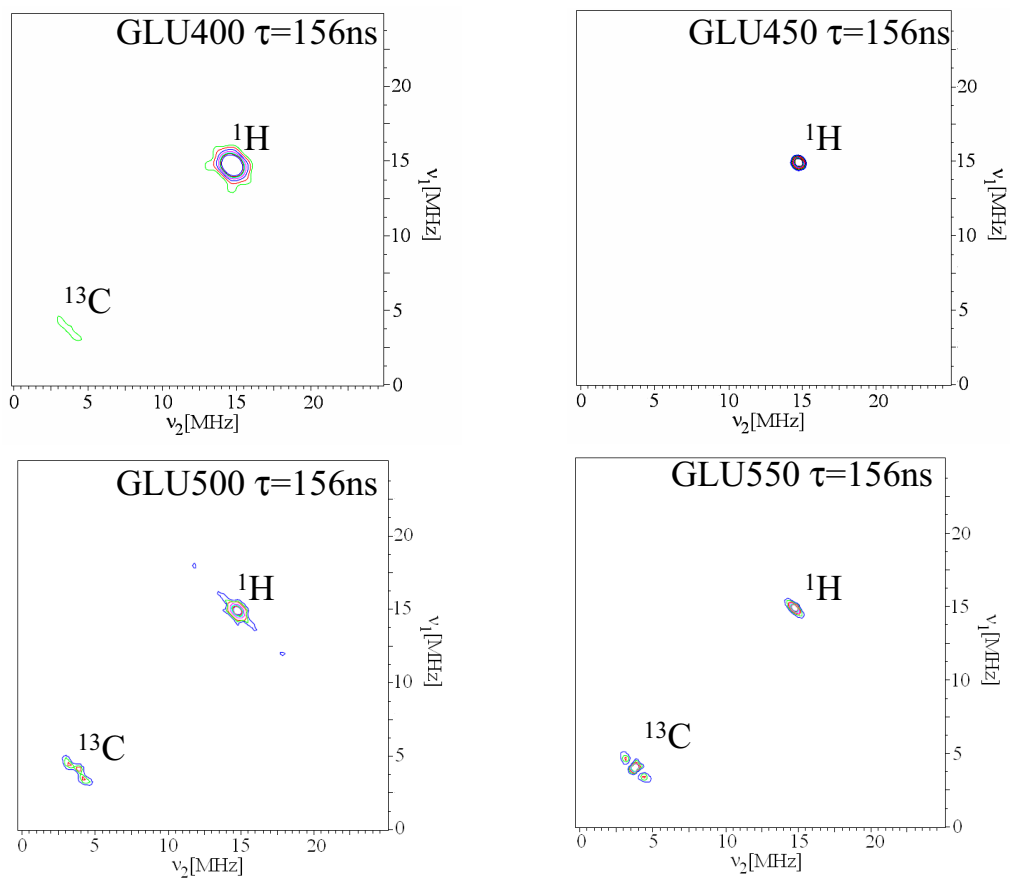


FIG. 38: Spectres HYSORE enregistrés à 4 K à $\tau = 156 \text{ ns}$ de la molécule de glucose encapsulée dans la silice sol-gel et traités à 400, 450, 500 et 500°C. Des temps de 16 ns et 32 ns ont été respectivement pris pour les impulsions $\pi/2$ et π .

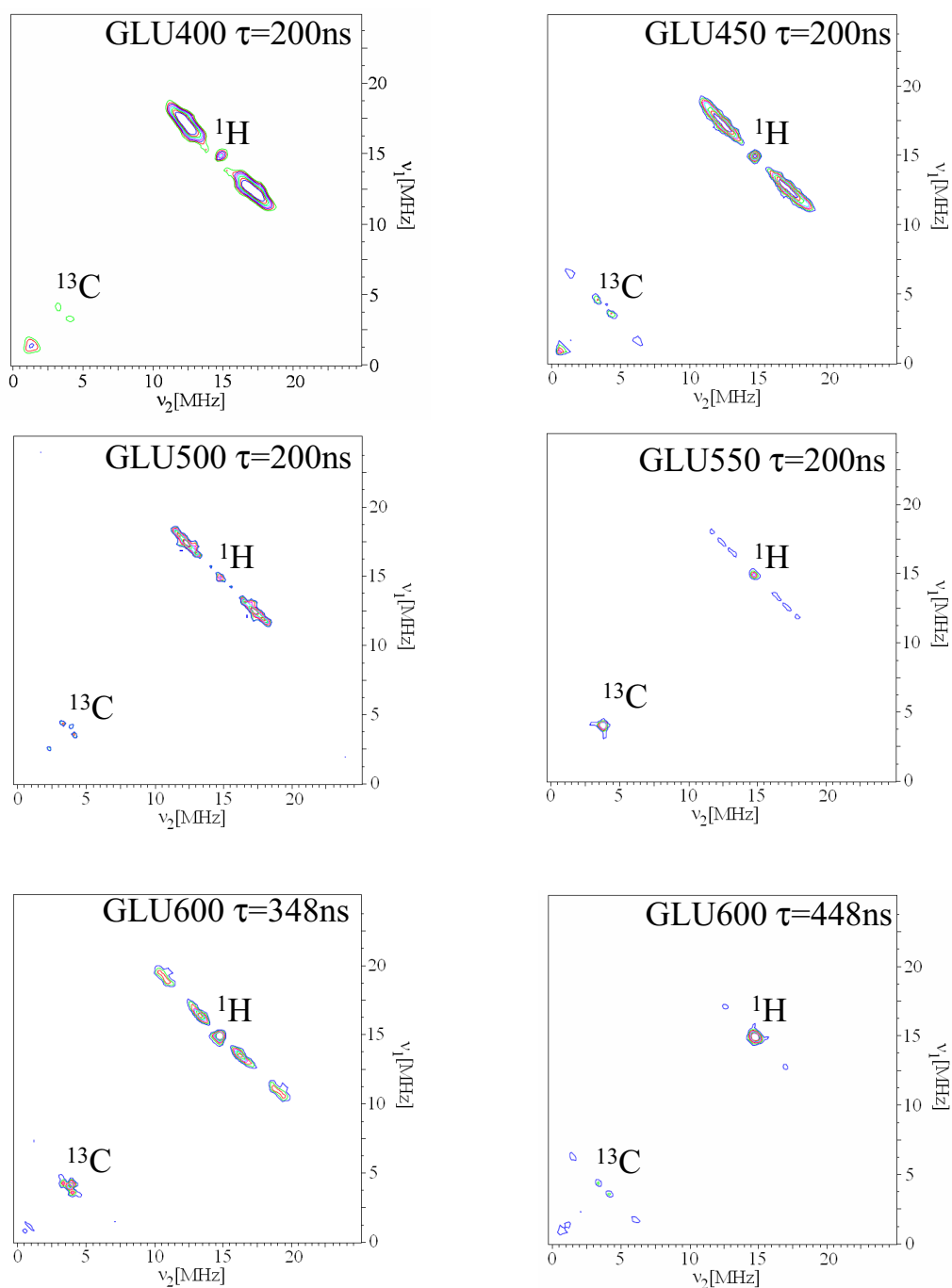


FIG. 39: Spectres HSCORE enregistrés à 4 K à $\tau = 200, 348$ et 448 ns de la molécule de glucose encapsulée dans la silice sol-gel et traités à 400, 450, 500, 550 et 600°C. Des temps de 16 ns et 32 ns ont été respectivement pris pour les impulsions $\pi/2$ et π .

Stade
III

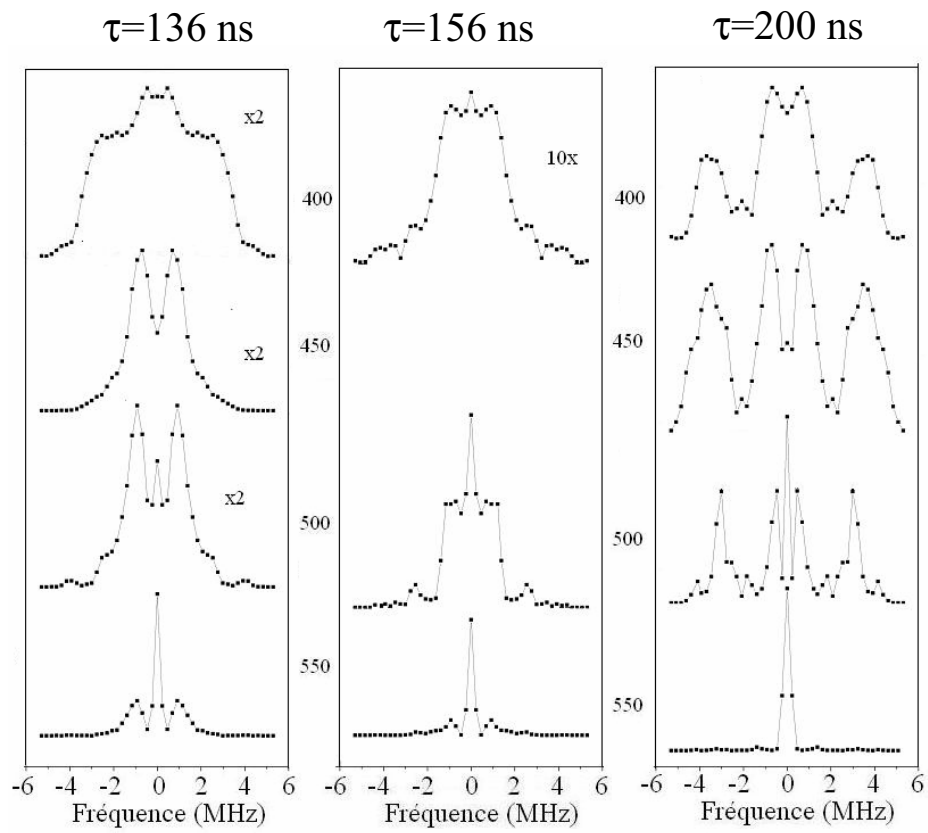


FIG. 40: Projections suivant les ridges des spectres HYSORE des carbones enregistrés à 4 K à $\tau = 136$ ns, $\tau = 156$ ns et $\tau = 200$ ns en fonction des températures de traitement thermique.

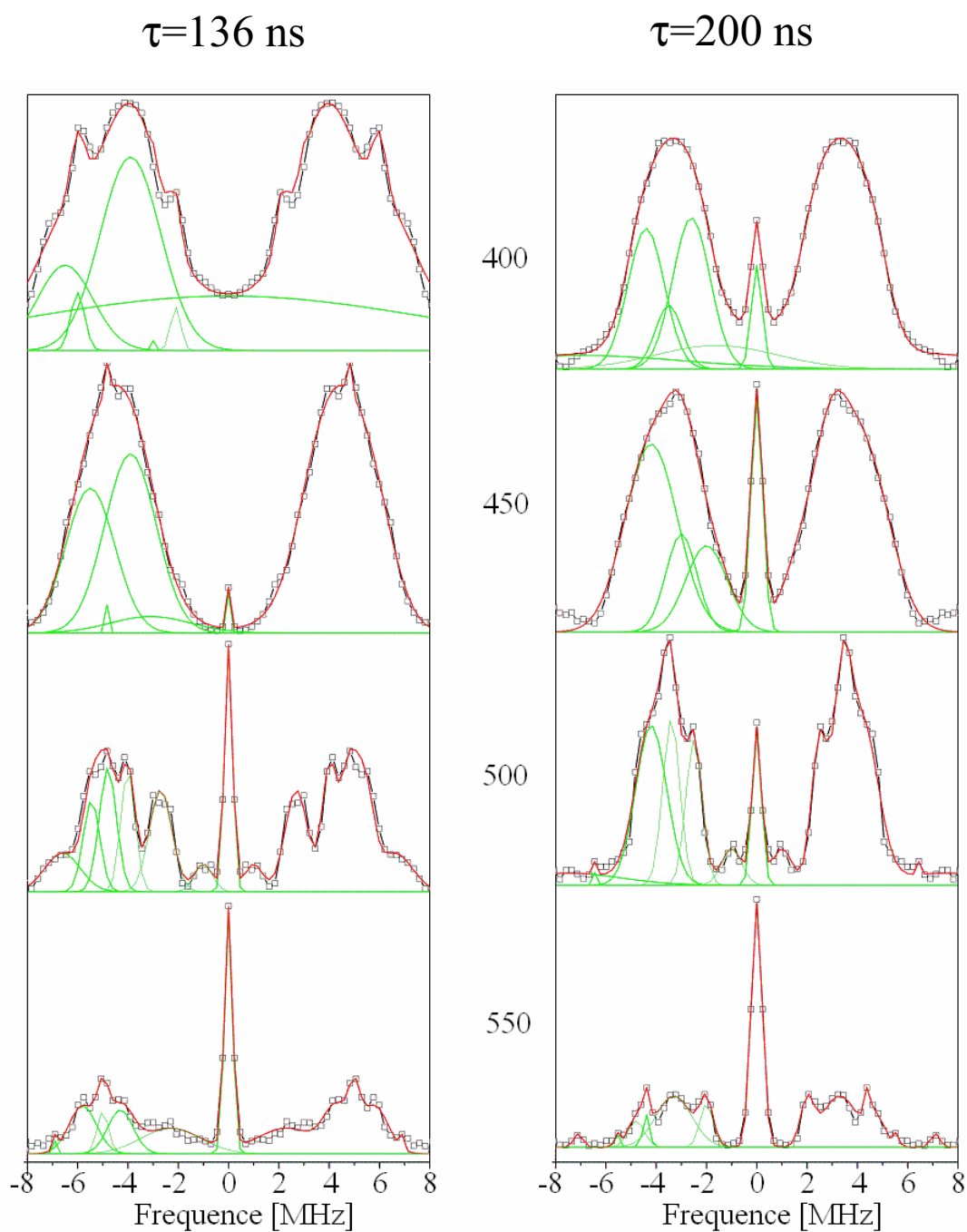


FIG. 41: Projections suivant les ridges des spectres HYSCORE des protons du Glucose enregistrés à 4K à $\tau = 136$ ns et $\tau = 200$ ns. La simulation de ce signal par superposition de gaussiennes (programme réalisé sur Matlab et indiqué en annexe 4) est représentée en vert et la résultante en rouge. Pour des raisons de clarté, les ajustements par des gaussiennes ne sont montrés que pour la moitié du spectre.

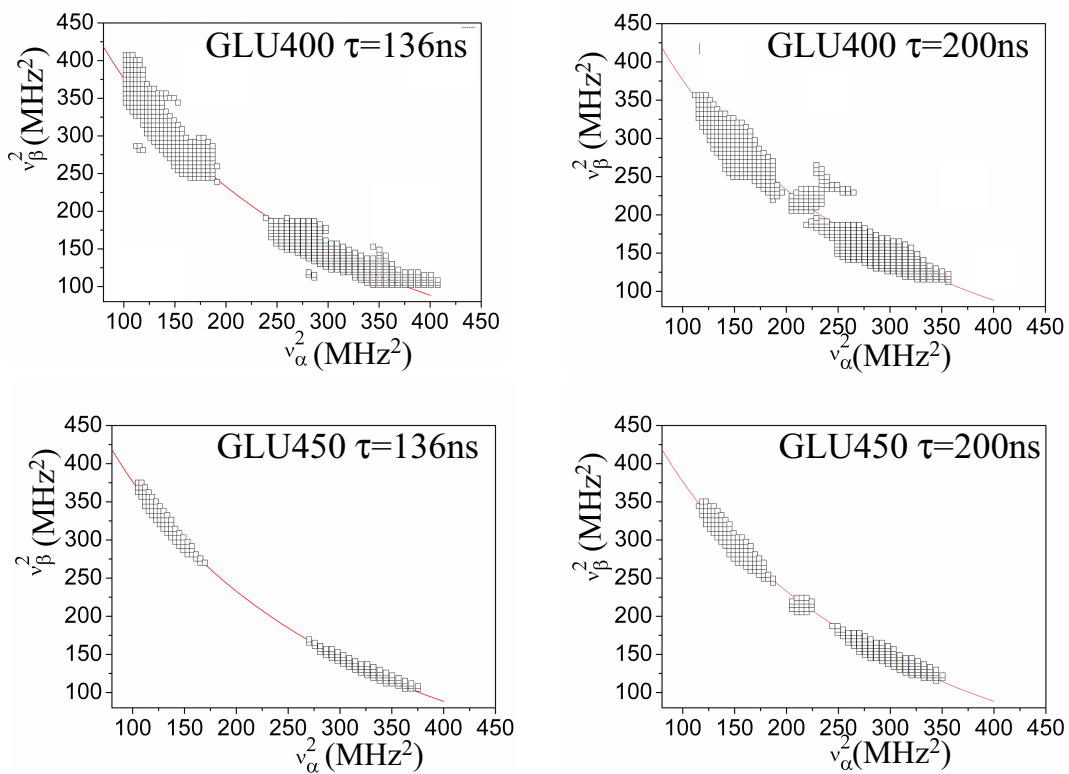


FIG. 42: Spectres Hyscore des protons du Glucose dans le système de coordonnées où les fréquences sont au carrés, pour les premières températures de traitement thermique de 400 et 450°C. La courbe représente un couplage majoritairement isotrope tel que $|\nu_\alpha + \nu_\beta| = 2\nu_I$.

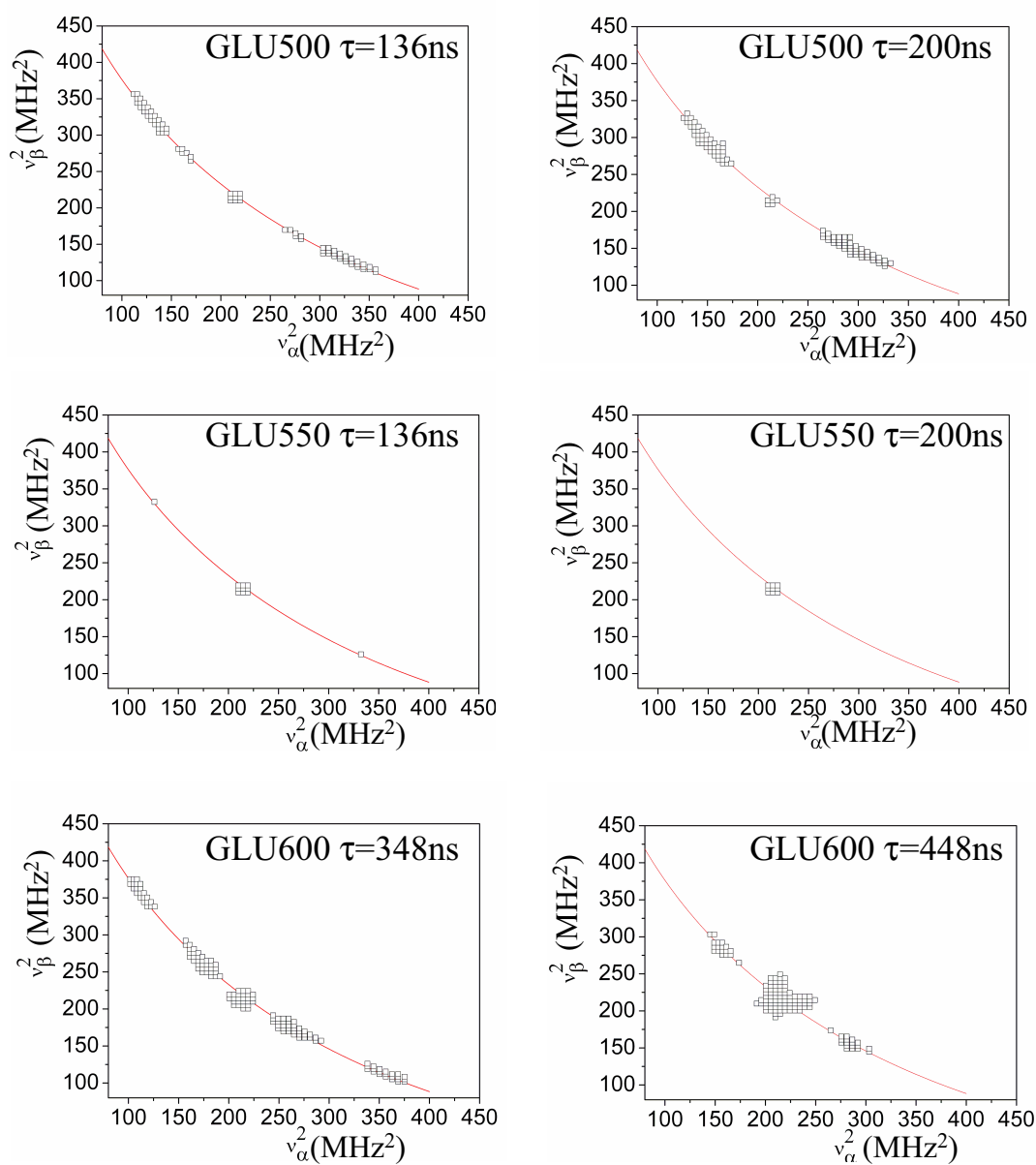


FIG. 43: Spectres HSCORE des protons du Glucose dans le système de coordonnées où les fréquences sont au carré, pour les températures de traitement thermique de 500, 550 et 600°C. La courbe représente un couplage majoritairement isotrope tel que $|\nu_\alpha + \nu_\beta| = 2\nu_I$.

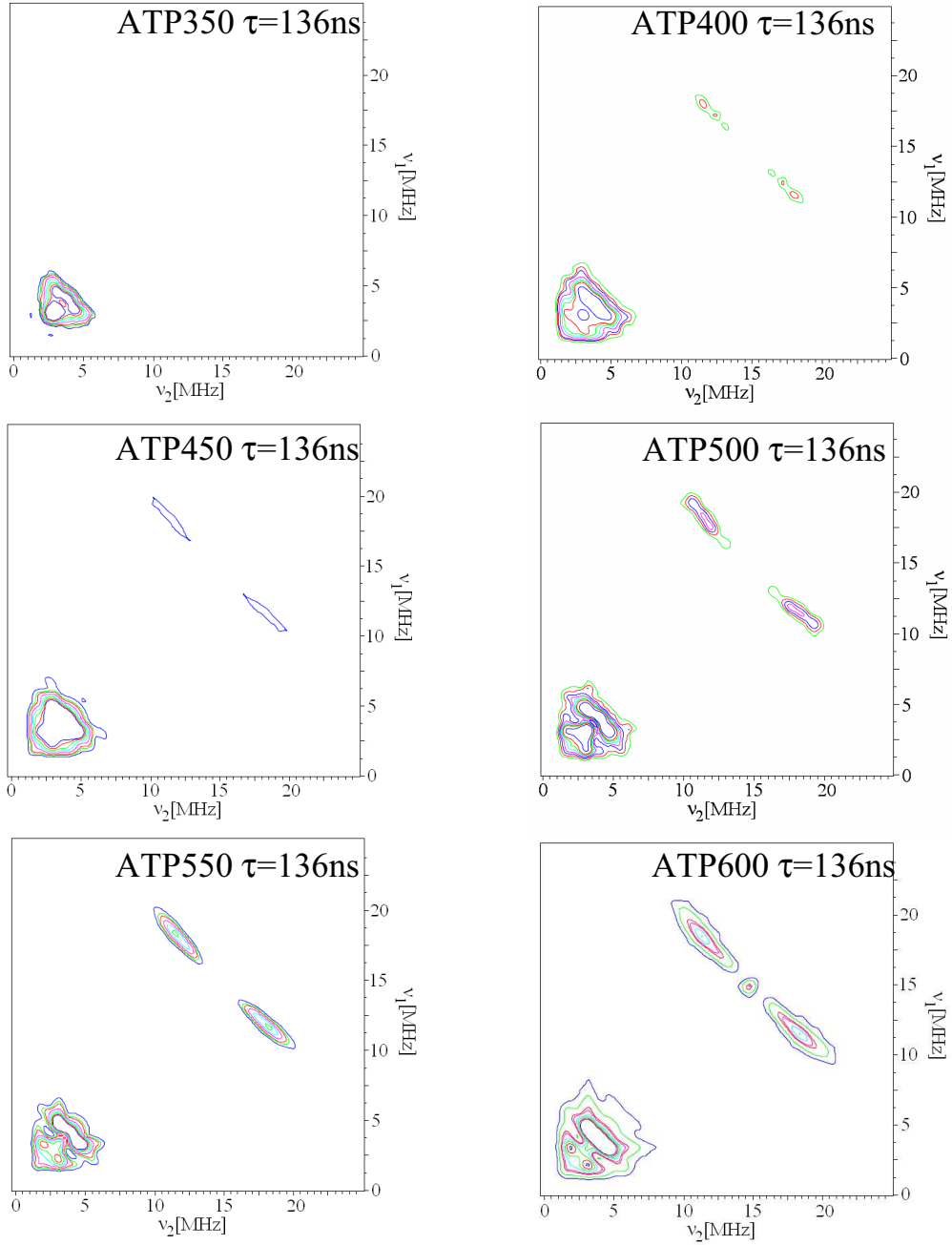


FIG. 44: Spectres HYSCORE enregistrés à 4 K à $\tau = 136$ ns de la molécule d'ATP encapsulée dans la silice sol-gel et traités à 350, 400, 450, 500, 550, 600°C. Des temps de 16 ns et 32 ns ont été respectivement pris pour les impulsions $\pi/2$ et π .

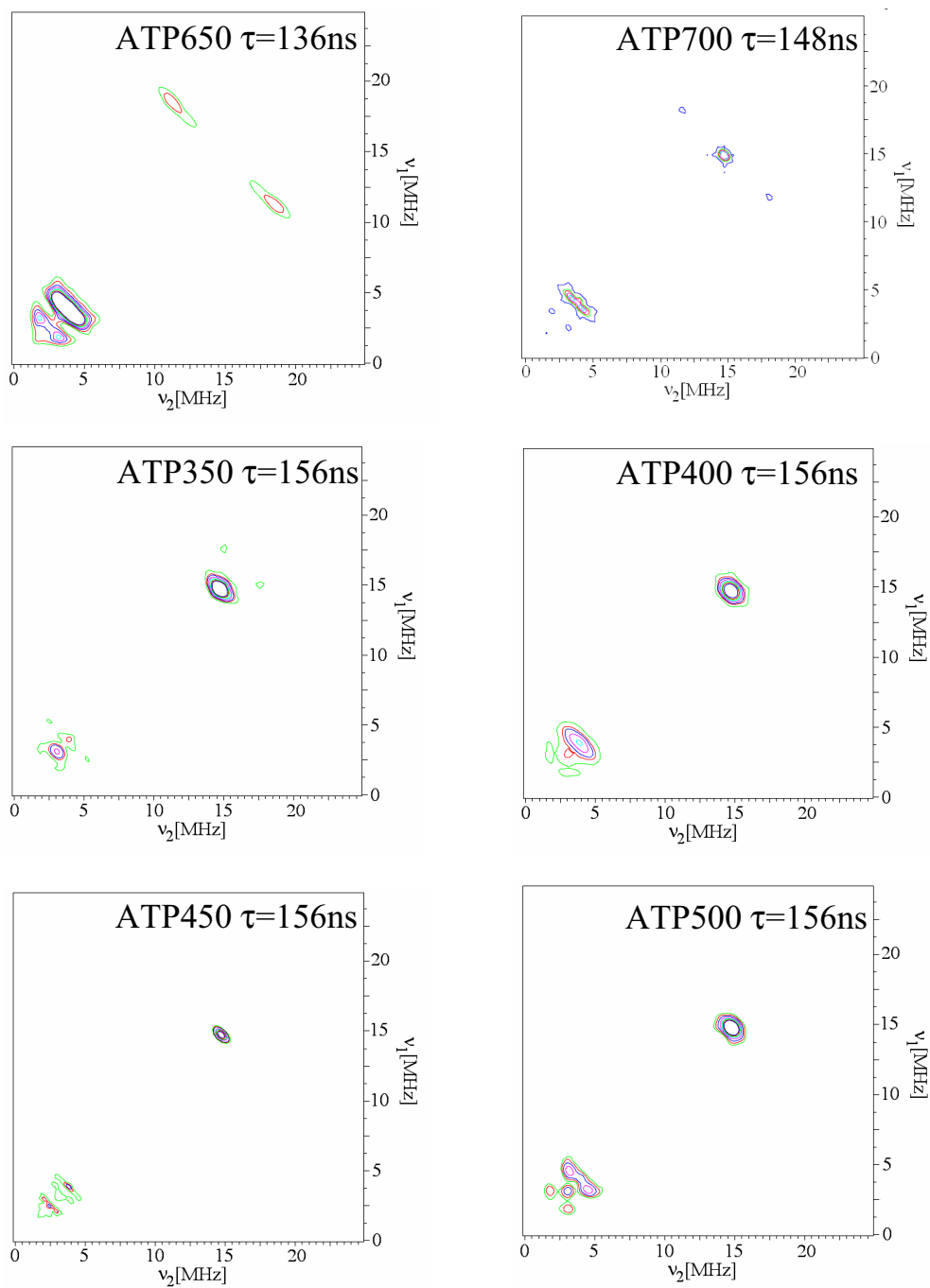


FIG. 45: Spectres HYSORE enregistrés à 4 K à $\tau = 136$, 148 et 156 ns de la molécule d'ATP encapsulée dans la silice sol-gel et traités à 350, 400, 450, 500, 650, 700°C. Des temps de 16 ns et 32 ns ont été respectivement pris pour les impulsions $\pi/2$ et π .

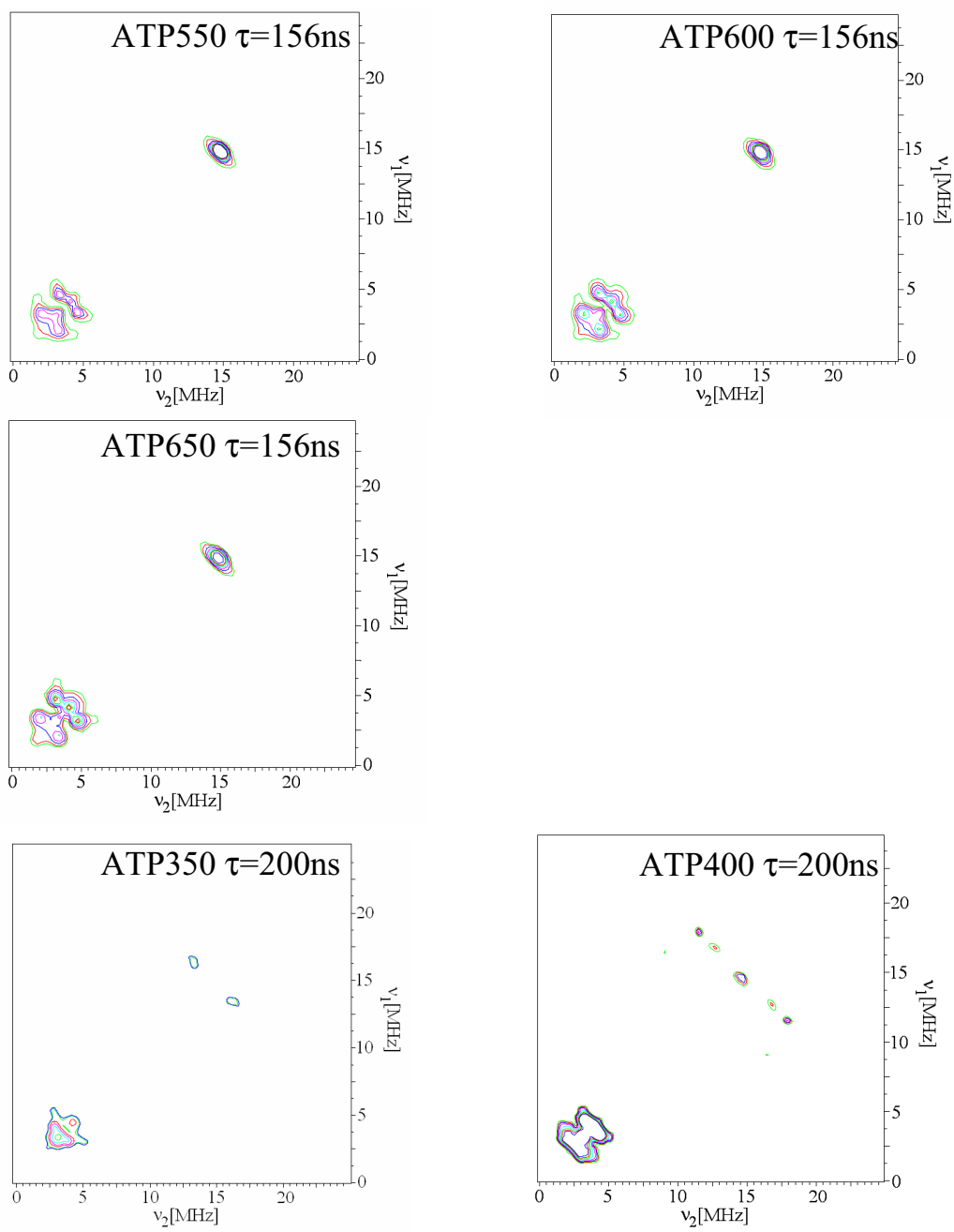


FIG. 46: Spectres HYSCORE enregistrés à 4 K à $\tau = 156$ et 200 ns de la molécule d'ATP encapsulée dans la silice sol-gel et traités à 450, 550, 600 et 650°C. Des temps de 16 ns et 32 ns ont été respectivement pris pour les impulsions $\pi/2$ et π .

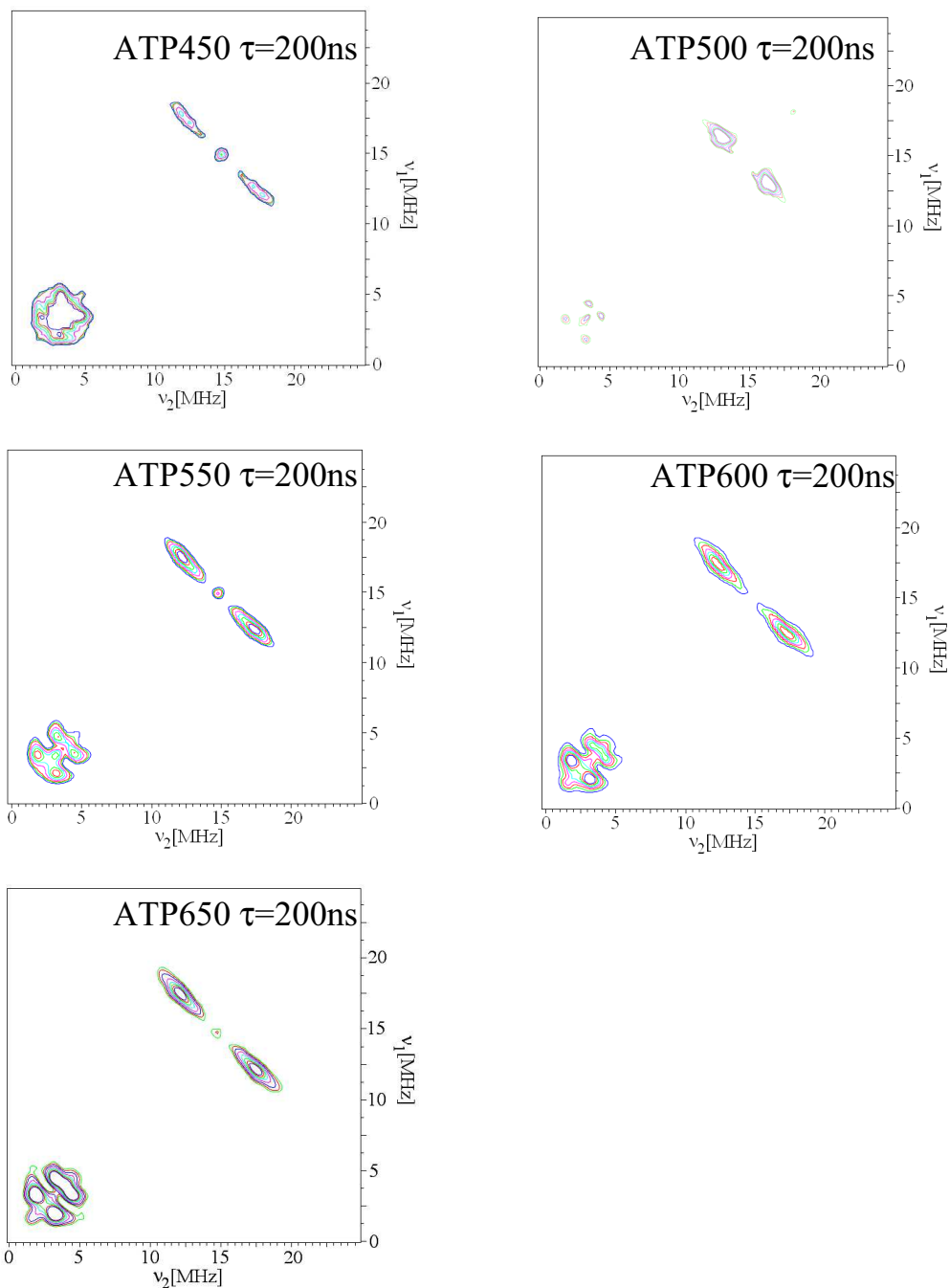


FIG. 47: Spectres HYSCORE enregistrés à 4 K à $\tau = 200$ ns de la molécule d'ATP encapsulée dans la silice sol-gel et traités à 500, 550, 600 et 650°C. Des temps de 16 ns et 32 ns ont été respectivement pris pour les impulsions $\pi/2$ et π .

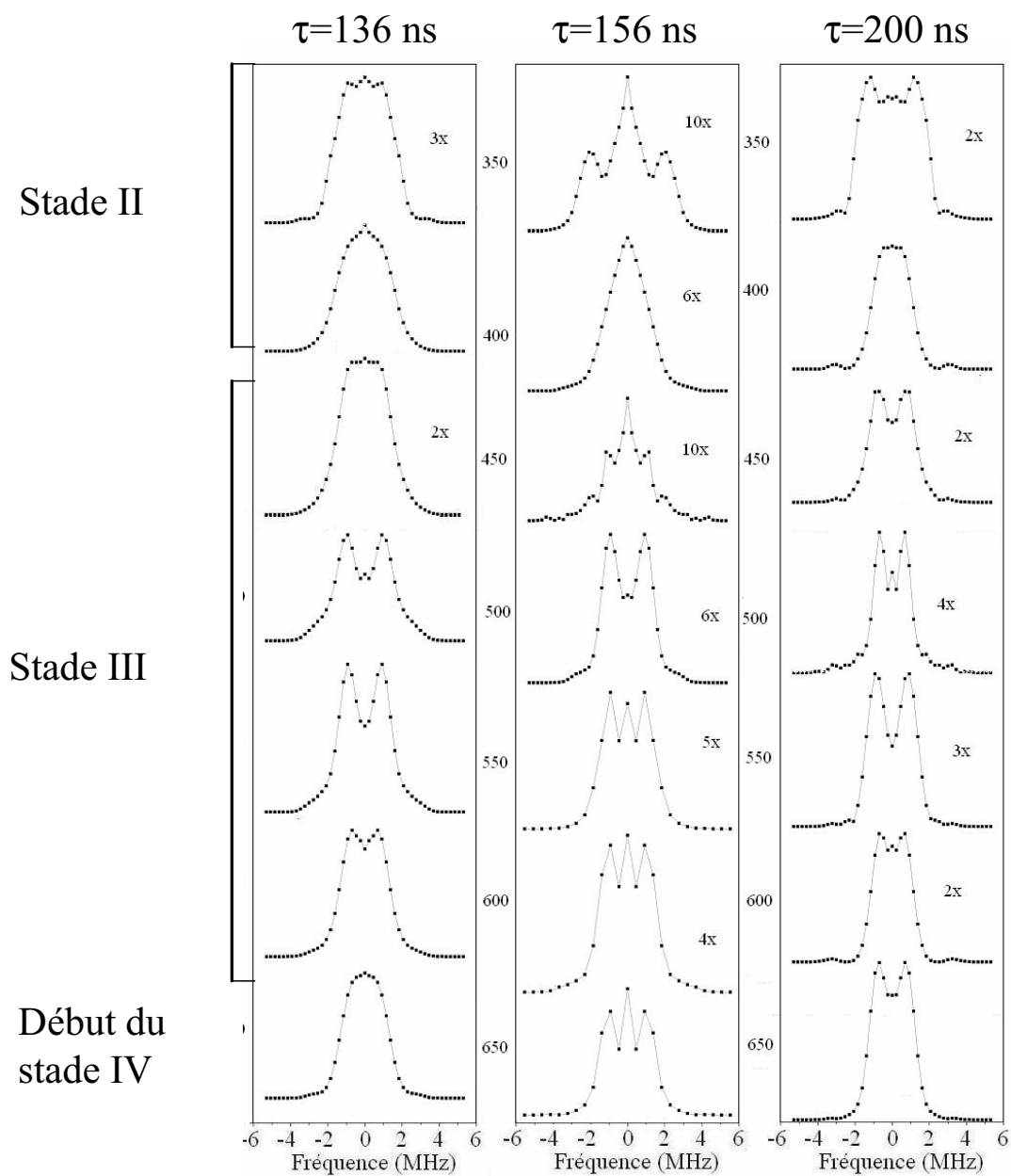


FIG. 48: Projections suivant les ridges des spectres HYSORE des carbonés enregistrés à 4 K à $\tau = 136$ ns, $\tau = 156$ ns et $\tau = 200$ ns en fonction des températures de traitement thermique.

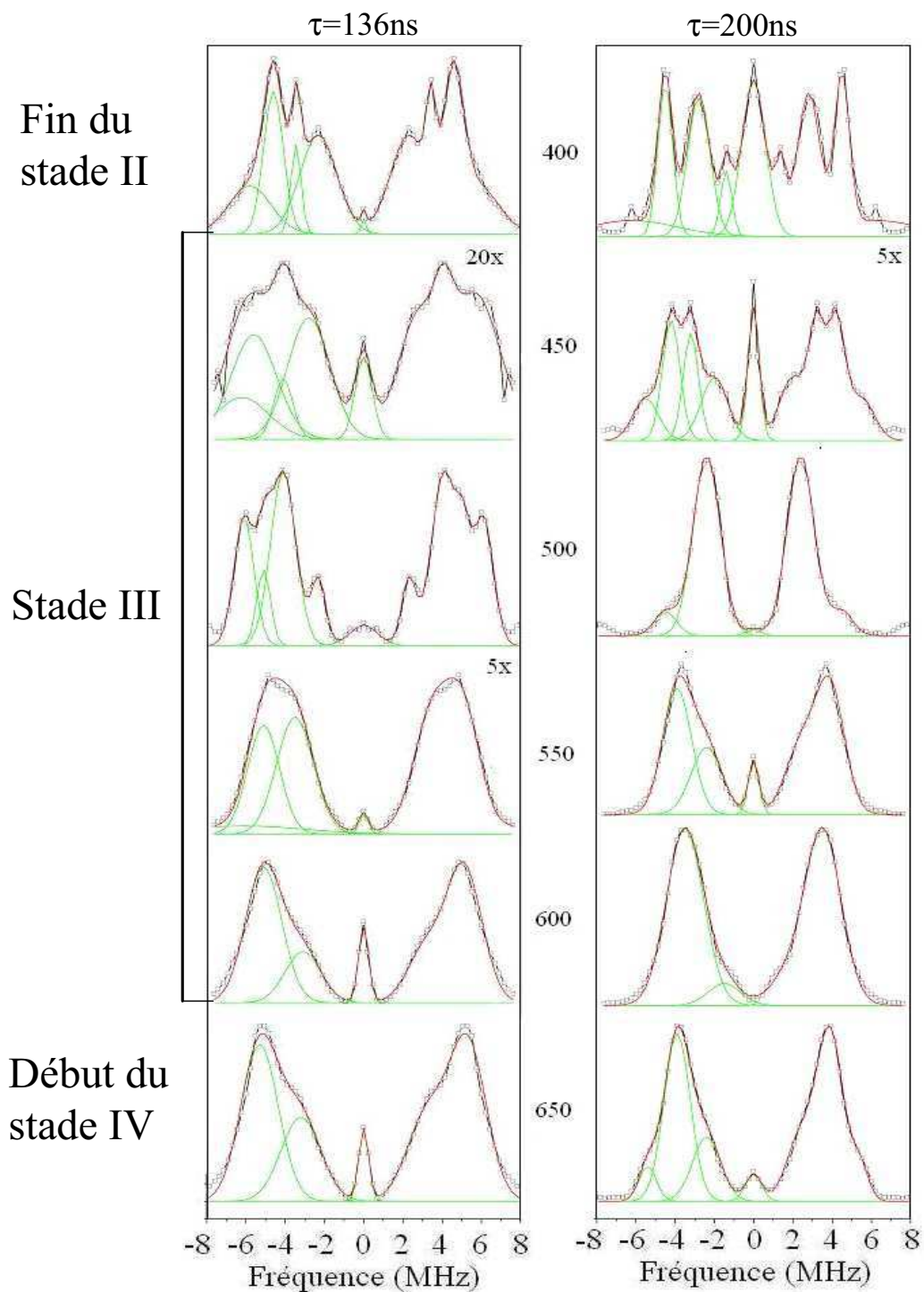


FIG. 49: Projections suivant les ridges des spectres HYSORE des protons de l'ATP enregistrés à 4K à $\tau = 136 \text{ ns}$ et $\tau = 200 \text{ ns}$. La simulation de ce signal par superposition de gaussiennes (programme réalisé sur Matlab et indiqué en annexe 4) est représentée en vert et la résultante en rouge. Pour des raisons de clarté, les ajustements par des gaussiennes ne sont montrés que pour la moitié du spectre.

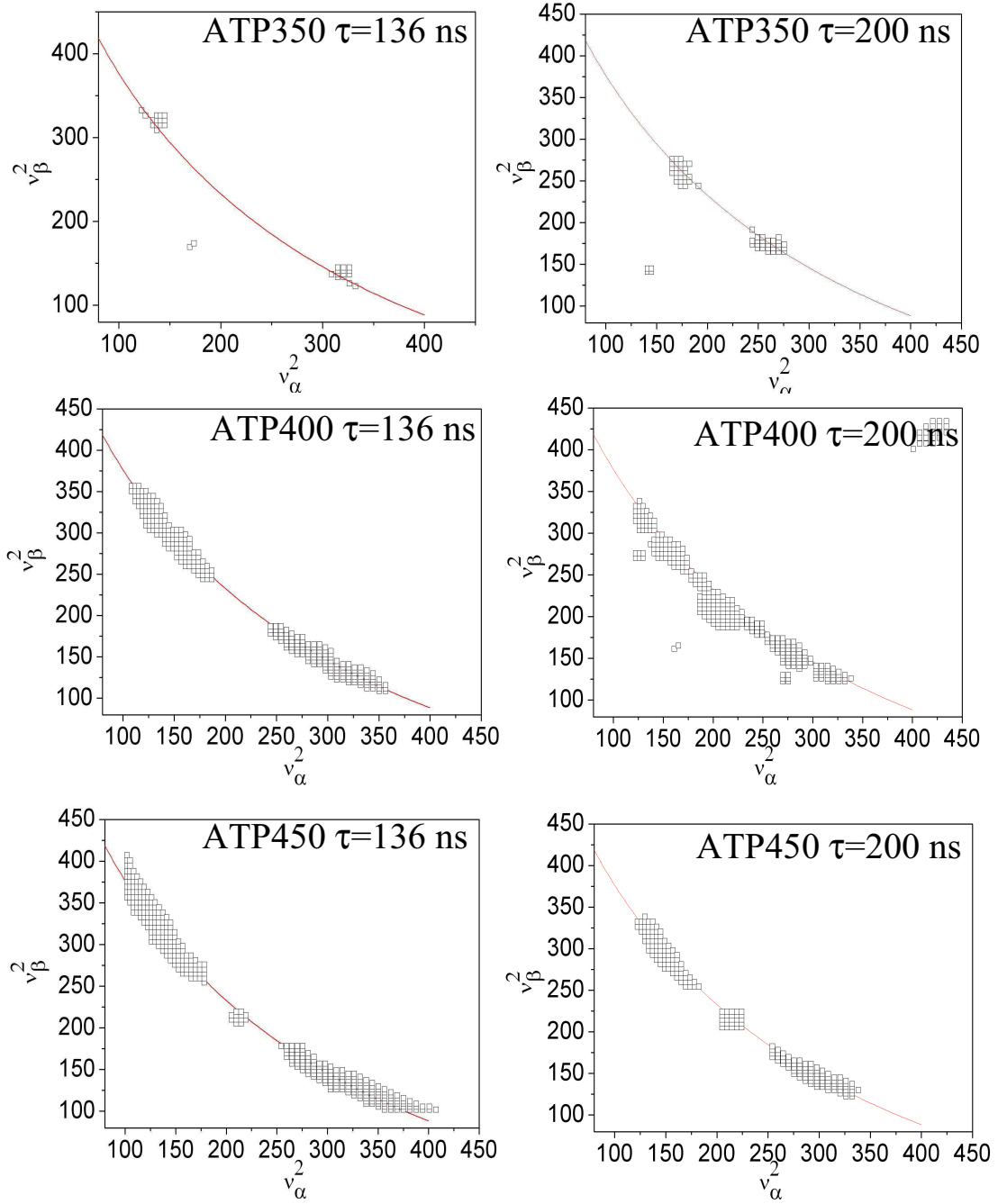


FIG. 50: Spectres HSCORE des protons d'ATP dans le système de coordonnées où les fréquences sont au carré, pour les premières températures de traitement thermique de 350, 400 et 450°C à $\tau = 136 \text{ ns}$ et $\tau = 200 \text{ ns}$. La courbe représente un couplage majoritairement isotrope tel que $|\nu_\alpha + \nu_\beta| = 2\nu_I$.

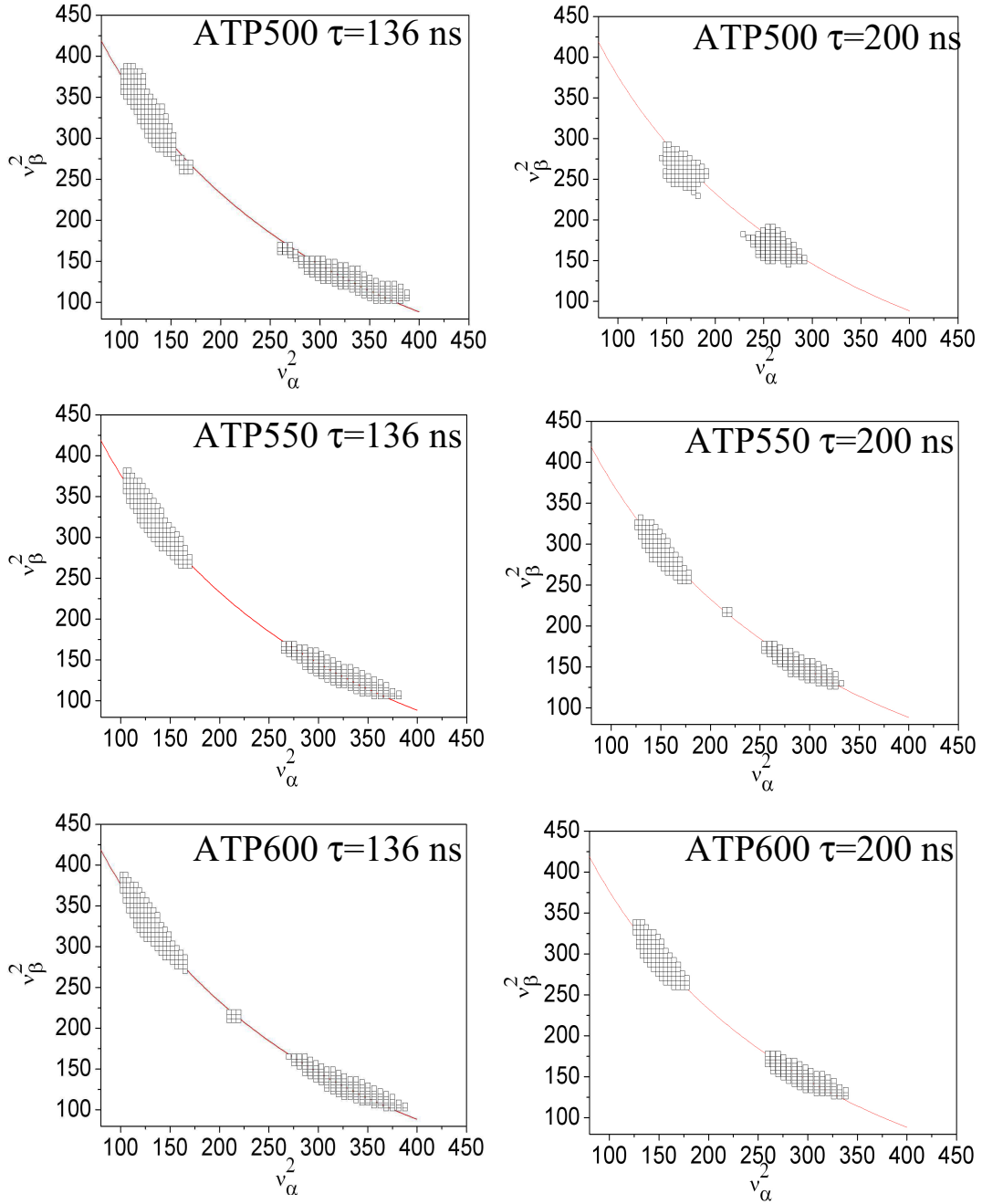


FIG. 51: Spectres HYSORE des protons d'ATP dans le système de coordonnées où les fréquences sont au carré, pour les températures de traitement thermique de 500, 550 et 600°C à $\tau = 136$ ns et $\tau = 200$ ns. La courbe représente un couplage majoritairement isotrope tel que $|\nu_\alpha + \nu_\beta| = 2\nu_I$.

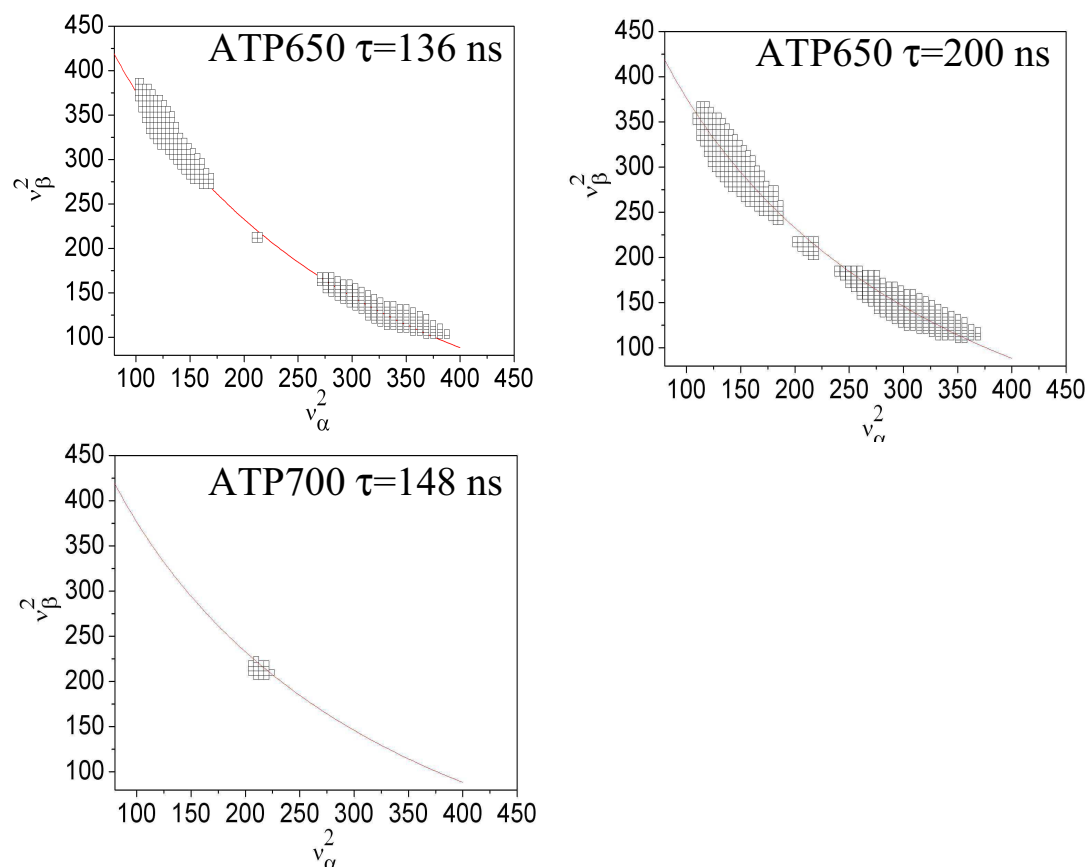


FIG. 52: Spectres HYSORE des protons d'ATP dans le système de coordonnées où les fréquences sont au carré, pour les températures de traitement thermique de 65 et 700°C $\tau = 136$ ns, 148, et 200 ns. La courbe représente un couplage majoritairement isotrope tel que $|\nu_\alpha + \nu_\beta| = 2\nu_I$.

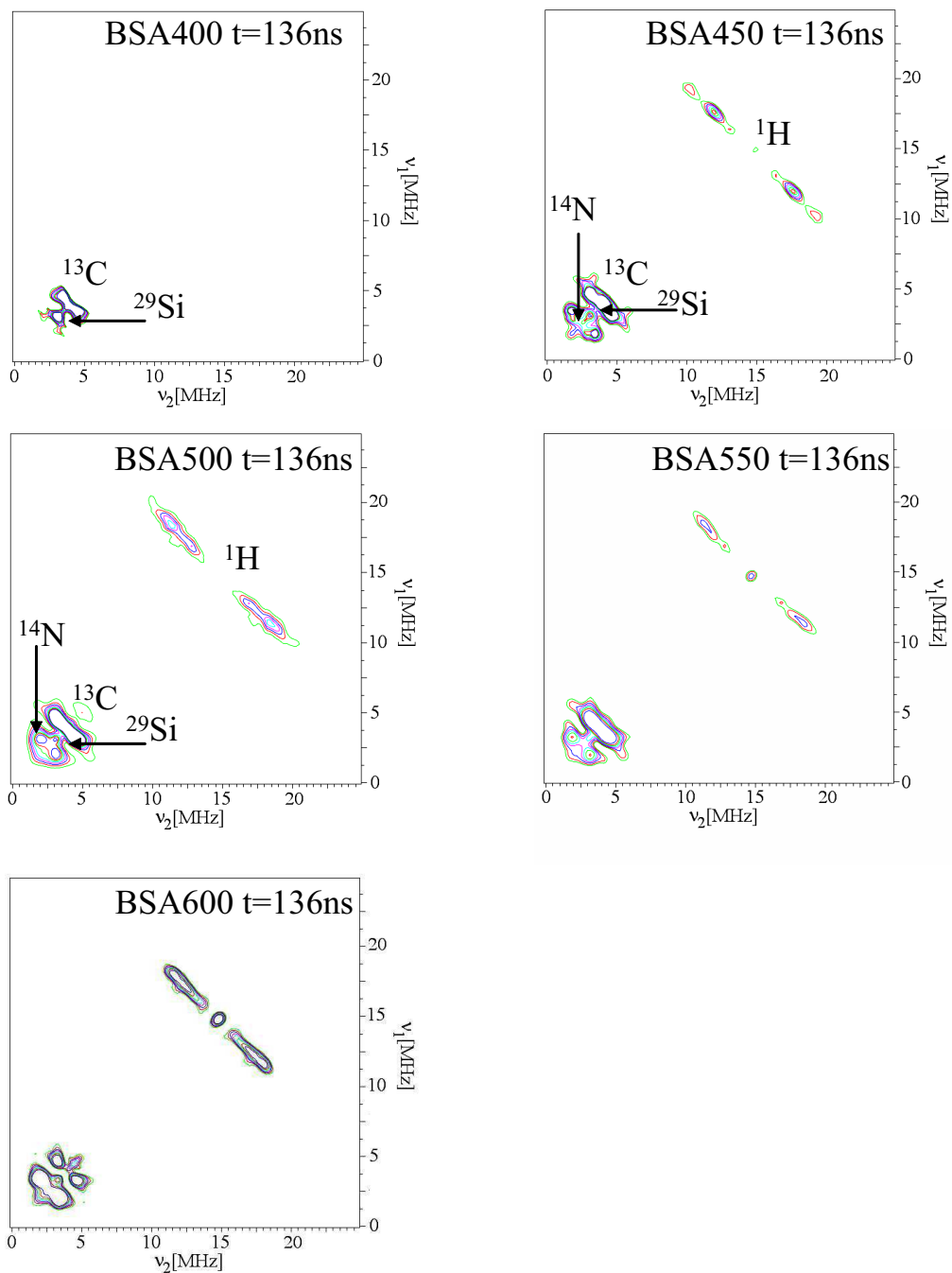


FIG. 53: Spectres HYSCORE enregistrés à 4 K à $\tau = 200$ ns de la molécule de BSA encapsulée dans la silice sol-gel et traités à 500, 550, 600 et 650°C. Des temps de 16 ns et 32 ns ont été respectivement pris pour les impulsions $\pi/2$ et π .

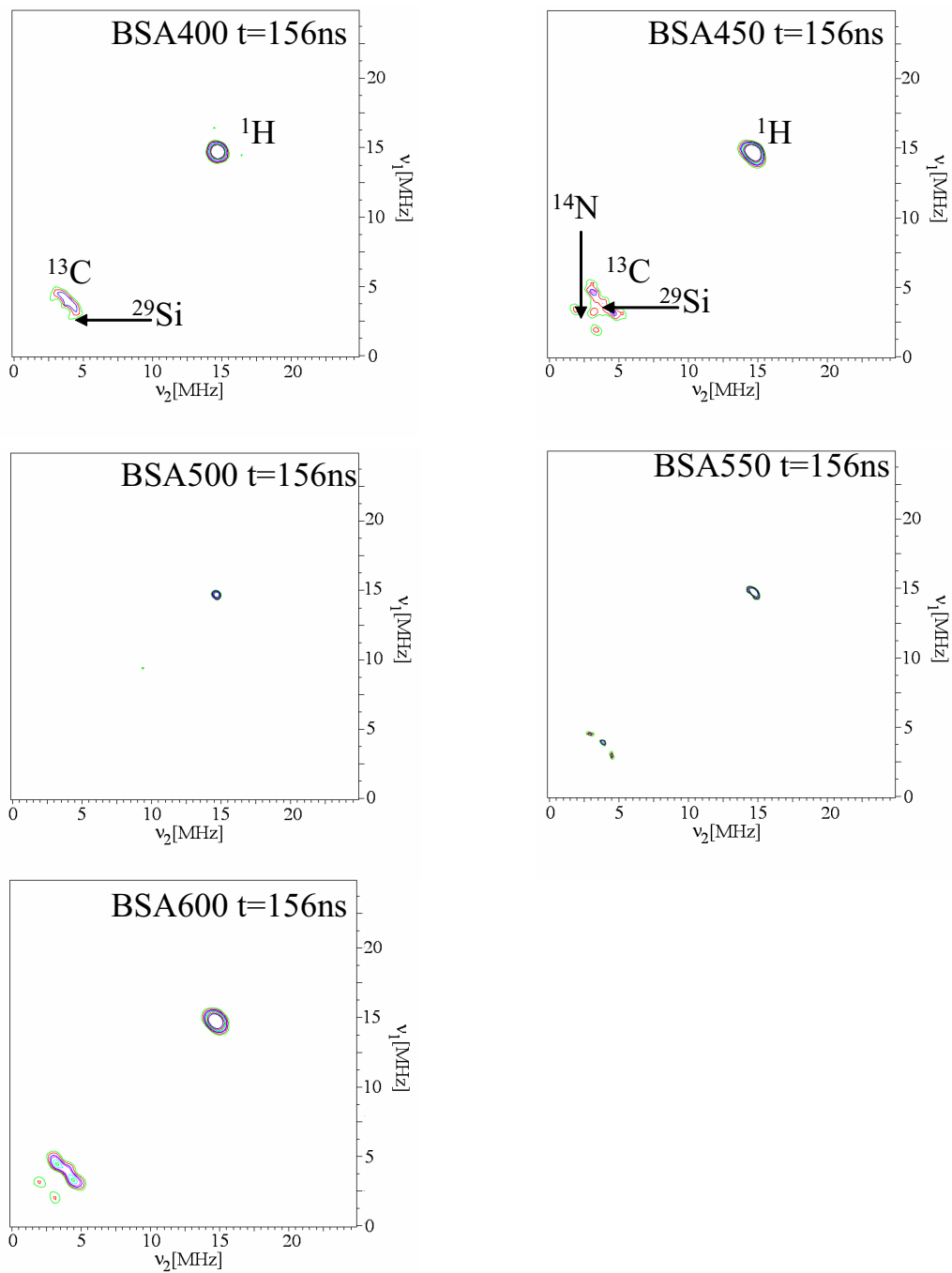


FIG. 54: Spectres HYSCORE enregistrés à 4 K à $\tau = 200$ ns de la molécule de BSA encapsulée dans la silice sol-gel et traités à 500, 550, 600 et 650°C. Des temps de 16 ns et 32 ns ont été respectivement pris pour les impulsions $\pi/2$ et π .

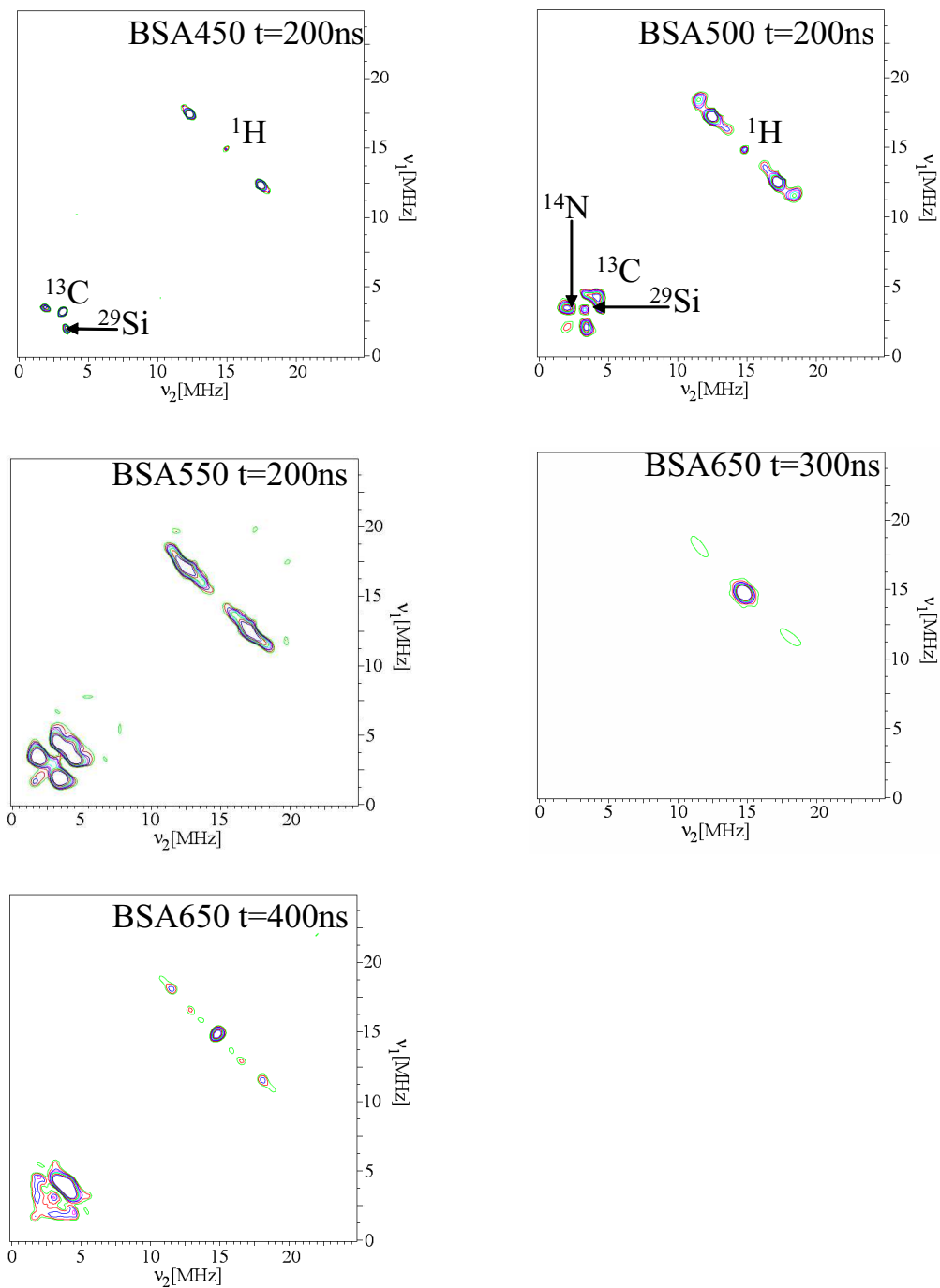


FIG. 55: Spectres HYSCORE enregistrés à 4 K à $\tau = 200$ ns de la molécule de BSA encapsulée dans la silice sol-gel et traités à 500, 550, 600 et 650°C. Des temps de 16 ns et 32 ns ont été respectivement pris pour les impulsions $\pi/2$ et π .

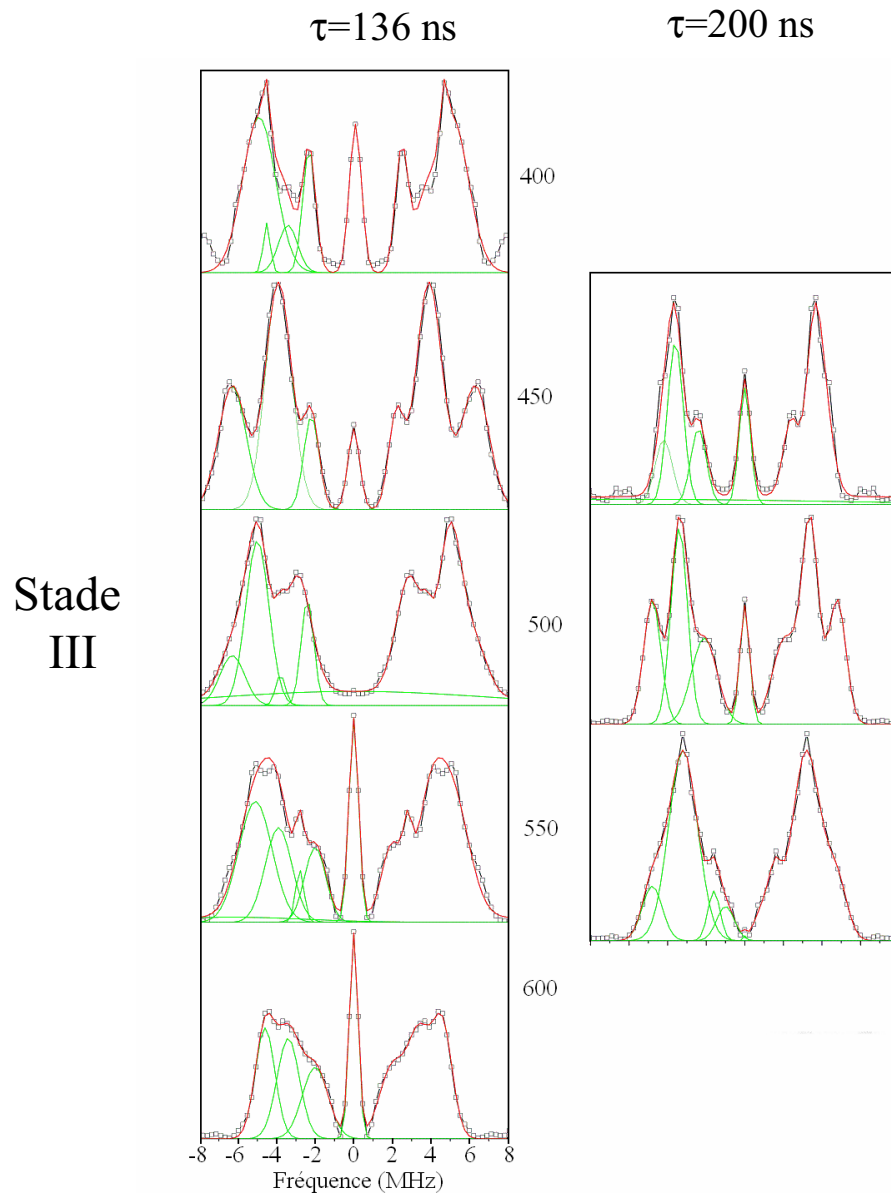


FIG. 56: Projections suivant les ridges des spectres HYSCORE des protons de la BSA enregistrés à 4K à $\tau = 136$ ns et $\tau = 200$ ns. La simulation de ce signal par superposition de gaussiennes (programme réalisé sur Matlab et indiqué en annexe 4) est représentée en vert et la résultante en rouge. Pour des raisons de clarté, les ajustements par des gaussiennes ne sont montrés que pour la moitié du spectre.

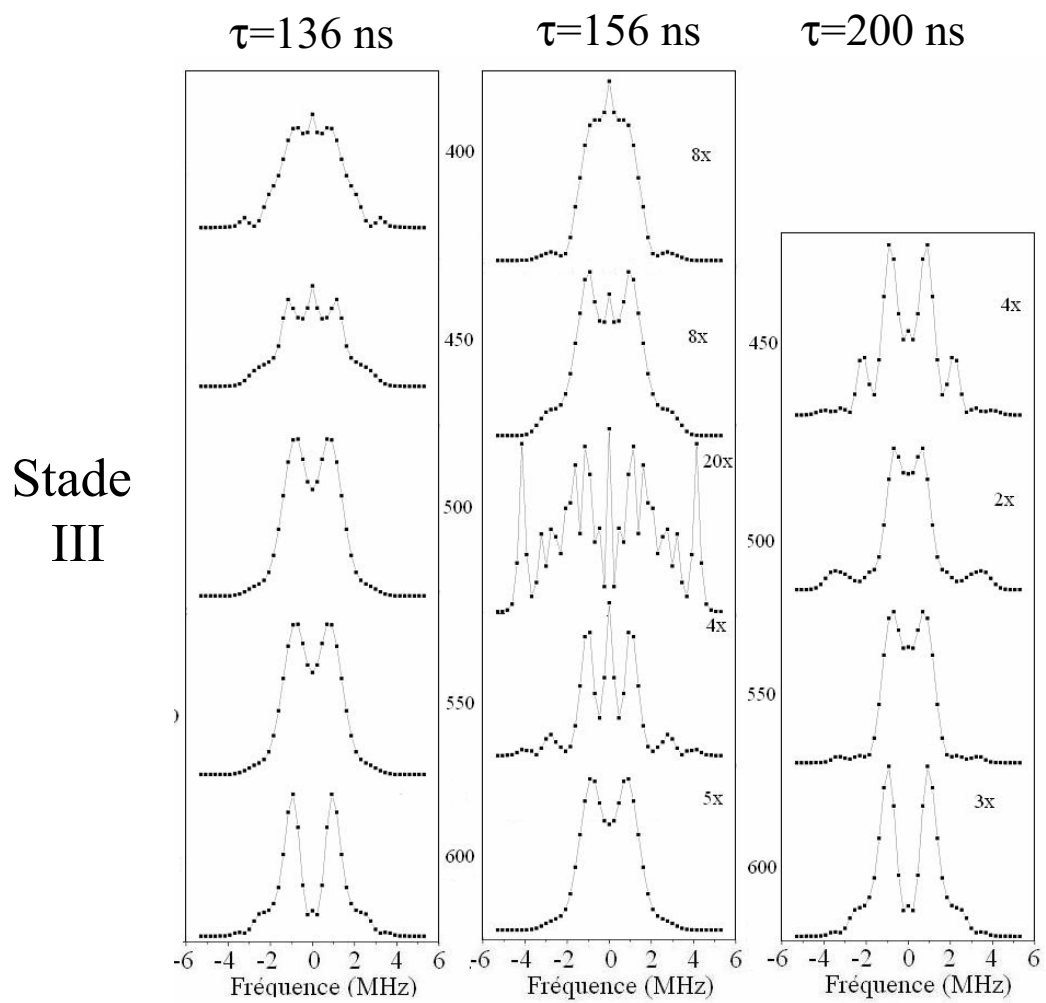


FIG. 57: Projections suivant les ridges des spectres HYSORE des carbones enregistrés à 4 K à $\tau = 136$ ns, $\tau = 156$ ns et $\tau = 200$ ns en fonction des températures de traitement thermique.

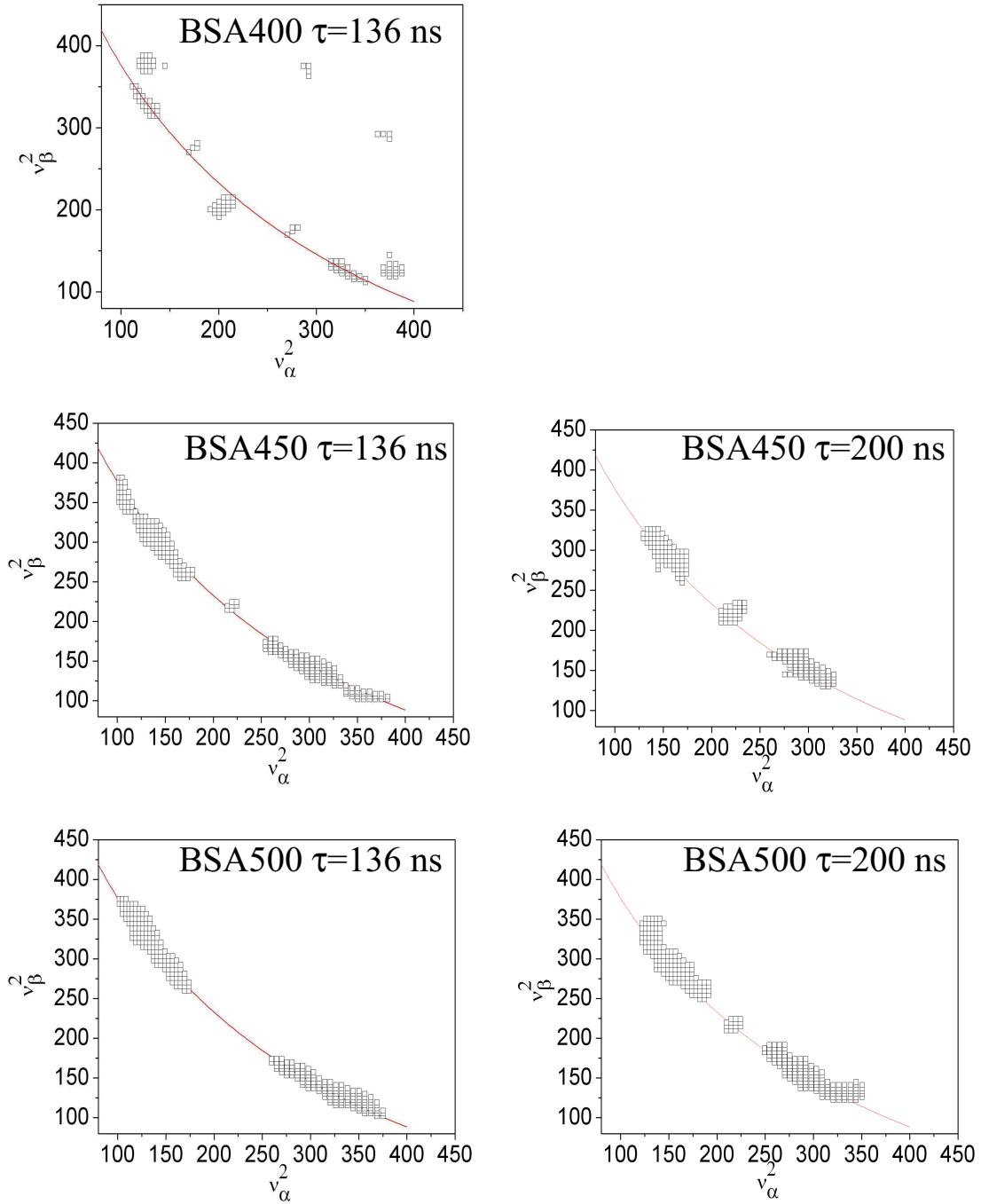


FIG. 58: Spectres HSCORE des protons de la BSA dans le système de coordonnées où les fréquences sont au carré, pour les premières températures de traitement thermique de 400,450 et 500°C à $\tau = 136$ ns et $\tau = 200$ ns. La courbe représente un couplage majoritairement isotrope tel que $|\nu_\alpha + \nu_\beta| = 2\nu_I$.

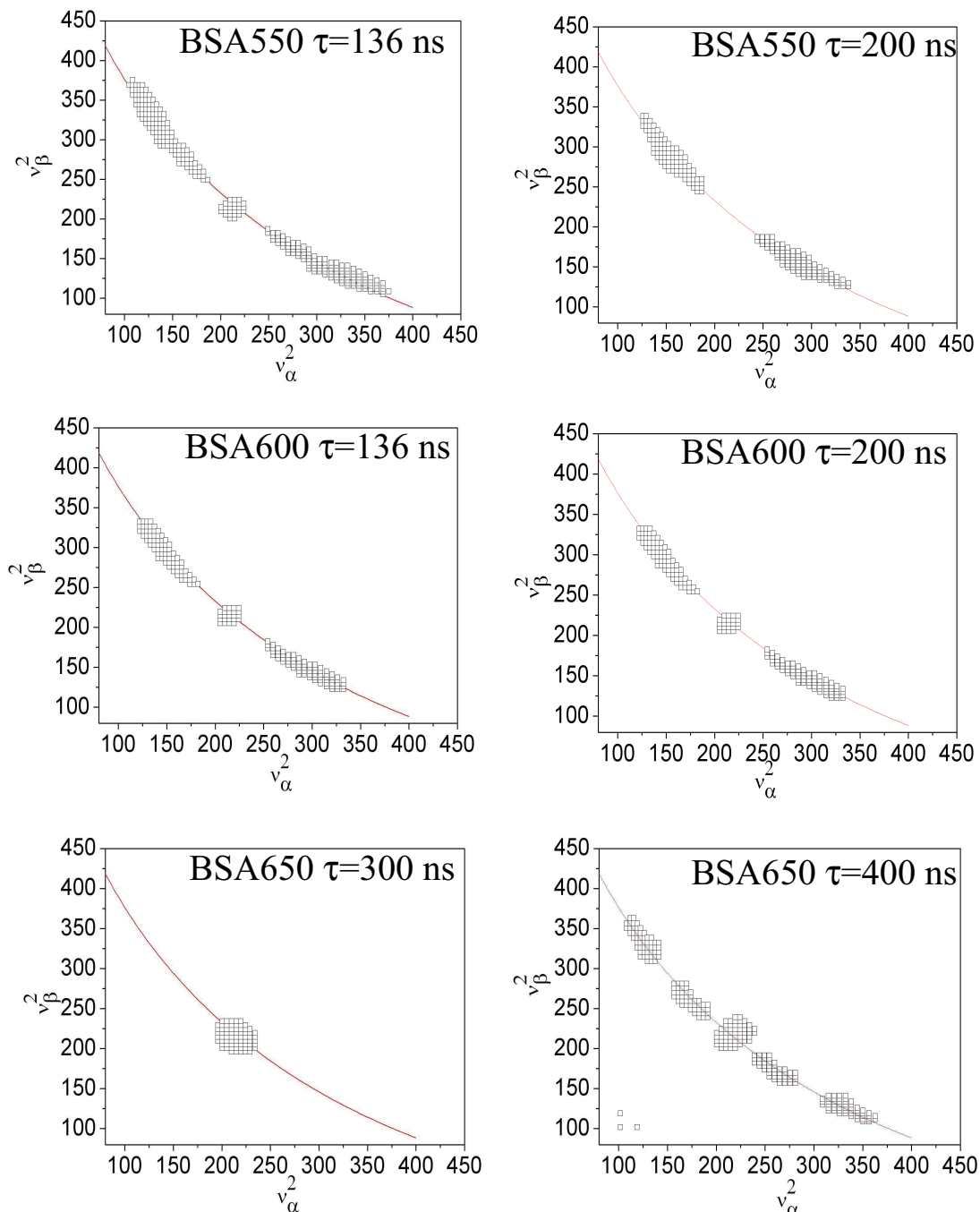


FIG. 59: Spectres HYSORE des protons de la BSA dans le système de coordonnées où les fréquences sont au carré, pour les températures de traitement thermique de 550, 600 et 650°C à $\tau = 136, 200, 300$ et $\tau = 200$ ns. La courbe représente un couplage majoritairement isotrope tel que $|\nu_\alpha + \nu_\beta| = 2\nu_I$.

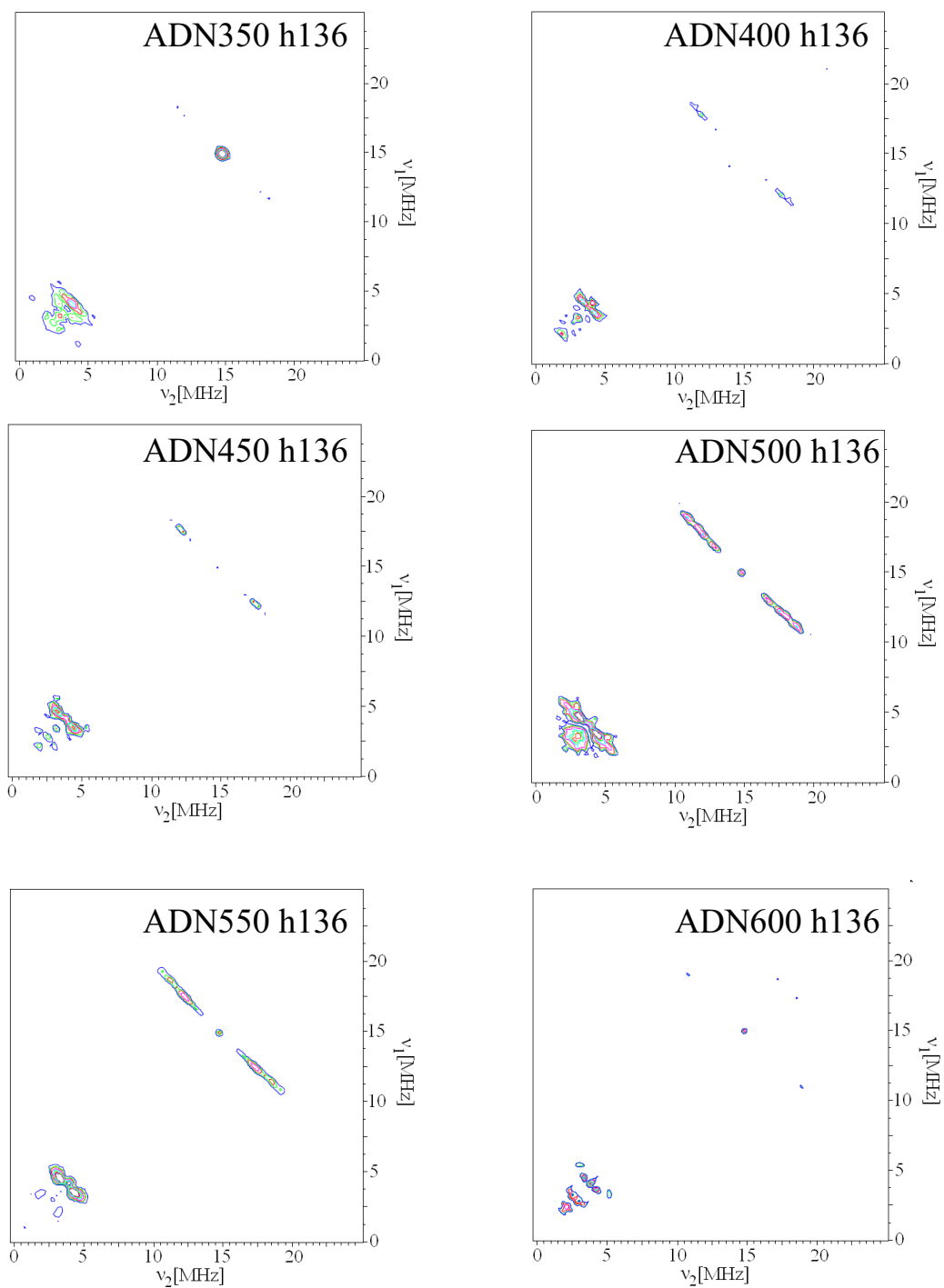


FIG. 60: Spectres HYSCORE enregistrés à 4 K à $\tau = 136$ ns de la molécule d'ADN encapsulée dans la silice sol-gel et traités aux températures allant de 350°C à 650°C par palier de 50°C. Des temps de 16 ns et 32 ns ont été respectivement pris pour les impulsions $\pi/2$ et π .

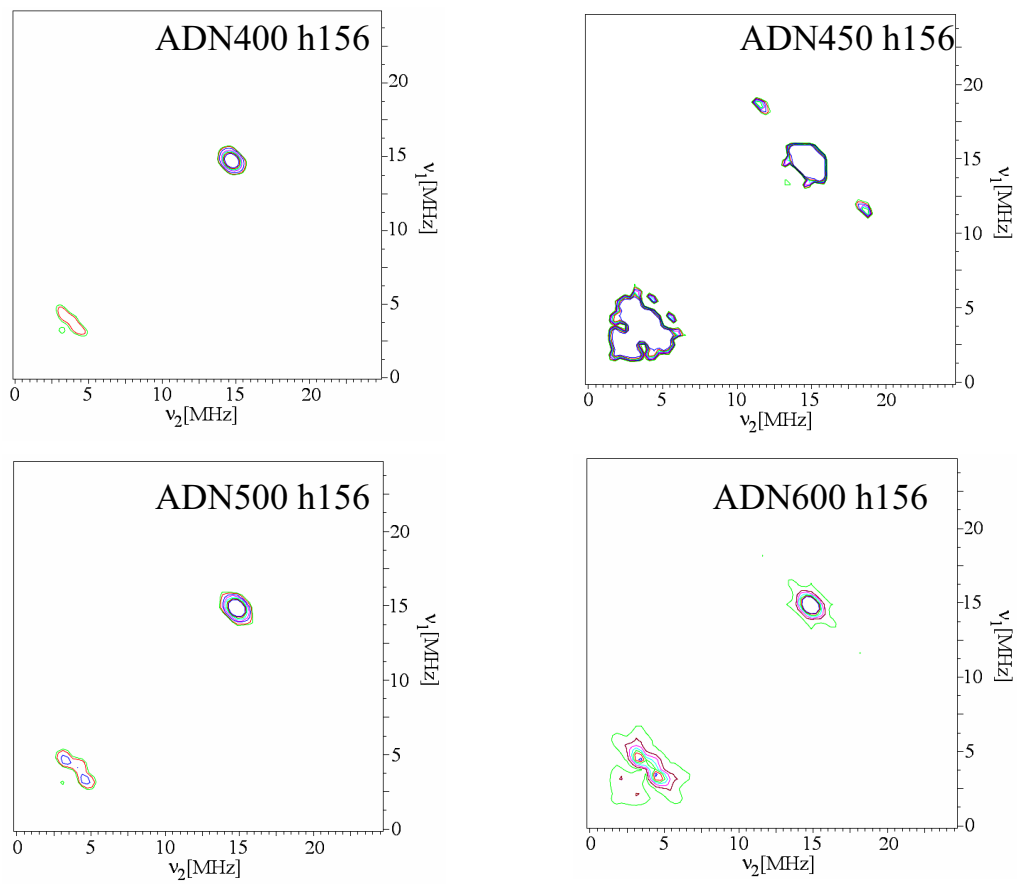


FIG. 61: Spectres HYSCORE enregistrés à 4 K à $\tau = 156$ ns de la molécule d'ADN encapsulée dans la silice sol-gel et traités aux températures de 400, 450, 500 et 600°C. Des temps de 16 ns et 32 ns ont été respectivement pris pour les impulsions $\pi/2$ et π .

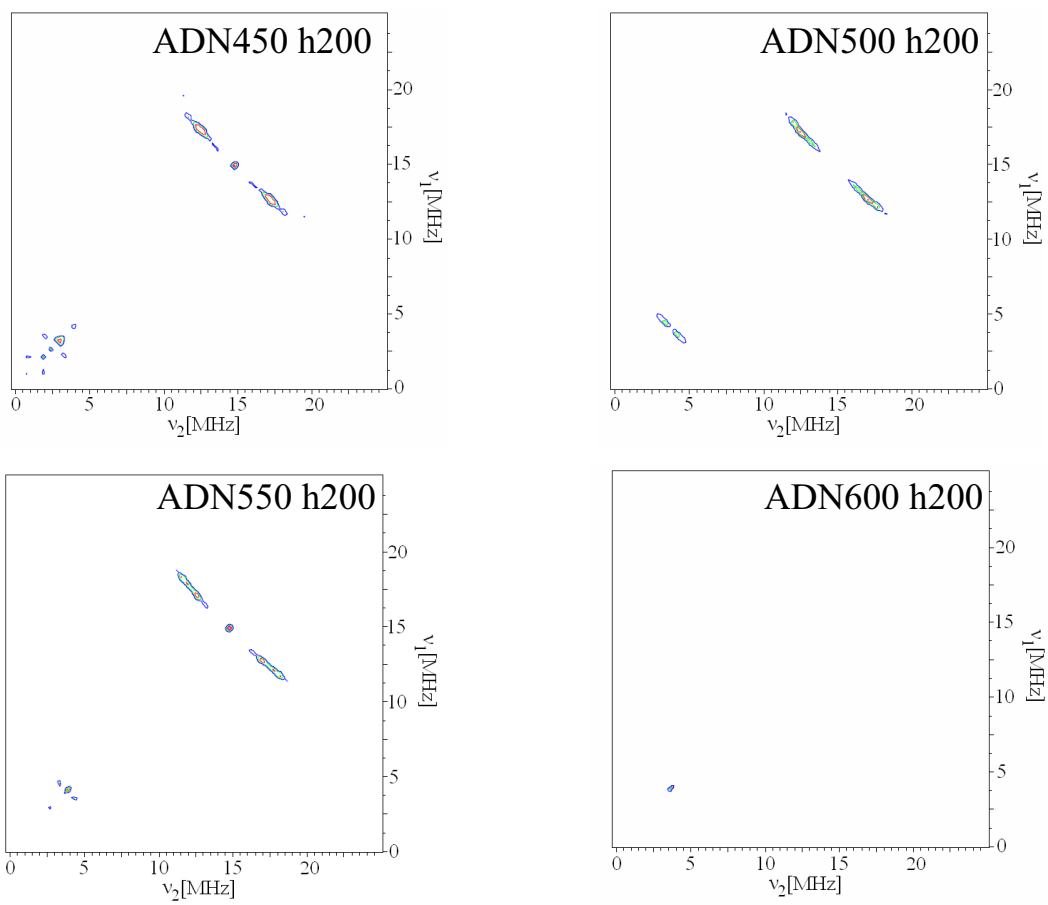


FIG. 62: Spectres HSCORE enregistrés à 4 K à $\tau = 200$ ns de la molécule d'ADN encapsulée dans la silice sol-gel et traités aux températures de 450, 500 et 550°C. Des temps de 16 ns et 32 ns ont été respectivement pris pour les impulsions $\pi/2$ et π .

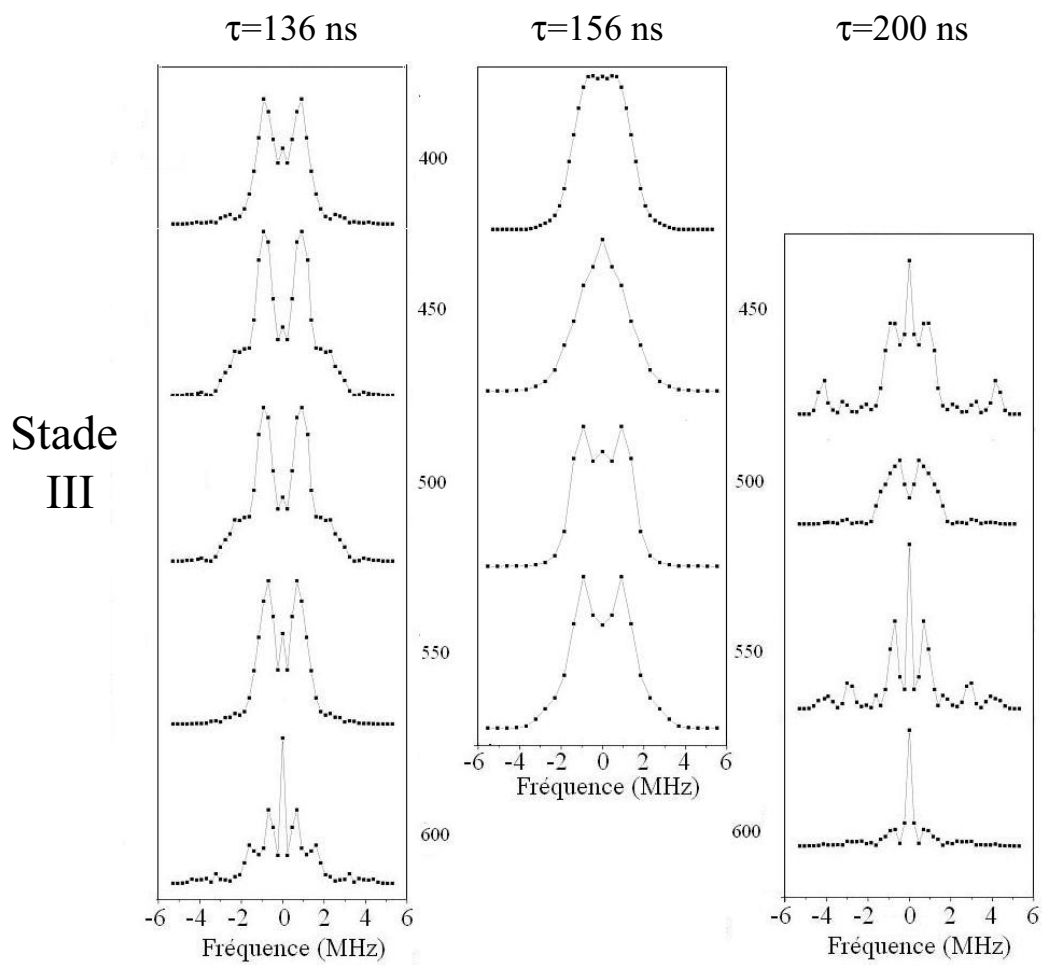


FIG. 63: Projections suivant les ridges des spectres HYSORE des carbones enregistrés à 4 K à $\tau = 136$ ns, $\tau = 156$ ns et $\tau = 200$ ns en fonction des températures de traitement thermique.

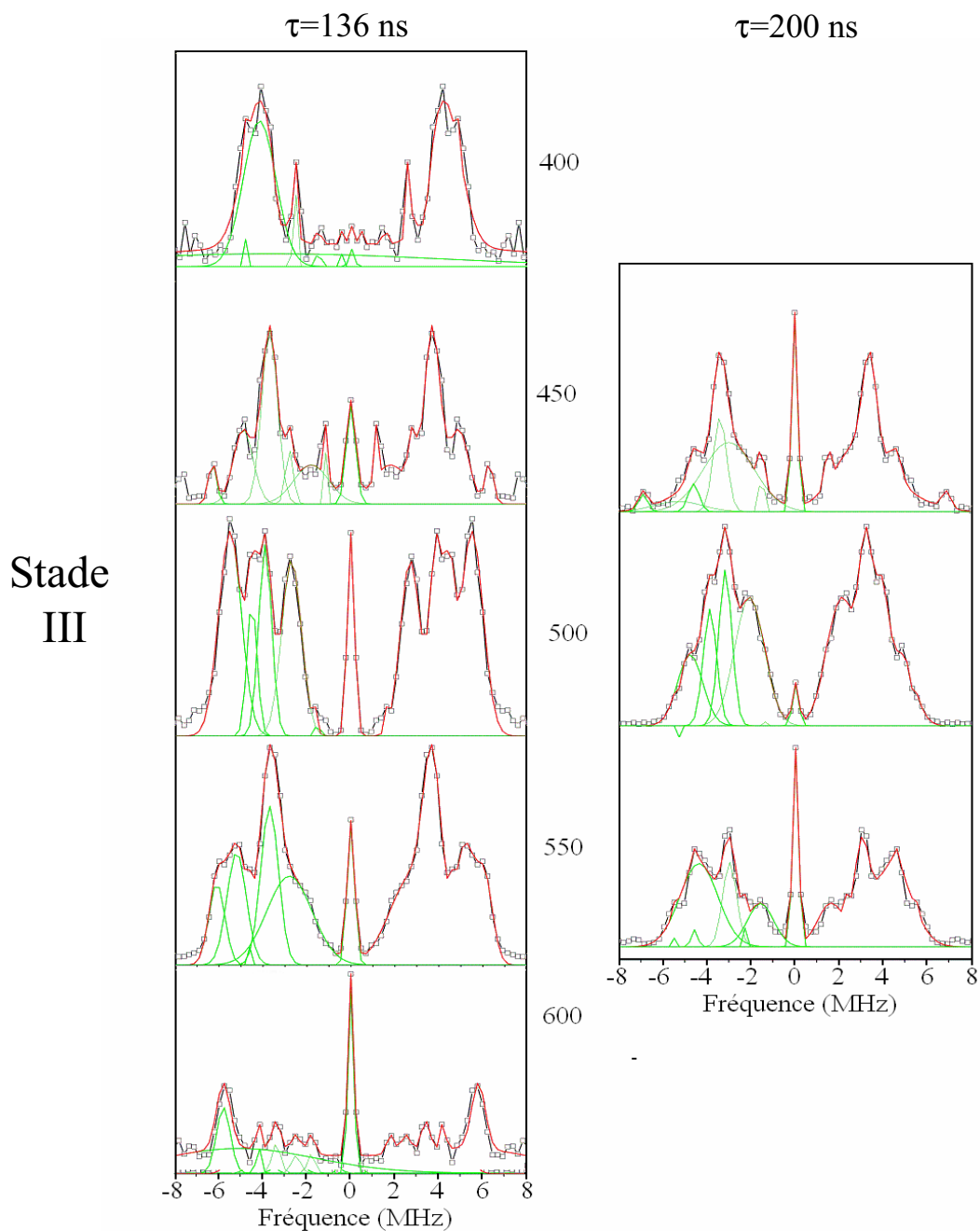


FIG. 64: Projections suivant les ridges des spectres HYSORE des protons de l'ADN enregistrés à 4K à $\tau = 136$ ns et $\tau = 200$ ns. La simulation de ce signal par superposition de gaussiennes (programme réalisé sur Matlab et indiqué en annexe 4) est représentée en vert et la résultante en rouge. Pour des raisons de clarté, les ajustements par des gaussiennes ne sont montrés que pour la moitié du spectre.

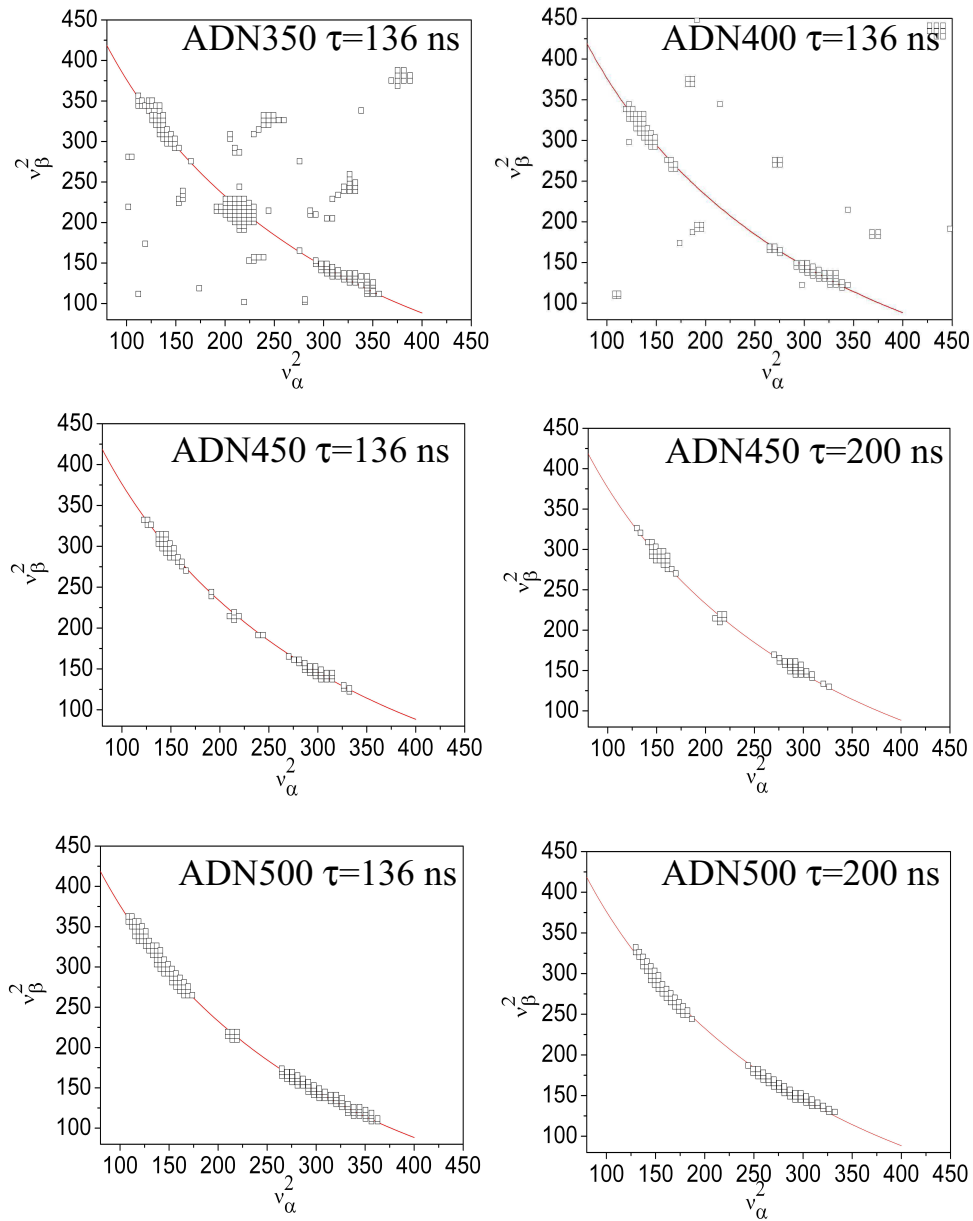


FIG. 65: Spectres HYSORE des protons de l'ADN dans le système de coordonnées où les fréquences sont au carré, pour les premières températures de traitement thermique de 400 et 450°C. La courbe représente un couplage majoritairement isotrope tel que $|\nu_\alpha + \nu_\beta| = 2\nu_I$.

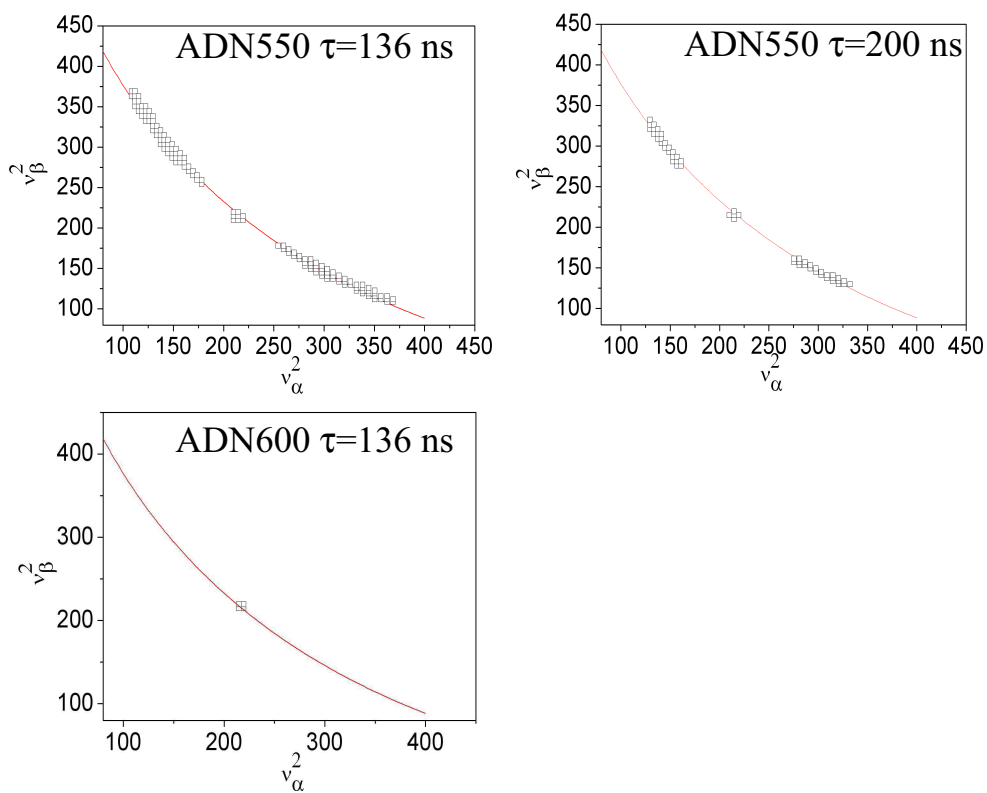


FIG. 66: Spectres Hyscore des protons de l'ADN dans le système de coordonnées où les fréquences sont au carré, pour les températures de traitement thermique de 500, 550 et 600°C. La courbe représente un couplage majoritairement isotrope tel que $|\nu_\alpha + \nu_\beta| = 2\nu_I$.

Annexe 4 : Programmes Matlab utilisés au cours de la thèse

Programmes permettant d'extraire les projections selon les ridges des spectres HYSCORE pour les noyaux de silicium, de carbone et de proton

```
clear all;
[DTA, DSC] = eprload('nom du fichier', 'parse');
F1 = DSC.XMIN + linspace(0, DSC.XWID, DSC.XPTS);
F2 = DSC.YMIN + linspace(0, DSC.YWID, DSC.YPTS);
F1 = F1 * 1000;
F2 = F2 * 1000;
n = 0; m = 0; p = 0;
long = length(DTA);
mid = long/2;

% determination de la ligne de la matrice correspondant au carbone

    ptc = mid;
    while F1(ptc) <= 3.7
        ptc = ptc + 1;
    end
    ptc
    % projection pour le carbone ;
    for i = mid + 1 : long
        j = 2 * ptc - i;
        if j >= mid + 1
            carbone(i-(mid),5) = (DTA(i,j) + DTA(i+1,j+1) + DTA(i-1,j-1)) / 3;
            carbone(i-(mid),1) = F1(i);
            carbone(i-(mid),2) = F2(j);
            carbone(i-(mid),3) = sqrt((carbone(i-(mid),1) - carbone(1,1)).^2 + (carbone(i-(mid),2) -
            carbone(1,2)).^2);
            n = n + 1;
        end
    end
    centreC = (max(carbone(:,3))) / 2;
    maxintC = max(carbone(:,5));
    for i = 1 : n
        carbone(i,4) = carbone(i,3) - centreC;
        distanceC(i) = carbone(i,4);
        intC(i) = carbone(i,5) / maxintC;
    end
    % plot(distanceC, intC);
```



```

%title('projection selon le ridge carbone', 'FontSize', 16);
%xlabel('frequency[MHz]', 'FontSize', 16);
%ylabel('intensity', 'FontSize', 16);

% determination de la ligne de la matrice correspondant au proton

% figure;
pth = mid + 1;
while F1(pth) <= 14.6
    pth = pth + 1;
end
pth

% projection pour le proton ;

for i = mid + 1 : long
    j = 2 * pth - i;
    if j >= mid + 1
        proton(i - (mid), 5) = (DTA(i, j) + DTA(i + 1, j + 1) + DTA(i - 1, j - 1)) / 3;
        proton(i - (mid), 1) = F1(i);
        proton(i - (mid), 2) = F2(j);
        proton(i - (mid), 3) = sqrt((proton(i - (mid), 1) - proton(1, 1)).^2 + (proton(i -
            (mid), 2) - proton(1, 2)).^2);
        m = m + 1;
    end
end
m;
end
centreH = (max(proton(:, 3))) / 2;
maxintH = max(proton(:, 5));
for i = 1 : m
    proton(i, 4) = proton(i, 3) - centreH;
    distanceH(i) = proton(i, 4);
    intH(i) = proton(i, 5) / maxintH;
end
% plot(distanceH, intH);
% title('projection selon le ridge proton', 'FontSize', 16);
% xlabel('frequency[MHz]', 'FontSize', 16);
% ylabel('intensity', 'FontSize', 16);

% determination de la ligne de la matrice pour le silicium

```

```

    %figure;
    ptSi = mid + 1;
    while F1(ptSi)<=2.6
    ptSi = ptSi + 1;
    end
    ptSi
    % projection pour le silicium ;
    for i=mid+1 :long
    j = 2 * ptSi - i;
    if j>=mid+1
    silicium(i - (mid), 5) = (DTA(i, j) + DTA(i + 1, j + 1) + DTA(i - 1, j - 1))/3;
    silicium(i - (mid), 1) = F1(i);
    silicium(i - (mid), 2) = F2(j);
    silicium(i - (mid), 3) = sqrt((silicium(i - (mid), 1) - silicium(1, 1)).2 + (silicium(i -
    (mid), 2) - silicium(1, 2)).2);
    p = p + 1;
    end
    p;
    end
    centreSi = (max(silicium(:, 3)))/2;
    maxintSi = max(silicium(:, 5));
    for i=1 :p
    silicium(i, 4) = silicium(i, 3) - centreSi;
    distanceSi(i) = silicium(i, 4);
    intSi(i) = silicium(i, 5)/maxintSi;
    end
    %plot(distanceSi, intSi);
    %title('projection selon le ridge silicium', 'FontSize', 16);
    %xlabel('frequency[MHz]', 'FontSize', 16);
    %ylabel('intensity', 'FontSize', 16);

```

Transformation des données du signal HYSCORE correspondant au proton dans le système de coordonnées où les fréquences sont au carré

```

clearall
[DTA, DSC] = eprload('Nom du fichier', 'parse');
F1 = DSC.XMIN + linspace(0, DSC.XWID, DSC.XPTS);
F2 = DSC.YMIN + linspace(0, DSC.YWID, DSC.YPTS);
F1 = F1 * 1000;

```

```

F2 = F2 * 1000;
maxi = max(max(DTA));
long = length(DTA);
mid = long/2;

%détermination de la ligne de base

bkg = 0.2 * max(max(DTA));

%détermination du "carré" de points d'étude

    ptdeb = mid + 1;
while F1(ptdeb)<=10
    ptdeb = ptdeb + 1;
end

    ptfin = mid + 1;
while F1(ptfin)<=25
    ptfin = ptfin + 1;
end
distpt = ptfin - ptdeb;

%restriction du système de travail pour diminuer le temps de calcul :sys-
tème réduit F1red,F2red,DTAred

    for i=ptdeb :ptfin
    for j=ptdeb :ptfin
        F1red(i + 1 - ptdeb) = F1(i);
        F2red(j + 1 - ptdeb) = F2(j);
        DTARED(i + 1 - ptdeb, j + 1 - ptdeb) = DTA(i, j);
        DTAREDsauv(i + 1 - ptdeb, j + 1 - ptdeb) = DTA(i, j);
    end
    end

%détermination de contour optimal

    rep = 0;
while rep<0.5
    conti = inputdlg('quel niveau de contour voulez-vous utiliser?');
    int = cell2mat(conti);
    cont = str2num(int);

```

```

contour(F1red, F2red, DT Ared, cont);
axis([10, 20, 10, 20]);
xlabel('frequencyF1[MHZ]');
ylabel('frequencyF2[MHZ]');
repi = questdlg('0 pour non et 1 pour oui', 'satisfait ?', '1', '0',
'default');
%int2 = cell2mat(repi);
rep = str2num(repi);
end

```

%détermination de la ligne de base

```

rep2 = 0;
while rep2 < 0.5;

    for i=1 :distpt
    for j=1 :distpt
DT Ared(i, j) = DT Aredsauv(i, j);
end
end
p = max(max(DT Ared));
figure;
bg = inputdlg('quel niveau de ligne de base voulez vous utilisez en % du signal maximum ?');
int = cell2mat(bg);
bkg = str2num(int);

    for i=1 :distpt
    for j=1 :distpt
if DT Ared(i, j) < (bkg*p)/100;
DT Ared(i, j) = 0;

        end%endif
    end%fori = ..
end%forj = ..

```

```

contour(F1red, F2red, DT Ared, cont);
axis([10, 20, 10, 20]);
xlabel('frequencyF1[MHZ]');
ylabel('frequencyF2[MHZ]');
repi2 = questdlg('1 pour oui et 0 pour non', 'êtes-vous satisfait du niveau choisi ?', '1', '0',
'default');
%int3 = cell2mat(repi2);

```

```
rep2 = str2num(repi2);  
end
```

```
figure;  
m = 1;  
for i=1 :distpt  
for j=1 :distpt  
if DTARED(i,j)>0  
F1car(m) = F1red(i)^2;  
F2car(m) = F2red(j)^2;  
m = m + 1;  
end%endif  
end%endfori..  
end%endforj...  
holdon  
F12 = 0 : 0.1 : 20;
```

```
for i=1 :201;  
F1car2(i) = F12(i)^2;  
F2car2(i) = (2 * 14.7 - F12(i))^2;  
end  
plot(F2car, F1car, 'ks');  
plot(F2car2, F1car2);  
axis([0, 500, 0, 500]);  
xlabel('nu(beta)^2');  
ylabel('nu(alpha)^2');  
legend('hyscore', '|nu(alpha) + nu(beta)| = 2nuI')  
holdoff
```

```
tF2car = F2car';  
tF1car = F1car';  
tF1car2 = F1car2';  
tF2car2 = F2car2';
```

Programmes permettant de décomposer le ridge HYS-CORE du proton par des courbes gaussiennes

Description des sous-programmes

```
clearall
loadXh136.txt%Chargerlesabscisses
loadYh136.txt%Chargerlesordonnes
loadyh200exp.txt
plot(Xh136, Yh136);
axis([-8801.2]);

%Détermination du nombre optimal de gaussiennes pour le spectre hys-
core enregistré à tau=136ns

rep = 0;
while rep<0.5

    nombre = inputdlg('combien de gaussiennes voulez-vous utiliser pour le fit?');
    conv = cell2mat(nombre);
    ngauss = str2num(conv);
    ngauss = ngauss - 1;
    c = ngauss/2;
    sommegauss = 0 * Xh136;
    for i=0 :ngauss
        nombre = inputdlg('quelle abscisse voulez vous pour cette gaussienne?');
        conv = cell2mat(nombre);
        parametre(3 * i + 3) = str2num(conv);
    end

    end
    for i=1 :ngauss+2
        nombre = inputdlg('quelle paramètre voulez vous pour cette gaussienne?');
        conv = cell2mat(nombre);
        parametre(i) = str2num(conv);
    end

    tparametre = parametre';
    yh136fit = 0 * Xh136;

    save('sauvfit.mat', 'ngauss', 'Yh136', 'Xh136');
```

```

    coeff = fminsearch('gaussfitabs', tparametre, optimset('MaxFunEvals', 100000,
'MaxIter', 100000)); %paramtresdedpart
    fori = 0 : c
    yh136fit = coeff(3 * i + 1) * exp(-((Xh136 - coeff(3 * i + 3))/(coeff(3 * i +
2))).^2) + yh136fit; %lagaussienneajuster
    end
    fori = 0 : (c - 1)
    yh136fit = coeff(3 * i + 1) * exp(-((Xh136 + coeff(3 * i + 3))/(coeff(3 * i +
2))).^2) + yh136fit; %lagaussienneajuster
    end

    figure;
    plot(Xh136, Yh136, '-Ob', Xh136, yh136fit, 'm'); %voir l'ajustement
    axis([-8801.2]);

    repi = questdlg('0 pour non et 1 pour oui', 'êtes vous satisfait du nombre de gaussiennes', '1', '0',
'default');

    rep = str2num(repi);
    end

    coeff136 = coeff
    save('graphe.mat', 'ngauss', 'Yh136', 'Xh136');

    %optimisation manuelle du fit gaussien

    %rep = 1;
    %whilerep > 0.5
    %display(coeff136);
    %num = inputdlg('quel coefficient voulez-vous changer?');
    %int = cell2mat(num);
    %numfin = str2num(int);

    %if numfin > 2 * ngauss
    %error('cette valeur n'existe pas', 'message d'erreur');
    %else
    %val = inputdlg('quelle valeur voulez-vous attribuer?');
    %int2 = cell2mat(val);
    %valfin = str2num(int2);
    %coeff(numfin) = valfin
    %fori = 0 : ngauss
    %yh136fit = coeff(2 * i + 1) * exp(-((Xh136 - abscisse(i + 1))/(coeff(2 * i +

```

```

2)).2) + yh136fit;%lagaussienneajuster
%end
%end
%figure;
%plot(Xh136,Yh136,'-Ob',Xh136,yh136fit,'m');
%repi = questdlg('0 pour non et 1 pour oui','voulez-vous changer un autre coefficient?', '1', '0',
'default');
%int2 = cell2mat(repi);
%rep = str2num(repi);

%end

save('optgauss.mat','ngauss','coeff136');

```

Description du programme complet

%Recherche des fréquences nualpha et nubeta associées aux maxima des courbes gaussiennes

```

loadoptgauss.mat
loadXh136.txt%Chargerlesabscisses
loadYh136.txt%Chargerlesordonnes
loadyh200exp.txt
m = 0; p = 0; c = ngauss/2;

%récupération des données correspondant au signal proton du spectre HYS-
CORE136

[DTA136, DSC136] = eprload('nom du fichier','parse');
F1136 = DSC136.XMIN + linspace(0, DSC136.XWID, DSC136.XPTS);
F2136 = DSC136.YMIN + linspace(0, DSC136.YWID, DSC136.YPTS);
F1136 = F1136 * 1000;
F2136 = F2136 * 1000;
long = length(DTA136);
mid = long/2;

ptdeb = mid + 1;

while F1136(ptdeb)<=10
ptdeb = ptdeb + 1;

```


end

```
ptfin = mid + 1;  
while F1136(ptfin)<=25  
ptfin = ptfin + 1;  
end  
nbpt = ptfin - ptdeb + 1;
```

%restriction du système de travail pour diminuer le temps de calcul :système réduit F1red,F2red,DTAred

```
for i=ptdeb :ptfin  
for j=ptdeb :ptfin  
F1136red(i + 1 - ptdeb) = F1136(i);  
F2136red(j + 1 - ptdeb) = F2136(j);  
DTA136red(i + 1 - ptdeb, j + 1 - ptdeb) = DTA136(i, j);
```

```
end  
end
```

```
maxi = max(max(DTA136red))  
for i=1 :nbpt  
for j=1 :nbpt  
DTA136rednorm(i, j) = DTA136red(i, j)/maxi;
```

```
end  
end
```

%determination de la position de la ligne de la matrice correspondant au proton

```
figure;  
pth = mid + 1;  
while F1136(pth)<=14.6  
pth = pth + 1;  
end
```

% projection pour le proton ;

```
for i=mid+1 :long  
j = 2 * pth - i;
```

```

if j>=mid+1
proton136(i - (mid), 5) = (DTA136(i, j) + DTA136(i + 1, j + 1) + DTA136(i -
1, j - 1))/3;
proton136(i - (mid), 1) = F1136(i);
proton136(i - (mid), 2) = F2136(j);
proton136(i - (mid), 3) = sqrt((proton136(i - (mid), 1) - proton136(1, 1)).2 +
(proton136(i - (mid), 2) - proton136(1, 2)).2);
m = m + 1;
end

```

```

end
centreH = (max(proton136(:, 3)))/2;
maxintH = max(proton136(:, 5));
for i=1 :m
proton136(i, 4) = proton136(i, 3) - centreH;
distanceH(i) = proton136(i, 4);
intH(i) = proton136(i, 5)/maxintH;
end

```

% fin de récupération des données protons du hyscore tau=136ns

%récupération des données protons du HYSCORE200

```

[DTA200, DSC200] = eprload('hyscore200res', 'parse');
F1200 = DSC200.XMIN + linspace(0, DSC200.XWID, DSC200.XPTS);
F2200 = DSC200.YMIN + linspace(0, DSC200.YWID, DSC200.YPTS);
F1200 = F1200 * 1000;
F2200 = F2200 * 1000;
long = length(DTA200);
mid = long/2;

```

```

ptdeb = mid + 1;

```

```

while F1200(ptdeb)<=10
ptdeb = ptdeb + 1;
end

```

```

ptfin = mid + 1;
while F1200(ptfin)<=25
ptfin = ptfin + 1;
end

```

```
nbpt = ptfin - ptdeb + 1
```

```
%restriction du système de travail pour diminuer le temps de calcul :système réduit F1red,F2red,DTAred
```

```
for i=ptdeb :ptfin  
for j=ptdeb :ptfin  
F1200red(i + 1 - ptdeb) = F1200(i);  
F2200red(j + 1 - ptdeb) = F2200(j);  
DTA200red(i + 1 - ptdeb, j + 1 - ptdeb) = DTA200(i, j);
```

```
end  
end
```

```
maxi = max(max(DTA200red))  
for i = 1 : nbpt  
for j=1 :nbpt  
DTA200rednorm(i,j)=DTA200red(i,j)/maxi;
```

```
end  
end
```

```
%determination de la ligne de la matrice correspondant au proton
```

```
figure ;  
pth = mid + 1;  
while F1200(pth)<=14.6  
pth = pth + 1;  
end  
pth
```

```
% projection pour le proton ;
```

```
for i=mid+1 :long  
j = 2 * pth - i;  
if j>=mid+1  
proton200(i-(mid),5)=(DTA200(i,j)+DTA200(i+1,j+1)+DTA200(i-1,j-1))/3;  
proton200(i-(mid),1)=F1200(i);  
proton200(i-(mid),2)=F2200(j);  
proton200(i-(mid),3)=sqrt((proton200(i-(mid),1)-proton200(1,1)).2 + (proton200(i -  
(mid), 2) - proton200(1, 2)).2);
```

```

p = p + 1;
end
p;
end
centreH = (max(proton200(:, 3)))/2;
maxintH = max(proton200(:, 5));
for i=1 :m
proton200(i, 4) = proton200(i, 3) - centreH;
distanceH(i) = proton200(i, 4);
intH(i) = proton200(i, 5)/maxintH;
end

```

% fin de récupération des données protons du hyscore tau=200ns

```

rep = 0
while rep<0.5
yh200 = 0 * Yh136;

```

%associer les fréquences aux centres des gaussiennes

```

textitfor i=0 :ngauss ;
j = 1;
while proton136(j,4)<abscisse(i+1)
j=j+1;
end
nualpha136(i+1)=proton136(j,1);
nubeta136(i+1)=proton136(j,2);
%coeff136(2*i+1)=(sin(pi*nualpha136(i+1)*200)*sin(pi*nubeta136(i+1)*200))/(sin(pi*nualpha136(i+1)
%yh200 = coeff136(2*i+1)*exp(-((Xh136 - abscisse(i+1))/(coeff136(2*
i + 2))).2) + yh200;
end
for i=0 :c
coeff136(2*i+1)=(sin(pi*nualpha136(i+1)*200)*sin(pi*nubeta136(i+1)*200))/(sin(pi*nualpha136(i+1)
yh200=coeff136(2*i+1)*exp(-((Xh136-abscisse(i+1))/(coeff136(2*i+2))).2) + yh200;
end

```

```

for i=0 :c-1 ;
yh200 = coeff136(2 * i + 1) * exp(-((Xh136 + abscisse(i + 1))/(coeff136(2 * i +
2))).2) + yh200;

```

```

end

break

tparametre200 = coeff136';
yh200fit = 0 * Xh136;
Xh200 = Xh136;
save('sauvfit2.mat','ngauss','yh200exp','Xh200','Yh136','abscisse');
coeff200 = fminsearch('gaussfit200', tparametre200, optimset('MaxFunEvals', 100000,
'MaxIter', 100000)); %paramtresdedpart
for i=0 :c
yh200fit = coeff200(2*i+1) * exp(-((Xh200 - abscisse(i+1))/(coeff200(2*
i+2))).^2) + yh200fit; %lagaussienneajuster
end
for i=0 :c-1
yh200fit = coeff200(2*i+1) * exp(-((Xh200 + abscisse(i+1))/(coeff200(2*
i+2))).^2) + yh200fit; %lagaussienneajuster
end

figure;
plot(Xh200, yh200exp, '-Ob', Xh200, yh200fit, 'm'); %voir l'ajustement
axis([-8801.2]);

for i=0 :ngauss;
j = 1;
while proton200(j,4) < abscisse(i+1)
j = j + 1;
end
nualpha200(i+1) = proton200(j, 1);
nubeta200(i+1) = proton200(j, 2);

end

for i=0 :c
coeff200(2*i+1) = (sin(pi * nualpha200(i+1) * 136) * sin(pi * nubeta200(i+
1) * 136)) / (sin(pi * nualpha200(i+1) * 200) * sin(pi * nubeta200(i+1) * 200)) *
coeff200(2*i+1);
end

yh136fit = 0 * Xh136;
coeff136 = fminsearch('gaussfit', coeff200, optimset('MaxFunEvals', 100000,
'MaxIter', 100000)); %paramtresdedpart
for i=0 :c

```

```
yh136fit = coeff136(2 * i + 1) * exp(-((Xh136 - abscisse(i + 1))/(coeff136(2 *  
i + 2))).2) + yh136fit; %lagaussienneajuster
```

```
end
```

```
for i=0 :c-1
```

```
yh136fit = coeff136(2 * i + 1) * exp(-((Xh136 + abscisse(i + 1))/(coeff136(2 *  
i + 2))).2) + yh136fit; %lagaussienneajuster
```

```
end
```

```
figure;
```

```
plot(Xh136, Yh136, '-Ob', Xh136, yh136fit, 'm'); %voir l'ajustement
```

```
axis([-8801.2]);
```

```
coeff2 = coeff136;
```

```
repi = questdlg('0 pour non et 1 pour oui', 'êtes vous satisfait du fit', '1', '0', 'de fault');
```

```
rep = str2num(repi);
```

```
end
```

```
%Yh200fit = Yh136fit * sin
```

```
%yh136fit = coeff(3 * i + 1) * exp(-((Xh136 - coeff(3 * i + 3))/(coeff(3 * i +  
2))).2) + yh136fit
```