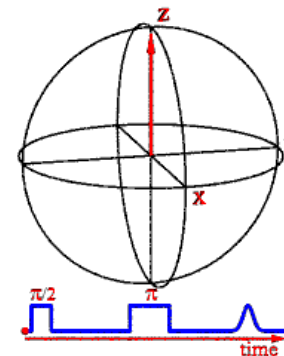
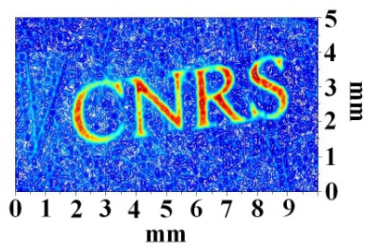


Méthodes avancées en spectroscopie RPE pour la détection des composés paramagnétiques dans les matériaux vitreux

Hervé Vezin

Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, Université des Sciences et Technologies de Lille



RPE et sensibilité

Concepts physiques analogues à ceux de la RMN
mais

RMN \leftarrow spin nucléaires (I) alors que RPE \leftarrow spins électroniques (S)

Etant donnée que $m_p \gg m_e$ ($1,67263 \cdot 10^{-27}$ kg vs. $9,1093897 \cdot 10^{-31}$ kg)
champs magnétiques moins intense (21 en RMN vs. 0,3 T en RPE) et
fréquences plus élevées ($\nu_p \approx 900$ MHz vs. $\nu_e \approx 10$ GHz).

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

$$1 \text{ T} = 10000 \text{ G}$$

$$\gamma_e = 2 \pi g_e \mu_B / h$$

$$\gamma_e / (2 \pi) = 2.8024944 \cdot 10^4 \text{ MHz/T}$$

$$\gamma_p / (2 \pi) = 42.576375 \text{ MHz/T}$$

$$\gamma_e / \gamma_p = 622$$

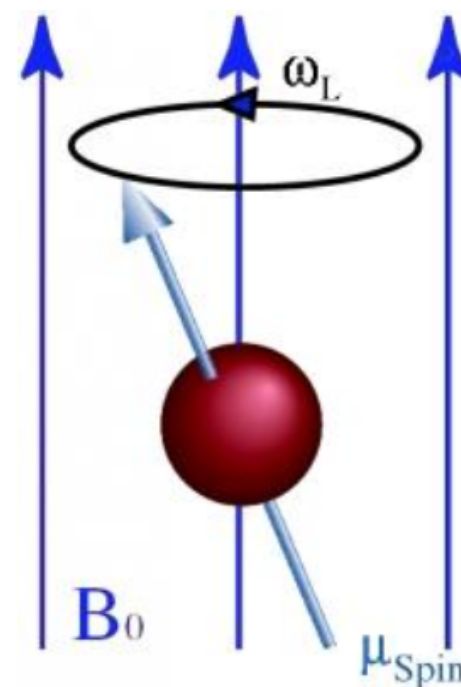
7

C 'est quoi la RPE? principe

Principe de base de la RPE

Technique qui repose sur l'interaction d'un champ magnétique (B_0) et d'un moment magnétique permanent d'origine électronique (μ)

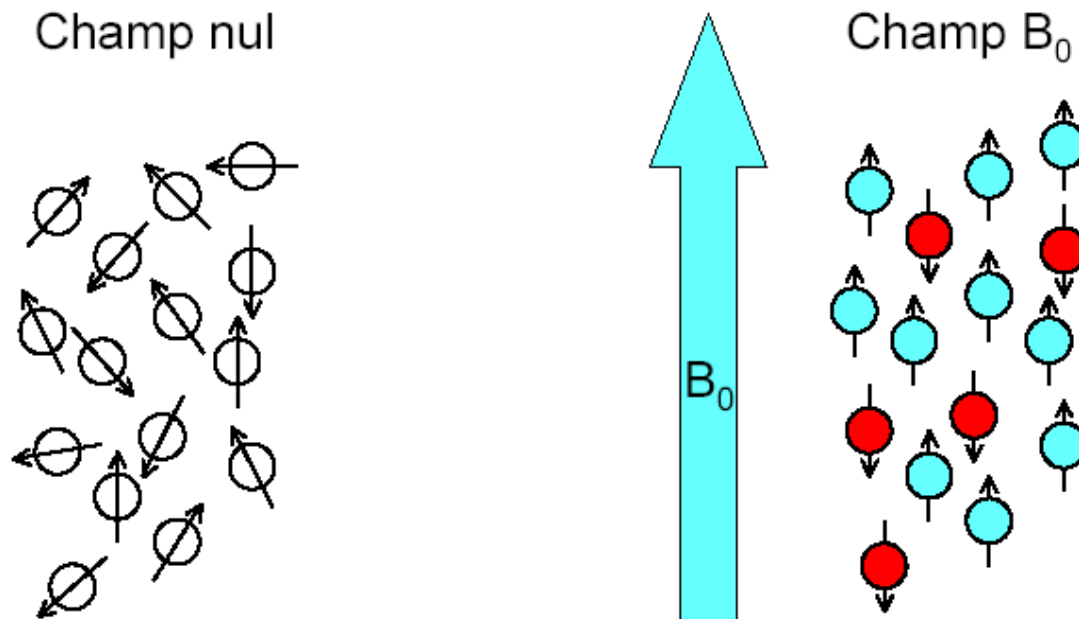
Technique d'analyse qui ne concerne que les espèces paramagnétiques, radicaux organiques, métaux de transition (Cu^{II} , Ni^{III} , $\text{Fe}^{\text{II/III}}$, Mn^{II} , Mo^{V})



C 'est quoi la RPE? Effet Zeeman

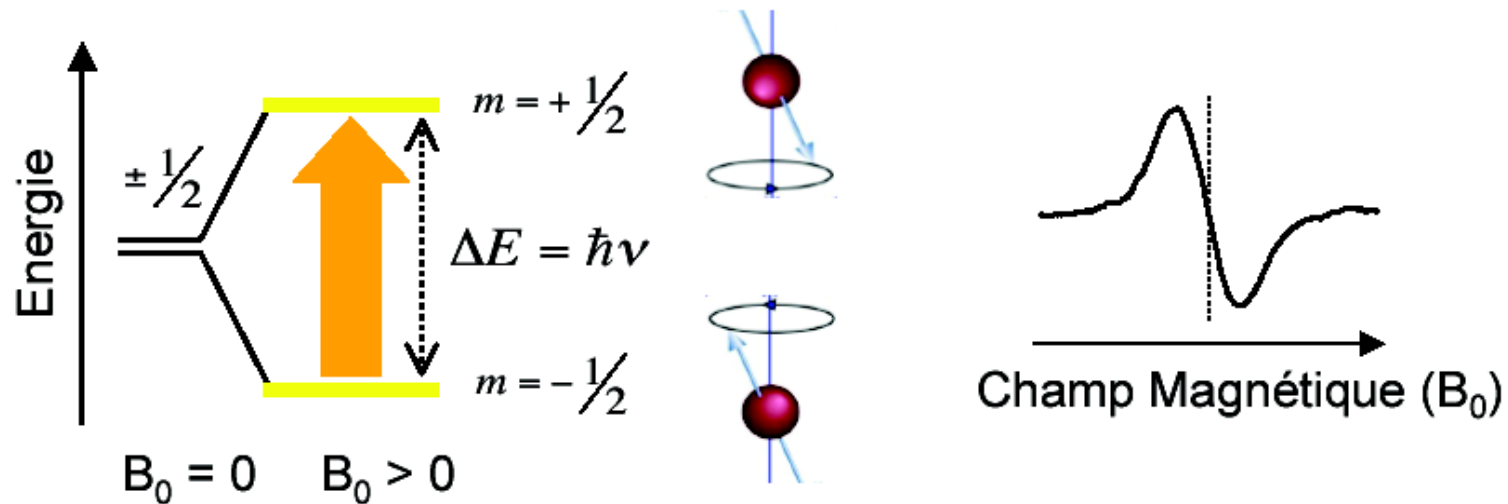
Effet Zeeman

L'électron se comporte comme un barreau aimanté qui placé dans un champ magnétique (B_0) s'aligne sur l'axe du champ. Deux populations existent, une de basse énergie alignée au champ et une de plus haute énergie opposée au champ.



C 'est quoi la RPE? Interaction Zeeman

Effet Zeeman



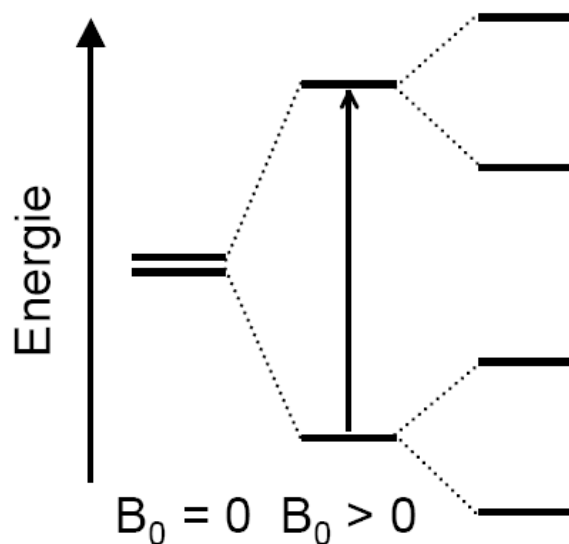
$\Delta E = \hbar\nu = g\beta B_0$

- Facteur g: 2,002319304386
- magnéton de Bohr: $9,2740154 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$
- champ magnétique: G ou mT
- Cte. de Planck: $6,6260755 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
- Fréquence: GHz or MHz

C 'est quoi la RPE? Interaction hyperfine

L'interaction Hyperfine : couplage électron-noyau

$$H_{\text{hyperfine}} = a\hat{S} \cdot \hat{I} = a\hat{S}_x \cdot \hat{I}_x + a\hat{S}_y \cdot \hat{I}_y + a\hat{S}_z \cdot \hat{I}_z$$

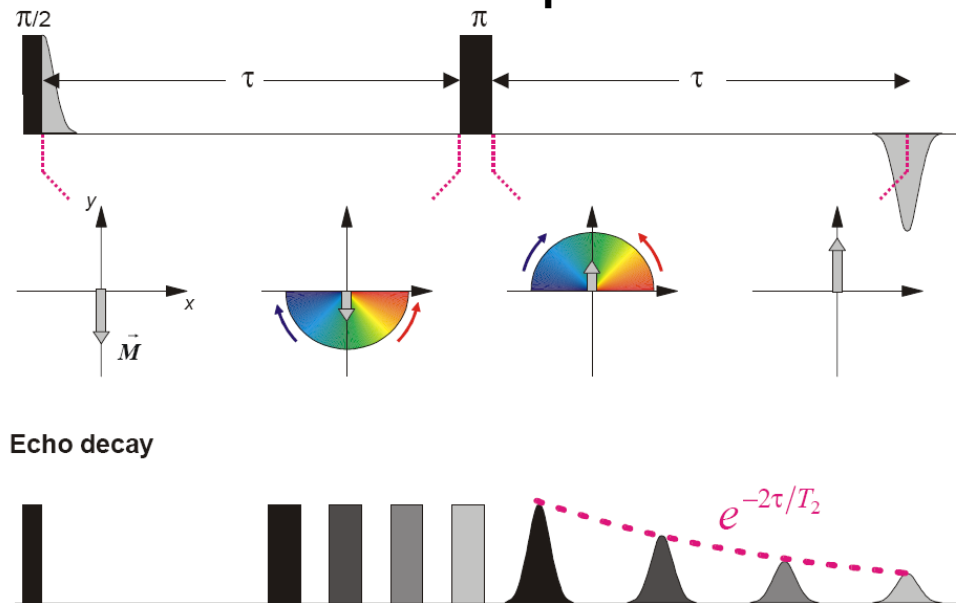


Si densité de spin portée par un noyau (ou plusieurs) dont le spin nucléaire est non nul

Couplage entre spin électronique et spin(s) nucléaire(s)

Les méthodes avancées en RPE : La RPE pulsée

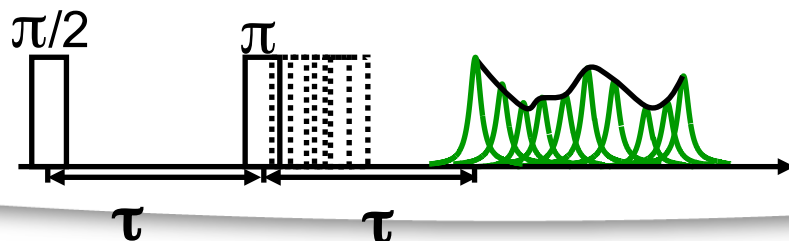
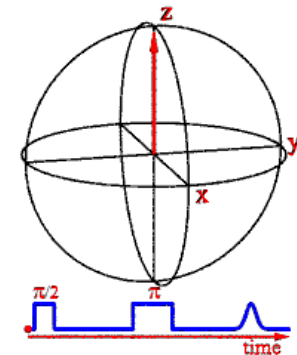
Création de l'écho primaire



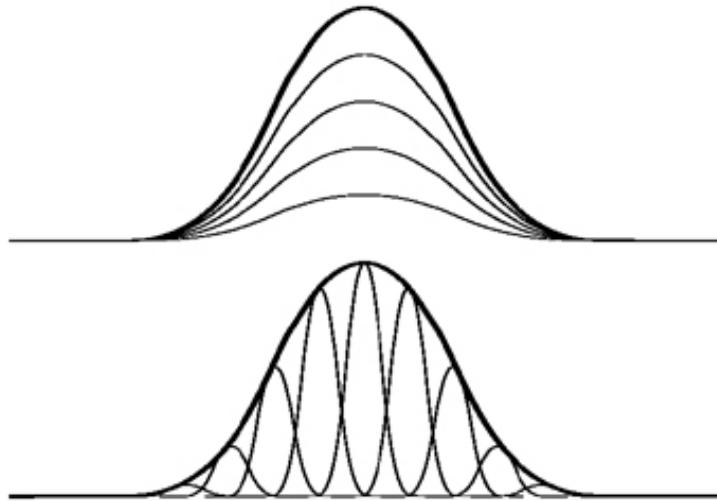
Initialement le vecteur de magnétisation est orienté selon l'axe z. Un pulse de $\pi/2$ va retourner la magnétisation de 90° selon l'axe $-y$. Durant le temps tau les paquets de spin vont évoluer librement (déphasage entre les paquets de spin). Le pulse π va retourner la magnétisation de chaque paquet de spin et après le temps tau les vecteurs de magnétisation sont en phase selon $+y$. On observe alors un écho primaire.

- En 1965, Rowan, Hahn et Mims observent que la décroissance de l'écho primaire dans Ce:CaWO_4 est modulée par des fréquences correspondant aux fréquences nucléaires du W

Electron spin echo envelope modulation:
spectroscopie ESEEM

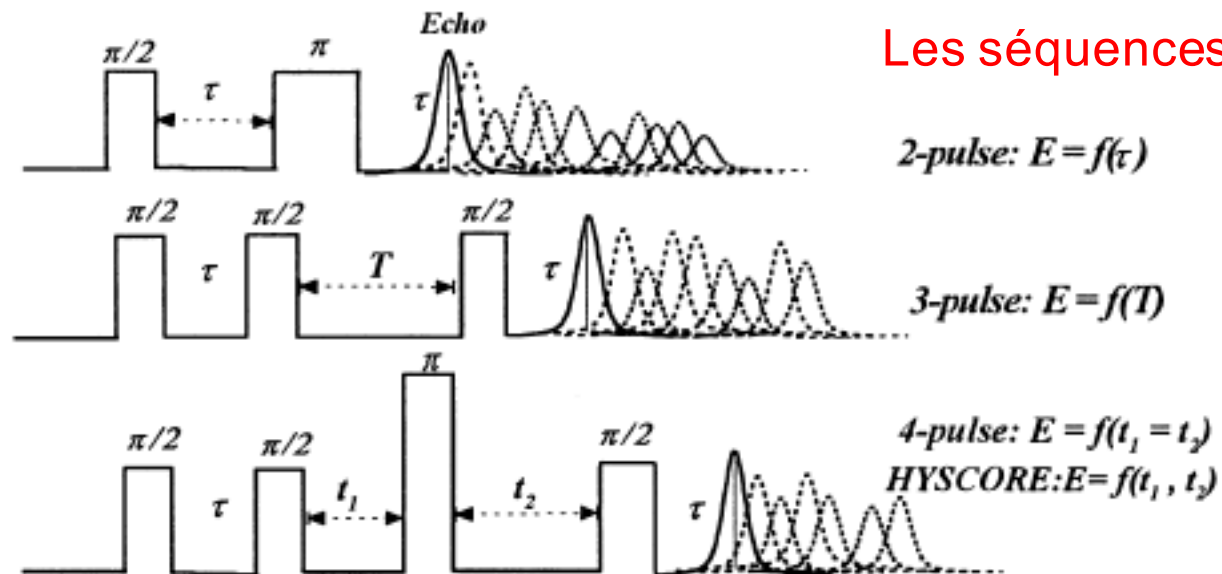


Formes de raies

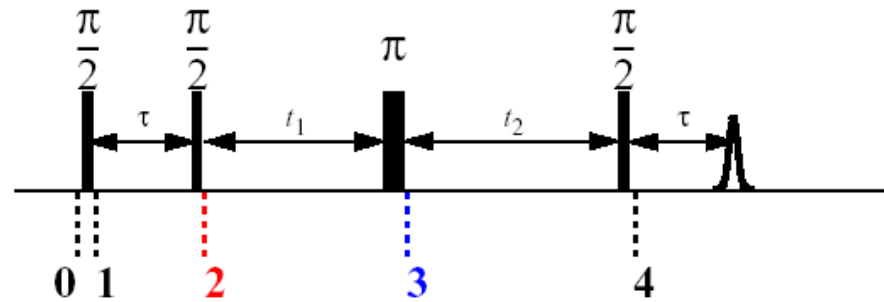


Homogeneous broadening. The lineshape is determined by the relaxation times and therefore Lorentzian lineshapes are a common result. The EPR spectrum is the sum of a large number of lines each having the same Larmor frequency and linewidth.

Inhomogeneous broadening. The lineshape is determined by unresolved couplings because the EPR spectrum is the sum of a large number of narrower individual homogeneously broadened lines that are each shifted in frequency with respect to each other.



HYSCORE

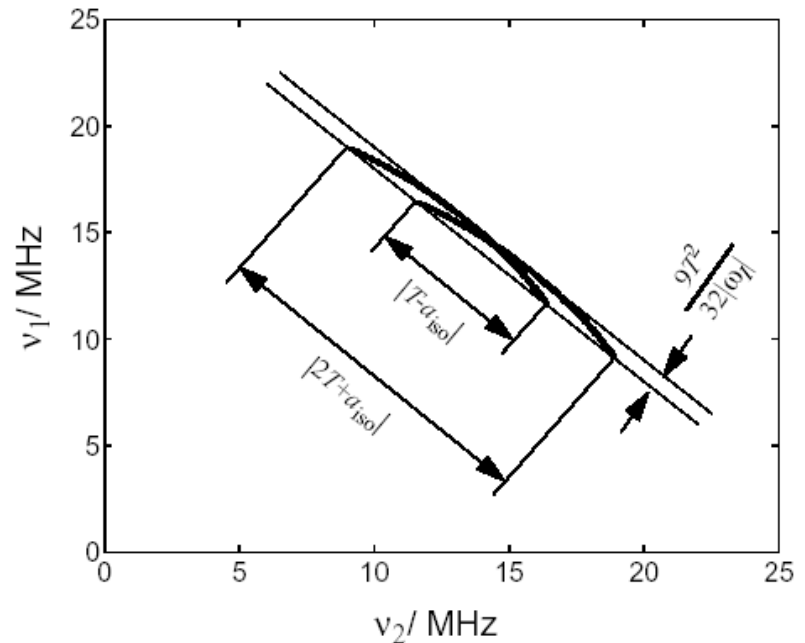
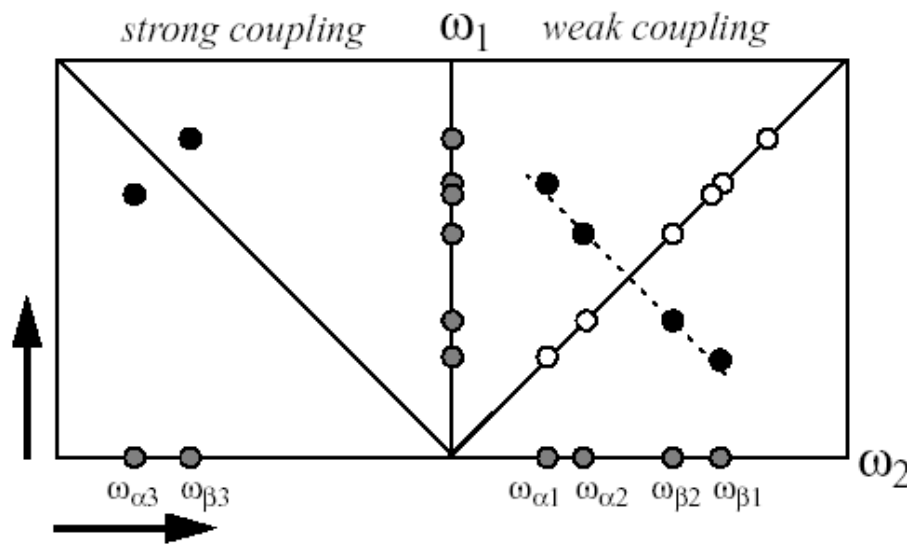


Observables et mesurables

$A = T (3\cos^2\alpha - 1) + a_{\text{iso}}$ Interaction Hyperfine

$$A_{\text{iso}} = (8\pi/3)h^{-1} g_e \beta_e g_n \beta_n |\Psi_0(0)|^2$$

$$T = g g_n \beta \beta_n / h r^3$$

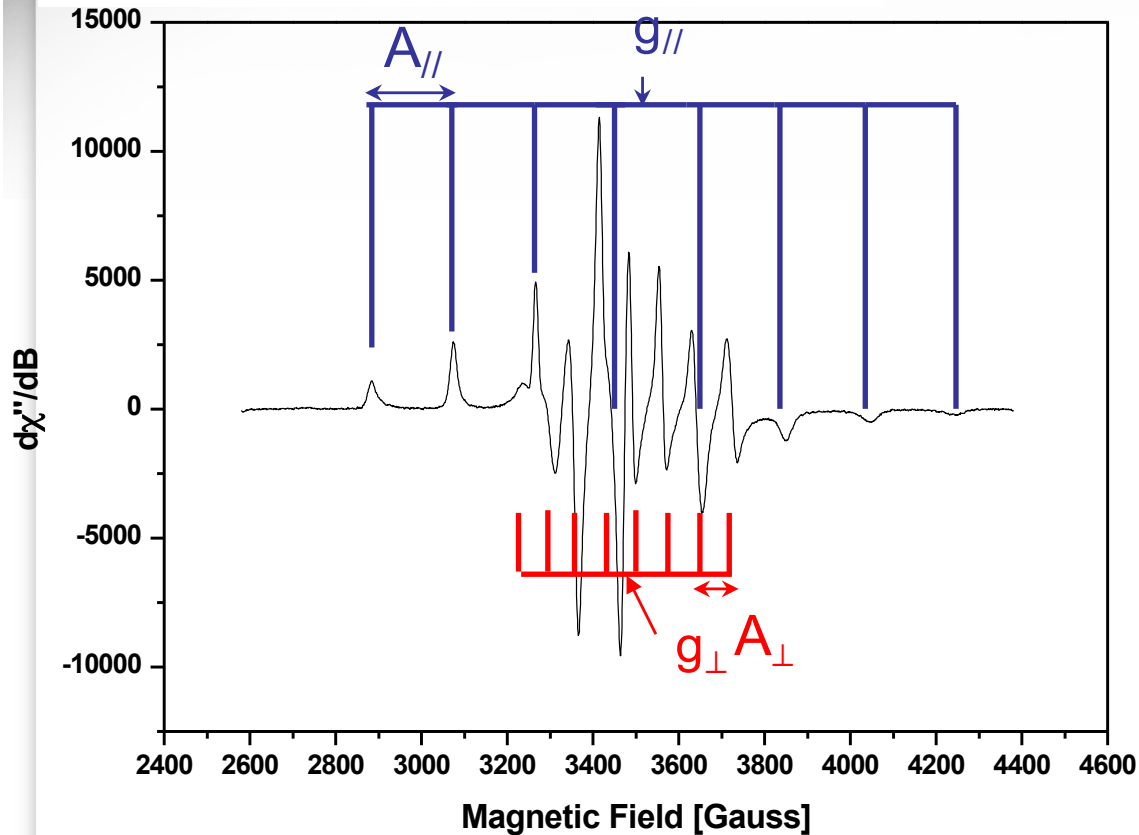
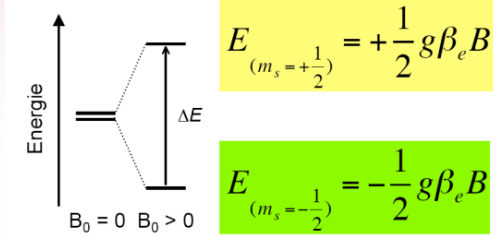


Les métaux de transition dans les verres

$$\hat{H}_{Zeeman} = \beta_e (g_{xx} B_{0x} \hat{S}_x + g_{yy} B_{0y} \hat{S}_y + g_{zz} B_{0z} \hat{S}_z)$$

$$\hat{H}_{Zeeman} = \beta_e \mathbf{B}_0 \tilde{\mathbf{g}} \mathbf{S} = \beta_e \begin{pmatrix} B_{0x} & B_{0y} & B_{0z} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} g_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{S}_x \\ \hat{S}_y \\ \hat{S}_z \end{pmatrix}$$

Système S=1/2 I=7/2



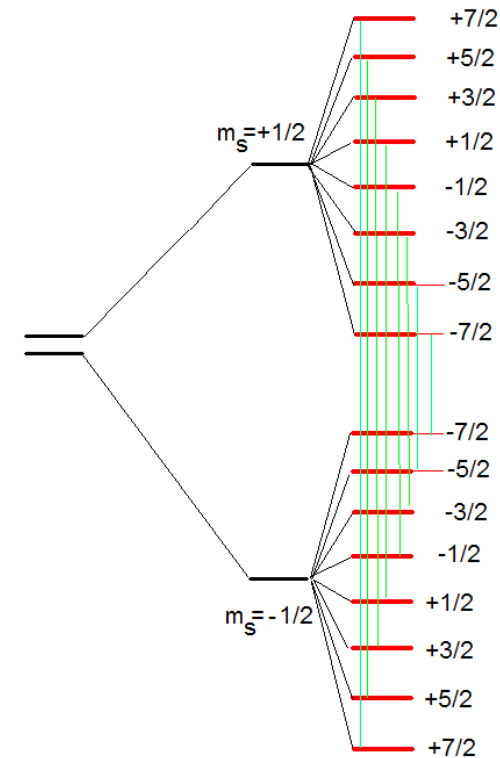
$$g_{//} = 1.94 \quad g_{\perp} = 1.98$$

$$A_{//} = 192 \text{ G} \quad A_{\perp} = 75 \text{ G}$$

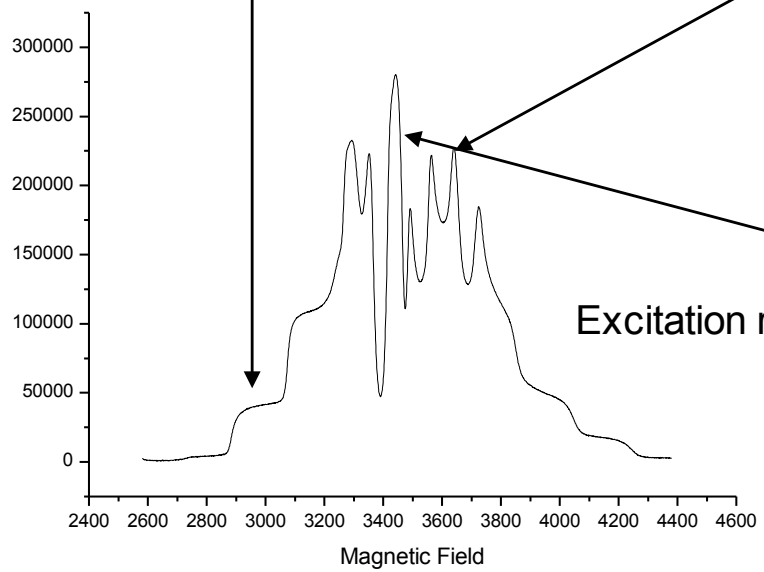
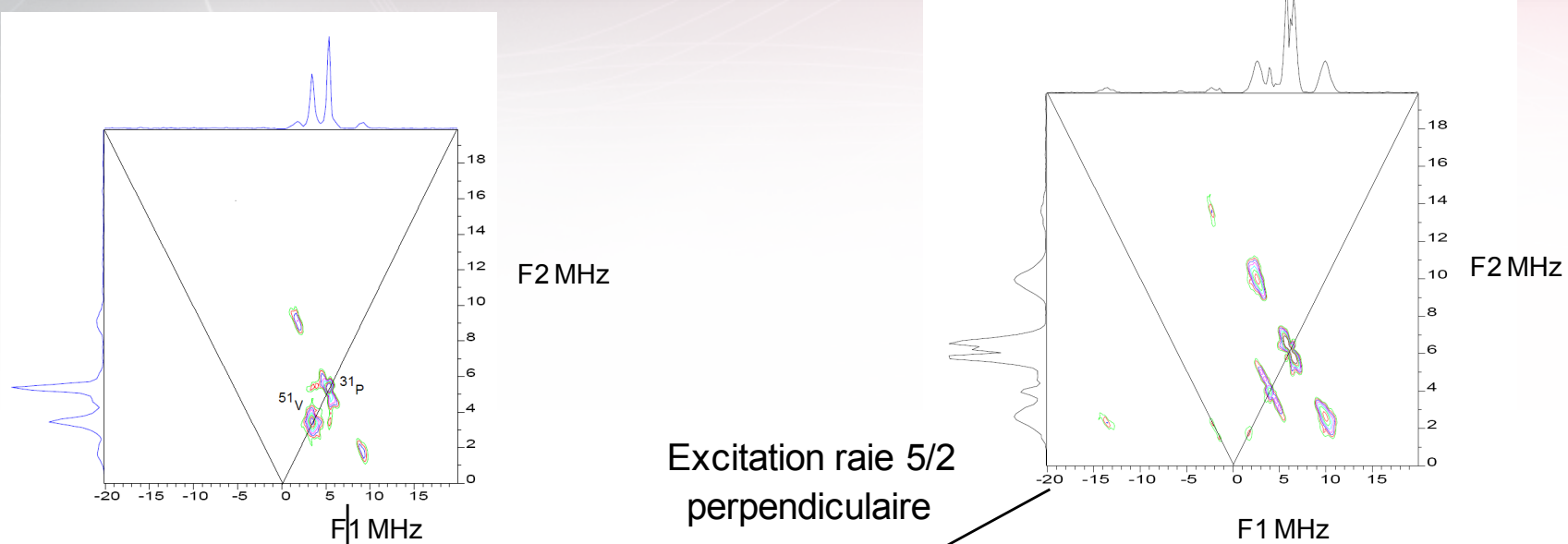
SYMETRIE AXIALE

$$\hat{H}_{hyperfine} = a_{xx} \hat{I}_x \hat{S}_x + a_{yy} \hat{I}_y \hat{S}_y + a_{zz} \hat{I}_z \hat{S}_z$$

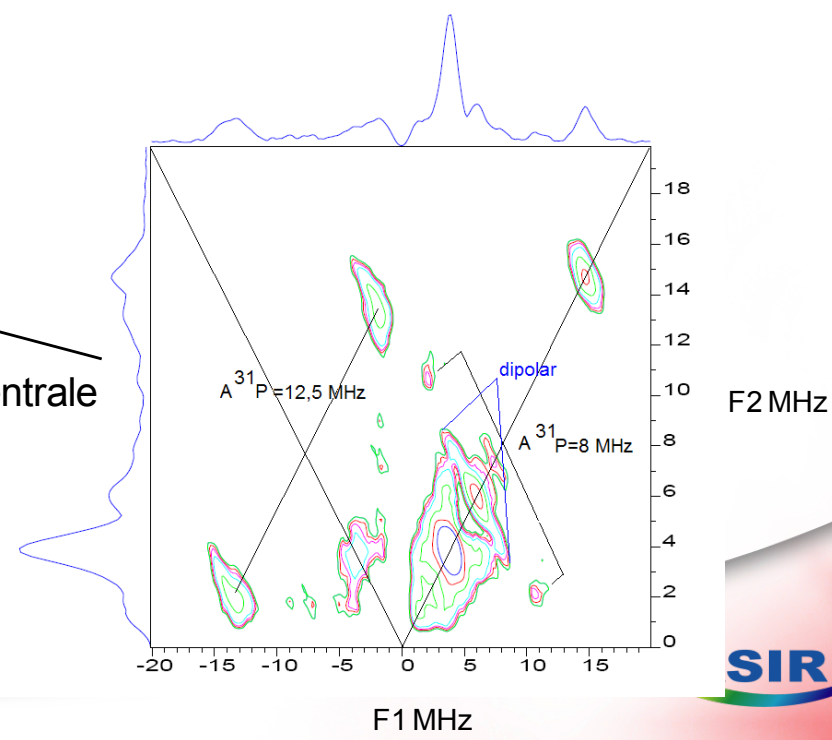
$$\hat{H}_{hyperfine} = \mathbf{I} \tilde{\mathbf{a}} \mathbf{S} = \begin{pmatrix} \hat{I}_x & \hat{I}_y & \hat{I}_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & a_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & a_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{S}_x \\ \hat{S}_y \\ \hat{S}_z \end{pmatrix}$$



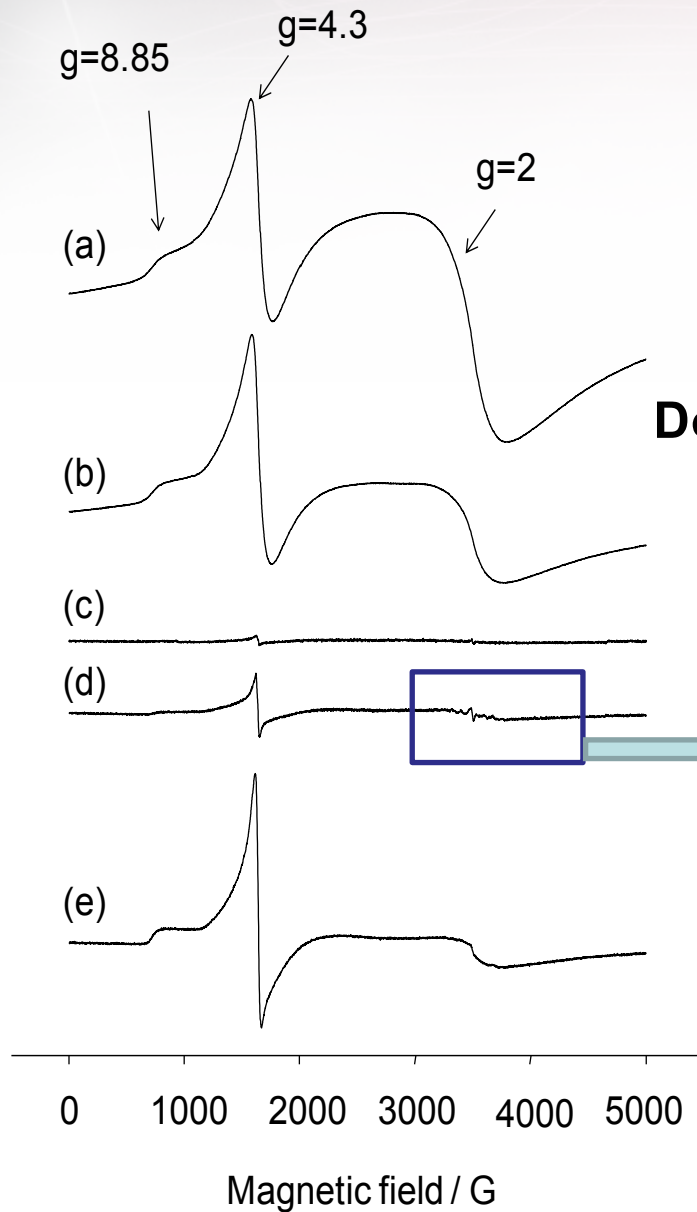
Les métaux de transition dans les verres



Excitation raie centrale



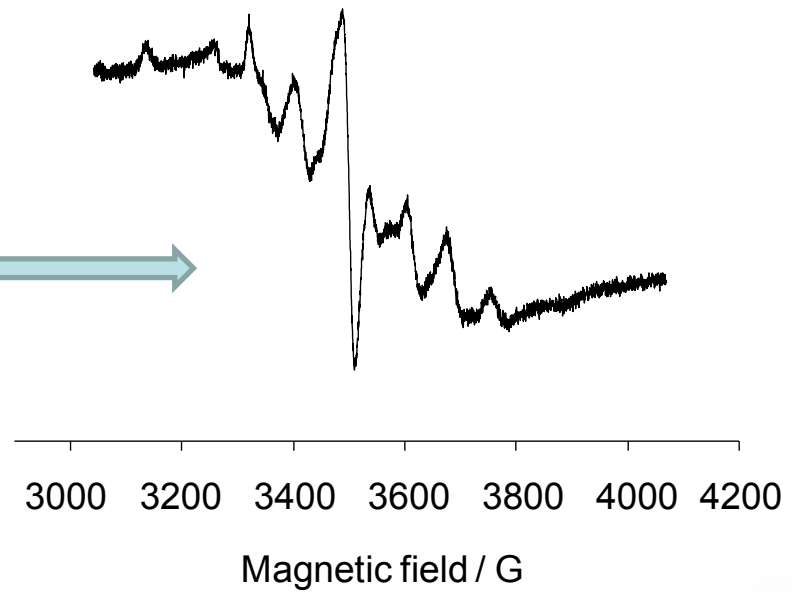
Verre contenant du Fer



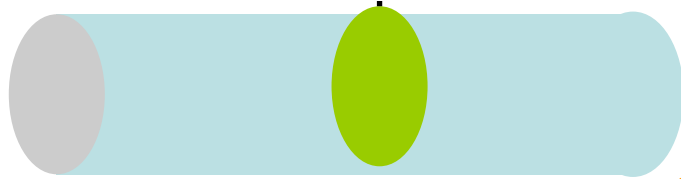
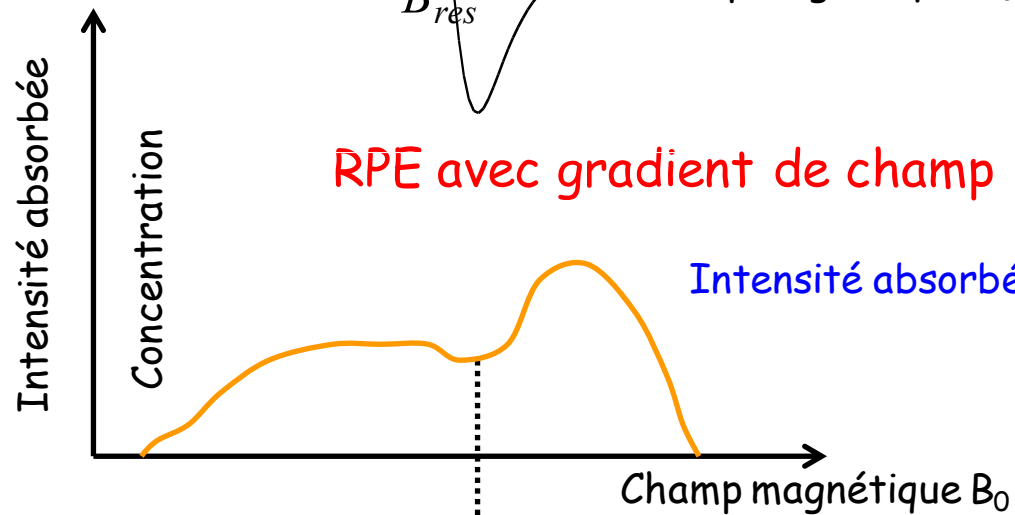
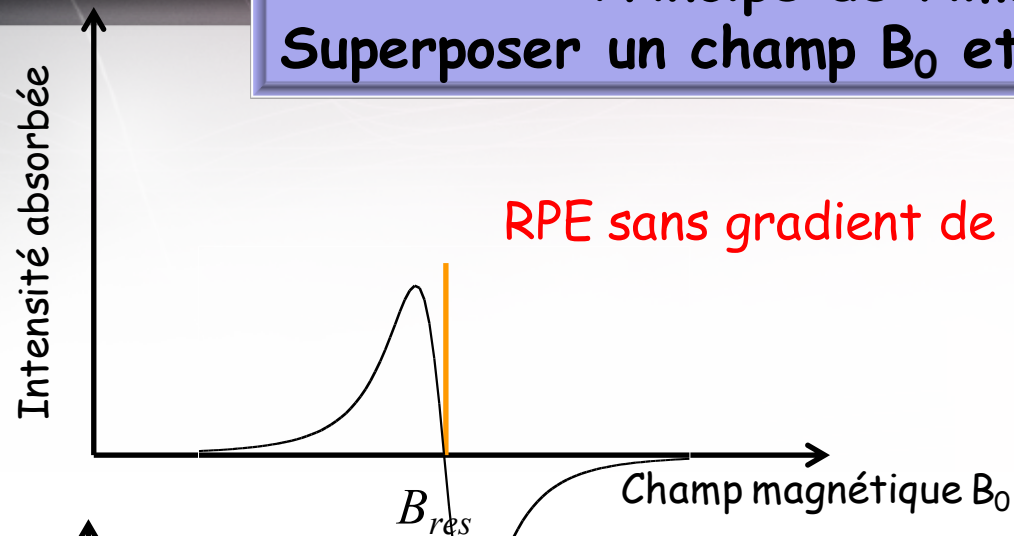
Possibilité d'étudier le rédox

Dosage de la quantité en Fer 3+

Dosage des contaminants à l'état de traces



Principe de l'imagerie RPE: Superposer un champ B_0 et un gradient de champ



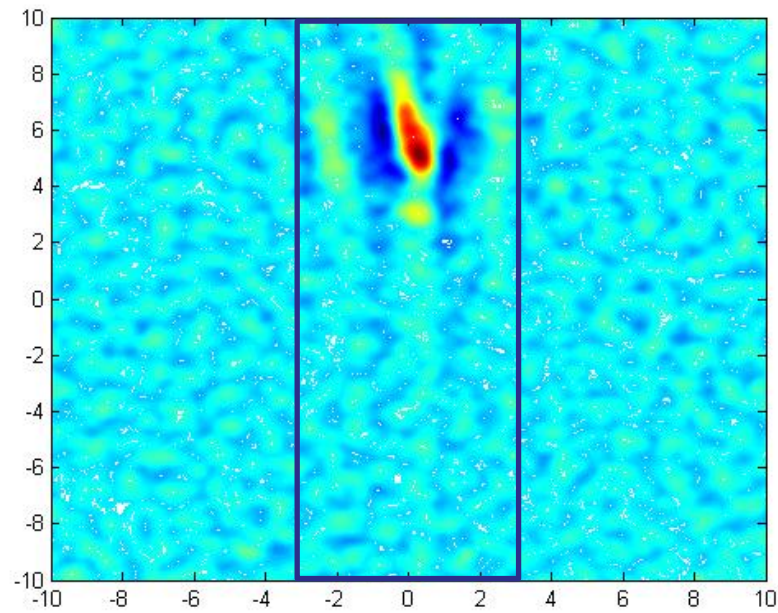
Profil de concentration

Forme de raie

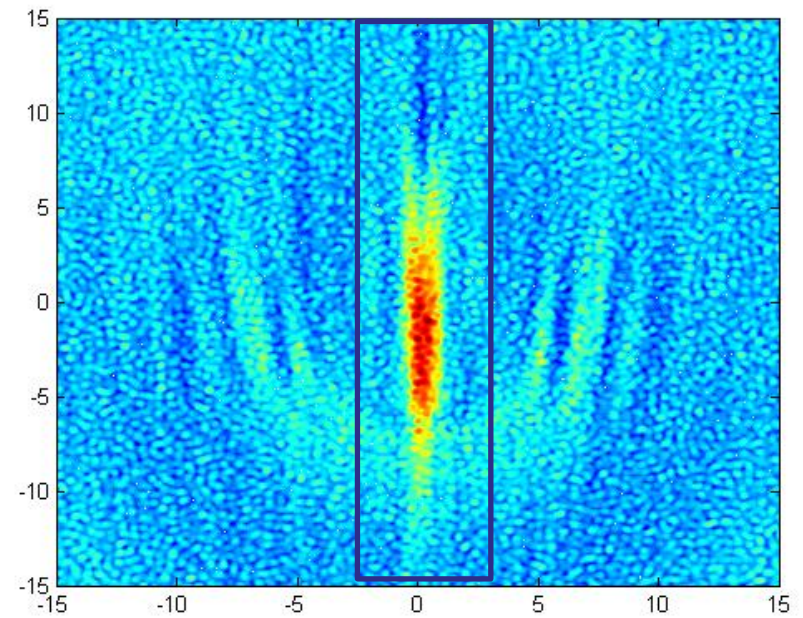
$$\text{Forme du spectre} = S(B_0) = \int n(X) f(B_0 + G.X) dX$$

Apport de l'imagerie dans les verres

Distribution du Fe^{3+}

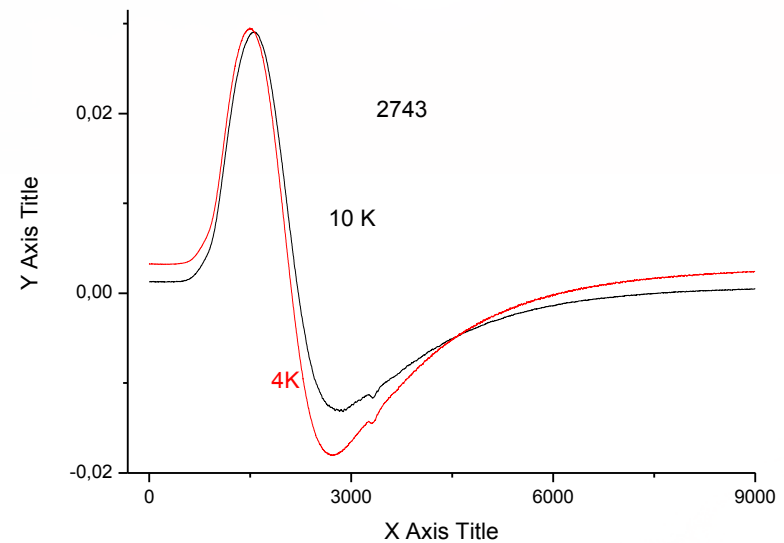
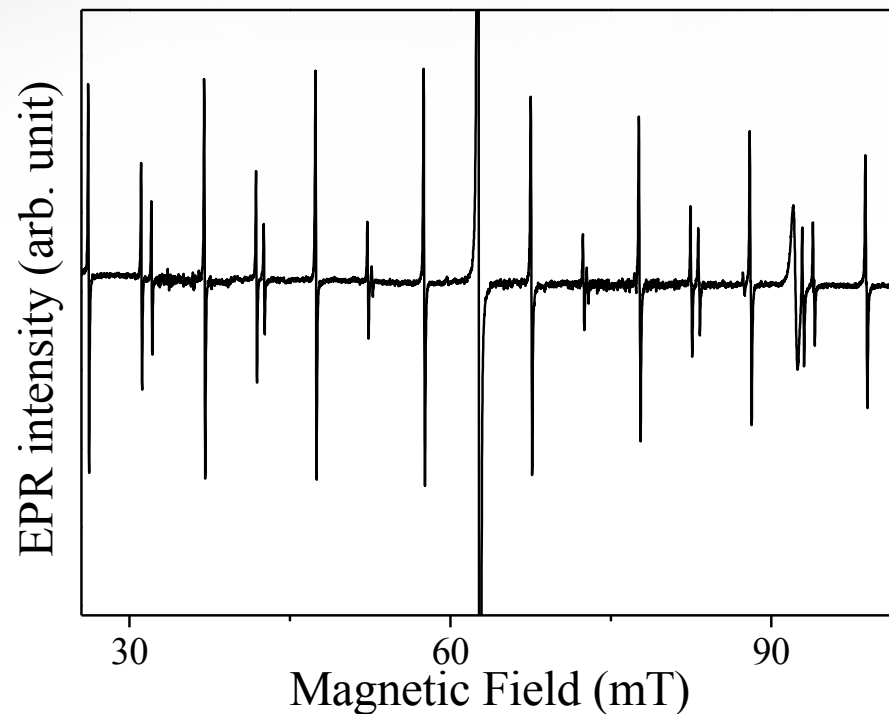


Distribution du V^{4+}



Effet de matrice

Comparaison du comportement d'une terre rare dans une matrice mono-cristalline et vitreuse



Dans un monocristal possibilité d'avoir accès à l'ensemble des observables:

matrice g
matrice A
matrice P



Dans un verre accès uniquement à la matrice g

Clusters dissolution of Yb³⁺ in codoped SiO₂-Al₂O₃-P₂O₅ glass fiber and its relevance to photodarkening

T. Deschamps,^{1,a)} N. Ollier,¹ H. Vezin,² and C. Gonnet³

¹Laboratoire des Solides Irradiés, UMR 7642 CEA-CNRS-Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau, France

²Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, Université des Sciences et Technologies de Lille, UMR-CNRS 8516, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

³Draka Comteq France, Site data 4, Route de Nozay, 91460 Marcoussis, France

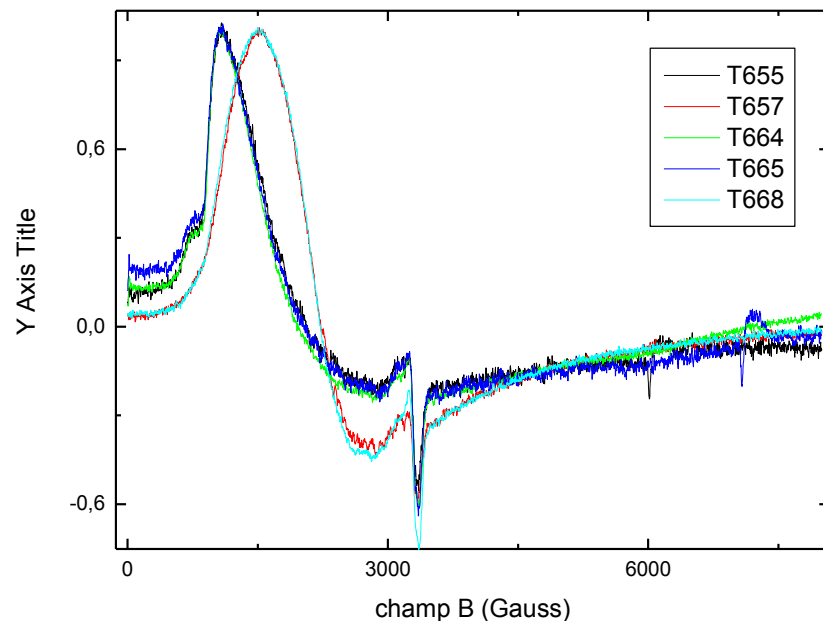
(Received 18 September 2011; accepted 9 December 2011; published online 4 January 2012)

Using a combination of pulse electron paramagnetic resonance and photoluminescence spectroscopy, we demonstrate the major role of phosphorous rather than aluminium in the rare-earth dissolution process, an essential advance in telecommunication and solid laser fields. Our results also provide new insight into the micro-structural origin of the photodarkening process occurring in Yb doped fiber. © 2012 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3673792]

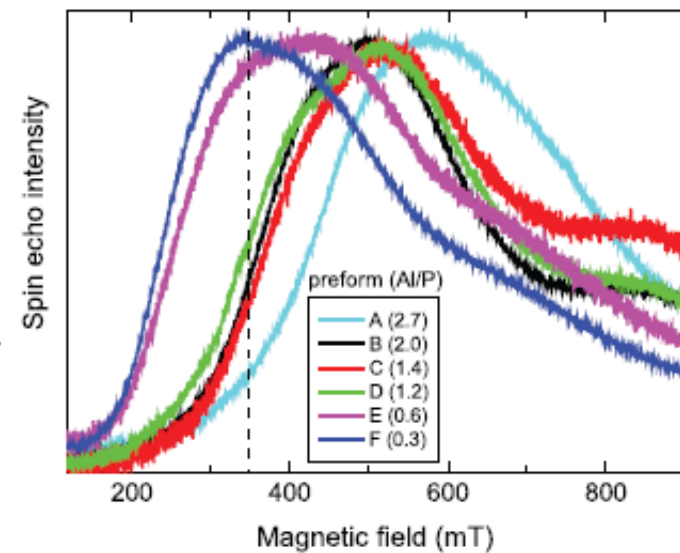
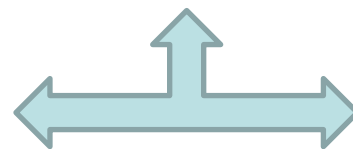
Etude RPE CW versus RPE pulsée

TABLE I. Molar contents of Al, P, and Yb in the different fiber preforms.

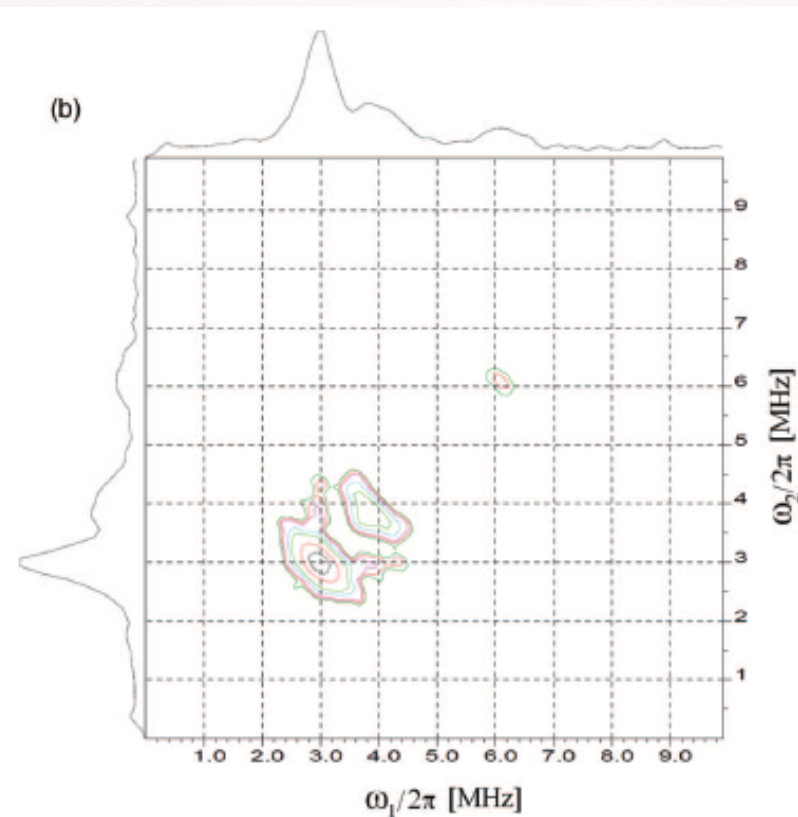
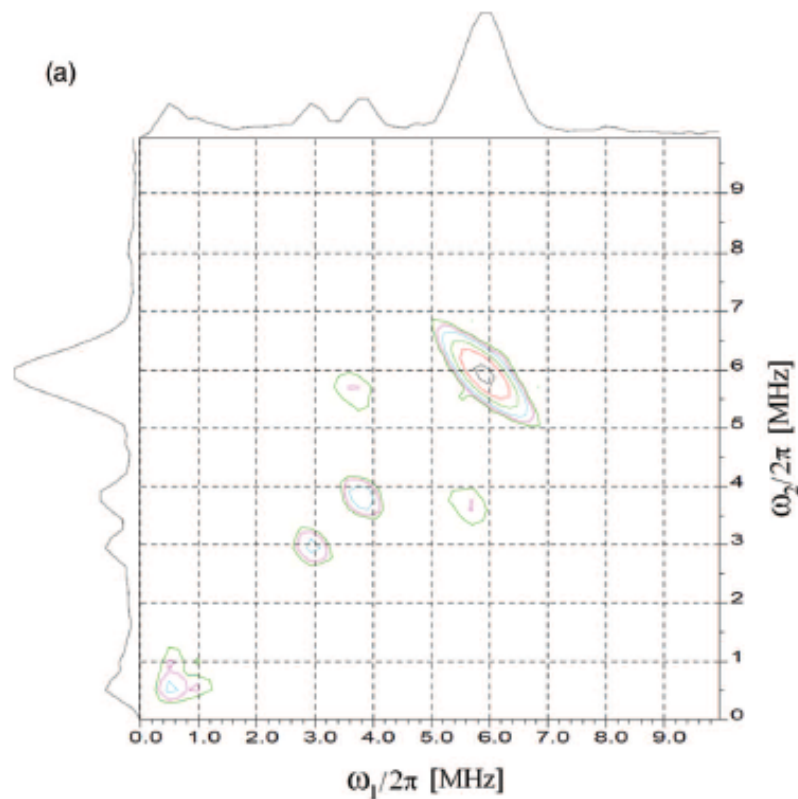
	A	B	C	D	E	F
Al	2.46	2.44	2.58	2.42	1.60	0.72
P	0.90	1.21	1.85	1.97	2.88	2.71
Yb	0.08	0.09	0.07	0.07	0.07	0.09
Al/P	2.7	2.0	1.4	1.2	0.6	0.3



RPE CW
versus
RPE pulsée

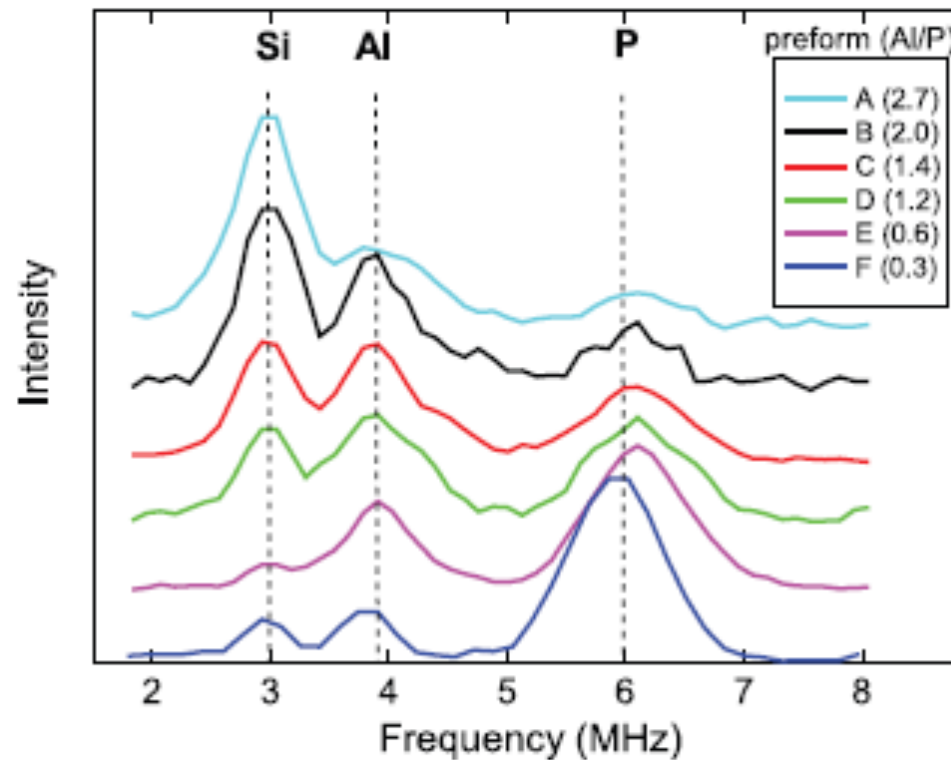


Spectroscopie HYSORE



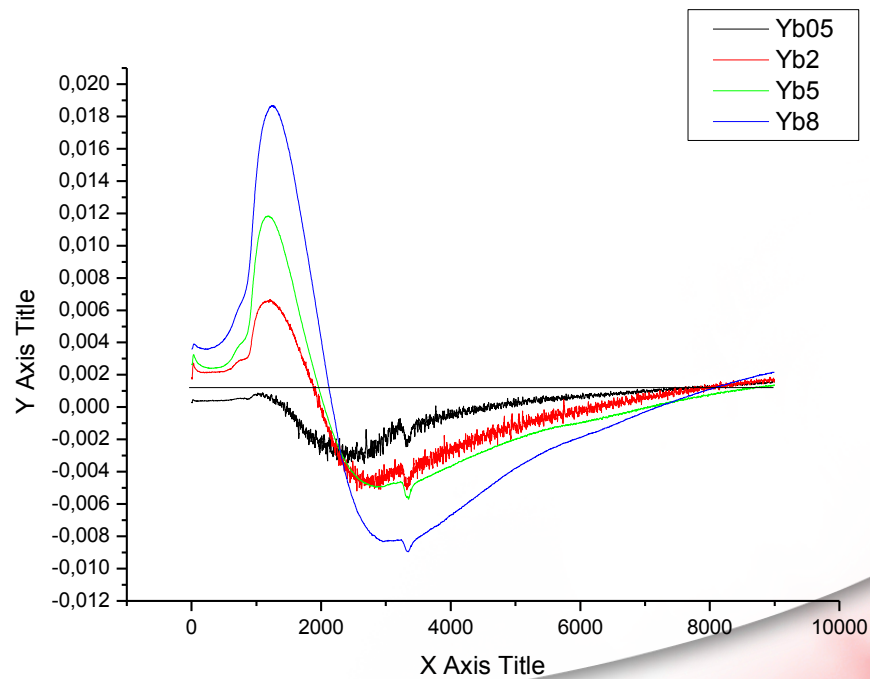
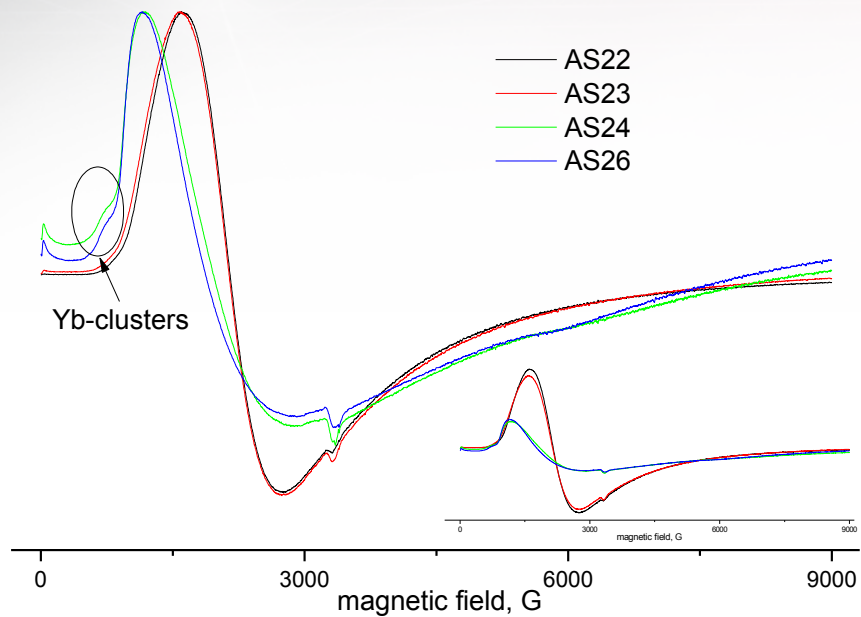
- (a) 2D-HYSORE spectrum of the sample F ($Al < P$).
- (b) 2D-HYSORE spectrum of the sample A ($Al > P$).

Evolution quantitative Al/P

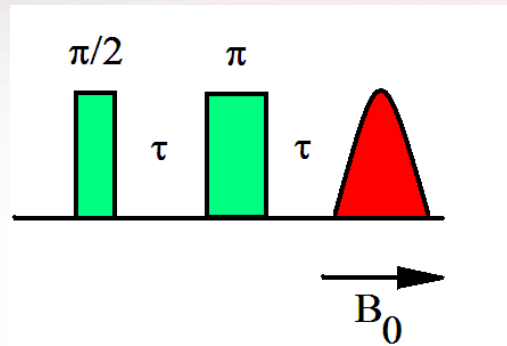


HYSCORE diagonal projection of the six samples measured at 4K and static magnetic field 350 mT. The bands at 3.0 MHz, 3.9 MHz, and 6.0 MHz corresponds respectively to the Larmor frequencies of ^{29}Si , ^{27}Al , and ^{31}P .

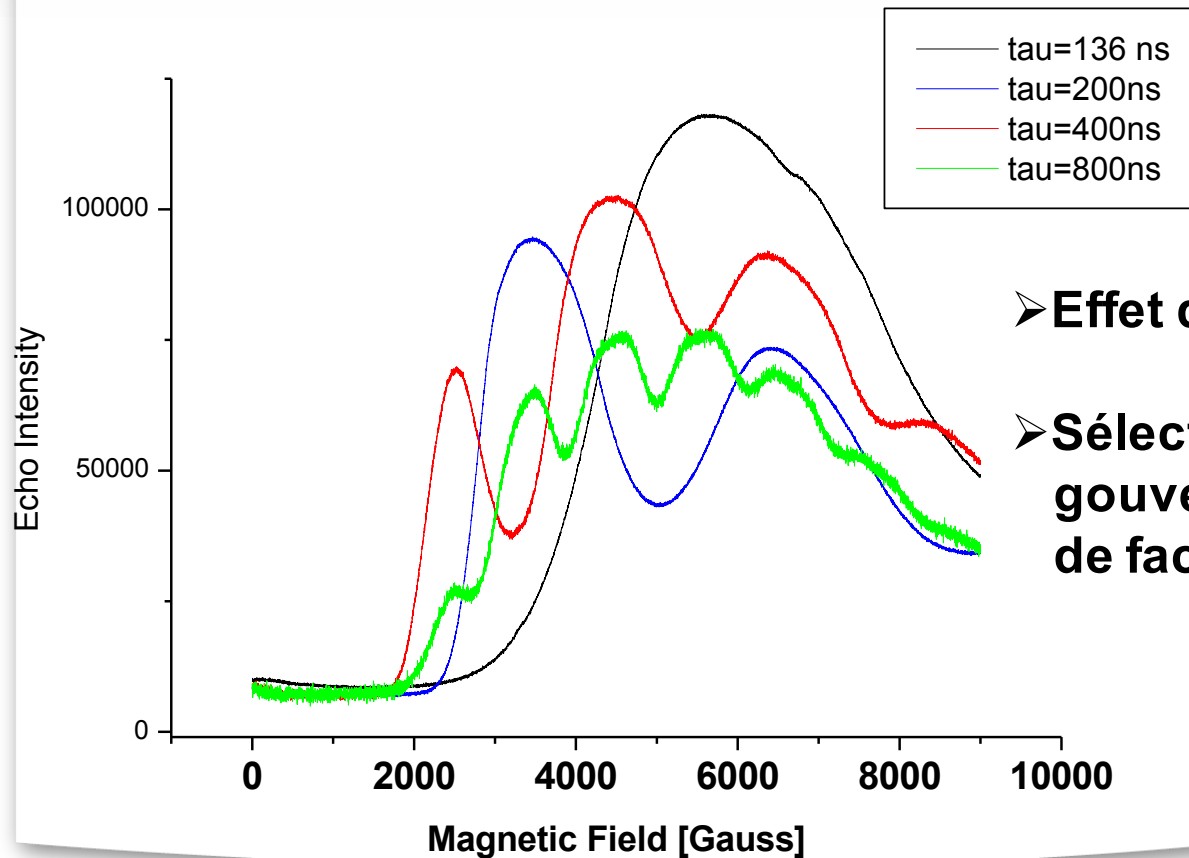
Etude de Yb dans des aluminosilicates



Effet de la relaxation T2

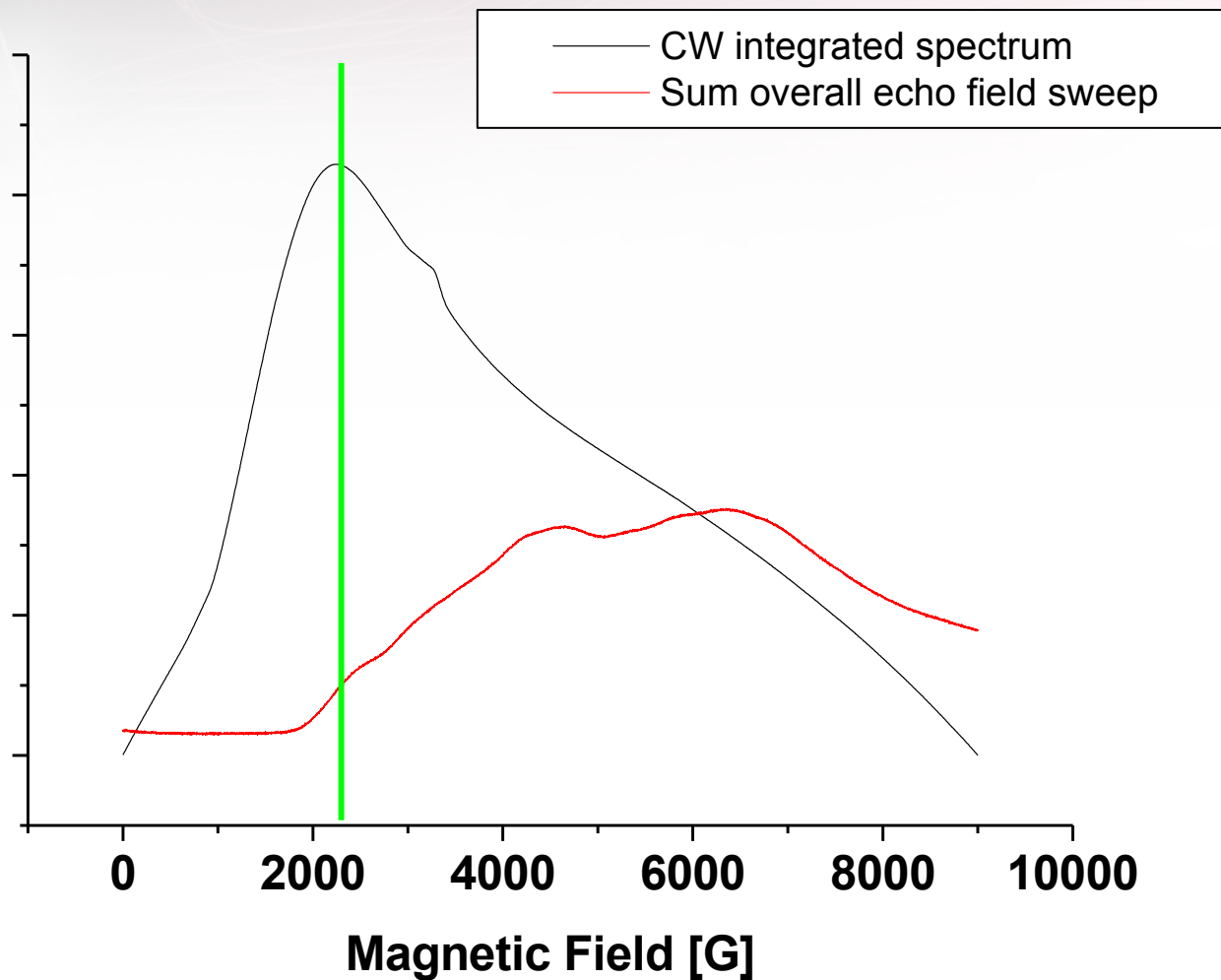


➔ Variation du temps tau



- Effet de la relaxation T2
- Sélection de paquets de spin gouvernée par la distribution de facteur g

Ce qui est mesuré



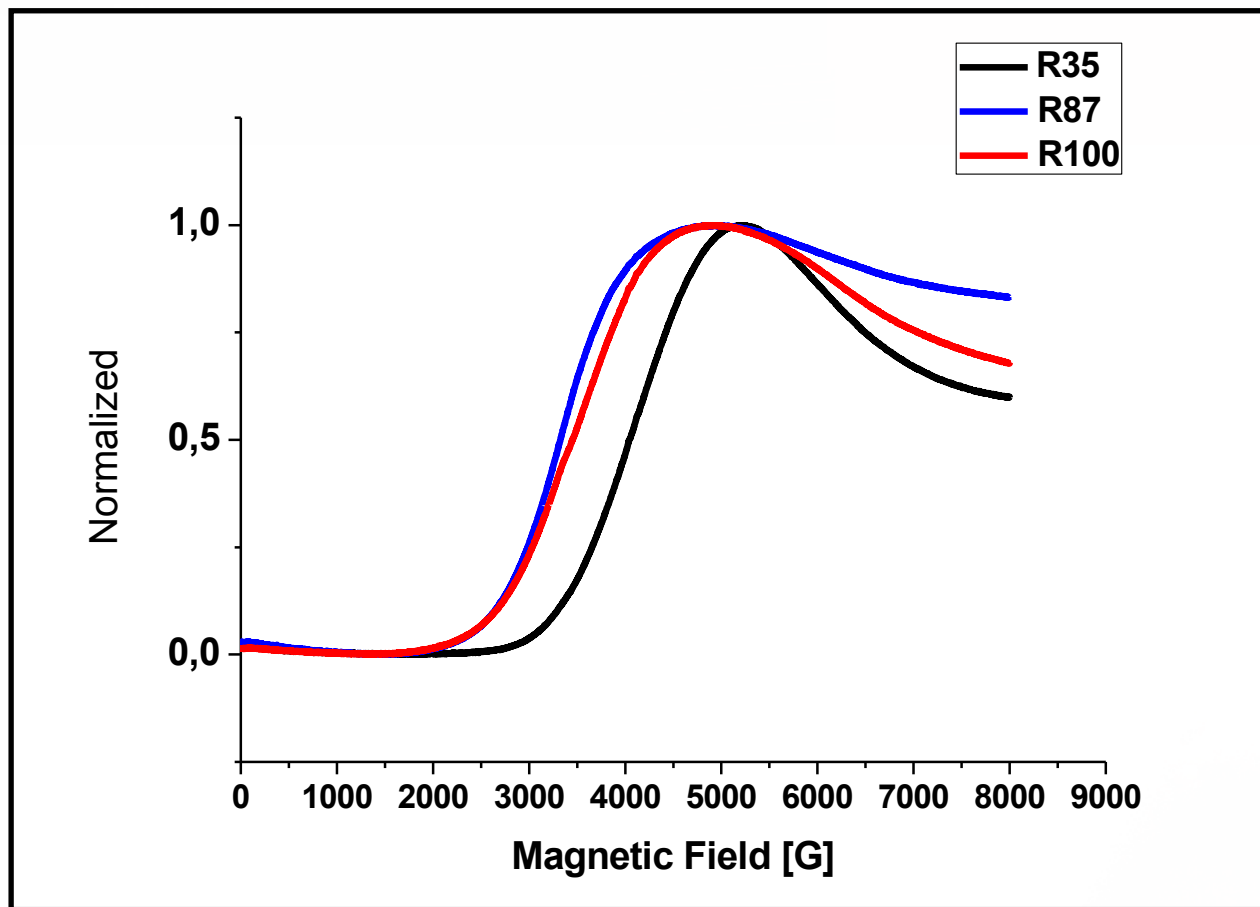
Par les techniques de RPE impulsionnelles seule une partie du spectre est excitée

Etude de verres complexes?

R35 : 3,56 mol% Nd₂O₃ Al (Al₂O₃), bore et sodium (Na₂O) CaO

R87 : 3,56 mol% Nd₂O₃ Al₂O₃/(CaO+Na₂O) variable

R100: 3,56 mol% Nd₂O₃ Absence Al₂O₃



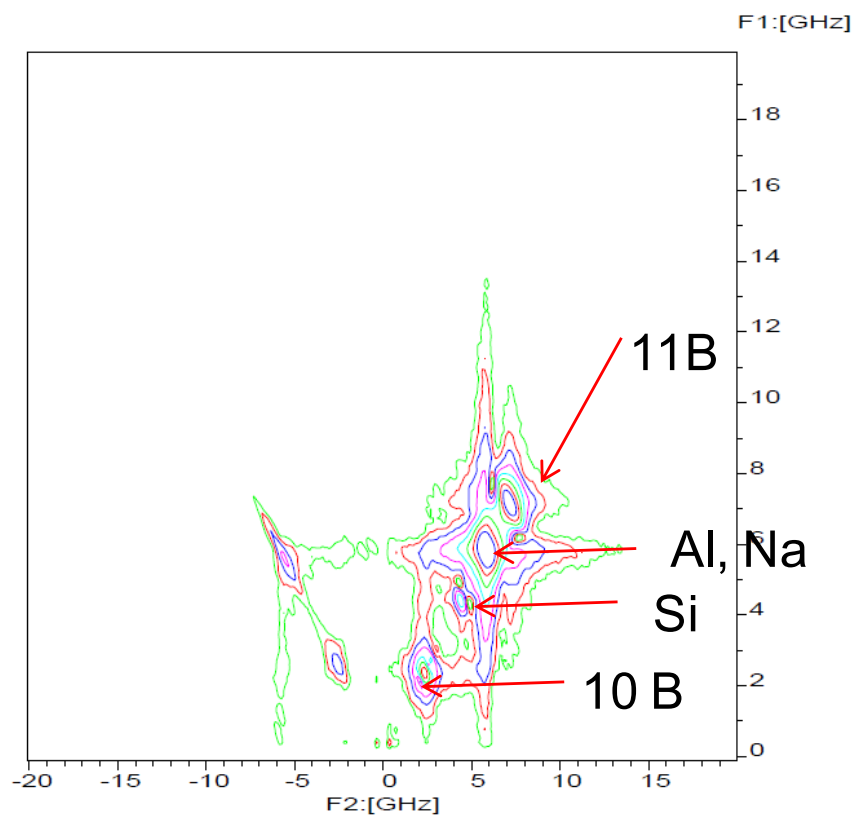
MESURES DES TEMPS DE RELAXATION T_2 ET T_1

		R 35	R87	R100
T_2 (ns)	clusters	661	525	479
	isolés	681	423	290
T_1 (μs)	clusters	464	285	252
	isolés	436	228	205

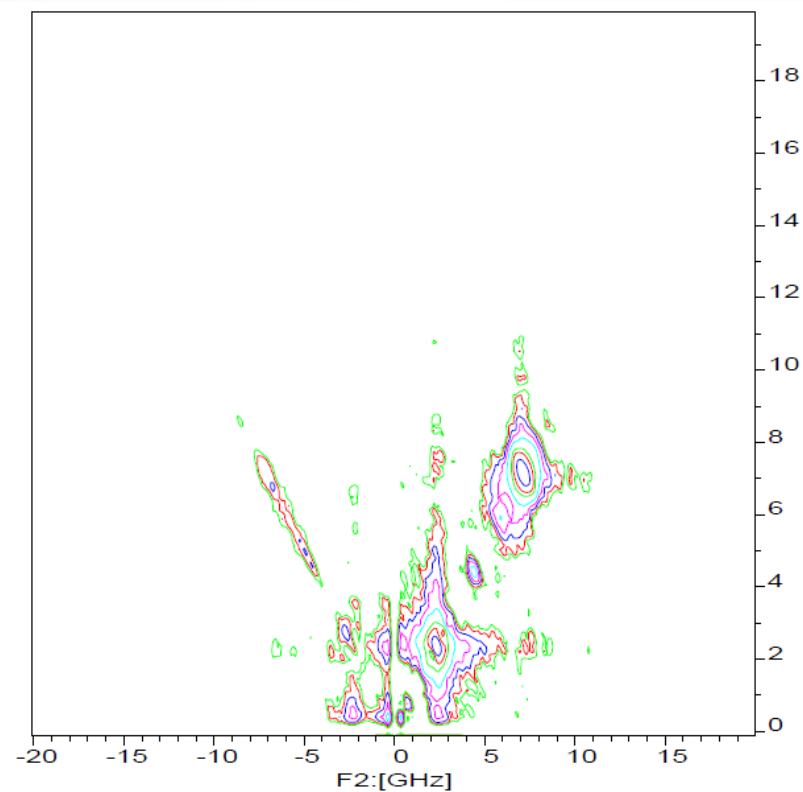
Fréquences ENDOR des noyaux observables MHz

	5200G	5000G	4600G
^{27}Al	5.77	5.55	5.1
^{23}Na	5.85	5.63	5.18
^{29}Si	4.4	4.23	3.89
$^{11/10}\text{B}$	7.1/2.37	6.83/2.28	6.28/2.1

R35 HYSCORE détecté à 5200G



$\tau = 104$ ns



$\tau = 160$ ns

Faire varier le temps permet de choisir les fréquences nucléaires

Conclusions

La RPE permet d'étudier les métaux de transitions terres rares dans des matériaux vitreux

aux conditions

- d'avoir des ions Kramers pour les terres
- d'être au bon degré d'oxydation
- d'avoir une concentration pas trop élevée

Les méthodes de RPE avancées permettent

- d'accéder à l'environnement nucléaire
- d'accéder aux distances électron / noyaux
- d'avoir accès à la dynamique de spin
- d'avoir accès à la distribution spatiale



Il faut travailler entre 3 et 5K

Remerciements



REseau NATional de Rpe interDisciplinaire



Dr Daniel Caurant Chimie Paris Tech ENSCP Paris

Pr Lionel Montagne, Dr Grégory Tricot UCCS Lille

Dr Nadège Ollier IRAMIS Palaiseau