

Résonance paramagnétique électronique (RPE) des terres rares: principe et apports à l'étude des verres

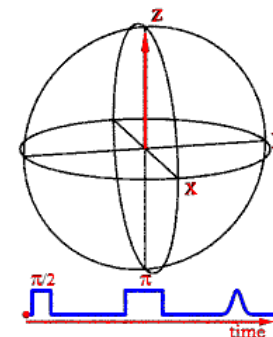
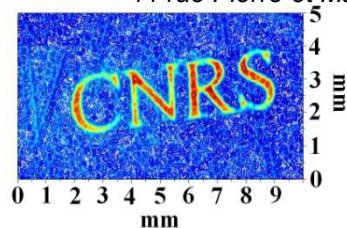
Hervé Vezin¹, Nadège Ollier², Odile Majérus³, Daniel Caurant³

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

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

3 Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (UMR CNRS 7574) Chimie Paris-Tech

11 rue Pierre et Marie Curie 75231 PARIS CEDEX FRANCE



Université Lille 2
Droit et Santé

LASIR

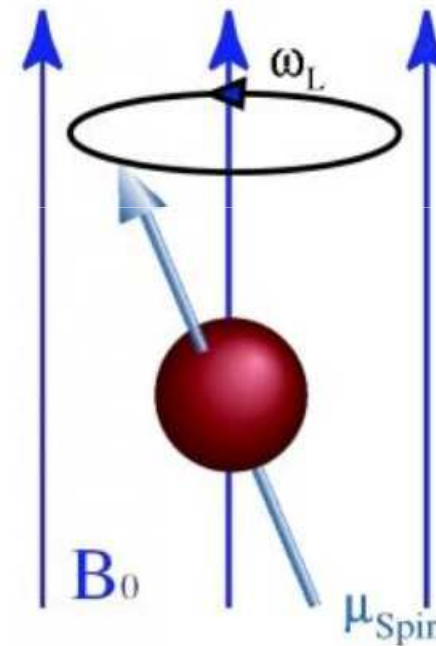
<http://lasir.univ-lille1.fr>

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)

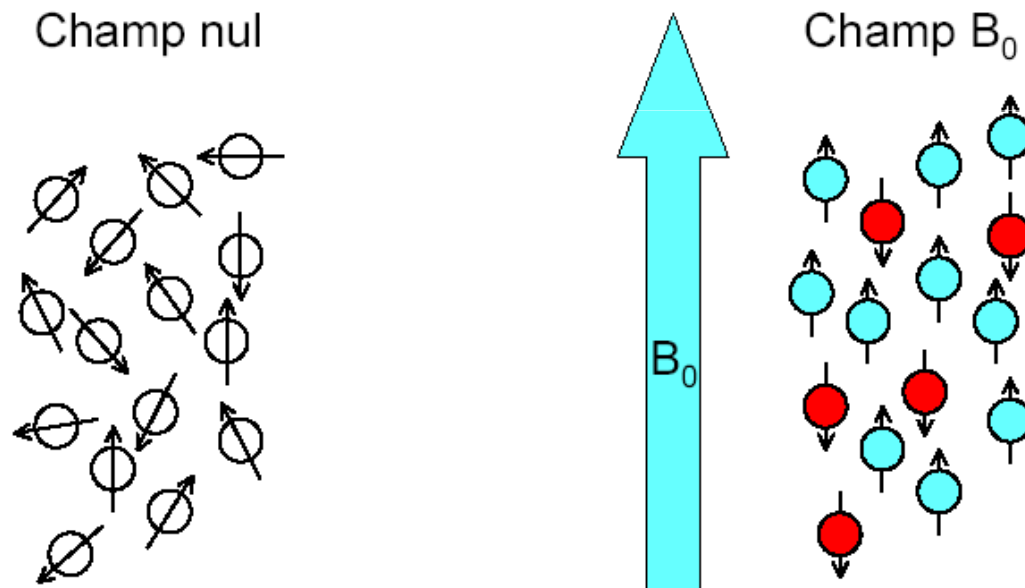
Technique d'analyse qui ne concerne que les espèces paramagnétiques, radicaux organiques, métaux de transition (Cu^{II} , Ni^{III} , $\text{Fe}^{\text{II/III}}$, Mn^{II} , Mo^{V})



C 'est quoi la RPE? Effet Zeeman

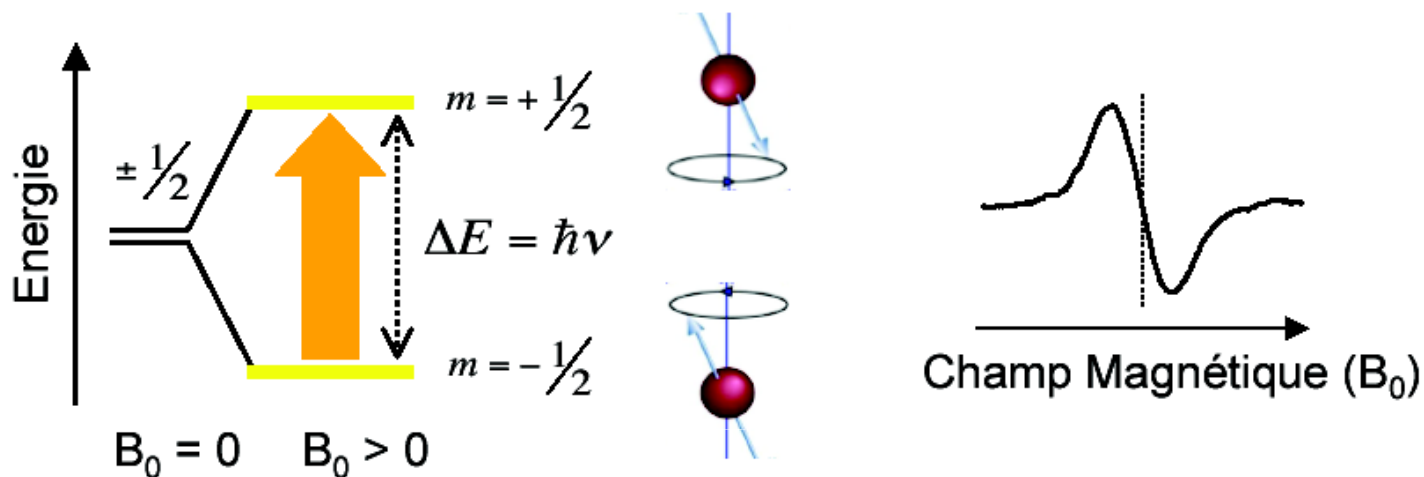
Effet Zeeman

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

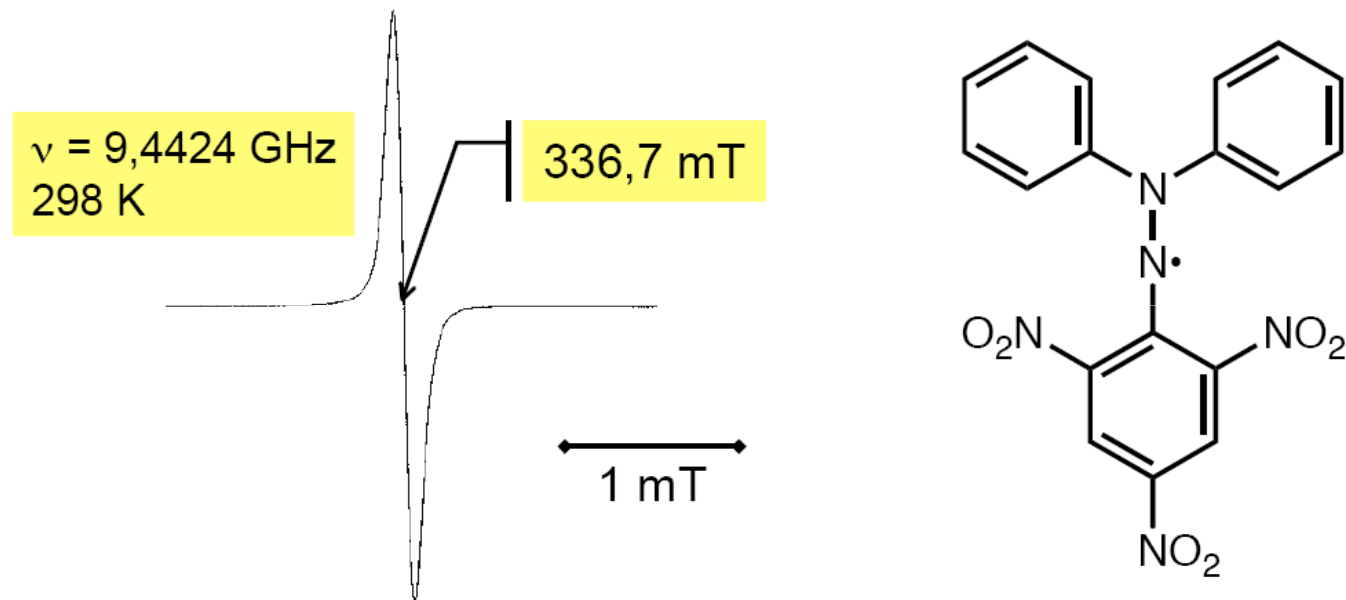


$\Delta E = \hbar\nu = g\beta B_0$

- 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? Le facteur de Landé

Exemple : mesure du facteur g du DPPH (2,2)-diphenyl-1-Picrylhydrazyle en poudre en bande X

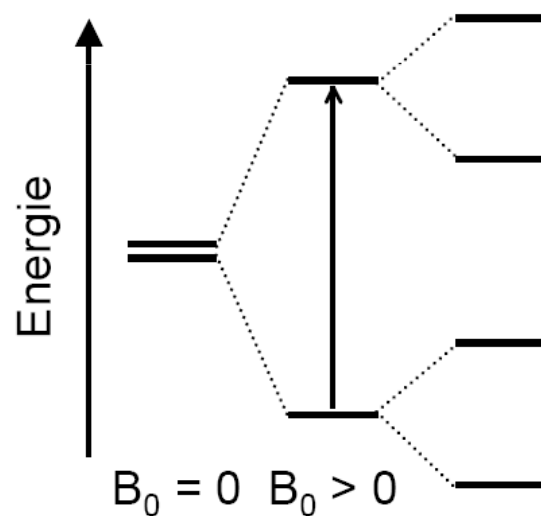


$$g = \frac{\hbar\nu}{\beta_e B_{\text{rés}}} = \frac{6,62608 \cdot 10^{-34} \times 9,4424 \cdot 10^9}{9,27401 \cdot 10^{-24} \times 0,3367} = 2,0037$$

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)

Généralités sur les observables et mesurables

L'Interaction Hyperfine

L'interaction hyperfine (HF) représente l'une des sources d'informations les plus importantes en spectroscopie RPE. Ce terme résultant de l'interaction entre le spin électronique S et le spin nucléaire I est donné par l'Hamiltonien

$$H_{HF}(S, I) = S^T A I = S^T (a_{iso} 1_3 + T) I$$

L'interaction hyperfine se décompose en deux termes à savoir un terme dipolaire T (ou partie anisotrope) et un terme isotrope (a_{iso}) aussi appelé contact de Fermi. Le terme isotrope est dû à la probabilité de trouver l'électron au site du noyau et sa valeur est proportionnelle à la densité de spin au noyau

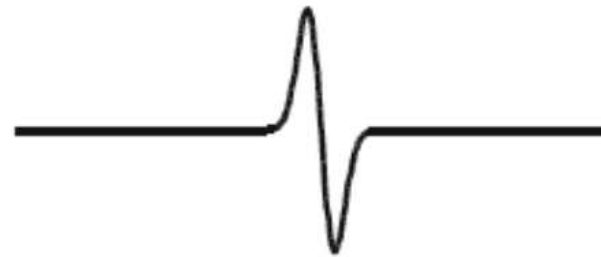
$$a_{iso} = \frac{1}{3h} \mu_0 \mu_B \mu_n g_e g_n \langle S_z \rangle^{-1} \rho_n^{\alpha-\beta} \quad \rho_n^{\alpha-\beta} = |\Phi^\alpha(r_n)|^2 - |\Phi^\beta(r_n)|^2$$

Le terme dipolaire est lié à la fraction de l'électron contribuant à l'orbitale atomique du noyau considéré, il opère à travers l'espace directement entre l'électron et le noyau. Comme l'électron non apparié est délocalisé dans sa propre orbital (SOMO), l'interaction dipolaire dépend de l'intégrale de la SOMO. Pour les orbitales possédant un centre d'inversion au niveau du noyau cette interaction disparaît. Comme A , T est un tenseur qui peut être décrit sous la forme

$$T^d = \frac{\mu_0}{4\pi\hbar} \frac{g_e \beta_e g_n \beta_n}{r^3} \begin{pmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -T & & \\ & -T & \\ & & 2T \end{pmatrix} \quad T = g g_n \beta \beta_n / h r^3 = C / r^3$$

C 'est quoi la RPE? Interaction hyperfine

Cas général du couplage électron – noyau $N=2I+1$



Pas d'interaction



$I = 1/2$



$I = 1$



$I = 3/2$

L'Hamiltonien complet

$$\hat{H} = \beta \vec{S} g \vec{B}_0 + \vec{S} \hat{D} \vec{S} + \sum_{k=1}^n \vec{S} \hat{A}_k \hat{I}_k + \hat{I}_k \hat{Q}_k \hat{I}_k + \sum_{j \neq k} \hat{I}_k \hat{d}^{(k,j)} \hat{I}_j - g_{n,k} \hat{I}_k \vec{B}_0$$

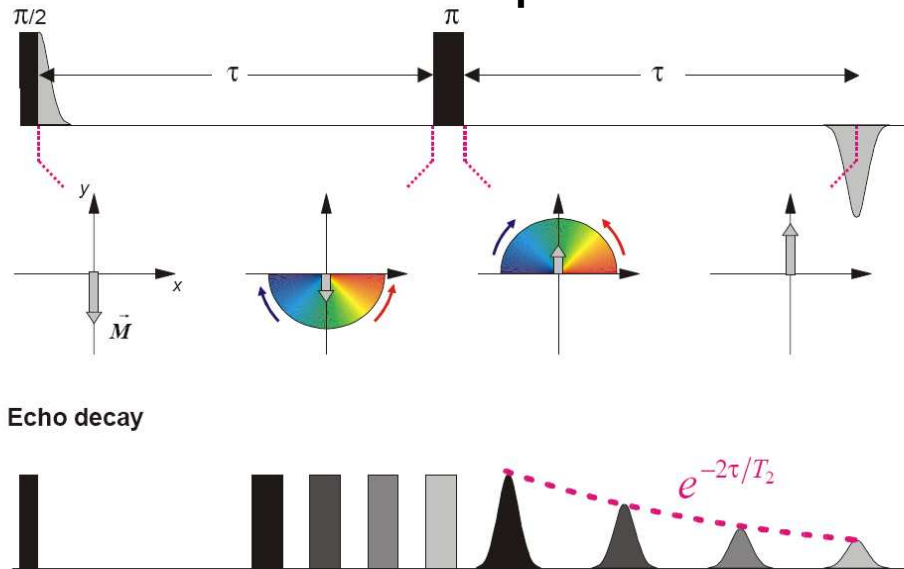
le terme de Zero field Splitting (ZFS),
terme n'existant que pour $S > 1/2$

couplage quadrupolaire. Ce n'est qu'un
effet ressenti par les noyaux, et il n'existe
que si le noyaux est a spin $I > 1/2$.

couplage dipolaire entre deux noyaux i et
k, toujours présent.

Les méthodes avancées en RPE : La RPE pulsée

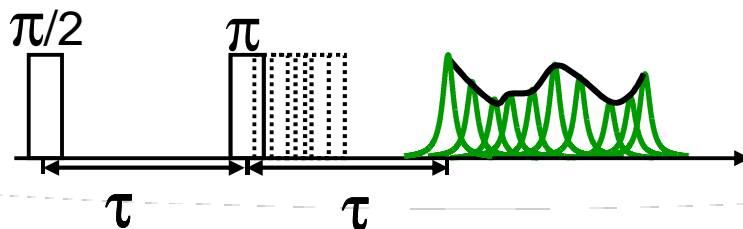
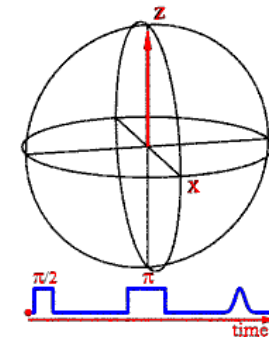
Création de l'écho primaire



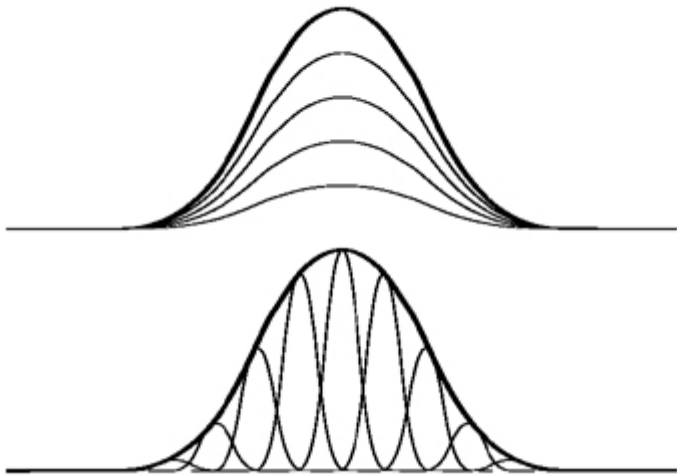
Initialement le vecteur de magnétisation est orienté selon l'axe z. Un pulse de $\pi/2$ va retourner la magnétisation de 90° selon l'axe $-y$. Durant le temps tau les paquets de spin vont évoluer librement (déphasage entre les paquets de spin). Le pulse π va retourner la magnétisation de chaque paquet 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

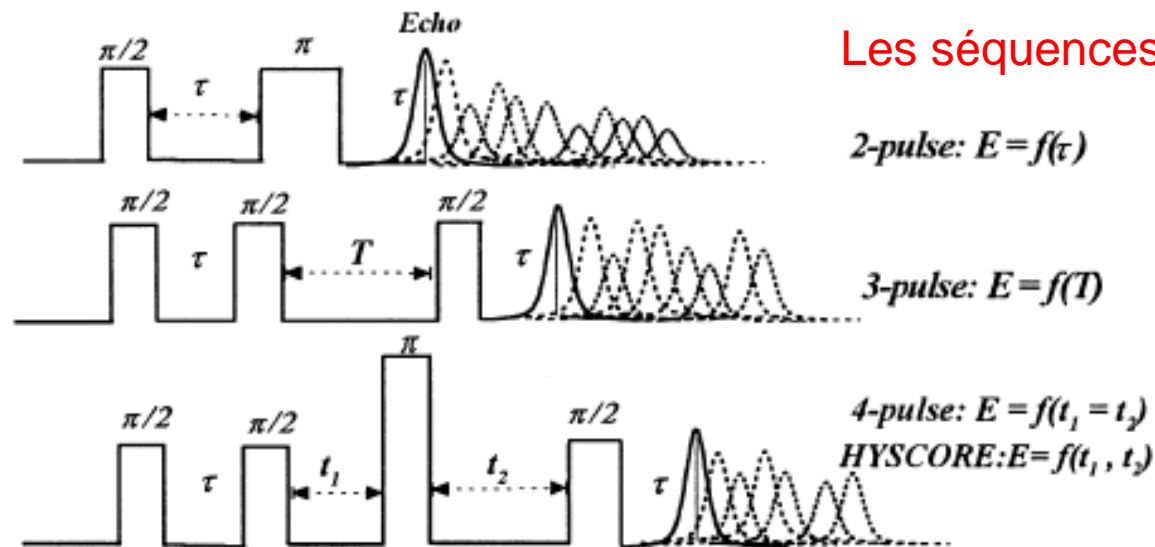


Formes de raies

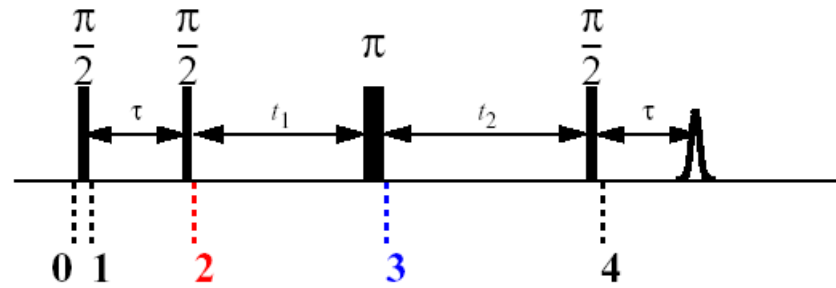


Homogeneous broadening. The lineshape is determined by the relaxation times and therefore Lorentzian lineshapes are a common result. The EPR spectrum is the sum of a large number of lines each having the same Larmor frequency and linewidth.

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

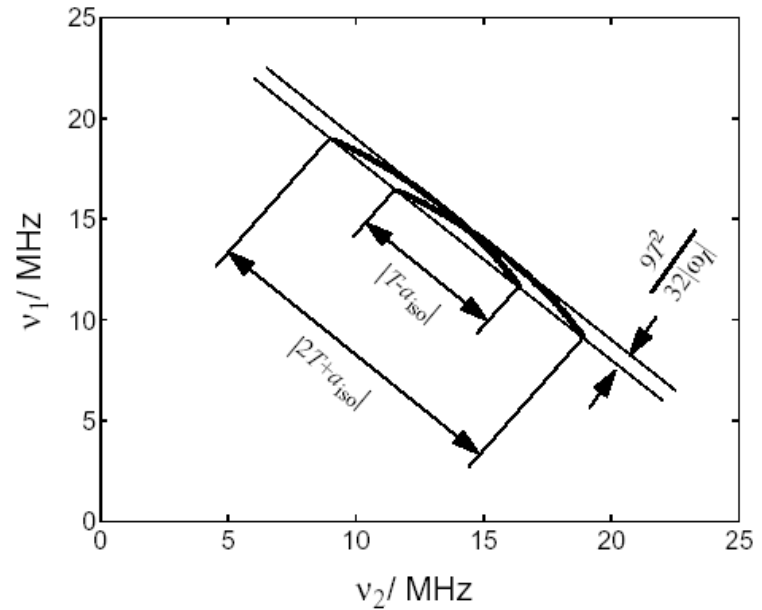
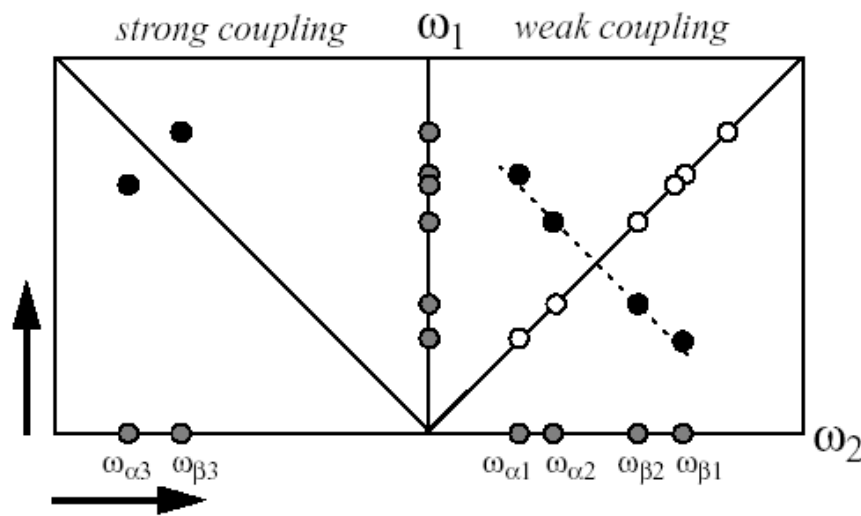


Observables et mesurables

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

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

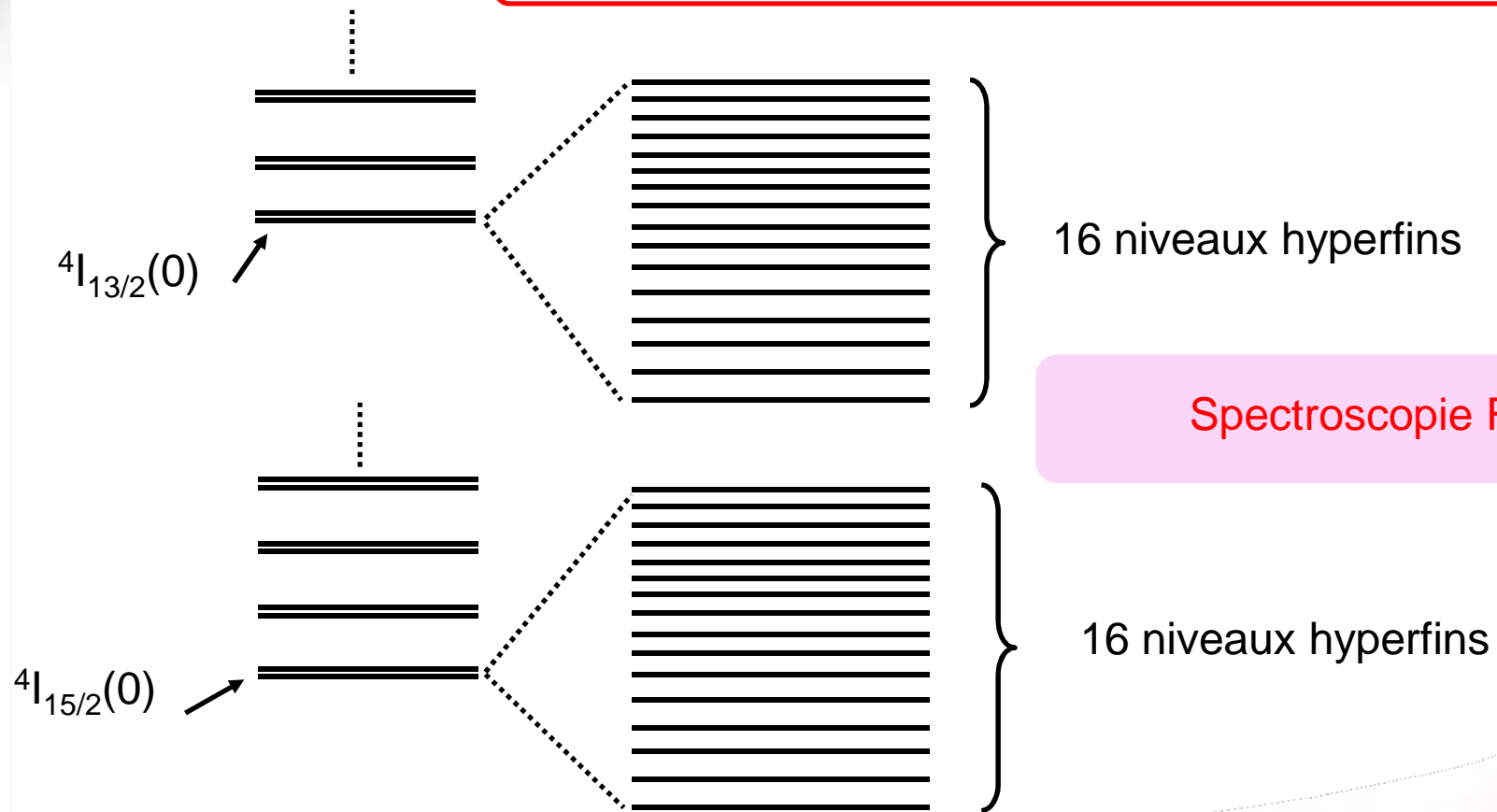
$$T = g g_n \beta \beta_n / h r^3$$



Couplages hyperfins dans Er:YSiO

$4f^{11}$: 77.05% $^{162,164,166,168,170}\text{Er}$ with $I = 0$

22.95% ^{167}Er with $I = 7/2$



Intérêt des techniques RPE

➤ La RPE ne s'intéresse qu'aux ions Kramers qui ont un nombre impair d'électrons

La concentration en terres rares ne doit pas excéder 2 à 5% en concentration



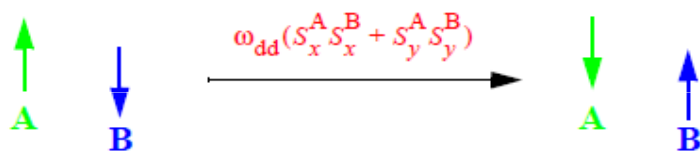
Les temps de relaxation se raccourcissent drastiquement

Diffusion de spin et diffusion spectrale

La diffusion spin se produit si les spins avec $\Delta\omega < \omega_{dd}$ ont une polarisation différente:

diffusion de spin spectrale: seule une partie du spectre RPE (spins A) a été excitée

diffusion de spin spatiale: il y a un gradient de champ et une partie seulement de l'échantillon a été excitée



Mécanisme:

flip-flops des spins causés par leur couplage dipôle-dipôle (ou d'échange)



Conséquences:

élargissement du trou spectrale

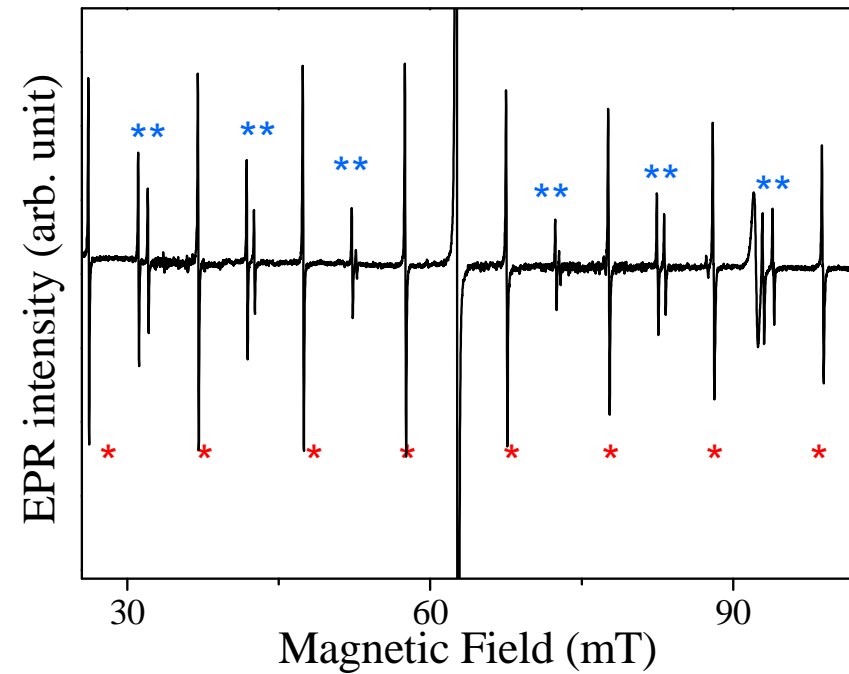
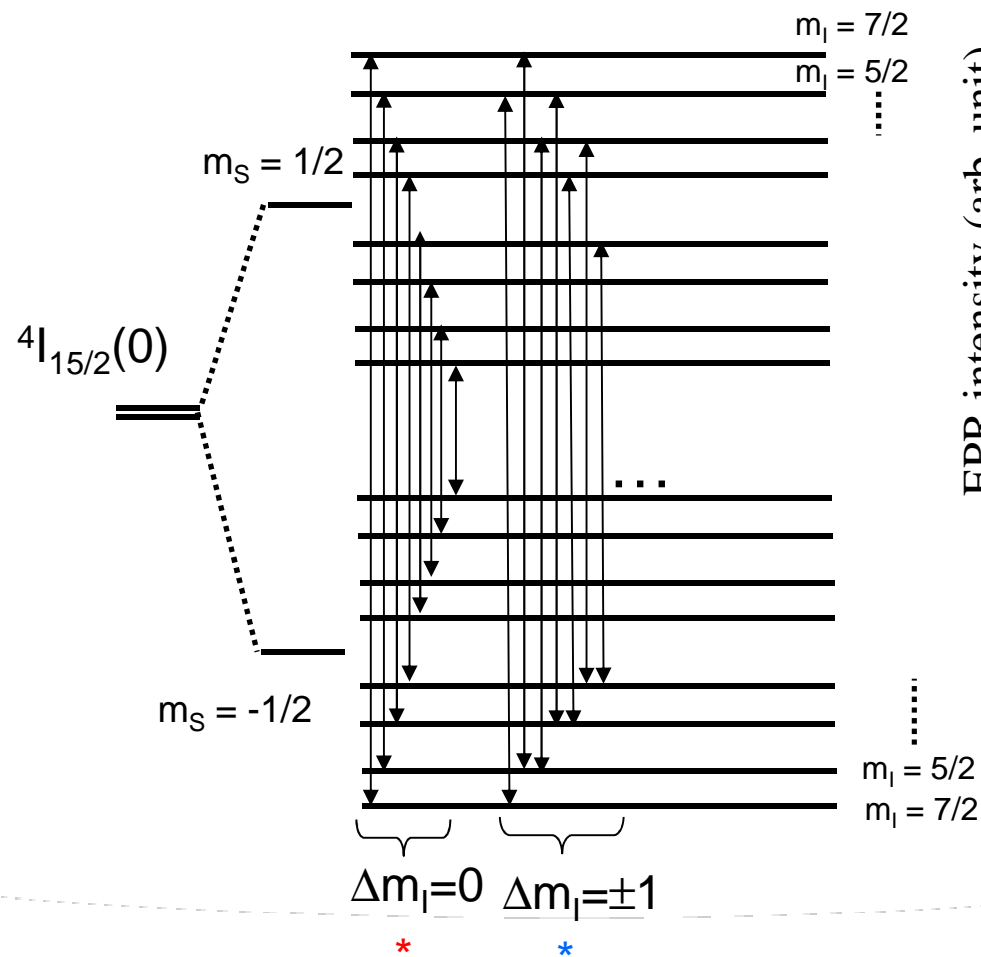
Diffusion spectrale est l'élargissement du trou par des changements dans la fréquence de résonance des spins provenant:

d'une réorientation moléculaire (g ou anisotropie hyperfine)

de la relaxation des spins nucléaires couplés au spin de l'électron

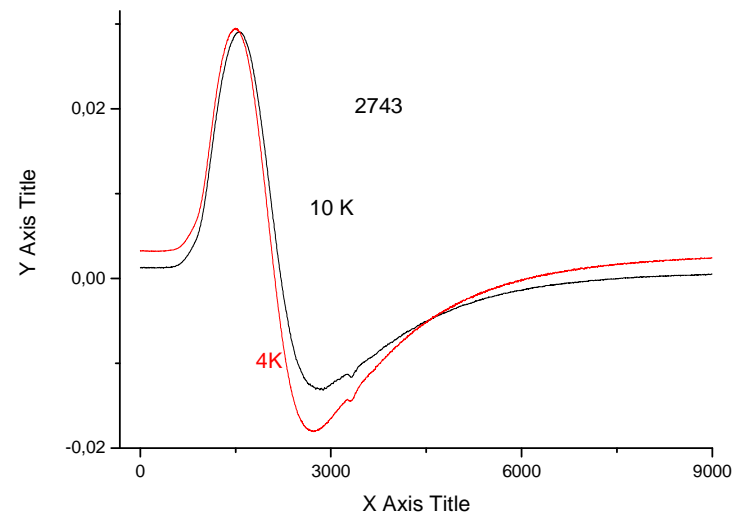
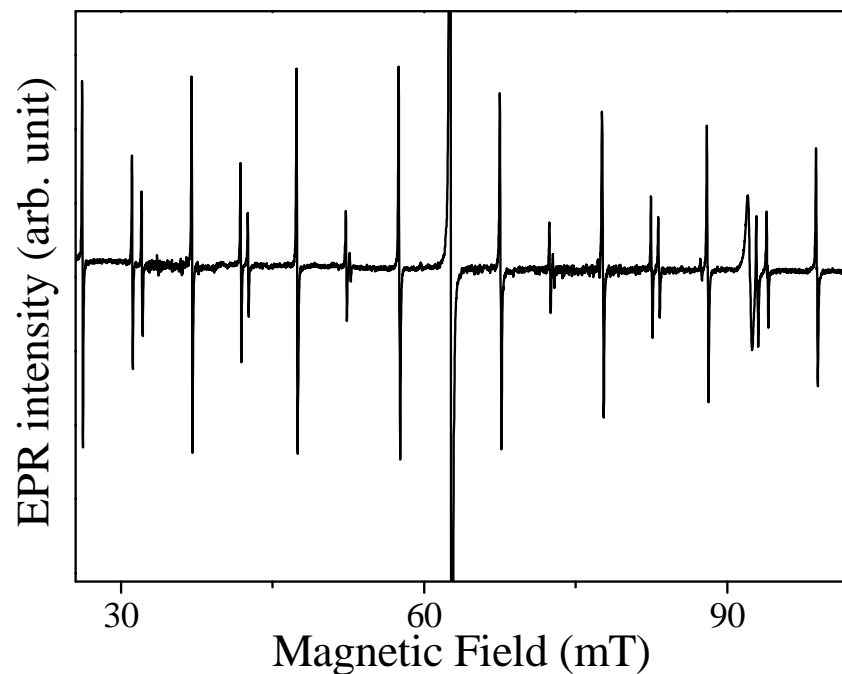
RPE Continue de l'Erbium : cas dans un monocristal

$$\text{Er}^{3+} = S = 1/2 \quad H^{eq} = \beta \vec{B} \cdot \tilde{g} \cdot \vec{S} + \beta \vec{I} \cdot \tilde{A} \cdot \vec{S} + \vec{I} \cdot \tilde{P} \cdot \vec{I} - g_I \beta_n \vec{I} \cdot \vec{B}$$



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

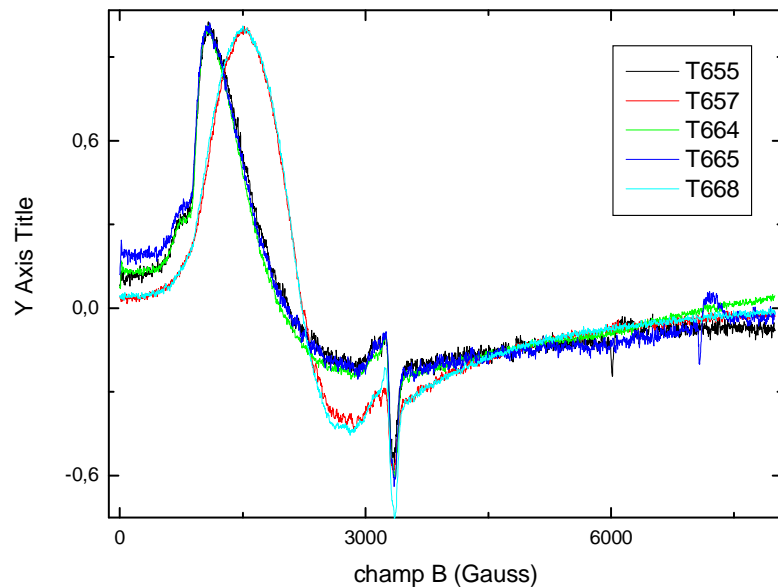
(Received 18 September 2011; accepted 9 December 2011; published online 4 January 2012)

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]

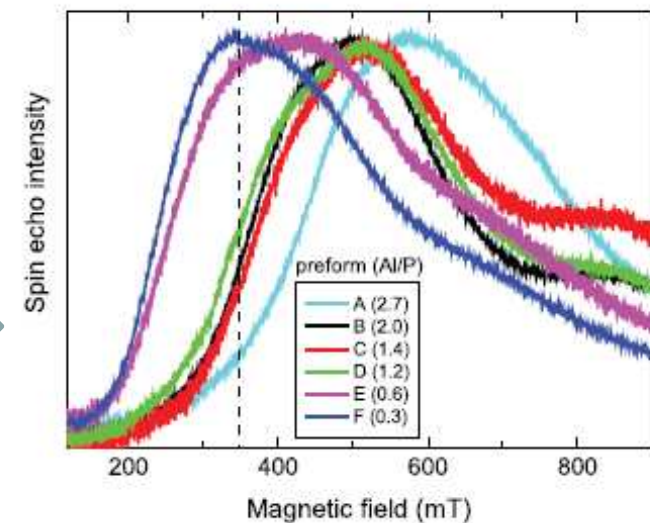
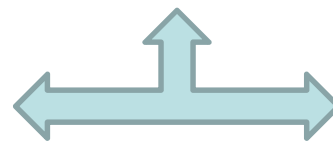
Etude RPE CW versus RPE pulsée

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

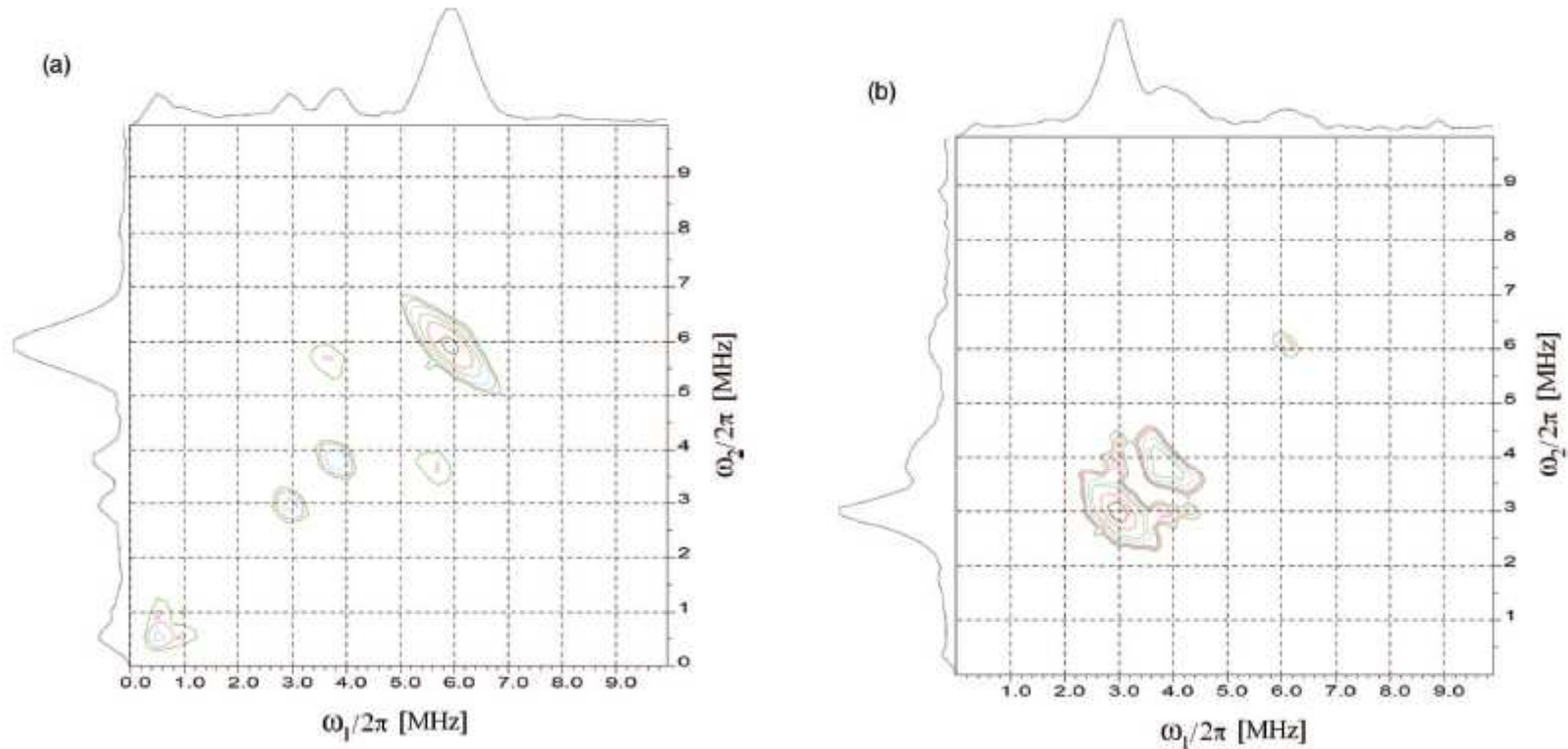
	A	B	C	D	E	F
Al	2.46	2.44	2.58	2.42	1.60	0.72
P	0.90	1.21	1.85	1.97	2.88	2.71
Yb	0.08	0.09	0.07	0.07	0.07	0.09
Al/P	2.7	2.0	1.4	1.2	0.6	0.3



RPE CW
versus
RPE pulsée

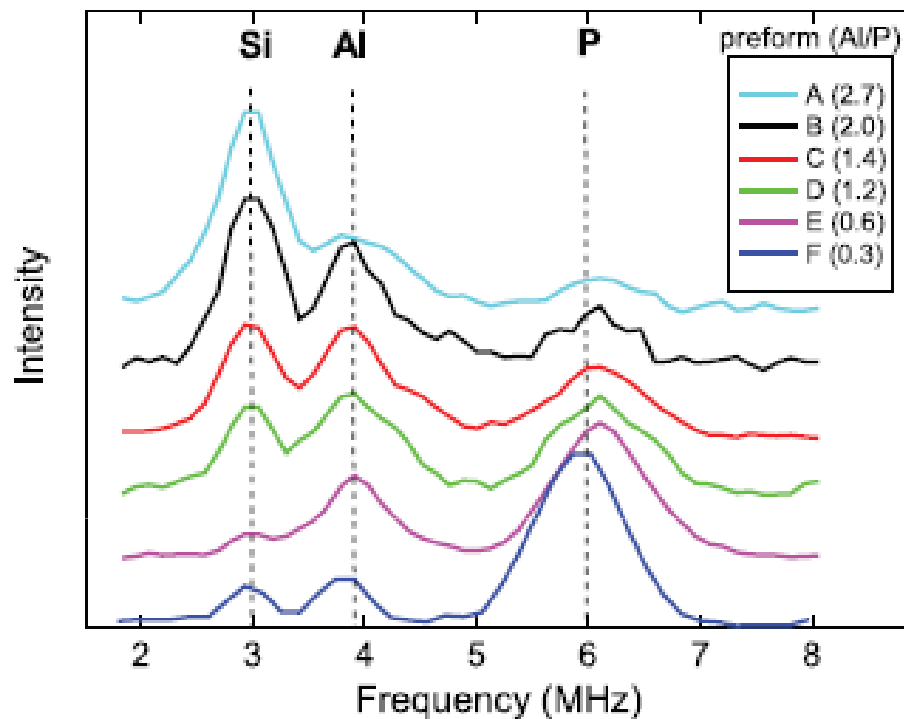


Spectroscopie HYSCORE



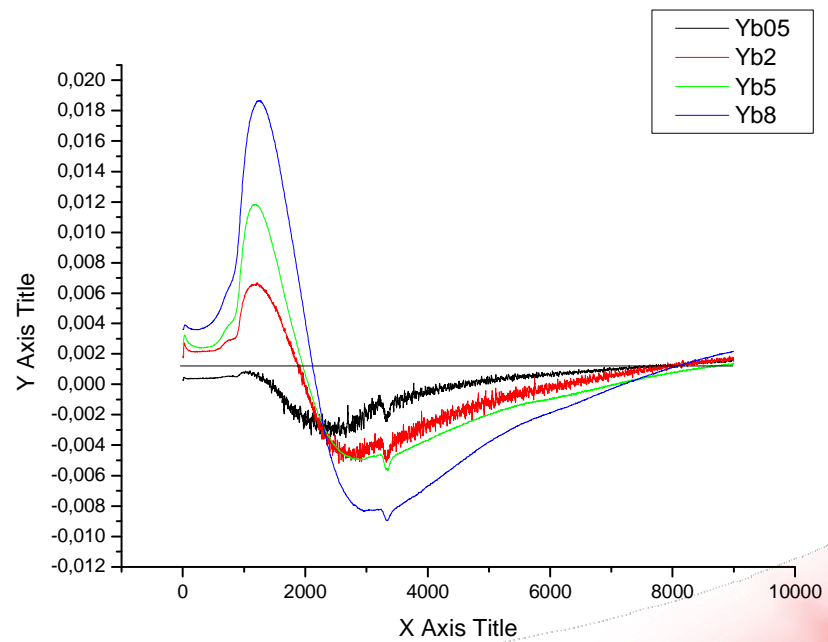
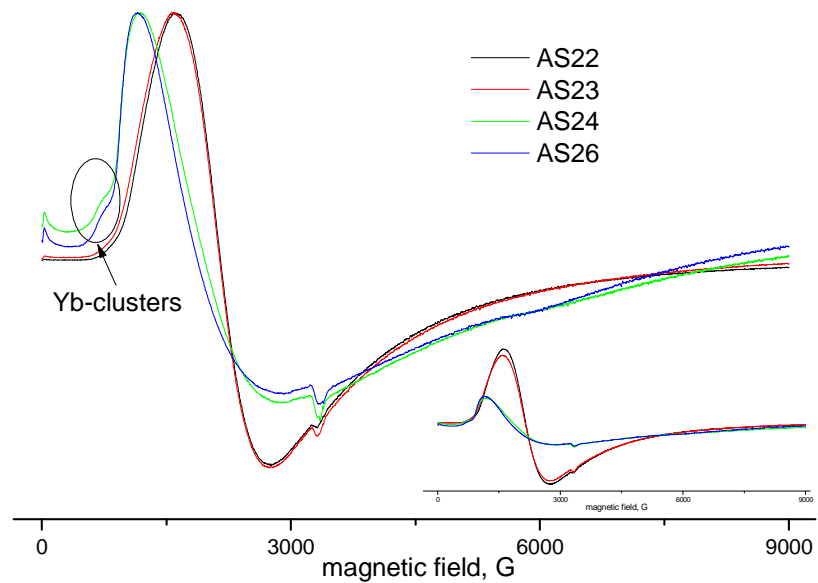
- (a) 2D-HYSCORE spectrum of the sample F ($AI < P$).
- (b) 2D-HYSCORE spectrum of the sample A ($AI > P$).

Evolution quantitative Al/P

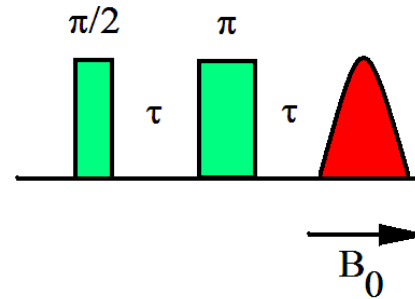


HYSCORE diagonal projection of the six samples measured at 4K and static magnetic field 350 mT. The bands at 3.0 MHz, 3.9 MHz, and 6.0 MHz corresponds respectively to the Larmor frequencies of ²⁹Si, ²⁷Al, and ³¹P.

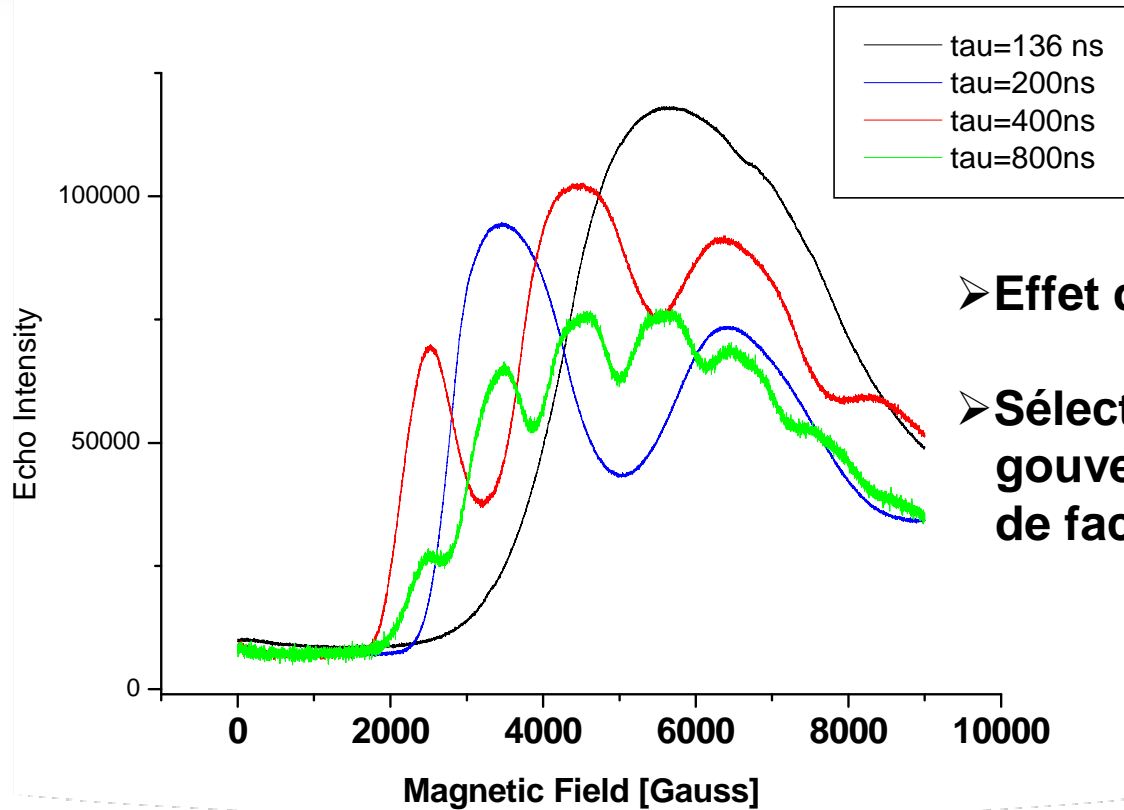
Etude de Yb dans des aluminosilicates



Effet de la relaxation T2



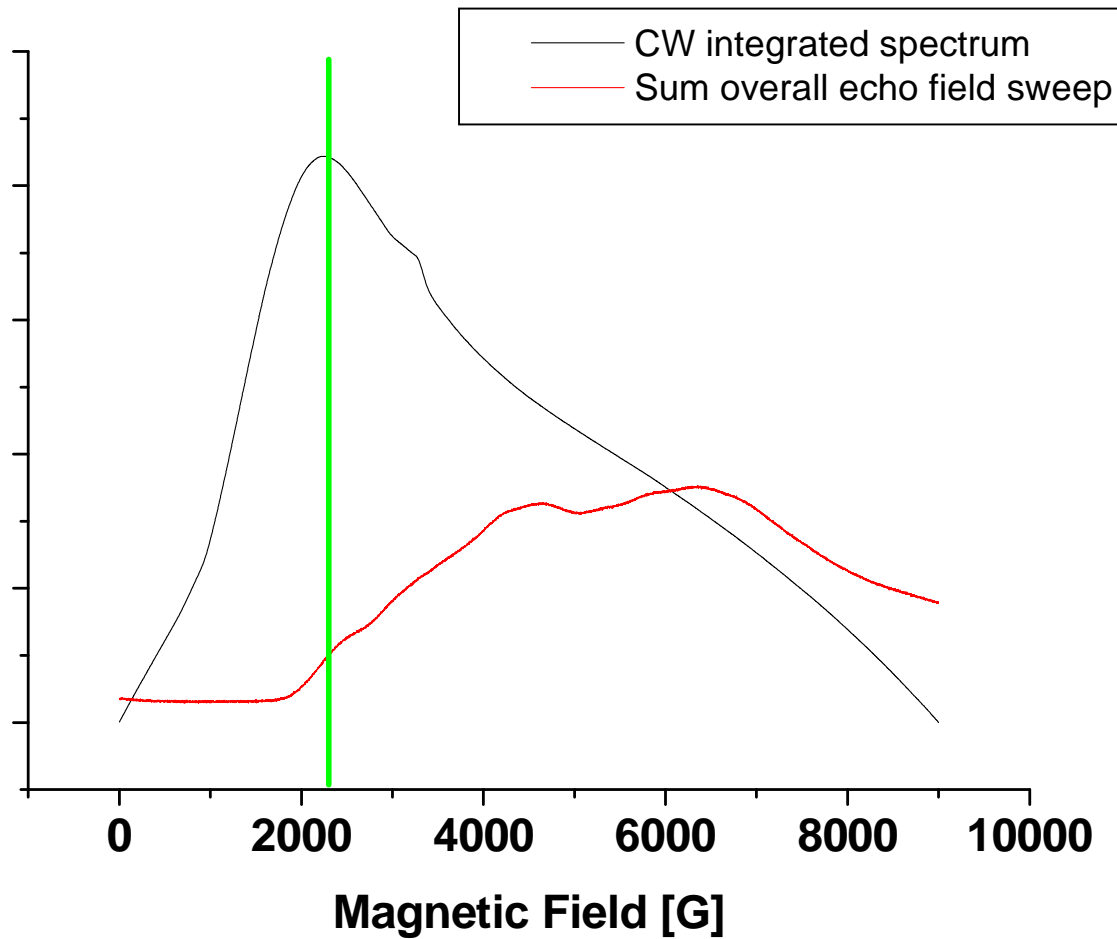
Variation du temps tau



➤ Effet de la relaxation T2

➤ Sélection de paquets de spin gouvernée par la distribution de facteur g

Ce qui est mesuré



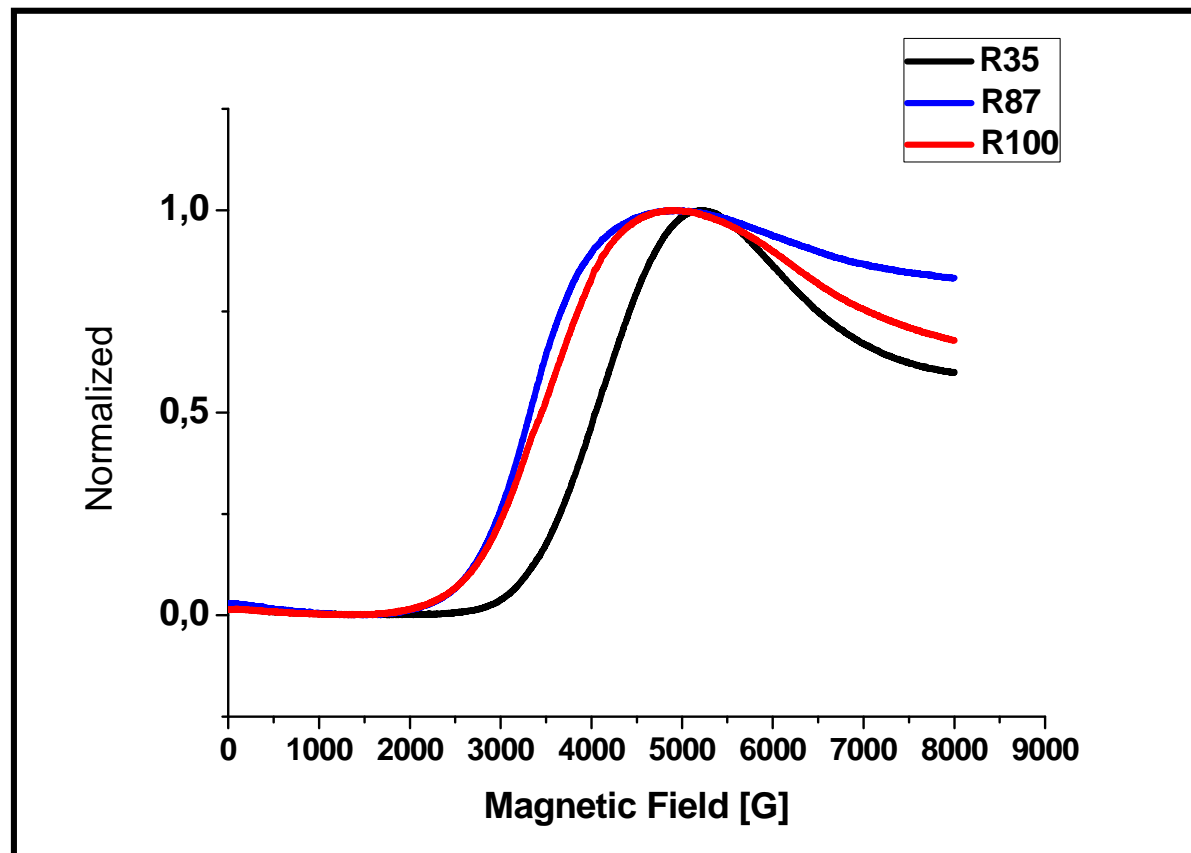
Par les techniques de RPE impulsionnelles seule une partie du spectre est excité

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



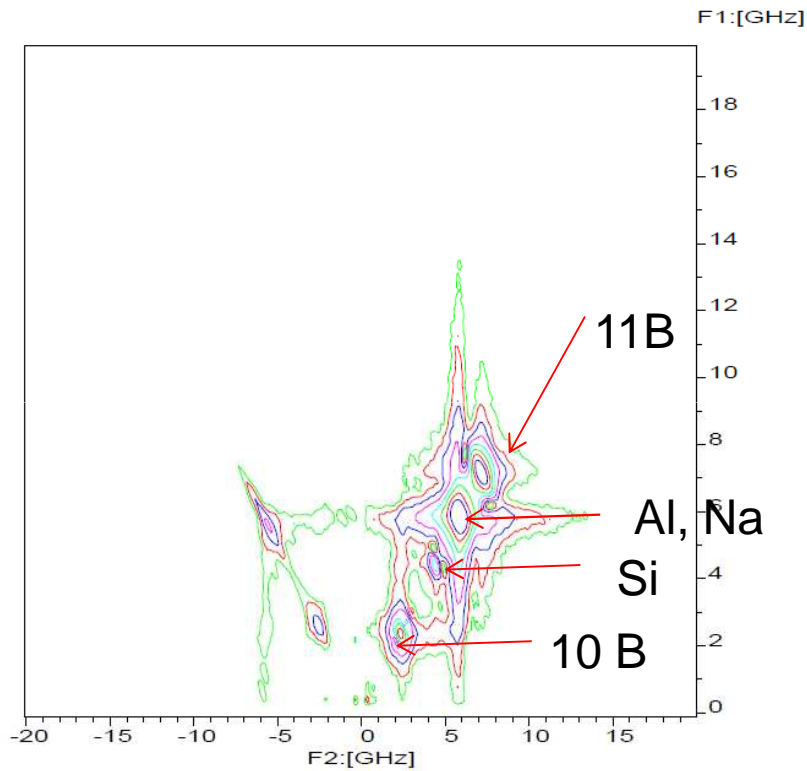
MESURES DES TEMPS DE RELAXATION T_2 ET T_1

		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

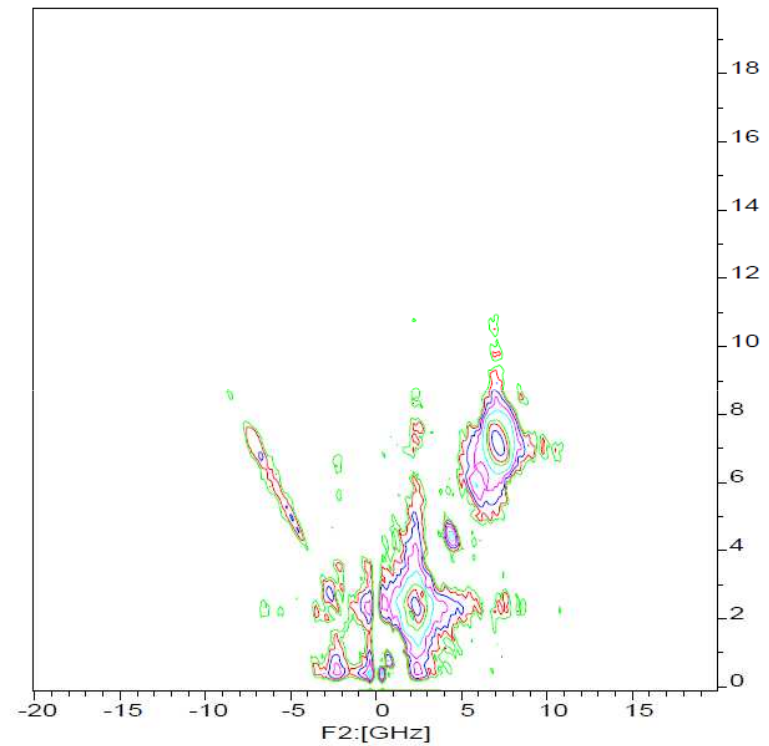
Fréquences ENDOR des noyaux observables MHz

	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 HYSORE détecté à 5200G

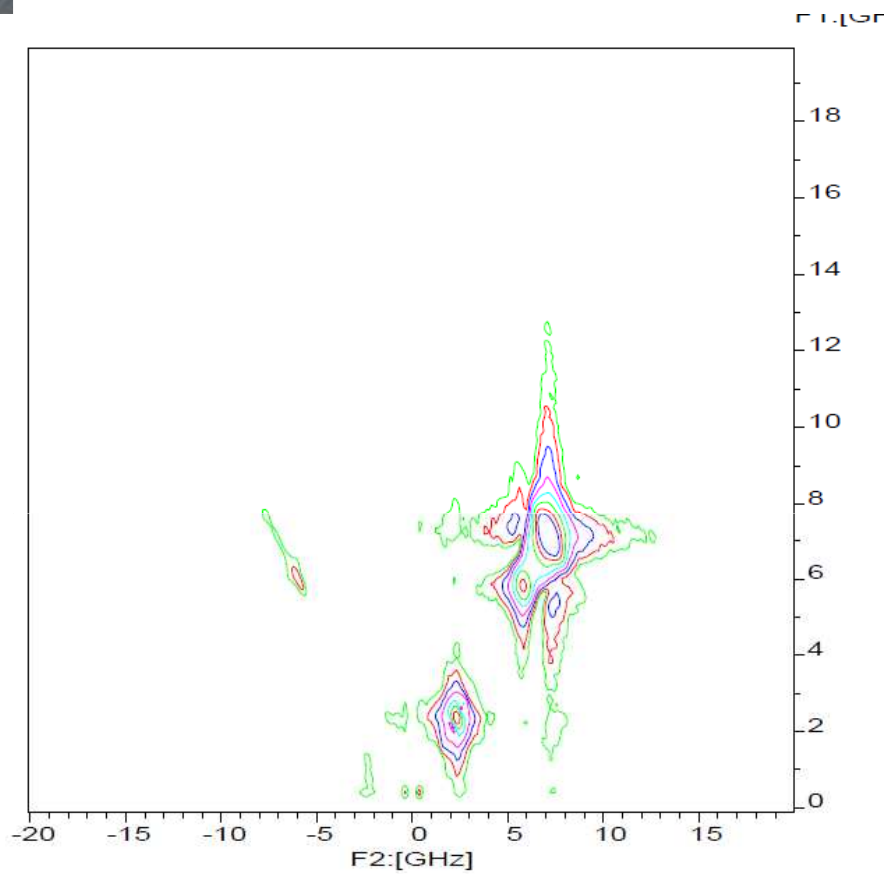


$\tau = 104 \text{ ns}$

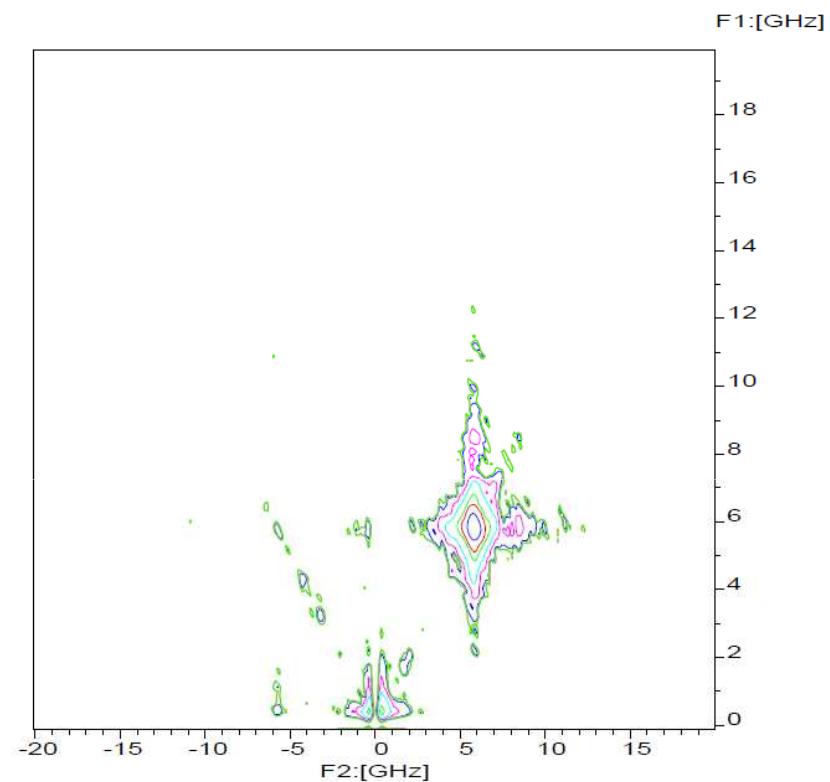


$\tau = 160 \text{ ns}$

Faire varier le temps permet de choisir les fréquences nucléaires

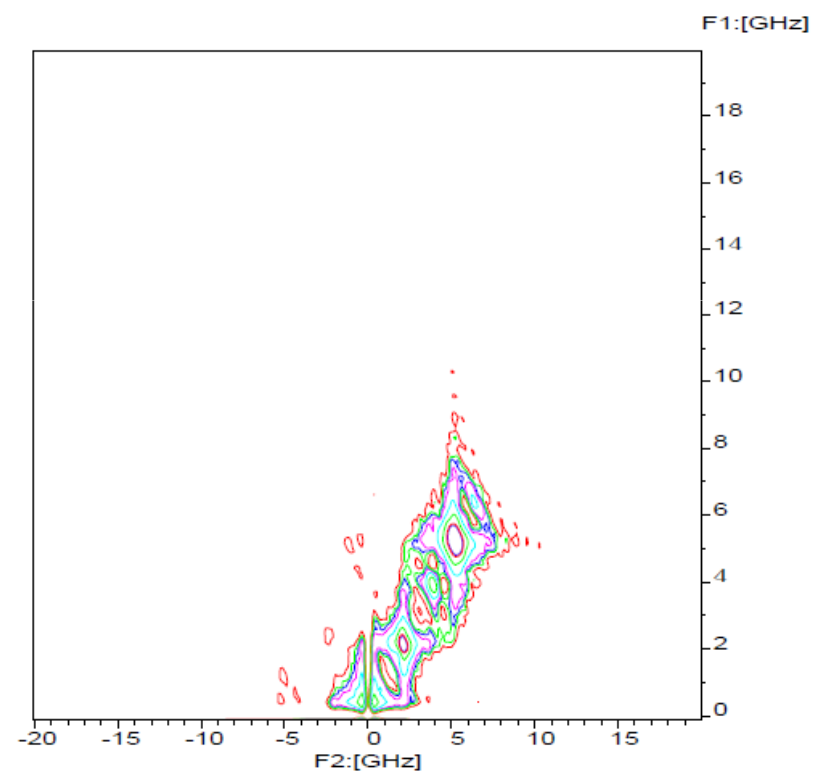
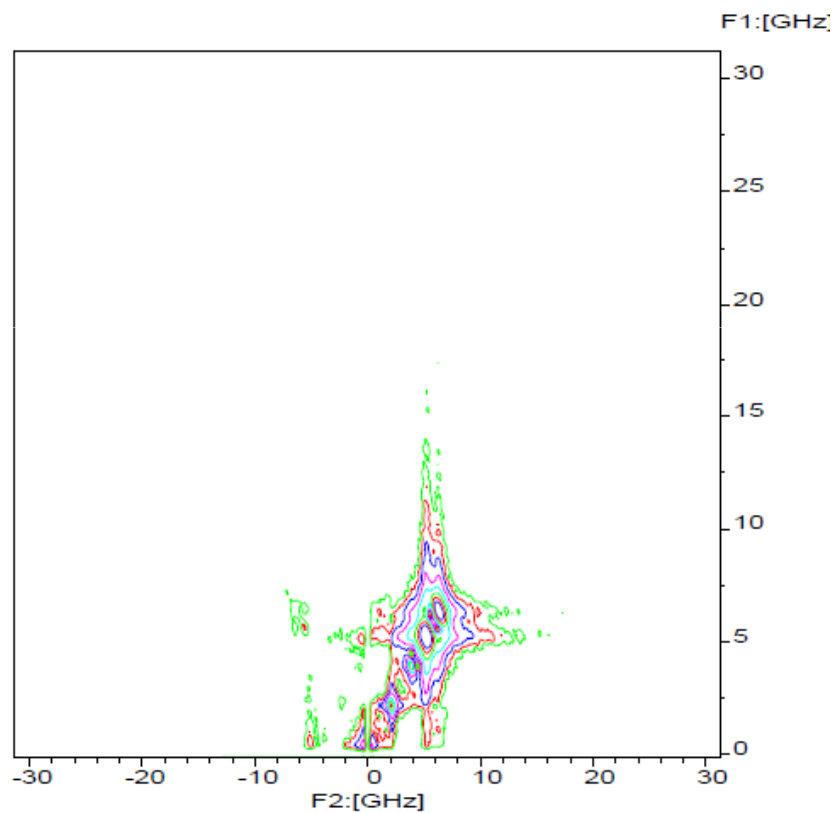


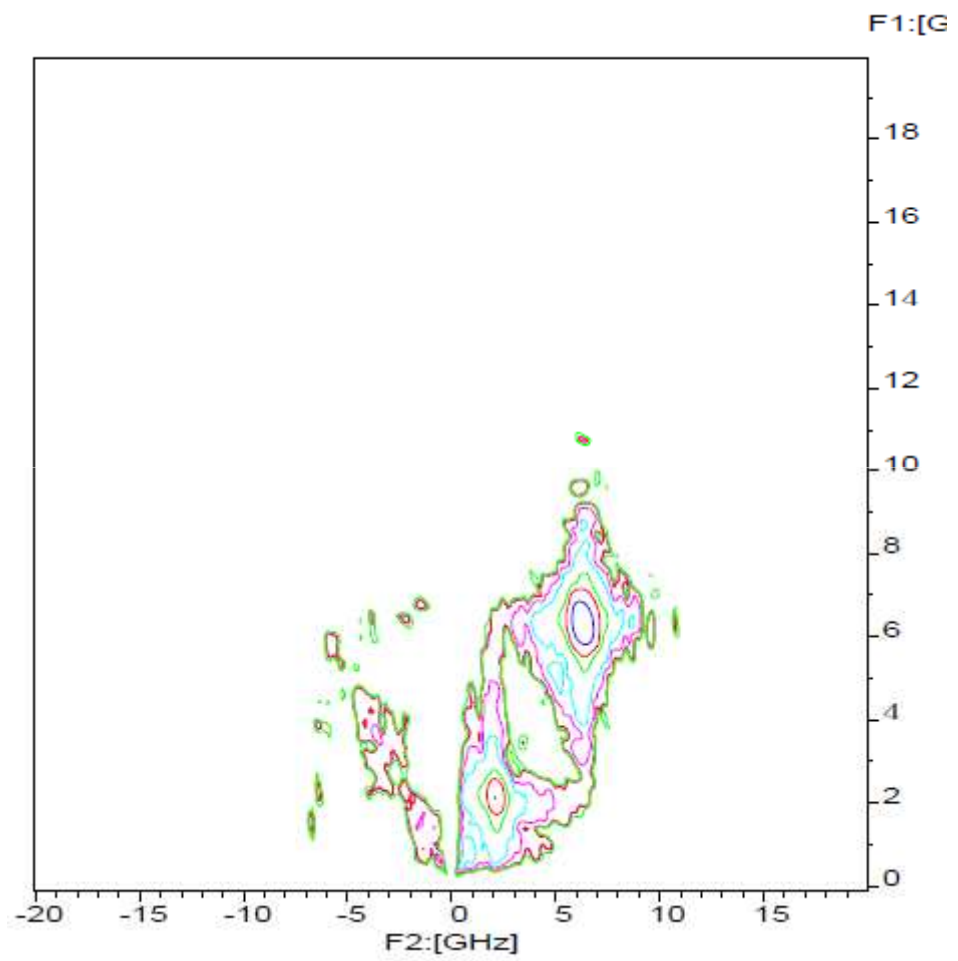
$\tau = 204 \text{ ns}$



$\tau = 404 \text{ ns}$

R100 HYSORE détecté à 4600G





Conclusions

La RPE permet d'étudier les terres rares dans des matériaux vitreux
aux conditions

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

Les méthodes de RPE impulsionnelles permettent

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



Il faut travailler entre 3 et 5K

Remerciements



REseau NATional de Rpe interDisciplinaire



Conseil régional
Nord-Pas de Calais