

LA RPE AU COIN DU FEU

PREMIER EPISODE :

Q'EST-CE QU'UN

SPECTRE RPE ?

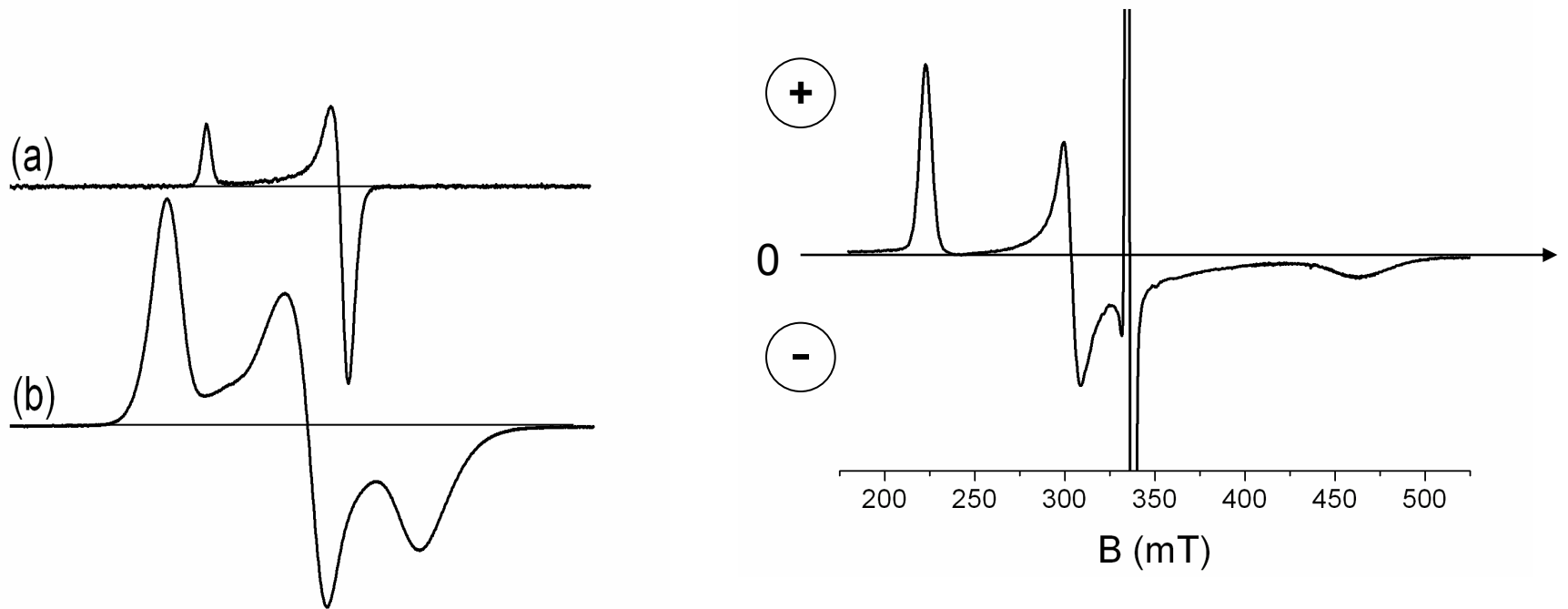
P. Bertrand

LA SALLE DE RPE, LE 25 DECEMBRE, 6h DU MATIN



A quoi ça sert ?

ENREGISTRER DES SPECTRES RPE



Équation N°1: (SURFACE +) = (SURFACE -)

QU'EST- CE QU'UN SPECTRE ?

- Etymologie : *spectre* = **apparition** (latin *spectare* = regarder)
- 1669 Isaac Newton (17 ans) étudiant au Trinity College, Cambridge

lumière blanche sur un prisme



apparition de bandes colorées sur un écran = spectre

Le prisme (matière) modifie la lumière (rayonnement)

- En physique : l'interaction matière / rayonnement produit un **spectre** dans un spectroscope. Chaque spectroscopie vise une cible particulière.
- Sens figuré : spectre d'un antibiotique, spectre de compétences d'une personne.

La RPE = RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

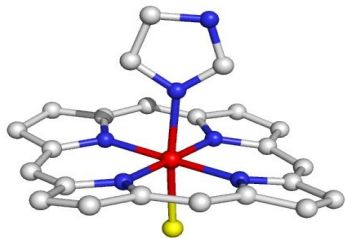
spectroscopie qui a pour cible les **centres paramagnétiques**

Centre paramagnétique = atome ou molécule
qui possède des électrons **non appariés**

LES CENTRES PARAMAGNETIQUES DES PROTEINES

Sites actifs d'enzymes et centres rédox

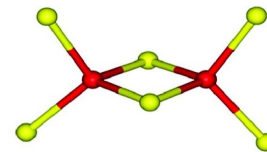
hème



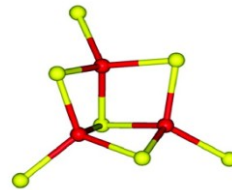
flavine



centres fer-soufre



2Fe-2S



3Fe-4S



4Fe-4S

CENTRE PARAMAGNETIQUE DANS UN CHAMP MAGNETIQUE **B**

ECLATEMENT DES NIVEAUX D'ENERGIE (Pieter Zeeman, Nobel 1902)



- **Nombre de niveaux** : déterminé par le spin S du centre paramagnétique entier ou demi-entier
 $2S + 1$

- **Eclatement** proportionnel à B :

$\Delta E = g \beta B$ <p style="text-align: center; margin: 0;"> Joule Tesla </p>
--

$\beta = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$
magnéton de Bohr

facteur g : sans dimension, **caractéristique du centre paramagnétique**

Pour mesurer g : spectroscopie RPE

- Centre paramagnétique : spin $1/2$, facteur g

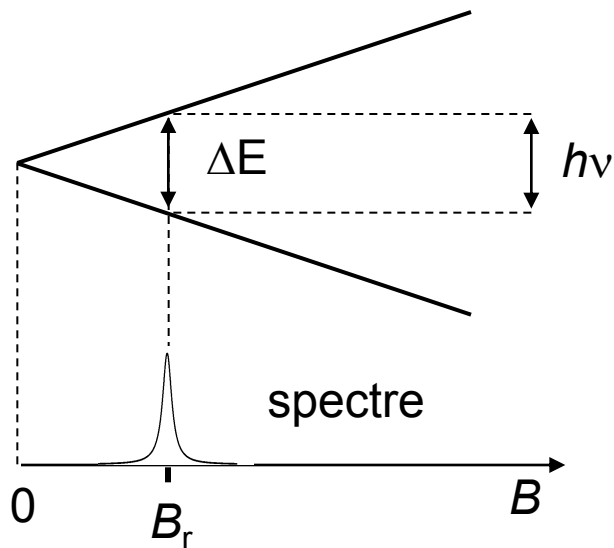
- Dans un champ magnétique :

$$S = 1/2 \quad \begin{array}{|c|} \hline \Delta E = g \beta B \\ \hline \end{array}$$

- **Expérience**

de spectroscopie : rayonnement (fréquence ν fixée) sur centre paramagnétique

interaction si $h\nu = \Delta E$ $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J s
constante de Planck



Résonance pour $B = B_r$ tel que

$$\Delta E = g \beta B_r = h\nu$$

Raie de résonance en $B_r = h\nu / g\beta$

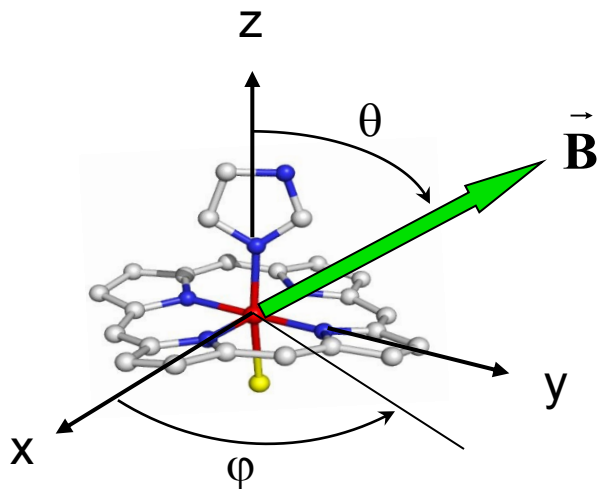
Position de la raie \rightarrow mesure de g

REPONSE A LA QUESTION INITIALE
On enregistre un spectre RPE pour mesurer des valeurs de g



aimant, cavité, source de rayonnement (pont hyperfréquence)

LE FACTEUR g DEPEND DE L'ORIENTATION DU CHAMP PAR RAPPORT AU CENTRE PARAMAGNETIQUE



Centre paramagnétique caractérisé par:

- { 3 axes magnétiques {x, y, z}
- { 3 nombres (g_x , g_y , g_z)

directions intermédiaires :

- \vec{B} parallèle à x : $g = g_x$
- \vec{B} parallèle à y : $g = g_y$
- \vec{B} parallèle à z : $g = g_z$

g dépend de $\left\{ \begin{array}{l} (g_x, g_y, g_z) \\ \text{direction de } \vec{B} \end{array} \right.$

mais $g_{\min} < g < g_{\max}$

$$B_r = h \nu / g \beta$$

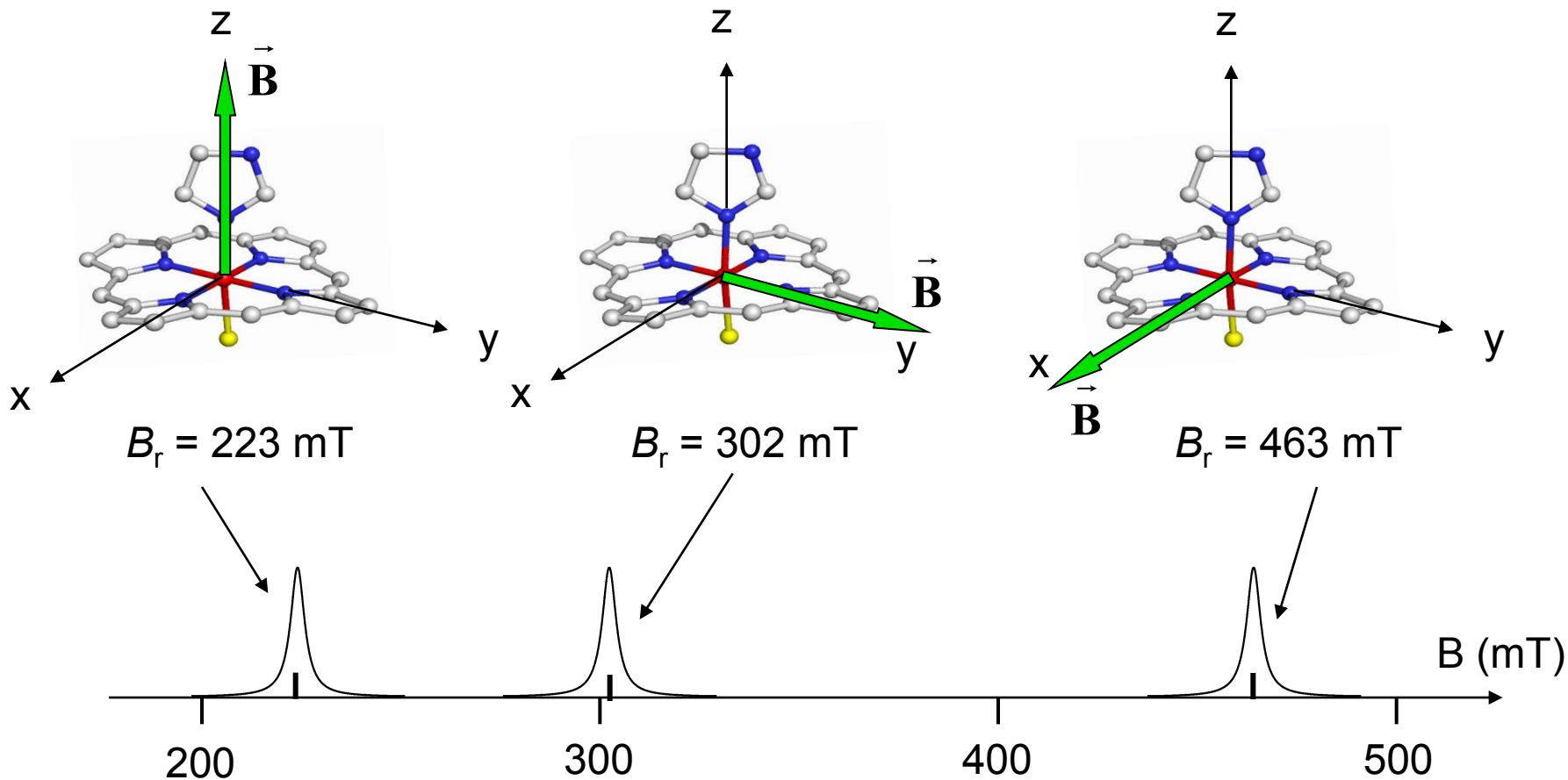
le **champ de résonance** dépend de l'orientation de \vec{B}
par rapport au centre paramagnétique

EXEMPLE : LE FLAVOCYTOCHROME b_2

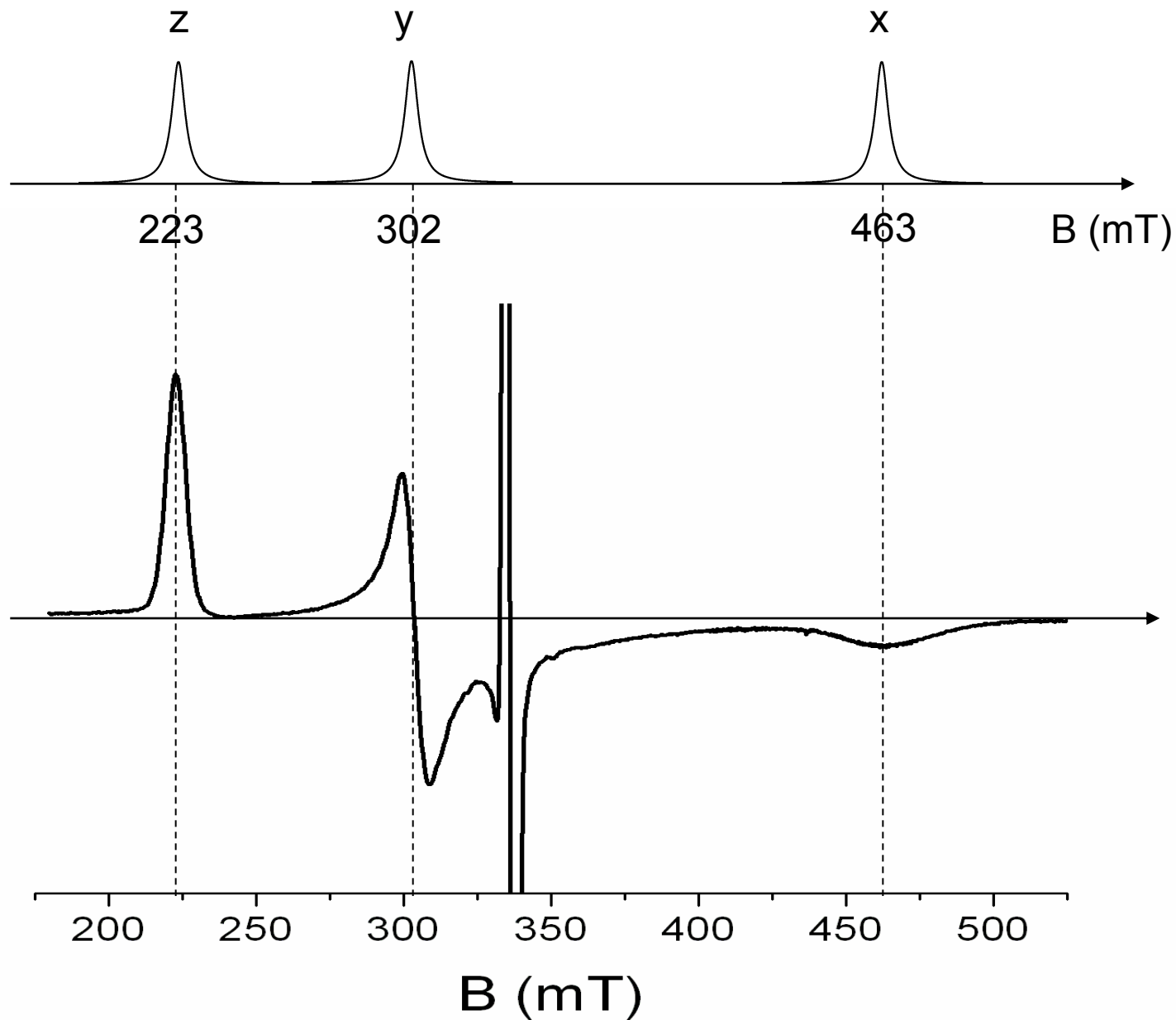
hème b_2 : $S = 1/2$ $\left\{ \begin{array}{l} g_x = 1,4 \\ g_y = 2,22 \\ g_z = 3,01 \end{array} \right.$

$$B_r = h \nu / g \beta$$

$$\nu = 9,4 \cdot 10^9 \text{ Hz}$$

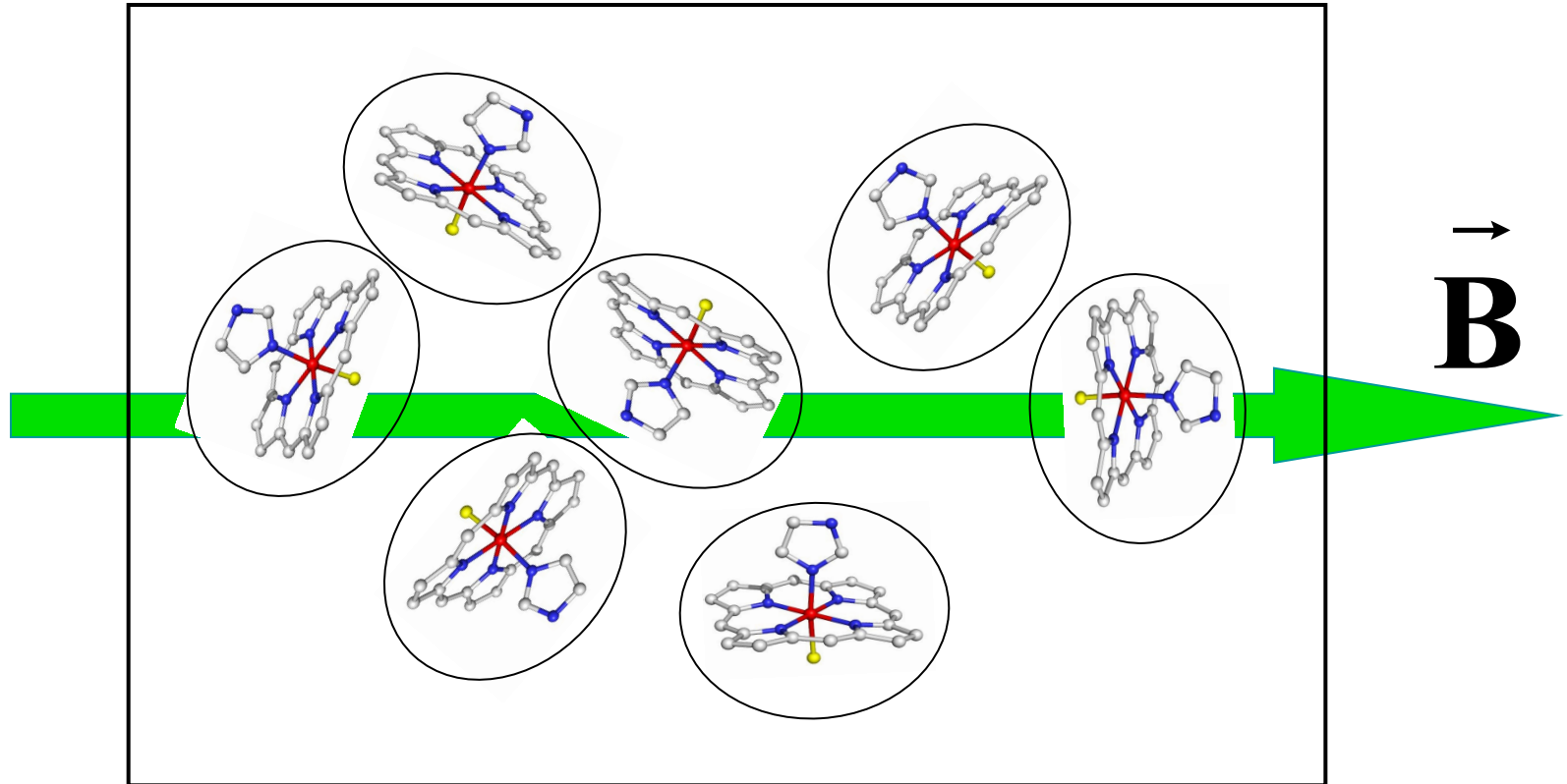


COMPARONS AU SPECTRE EXPERIMENTAL



SPECTRE D'UNE SOLUTION GELEE

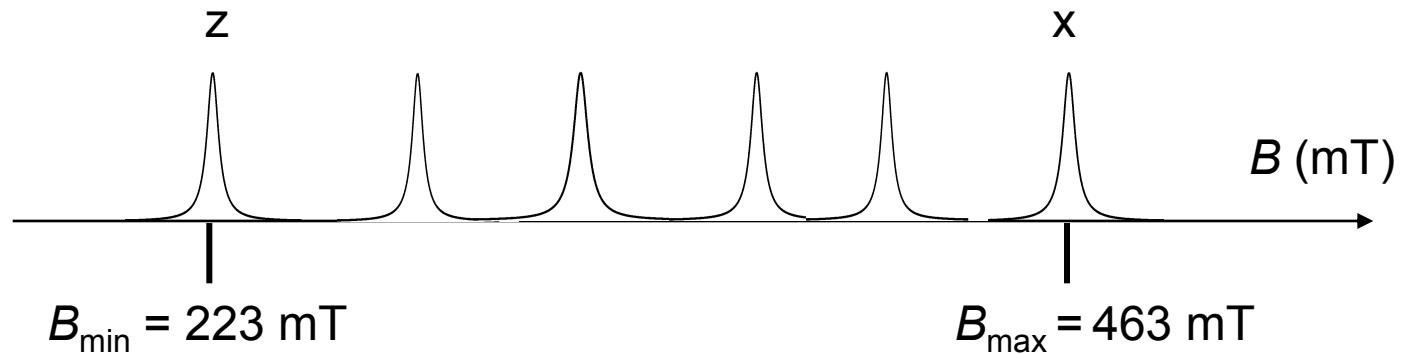
B constant dans l'échantillon



Echantillon : 150 μL , 10 μM $\Rightarrow 10^{15}$ molécules orientées aléatoirement

$$B_r = h\nu / g\beta, \quad g_{\min} < g < g_{\max} \Rightarrow B_{\min} < B_r < B_{\max}$$

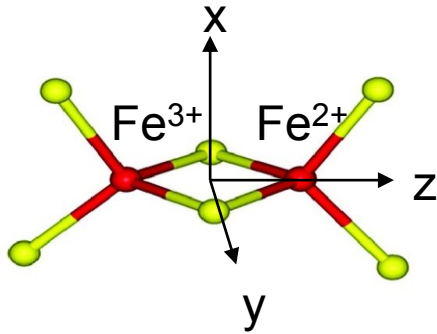
CONSEQUENCE : EMPILEMENT DE 10^{15} RAIES DE RESONANCE



A QUOI RESSEMBLE LE SPECTRE RESULTANT ?

EXAMINONS UN AUTRE EXEMPLE

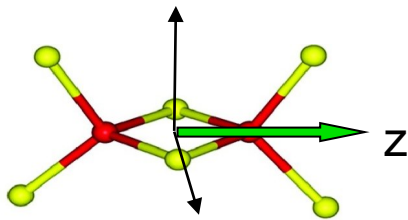
EXEMPLE 2 : UN CENTRE 2Fe2S



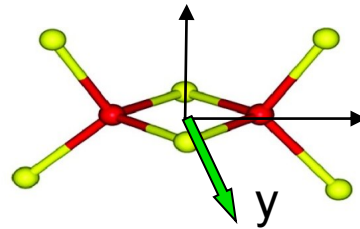
$$S = \frac{1}{2} \begin{cases} g_x = 1,90 \\ g_y = 1,94 \\ g_z = 2,05 \end{cases}$$

$$B_r = h \nu / g \beta$$

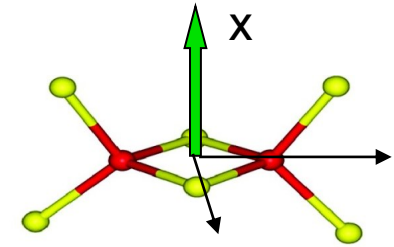
$$\nu = 9,4 \cdot 10^9 \text{ Hz}$$



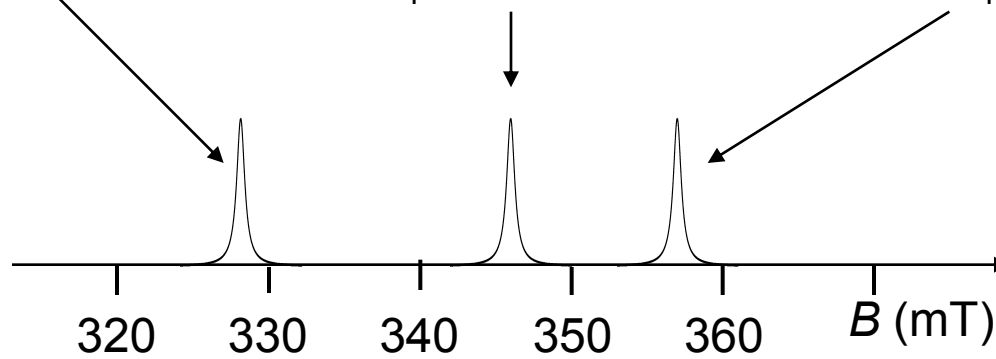
$$B_r = 328 \text{ mT}$$



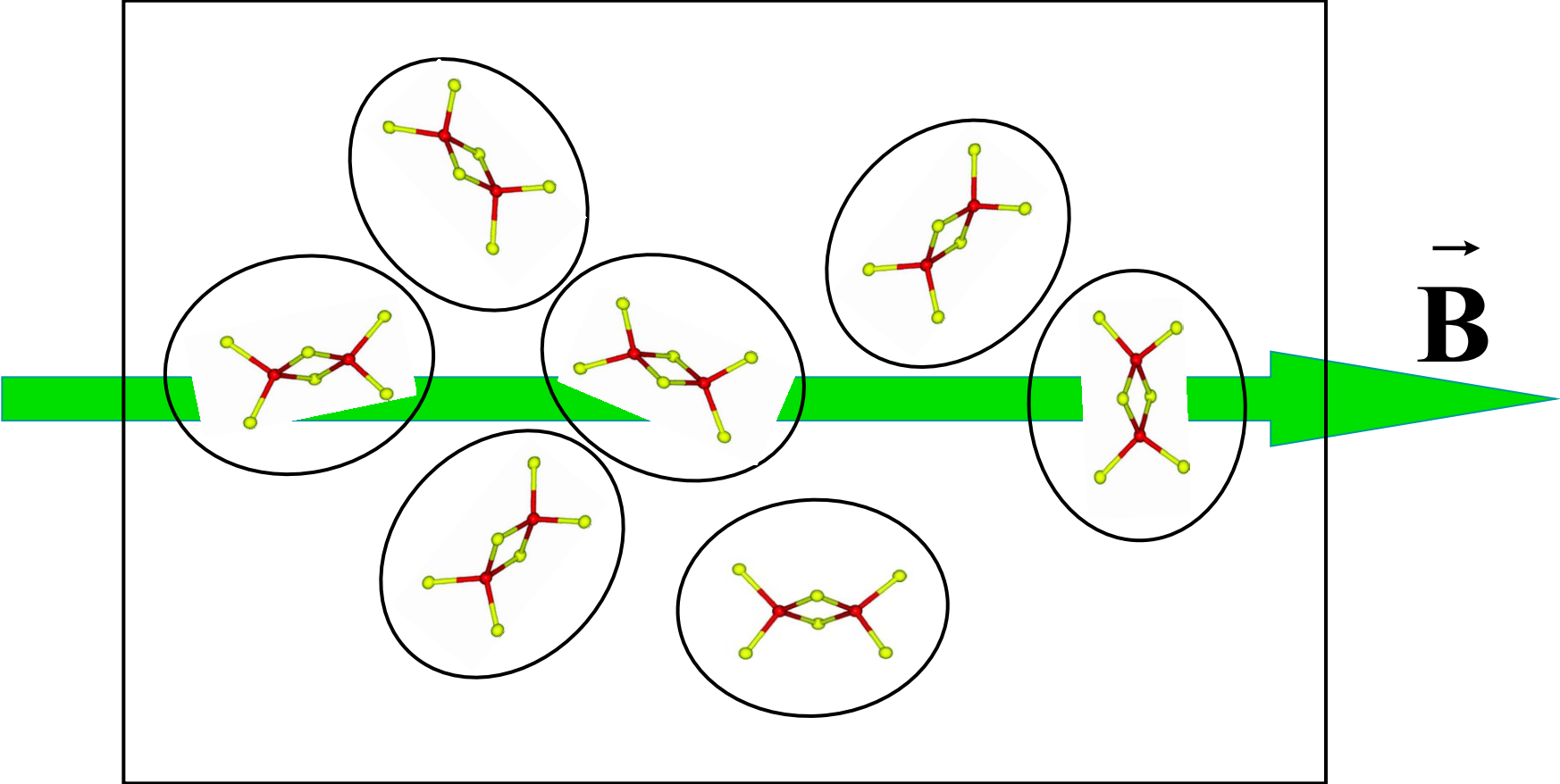
$$B_r = 346 \text{ mT}$$



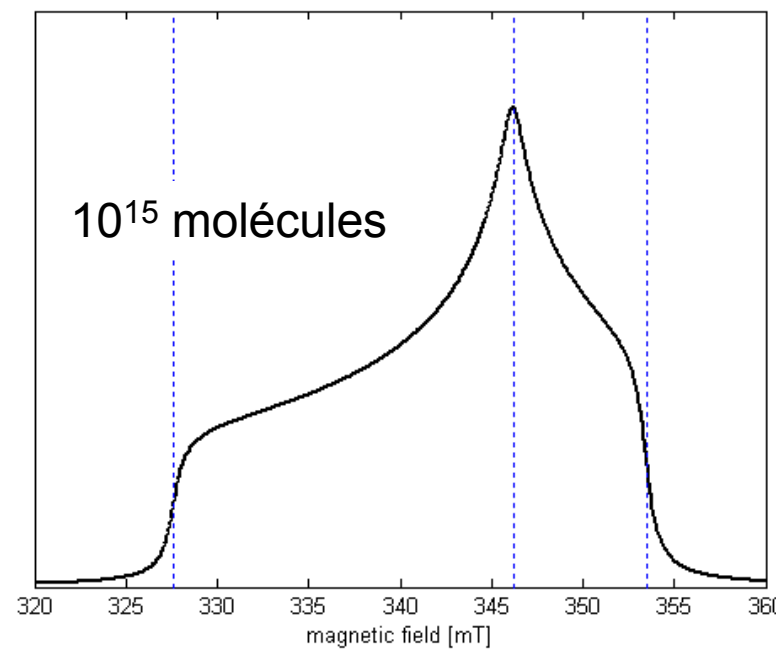
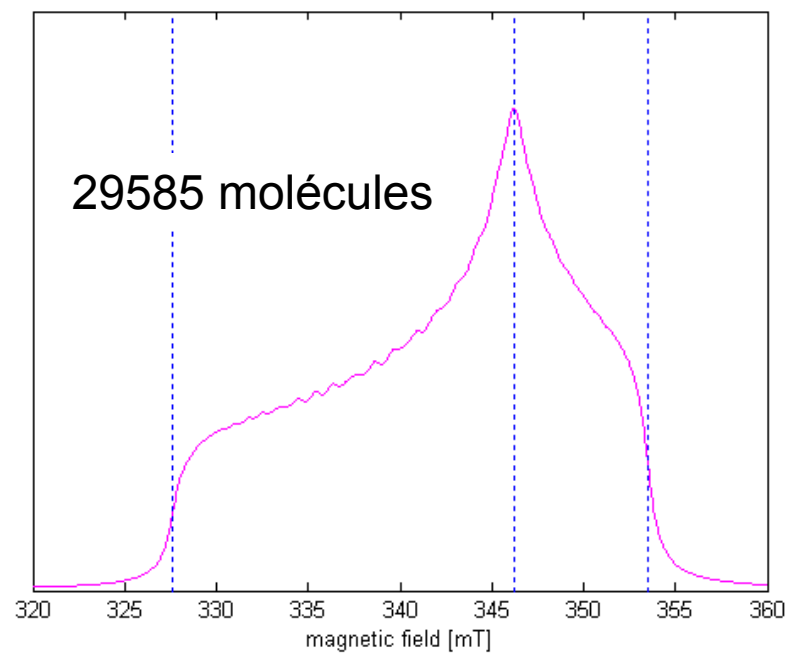
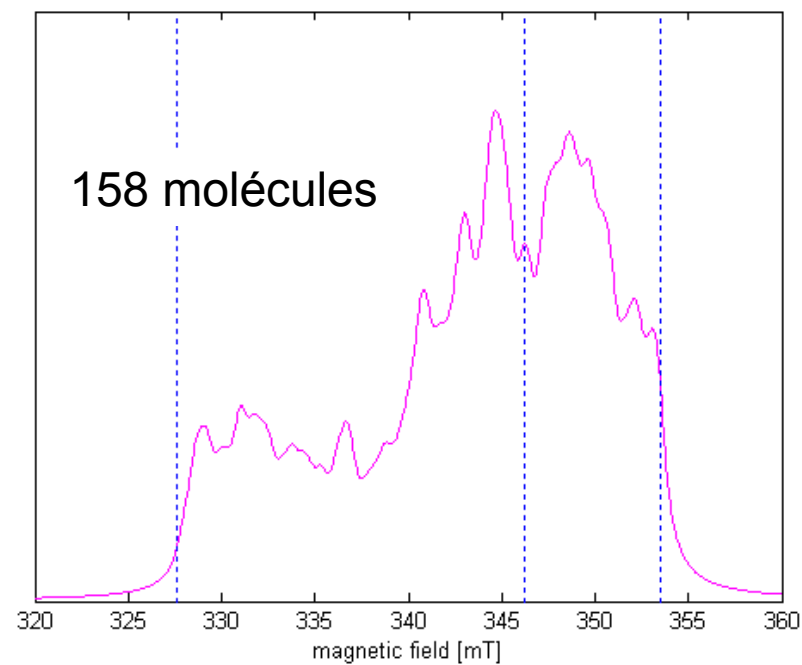
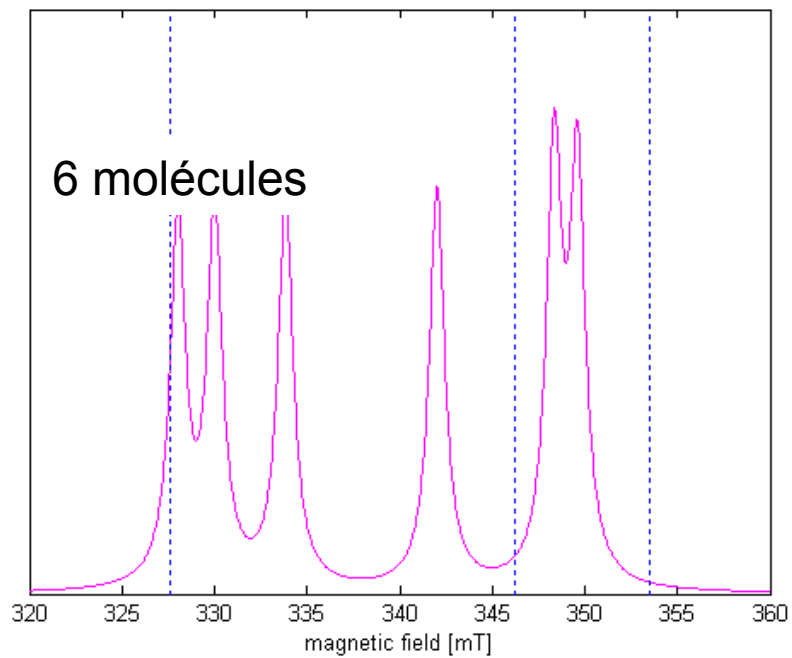
$$B_r = 357 \text{ mT}$$



SPECTRE D'UNE SOLUTION GELEE



UN PEU DE CALCUL MENTAL



Le spectromètre effectue une dérivation par rapport à B

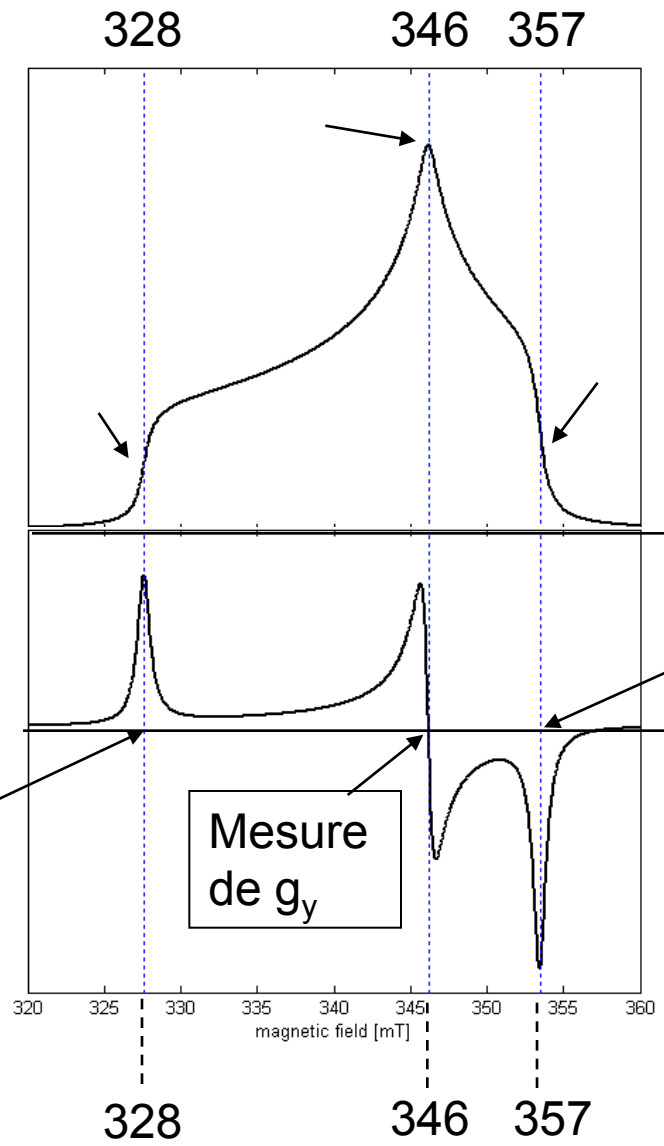
$$B_r = h \nu / g \beta$$

$$\nu = 9,4 \cdot 10^9 \text{ Hz}$$

Mesure de g_z

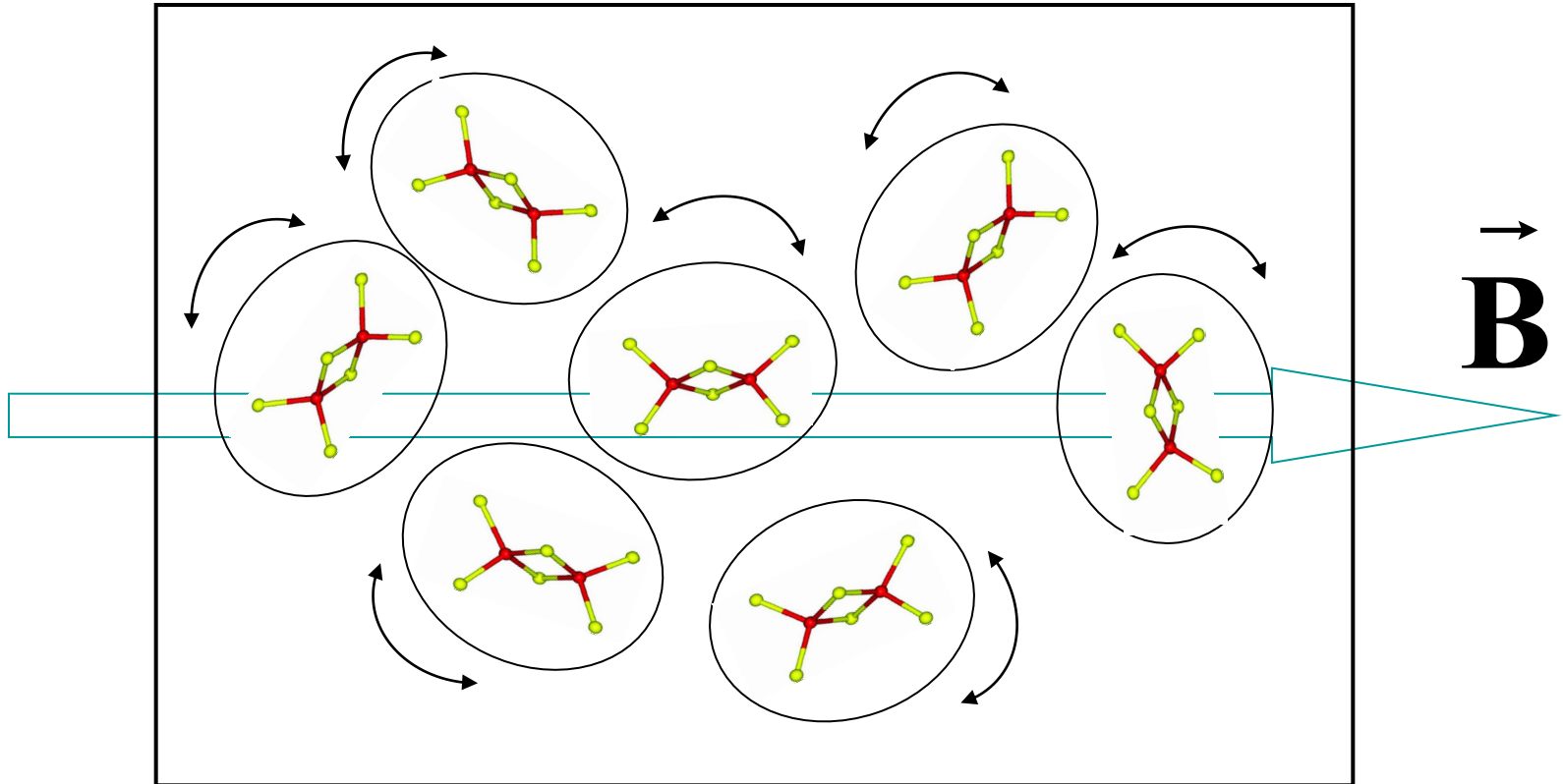
Mesure de g_y

Mesure de g_x



ET A TEMPERATURE AMBIANTE ?

B constant dans l'échantillon

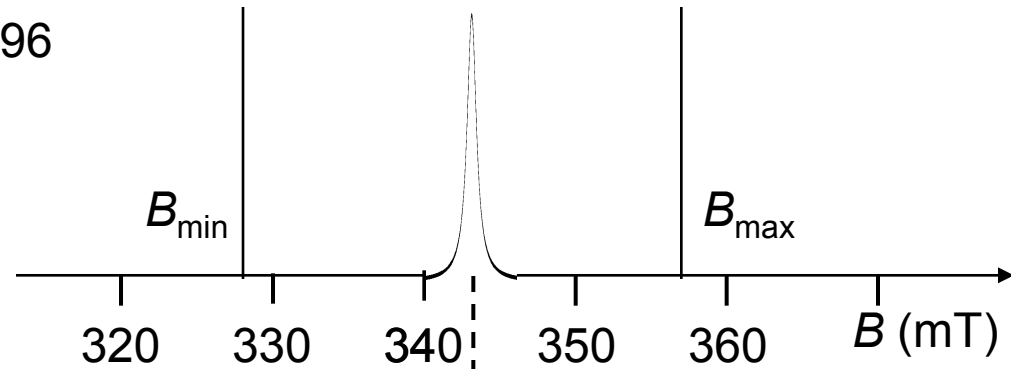


Petites molécules :
Mouvements de rotation rapides dans le champ \vec{B}
Effet de moyenne

TOUTES LES MOLECULES DONNENT LA MEME RAIE

$$g_{\text{moyen}} = (g_x + g_y + g_z) / 3$$

Centre 2Fe2S : $\begin{cases} g_x = 1,90 \\ g_y = 1,94 \\ g_z = 2,05 \end{cases} \Rightarrow g_{\text{moyen}} = 1,96$



$$B_r = h \nu / g \beta$$

$\nu = 9,4 \times 10^9 \text{ Hz} : B_{\text{moyen}} = 343 \text{ mT}$

Mesure de g_{moyen}

SPECTRE PLUS SIMPLE
MAIS MOINS D'INFORMATION...

QUELQUES REPERES CHRONOLOGIQUES

- Premières expériences de RPE : solution Mn^{2+} et Cu^{2+}

Zavoisky, Kazan 1945

Cummerow et Halliday, Pittsburg 1946

- A partir de 1947: nombreuses expériences au *Clarendon Laboratory*, Oxford

En 1950: thèse d'un jeune français d'origine russe :

Anatole Abragam (1915 - juin 2011)

- Première expérience de RMN :

Bloch et al., Stanford 1946

Purcell, et al., Harvard 1946

} Nobel 1952

QUELQUES MOTS SUR A. ABRAGAM

- Carrière à Saclay. Collège de France à 44 ans, Acad. Sc.
- Autobiographie : *De la physique avant toute chose ?*
(Odile Jacob)

en anglais « *time reversal : an autobiography* »
- Au Clarendon Laboratory: « hydrogen, no smoking »
- « Avant de mettre la Mécanique Quantique au panier, vérifions une dernière fois les fusibles... »

LA RPE AU COIN DU FEU

DEUXIEME EPISODE :

A QUOI SERT LA RPE ?

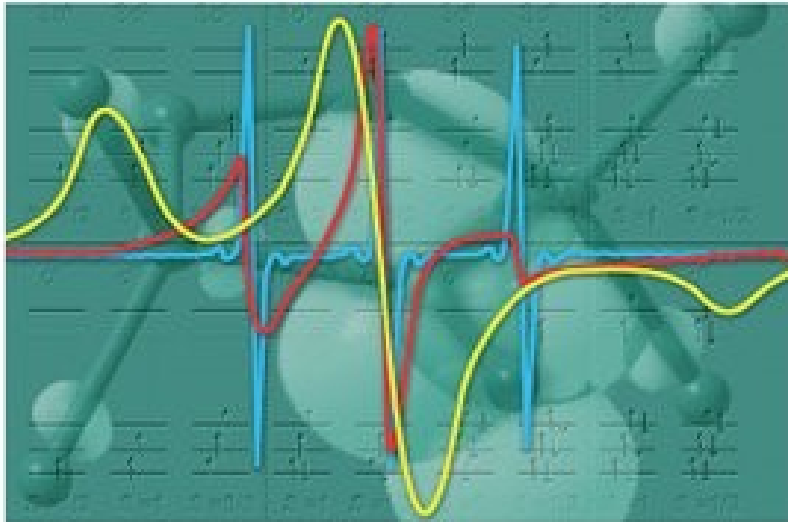


COLLECTION GRENOBLE SCIENCES
DIRIGÉE PAR JEAN BONNABEL

LA SPECTROSCOPIE DE RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE

FONDEMENTS

Patrick BERTRAND



Patrick Bertrand
“La spectroscopie de
Résonance Paramagnétique
Electronique”
EDP Sciences, collection
Grenoble Sciences.

Le Volume 1, paru en novembre 2010:
fondements
Volume 2, (hiver 2011-2012):
applications.

Table des matières, infos:
[http://bip.cnrs-
mrs.fr/bip06/~bertrand/](http://bip.cnrs-mrs.fr/bip06/~bertrand/)