

Service 6 de la PAC

Magnétométrie et Résonance Paramagnétique Electronique

Bâtiment Recherche Balard / PAC / Pièces RJPA 36-37-38-39

Contacts

Responsable Technique

Corine Reibel / corine.reibel@umontpellier.fr / 04 48 79 21 33 / bureau RJPA30

Responsable Scientifique

Gautier Félix / gautier.felix@umontpellier.fr / 04 48 79 21 22 / bureau N4H08

Gestionnaire

Jennifer Estrach / jennifer.estrach@umontpellier.fr / 04 48 79 22 13 / bureau RJLG09

Pour les questions plus générales

balard-pac@umontpellier.fr

Pour le plateau Technique ICGM

benedicte.prelot@umontpellier.fr

Équipements du service

Magnétomètre Squid-VSM - MPMS3 - Quantum Design

Magnétomètre Squid - MPMS-7XL - Quantum Design

Spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique RPE- Elexsys E500 - Bruker

I. Les mesures magnétiques au magnétomètre à SQUID

Principe

L'échantillon, placé dans un support, est positionné au centre d'un champ magnétique homogène et au centre de la bobine de détection du squid. Il est déplacé verticalement à l'intérieur de la bobine de détection. Les variations de flux générées par l'échantillon induisent un courant dans la bobine de détection qui est transmis au SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). Celui-ci s'apparente à un convertisseur de courant en tension.

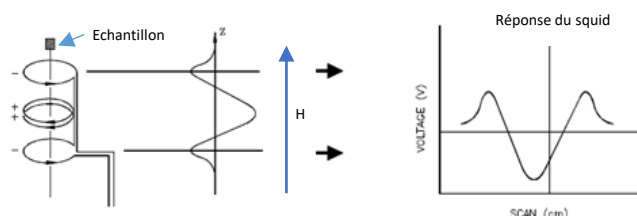


Figure 1 représentant une partie du système de détection: bobine de détection supraconductrice (à gauche) et la réponse du squid en fonction de la position de l'échantillon (à droite)



Les variations de tension sont proportionnelles aux variations de flux magnétique et donc à l'aimantation du matériau. Ce magnétomètre permet de mesurer des moments magnétiques extrêmement faibles de l'ordre de 10^{-8} uem (unité électro magnétique) à des températures comprises entre 1,8 et 400 K.

Les propriétés magnétiques

Comme exemple, le paramagnétisme est un phénomène qui découle de la présence d'électrons non appariés dans la matière, donc de la présence de moments de spin permanents. Il est caractérisé par une susceptibilité magnétique positive. Pour un composé paramagnétique sans interaction magnétique et sans contribution orbitale, la susceptibilité varie en fonction de la température suivant la loi de Curie.

Les autres propriétés magnétiques sont le diamagnétisme, le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme, la supraconductivité, le superparamagnétisme...

Avantages

En magnétométrie, le dispositif SQUID est le plus sensible pour mesurer des variations de flux. Ce magnétomètre est très adapté à l'étude des propriétés magnétiques de matériaux comme les **complexes de métaux de transition**, des matériaux **massifs** et de **nanomatériaux**, sous forme de **poudres**, de **monocristaux**, de **films** minces, etc, pour des mesures de

- Susceptibilité magnétique en mode continu DC, courbes ZFC-FC (zero field cooling - field cooling) sur une plage de température de 1,8 Kelvin à 400 Kelvin
- Des mesures en mode alternatif AC "alternative current" de 0,01 à 1000 Hz
- Courbes d'aimantation et d'hystérésis de 1,8K à 400K, jusqu'à 7 Tesla.
- Détermination des moments magnétiques à saturation
- Détermination des phénomènes de relaxation magnétique ...

Exemples d'études menées à l'ICGM

De nombreuses études concernent des matériaux pour leur propriété magnétique comme des

- Matériaux d'électrodes de **batteries Li-ion**, des **oxydes** et **complexes de métaux de transition**, des **composés de lanthanides**, etc,
- Complexes et nanomatériaux moléculaires tels les **polymères de coordination** cyano-pontés (ex bleu de prusse et analogues),
- **Nanoparticules métalliques** et d'oxydes en **association** avec des polymères de coordination ou de silice mésoporeuse, comme des nanoparticules de magnétite (Fe_3O_4) pour le **domaine médical** (imagerie, hyperthermie, ...)
- Systèmes magnétiques complexes du type **cœur-coquille**
- Matériaux moléculaires multifonctionnels à base de **Lanthanides**.

Ci-dessous Exemple de mesures magnétiques d'un complexe de Ytterbium-Zinc. Mise en évidence d'un fort couplage Magnéto-électrique dans un composé paramagnétique : Association d'ions lanthanides paramagnétiques, Yb^{3+} avec un complexe de zinc diamagnétique chiral. Figure2.

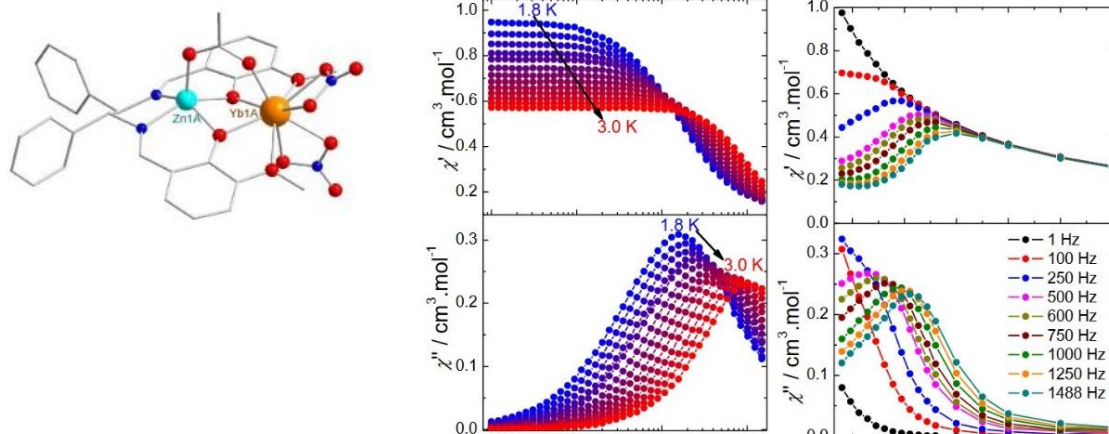


Figure 2 représentant la dépendance en fréquence et en température de la susceptibilité magnétique en mode AC sous champ magnétique externe de 600oe - Room temperature magnetoelectric coupling in a molecular ferroelectric ytterbium(III) complex, J. Long and all, Science 2020, 367, 671-676, doi.org/10.1126/science.aaz2795

II. La Spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique RPE

Principe

La Résonance paramagnétique électronique (RPE) aussi appelée la Résonance de spin électronique (ESR) permet de détecter les composés possédant des électrons non appariés et ainsi sonder les niveaux d'énergie des constituants. Ce centre paramagnétique est soit une molécule ou un atome comportant 1 ou plusieurs électrons non appariés. Il peut s'agir d'un radical organique, un cation d'un élément de transition de terres rares, de défauts électroniques dans un matériau...

L'électron possède un "spin" et donc un moment magnétique. Un échantillon (de spin électronique total non nul) est placé dans une onde électromagnétique de l'ordre du gigahertz dans une cavité résonante, un champ magnétique extérieur modulé est appliqué. L'interaction de la partie magnétique d'une radiation de fréquence ν avec la matière conduit à une absorption d'énergie visible sur un spectre de résonance.

Avantages

La spectroscopie RPE est une technique très sensible qui permet ainsi d'identifier les espèces paramagnétiques et d'avoir des informations sur leur environnement (interactions hyperfines, super-hyperfines ...).



Spectromètre Eleksys E500 en bande X (9 à 10GHz) en onde continue CW- Bruker

- Cavité haute sensibilité "super high-Q cavity"
- Tube de quartz haute pureté diamètre interne 3 mm
- Cellule plate pour les échantillons aqueux

Options disponibles:

- Cryostat à azote température de l'échantillon de 100K à 430 K avec régulation thermique auto
- Cryostat à hélium pompé température de 3K à 300 K avec régulation thermique manuelle

Exemple d'étude

La libération photoinduite de carbènes N-hétérocycliques NHC a été mise en évidence par sa réaction avec un radical mésoyle pour former un adduit radicalaire NHC détectable par spectroscopie de RPE. Figure 3.

Ref: Mixture of Azolium Tetraphenylborate with Isopropylthioxanthone: a New Class of N-Heterocyclic Carbene (NHC) Photogenerator for Polyurethane, Polyester and ROMP Polymers Synthesis, Thi Kim Hoang Trinh and all, Chemistry - A European Journal, Wiley-VCH Verlag, 2019, 25 (39), 9242-9252.

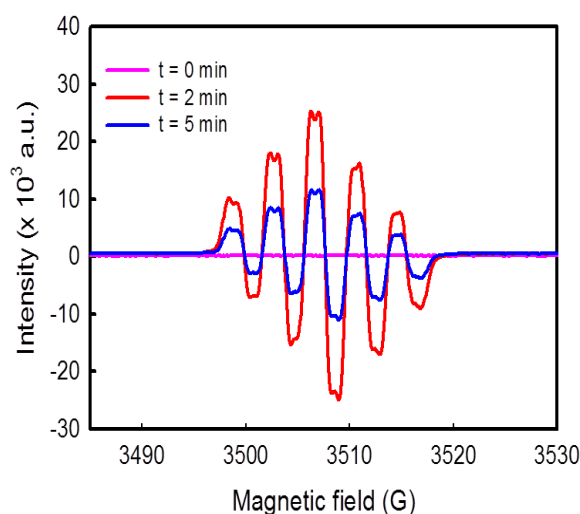


Figure 3: Spectres RPE d'une solution de NHC dans le THF à différentes durées d'irradiation



Secteurs d'applications des deux techniques citées

Applications très vastes dans les domaines tels que : Chimie / Physique / Matériaux / Agroalimentaire / Santé / Géosciences / Pharmaceutique / Biologie / Environnement

Compétences / Expertise

- Mesures magnétiques et Spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique.
- Conseil en instrumentation,
- Mise en œuvre des échantillons et des mesures.

Plus d'informations sur les techniques :

- https://www.fed-chimiebalard.cnrs.fr/IMG/pdf/Presentation_SQUID_RPE_120612_PDF-1.pdf
- Livres : La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique de Patrick Bertrand (fondement et applications)

Procédure à suivre pour prise de rendez-vous ou demande de mesures

Envoyer un mail au responsable technique (Corine Reibel / corine.reibel@umontpellier.fr) en précisant le type de mesures souhaitées et le nombre d'échantillons. Une fiche de demande à remplir vous sera renvoyée.