

# TABLE DES MATIÈRES

<b>Les auteurs</b> .....	<b>V</b>
<b>Avant-propos</b> .....	<b>IX</b>
<b>Chapitre 1 - La dosimétrie des rayonnements ionisants</b> .....	<b>1</b>
1.1 - Introduction .....	1
1.2 - La datation archéologique .....	3
1.2.1 - Principe de la méthode .....	3
1.2.2 - Détermination de la dose équivalente (paléodose) .....	6
1.2.3 - Evaluation du débit de dose .....	7
1.2.4 - Exemples de datations archéologiques et géologiques .....	9
1.3 - Dosimétrie rétrospective et dosimétrie d'accident radiologique .....	11
1.3.1 - Exposition chronique et/ou ancienne .....	12
1.3.2 - Dosimétrie d'accident radiologique et situation d'urgence .....	15
1.4 - Une méthode de référence pour la dosimétrie : la RPE de l'alanine .....	19
1.4.1 - Description de la méthode .....	19
1.4.2 - Recherche et développement en radiothérapie .....	21
1.4.3 - La stérilisation par irradiation .....	22
1.5 - La détection de produits alimentaires irradiés .....	23
1.6 - Conclusion .....	24
Références .....	25
<b>Chapitre 2 - Traçage de la matière organique naturelle à l'échelle de bassins versants</b> ...	<b>27</b>
2.1 - Introduction .....	27
2.2 - Transformation et transferts de la matière organique naturelle .....	29
2.3 - Signature RPE de la matière organique naturelle .....	32
2.4 - Zones d'études et protocole utilisé .....	33
2.4.1 - Description des bassins versants étudiés .....	33
2.4.2 - Préparation des échantillons .....	35
2.4.3 - Enregistrement et simulation des spectres de RPE .....	36
2.5 - Evaluation de la méthode de traçage par RPE .....	36
2.5.1 - Les signatures RPE permettent de distinguer différents types de sols et les horizons d'un même sol .....	36
2.5.2 - Les signatures RPE permettent de suivre les transferts des MONS de différentes origines aux réseaux hydrographiques .....	38

2.5.3 - Les signatures RPE permettent de tracer les transferts de MONs des sols aux enregistreurs naturels .....	40
2.6 - Exemple d'application du traçage par RPE : détermination du bassin d'alimentation et du temps de résidence des eaux en milieu karstique .....	42
2.7 - Conclusion .....	45
Références.....	46
<b>Chapitre 3 - Détection et caractérisation de radicaux libres après piégeage de spins.....</b>	<b>49</b>
3.1 - Introduction .....	49
3.2 - Mise en œuvre de l'expérience.....	51
3.2.1 - Choix du piège.....	51
3.2.2 - Préparation de l'échantillon.....	55
3.2.3 - Enregistrement du spectre .....	57
3.3 - Analyse des spectres RPE.....	58
3.3.1 - Les informations contenues dans le spectre .....	58
3.3.2 - Analyse des spectres d'adduits de spin.....	61
3.4 - Exemples de spectres d'adduits de radicaux classiques .....	62
3.4.1 - Radicaux carbonés.....	62
3.4.2 - Le radical hydroxyle.....	65
3.4.3 - Le radical superoxyde.....	67
3.4.4 - Les radicaux alcoxyle et peroxyde .....	69
3.4.5 - Autres radicaux.....	70
3.5 - Aspects cinétiques.....	71
3.6 - Limites de la méthode et précautions pour éviter les artéfacts.....	72
3.7 - Conclusion .....	75
Références.....	76
<b>Chapitre 4 - Complexation du cuivre par les peptides impliqués dans les maladies neurodégénératives .....</b>	<b>79</b>
4.1 - Introduction .....	79
4.2 - Détermination par RPE de la coordination d'un ion Cu(II) par un peptide ..	81
4.2.1 - La RPE des complexes de Cu(II) .....	81
4.2.2 - Exemples de spectres RPE de complexes Cu(II)(peptide).....	82
4.3 - Coordination de Cu(II) par la protéine du prion.....	85
4.3.1 - La protéine du prion .....	85
4.3.2 - Les sites de fixation de Cu(II) sur le domaine N-terminal de répétition .....	86
4.3.3 - Les sites de fixation de Cu(II) sur le domaine amyloïdogénique .....	87
4.4 - Coordination de Cu(II) par le peptide amyloïde- $\beta$ .....	92
4.4.1 - Le peptide amyloïde- $\beta$ .....	92
4.4.2 - Détermination des sites de fixation de Cu(II) sur le peptide A $\beta$ humain ...	93
4.4.3 - Comparaison des peptides A $\beta$ humain et du rat .....	97

4.5 - Conclusion.....	97
Complément 1 - Analyse des spectres ESEEM et HYSORE	
des complexes Cu(II)(A $\beta$ 16).....	99
Expériences effectuées à pH 6,5 .....	99
Expériences effectuées à pH 9,0.....	100
Références.....	102
<b>Chapitre 5 - Cristalochimie des minéraux argileux, processus d'altération</b>	
<b>et évolution des surfaces continentales .....</b>	<b>105</b>
5.1 - Introduction .....	105
5.2 - Les minéraux du groupe de la kaolinite.....	106
5.3 - Les centres Fe <sup>3+</sup> des minéraux du groupe de la kaolinite.....	107
5.3.1 - Interprétation des signaux RPE des centres Fe <sup>3+</sup> .....	109
5.3.2 - Détermination de la concentration absolue en fer structural .....	114
5.4 - Les défauts paramagnétiques produits par irradiation .....	115
5.5 - Application de la RPE de la kaolinite à l'étude des processus	
d'altération en climat tropical.....	116
5.5.1 - Altération et formation des sols tropicaux.....	116
5.5.2 - Traçage des générations de kaolinite dans les sols tropicaux	
par RPE de Fe <sup>3+</sup> .....	118
5.5.3 - Datation par RPE des kaolinites des sols latéritiques.....	122
5.6 - Conclusion.....	126
Références.....	127
<b>Chapitre 6 - Structure et mécanisme catalytique des enzymes d'oxydo-réduction .....</b>	<b>131</b>
6.1 - Introduction .....	131
6.1.1 - Les enzymes d'oxydo-réduction et leurs centres paramagnétiques .....	131
6.1.2 - Les enzymes d'oxydo-réduction et la spectroscopie RPE.....	133
6.2 - Les laccases : des enzymes pour l'oxydation des substrats	
de haut potentiel.....	135
6.2.1 - Un casse tête pour spectroscopistes : la structure des centres	
à cuivre T <sub>1</sub> et T <sub>2</sub> .....	136
6.2.2 - Un intermédiaire réactionnel dans la réduction du dioxygène :	
un complexe trinuéculaire de Cu <sup>2+</sup> .....	138
6.2.3 - L'étape d'oxydation des substrats phénoliques ou des médiateurs .....	139
6.3 - Les hydrogénases : des enzymes pour l'oxydation	
et la production du dihydrogène .....	139
6.3.1 - Le site actif des hydrogénases à Ni-Fe .....	140
6.3.2 - La chaîne de transfert d'électrons.....	145
6.4 - Le photosystème II : un complexe enzymatique	
piloté par l'énergie solaire .....	148
6.4.1 - L'énigmatique signal 2 .....	150

6.4.2 - Les mystères du centre de dégagement de l'oxygène .....	152
6.5 - Conclusion .....	156
Remerciements.....	157
Complément 1 - Interprétation des propriétés RPE des centres à cuivre mononucléaires des protéines.....	158
Complément 2 - Les centres fer-soufre et leurs propriétés RPE.....	159
Références.....	161
<b>Chapitre 7 - A la recherche des origines de la vie : la matière carbonée primitive .....</b>	<b>165</b>
7.1 - Introduction .....	165
7.1.1 - La matière carbonée primitive terrestre.....	166
7.1.2 - Le carbone avant la formation de la Terre.....	167
7.1.3 - Le carbone avant le système solaire .....	168
7.1.4 - Que peut apporter la RPE du carbone en exobiologie ?.....	169
7.2 - La matière carbonée primitive du système solaire : où et comment est-elle née ?.....	170
7.2.1 - Structure de la matière carbonée des météorites .....	170
7.2.2 - RPE de la matière carbonée météoritique .....	172
7.2.3 - Bilan : l'histoire complexe de la matière organique protosolaire .....	182
7.3 - La matière carbonée primitive terrestre : à la recherche de biomarqueurs des origines de la vie.....	183
7.3.1 - La forme de raie : un outil pour dater la matière carbonée terrestre .....	185
7.3.2 - Imagerie RPE de la matière carbonée .....	191
7.3.3 - A la recherche de biosignatures nucléaires.....	194
7.4 - Perspectives : objectif Mars ?.....	196
Remerciements.....	198
Complément 1 - Principe de la détection en quadrature de phase .....	199
Complément 2 - Principe de l'imagerie par RPE.....	201
Références.....	203
<b>Chapitre 8 - Utilisation de sondes paramagnétiques pour l'étude des transitions structurales au sein des protéines .....</b>	<b>205</b>
8.1 - Introduction .....	205
8.2 - Spectre RPE et mobilité des radicaux nitroxyde .....	206
8.3 - Etude des transitions structurales par marquage de spin .....	209
8.3.1 - Analyse de la mobilité de la sonde .....	211
8.3.2 - Détermination de l'accessibilité de la sonde .....	213
8.3.3 - Mesure de la distance inter-sonde .....	215
8.4 - Le processus d'activation de la lipase pancréatique humaine .....	215
8.4.1 - Attribution des composantes spectrales aux conformations de la LPH..	216
8.4.2 - Etude de l'accessibilité de la sonde .....	218

8.4.3 - Evaluation de l'amplitude du changement de conformation.....	220
8.5 - Le repliement induit de la nucléoprotéine du virus de la rougeole .....	222
8.5.1 - Cartographie des sites d'interaction du complexe (N <sub>TAIL</sub> -XD).....	223
8.5.2 - Analyse conformationnelle du complexe (N <sub>TAIL</sub> -XD) .....	225
8.6 - Conclusion.....	226
Remerciements.....	227
Références.....	228
<b>Chapitre 9 - Radicaux organiques et magnétisme moléculaire.....</b>	<b>231</b>
9.1 - Introduction .....	231
9.1.1 - Les matériaux moléculaires.....	231
9.1.2 - Le magnétisme moléculaire.....	232
9.2 - Molécules et Méthodes d'étude.....	234
9.2.1 - Les radicaux nitronyle nitroxyde et iminonitroxyde .....	234
9.2.2 - Apport de la RPE : Caractérisation des molécules isolées .....	236
9.3 - Etude de solutions fluides de biradicaux et de triradicaux : mise en évidence de l'échange intramoléculaire .....	238
9.3.1 - Biradicaux.....	238
9.3.2 - Triradicaux.....	244
9.4 - Etude des solutions gelées .....	245
9.4.1 - Les informations contenues dans le spectre .....	245
9.4.2 - Etude de biradicaux : effet de la longueur et de la topologie du connecteur sur le paramètre $J$ .....	246
9.4.3 - Influence de la nature des substituants radicalaires sur le paramètre $J$ dans les biradicaux et les triradicaux .....	249
9.5 - Conclusion.....	253
Remerciements.....	253
Complément 1 - Dépendance en température de la susceptibilité de solutions diluées suivie par RPE.....	254
Complément 2 - Apport des calculs d'orbitales moléculaires .....	257
Méthodes .....	257
Résultats.....	257
Références.....	260
<b>Chapitre 10 - La RPE des espèces magnétiques transitoires.....</b>	<b>263</b>
10.1 - Introduction .....	263
10.2 - Les méthodes de gel rapide et de flux.....	264
10.2.1 - Le gel rapide .....	264
10.2.2 - Les méthodes de flux continu et de flux bloqué .....	266
10.3 - Comment accélérer l'acquisition d'un spectre RPE ? .....	267
10.3.1 - Résolution temporelle théorique d'une expérience de RPE .....	267
10.3.2 - La résolution temporelle pratique.....	267

10.4 - RPE résolue en temps de radicaux en solution.....	270
10.4.1 - Polarisation des spin électroniques : l'effet CIDEP .....	270
10.4.2 - Exemples de spectres de radicaux photoinduits en RPE-RT microseconde.....	272
10.4.3 - Le mécanisme CIDEP par paires de radicaux .....	276
10.4.4 - Le mécanisme CIDEP triplet.....	278
10.4.5 - Superposition des mécanismes RPM et TM. Autres mécanismes.....	280
10.5 - RPE résolue en temps d'états excités en phase solide.....	281
10.6 - Conclusion.....	283
Complément 1 - Résolution numérique des équations de BLOCH en régime transitoire .....	284
Références.....	288
<b>Chapitre 11 - Caractérisation des agents de contraste pour l'imagerie   par résonance magnétique .....</b>	<b>291</b>
11.1 - Introduction.....	291
11.2 - Méthodes de l'IRM.....	292
11.2.1 - Principe Général .....	292
11.2.2 - Le rôle des agents de contraste en IRM.....	294
11.3 - Effet d'un complexe de $Gd^{3+}$ sur la relaxation des protons de l'eau.....	294
11.3.1 - Généralités .....	294
11.3.2 - Relaxivité de sphère interne des protons .....	297
11.3.3 - La relaxivité de sphère externe des protons.....	298
11.3.4 - Influence de la relaxation de spin électronique de l'ion $Gd^{3+}$ .....	300
11.4 - Modélisation de la relaxation électronique du $Gd^{3+}$ .....	302
11.4.1 - Fluctuations du terme d'éclatement en champ nul .....	302
11.4.2 - Expression du temps de relaxation électronique $T_{1e}$ du $Gd^{3+}$ .....	304
11.5 - Evaluation des paramètres qui déterminent la relaxation paramagnétique des protons .....	305
11.5.1 - Recensement des paramètres .....	305
11.5.2 - L'apport de la RPE.....	307
11.6 - Simulation du spectre RPE et de la relaxation longitudinale des complexes de gadolinium .....	308
11.6.1 - Théorie générale .....	308
11.6.2 - Simulation numérique de la relaxation électronique de $Gd^{3+}$ par la méthode de Monte Carlo .....	309
11.7 - Exemples de simulations de spectres RPE de complexes de $Gd^{3+}$ .....	310
11.7.1 - Le complexe de $Gd^{3+}$ hydraté.....	310
11.7.2 - Le complexe GdDOTA .....	312
11.7.3 - Le complexe GdACX.....	313
11.8 - Performances des complexes de $Gd^{3+}$ comme agents de contraste .....	314
11.9 - Perspectives .....	317

Complément 1 - Influence de la vitesse d'échange des molécules d'eau de sphère interne sur la relaxivité des protons.....	319
Complément 2 - Eléments de la méthode de simulation du spectre RPE des complexes de $Gd^{3+}$ .....	321
Expressions des hamiltoniens statique et transitoire d'éclatement en champ nul (ZFS) de $Gd^{3+}$ dans le référentiel du laboratoire .....	321
Simulation de la trajectoire aléatoire rotationnelle d'un complexe .....	322
Références.....	323
<b>Chapitre 12 - La spectroscopie de résonance ferromagnétique : fondements et applications .....</b>	<b>325</b>
12.1 - Introduction .....	325
12.2 - Les principes de la RFM.....	327
12.2.1 - Expression de l'énergie du champ démagnétisant.....	328
12.2.2 - Expression de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline .....	328
12.2.3 - Expression de la fréquence de résonance .....	329
12.2.4 - Phénomènes de dissipation et de relaxation : largeur de la raie de résonance .....	331
12.3 - Aspects expérimentaux .....	332
12.4 - La RFM des couches métalliques ultraminces : films de Fe épitaxiés sur (100) GaAs.....	333
12.4.1 - Les anisotropies de surface/interface.....	337
12.4.2 - Les mécanismes de relaxation .....	338
12.5 - Les semi-conducteurs ferromagnétiques III-V : $Ga_{1-x}Mn_xAs/(100)GaAs$ .....	338
12.5 - Les contraintes et les anisotropies magnétocristallines .....	339
12.5.1 - Les études de RFM.....	340
12.6 - Les ferrofluides de nanoparticules de maghémite .....	343
12.6.1 - Présentation des nanoparticules.....	344
12.6.2 - Etude par RFM de l'anisotropie magnétique des nanoparticules.....	345
12.6.3 - Mise en évidence d'une composante superparamagnétique .....	350
12.7 - Conclusion .....	353
Références.....	354
<b>Annexe 1 - Principes de la résonance magnétique : équations de BLOCH et méthodes impulsionnelles .....</b>	<b>357</b>
1 - La RMN du proton .....	357
2 - Mouvement de l'aimantation macroscopique .....	359
3 - Les phénomènes de relaxation.....	361
Références.....	364

<b>Annexe 2 - Introduction à la RPE impulsionnelle : les expériences ESEEM, HYSCORE et PELDOR</b> .....	<b>365</b>
1 - L'écho de spin et l'expérience ESEEM.....	366
1.1 - L'écho de spin.....	366
1.2 - L'expérience ESEEM à 2 impulsions.....	367
1.3 - L'expérience ESEEM à 3 impulsions.....	369
2 - L'expérience ESEEM à 4 impulsions et l'expérience HYSCORE.....	371
3 - L'expérience PELDOR.....	372
Références.....	373
<b>Annexe 3 - Principe de la spectroscopie ENDOR en onde continue</b> .....	<b>375</b>
1 - Introduction .....	375
2 - Spectre ENDOR des radicaux en régime isotrope .....	376
2.1 - Position des raies ENDOR .....	376
2.2 - Effet des transitions RMN sur l'amplitude des raies RPE .....	379
Le phénomène ENDOR.....	379
3 - Spectre ENDOR d'une poudre polycristalline ou d'une solution gelée.....	381
4 - Comparaison avec l'ENDOR impulsionnelle et les autres spectroscopies à haute résolution.....	383
Références.....	384
<b>Annexe 4 - Des macromolécules aux fonctions très variées : les protéines</b> .....	<b>387</b>
1 - De la séquence à la structure .....	387
2 - De la structure à la fonction.....	390
3 - Apport de la RPE à l'étude des protéines .....	391
Références.....	392
<b>Index</b> .....	<b>393</b>
<b>Planches couleur</b> .....	<b>399</b>