

TABLE DES MATIÈRES

<i>Avant-propos</i>	V
<i>Constantes fondamentales - Conversion d'unités</i>	1
<i>1 - Le phénomène de résonance paramagnétique électronique</i>	3
1.1 - Qu'est-ce qu'une expérience de spectroscopie ?	3
1.1.1 - Les échanges d'énergie entre matière et rayonnement	3
1.1.2 - Les techniques spectroscopiques	4
1.2 - Les spectroscopies magnétiques	6
1.3 - Diversité des centres paramagnétiques	7
1.3.1 - Les deux moments magnétiques de l'électron	7
1.3.2 - Les atomes paramagnétiques	9
1.3.3 - Les molécules paramagnétiques	11
1.4 - Principe d'une expérience de résonance paramagnétique électronique	12
1.4.1 - Les moments cinétiques réduits	12
1.4.2 - Interaction d'un centre paramagnétique avec un champ magnétique	12
1.4.3 - Les transitions de RPE	14
1.4.4 - Expression du signal d'absorption	15
1.5 - Instrumentation de base pour la spectrométrie RPE	17
1.5.1 - Quelques ordres de grandeur	17
1.5.2 - Description simplifiée d'un spectromètre RPE	18
1.5.3 - Réglage du spectromètre	19
1.6 - Points importants pour les applications	20
1.6.1 - Paramagnétismes électronique et nucléaire	20
1.6.2 - Importance des centres paramagnétiques	20
1.6.3 - RPE en onde continue et RPE impulsionnelle	21
1.6.4 - Quelques remarques	21
Complément 1 - Moment magnétique créé par une charge ponctuelle animée d'un mouvement circulaire uniforme	22
Complément 2 - Pourquoi les molécules B ₂ et O ₂ sont-elles paramagnétiques ?	23
Complément 3 - Effet de la modulation du champ magnétique sur le signal détecté	24
Exercices	26

2 - Structure hyperfine du spectre en régime isotrope	27
2.1 - Les différentes origines des structures du spectre RPE	27
2.2 - Les interactions hyperfines	28
2.2.1 - Le moment magnétique d'un noyau	28
2.2.2 - Interaction hyperfine entre électrons non-appariés et noyaux	30
2.2.3 - Le régime isotrope	32
2.3 - Spectre RPE d'un centre qui interagit avec un seul noyau en régime isotrope	33
2.3.1 - Expression des niveaux d'énergie du centre	33
2.3.2 - Spectre RPE pour $S = \frac{1}{2}$ et $I = \frac{1}{2}$	33
2.3.3 - Spectre RPE pour $S = \frac{1}{2}$ et $I = 1$	36
2.3.4 - Cas général	38
2.4 - Spectre d'un centre qui interagit avec plusieurs noyaux en régime isotrope	39
2.4.1 - Interactions hyperfines avec plusieurs noyaux équivalents	39
2.4.2 - Interaction avec des noyaux non-équivalents	44
2.5 - Points importants pour les applications	45
2.5.1 - Importance des interactions hyperfines	45
2.5.2 - Les radicaux libres	45
2.5.3 - Les complexes d'ions de transition	45
Complément 1 - La technique des sondes radicalaires paramagnétiques	47
Complément 2 - Les « triangles de PASCAL »	48
Exercices	50
3 - Introduction au formalisme de l'espace des états de spin L'opérateur hamiltonien	51
3.1 - Introduction	51
3.2 - Espace des états de spin associé à un moment cinétique	52
3.2.1 - Construction d'opérateurs linéaires à partir de J . Bases particulières de \mathcal{E}_J	53
3.2.2 - Le produit scalaire	54
3.2.3 - Représentation d'un opérateur par une matrice	55
3.2.4 - Les vecteurs propres et les valeurs propres d'un opérateur	56
3.2.5 - Application à un centre caractérisé par $J = \frac{1}{2}$	58
3.2.6 - Comment utilise-t-on le formalisme de l'espace des états associé à un moment cinétique ?	61
3.3 - Les états de spin et les niveaux d'énergie possibles d'un centre paramagnétique placé dans un champ magnétique	62
3.3.1 - Interaction d'un centre de moment magnétique isotrope avec un champ \mathbf{B}	62
3.3.2 - Cas où le moment magnétique est anisotrope	63
3.4 - Probabilités de transition et transitions permises	66

3.5 - Les états de spin possibles et les transitions permises en présence d'interaction hyperfine	67
3.5.1 - Détermination des niveaux d'énergie	67
3.5.2 - Les transitions permises	70
3.6 - Points importants pour les applications	70
3.6.1 - Pourquoi utilise t-on un hamiltonien de spin en RPE et dans les spectroscopies magnétiques ?	70
3.6.2 - A quoi sert l'hamiltonien de spin ?	71
3.6.3 - Retour sur la procédure suivie aux chapitres 1 et 2	71
Complément 1 - Diagonalisation de \tilde{H}_{Zeeman} dans une base quelconque	72
Complément 2 - Le principe du calcul des perturbations	74
Exercices	79
<i>4 - Conséquences de l'anisotropie des matrices $\tilde{\mathbf{g}}$ et $\tilde{\mathbf{A}}$ sur la forme du spectre des radicaux et des complexes d'ions de transition</i>	<i>83</i>
4.1 - Introduction	83
4.2 - La matrice $\tilde{\mathbf{g}}$	84
4.2.1 - Les effets des propriétés de symétrie de la molécule sur la matrice $\tilde{\mathbf{g}}$	84
4.2.2 - Les valeurs principales de la matrice $\tilde{\mathbf{g}}$	85
4.3 - Forme du spectre donné par un ensemble de centres paramagnétiques sans interaction hyperfine	91
4.3.1 - Variation de la valeur de $g^?$ avec la direction de \mathbf{B}	91
4.3.2 - Forme du spectre RPE selon la nature de l'échantillon	93
4.3.3 - Remarques sur le spectre donné par une poudre polycristalline ou une solution gelée	97
4.4 - Les effets d'une interaction hyperfine anisotrope sur la forme du spectre RPE	98
4.4.1 - La matrice hyperfine $\tilde{\mathbf{A}}$	98
4.4.2 - Expression du champ de résonance en présence d'une interaction hyperfine anisotrope	101
4.4.3 - Effet de l'anisotropie des matrices $\tilde{\mathbf{g}}$ et $\tilde{\mathbf{A}}$ sur la forme du spectre	103
4.5 - Effet du mouvement des molécules sur le spectre : régime isotrope et régime des mouvements très lents	107
4.5.1 - Une expérience hypothétique	108
4.5.2 - Les effets du mouvement brownien de rotation des molécules paramagnétiques	109
4.6 - Points importants pour les applications	111
4.6.1 - Spectre d'un monocristal	111
4.6.2 - Spectre de poudre des centres de spin $1/2$	112
4.6.3 - Spectre des complexes d'ions de transition	113
4.6.4 - Spectre des radicaux libres	113
4.6.5 - Le spectre RPE contient d'autres informations	113
Complément 1 - Eclatement des énergies des électrons dans un complexe octaédrique	114

Complément 2 - Les valeurs possibles de g' lorsque la matrice $\tilde{\mathbf{g}}$ est rhombique	116
Complément 3 - Expression de la densité des raies de résonance pour un centre de symétrie axiale	118
Complément 4 - Expression des niveaux d'énergie pour une direction quelconque de \mathbf{B} quand les matrices $\tilde{\mathbf{g}}$ et $\tilde{\mathbf{A}}$ sont anisotropes	120
Complément 5 - Un exemple d'étude sur monocristal : identification du site de fluorescence de Ti^{3+} dans $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$	122
Exercices	124
5 - Intensité du spectre, saturation, relaxation spin-réseau	125
5.1 - Introduction	125
5.2 - Intensité du spectre à l'équilibre thermique	126
5.2.1 - Signal d'absorption et intensité d'une raie de résonance	126
5.2.2 - Expression du signal d'absorption et de l'intensité du spectre pour une poudre ou une solution gelée	132
5.2.3 - Intensité du spectre donné par un monocristal	133
5.2.4 - Intensité des raies et du spectre en présence d'interactions hyperfines	134
5.3 - Le phénomène de saturation du signal	135
5.3.1 - Saturation d'une transition RPE	135
5.3.2 - Expression du signal d'absorption en régime saturé	138
5.3.3 - Importance du phénomène de saturation	140
5.4 - La relaxation spin-réseau	141
5.4.1 - Les différents processus de relaxation spin-réseau	141
5.4.2 - Comment mesurer le temps de relaxation spin-réseau T_1 ?	145
5.4.3 - Les phénomènes de relaxation et la pratique de la spectroscopie RPE	146
5.5 - Points importants pour les applications	148
5.5.1 - Intensité des raies de résonance et du spectre	148
5.5.2 - Utilisation de la relaxation spin-réseau	149
Complément 1 - La règle d'or de FERMI	151
Complément 2 - Expression du facteur d'intensité pour un centre de spin $\frac{1}{2}$ de symétrie axiale	153
Complément 3 - Raies homogènes et raies inhomogènes	155
Exercices	158
6 - Le terme d'éclatement en champ nul. Spectre RPE des centres paramagnétiques de spin supérieur à $\frac{1}{2}$	161
6.1 - Introduction	161
6.2 - Le terme d'éclatement en champ nul	162
6.2.1 - La matrice $\tilde{\mathbf{D}}$	162
6.2.2 - Les paramètres D et E	164

6.3 - Définition et caractéristiques générales des situations « haut champ » et « bas champ »	165
6.3.1 - Les niveaux d'énergie d'un centre de symétrie axiale pour les directions canoniques du champ	166
6.3.2 - Les situations « haut champ » et « bas champ »	167
6.4 - Propriétés générales du spectre dans la situation haut champ	169
6.4.1 - Les niveaux d'énergie et les transitions permises	169
6.4.2 - Intensité des raies de résonance et du spectre	170
6.5 - Forme du spectre de poudre dans la situation haut champ	172
6.5.1 - Expression du champ de résonance en symétrie axiale	172
6.5.2 - Forme du spectre en symétrie axiale	173
6.5.3 - La raie « à mi-champ » pour $S = 1$	176
6.5.4 - Forme du spectre en symétrie « rhombique »	177
6.6 - Spectre RPE des complexes de spin demi entier dans la situation bas champ. Doublets de KRAMERS	179
6.6.1 - Cas d'un complexe de symétrie axiale	179
6.6.2 - Généralisation à un complexe de géométrie quelconque	182
6.7 - Spectre RPE des complexes de spin entier dans la situation bas champ	184
6.8 - Points importants pour les applications	185
6.8.1 - Les molécules organiques à l'état triplet	185
6.8.2 - Les complexes d'ions de transition dans la situation haut champ	185
6.8.3 - Les complexes d'ions de transition dans la situation bas champ	186
6.8.4 - La relaxation spin-réseau des centres de spin supérieur à $\frac{1}{2}$	186
Complément 1 - Intensité de la raie de résonance à haute température dans la limite haut champ	188
Complément 2 - Forme du spectre à bas champ pour un centre de spin $S = 1$	190
Exercices	193
<i>7 - Effets des interactions dipolaire et d'échange sur le spectre RPE. Biradicaux et complexes polynucléaires.</i>	<i>195</i>
7.1 - Introduction	195
7.2 - Origine et description des interactions intercentre	196
7.2.1 - La vraie nature de l'interaction d'échange	196
7.2.2 - Description phénoménologique de l'interaction d'échange	200
7.2.3 - Les « composantes anisotropes » de l'interaction d'échange	201
7.2.4 - L'interaction dipolaire magnétique	202
7.3 - Les effets de faibles interactions intercentre sur le spectre	202
7.3.1 - Les effets de l'interaction dipolaire	203
7.3.2 - Les effets de l'interaction d'échange	207
7.3.3 - Cas général	211
7.4 - Les effets de fortes interactions d'échange sur le spectre Biradicaux et complexes polynucléaires	213
7.4.1 - Introduction	213

7.4.2 - Construction d'hamiltoniens équivalents pour une paire de centres paramagnétiques	214
7.4.3 - Hamiltoniens équivalents et spectres RPE de quelques paires typiques	217
7.5 - Effet des interactions intercentre sur l'intensité du spectre et sur les propriétés de relaxation	223
7.5.1 - Intensité du spectre RPE	223
7.5.2 - Les propriétés de relaxation	224
7.6 - Points importants pour les applications	225
7.6.1 - Effet de faibles interactions intercentre sur les spectres	225
7.6.2 - Effet de fortes interactions d'échange sur le spectre	226
7.6.3 - Les effets dynamiques des interactions intercentre	226
Complément 1 - Hamiltonien équivalent pour un complexe trinuéculaire	228
Exercices	231
8 - Spectre RPE des complexes d'ions de terres rares et d'actinides	233
8.1 - Les ions de terres rares	233
8.1.1 - Moment magnétique des ions de terres rares libres	234
8.1.2 - Interaction hyperfine avec le noyau	235
8.2 - Les complexes d'ions de terres rares : effet de l'interaction avec les ligands	236
8.2.1 - Expression de l'interaction des électrons de la sous-couche 4f avec les ligands	236
8.2.2 - Les effets de l'interaction avec les ligands sur le multiplet fondamental	238
8.3 - Le spectre RPE des complexes d'ions de terres rares de J demi entier	240
8.3.1 - Introduction	240
8.3.2 - Expression des paramètres effectifs	241
8.3.3 - Le cas des cations dans un état S	242
8.3.4 - Application : analyse des données obtenues dans les sulfates d'éthyle	243
8.3.5 - La relaxation spin-réseau des complexes de spin demi entier	247
8.4 - Le spectre RPE des complexes d'ions de terres rares de J entier	247
8.4.1 - Transitions intradoublet	248
8.4.2 - Transitions entre singulets	248
8.5 - Les complexes d'actinides	249
8.5.1 - Introduction	249
8.5.2 - Comparaison des spectres des complexes de cations trivalents de terres rares et d'actinides	250
8.5.3 - Les complexes d'actinides de valence élevée : l'exemple des cations de configuration $5f^1$	251
8.6 - Points importants pour les applications	254
8.6.1 - Comparaison des caractéristiques RPE des complexes d'ions de transition et de terres rares de spin demi entier	254

8.6.2 - Interprétation du spectre des complexes de terres rares	254
8.6.3 - Les complexes d'actinides	255
Complément 1 - Les terres rares et les actinides : un peu d'étymologie	256
Exercices	258
<i>9 - Effet des paramètres instrumentaux sur la forme et l'intensité du spectre</i>	
<i>Introduction aux méthodes de simulation</i>	<i>259</i>
9.1 - Introduction	259
9.2 - Effet du balayage et de la modulation du champ magnétique sur la forme du spectre	260
9.2.1 - Les effets de la modulation au niveau de l'échantillon	261
9.2.2 - Les effets de la modulation et du balayage au niveau de la chaîne de détection	262
9.3 - Effet de la puissance et de la fréquence du rayonnement sur le spectre. Le paramètre température	264
9.3.1 - Effets de la puissance et de la fréquence du rayonnement	264
9.3.2 - Le paramètre température	267
9.3.3 - Une étude de cas : recherche de l'origine de l'éclatement des raies d'un spectre RPE	268
9.4 - Simulation de la saturation du spectre	269
9.4.1 - Simulation de la saturation d'une raie homogène lorentzienne	270
9.4.2 - Simulation de la saturation d'une raie inhomogène	272
9.4.3 - Simulation de la saturation d'un spectre de poudre	273
9.5 - Introduction à la simulation numérique du spectre RPE	274
9.5.1 - Pourquoi simuler un spectre ?	274
9.5.2 - Comment calcule-t-on numériquement un spectre ?	275
9.5.3 - Le problème de la largeur de raie	276
9.6 - Points importants pour les applications	278
9.6.1 - Comment choisir les paramètres de modulation et de balayage ?	278
9.6.2 - Comment simuler une courbe de saturation ?	278
9.6.3 - Comment simuler un spectre RPE ?	279
Complément 1 - Quelques propriétés du produit de convolution	280
Complément 2 - Analyse quantitative de la courbe de saturation pour une raie inhomogène	282
Complément 3 - Etude quantitative de l'élargissement par relaxation du spectre	284
Complément 4 - Utilisation d'échantillons standard en spectrométrie RPE	286
Complément 5 - Les logiciels de simulation numérique	289
Exercices	291
<i>Annexe 1 - Expression du moment magnétique d'un atome ou d'un ion libre</i>	<i>293</i>
Première étape : interactions électrostatiques subies par les électrons	293
1 - Les micro-états	293
2 - Les termes (L, S)	294

Deuxième étape : interactions magnétiques subies par les électrons	296
1 - Les multiplets	296
2 - Expression du moment magnétique	297
<i>Annexe 2 - Expression des matrices $\tilde{\mathbf{g}}$ et $\tilde{\mathbf{A}}$ d'un complexe d'ion de transition dans le modèle de champ des ligands</i>	<i>299</i>
1 - Les interactions électrostatiques dans l'ion libre	299
2 - Les interactions électrostatiques avec les ligands	300
3 - Les interactions magnétiques	301
3.1 - Effets de l'interaction spin-orbite et de l'interaction avec un champ magnétique	301
3.2 - Effets de l'interaction hyperfine	304
3.3 - Le cas des complexes de cations dans un état S	306
<i>Annexe 3 - Interactions dipolaires entre le moment magnétique d'un noyau et les moments magnétiques de spin des électrons</i>	<i>307</i>
La matrice dipolaire $\tilde{\mathbf{T}}$	307
Cas où l'orbitale $\varphi(r)$ est de symétrie sphérique par rapport au noyau	308
Axes principaux et valeurs principales de la matrice $\tilde{\mathbf{T}}$	309
Cas où il existe plusieurs électrons non-appariés	310
<i>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</i>	<i>313</i>
1 - Définition de la base couplée et des coefficients de projection	313
1.1 - Base produit et base couplée	313
1.2 - Construction des matrices des opérateurs issus de J_1 et J_2 dans la base couplée	315
1.3 - Les coefficients de projection	
1.4 - Application au calcul de l'énergie des multiplets. Démonstration de la formule de LANDÉ	317
2 - Calcul des composantes dipolaires de l'interaction hyperfine à l'intérieur d'un terme (L, S)	318
<i>Annexe 5 - Notion de densité de spin</i>	<i>321</i>
Introduction	321
1 - Définition	321
2 - Densité de spin dans un complexe mononucléaire	324
3 - Densité de spin dans un complexe dinucléaire	325

<i>Annexe 6 - Exemple de calcul du temps de relaxation spin-réseau T_1 : le processus direct</i>	329
<i>Annexe 7 - Eléments de matrice des opérateurs définis à partir des composantes d'un moment cinétique</i>	333
<i>Correction des exercices</i>	335
<i>Glossaire</i>	349
<i>Références</i>	353
<i>Index</i>	357