

LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

Jacques RAFFI
LYON
29 septembre
2009



LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE



1. Principes
2. Forme du signal
3. Exemples en phase solide
4. Méthodes d'étude en RPE



LA RPE : 1- PRINCIPES

-1- C'est une méthode spectroscopique

Donc

$$\Delta E = h \nu$$

-2- C'est une spectroscopie magnétique

Donc

$$h \nu = g \beta H$$

-3- Elle concerne le spin des électrons célibataires



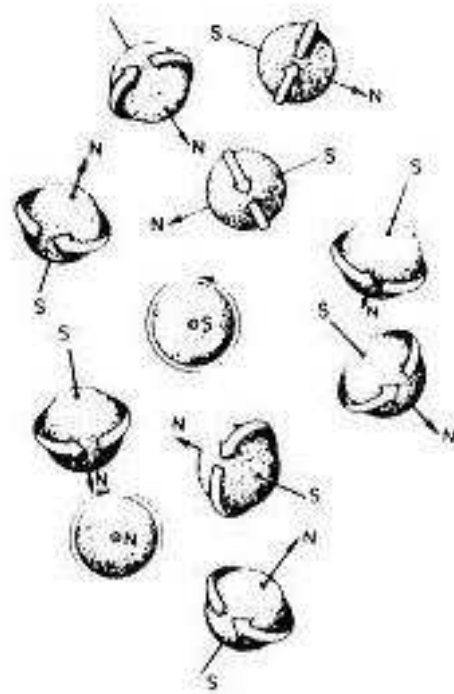
LA RPE : 1- PRINCIPES

On trouve les électrons célibataires dans :

- Les semi-conducteurs
- Les ions des éléments de transition
 - Végétaux et animaux
- Les radicaux organiques
 - En particulier ceux formés par irradiation



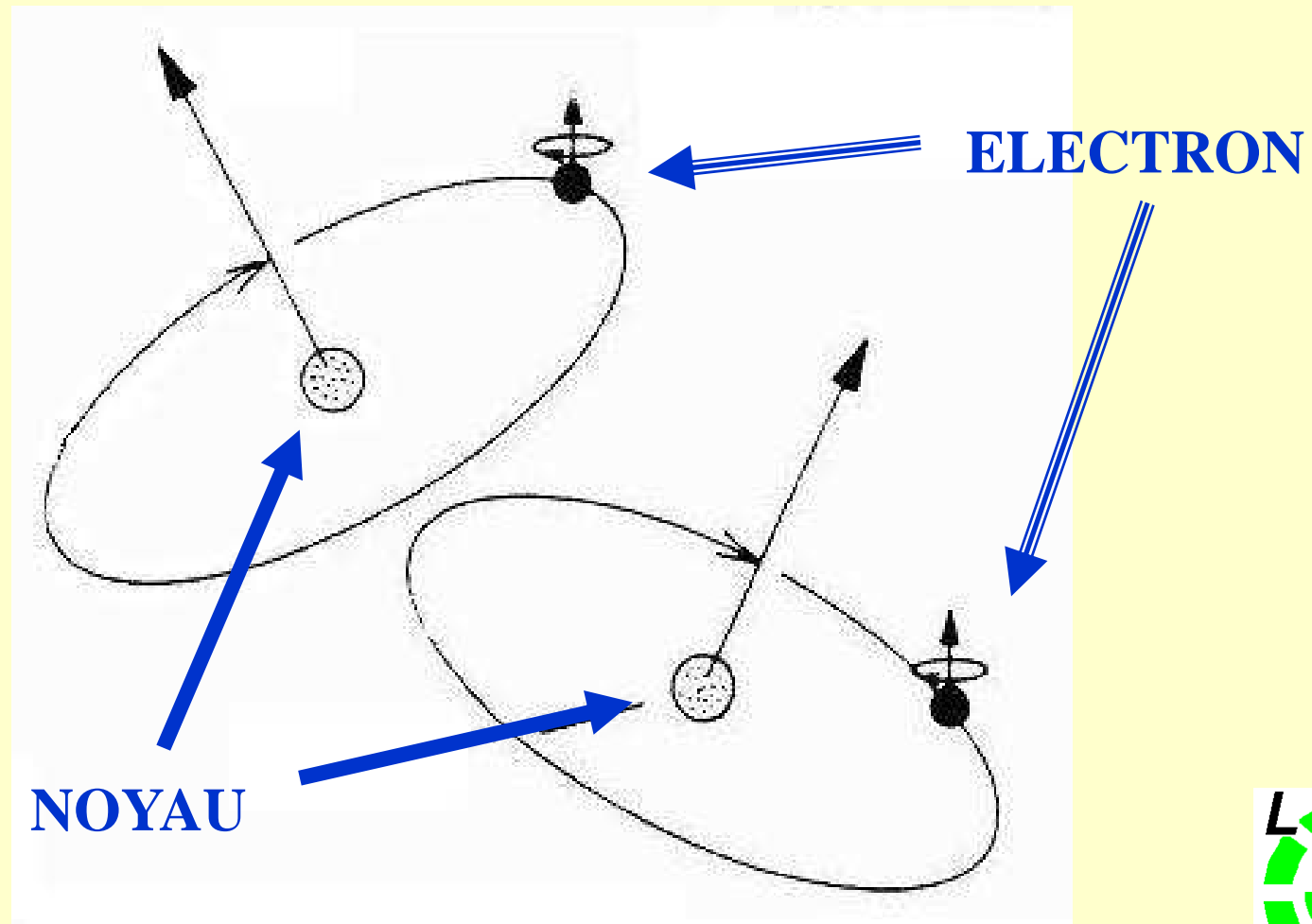
LA RPE : 1- PRINCIPES



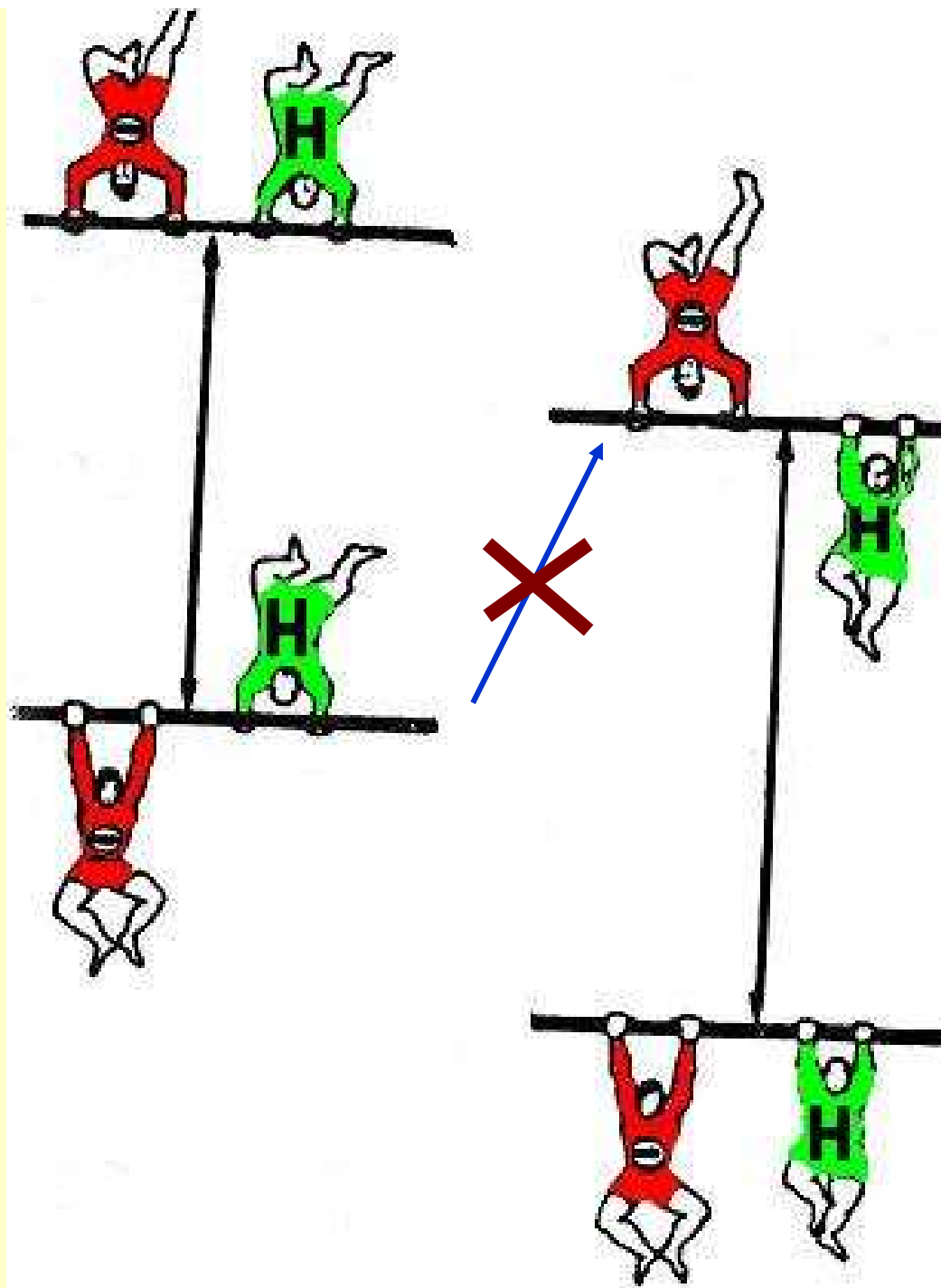
$$H = 0$$



LA RPE : 1- PRINCIPES



LA RPE : 1- PRINCIPES



LA RPE : 1- PRINCIPES

L'équation générale est du type

$$E = -\bar{\mu}_e H_0 - \sum \alpha \bar{\mu}_e \bar{\mu}_n - \sum \bar{\mu}_n H_0$$

$$\mu = g \bar{\beta}$$

$$\bar{\beta} = \bar{q} / 2mc$$

Dans l'exemple d'un seul proton, on obtient la formule simplifiée

$$E = -\bar{\mu}_e H_0$$

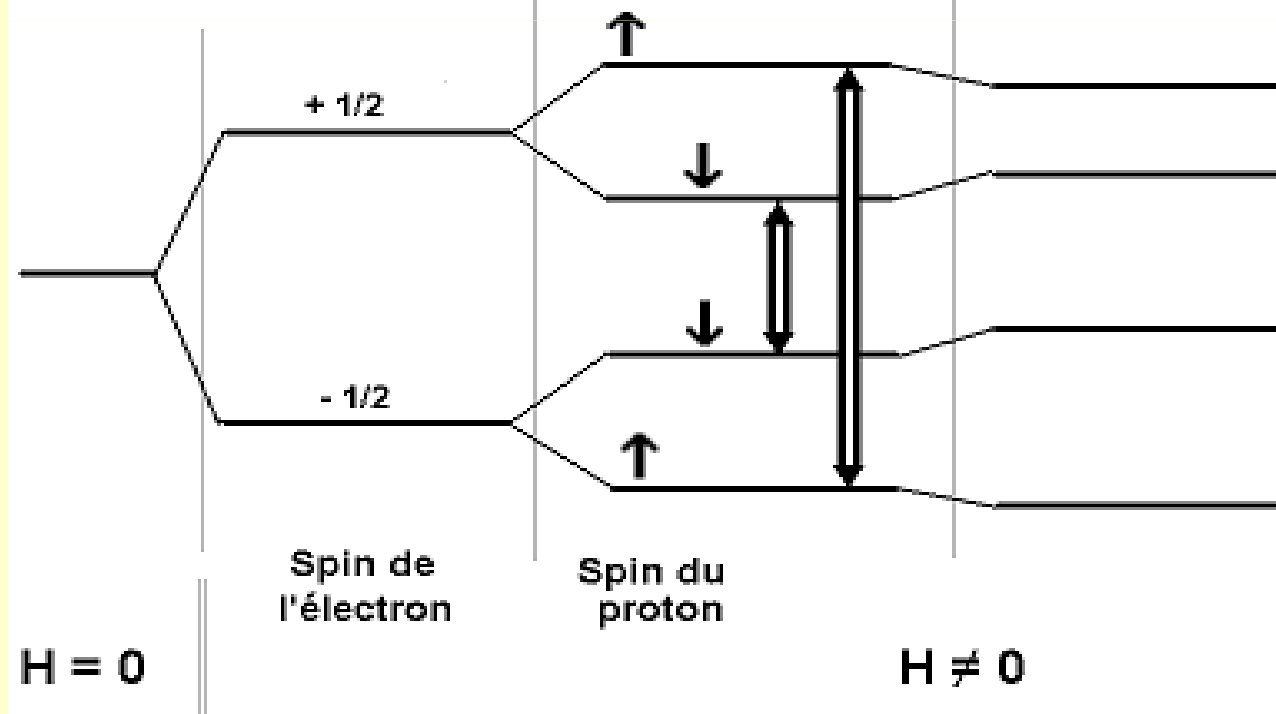
$$\bar{M}_e$$

$$- \alpha \bar{\mu}_e \bar{\mu}_n$$

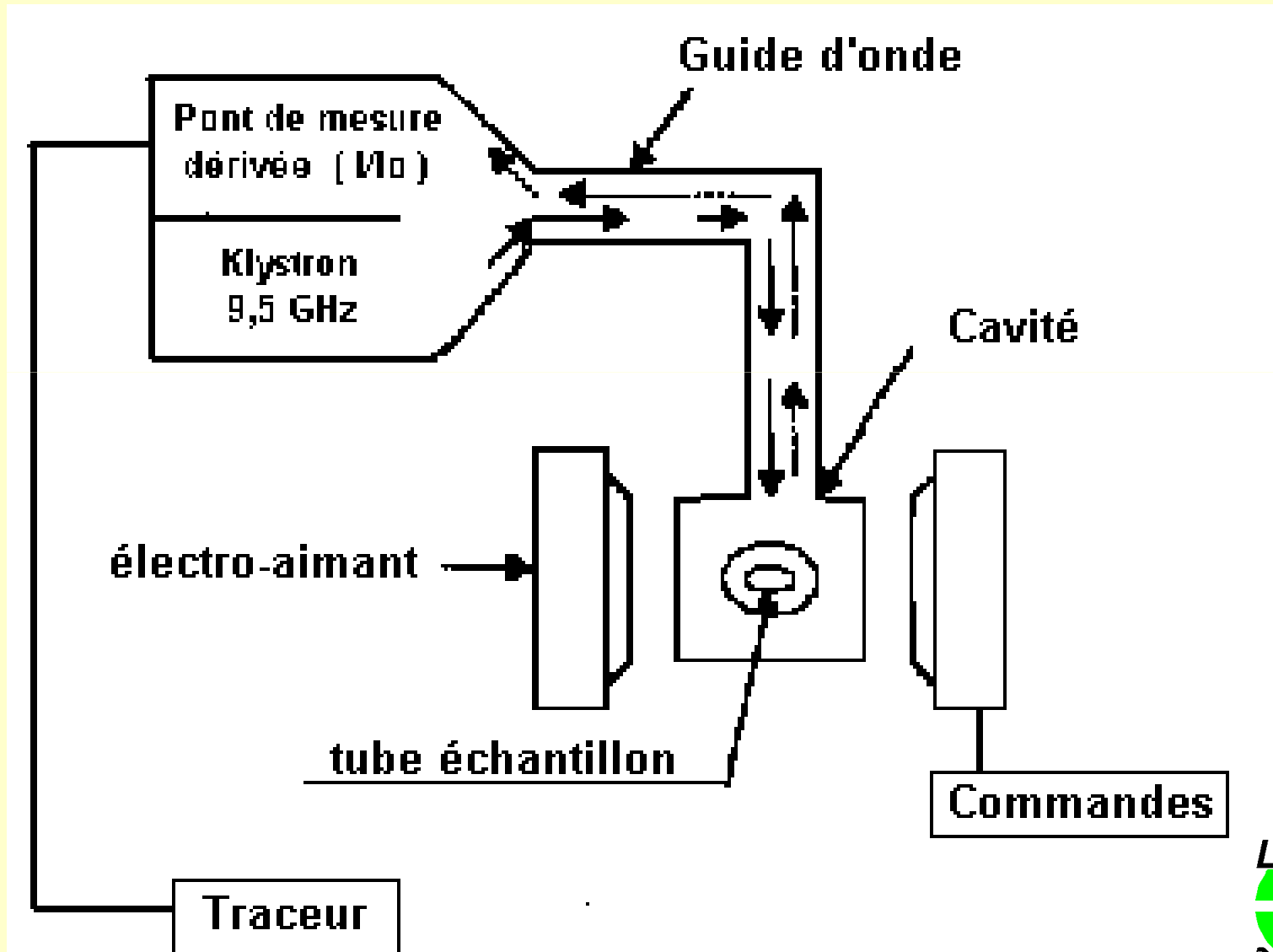
$$\bar{M}_e \bar{M}_n$$

$$- \bar{\mu}_n H_0$$

$$- \bar{M}_n$$



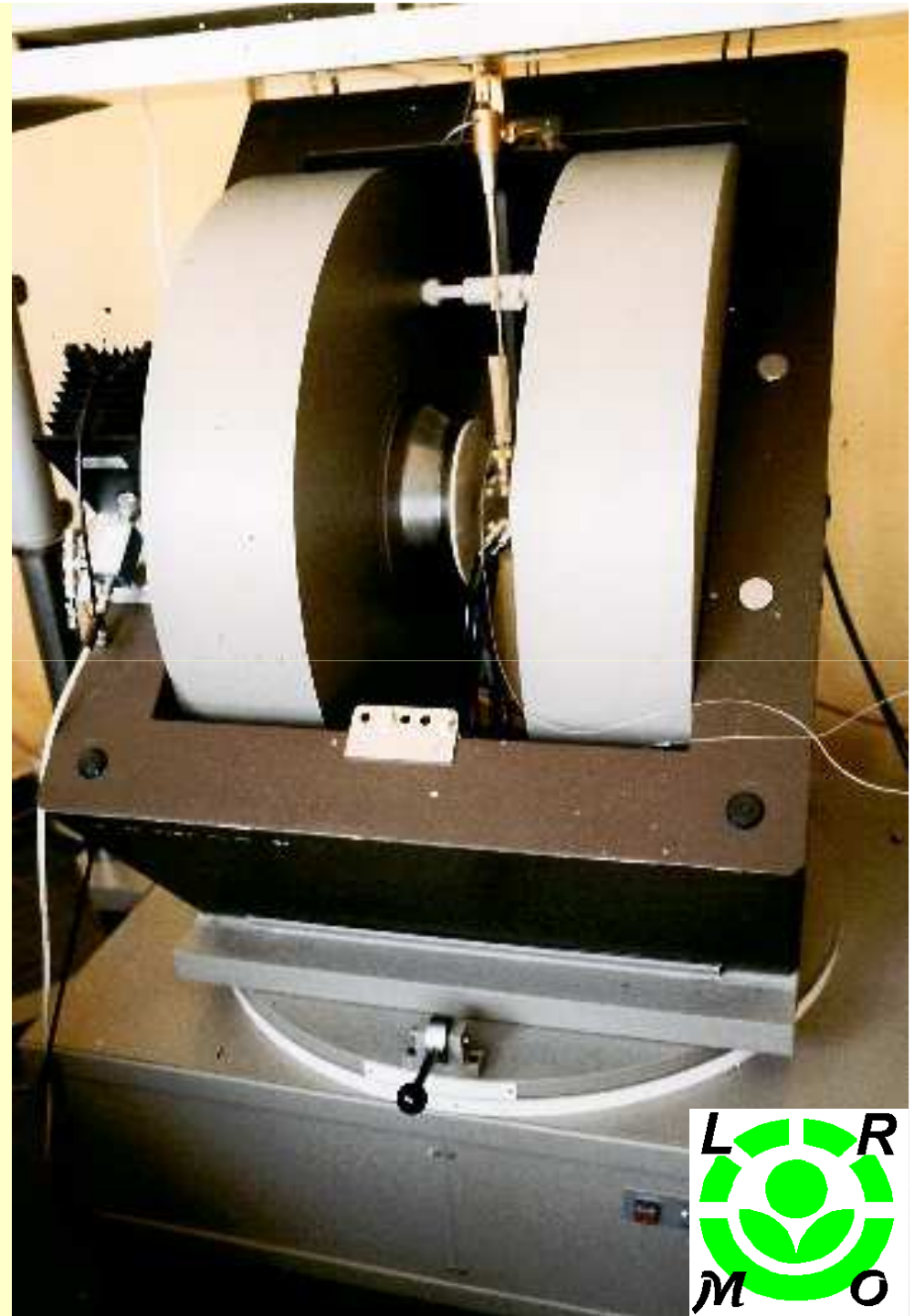
LA RPE : 1- PRINCIPES



LA RPE :

1- PRINCIPES

L'aimant
BRUKER de 10 ''
et 1,7 tonnes !
(Cadarache,
DSV/DEVMM)



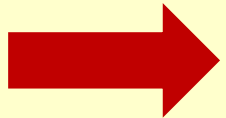
LA RPE : 1- PRINCIPES

Le spectromètre BRUKER EMS 104

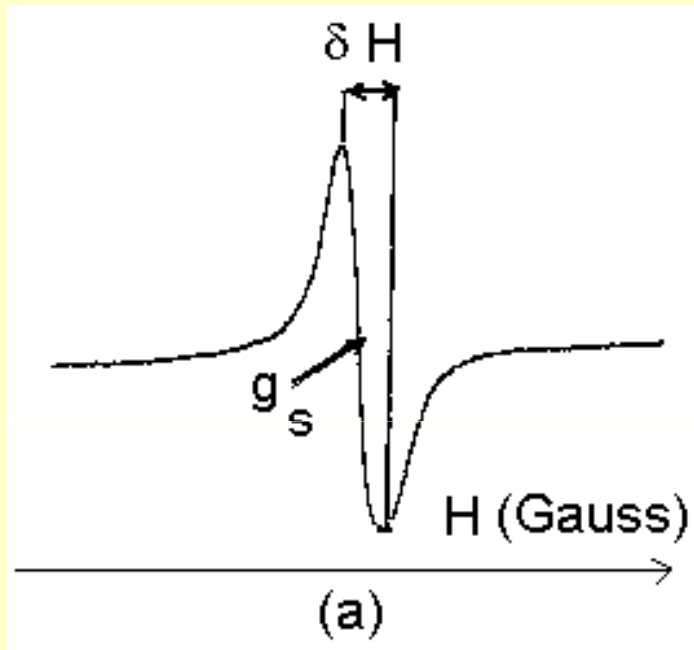


LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

1. Principes
2. Forme du signal
3. Exemples en phase solide
4. Méthodes d'étude en RPE



LA RPE : 2- FORME DU SIGNAL

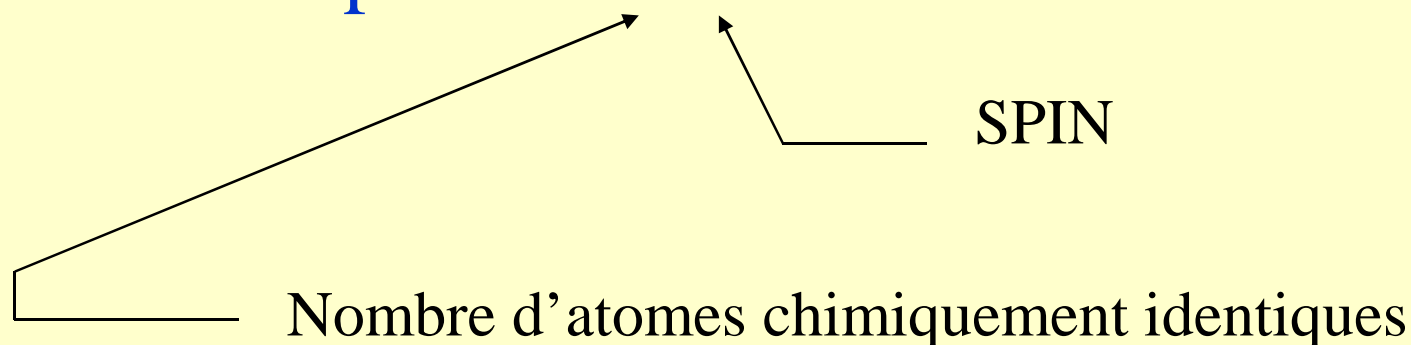


- Multiplicité
- Position du signal



LA RPE : 2- FORME DU SIGNAL

Loi de multiplicité $2nI + 1$ comme en RMN

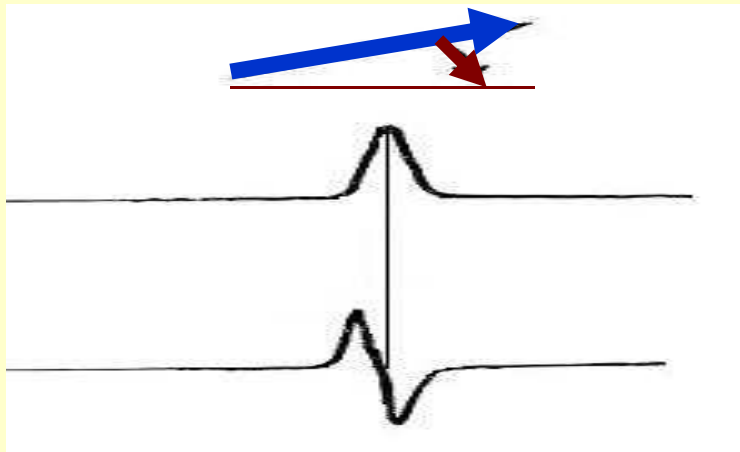


- Un proton donne un doublet
- Deux protons identiques donnent un triplet 1 – 2 – 1
- Un azote donne un triplet 1 – 1 - 1

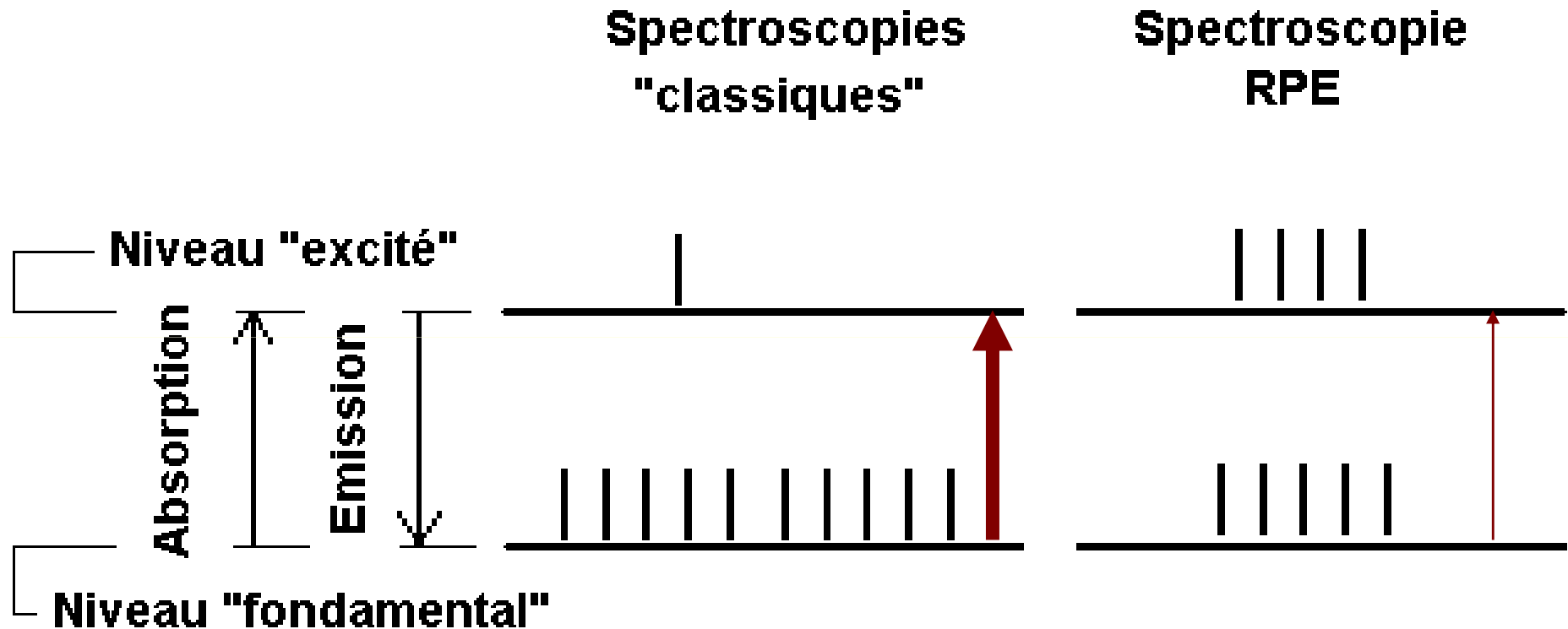


LA RPE : 2- FORME DU SIGNAL

PHASE LIQUIDE



LA RPE : 2- FORME DU SIGNAL



Attention aux problèmes de saturation !



LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

1. Principes
2. Forme du signal
- 3. Exemples en phase solide
4. Méthodes d'étude en RPE



LA RPE : 3- EXEMPLES EN PHASE SOLIDE

- UN PROBLEME
 - Les spectres sont mal résolus
- UN AVANTAGE
 - Les radicaux sont stables et, donc, faciles à étudier



LA RPE : 3- EXEMPLES EN PHASE SOLIDE

DE NOMBREUSES APPLICATIONS

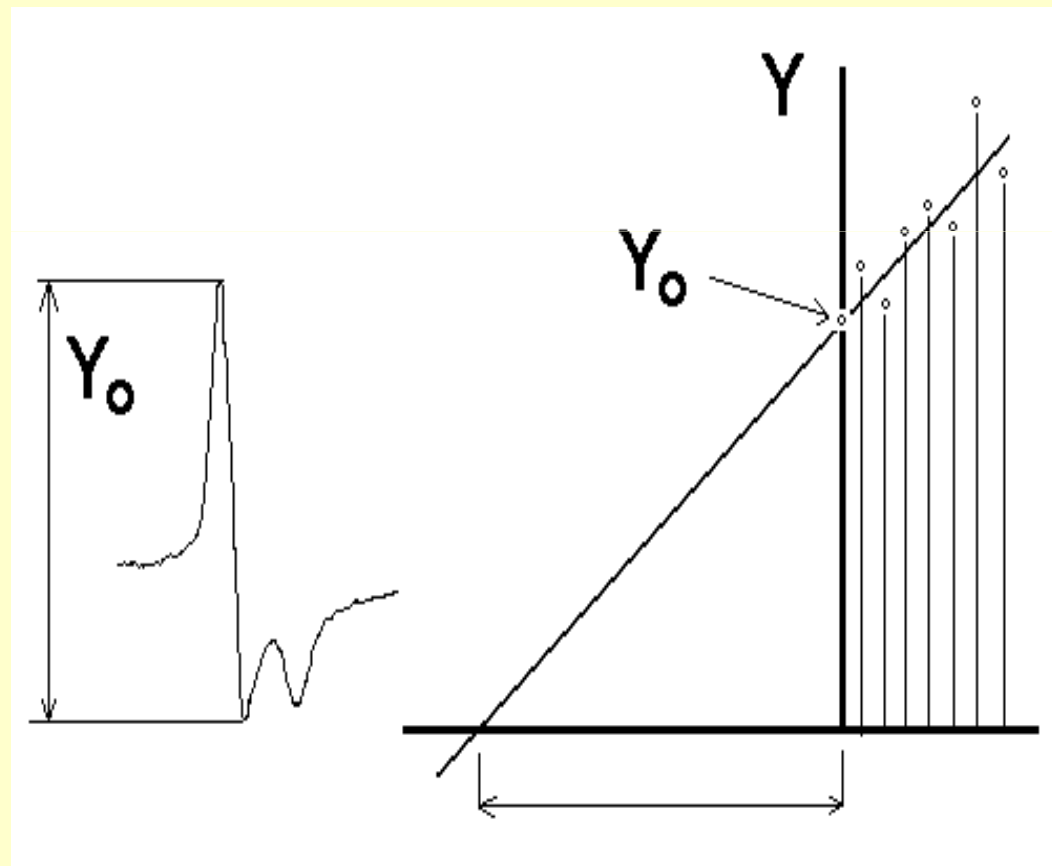
- Dosimétrie
- Datation archéologique
- Détection des traitements ionisants
- Vieillessement des polymères
- Comparaison de traitements divers



LA RPE : 3- EXEMPLES EN PHASE SOLIDE

DATATION ARCHEOLOGIQUE

- Carbonates
 - Stalactites
 - coquilles
- Hydroxyapatite
 - Os
 - dents





LA RPE : 3- EXEMPLES EN PHASE SOLIDE

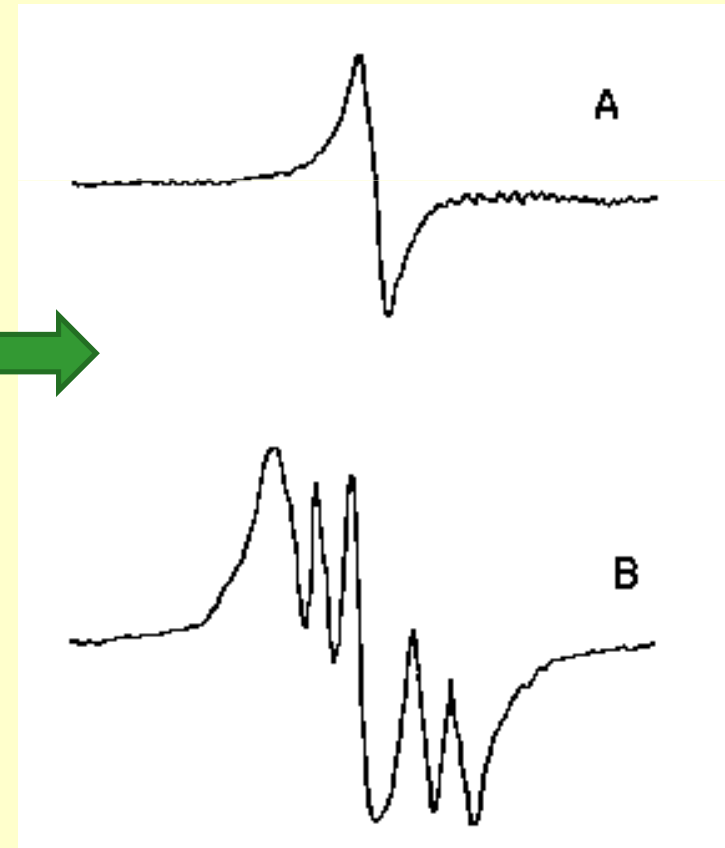
DETECTION DU TRAITEMENT IONISANT DES ALIMENTS

- Os de viandes et arêtes de poissons

- Fruits secs

- Témoin : 1 raie unique (A) ou pas de raie

- Produit traité : de nombreuses raies (B)



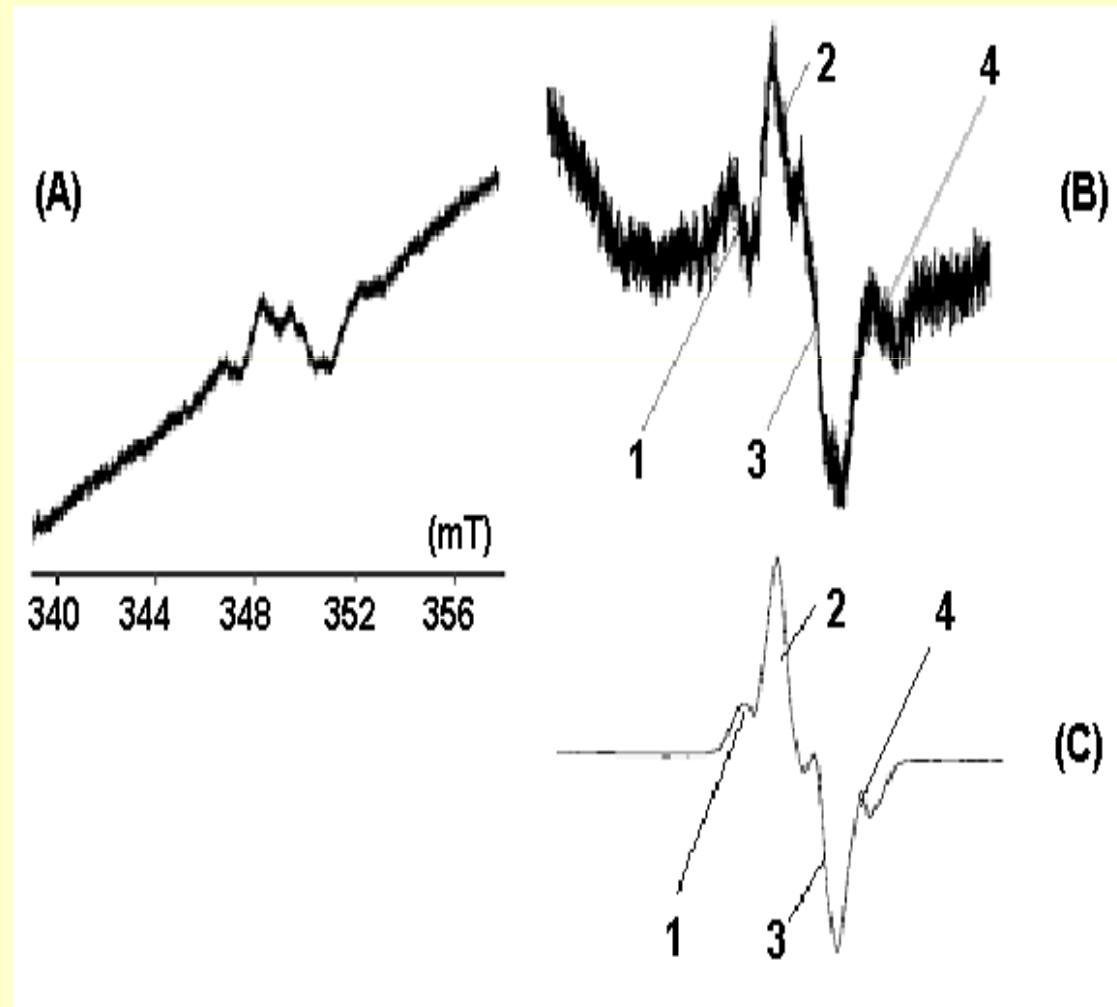
LA RPE : 3- EXEMPLES EN PHASE SOLIDE

LACTOSE :

Radicaux obtenus
par

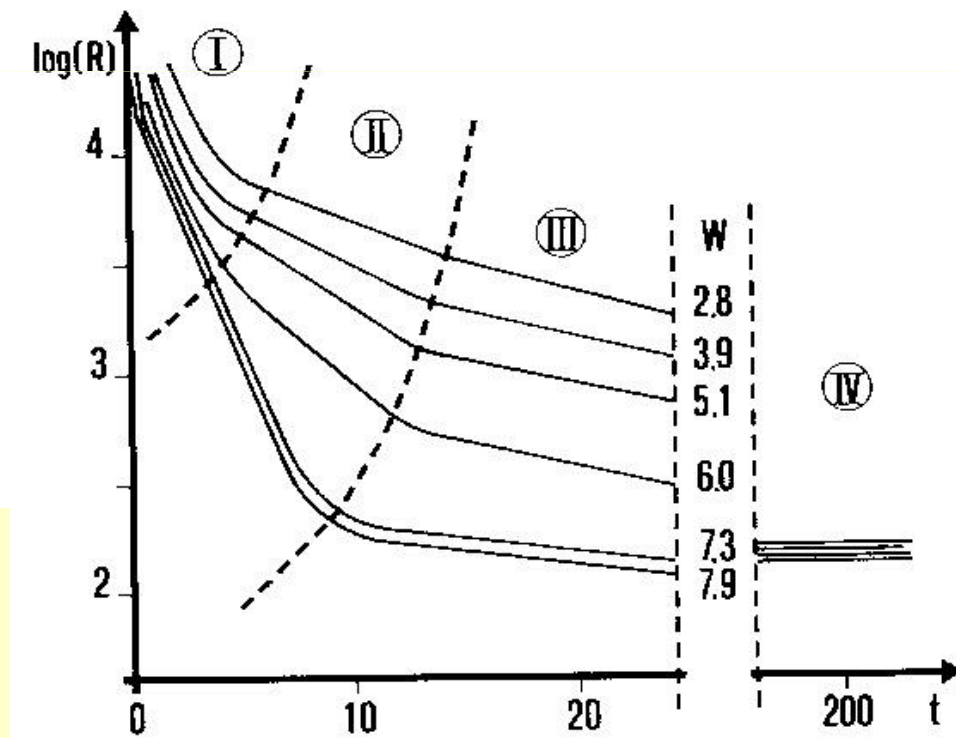
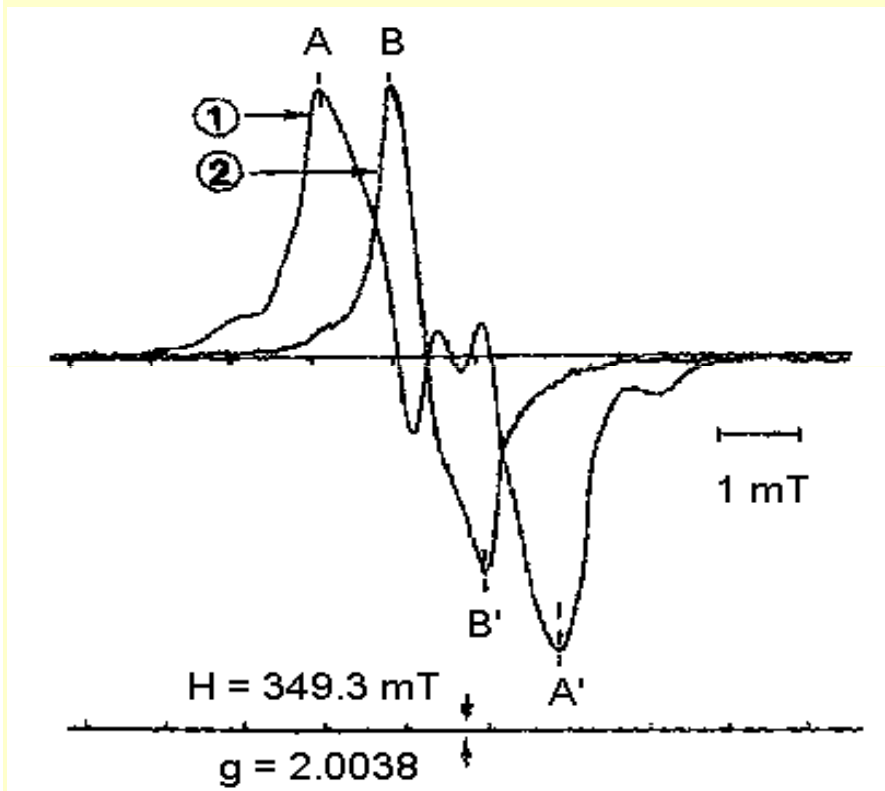
(A et B) broyage
mécanique

(C) Rayons gamma



LA RPE : 3- EXEMPLES EN PHASE SOLIDE

Spectres d'amidon irradié



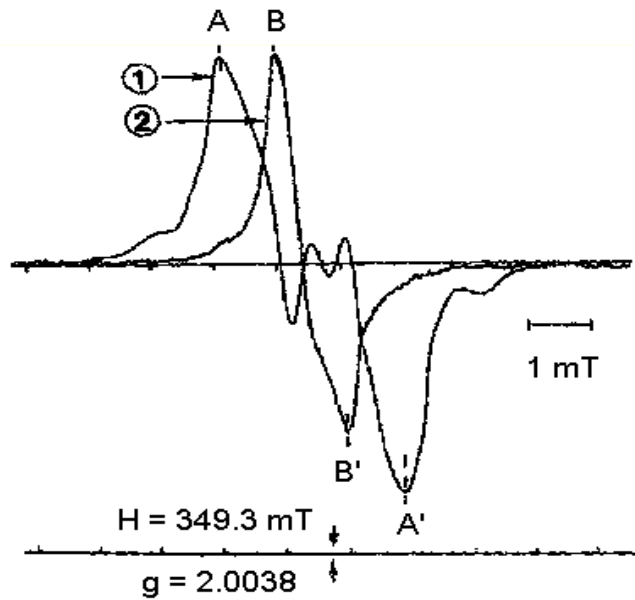
LA RPE : 3- EXEMPLES EN PHASE SOLIDE

Spectres d'amidon irradié par gamma (A)
et UV (B) ou broyé (C)

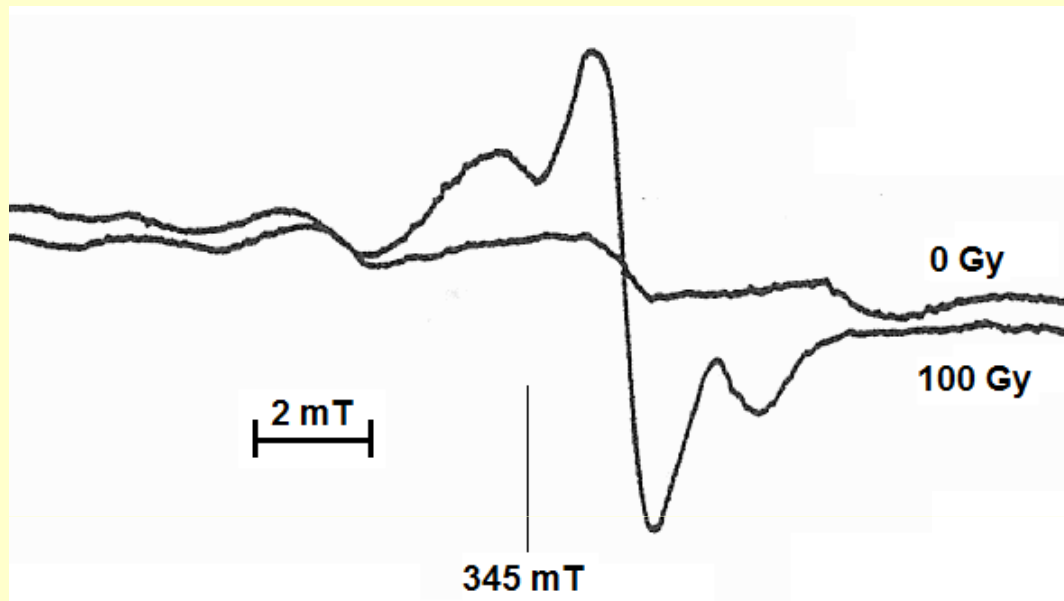
A

B

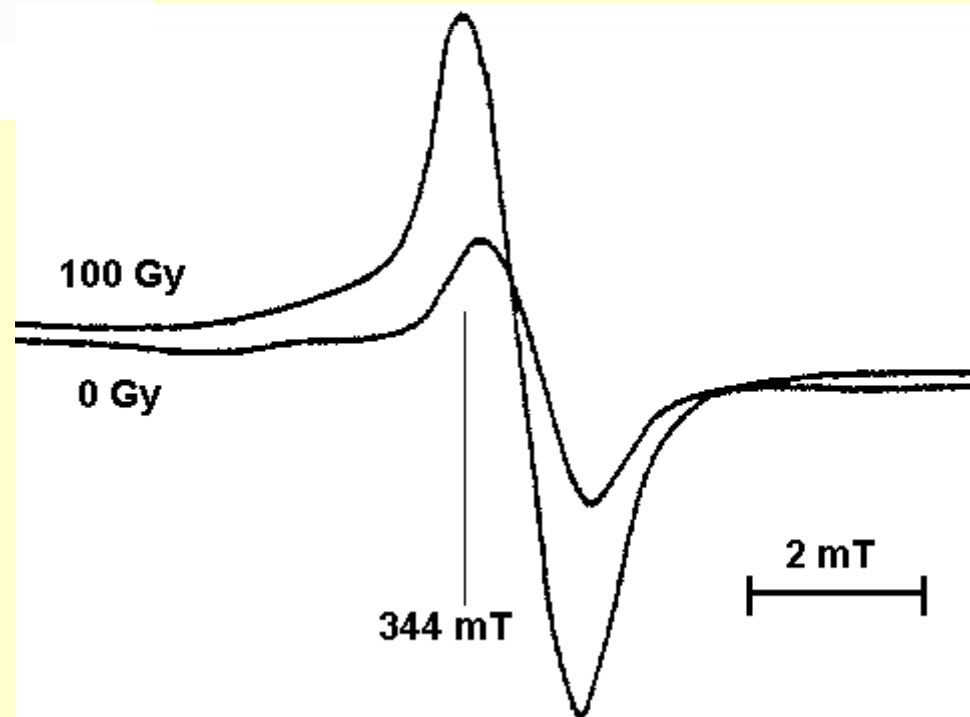
C



LA RPE : 3- EXEMPLES EN PHASE SOLIDE



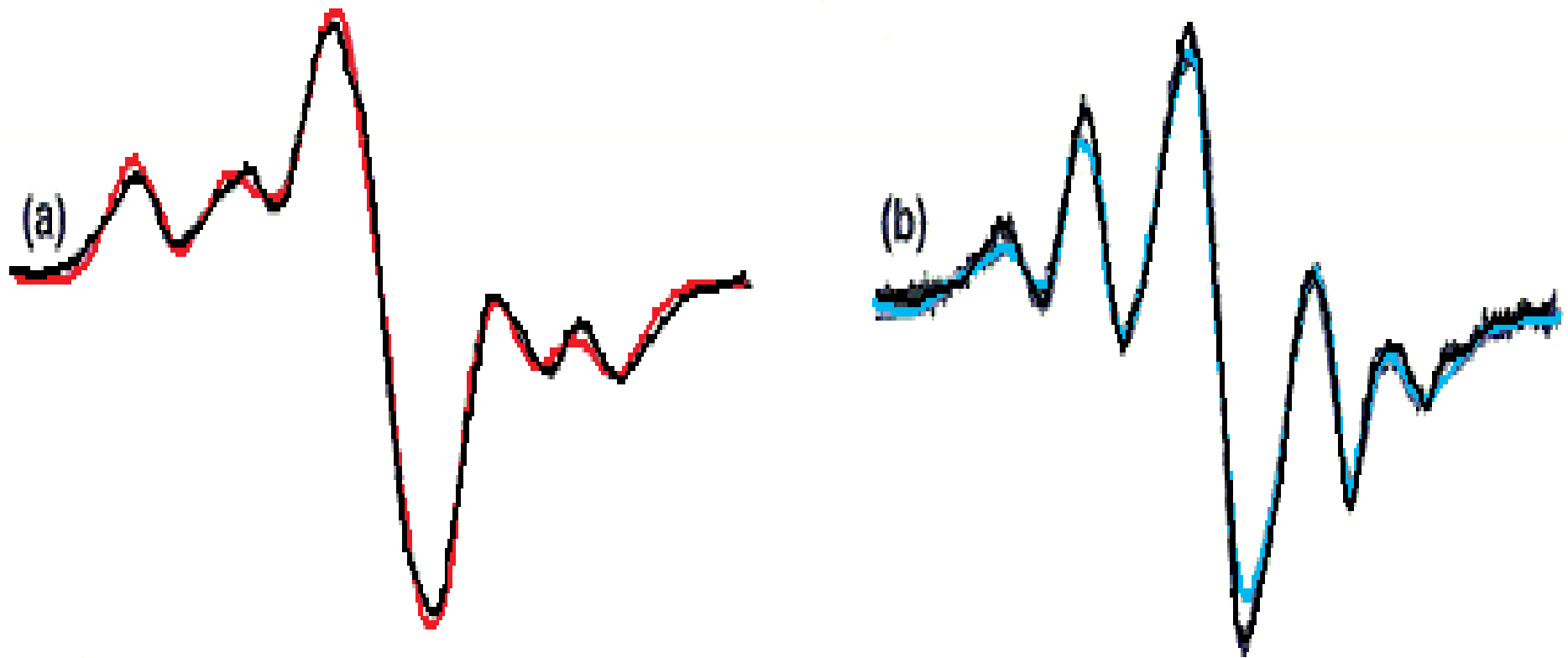
← Coton



Laine →

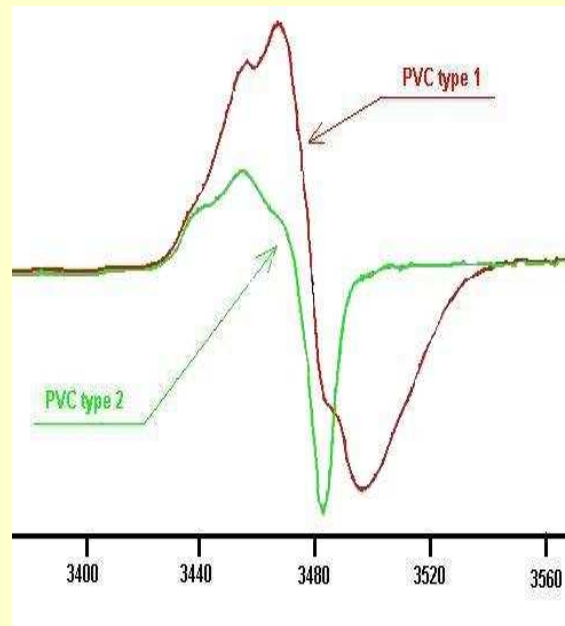
LA RPE : 3- EXEMPLES EN PHASE SOLIDE:

Simulation de spectres de coton et de viscose



LA RPE : 3- EXEMPLES EN PHASE SOLIDE

RADIOLYSE DU PVC (1)



Après 1 heure

Doses < 150 kGy

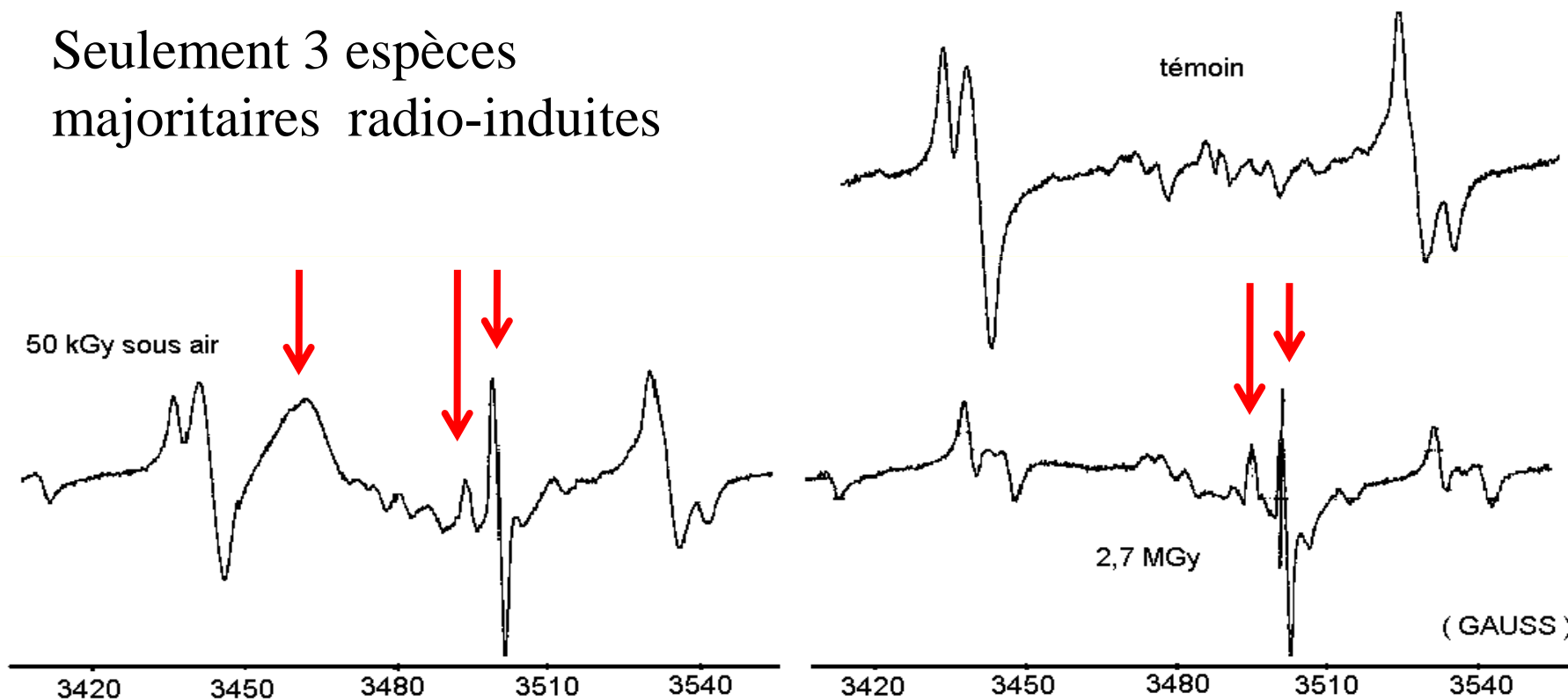


Après 3 heures



LA RPE : 3- EXEMPLES EN PHASE SOLIDE: RADIOLYSE DU PVC (2)

Seulement 3 espèces
majoritaires radio-induites



LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

1. Principes
2. Forme du signal
3. Exemples en phase solide
4. Méthodes d'étude en RPE



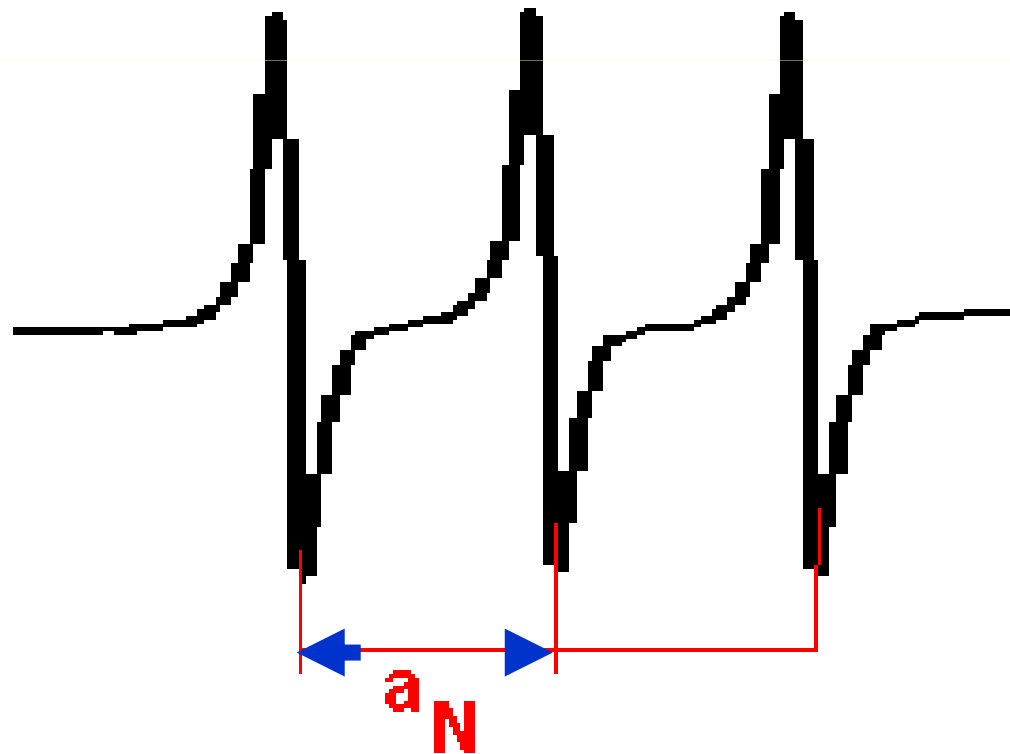
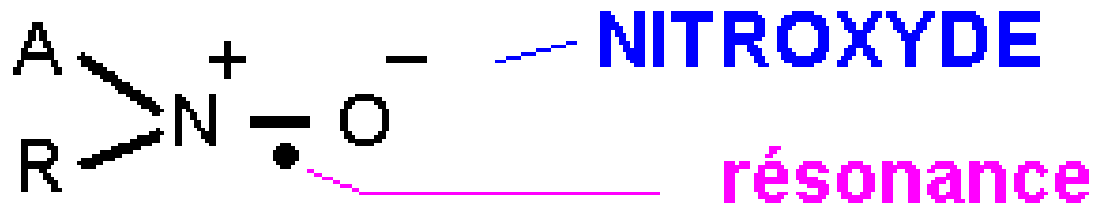
LA RPE :

4- METHODES D'ETUDE

- Autres fréquences
- Méthode de flux
- Marquage de spin (spin labelling)
- **Sonde** (spin probe)
- Piégeage de spin (spin trapping)



LA RPE : 4- METHODES D'ETUDE



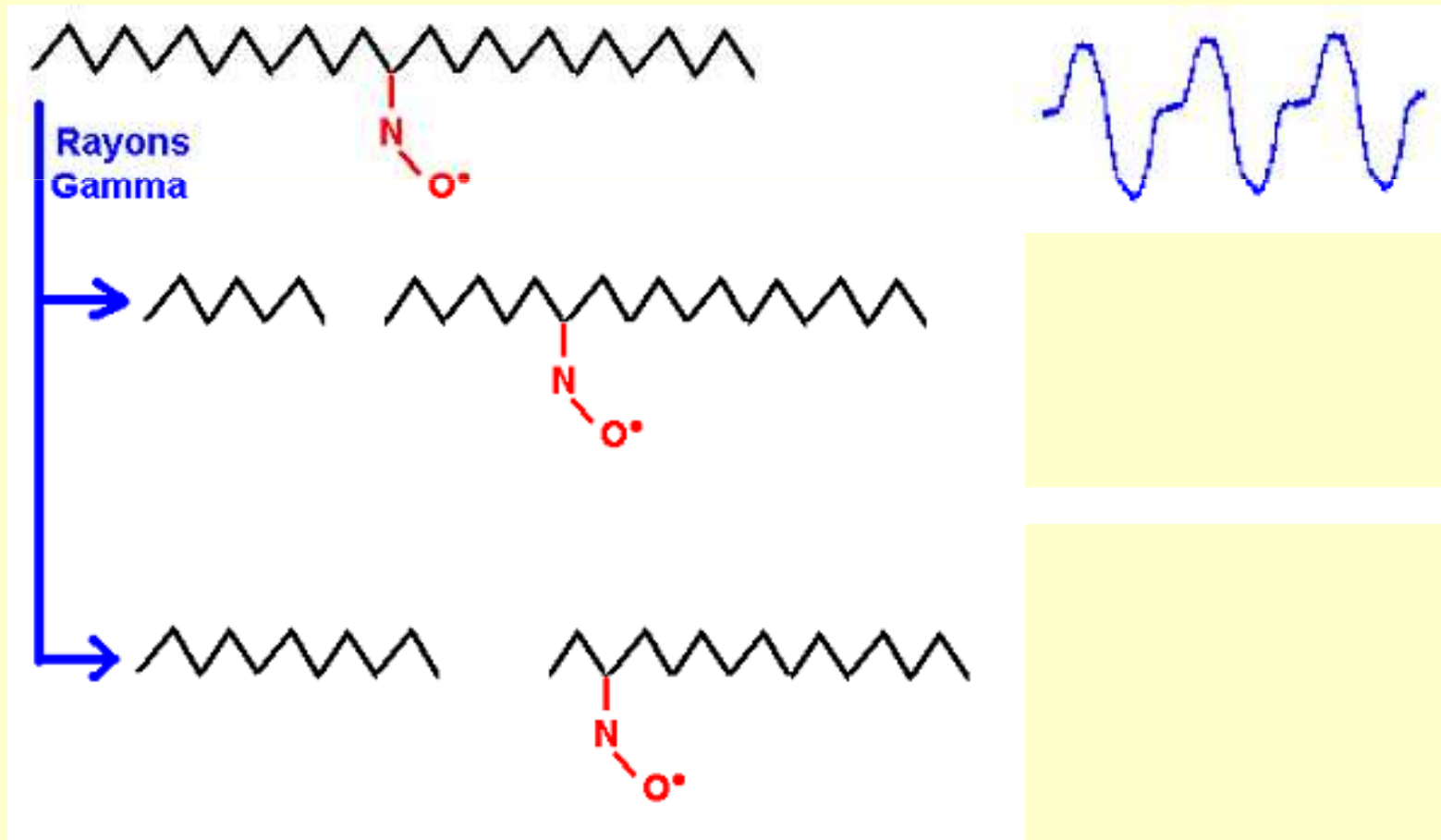
La fonction
nitroxyde :
La résonance
stabilise le
radical



LA RPE : 4- METHODES D'ETUDE

Marquage de spin (spin labelling)

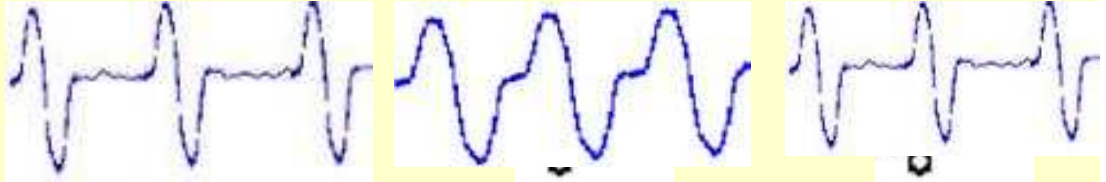
La mobilité du nitroxyde conduit à des raies plus fines



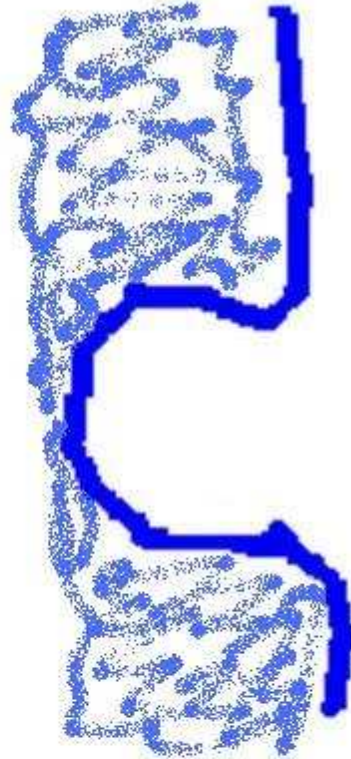


LA RPE : 4- METHODES D'ETUDE

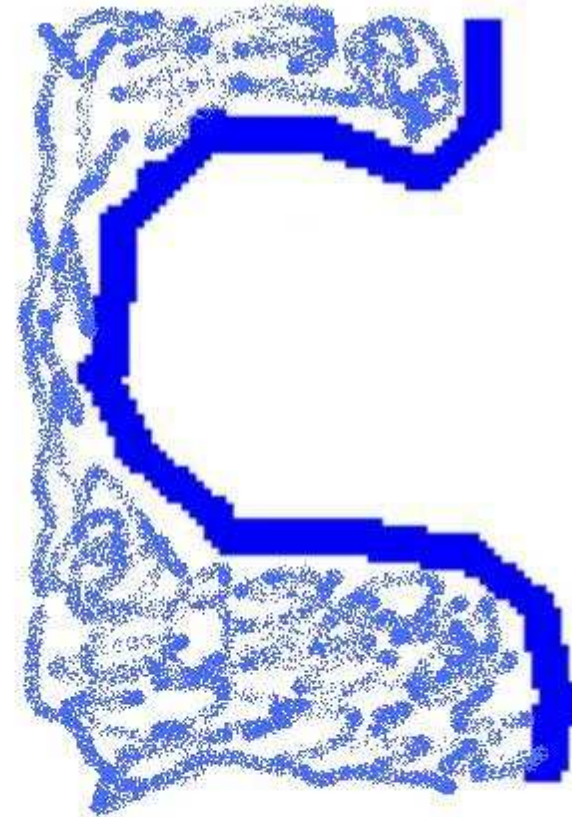
Sonde (spin probe)



Pas d'entrée



Faible mobilité



Bonne mobilité

LA RPE : 4- METHODES D'ETUDE

Piégeage de spin (spin trapping)



Etat
solide

Solution
de piège

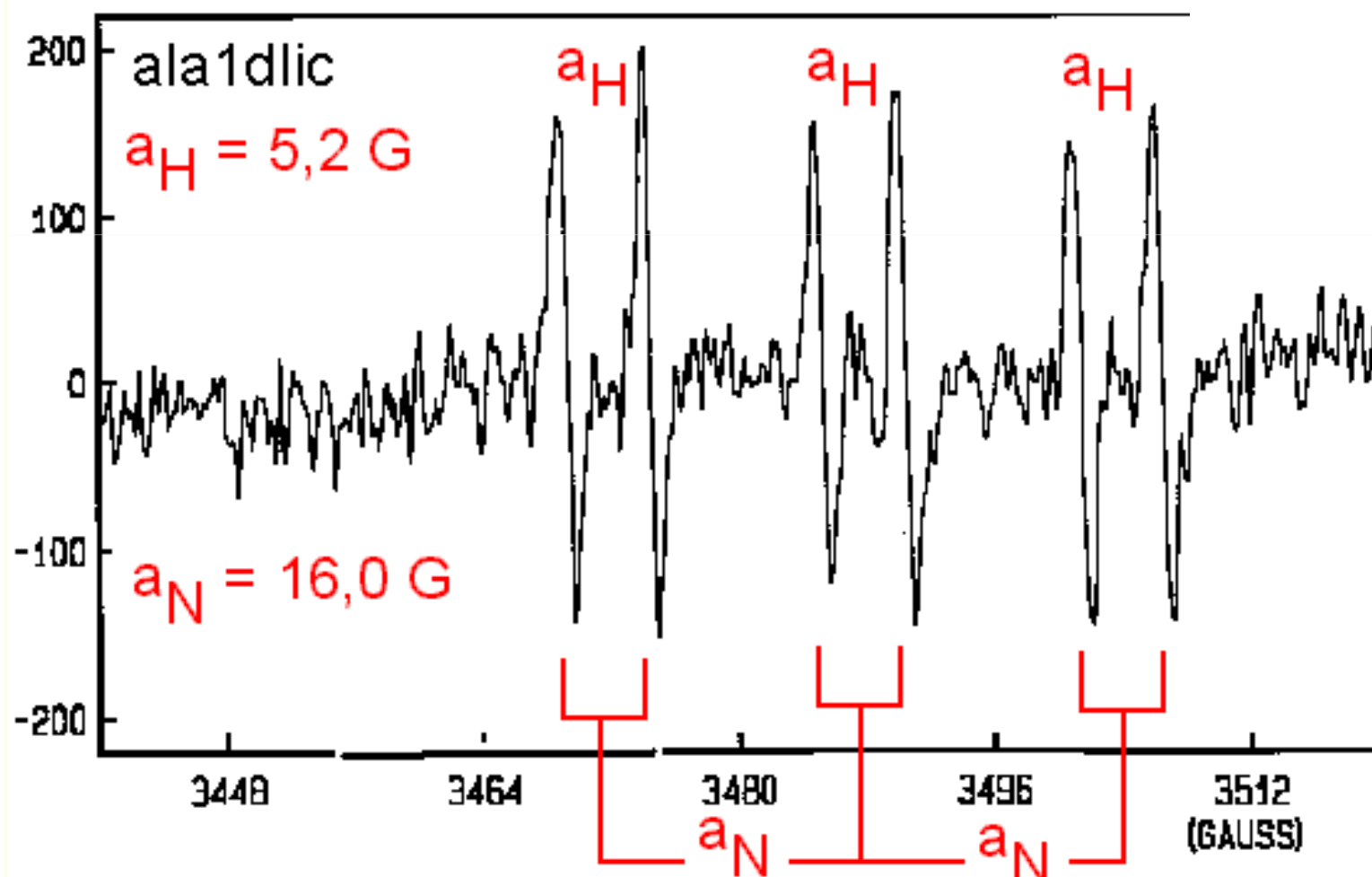
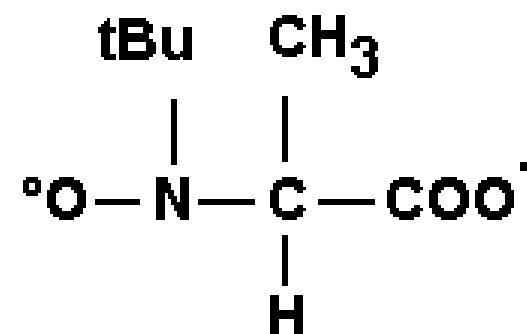
Solution

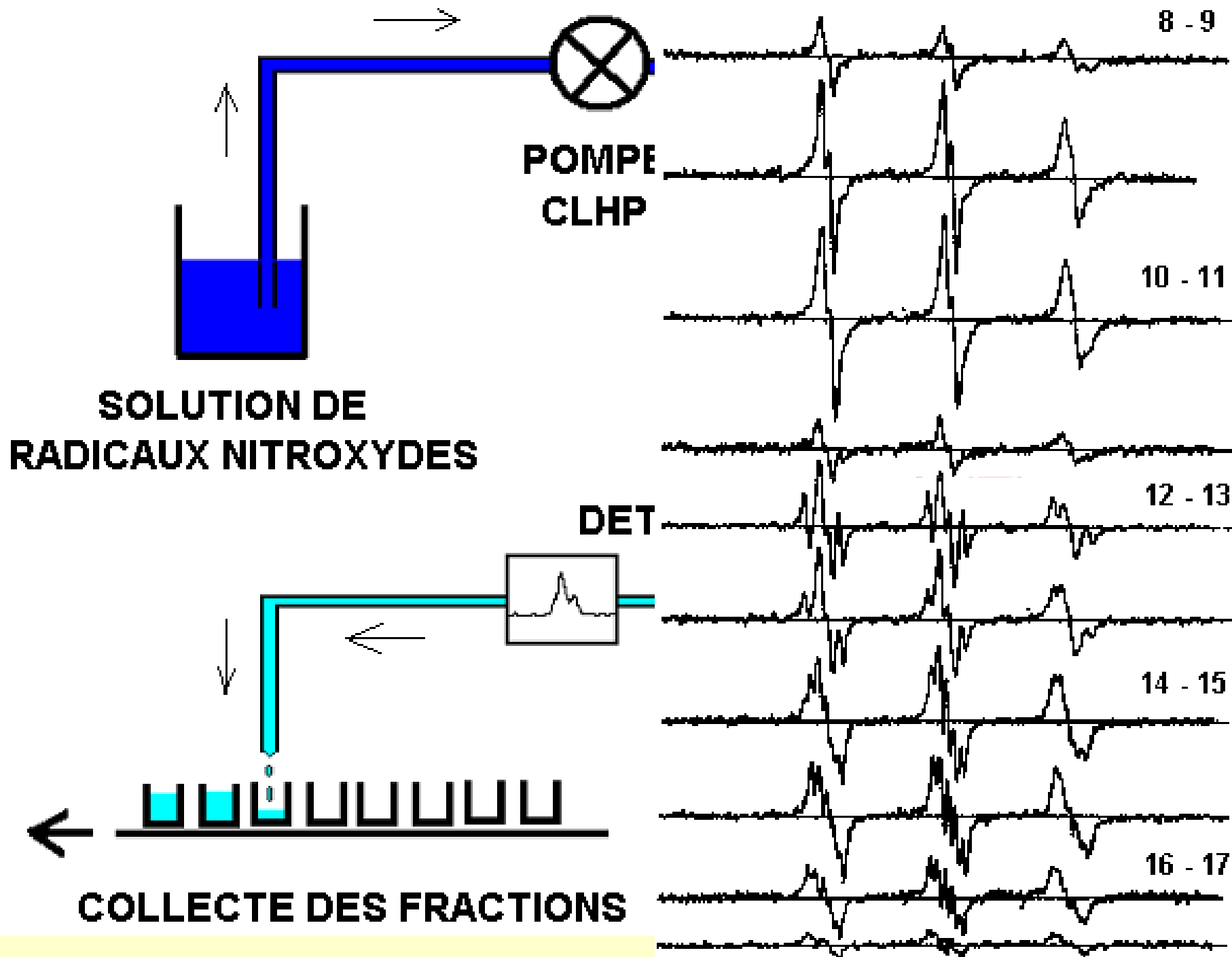
Spectre ininterprétable

Spectre interprétable



RPE : 4- METHODES D'ETUDE: spin trapping de l'alanine irradiée

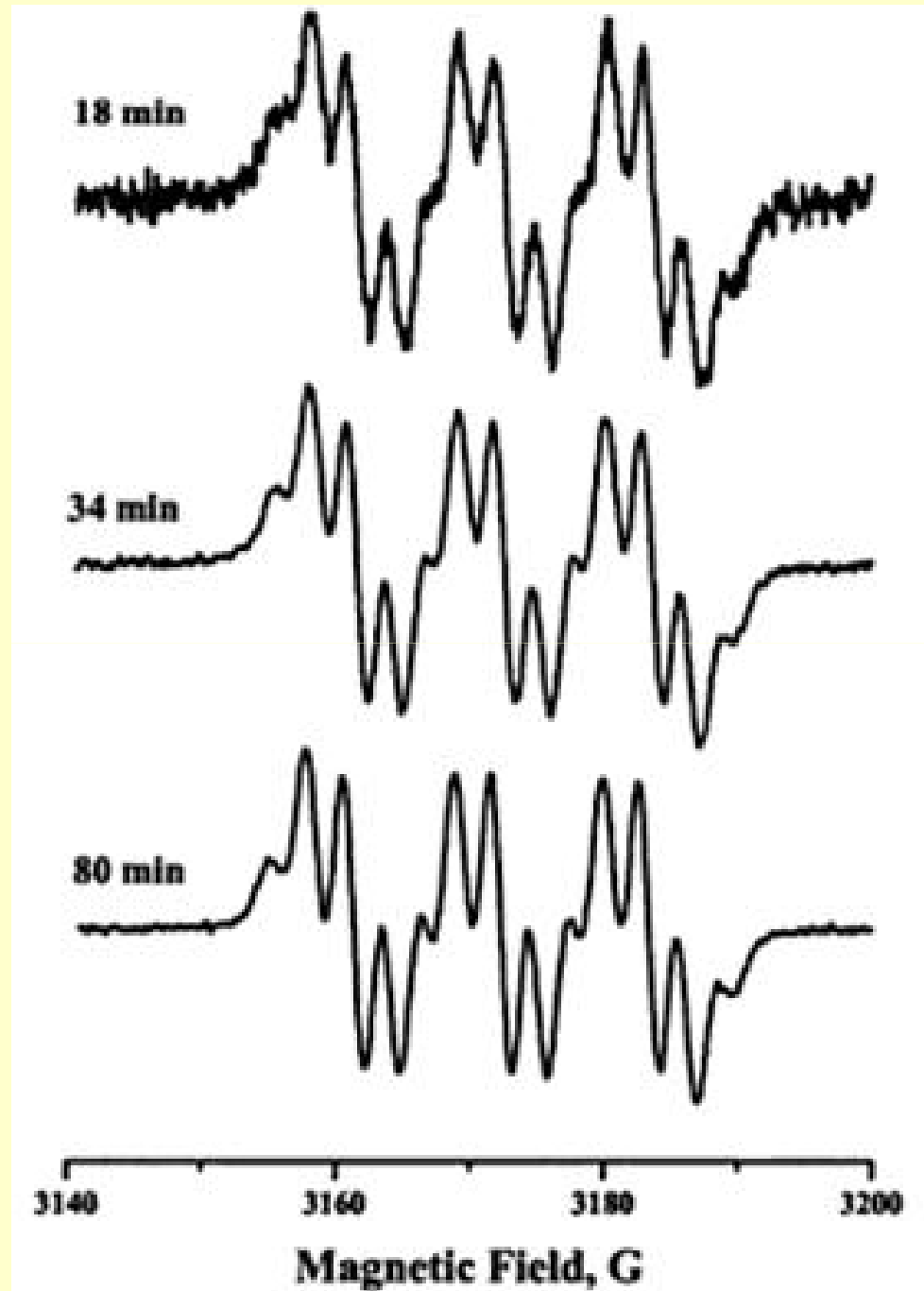




**RPE : 4-
METHODES
D'ETUDE:**

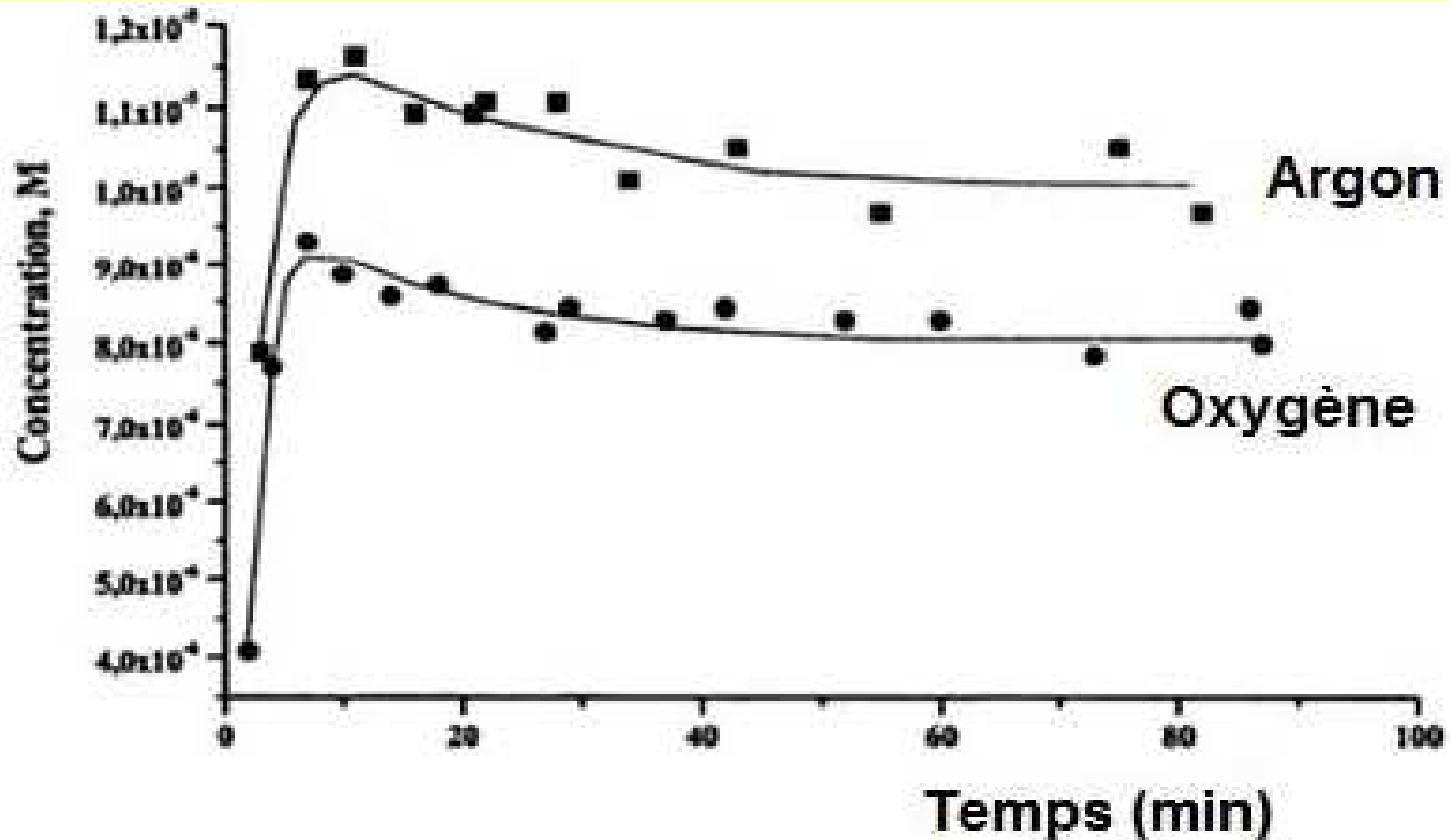
**Spin trapping des
radicaux induits par
chauffage dans une
solution de styrène**

Solution de
2-nitrophénol
dans le styrène
chauffé à 130°C



RPE : 4- METHODES D'ETUDE:

Spin trapping des radicaux induits par chauffage dans une solution de styrène



Plutôt que de poursuivre un exposé
qui deviendrait alors trop
fondamental...

Je suis prêt maintenant à répondre à
vos questions

