

# Caractérisation par résonances magnétiques électroniques (RPE et ENDOR) de matrices contenant des ions de transitions, de terres-rares ou des défauts ponctuels

Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris  
UMR-7574 ENSCP

11 Rue P&M Curie 75231 Paris Cedex 05

Contacts : Laurent Binet, Didier Gourier

Tél. 01 53 73 79 40, Fax. 01 46 34 74 89, E-mail : laurent-binet@enscp.fr

## Généralités

La **résonance paramagnétique électronique** où RPE permet une identification et une étude de la structure des espèces paramagnétiques des solides ou des matériaux fonctionnels : par exemples semi-conducteurs, oxydes mixtes, fluorures...

Il est possible d'observer un "défaut" dans un solide, de déterminer sa concentration (avec des applications par exemple en datation et dosimétrie). Dans ce cadre, cette spectroscopie permet d'avoir des informations sur la structure géométrique du défaut, la symétrie de son environnement, ainsi que sur sa structure électronique.

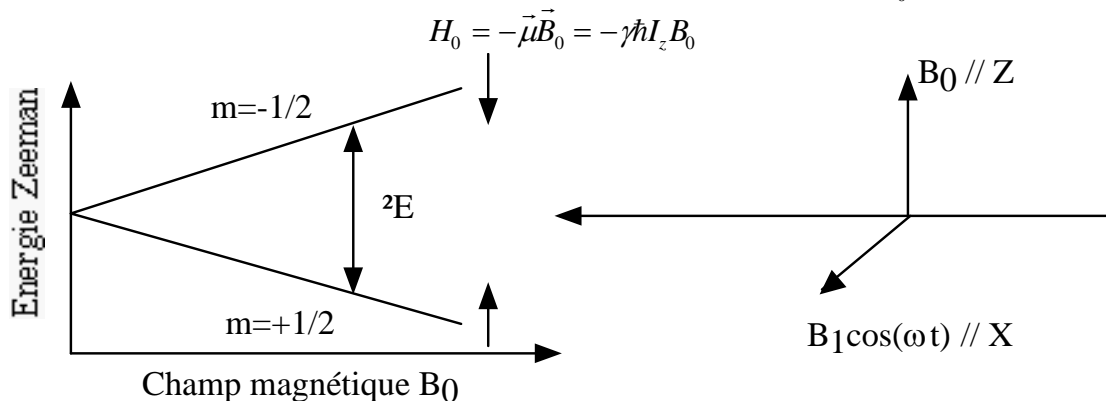
La sensibilité de la RPE est très élevée (de 10 ppm environ) et cette technique permet un dosage sélectif s'il existe plusieurs degrés d'oxydation.

Notons enfin que la position du spectre RPE et sa structure sont liés à tous les champs magnétiques locaux autour de l'électron et en particulier au champ magnétique des noyaux autour de l'électron. Cela permet donc d'avoir des informations sur l'environnement.

## L'effet Zeeman

La spectroscopie RPE repose sur l'effet Zeeman :

- Interaction entre un moment magnétique  $\vec{\mu} = \gamma\hbar\vec{I}$  et champ statique  $\vec{B}_0$  :



- Interaction avec le rayonnement :

$$H_r = -\gamma \hbar \vec{I} \vec{B}_1 \cos(\omega t)$$

## Spectroscopie RPE-ENDOR



### Spectromètre de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

type: Bruker ESP300e  
 fréquence de rayonnement microonde: 9,4 GHz (bande X)  
 puissance microonde maximum: 500 mW  
 gamme de champ magnétique: 100 G - 9000G  
 gamme de température: 110 K-300 K en routine (refroidissement par azote)  
 4 K - 300 K par campagnes (Refroidissement par hélium)

Sources : LCAES/ENSCP (Paris)



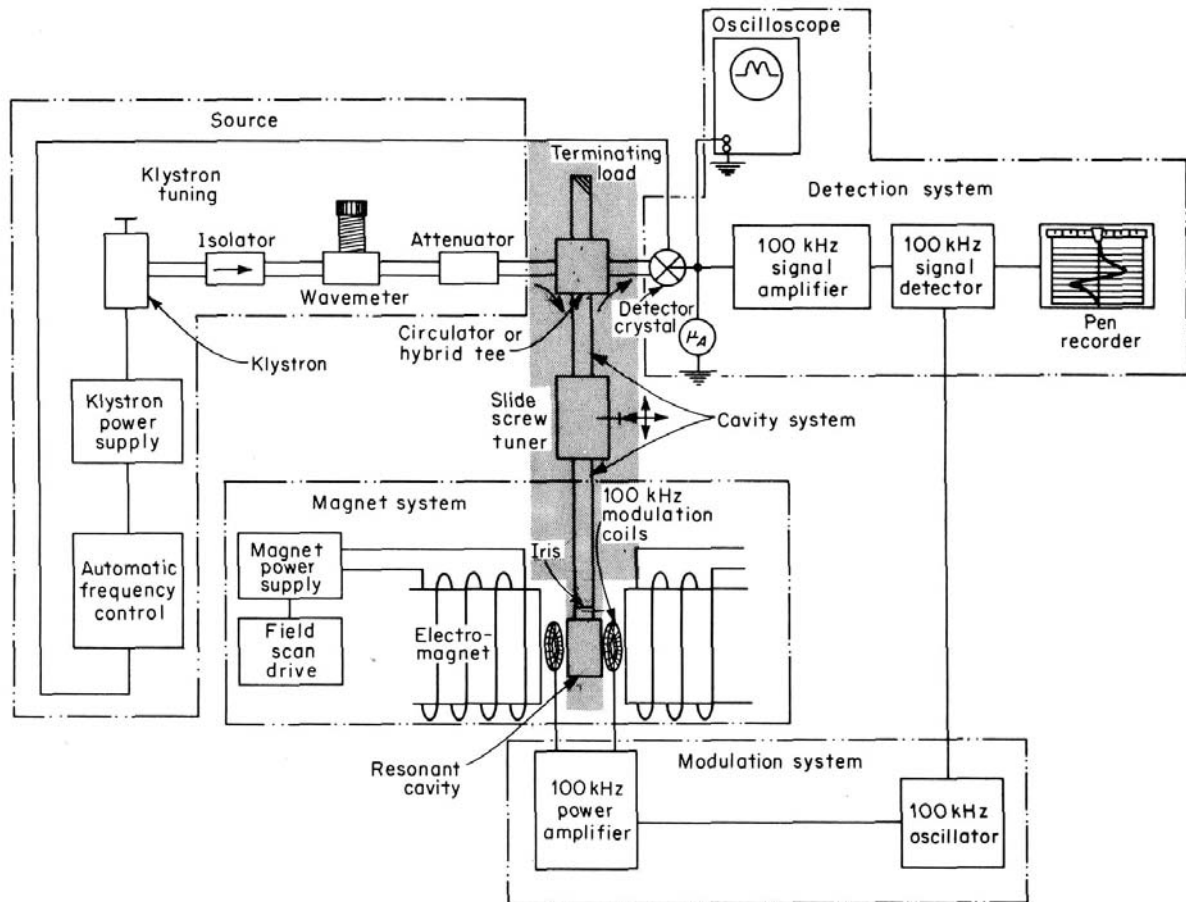
**Types d'échantillons:** tous types sauf matériaux à forte conductivité électrique ou liquides à constante diélectrique élevée (ex. eau),  
 Variations angulaires possibles pour monocristaux

### Spectromètre de Double Résonance Electronique et Nucléaire (ENDOR):

Utilisation par campagnes  
 base RPE: même appareil que ci-dessus  
 Gamme de fréquence radio: 0-150 MHz  
 Puissance radiofréquence maximum: 100 W  
 Gamme de température: 4 K-300 K  
 Type d'échantillon: même chose que pour RPE

A disposition également: logiciels de traitement de spectre (WinEPR) et de simulation (WinSimfonia)  
 Transfert des spectres en format ASCII

## Schéma d'un spectromètre RPE à bande X



### Les différentes espèces paramagnétiques :

- \* Les Radicaux organiques
- \* Les ions de transition ou de terres rares
- \* Les défauts dans les solides
- \* Les électrons de conduction

### Informations fournies par la RPE

- \* Concentration en espèce paramagnétique
- \* Géométrie de l'environnement de l'espèce paramagnétique
- \* Structure électronique
- \* Mouvements de spin électroniques