

Table des matières

Chapitre 1 LE PHENOMENE DE RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

- 1.1 Qu'est-ce qu'une expérience de spectroscopie ?
 - 1.1.1 *Les échanges d'énergie entre matière et rayonnement*
 - 1.1.2 *Les techniques spectroscopiques*
- 1.2 Les spectroscopies magnétiques
- 1.3 Diversité des centres paramagnétiques
 - 1.3.1 *Les deux moments magnétiques de l'électron*
 - 1.3.2 *Les atomes paramagnétiques*
 - 1.3.3 *Les molécules paramagnétiques*
- 1.4 Principe d'une expérience de résonance paramagnétique électronique
 - 1.4.1 *Les moments cinétiques réduits*
 - 1.4.2 *Interaction d'un centre paramagnétique avec un champ magnétique*
 - 1.4.3 *Les transitions de RPE*
 - 1.4.4 *Expression du signal d'absorption*
- 1.5 Instrumentation de base pour la spectrométrie RPE
 - 1.5.1 *Quelques ordres de grandeur*
 - 1.5.2 *Description simplifiée d'un spectromètre RPE*
- 1.6 Points importants pour les applications
 - 1.6.1 *Paramagnétismes électronique et nucléaire*
 - 1.6.2 *Importance des centres paramagnétiques*
 - 1.6.2 *Remarques*

Complément 1 : *Moment magnétique créé par une charge ponctuelle animée d'un mouvement circulaire uniforme*

Complément 2 : *Diagramme des niveaux d'énergie pour les molécules B₂ et O₂*

Complément 3 : *Effet de la modulation du champ magnétique*

Exercices

Chapitre 2 STRUCTURE HYPERFINE DU SPECTRE EN REGIME ISOTROPE

- 2.1 Différentes origines des structures du spectre RPE
 - Structures liées à la structure électronique du centre, structures liées aux interactions avec d'autres entités paramagnétiques*
- 2.2 Les interactions hyperfines
 - 2.2.1 *Moment magnétique d'un noyau*
 - 2.2.2 *Interaction hyperfine entre électrons non appariés et noyaux*
 - 2.2.3 *Le régime isotrope*
- 2.3 Spectre RPE en régime isotrope d'un centre qui interagit avec un seul noyau
 - 2.3.1 *Expression des niveaux d'énergie*
 - 2.3.2 *Spectre RPE pour $S = 1/2$ et $I = 1/2$*
 - 2.3.3 *Spectre RPE pour $S = 1/2$ et $I = 1$*
 - 2.3.4 *Cas général*
- 2.4 Spectre en régime isotrope d'un centre qui interagit avec plusieurs noyaux
 - 2.4.1 *Interactions hyperfines avec plusieurs noyaux équivalents*
 - 2.4.2 *Interactions avec des noyaux non équivalents*
- 2.5 Points importants pour les applications
 - 2.5.1 *Importance des interactions hyperfines*
 - 2.5.2 *Les radicaux libres*
 - 2.5.3 *Les complexes d'ions de transition*

Complément 1 : *La technique des sondes radicalaires paramagnétiques*

Complément 2 : Les triangles de Pascal

Exercices

Chapitre 3 INTRODUCTION AU FORMALISME DE L'ESPACE DES ETATS DE SPIN. L'OPERATEUR HAMILTONIEN

3.1 Introduction

3.2 Espace des états de spin associé à un moment cinétique

3.2.1 Opérateurs linéaires construits à partir des composantes de J . Bases particulières de \mathcal{E}_J

3.2.2 Produit scalaire

3.2.3 Représentation d'un opérateur par une matrice

3.2.4 Vecteurs propres et valeurs propres d'un opérateur

3.2.5 Application à un centre de spin $J = 1/2$

3.2.6 Utilisation du formalisme de l'espace des états associé à un moment cinétique

3.3 Etats de spin et niveaux d'énergie possibles d'un centre paramagnétique de spin S placé dans un champ magnétique

3.3.1 Interaction d'un centre de moment magnétique isotrope avec un champ B

3.3.2 Cas où le moment magnétique est anisotrope

3.4 Probabilités de transition et transitions permises

3.5 Les états de spin possibles et les transitions permises en présence d'interaction hyperfine

3.5.1 Détermination des niveaux d'énergie

3.5.2 Les transitions permises

3.6 Points importants pour les applications

3.6.1 Pourquoi utilise-t-on un hamiltonien de spin en RPE et dans toutes les spectroscopies magnétiques ?

3.6.2 A quoi sert l'hamiltonien de spin ?

3.6.3 Retour sur la procédure suivie aux Chapitres 1 et 2

Complément 1 : Diagonalisation de la matrice de \tilde{H}_{Zeeman} dans une base quelconque

Complément 2 : Principe du calcul des perturbations

Exercices

Chapitre 4 CONSEQUENCES DE L'ANISOTROPIE DES MATRICES \tilde{g} ET \tilde{A} SUR LA FORME DU SPECTRE DES RADICAUX ET DES COMPLEXES D'IONS DE TRANSITION

4.1 Introduction

4.2 La matrice \tilde{g}

4.2.1 Relation entre les propriétés de symétrie d'une molécule paramagnétique et la matrice \tilde{g}

4.2.2 Les valeurs principales de la matrice \tilde{g}

Radicaux libres, complexes d'ions de transition

4.3 Forme du spectre donné par un ensemble de centres paramagnétiques sans interaction hyperfine

4.3.1 Variation de la valeur de g' avec l'orientation de \mathbf{B}

4.3.2 Forme du spectre RPE selon la nature de l'échantillon

4.3.3 Remarques sur le spectre donné par une poudre polycristalline ou une solution gelée

4.4 Effet d'une interaction hyperfine anisotrope sur la forme du spectre RPE

4.4.1 La matrice hyperfine \tilde{A}

4.4.2 Expression du champ de résonance en présence d'une interaction hyperfine anisotrope

4.4.3 Effet de l'anisotropie des matrices \tilde{g} et \tilde{A} sur la forme du spectre

- 4.5 Effet du mouvement des molécules sur le spectre : régime isotrope et régime des mouvements très lents
 - 4.5.1 *Une expérience hypothétique*
 - 4.5.2 *Les effets du mouvement brownien de rotation des molécules paramagnétiques*
- 4.6 Points importants pour les applications
 - 4.6.1 *Etalement des raies d'un spectre de poudre*
 - 4.6.2 *Spectres de poudre donnés par les complexes d'ions de transition*
 - 4.6.3 *Spectres donnés par les radicaux libres*
 - 4.6.4 *Le spectre RPE contient d'autres informations*

Complément 1 : *Energie des électrons des orbitales d dans un complexe octaédrique*

Complément 2 : *Les valeurs possibles de g' lorsque la matrice \tilde{g} est rhombique*

Complément 3 : *Expression de la densité des raies de résonance pour une matrice \tilde{g} axiale*

Exercices

Chapitre 5 INTENSITE DU SPECTRE, SATURATION, RELAXATION SPIN-RESEAU

- 5.1 Introduction
- 5.2 Intensité du spectre à l'équilibre thermique
 - 5.2.1 *Signal d'absorption et intensité d'une raie de résonance*
 - 5.2.2 *Expression du signal d'absorption et de l'intensité du spectre pour une poudre ou une solution gelée*
 - 5.2.3 *Intensité du spectre donné par un monocristal*
 - 5.2.4 *Intensité des raies et du spectre en présence d'interactions hyperfines*
- 5.3 Le phénomène de saturation du signal
 - 5.3.1 *Saturation d'une transition RPE*
 - 5.3.2 *Le signal d'absorption en régime saturé*
 - 5.3.3 *Importance du phénomène de saturation*
- 5.4 La relaxation spin-réseau
 - 5.4.1 *Les différents processus de relaxation spin-réseau*
 - 5.4.2 *Mesure du temps de relaxation spin-réseau T_1*
 - 5.4.3 *Les phénomènes de relaxation et la pratique de la spectrométrie RPE*
- 5.5 Points importants pour les applications
 - 5.5.1 *Intensité des raies de résonance et du spectre*
 - 5.5.2 *Utilisation de la relaxation spin-réseau*

Complément 1 : *La règle d'or de Fermi*

Complément 2 : *Expression du facteur d'intensité pour un centre de spin $1/2$ en symétrie axiale*

Complément 3 : *Largeur de la raie de résonance pour des centres de spin $1/2$. Raies homogènes et raies inhomogènes*

Exercices

Chapitre 6 LE TERME D'ECLATEMENT EN CHAMP NUL . SPECTRE RPE DES CENTRES PARAMAGNETIQUES DE SPIN SUPERIEUR A 1/2

- 6.1 Introduction
- 6.2 Le terme d'éclatement en champ nul
 - 6.2.1 *La matrice \tilde{D}*
 - 6.2.2 *Les paramètres D et E*
- 6.3 Définition et caractéristiques générales des situations « haut champ » et « bas champ »
 - 6.3.1 *Niveaux d'énergie d'un centre de symétrie axiale pour les orientations canoniques du champ*
 - 6.3.2 *Les situations « haut champ » et « bas champ »*

- 6.4 Propriétés générales du spectre dans la situation haut champ
 - 6.4.1 *Expression des niveaux d'énergie et transitions permises*
 - 6.4.2 *Intensité des raies de résonance et du spectre*
- 6.5 Forme du spectre de poudre dans la situation haut champ
 - 6.5.1 *Expression du champ de résonance en symétrie axiale*
 - 6.5.2 *Forme du spectre en symétrie axiale*
 - 6.5.3 *La raie « à mi-champ »*
 - 6.5.4 *Forme du spectre en symétrie « rhombique »*
- 6.6 Spectre RPE des complexes de spin demi entier dans la situation bas champ
 - 6.6.1 *Cas des complexes de symétrie axiale*
 - 6.6.2 *Généralisation à des complexes de géométrie quelconque*
- 6.7 Spectre RPE des complexes de spin entier dans la situation bas champ
- 6.8 Points importants pour les applications
 - 6.8.1 *Les molécules organiques à l'état triplet*
 - 6.8.2 *Les complexes d'ions de transition dans la situation haut champ*
 - 6.8.3 *Les complexes d'ions de transition dans la situation bas champ*
 - 6.8.4 *La relaxation spin-réseau des centres de spin supérieur à 1/2*

Complément 1 : *Eléments de matrice des opérateurs définis à partir de $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$*

Complément 2 : *Intensité de la raie de résonance à haute température dans la limite haut champ*

Complément 3 : *Forme du spectre à bas champ pour un centre de spin $S = 1$.*

Exercices

Chapitre 7 EFFETS DES INTERACTIONS DIPOLAIRES ET D'ÉCHANGE SUR LE SPECTRE RPE. BIRADICAUX ET COMPLEXES POLYNUCLEAIRES

- 7.1 Introduction
- 7.2 Origine et description des interactions intercentre
 - 7.2.1 *La vraie nature de l'interaction d'échange*
 - 7.2.2 *Description phénoménologique de l'interaction d'échange*
 - 7.2.3 *Les « composantes anisotropes » de l'interaction d'échange*
 - 7.2.4 *L'interaction dipolaire magnétique*
- 7.3 Effet de faibles interactions intercentre sur le spectre
 - 7.3.1 *Effet de l'interaction dipolaire sur le spectre*
 - 7.3.2 *Effet de l'interaction d'échange sur le spectre*
 - 7.3.3 *Cas général*
- 7.4 Effet de fortes interactions d'échange sur le spectre. Biradicaux et complexes polynucléaires
 - 7.4.1 *Introduction*
 - 7.4.2 *Hamiltoniens équivalents pour une paire de centres paramagnétiques*
 - 7.4.3 *Hamiltoniens équivalents et spectres RPE de quelques paires typiques*
- 7.5 Effet des interactions intercentre sur l'intensité du spectre et sur les propriétés de relaxation
 - 7.5.1 *Intensité du spectre RPE*
 - 7.5.2 *Les propriétés de relaxation*
- 7.6 Points importants pour les applications
 - 7.6.1 *Effet de faibles interactions sur les spectres*
 - 7.6.2 *Effet de fortes interactions d'échange sur le spectre*
 - 7.6.3 *Les effets dynamiques des interactions intercentre*

Complément 1 : *Hamiltonien équivalent pour un complexe trinucéaire*

Exercices

Chapitre 8 SPECTRE RPE DES COMPLEXES D'IONS DE TERRES RARES ET D'ACTINIDES

- 8.1 Introduction : les ions de terre rare
 - 8.1.1 *Moment magnétique des ions de terre rare libres*
 - 8.1.2 *Interaction hyperfine avec le noyau*
- 8.2 Les complexes d'ions de terres rares : effet de l'interaction avec les ligands
 - 8.2.1 *Expression de l'interaction des électrons de la sous couche 4f avec les ligands*
 - 8.2.2 *Effets de l'interaction avec les ligands sur le multiplet fondamental*
- 8.3 Spectre RPE des complexes d'ions de terre rare de spin demi entier
 - 8.3.1 *Expression des paramètres effectifs*
 - 8.3.2 *Application aux sulfates d'éthyle de terres rares*
 - 8.3.3 *Propriétés de relaxation spin réseau*
- 8.4 Spectre RPE des complexes d'ions de terre rare de spin entier
 - 8.4.1 *Caractéristiques générales*
 - 8.4.2 *Un exemple : Pr^{3+} dans le sulfate d'éthyle de lanthane*
- 8.5 Les complexes d'actinides
 - 8.5.1 *Introduction*
 - 8.5.2 *Comparaison des spectres des cations trivalents de terres rares et d'actinides*
 - 8.5.3 *Autres complexes d'actinides*
- 8.6 Points importants pour les applications
 - Avantage des terres rares et des actinides : tout est tabulé pour les ions libres*
 - Comparaison avec les complexes d'ions de transition*

Exercices

Chapitre 9 EFFET DES PARAMETRES INSTRUMENTAUX SUR LA FORME ET L'INTENSITE DU SPECTRE. INTRODUCTION AUX METHODES DE SIMULATION

- 9.1 Introduction
- 9.2 Effet du balayage et de la modulation du champ magnétique sur la forme du spectre
 - 9.2.1 *Effet de la modulation au niveau de l'échantillon*
 - 9.2.2 *Effets au niveau de la chaîne de détection*
- 9.3 Effet de la puissance et de la fréquence du rayonnement sur le spectre.
 - Le paramètre température
 - 9.3.1 *Effets de la puissance du rayonnement*
 - 9.3.2 *Le paramètre température*
 - 9.3.3 *Une étude de cas : origine de l'éclatement des raies d'un spectre RPE*
- 9.4 Simulation de la saturation du spectre
 - 9.4.1 *Saturation continue d'une raie homogène lorentzienne*
 - 9.4.2 *Saturation continue d'une raie inhomogène*
 - 9.4.3 *Saturation continue du spectre*
- 9.5 Introduction à la saturation numérique du spectre RPE
 - 9.5.1 *Pourquoi simuler un spectre ?*
 - 9.5.2 *Comment calcule-t-on numériquement un spectre ?*
 - 9.5.3 *Le problème de la largeur de raie*
- 9.6 Points importants pour les applications
 - 9.6.1 *Comment choisir les paramètres de modulation et de balayage ?*
 - 9.6.2 *Comment simuler une courbe de saturation ?*
 - 9.6.3 *Comment simuler un spectre RPE ?*

Complément 1 : *Quelques propriétés du produit de convolution*

Complément 2 : *Analyse quantitative de la courbe de saturation pour une raie inhomogène*

Complément 3 : *Etude quantitative de l'élargissement par relaxation du spectre*

Exercices

ANNEXE 1 : Expression du moment magnétique d'un atome ou d'un ion libre

ANNEXE 2 : Expression des matrices $\tilde{\mathbf{g}}$ et $\tilde{\mathbf{A}}$ d'un complexe d'ion de transition dans le modèle « champ de ligands »

ANNEXE 3 : Interactions dipolaires entre le moment magnétique d'un noyau et les moments magnétiques de spin des électrons

ANNEXE 4 : Quelques propriétés des opérateurs moments cinétiques. Coefficients de projection et opérateurs équivalents. Application à la formule de Landé et aux interactions hyperfines dipolaires

ANNEXE 5 : Notion de densité de spin

ANNEXE 6 : Exemple de calcul du temps de relaxation spin-réseau T_1 : le processus direct

GLOSSAIRE

BIBLIOGRAPHIE COMMENTEE

INDEX