RPE

La spectroscopie **RPE** (**R**ésonnance **P**aramagnétique **E**lectronique) ou RSE (résonance de spin électronique) mesure l'absorption d'un rayonnement micro-onde par un électron non apparié quand il est placé dans un champ magnétique intense afin de déterminer la spéciation de l’échantillon.

L’idée est de détecter toute espèce caractérisée par la présence d’un électron non apparié sur la couche de valence (radicaux libres).

**Les concepts de base :**

Spin = propriété quantique intrinsèque qui caractérise la symétrie de rotation de l’électron. Le spin de l’électron ne peut prendre que 2 valeurs : ½ et -½. C’est un vecteur, support du magnétisme.

Electron non-apparié = électron « célibataire » = les électrons de valence sont les électrons de la dernière couche occupé. Si dans un atome, un électron occupe cette couche seul, c’est un électron non-apparié.

Ces électrons sont présents dans des espèces chimiques dites **radicalaires** ainsi que dans les sels et complexes des métaux de transition.

Résonance = action d’absorption et de réémission d’une même quantité d’énergie par un électron. Le photon réémit peut exciter les électrons des atomes voisins.

# Principe :

Le **champ magnétique principal** sert à orienter les spins des électrons dans une direction commune. Une fois ces derniers orientés colinéairement au champ magnétique il faut imposer un second **champ magnétique, sinusoïdal** et perpendiculaire au champ magnétique primaire.

Pour se faire il faut bombarder l’échantillon de rayonnements **micro-onde** (un photon étant une onde électromagnétique). Ceci sert à organiser les moments cinétiques des spins et donc à obtenir des produit vectoriels définis.

Le champ magnétique primaire aura pour effet, en plus d’orienter les électrons, de lever les dégénérescences énergétiques. En effet, **l’effet Zeeman** implique que soumis à un fort champ magnétique les spins vont voir leurs niveaux d’énergie se subdiviser en plusieurs. Cette séparation des niveaux énergétique est proportionnelle à l’intensité du champ magnétique.

Exemple pour un spin de ½ :



Avec **ms** le nombre quantique de spin et **ΔE** la différence d’énergie entre les niveaux dont la dégénérescence a été levée.

Point rouge = niveau dégénéré.

Une fois ces niveaux d’énergie séparés, les spins vont se distribuer sur les nouveaux niveaux (selon la distribution de Maxwell-Boltzmann) et l’onde envoyée perpendiculairement va mettre en évidence ces nouveaux niveaux grâce aux phénomènes de réémission de photons, c’est la résonance. Lorsque l’onde micro-onde va être absorbée et réémise par un électron, il y aura un **basculement du spin** le temps de la réémission avant le retour à l’état initial. C’est ce phénomène qui est mesuré par le RPE.

# La mise en pratique :

Afin de trouver la résonance pour un échantillon, il est plus simple de faire varier le champ magnétique primaire que de faire varier progressivement la longueur d’onde du rayonnement perpendiculaire. Il est donc usuel que la longueur d’ondes soit fixée.

On obtient donc un spectre de l’intensité du signal (ou sa dérivée) en fonction de l’intensité du champ magnétique primaire (en Gauss).



Les paramètres lus sur le spectre RPE sont :

* L’amplitude **App**, qui permet de déterminer le nombre d’électrons non-couplés.
* La largeur **ΔBpp**, qui permet de déterminer la concentration.
* La position du facteur **g**, qui donne le facteur de Landé, dont on déduit le degré de localisation des électrons.

Limites :

La RPE nécessite la présence de lacunes électroniques (radicaux, cycles, imperfection,) et ne donnera aucune information en l’absence de ces lacunes.

De plus, il est nécessaire de bien connaitre son échantillon, car il ne s’agit pas du tout d’une technique de première approche. Elle permet de déterminer avec précision la spéciation des espèces, mais pas de déterminer sans a priori lesdites espèces.

Il est impossible de travailler sur des échantillons gazeux.

Remarque :

Le phénomène est analogue à ce qu’il se passe avec les noyaux en RMN mais la masse de l’électron est beaucoup plus faible que celle du proton donc les champs nécessaires sont plus faibles (0.1 à 1T) et les différences d’énergie entre les niveaux de spin sont plus élevées, donc les fréquences utilisées sont plus élevées (GHZ), d’où l’utilisation des micro-ondes.

J’espère que vous aurez suffisamment vulgarisé pour vos collègues. J’avoue ne pas en être sûr.

Sources ? Sur l’outil d’aide à la détection de plagiat, vous êtes à la limite du carton rouge. Citez !