

La montée en puissance de la résonance paramagnétique électronique



Spectromètre RPE développé par Zavoisky à 133 MHz (haut) et spectromètre 263 GHz Bruker (bas).

Bien que le premier spectre de résonance paramagnétique électronique (RPE) d'un sel de manganèse fût enregistré en 1944 par Evgenii Konstantinovich Zavoisky, la technique a vraiment connu un développement important dans les années 1980, et tout particulièrement en France grâce à certains scientifiques de renommée internationale qui ont contribué de manière significative à son essor à travers le monde. Deux décennies plus tard cependant, le constat est bien différent. Quelques spectromètres RPE répartis sur le territoire, le plus souvent non utilisés et recouverts de poussière, une absence quasi totale de formation à l'université, aucun lieu de rencontre pour les derniers spécialistes... Cette poignée de chercheurs qui voyaient se creuser peu à peu un fossé avec ses voisins européens a alors décidé de restructurer la communauté RPE et de l'élargir par la formation (écoles).

L'Association française de RPE (ARPE)⁽¹⁾, créée en 2004, a permis aux « RPEistes » français de faire des choix stratégiques

concertés non seulement pour l'achat de spectromètres complémentaires sur l'ensemble du territoire, mais aussi pour développer de nouveaux appareils en étroite collaboration avec Bruker (fournisseur principal de spectromètres RPE à travers le monde). Dans ce cadre, un système d'imagerie avec gradient de champs pulsés a été développé et installé sur Lille en 2014. Son action s'est renforcée en 2012 lors de la création d'une fédération de recherche du CNRS, devenue une infrastructure de recherche, baptisée REseau National de Rpe interDisciplinaire (RENARD)⁽²⁾. Celle-ci favorise l'accès aux différentes techniques RPE et aux compétences associées.

En 2019, le bilan de quinze ans d'action se révèle ainsi extrêmement positif : une communauté élargie et formée, un parc de spectromètres renouvelé avec des équipements variés et de pointe plaçant de nouveau la France dans les leaders mondiaux, et des compétences reconnues dans de nombreux domaines.

La RPE est en effet une technique utilisée dans des disciplines variées : chimie inorganique, catalyse, chimie radicalaire, biochimie, sciences de la vie, nanosciences et matériaux, physique du solide, cosmologie, géosciences, archéologie, environnement... Plus particulièrement, cette technique apporte des informations essentielles sur les propriétés électroniques, magnétiques et structurales aussi bien de matériaux, de (macro)molécules, voire de systèmes plus grands comme la cellule ou les systèmes intégrés. Ainsi, elle répond aux besoins des chercheurs en cohérence avec les problèmes sociétaux actuels : dans des thématiques liées aux bioénergies avec l'étude des (bio)catalyseurs et des mécanismes associés, dans le domaine du stress oxydant avec la caractérisation et la quantification des radicaux libres, en catalyse pour l'étude de processus radicalaires associés à la production de polymères, ou encore dans le domaine des matériaux fonctionnels pour la caractérisation de leurs propriétés structurales (polymères), optiques (photovoltaïque) ou magnétiques (agents polarisants, spintronique), et la compréhension des processus responsables de ces propriétés remarquables. Tous ces systèmes et/ou processus font intervenir des objets paramagnétiques (radicalaires ou métalliques) qui vont pouvoir être observés par RPE. Récemment, devant la puissance de la RPE à répondre à des problématiques concrètes, des partenariats industriels ont également été développés avec plusieurs laboratoires français.

L'une des spécificités françaises est de ne pas en avoir, ce qui permet à des chercheurs issus d'horizons variés d'échanger autour de la RPE et ainsi d'enrichir cette communauté. Ce numéro thématique permet de juger à travers quelques exemples choisis la gamme extraordinairement étendue d'applications de la RPE dans le domaine de la chimie au sens large, certaines à l'interface avec d'autres disciplines.

Mais de nombreux défis restent encore à relever, comme le montrent les exemples qui suivent.

Dans le domaine de la santé, un objectif de la communauté est de pouvoir réaliser de l'imagerie sur corps entier ou organe, l'équivalent de la technique IRM bien connue de tous. Les contraintes au développement d'une telle instrumentation ne se limitent pas seulement au spectromètre, mais également à la mise au point d'agents non toxiques et stables capables de piéger des radicaux de courte durée de vie.

L'un des challenges en chimie des matériaux avec le développement récent des outils d'imagerie consistera à augmenter la résolution. Dans les matériaux, les radicaux ou défauts paramagnétiques sont généralement ramenés à une concentration massique ou volumique moyenne de l'objet étudié sans toutefois avoir la certitude qu'il y a une distribution homogène. Aujourd'hui, les techniques d'imagerie permettent de visualiser les distributions des porteurs de spins avec une résolution de quelques microns. Afin d'augmenter cette résolution, deux stratégies sont possibles : augmenter la force des gradients (aujourd'hui 20 mT/cm pour les appareils commerciaux), ou changer de technologie de résonateur (augmenter les champs des résonateurs actuels commerciaux en s'appuyant sur la technologie de résonateurs de type « microstrip » voire « nanostrip » pour des applications lab-on-chip).

Une standardisation des équipements pour permettre de réaliser des études *in operando* en photo- et électrocatalyse sera aussi nécessaire. Si l'on souhaite optimiser l'efficacité et la sélectivité des catalyseurs de demain, une compréhension pointue du mécanisme catalytique est vitale. Le suivi *in operando* doit conduire à une observation conjointe des espèces radicalaires qui peuvent se former au cours de la catalyse, et du catalyseur qui est le plus souvent à base de métaux de transition. Quant aux problèmes de stabilité, celle-ci est le plus souvent améliorée lors du greffage du catalyseur moléculaire sur support solide. Il va donc être nécessaire de développer des techniques permettant des études RPE sur des matériaux (imagerie RPE) qui soient réalisables en conditions *in operando*.

Comme le présentent certains articles de ce numéro, la RPE permet de mesurer des distances dans des macromolécules biologiques (ADN, protéines, etc.) de manière extrêmement précise, conduisant à des informations structurales et dynamiques qu'aucune autre technique ne peut donner actuellement. Les biologistes souhaitent maintenant aller encore plus loin : mesurer des distances toujours plus grandes en dépasser la limite actuelle de 8 nm et réaliser des mesures de distances directement dans les cellules.

Info@em-technique.fr

emtechnik



Tuyaux Silicone – PTFE – FEP – PFA
FDA – CE 1935/2004 – USP Class VI – TSE/BSE



Séparateurs – Filtres – Distributeurs – Clapets
Raccords – Vannes – Débitmètres – Clamps



Joint-Clamp.fr & Tuyaux-plastique.fr
EM-TECHNIQUE.FR

(1) www.a-rpe.fr

(2) <http://renard.univ-lille1.fr>

Carole DUBOC*,

Directrice de recherche au CNRS, Département de Chimie Moléculaire de l'Université Grenoble Alpes, présidente de l'ARPE⁽¹⁾.

Hervé VEZIN,

Directeur de recherche au CNRS, Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman à l'Université de Lille, directeur de l'IR RENARD⁽²⁾.

* carole.duboc@univ-grenoble-alpes.fr