



**HAL**  
open science

# Utilisation des noyaux actifs en RMN comme sonde de la structure chimique et magnétique locale dans les solides

Gwendal Kervern

## ► To cite this version:

Gwendal Kervern. Utilisation des noyaux actifs en RMN comme sonde de la structure chimique et magnétique locale dans les solides. Chimie théorique et/ou physique. Université de Lorraine, 2024. tel-04529595

**HAL Id: tel-04529595**

**<https://hal.science/tel-04529595>**

Submitted on 2 Apr 2024

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Public Domain

# Utilisation des noyaux actifs en RMN comme sonde de la structure chimique et magnétique locale dans les solides

## MÉMOIRE

présenté et soutenu publiquement le 12 mars 2024

pour l'obtention d'une

**Habilitation à Diriger des Recherches  
de l'Université de Lorraine**

(Chimie-Physique)

par

Gwendal KERVERN

### Composition du jury

<i>Rapporteurs :</i>	Dr. Florent BOUCHER Dr. Giulia MOLLICA Prof. Christian BONHOMME	Directeur de Recherches CNRS, IMN à Nantes Directrice de Recherche CNRS, ICR à Marseille Professeur au LCPMP à Sorbonne Université
<i>Examineurs :</i>	Prof. Sabine BOUGUET-BONNET Prof. Cédric CARTERET Dr. Guido PINTACUDA	Professeure au CRM2 à Nancy Professeur au LCPME à Nancy Directeur de recherches CNRS, CRMN à Lyon
<i>Invité :</i>	Dr. Laurent LE POLLÈS	MCF à l'ENSC Rennes

Mis en page avec la classe thesul.

## Remerciements

Avant toute chose, je tiens à remercier Florent Boucher, Christian Bonhomme et Giulia Mollica d'avoir accepté de rapporter ce manuscrit.

Je veux aussi remercier toutes les personnes que j'ai rencontrées au cours de ma carrière et avec qui j'ai pu collaborer de près ou de loin, ou simplement discuter et apprendre.

Parmi ces personnes, j'accorde une place toute particulière à Guido Pintacuda qui a été plus qu'un encadrant de thèse, ainsi que Laurent Le Pollès avec qui j'échange au moins autant sur la science que sur la mer et les crêpes de sarrasin.

Enfin, je voudrais remercier ma famille : mes sœurs et mes parents qui m'ont toujours soutenu dans ma voie. Et surtout, je veux adresser un immense merci à celle qui m'accompagne indéfectivement en tout depuis 5 ans, Agnès, qui ces derniers mois a fait bien plus que me soutenir : elle m'a supporté!





*À la compagne de toutes mes plongées,  
passées, présentes et à venir...*



# Table des matières

## Chapitre 1

### Présentation

1.1	Curriculum Vitae . . . . .	1
1.1.1	Situation professionnelle . . . . .	1
1.1.2	Formation et diplômes . . . . .	2
1.2	Investissement pédagogique . . . . .	2
1.2.1	Résumé de l'activité d'enseignement . . . . .	2
1.2.2	Activités d'encadrements pédagogiques . . . . .	3
1.2.3	Responsabilités collectives en enseignement . . . . .	3
1.2.4	International . . . . .	3
1.3	Activités collectives . . . . .	3
1.4	Activités de recherche . . . . .	4
1.4.1	Thématiques de recherche . . . . .	4
1.4.2	Collaborations . . . . .	5
1.4.3	Encadrement doctoral et scientifique . . . . .	5
1.4.4	Diffusion et rayonnement . . . . .	5
1.4.5	Responsabilités scientifiques . . . . .	6
1.5	Annexe 1 : tableau des enseignements effectués à la FST de Nancy . . . . .	8
1.6	Annexe 2 : liste exhaustive des publications et communications . . . . .	9
1.6.1	Publications . . . . .	9
1.6.2	Communications scientifiques . . . . .	10
1.7	Annexe 3 : encadrements scientifiques . . . . .	13

## Chapitre 2

### Prologue : contexte de recherche

2.1	Introduction . . . . .	15
2.2	RMN des solides et paramagnétisme . . . . .	16

2.2.1	Matériaux magnétiques : des sujets porteurs . . . . .	16
2.2.2	Le déplacement chimique paramagnétique en RMN des solides . . . . .	18
2.2.3	Effets du paramagnétisme sur la résolution . . . . .	21
2.2.4	Positionnement du problème . . . . .	24

### Chapitre 3

#### Acte I : Méthodes adiabatiques en RMN des solides

3.1	Bases théoriques . . . . .	28
3.1.1	Considérations générales sur l'adiabaticité . . . . .	28
3.1.2	Modulation longitudinale par la rotation à l'angle magique et influence sur la qualité . . . . .	31
3.1.3	Impulsions SHAP . . . . .	31
3.1.4	Impulsions S3AP . . . . .	33
3.2	Utilisations de méthodes adiabatiques dans les solides . . . . .	36
3.2.1	Définition d'une séquence de CPMG adiabatique dans des solides paramagnétiques . . . . .	37
3.2.2	Utilisation de CPMG adiabatique pour l'acquisition d'un signal dans le cas de $T_1$ longs . . . . .	38
3.2.3	Utilisation d'impulsions adiabatiques pour du recouplage REDOR . . . . .	39
3.2.4	Utilisation d'impulsions adiabatiques pour du recouplage SFAM . . . . .	40
3.3	Conclusions sur les méthodes adiabatiques . . . . .	41

### Chapitre 4

#### Acte II : Mesures dans des solides paramagnétiques

4.1	Mesure sur des complexes de métaux de transition . . . . .	44
4.1.1	Détermination de structure et attributions des résonances pour un catalyseur à base de fer haut spin . . . . .	44
4.1.2	Étude d'un réseau organométallique à base de nickel . . . . .	45
4.2	Mesures sur des complexes de lanthanides . . . . .	46
4.2.1	Cristallographie par RMN sur un complexe d'ytterbium dipicolinate . . . . .	47
4.2.2	Mesure de l'anisotropie magnétique locale dans une série d'oxalates de lanthanides . . . . .	48
4.3	Mises en évidence de phénomènes physico-chimiques . . . . .	50
4.3.1	Mise en évidence de largeurs de raies intrinsèques très basses dans les solides paramagnétiques . . . . .	50

4.3.2	Mise en évidence de l'état de spin d'un cobalocène supporté sur polystyrène	50
4.3.3	Mise en évidence de substitutions cationiques dans les birnessites	52
4.4	Conclusion sur les mesures dans les solides paramagnétiques	54

## Chapitre 5

### Intermède

5.1	RMN en l'absence <i>totale</i> de champs magnétiques	55
5.1.1	Détection d'un signal RMN à fréquence extrêmement basse	56
5.1.2	Théorie de la dynamique des spins en champ nul	57
5.1.3	Mise en place d'un spectromètre à champ nul utilisant le parahydrogène comme source de polarisation	59
5.2	Études dynamiques et structurales sur les matériaux lamellaires	60
5.2.1	Présentation des matériaux de type HDL	61
5.2.2	Mesures dynamiques et structurales sur les HDL	62

## Chapitre 6

### Acte III : Travaux en cours

6.1	Paramagnétisme et structure locale	67
6.1.1	Mesures dans des complexes de lanthanides-murexides	67
6.1.2	Sonde pour l'orientation relative des anions dans les HDL	69
6.2	Mesure des paramètres diamagnétiques dans des solides paramagnétiques	71
6.2.1	Étude d'un triradical organoboré	71
6.2.2	Mesure du tenseur d'anisotropie de déplacement chimique diamagnétique dans les oxalates de lanthanides paramagnétiques	72
6.3	Vers des systèmes désordonnés	75
6.3.1	Semi-conducteurs de structure blende	75
6.3.2	Dilution de dysprosium dans un oxalate de lanthane	76
6.3.3	Analyse structurale dans un solide naturel amorphe et paramagnétique	78

## Chapitre 7

### Épilogue : projet de recherche

7.1	Calcul rapide du couplage hyperfin dans des cristaux	82
7.1.1	Étude de nombreux complexes de lanthanides	83
7.1.2	Modélisation <i>ab initio</i>	84
7.1.3	Production d'un programme interfaçable	85

*Table des matières*

---

7.2	Introduction progressive de désordre dans les solides paramagnétiques . . . . .	85
7.3	Introduction progressive de paramagnétisme dans des solides désordonnés . . . . .	87

<b>Bibliographie</b>
----------------------

# Chapitre 1

## Présentation

### Sommaire

---

<b>1.1 Curriculum Vitae</b> . . . . .	<b>1</b>
1.1.1 Situation professionnelle . . . . .	1
1.1.2 Formation et diplômes . . . . .	2
<b>1.2 Investissement pédagogique</b> . . . . .	<b>2</b>
1.2.1 Résumé de l'activité d'enseignement . . . . .	2
1.2.2 Activités d'encadrements pédagogiques . . . . .	3
1.2.3 Responsabilités collectives en enseignement . . . . .	3
1.2.4 International . . . . .	3
<b>1.3 Activités collectives</b> . . . . .	<b>3</b>
<b>1.4 Activités de recherche</b> . . . . .	<b>4</b>
1.4.1 Thématiques de recherche . . . . .	4
1.4.2 Collaborations . . . . .	5
1.4.3 Encadrement doctoral et scientifique . . . . .	5
1.4.4 Diffusion et rayonnement . . . . .	5
1.4.5 Responsabilités scientifiques . . . . .	6
<b>1.5 Annexe 1 : tableau des enseignements effectués à la FST de Nancy</b> . . . . .	<b>8</b>
<b>1.6 Annexe 2 : liste exhaustive des publications et communications</b> . . . . .	<b>9</b>
1.6.1 Publications . . . . .	9
1.6.2 Communications scientifiques . . . . .	10
<b>1.7 Annexe 3 : encadrements scientifiques</b> . . . . .	<b>13</b>

---

## 1.1 Curriculum Vitae

### 1.1.1 Situation professionnelle

#### Depuis 2010

Maître de conférence à l'université de Lorraine, section 31 (nomination 1<sup>er</sup> décembre 2010, titularisation 1<sup>er</sup> décembre 2011) :



- Membre du laboratoire CRM2 (UMR 7036 UL/CNRS), équipe de méthodologie RMN
- Composante d'enseignement : faculté des sciences et technologies (FST) de Nancy, département de chimie

### 2008 – 2010

Post-doctorat au Lawrence Berkeley National Laboratory, équipe de Alexander Pines.

### 2005 – 2008

Thèse de doctorat au laboratoire de chimie de l'ENS Lyon (allocation couplée)

### 2001 – 2005

Élève fonctionnaire-stagiaire à l'école normale supérieure de Lyon.

### 1998 – 2001

Classe préparatoire aux grandes écoles, section PCSI-PC\* du lycée Clemenceau à Nantes.

## 1.1.2 Formation et diplômes

- **2008** : doctorat de chimie physique de l'ENS Lyon, mention très honorable
- **2005** : mastère 2 de chimie physique de Lyon (UCBL), classement 2<sup>e</sup>
- **2005** : agrégation de sciences physiques, option chimie, classement 33<sup>e</sup>
- **2003** : maîtrise de chimie physique, mention assez bien
- **2002** : licence de chimie physique, mention passable
- **2001** : intégration de l'école normale supérieure de Lyon, classement 80<sup>e</sup>

## 1.2 Investissement pédagogique

### 1.2.1 Résumé de l'activité d'enseignement

J'effectue un service d'au moins 192 h chaque année, sauf en 2016-2017 où j'ai obtenu une demi-délégation de l'institut de chimie du CNRS. Depuis quelques années (2018), un manque de personnel impose à l'essentiel des enseignants du département de chimie de la FST des heures supplémentaires (en 2022–2023 mon service totale s'élevait à **259 HEQTD**). Mes heures s'effectuent à la FST, à une exception près en 2012 où j'ai effectué quelques heures de travaux pratiques de chimie générale à l'IUT Brabois (GCGP).

L'essentiel des thématiques que j'enseigne (233h HEQTD en 2022-2023) sont de la chimie-physique, dans le cadre de cours magistraux (89 HEQTD), enseignements intégrés (91 HEQTD) TD (51HEQTD) et TP (23HEQTD) dans des niveaux allant de la licence (174 HEQTD) au master (85 HEQTD). Dans les thématiques autres que la chimie physique, j'ai pris la charge d'**enseignant référent** pour un groupe d'étudiants en première année de licence (portail physique-chimie).

**Préparation aux concours** : à l'initiative de Cédric Carteret, et en concertation avec Corinne Comoy, Erwan André et Christophe Rapin, je participe à l'équipe pédagogique qui suit et propose des préparations spécifiques aux étudiants de la classe préparatoire universitaire qui souhaiteraient passer les concours d'entrée aux grandes écoles. Ce travail collectif a notamment permis en 2021 à M<sup>me</sup> Marie Bagrel d'intégrer l'école normale supérieure de Lyon par le second concours.

**Prise en charge de la CPU-PC** : dans la continuité de mon implication en classe préparatoire universitaire, je prendrai la suite de M. Carteret à la direction de la CPU-PC à partir de septembre 2024. À ce titre, nous organisons un passage de relais sur les années 2022–2023 et 2023–2024.

## 1.2.2 Activités d'encadrements pédagogiques

Depuis mon arrivée à Nancy en décembre 2010, j'ai encadré 4 stages de L3, 3 stages de M1 et 2 stages de M2.

## 1.2.3 Responsabilités collectives en enseignement

**Groupe de travail licence pour l'habilitation 2023** : je suis depuis septembre 2021 impliqué dans la mise en place de la future licence à partir de septembre 2023 (mise en place repoussée à 2024 à cause du COVID). Dans ce groupe sont discutés notamment la nouvelle architecture (portail pluridisciplinaire, approche par compétence) ainsi que les contenus des programmes.

**Passage de relai CPU-PC** : Je prendrai en 2024 la co-direction de la CPU-PC de la FST de Nancy avec M. Nicolas Claiser et en remplacement de M. Cédric Carteret. À ce titre, nous avons mis en place un passage de relai pour cette direction de la CPU sur les 2 années scolaires en cours et à venir.

**Participation à des salons d'orientation et de promotion de nos formations** : au titre de futur responsable de la CPU-PC, j'ai représenté cette formation dans divers salons et journées portes ouvertes comme par exemple les salons Oriaction qui se sont tenus du 24 au 26 novembre 2022 à Metz et du 23 au 25 novembre 2023 à Nancy, ainsi qu'à la journée portes ouvertes de la FST de Nancy le 4 février 2023.

## 1.2.4 International

Il est à noter que j'ai effectué à l'automne 2011 une semaine de **cours sur la RMN des solides** à l'université de Sains (**Penang, Malaisie**) en compagnie de Pierre Mutzenhardt et Marie-Christine Averlant-Petit, ainsi qu'une séance de **travaux pratiques** sur aider le personnel de cette université à prendre en main leur nouveau matériel de RMN des solides.

## 1.3 Activités collectives

- **Assistant de prévention** : j'ai eu la charge, entre 2016 et 2018 de superviser la sécurité du travail dans les locaux de l'équipe de méthodologie RMN du CRM2. Dans ce cadre, et en coordination avec Sandrine Mathiot pour l'établissement du document unique pour tout le laboratoire CRM2, j'ai eu la charge de la vérification des points de sécurité dans les différentes pièces et la mise en place d'améliorations le cas échéant, la gestion du cahier hygiène et sécurité pour l'équipe RMN et la gestion du stock de produits et l'évacuation des déchets.
- **Conseil de laboratoire** : j'ai été membre élu au conseil du laboratoire CRM2 de janvier 2018 à décembre 2023
- **Conseil de secteur PGCM de la FST** : j'ai été membre élu au conseil de secteur Physique, Géoscience, Chimie et Mécanique de janvier 2018 à décembre 2022
- **Membre élu du bureau du département de chimie de la FST** depuis septembre 2021

## 1.4 Activités de recherche

### 1.4.1 Thématiques de recherche

Mes activités de recherche s'inscrivent dans un projet global de développements méthodologiques pour la RMN des solides. Dans ce cadre, mes recherches s'orientent suivant deux axes : le développement à proprement parler, et les applications à des mesures dans des matériaux complexes. Le second axe est lui même divisé en deux parties : étude de structure et dynamiques dans des matériaux lamellaires complexes et mesures pour la RMN des solides paramagnétiques.

- *Développement de méthodes de RMN solide à base d'impulsions adiabatiques.* Si la faiblesse de la RMN est la sensibilité, sa grande force est la précision des mesures qu'elle permet d'effectuer. La RMN du solide pose toutefois certaines difficultés qui nécessitent des développements méthodologiques afin de hiérarchiser la multitude d'interactions en présence. Ces développements méthodologiques sont basés sur des séquences d'impulsions radiofréquence utilisant des impulsions de formes simples. Dans la ligne de mes travaux de thèse, qui ont consisté à adapter l'utilisation d'impulsions plus complexes (dites adiabatiques) à la RMN des solides, nous développons actuellement des nouvelles méthodes pour améliorer ces séquences en remplaçant les impulsions simples par ces impulsions plus performantes. Ces travaux combinent ma spécialisation dans le développement de méthodes adiabatiques, avec la spécialisation en développement de séquences d'impulsions dans les solides de l'équipe de RMN du professeur Olivier Lafon à Lille.
- *Analyse structurale sur des matériaux complexes.* Ma principale activité dans ce domaine est liée à la thèse de M. Di Bitetto que j'ai co-encadré d'octobre 2014 à octobre 2017 et qui concerne les hydroxydes doubles lamellaires. Ces matériaux sont constitués de feuillets minéraux cationiques entre lesquels des anions s'intercalent pour former une structure électriquement neutre. Dans ce cadre, nous mettons en application les méthodes développées en RMN des solides pour tenter de mesurer des interactions entre les anions et les feuillets, en collaboration avec la plateforme de très grands instruments de recherche située à Lille. Mon activité dans le domaine de la caractérisation structurale dans les solides s'étend aussi à l'étude de mécanisme de formation de gels (en collaboration avec Marie-Christine Averlant Petit, du LCPM, UL), et aux interactions au sein d'un complexe supramoléculaire au sein d'une cyclodextrine (en collaboration avec Florence Dumarçay-Charpentier, du L2CM, UL). Depuis quelques années, une collaboration avec Olivier Pagès, du LCPA2MC, UL) m'a permis de travailler sur des semi-conducteurs à base de chalcogènes (tellure et sélénium) afin d'étudier la distribution des environnements dans ce type de solides.
- *Étude du magnétisme local par RMN des solides.* Dans le cadre de la thèse de M. Ridvan Ince que j'ai coencadré d'octobre 2019 à décembre 2022 et en collaboration avec Laurent Le Pollès de l'ISC Rennes, nous avons développé un nouvel outil d'analyse du magnétisme à l'échelle de la molécule. Ce type d'étude est très porteur en ce sens qu'il aide au développement de matériaux novateurs pour les nouvelles technologies de l'information. Là où la compréhension de ces phénomènes est à l'heure actuelle soumise à de fortes contraintes (cristallinité et taille des échantillons, infrastructures expérimentales coûteuses), nous proposons d'utiliser les noyaux actifs en RMN comme des espions du magnétisme local. Un **logiciel libre** est en cours de développement et plusieurs matériaux et complexes magnétiques sont actuellement à l'étude.

## 1.4.2 Collaborations

Mes activités se font au sein de nombreuse collaboration en France :

- Avec Florence Dumarçay-Charpentier au L2CM (**Nancy**, 2016), j'ai travaillé sur la caractérisation d'interactions hôte-invité dans les cyclodextrines fonctionnalisées.
- Avec Cédric Carteret, Romain Coustel et Erwan André au LCPME (**Nancy** 2017-présent), j'ai travaillé (notamment dans le cadre de la thèse d'Arnaud Di Bitetto) sur des matériaux lamellaires, paramagnétiques ou non.
- Avec Olivier Lafon (**Lille**, 2018), nous avons travaillé sur des séquences de recouplage adiabatiques en RMN des solides.
- Avec Carole Gardiennet du CRM2 (**Nancy**) et Olivier Pagès au LCPA2MC (**Metz**, 2018-présent), nous avons travaillé sur la caractérisation de semi-conducteurs à base de chalcogènes
- Avec Nicolas Claiser au CRM2 (**Nancy**), Laurent Le Pollès, Éric Furet et Thierry Guizouarn (**Rennes**, 2018-présent) nous avons collaboré dans le cadre de la thèse de Ridvan Ince pour caractériser le tenseur de susceptibilité magnétique locale dans une série d'oxalates de lanthanides.
- Avec Jésus Raya (**Strasbourg**, 2020), nous avons travaillé à attribuer les déplacements chimiques dans un composé paramagnétique solide et caractériser le nombre de proton dans la structure d'un réseau organométallique.
- Avec Laurent Le Pollès et Claire Roiland (**Rennes**, 2022-présent) nous avons collaboré autour de méthodologie RMN ultra rapide pour la détermination de structure d'un minéral amorphe et paramagnétique : la chrysocolle.

## 1.4.3 Encadrement doctoral et scientifique

### Encadrement doctoral

En plus des divers stages de licence et master 1 présentés plus haut, j'ai coencadré **2 thèses** soutenues :

- Arnaud Di Bitetto, co-encadrée avec Cédric Carteret et soutenue en octobre 2017
- Ridvan Ince, co-encadrée avec Sabine Bouguet-Bonnet soutenue le 14 décembre 2022

Précédemment à ces thèse, j'ai encadré ces deux étudiants en stage de master 2<sup>e</sup> année dans les 6 mois qui ont précédé le début de leur thèse.

**Comité de suivi** Membre du comité de suivi de Sara ASSAINI, sous la direction de Michel François et Thomas Mazet, à l'institut Jean Lamour (début de la thèse : octobre 2019)

## 1.4.4 Diffusion et rayonnement

### Comités

**Participation à un comité de sélection** : j'ai été sollicité au printemps 2012 pour participer au comité de sélection pour le poste de maître de conférence numéro 4015 en section 33 à Lille dans l'unité de catalyse et de chimie du solide (UCCS, UMR 8181 Université de Lille - CNRS).

**Membre de comité éditorial** : pour la revue Concepts in Magnetic Resonance A.

## Diffusion du savoir scientifique et vulgarisation

**Pint of science 2018 et 2019.** Avec Axel Gansmüller, Benoît Guillot, Théo Leduc, Nicolas Claiser et Maxime Deutsch (CRM2), nous avons présenté en 2018 et 2019 un événement Pint Of Science intitulé "comment se voient et s'entendent les molécules" :

— <https://pintofscience.fr/event/commentsevoientlesmolecules>

— <https://pintofscience.fr/event/comment-voir-entendre-toucher-les-molcules>

**Fête de la science 2018, 2019 et 2022-2023** En collaboration avec Axel Gansmüller du CRM2, Jean-Christophe Perrin, Didier Stemmelen et Maude Ferrari du LEMTA

**Animation d'un stand pour les olympiades** avec Vérel Che-Dji, le 3 février 2023

### 1.4.5 Responsabilités scientifiques

À ce jour, nous avons tenté 2 dépôts d'ANR avec Erwan André et Cédric Carteret (j'étais porteur pour la première tentative) et 4 avec Laurent le Pollès (porteur pour tous), pour l'instant sans succès. Les préparations de soutenances de thèse pour Ridvan Ince l'an dernier et d'habilitation à diriger de recherches cette année ne m'ont pas permis de déposer de projet ANR depuis 2 ans.

**Organisation d'une école thématique** de recherche sur l'utilisation du logiciel libre de traitement de données RMN ssNake. Cette journée a été mise en place avec le groupement Grand Bassin Parisien de RMN. Les organisateurs sont : Franck Fayon du CEMHTI d'Orléans, Laurent Le Pollès de l'Institut de Chimie de Rennes, Julien Trébosc de l'UCCS de Lille et moi-même.



## 1.5 Annexe 1 : tableau des enseignements effectués à la FST de Nancy

Années	Niveau	Intitulé de cours	Formation	Effectifs	Volume
2010-2016	L2 SV	Introd. à la RMN*	FI (prés.)	30 – 50	10h CM +6h TD
2010-2018	L1 PC	T.P. chimie g <sup>ale</sup>	FI (prés.)	18	30h TP
2010-2018	L1 SV	T.P. chimie g <sup>ale</sup>	FI (prés.)	18	30h TP
2010-2022	L1 PC	Chimie g <sup>ale</sup>	FI (prés.)	20 – 30	30h EI
2010-2016	L3 C	Introd. à la RMN*	FI (prés.)	30 – 50	20h CM +10h TD
2010-2016	L3 SPC	Spectroscopies	FI (prés.)	20 – 30	10h CM +6h TD
2012	IUT (1A)	T.P. chimie g <sup>ale</sup>	FI (prés.)	18	24h TP
2018-2022	CPU 1	Compléments équilibres*	FI (prés.)	15 – 20	9h EI
2018-2022	L2 (C+PCE)	Introd. Aux spectroscopies*	FI (prés.)	100 – 120	10h CM +12h TD
2018-2022	CPU 2	Compléments ana- lyses chimiques*	FI (prés.)	10 – 15	8h EI
2018-2022	CPU 2	Compléments thermo+cinétique*	FI (prés.)	10 – 15	12h EI
2018-2022	CPU 2	Préparation aux concours*	FI (prés.)	10 – 15	9h EI
2018-2022	CPU 1 et 2	Colles*	FI (prés.)	10 – 15	6h TD
2018-2022	L2 C	Introd. à la trans- formée de Fourier*	FI (prés.)	60 – 80	12h CM +8h TD
2020-2022	L2 (C+PCE)	Cinétique Chimique*	FI (prés.)	100 – 120	8h CM +8h TD +12h TP
2010-2016	M1 SAMS	Spectrosc. RMN*	FI (prés.)	20 – 30	10h CM 10h TD
2010-2018	M1 SAMS	RMN approfondie*	FI (prés.)	15 – 20	20h CM +10h TD +12h TP
2018-2020	M1 CPM	T.P. Anglais*	FI (prés.)	15 – 25	20h TP
2018-2022	M1 CPM	T.P. transverses	FI (prés.)	15 – 25	8h TP
2018-2022	M1 CPM	T.P. RMN approf.*	FI (prés.)	10 – 15	12h TP
2010-2016	M2 SAMS	RMN et IRM*	FI (prés.)	10 – 15	8h CM +4h TP
2018-2022	M2 CPM	RMN et IRM	FI (prés.)	10 – 15	6h CM +8h TP
2018-2022	M2 CDSE	Spectrosc. RMN, IR et Raman	FI (prés.)	10 – 15	6h CM +3h TD
2018-2022	M2 SGM	Spectrosc. dans les solides	FI (prés.)	10 – 15	8h CM +2h TD
2018-2022	M2 CADFA	Résonance Magné- tique Nucléaire IR et RMN	FI+FC (dist.)	8 – 12	10h EQTD +6h TP

les enseignement marqués d'une étoile sont ceux dont je suis ou j'ai été responsable à 100%. Les documents de cours sont placés dans l'environnement Arche. Des photocopies et présentations en diaporamas sont disponibles dans toutes les enseignements dont je suis ou ai été responsable.

## 1.6 Annexe 2 : liste exhaustive des publications et communications

### 1.6.1 Publications

1. **G. Kervern**, G. Pintacuda, Y. Zhang, Oldfield, C. Roukoss, E. Kuhn, E. Herdtweck, J.-M. Basset, S. Cadars, A. Lesage, C. Coperet and L. Emsley "Solid-state NMR of a paramagnetic DIAD-Fe(II) catalyst : sensitivity, resolution enhancement, and structure-based assignment" J. Am. Chem. Soc., **2006**, 128, 13545–13552
2. **G. Kervern**, G. Pintacuda and L. Emsley "Fast adiabatic pulses for solid-state NMR of paramagnetic systems" Chem. Phys. Lett., **2007**, 435, 157-162
3. **G. Kervern**, S. Steurnagel, F. Engelke, G. Pintacuda and L. Emsley "Absence of Curie relaxation in paramagnetic solids yields long 1H coherence lifetimes" J. Am. Chem. Soc., **2007**, 129, 14118
4. M. Deschamps, **G. Kervern**, G. Pintacuda, L. Emsley, D. Massiot, P.G. Grandinetti "Superadiabaticity in magnetic resonance" J. Chem. Phys. **2008** 129
5. **G. Kervern**, A. D'Aléo, L. Toupet, O. Maury, L. Emsley and G. Pintacuda, "Crystal structure determination of powdered paramagnetic lanthanide complexes by proton NMR." Angew. Chem. Int. Ed. **2009**, 48, 2732
6. J. Estephane, E. Groppo, J. Vitillo, A. Damin, D. Gianolio, C. Lamberti, S. Bordiga, A. E. Quadrelli, J.-M. Basset, **G. Kervern**, L. Emsley, G. Pintacuda and A. Zecchina, "A Multi-Technique Approach to Spin-Flips for Cp<sub>2</sub>Cr(II) Chemistry in Confined State" J. Phys. Chem. C, **2010**, 114, 4451–4458
7. A. J. Pell, **G. Kervern**, L. Emsley, M. Deschamps, D. Massiot, G. Pintacuda, "Broadband inversion for MAS NMR with single-sideband-selective adiabatic pulses" J. Chem. Phys. **2011** 134
8. T. Theis, P. Ganssle, **G. Kervern**, S. Knappe, J. Kitching, M. P. Ledbetter, D. Budker and A. Pines, "Parahydrogen-enhanced zero-field nuclear magnetic resonance", Nature Physics **2011**, 7, 571
9. T. Theis, M. P. Ledbetter, **G. Kervern**, J. W. Blanchard, M. C. Butler, H. D. Shin, D. Budker, and A. Pines, "Zero-field NMR spectroscopy enhanced by parahydrogen in reversible exchange" Journ. Am. Chem. Soc. **2012**, 134(9), 3987-3990
10. G. Pintacuda, **G. Kervern**, "Paramagnetic Solid-State Magic-Angle Spinning NMR Spectroscopy" Topics in Current Chemistry **2013** (335)
11. **G. Kervern**, T. Theis, M. Butler, M. P. Ledbetter, D. Budker and A. Pines, "Parahydrogen-induced polarization at zero magnetic field" J. Chem. Phys. **2013** (138)



12. F. Ingrosso, M. Altarsha, F. Dumarcay, **G. Kervern**, D. Barth, A. Marsura, M.F. Ruiz-Lopez, "Driving Forces Controlling Host-Guest Recognition in Supercritical Carbon Dioxide Solvent" *Chem. Eur. Journ.* **2016** (22)
13. A. Di Bitetto, **G. Kervern**, E. André, P. Durand, C. Carteret, "Carbonate-Hydrogenocarbonate Coexistence and Dynamics in Layered Double Hydroxides" *J. Phys. Chem. C* **2017** (121)
14. A. Di Bitetto, E. André, C. Carteret, P. Durand, **G. Kervern**, "Probing the Dynamics of Layered Double Hydroxides by Solid-State  $^{27}\text{Al}$  NMR Spectroscopy" *J. Phys. Chem. C* **2017** (121)
15. H. Nagashima, A.S.L. Thankamony, J. Trebosc, L. Montagne, **G. Kervern**, J.P. Amoureux, O. Lafon, "Observation of proximities between spin-1/2 and quadrupolar nuclei in solids : Improved robustness to chemical shielding using adiabatic symmetry-based recoupling." *SOLID STATE NMR* **2018** (94)
16. H. Boumaiza, A. Renard, M.R. Robinson, **G. Kervern**, L. Vidal, C. Ruby, L. Bergaoui, R. Coustel "A multi-technique approach for studying Na triclinic and hexagonal birnessites." *JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY* **2019** (272)
17. **G. Kervern** "NMR Multiplet Interpretation : an Infographic Walk-through" *JOURNAL OF APPLIED CRYSTALLOGRAPHY* **2020** (53) (Book Review)
18. M. Shoker, O. Pagès, V. Torres, A. Polian, J.P. Itié, G. Pradhan, C. Narayana, M. Rao, R. Rao, C. Gardiennet, **G. Kervern**, K. Strzałkowski, F. Firszt "Phonon-based partition of (ZnSe-like) semiconductor mixed crystals on approach to their pressure-induced structural transition" *Scientific Reports* **2020** (10)
19. A. Das, H. Jobelius, J. Schleinitz, S. Gamboa-Ramirez, G. Creste, **G. Kervern**, J. Raya, N. Le Breton, A. Guenet, Z. Boubegtiten-Fezoua, L. Grimaud, M. Orio, G. Rogez, P. Hellwig, S. Choua, S. Ferlay, M. Desage-El Murr "A hybrid bioinspired catechol-alloxazine triangular nickel complex stabilizing protons and electrons" *Inorg. Chem. Front.* **2021** (8)
20. M. Shoker, T. Alhadad, O. Pagès, V. Torres, A.V. Potsnikov, A. Polian, R.H. Hussein, G. Pradhan, C. Narayana, C. Gardiennet, **G. Kervern**, L. Nataf, S. Ravy, J.P. Itie, K. Strzałkowski, A. Marsed, F. Firszt "Exceptional phonon point versus free phonon coupling in  $\text{Zn}_{1-x}\text{BexTe}$  under pressure : an experimental and ab initio Raman study" *Scientific Reports* **2022** (12)
21. M. Bachmann, S.D. Martens, Y. Le Brech, **G. Kervern**, R. Bayreuther, O. Steinhöfel and A. Zeyner "Physicochemical characterisation of barley straw treated with sodium hydroxide or urea and its digestibility and in vitro fermentability in ruminants". *Scientific Reports* **2022** (12)
22. R. Ince, A. Doudouh, N. Claiser, É. Furet, T. Guizouarn, L. Le Pollès and **G. Kervern** "Determining Local Magnetic Susceptibility Tensors in Paramagnetic Lanthanide Crystalline Powders from Solid-State NMR Chemical Shift Anisotropies", *Journal of Physical Chemistry A*, **2023**, (127) (doi : 10.1021/acs.jpca.2c06955)

## 1.6.2 Communications scientifiques

### Communications orales

*Conférences internationales*

1. **G. Kervern**, G. Pintacuda and L. Emsley “*Solid-State NMR of Paramagnetic Compounds*”, **communication orale**, Second International Meeting of the Institute of Metals in Biology, Autrans (France), 24-27 Septembre 2006
2. **G. Kervern**, E. André, J.Fahel, C. Carteret, “*Dynamics of Intercalated Anions In Layered Double Hydroxides*”, **communication orale**,  $V^{th}$  International workshop on Layered Materials, Mulhouse (France), 27-29 août 2014
3. O. Cuisinier, **G. Kervern**, “*Chemo-mechanical couplings characterisation by nuclear magnetic resonance in lime-treated soils*” **communication orale**,  $3^{rd}$  International Symposium on Geomechanics from Micro to Macro, Cambridge (Royaume-Uni) 1-3 septembre 2014
4. A. Di Bitetto, **G. Kervern**, C. Carteret, “*NMR study of structure and dynamics in Mg/Al layered double hydroxides*”, **communication orale**, Conférence Euroclay, Edimbourg (Ecosse), 5-10 juillet 2015
5. A. Di Bitetto, **G. Kervern**, P. Durand, E. André, C. Carteret, “*Investigation of carbonate-containing layered double hydroxides by solid-state NMR and vibrational spectroscopies*”, **communication orale**, Conférence du Germ, Lisbonne (Portugal), 19-23 avril 2016
6. A. Di Bitetto, **G. Kervern**, P. Durand, E. André, C. Carteret, “*Carbonate-bicarbonate coexistence and dynamics in layered double hydroxides*”, **communication orale**,  $VI^{th}$  International Workshop on Layered Materials, Kutná Hora (République Tchèque), 5-9 septembre 2016
7. **G. Kervern**, M. Diallo, N. Claiser, L. Le Pollès, K. Bernot, A. Di Bitetto, P. Durand, E. André, C. Carteret, H. Boumaiza, R. Coustel “*Solid-state NMR as a probe for electronic structure in paramagnetic systems*”, **table ronde**,  $10^{th}$  Alpine Conference on Solid State NMR, Chamonix (France), 10-14 septembre 2017
8. **R. Ince**, N. Claiser, L. Le Pollès, T. Guizouarn, **G. Kervern**, “*Utilization of solid-state NMR to determine the local magnetic susceptibility*”, **présentation orale**, Euromar (Utrecht, 10-14 juillet 2022)

*Conférences nationales et séminaires invités*

1. **G. Kervern**, G. Pintacuda and L. Emsley “*Solid-State NMR of Paramagnetic Compounds*”, **communication orale**,  $9^e$  Journée RMN Rhône-Alpes, Lyon (France), 3 Novembre 2006
2. **G. Kervern**, G. Pintacuda and L. Emsley “*Solid-State NMR of Paramagnetic Compounds*”, **communication orale**, Réunion de Travail RMN du Solide de La Baume”, La Baume (France), 27-30 Novembre 2006
3. **G. Kervern**, A. Di-Bitetto, E. André, C. Carteret, « *Étude par RMN d’hydroxydes doubles lamellaires carbonatés* », **communication orale** Conférence du Germ, Biarritz (France), 1-6 juin 2014
4. **G. Kervern**, A. Di Bitetto, E. André, C. Carteret, G. Pintacuda. “*New developments in solid-state NMR studies of structure and dynamics in LDH materials*” **invitation pour un séminaire** au département de physique, chimie et pharmacie de l’université du sud Danemark par Ulla Gro Nielsen (6 mai 2016)
5. R. Coustel, H. Boumaiza, **G. Kervern**, C. Despas, G. Medjahdi, L. Bergaoui, C. Ruby « *Réactivité de la birnessite vis-à-vis de l’ion ammonium* » **communication orale**, Colloque du Groupe Français d’Études des composés d’insertion (Saint-Dié des Vosges, 20-23 mars 2017)

6. **G. Kervern**, M. Diallo, N. Claiser, L. Le Pollès, K. Bernot, A. Di Bitetto, P. Durand, E. André, C. Carteret, H. Boumaiza, R. Coustel “*Solid-state NMR as a probe for electronic structure in paramagnetic systems*” **invitation pour un séminaire** de laboratoire à l’institut de chimie de Rennes par Laurent le Pollès (9 juin 2017)
7. **G. Kervern**, M. Diallo, N. Claiser, L. Le Pollès, K. Bernot, A. Di Bitetto, P. Durand, E. André, C. Carteret, H. Boumaiza, R. Coustel “*Solid-state NMR as a probe for electronic structure in paramagnetic systems*” **invitation pour un séminaire** de laboratoire au CEMHTI à Orléans par Élodie Salager (30 novembre 2017)
8. R. Ince, N. Claiser, S. Bonnet, M. Diallo, **G. Kervern** “*The magnetic spy : probing local magnetic properties with solid-state NMR*” **communication orale**, Conférence du Germ (en ligne, 6 – 12 avril 2021).
9. **G. Kervern**, R. Ince, M. Diallo, N. Claiser, L. Le Pollès, K. Bernot, T. Guizouarn, A. Di Bitetto, P. Durand, E. André, C. Carteret, H. Boumaiza, R. Coustel, J. Raya, G. Rogez, M. Desage-El Murr “*Paramagnetic NMR shift tensors in systems with localized electron spins. Theoretical and experimental considerations and applications.*” **conférence plénière invité**, Réunion du groupe de travail Grand Bassin Parisien (Rennes, 3 juin 2022)
10. R. Ince, N. Claiser, M. Diallo, L. Le Pollès, **G. Kervern**, « *Utilisation de la RMN du solide paramagnétique pour déterminer le tenseur de susceptibilité magnétique local* » **présentation orale**, Réunion du groupe de travail Grand Bassin Parisien (Rennes, 3 juin 2022)

## Posters

1. **G. Kervern**, A. D’Aléo, O. Maury, L. Toupet, G. Pintacuda and L. Emsley “*New tools for the structural determination of molecular paramagnetic complexes in powder form*”, **poster**, Euromar, Tarragone (Espagne), 1-6 juillet 2007
2. **G. Kervern**, G. Pintacuda, P.J. Grandinetti, M. Deschamps, D. Massiot and L. Emsley “*Adiabaticity in solid-state NMR*”, **poster**, 5<sup>th</sup> Alpine conference on Solid State NMR, Chamonix (France), 9-13 septembre 2007
3. **G. Kervern**, G. Pintacuda, P.J. Grandinetti, M. Deschamps, D. Massiot and L. Emsley “*Superadiabatic pulses in NMR*”, **poster**, 49<sup>th</sup> ENC, Asilomar (CA), 9-14 mars 2008
4. T. Theis, **G. Kervern**, I. Koptuyug, A. Pines, “*Remote detection imaging enhanced by parahydrogen-induced polarization*”, **poster**, 50<sup>th</sup> ENC, Asilomar (CA), 29 mars-3 avril 2009
5. T. Theis, **G. Kervern**, I. Koptuyug, A. Pines, “*Remote detection imaging enhanced by parahydrogen-induced polarization*”, **poster**, 6<sup>th</sup> Alpine Conference on Solid State NMR, Chamonix (France), 13-17 septembre 2009
6. T. Theis, **G. Kervern**, M. Ledbetter, D. Budker, A. Pines, “*Parahydrogen-induced polarization for zero-field NMR : NMR without magnets*”, **poster**, Euromar, Francfort (Allemagne), 20-25 août 2011
7. **G. Kervern**, A. Gansmüller, M. Alili, E. André, C. Carteret, “*NMR study of structure and dynamics in Mg/Al layered double hydroxydes : an anionic approach*”, **poster**, 8<sup>th</sup> Alpine Conference, Chamonix (France), 8-12 septembre 2013

8. A. Di Bitetto, **G. Kervern**, C. Carteret, “*Nanocage structure derived from cyclodextrin-intercalated layered materials*”, **poster**, Conférence Euroclay, Edimbourg (Ecosse), 5-10 juillet 2015
9. **G. Kervern**, A. Di Bitetto, E. André, C. Carteret, “*NMR study of anionic structure and dynamics in Mg/Al layered double hydroxydes*”, **poster**, 9<sup>th</sup> Alpine Conference on Solid State NMR, Chamonix (France), 13-17 septembre 2015
10. A. Di Bitetto, **G. Kervern**, P. Durand, E. André, C. Carteret, “*Dynamics probed by <sup>27</sup>Al solid-state NMR in layered double hydroxydes*”, **poster**, Conférence du Germ, Lisbonne (Portugal), 19-23 avril 2016
11. A. Di Bitetto, **G. Kervern**, P. Durand, E. André, C. Carteret, “*<sup>27</sup>Al solid-state NMR probe for dynamics in layered double hydroxides*”, **poster**, VI<sup>th</sup> International Workshop on Layered Materials, Kutná Hora (République Tchèque), 5-9 septembre 2016
12. **G. Kervern**, A. Di Bitetto, E. André, C. Carteret “*Probing interlayer anionic structure with paramagnetic solid-state NMR*”, **poster** Euromar (Nantes, 1-5 juillet 2018).
13. R. Ince, N. Claiser, T. Mazet, **G. Kervern** “*The magnetic spy : probing local magnetic properties with solid-state NMR*”, **poster**, Euromar (en ligne, 2– 5 Juillet 2021).
14. R. Ince, N. Claiser, A. Doudouh, L. Le Pollès, T. Guizouarn, J. Raya, G. Rogez, M. Desage-El Murr, **G. Kervern** “*Extracting diamagnetic chemical shift tensors parameters in paramagnetic systems with combined SQUID and NMR measurements*”, **poster**, Euromar (Utrecht, 10–14 juillet 2022)

## 1.7 Annexe 3 : encadrements scientifiques

### Thèses :

- Thèse **soutenue** de Arnaud DI BITETTO, en codirection (50%) avec Cédric CARTERET : étude structurale et dynamique d’hydroxydes doubles lamellaires : du matériau carbonaté aux hybrides organo-minéraux.

Date de début de la thèse : 01/10/2014

Date de soutenance : 13/10/2017

2 articles publiés, Arnaud DI BITETTO est maintenant ingénieur en recherche et développement dans l’entreprise Thermo-Fischer à Paris.

- Thèse **soutenue** de Ridvan INCE en codirection (50%) avec Sabine BOUGUET-BONNET : étude du magnétisme moléculaire local par RMN des solides paramagnétiques à haute résolution.

Date de début de la thèse : 01/10/2019

Date de soutenance : 14/12/2022

1 article publié, 2 articles en cours de rédaction.

### Stages de M2 :

- Février – Juillet 2014 : encadrement du stage de M2 (chimie) de M. Arnaud DI BITETTO, en coencadrement avec Cédric Carteret : intercalation de cyclodextrines anioniques dans les HDL : synthèse et études spectroscopiques.

- Janvier – Juillet 2019 : encadrement du stage de M2 (CDSE) de M. Ridvan INCE : Étude du magnétisme moléculaire local par RMN des solides paramagnétiques à haute résolution.



# Chapitre 2

## Prologue : contexte de recherche

### Sommaire

---

<b>2.1 Introduction</b> . . . . .	<b>15</b>
<b>2.2 RMN des solides et paramagnétisme</b> . . . . .	<b>16</b>
2.2.1 Matériaux magnétiques : des sujets porteurs . . . . .	16
2.2.2 Le déplacement chimique paramagnétique en RMN des solides . . . . .	18
2.2.3 Effets du paramagnétisme sur la résolution . . . . .	21
2.2.4 Positionnement du problème . . . . .	24

---

### 2.1 Introduction

Je fais le choix de présenter ici brièvement, et dans un ordre que j'espère logique à défaut d'être chronologique les travaux que j'ai effectués tout au long de ma carrière. Ils traitent de sujets essentiellement centrés sur les mesures et les développements méthodologiques en RMN en général et dans les solides paramagnétiques en particulier, et alimentent encore aujourd'hui mes projets de recherche.

C'est en 2<sup>e</sup> année à l'ENS de Lyon que j'ai découvert la méthodologie RMN grâce aux cours de Lyndon Emsley. J'ai effectué mes stages de maîtrise, de M2 ainsi que ma thèse sur la RMN haute résolution des solides paramagnétiques au sein de son équipe puis de son laboratoire.

Mes années de post-doctorat au sein du Pines Laboratory à Berkeley m'ont permis de faire une parenthèse sur la RMN des solides et de m'intéresser à des développements plus « exotiques ». Lors d'une collaboration avec Dmitri Budker, j'ai ainsi pu participer au développement de la RMN à ultra-bas champ.

Depuis mon intégration dans l'équipe de méthodologie RMN du CRM<sup>2</sup> j'ai repris les thématiques de méthodologie RMN dans les solides, appliquées à des solides para- mais aussi diamagnétiques. Mes projets en cours qui se placent dans la suite de la thèse de M. Ince portent sur la RMN des composés paramagnétiques, et dans ce cadre je collabore aussi avec Laurent Le Pollès à l'ENSC Rennes ainsi qu'avec Jésus Raya de l'université de Strasbourg. Cependant, nombre de mes projets mettant en œuvres des applications des méthodes que j'ai pu développer portent aussi sur des objets d'étude diamagnétiques, comme certains hydroxydes doubles lamellaires (HDL) avec

Erwan André et Cédric Carteret (autour de et à la suite de la thèse de Arnaud Di Bitetto), ainsi que sur des semi-conducteurs hybrides à base de zinc et de chalcogénures avec Carole Gardiennet et Olivier Pagès.

## 2.2 RMN des solides et paramagnétisme

Les solides paramagnétiques présentent des caractéristiques très particulières pour la RMN. La notion de déplacement chimique, fortement associée à la notion de densité électronique a fait le succès de la RMN dans les domaines de la chimie de synthèse et la biologie structurale.

Cependant, le paramagnétisme remet complètement en question la vision intuitive du déplacement chimique comme un reflet de la densité électronique autour du noyau observé. L'interaction hyperfine, grâce à différents vecteurs peu intuitifs, domine les interactions proportionnelles au champ magnétique appliqué, et il n'est plus possible d'utiliser des tables phénoménologiques reliant la mesure du déplacement chimique à l'environnement chimique des noyaux observés.

Non content de dominer les effets de déplacement chimique, le paramagnétisme peut avoir des conséquences importantes sur les temps de relaxation longitudinale et transverse des noyaux observés. En règle générale, ces temps de relaxation sont fortement raccourcis, ce qui permet d'acquérir des spectres à haut débit, mais avec une résolution impactée.

La résolution sera d'autant plus réduite qu'en RMN des solides, le paramagnétisme engendre des effets d'inhomogénéité du champ au sein de l'échantillon bien plus importants que dans les cas diamagnétiques, augmentant d'autant la largeur de raie en distribuant les résonances au sein de l'échantillon.

### 2.2.1 Matériaux magnétiques : des sujets porteurs

La mise en forme de molécules aux propriétés magnétiques particulières suivie de mesure ou de calcul de propriétés magnétiques à l'échelle de la molécule (susceptibilité magnétique et anisotropie de susceptibilité magnétique locales, densité de spin, couplage intercentres etc[1, 2, 3, 4]) est un enjeu crucial de la magnétochimie moderne.

Les applications nécessitant le développement de matériaux moléculaires ayant des propriétés magnétiques particulières vont des aimants moléculaires pour la spintronique et stockage d'information à haute densité[5, 6, 7, 8] aux matériaux aux propriétés optiques ajustables[9] auxquelles on peut ajouter l'utilisation de marqueurs magnétiques pour la détermination structurale par RMN dans les protéines[10, 11].

C'est pour cette raison que de nombreuses publications récentes se focalisent sur la mesure ou le calcul des propriétés magnétiques locales[12, 13, 14].

Du fait de ces interactions particulières entre le spin nucléaire et le dipôle électronique moyen, il est possible d'utiliser la RMN dans les solides ou les liquides pour sonder ces propriétés, à condition d'avoir une bonne connaissance de la susceptibilité magnétique[15, 16].

### Mesure de propriétés magnétiques locales

Afin de présenter le contexte et positionner les mesures de susceptibilité magnétique locale par RMN des solides paramagnétiques dans un contexte plus large, il convient de présenter l'état

de l'art en la matière.

Les méthodes les plus couramment utilisées pour déterminer la valeur ou le tenseur de susceptibilité font pour la plupart appel à une sonde locale du magnétisme. Ainsi si la RMN utilise les noyaux de spin non nul situés autour des centres paramagnétiques, la diffraction de neutrons polarisés implante des neutrons au cœur du réseau cristallin, comme la spin-rotation de muons implante des muons dans le matériau. La résonance paramagnétique électronique quant à elle utilise les électrons célibataires eux-même afin de sonder leur structure magnétique.

*Magnétométrie SQUID.* Les mesures de susceptibilité par SQUID font figure d'exception dans ce tableau puisqu'il s'agit d'une mesure non-locale. Cependant, dans certains cas particulier de structure cristalline ou avec l'appui de modèles théoriques[17], cette méthode est l'une des plus répandues. En témoignent les plus de 250 publications de ces 5 dernières années utilisant cette méthode (quoique ce total tombe à 50 lorsque l'on ne s'intéresse qu'aux composés moléculaires)

*Spectroscopie RPE.* Parmi les méthodes les plus accessibles – car elle ne requiert pas nécessairement d'équipement lourd – la RPE a aussi une place de choix. En effet, dans les solides le facteur de Landé joue pour la RPE le même rôle que le déplacement chimique mesurable en RMN. Ainsi l'anisotropie du tenseur de Landé aura sur le spectre RPE d'une poudre le même effet que l'anisotropie de déplacement chimique sur un spectre de poudre en RMN[18, 19, 13]. La RPE et la RMN sont des méthodes complémentaires à température ambiante en ce sens que pour un composé paramagnétique, un temps de corrélation électronique long donnera de la précision dans les spectres RPE mais engendrera une perte de résolution importante en RMN (voir tableau 2.1 plus loin). La RPE possède cependant un avantage qui réside dans la possibilité de geler les systèmes de spin à des températures extrêmement basses. Au cours de ces 5 dernières années, 150 articles concernant la mesure d'anisotropie magnétique grâce à la RPE ont été publiés.

*Spectroscopie RMN.* Bien entendu, il n'est pas possible de parler de RPE sans parler de la RMN. Ces 5 dernières années, 70 articles démontrant l'utilisation de la RMN pour mesurer des anisotropies magnétiques locales, les exploiter dans de la détermination structurale ou mesurer des densités de spin. Cependant un faible nombre de ces publications (15 sur ces 5 dernières années) utilise la RMN des solides[10, 11, 20].

*Diffraction de neutrons polarisés.* La méthode la plus usitée pour déterminer les propriétés magnétiques locales (anisotropie magnétique mais aussi densité de spin) est la diffraction de neutrons polarisés. Cette méthode bien que très efficace est très contraignante en terme d'échantillon[21, 22] – elle nécessite des monocristaux de grande taille bien que des publications récentes fassent état de mesures sur des poudres microcristallines[23] – et d'accès à des infrastructure lourdes dans un contexte de mise à l'arrêt de réacteurs nucléaires de recherche (ILL et LLB en ce qui concerne la France). Malgré cela, plus de 450 publications concernant des mesures d'anisotropie magnétique et 350 concernant des mesures de densité de spin par diffraction de neutrons polarisés sont sorties au cours de ces 5 dernières années.

*Spin-rotation de muons.* Il existe une autre méthode qui consiste à envoyer une particule sonde dans l'échantillon pour en analyser les propriétés magnétiques à l'échelle atomique : la spin rotation de muons ( $\mu$ -SR). Cette méthode présente les mêmes contraintes en terme d'échantillon et nécessite en plus la production de muons par un accélérateur de particules[24, 25]. C'est donc logiquement que le nombre de publication dans ce domaine est bien plus faible (de l'ordre d'une trentaine de publications concernant les mesures d'anisotropies magnétique et de densité de spin employant cette technique).



## Calculs de propriétés magnétiques locales

Les mesures de tenseur de susceptibilité magnétique ou autres propriétés magnétiques locales font aussi l'objet d'une approche théorique riche de nombreuses publications[26, 27, 28]. Dans les publications mentionnées dans les sections précédentes, il arrive très souvent que les résultats soient accompagnés de calculs ab-initio, et il existe en plus toute une littérature dédiée aux méthodes de calcul développées pour ce type de système. Ainsi, sur les 5 dernières années, environ 300 publications portent sur le calcul ab-initio de propriétés magnétiques.

Ce type de calculs demande cependant une grande expertise pour de multiples raisons :

- ce sont des calculs en couches ouvertes
- ils peuvent, dans le cas des lanthanides, concerner des éléments lourds comportant de nombreux électrons
- dans le cas des atomes lourds, il faut aussi faire un calcul relativiste

Il est donc encore difficile à l'heure actuelle d'être autonome pour être un utilisateur terminal de ce type de méthode.

### 2.2.2 Le déplacement chimique paramagnétique en RMN des solides

Le couplage hyperfin entre les électrons célibataires à l'origine du paramagnétisme et les noyaux observables en RMN est la cause de ce que l'on appelle le déplacement chimique paramagnétique[29, 30].

Il s'agit d'un couplage par différents média entre le dipôle magnétique *moyen* des électrons célibataires et les dipôles nucléaires environnants. Puisqu'il s'agit d'une interaction avec un dipôle électronique moyen, le champ magnétique joue un rôle crucial dans l'amplitude de cette interaction. Dans les cas où la température peut être considérée comme élevée par rapport aux niveaux d'énergie d'interaction entre le dipôle magnétique électronique et le champ externe, le dipôle moyen est proportionnel au champ, et l'interaction avec les dipôle nucléaire est donc proportionnelle à  $B_0$ , tout comme le déplacement chimique diamagnétique.

De ce fait, l'interaction hyperfine vue du point de vue du noyau consiste à interagir avec un moment magnétique électronique moyen, proportionnel au champ magnétique externe  $B_0$  via un facteur ou un tenseur de proportionnalité : la susceptibilité magnétique notée  $\chi$  ou  $\mathbb{X}$  suivant que l'on considère la susceptibilité magnétique isotrope ou du tenseur de susceptibilité magnétique locale.

Sans rentrer dans les détails des origines possibles pour le tenseur de susceptibilité magnétique<sup>1</sup>, on peut rappeler ici le terme isotrope de la susceptibilité magnétique dans le cas du spin électronique « nu » :

$$\chi_{iso} = \mu_0 \frac{g_e^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B T} \quad (2.1)$$

Dans les cas plus complexes où le couplage du spin avec son environnement sera pris en compte, on pourra exprimer le dipôle électronique moyen (spin de Curie), en interaction hyper-

---

1. suivant les cas, cela va d'une contribution des termes orbitales au moment magnétique électronique au couplage spin orbite fort, et avec d'autres interactions externes comme le zero-field splitting ou le couplage avec des spins électroniques voisins

ion	$S$	$J$	$\chi (m^{-3})$	$\Delta\chi (m^{-3})$	$\tau_e (s)$	LB (Hz)
Cr <sup>2+</sup>	2	–	$2.10 \times 10^{-31}$	<i>N/A</i>	$10^{-11} - 10^{-12}$	20–150
Cr <sup>3+</sup>	3/2	–	$1.32 \times 10^{-31}$	<i>N/A</i>	$5 \times 10^{-9} - 5 \times 10^{-10}$	3000–25000
Co <sup>2+</sup> (HS)	3/2	–	$1.32 \times 10^{-31}$	<i>N/A</i>	$10^{-11}$	2–100
Co <sup>2+</sup> (LS)	1/2	–	$2.63 \times 10^{-32}$	<i>N/A</i>	$10^{-9} - 10^{-10}$	1000
Mn <sup>2+</sup>	5/2	–	$3.06 \times 10^{-31}$	<i>N/A</i>	$10^{-8}$	100000
Fe <sup>2+</sup> (HS)	2	–	$2.10 \times 10^{-31}$	<i>N/A</i>	$10^{-12} - 10^{-13}$	5–150
Fe <sup>3+</sup> (HS)	5/2	–	$3.06 \times 10^{-31}$	<i>N/A</i>	$10^{-9} - 10^{-11}$	200–12000
Fe <sup>3+</sup> (LS)	1/2	–	$2.63 \times 10^{-32}$	<i>N/A</i>	$10^{-11} - 10^{-13}$	0,5–20
Cu <sup>2+</sup>	1/2	–	$2.63 \times 10^{-32}$	<i>N/A</i>	$1 - 5 \times 10^{-9}$	1000–5000
Ce <sup>3+</sup>	1/2	5/2	$5.63 \times 10^{-32}$	$2.08 \pm 0.13$	$10^{-12} - 10^{-13}$	1–100
Pr <sup>3+</sup>	1	4	$1.12 \times 10^{-31}$	$3.40 \pm 0.18$	$10^{-12} - 10^{-13}$	1–100
Nd <sup>3+</sup>	3/2	9/2	$1.15 \times 10^{-31}$	$1.74 \pm 0.09$	$10^{-12} - 10^{-13}$	1–100
Pm <sup>3+</sup>	2	4	$6.30 \times 10^{-32}$	<i>N/A</i>	$10^{-12} - 10^{-13}$	<i>N/A</i>
Sm <sup>3+</sup>	5/2	5/2	$6.25 \times 10^{-33}$	$0.19 \pm 0.04$	$10^{-12} - 10^{-13}$	<i>N/A</i>
Eu <sup>3+</sup>	3	0	–	–	$10^{-12} - 10^{-13}$	<i>N/A</i>
Gd <sup>3+</sup>	7/2	7/2	$5.51 \times 10^{-31}$	0	$10^{-8} - 10^{-9}$	200000
Tb <sup>3+</sup>	3	6	$8.27 \times 10^{-31}$	$42.1 \pm 2.3$	$10^{-12} - 10^{-13}$	1–100
Dy <sup>3+</sup>	5/2	15/2	$9.92 \times 10^{-31}$	$34.7 \pm 2.0$	$10^{-12} - 10^{-13}$	1–100
Ho <sup>3+</sup>	2	8	$1.23 \times 10^{-30}$	$18.5 \pm 0.9$	$10^{-12} - 10^{-13}$	1–100
Er <sup>3+</sup>	3/2	15/2	$8.04 \times 10^{-31}$	$-11.6 \pm 0.3$	$10^{-12} - 10^{-13}$	1–100
Tm <sup>3+</sup>	1	6	$5.00 \times 10^{-31}$	$-21.9 \pm 0.6$	$10^{-12} - 10^{-13}$	1–100
Yb <sup>3+</sup>	1/2	7/2	$1.80 \times 10^{-31}$	$-8.26 \pm 0.7$	$10^{-12} - 10^{-13}$	1–100

TABLE 2.1 – Table des propriétés magnétiques des ions métalliques les plus courants[29]. Les propriétés d'élargissement des raies (colonne LB) sont estimées pour un proton à environ 5 Å du centre paramagnétique, en RMN des liquides.

fine avec les noyaux et donc responsables des termes de déplacement chimique paramagnétique :

$$\langle \mu_S \rangle = \frac{1}{\mu_0} \mathbb{X} B_0 \quad (2.2)$$

avec,  $\mathbb{X}$  qui représente le tenseur de susceptibilité magnétique, phénoménologique ou calculé, pour lequel, dans le cas isotrope,  $\mathbb{X} = \chi_{iso} \times \mathbb{1}$ , et  $\mu_0$  qui représente la permittivité magnétique du vide,  $g_e$  le facteur de Landé,  $\mu_B$  le magnéton de Bohr pour l'électron,  $S$  le spin électronique total. Les facteurs de Landé et spin électronique total peuvent être remplacés par  $g_J$  et  $J$  en cas de couplage spin-orbite fort et on peut noter que même la composante isotrope de la susceptibilité magnétique n'est pas idéale et sera mieux représentée par la loi phénoménologique de Curie-Weiss :

$$\chi_{iso} = \frac{C}{T - T_c} \quad (2.3)$$

où  $C$  est la constante de Weiss et  $T_c$  la température de Curie. C'est cette loi, déduite de mesures expérimentales, que nous avons utilisée pour nos calculs sur les oxalates de lanthanides par exemple.

### Interaction de contact

L'interaction hyperfine de contact est l'analogie du couplage scalaire en RMN. Là où le couplage scalaire met en jeu le couplage entre deux spins nucléaires, dans l'interaction de contact, l'entité source est le spin électronique moyen.

Le vecteur d'interaction reste le même que dans le couplage scalaire internucléaire et le couplage entre les électrons célibataires et le noyau observé sera proportionnel à la densité de spin électronique au niveau du noyau considéré, dans les cas où les orbitales magnétiques ont une densité de présence non nulle sur le noyau observé[30].

De la même manière que le couplage scalaire entre noyaux présente une anisotropie, il y a une anisotropie de déplacement chimique associée à l'interaction de contact due à l'anisotropie de susceptibilité magnétique.

Si l'on veut résumer ce type d'interaction, on peut écrire que le Hamiltonien de contact pour un spin nucléaire  $\vec{I}$  prend la forme :

$$\mathcal{H}^C = \vec{I} \cdot \mathbb{A} \cdot \mathbb{X} \cdot \vec{B}_0 \quad (2.4)$$

où le tenseur d'interaction hyperfine de contact  $\mathbb{A}$  et le tenseur d'anisotropie de susceptibilité magnétique  $\mathbb{X}$  doivent être déterminés soit par le calcul soit par des mesures évoquées plus haut.

### Interaction dipolaire (pseudo-contact)

L'interaction de pseudo-contact est l'équivalent du couplage dipolaire hétéronucléaire en RMN des solides, à ceci près que la moyenne de cette interaction sur toutes les orientations possible de la molécule n'est pas nécessairement nulle.

En effet, la susceptibilité magnétique qui fait le lien entre le dipôle électronique moyen interagissant avec les noyaux et le champ magnétique appliqué n'est pas nécessairement un scalaire mais peut être un tenseur (et c'est d'ailleurs l'un des éléments que l'on cherche à déterminer par RMN des solides).

Et si le tenseur d'interaction dipolaire est de trace nulle, le produit de celui-ci avec le tenseur de susceptibilité magnétique ne l'est plus nécessairement.

En effet, de même que l'on a pu décrire succinctement plus haut le Hamiltonien d'interaction hyperfine de contact, l'interaction hyperfine dipolaire s'écrit :

$$\mathcal{H}^C = \vec{I} \cdot \mathbb{D} \cdot \mathbb{X} \cdot \vec{B}_0 \quad (2.5)$$

avec  $\mathbb{D}$  qui est le tenseur d'interaction dipolaire décrit par

$$\mathbb{D} = \frac{1}{4\pi r^5} \left[ 3 \begin{pmatrix} x^2 & xy & xz \\ xy & y^2 & z \\ xz & yz & z^2 \end{pmatrix} - r^2 \mathbb{1} \right] \quad (2.6)$$

où  $r$  est la distance entre les deux particules considérées, et  $x$ ,  $y$  et  $z$  les coordonnées du vecteur interparticules.

Ainsi, que l'on soit en RMN du solide ou en RMN des liquides, la composante isotrope de cette interaction peut aussi être non-nulle, on l'appelle le déplacement chimique de pseudo-contact.

Il est porteur d'informations sur la structure et l'anisotropie magnétique des complexes observés. Son expression est donnée par[29] :

$$\delta^{PC} = \frac{1}{12\pi r^3} \left\{ \Delta\chi_{ax} (3 \cos^2 \theta - 1) + \frac{3}{2} \Delta\chi_{rh} \sin^2 \theta \cos 2\varphi \right\} \quad (2.7)$$

où  $\Delta\chi_{ax}$  et  $\Delta\chi_{rh}$  représentent respectivement l'anisotropie et l'asymétrie du tenseur de susceptibilité magnétique locale. La représentation graphique sur la figure 2.1 démontre l'intérêt de ce type de mesure pour l'obtention de contraintes structurales autour des centres paramagnétiques.

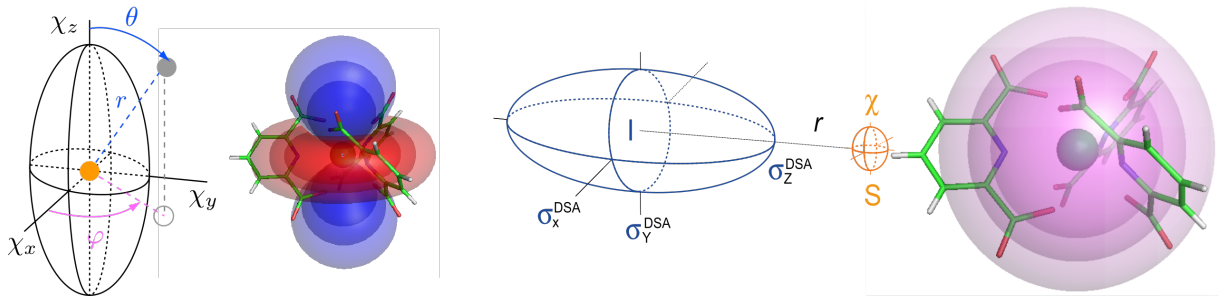


FIGURE 2.1 – Dépendance spatiale du déplacement chimique de pseudo-contact et d'anisotropie de déplacement chimique décrits dans les équations 2.7 et 2.8.

En RMN des solides cependant, plusieurs différences notoires sont à prendre en compte :

- d'une part, il y a une composante d'anisotropie de déplacement chimique que l'on peut calculer connaissant la structure et l'anisotropie de susceptibilité magnétique locale et qui apporte elle aussi des informations supplémentaires.
- d'autre part il faut prendre en compte, dans le cas de matériaux où la densité de centres paramagnétiques est grande, les effets cumulés de toutes les interactions avec tous les centres paramagnétiques environnants (ce qui peut aller à plusieurs dizaines d'Angströms suivant les paramètres de susceptibilité magnétiques considérés).

L'anisotropie de déplacement chimique pour un seul centre est donnée en première approximation par

$$\Delta\delta = \frac{\chi_{iso}}{2\pi\mu_0\mu_B g_e r^3} \quad (2.8)$$

mais devient beaucoup plus complexe quand on prend en compte l'anisotropie de susceptibilité magnétique et la multiplicité des centres[31].

### 2.2.3 Effets du paramagnétisme sur la résolution

Le paramagnétisme a un effet sur la résolution en RMN à différent niveaux. L'idée reçue sur la RMN dans ce type de composé est que l'on va obtenir des résonances très larges. Si cette idée est parfois vérifiée et largement héritée de ce qui est observé en RMN des liquides, en RMN des solides, la situation bien que peu simple n'est pas toujours si dramatique.

### Relaxation paramagnétique

L'effet dont on parle ici est à l'origine des idées reçues existant sur la RMN des molécules paramagnétiques. En effet, à cause d'une part de l'intensité de l'interaction hyperfine et d'autre part des différents mécanismes à l'origine de fluctuations dans cette interaction, les temps de relaxation longitudinale  $T_1$  et transverse  $T_2$  sont raccourcis dans les matériaux paramagnétiques.

En termes de résolution, seuls les effets sur  $T_2$  auront un impact sur le spectre. Si l'on regarde notamment le tableau 2.1, on voit effectivement que certains centres paramagnétiques vont avoir des effets importants voire catastrophiques sur les largeurs de raies.

En RMN des liquides notamment, les fluctuations de la distance avec le dipôle électronique moyen (par échange chimique et variabilité conformationnelle) ainsi que la variation de l'orientation relative entre le dipôle électronique moyen et le vecteur électron-noyau (par diffusion rotationnelle) provoquent un fort élargissement des résonances observées ainsi qu'un retour rapide à l'équilibre (comme illustré sur la figure 2.2). Cette dernière propriété étant par exemple exploitée pour fabriquer des agents de contraste pour l'IRM.

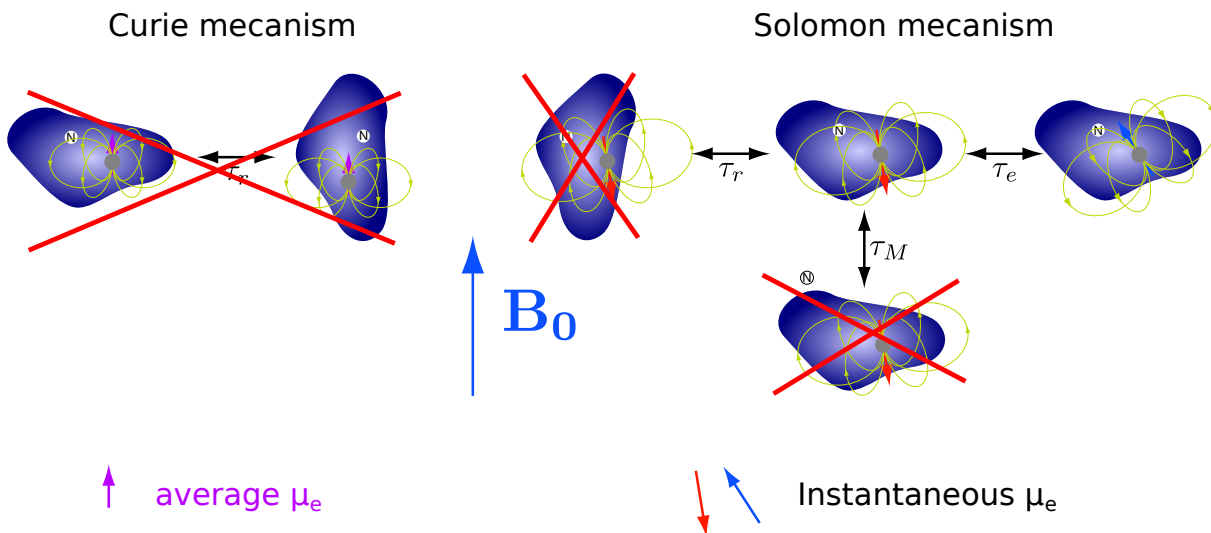


FIGURE 2.2 – Illustration des différents mécanismes de relaxation liés au paramagnétisme. Les mécanismes de relaxation liés aux fluctuations du vecteur noyau-électron moyen d'interviennent pas en solide.

Cependant, ces fluctuations de l'interaction avec le dipôle électronique moyen n'existent pas ou peu en RMN des solides. La seule cause de relaxation liée au paramagnétisme est liée aux fluctuations du dipôle électronique instantané (colonne  $\tau_e$  dans le tableau 2.1). Ainsi, à part dans certains cas particuliers présentant des temps de corrélation électroniques particulièrement longs, il n'est pas rare d'observer en RMN des solides des résonances fines.

Un autre point à ne pas négliger concernant les effets du paramagnétisme sur la relaxation, même si cela ne concerne pas la résolution des spectres, ce sont les effets sur le paramètre  $T_1$ , exploités notamment pour les agents de contraste en IRM, qui peuvent devenir extrêmement courts, même en l'absence de protons dans les environs pour relayer le couplage des spins nucléaire au réseau.

### Effets d'inhomogénéité

Le problème de la résolution en RMN des solides en général vient en partie de l'inhomogénéité du champ magnétique au sein de l'échantillon[32, 33]. Cette inhomogénéité est due au fait que l'échantillon n'est pas un bloc uni de susceptibilité magnétique mais un ensemble constitué de grains de diverses tailles et forme[34], et d'air. La différence de susceptibilité magnétique entre ces deux milieux engendre des inhomogénéités de champ dont les ordres de grandeurs ont été modélisés dans diverses publications.

Le problème qui émerge alors avec les échantillons paramagnétiques est que la susceptibilité de la poudre est plus importante, et donc les inhomogénéités aussi. De plus, il a été montré que l'anisotropie magnétique joue un rôle supplémentaire dans ces inhomogénéités de champ ainsi générées. Le schéma présenté dans la figure 2.3 donne une idée succincte du phénomène.

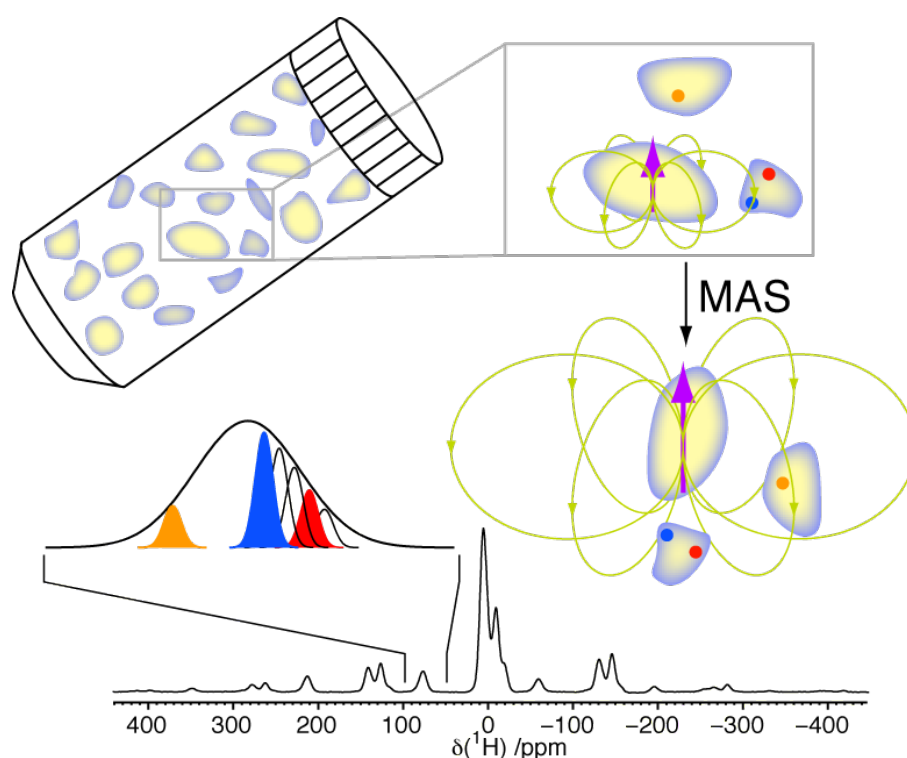


FIGURE 2.3 – Illustration de l'effet de l'anisotropie de déplacement chimique sur l'homogénéité du champ au sein de l'échantillon et son effet sur la résolution.

Le point positif de cet effet est qu'il est refocalisable par des échos de spins, et aussi que l'on peut s'en affranchir dans des expériences de corrélation pour peu que l'on ait des méthodes applicables aux composés paramagnétiques pour obtenir ce type de résultats.

### Efficacité des hautes vitesses de rotation

Si on ajoute aux effets de relaxation et d'anisotropie de susceptibilité magnétique macroscopique le fait que les méthodes de découplage habituelles ne semblent en rien améliorer la ré-

solution pour les spectres paramagnétiques[35], la RMN des composés paramagnétiques semble engagée sur une voie difficile en terme de résolution des signaux observables.

Cependant, dans les courant des années 2000, des technologies permettant de très hautes vitesses de rotation ont été développées et on eu des effets impressionnants à plusieurs titres : elles ont permis de mieux moyenner les couplages dipolaires hétéro- et homonucléaire sans avoir recours à des séquences de découplage, inefficaces ici, et elles ont permis de résoudre les bandes de rotation qui se chevauchaient à cause de l'anisotropie de susceptibilité magnétique[36].

Il depuis admis que la meilleure solution est de faire tourner les échantillons le plus vite possible[37], en cherchant un compromis pour l'intensité du champ magnétique utilisé entre une meilleure résolution à haut champ mais une plus grande distribution en fréquence d'autant plus difficile à acquérir.

Et de fait, malgré les difficultés liées aux effets de bulk et de relaxation paramagnétique, on a pu observer grâce à ces hautes vitesses (ainsi qu'à des méthodes adiabatiques) sur des spectres de corrélation ou dans des expériences d'écho de spin des largeurs de raies intrinsèques pour les protons inférieures à 1 ppm à très haute vitesse de rotation sur des composés présentant un spectre très large[38].

## 2.2.4 Positionnement du problème

Les mesures RMN dans les solides paramagnétiques sont donc potentiellement difficiles pour plusieurs raisons :

- Les interactions hyperfines peuvent donner aux déplacements chimiques des valeurs isotropes et d'anisotropies bien plus grandes que celles classiquement accessibles, parfois même au point de dépasser en intensité celles couramment accessibles aux champs radiofréquences. De ce fait, les méthodes classiques à base d'impulsions courtes peuvent être mises en défaut, ainsi que la largeur de bande de réponse de la sonde.
- Dans certains cas, les propriétés de relaxation électronique vont considérablement raccourcir les temps de relaxation nucléaire (longitudinaux mais aussi transverses) et donc diminuer fortement la résolution des spectres RMN.
- La susceptibilité magnétique macroscopique et son éventuelle anisotropie dans un échantillon paramagnétique en poudre va aussi engendrer une distribution de champs magnétique au sein même de l'échantillon. De ce fait, la résolution pourra aussi être détériorée par ce phénomène.

En contrepartie, les informations potentiellement disponibles dans de tels spectres sont porteuses d'informations cruciales pour les déterminations de structures chimiques et magnétiques. Ainsi :

- La mesure de déplacements chimiques paramagnétiques est porteuse suivant le cas d'information sur la densité de spin au sein du matériau étudié, d'information sur les positions relatives des noyaux observables en RMN et des centres paramagnétiques, ou enfin d'informations sur l'anisotropie de susceptibilité magnétique locale.
- Les temps de relaxation longitudinale très courts peuvent être un atout pour plusieurs raisons. Ils permettent d'accumuler rapidement du signal grâce à des temps de répétition courts. En appliquant la même méthode, ils permettent de mettre en avant les espèces paramagnétiques diluées dans une matrice diamagnétique en saturant ces derniers. Enfin,

dans le cas où cette information est accessible, les temps de relaxation fournissent aussi une information structurale.

De ce fait, les enjeux d'une acquisition de spectre RMN solide à haute résolution de composés paramagnétiques ont été au cœur de mes recherches passées ainsi que l'exploitation des données obtenues après que ces développements méthodologiques ont prouvé leur efficacité.





# Chapitre 3

## Acte I : Méthodes adiabatiques en RMN des solides

### Sommaire

---

<b>3.1 Bases théoriques</b> . . . . .	<b>28</b>
3.1.1 Considérations générales sur l'adiabaticité . . . . .	28
3.1.2 Modulation longitudinale par la rotation à l'angle magique et influence sur la qualité . . . . .	31
3.1.3 Impulsions SHAP . . . . .	31
3.1.4 Impulsions S3AP . . . . .	33
<b>3.2 Utilisations de méthodes adiabatiques dans les solides</b> . . . . .	<b>36</b>
3.2.1 Définition d'une séquence de CPMG adiabatique dans des solides paramagnétiques . . . . .	37
3.2.2 Utilisation de CPMG adiabatique pour l'acquisition d'un signal dans le cas de $T_1$ longs . . . . .	38
3.2.3 Utilisation d'impulsions adiabatiques pour du recouplage REDOR . . . . .	39
3.2.4 Utilisation d'impulsions adiabatiques pour du recouplage SFAM . . . . .	40
<b>3.3 Conclusions sur les méthodes adiabatiques</b> . . . . .	<b>41</b>

---

L'une des principales idées qui ont sous-tendu mes travaux de développements méthodologiques pour la RMN des solides paramagnétiques repose sur l'utilisation d'impulsions adiabatiques d'inversion de spin. En effet ces impulsions, initialement introduites en RMN par Baum, Tycko et Pines en 1985[39], ont été largement utilisées, dans le domaine de l'IRM notamment, grâce à leur robustesse vis-à-vis des inhomogénéités de champ radiofréquence et de leur potentiel pour effectuer des inversions de spins sur une bande passante extrêmement large[40].

Le cas de la RMN paramagnétique présentant des problèmes liés aux larges bandes de fréquences sur lesquelles sont étalées les résonances pour les noyaux environnant les centres paramagnétiques, ce type de méthodes semblait tout indiqué pour traiter les problématiques liées à la largeur de bande trop faible des impulsions classiques.

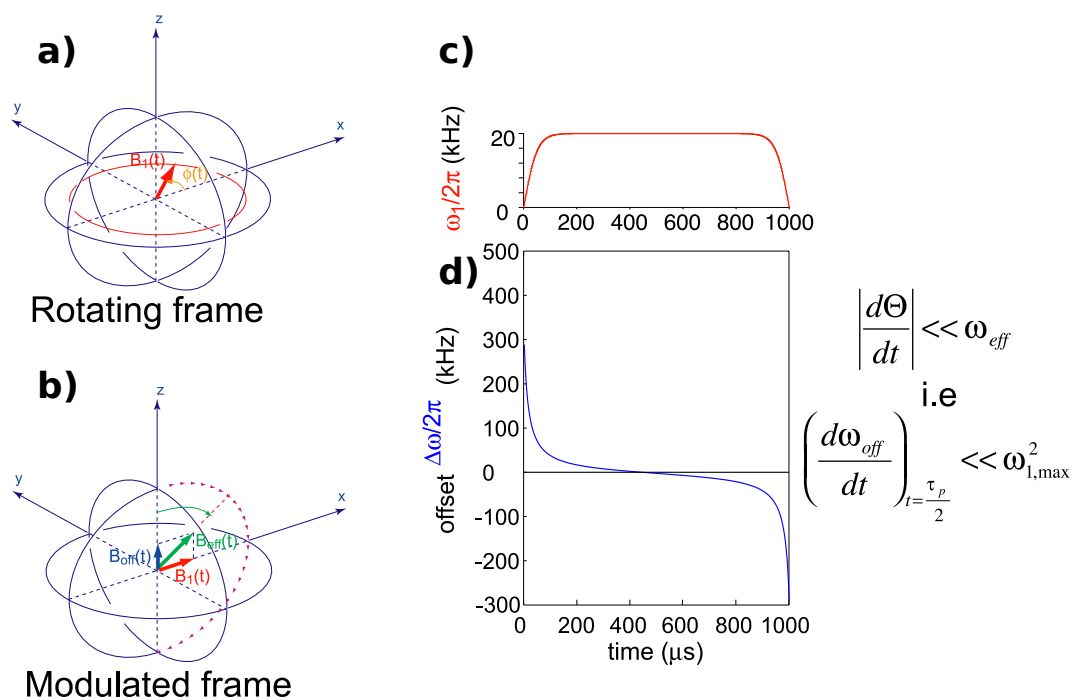


FIGURE 3.1 – Illustration de la notion d’adiabaticité en RMN. Dans le référentiel tournant à la fréquence de Larmor (panneau a), le champ radiofréquence a une direction variable. Dans le référentiel qui suit cette variation (panneau b), il reste fixe et apparaît alors une composante verticale dépendant de l’écart à la fréquence de Larmor. Ainsi, les modulations en intensité (panneau c) et en fréquence (panneau d) engendrent un champ effectif total dont la vitesse d’évolution par rapport au champ RF maximal appliqué caractérise l’adiabaticité.

### 3.1 Bases théoriques

Les impulsions d’inversion adiabatiques en RMN ont été introduites par Baum et Pines dans les années 80[39]. Le principe illustré dans la figure 3.1 consiste à utiliser une impulsion radiofréquence dont la fréquence et l’intensité varient au cours du temps de manière à engendrer, dans le référentiel tournant avec le champ radiofréquence, un Hamiltonien effectif évoluant continûment de  $z$  à  $-z$  sans jamais s’annuler. Ainsi, si l’évolution de cette impulsion radiofréquence satisfait aux critères d’adiabaticité, elle inverse parfaitement une aimantation longitudinale.

#### 3.1.1 Considérations générales sur l’adiabaticité

Afin d’utiliser au mieux les impulsions adiabatiques, nous avons travaillé à une meilleure compréhension de leur fonctionnement. Ce travail a fait l’objet de la publication suivante :

M. Deschamps, G. Kervern, D. Massiot, G. Pintacuda, L. Emsley et P. J. Grandinetti.

“*Superadiabaticity in Magnetic Resonance*”

The Journal of Chemical Physics (Vol. 129, num. 20, 25 novembre 2008)

Nous avons montré dans cette étude que le critère défini par Baum et Pines n'était pas suffisant pour une description précise de l'effet de ce type d'impulsion.

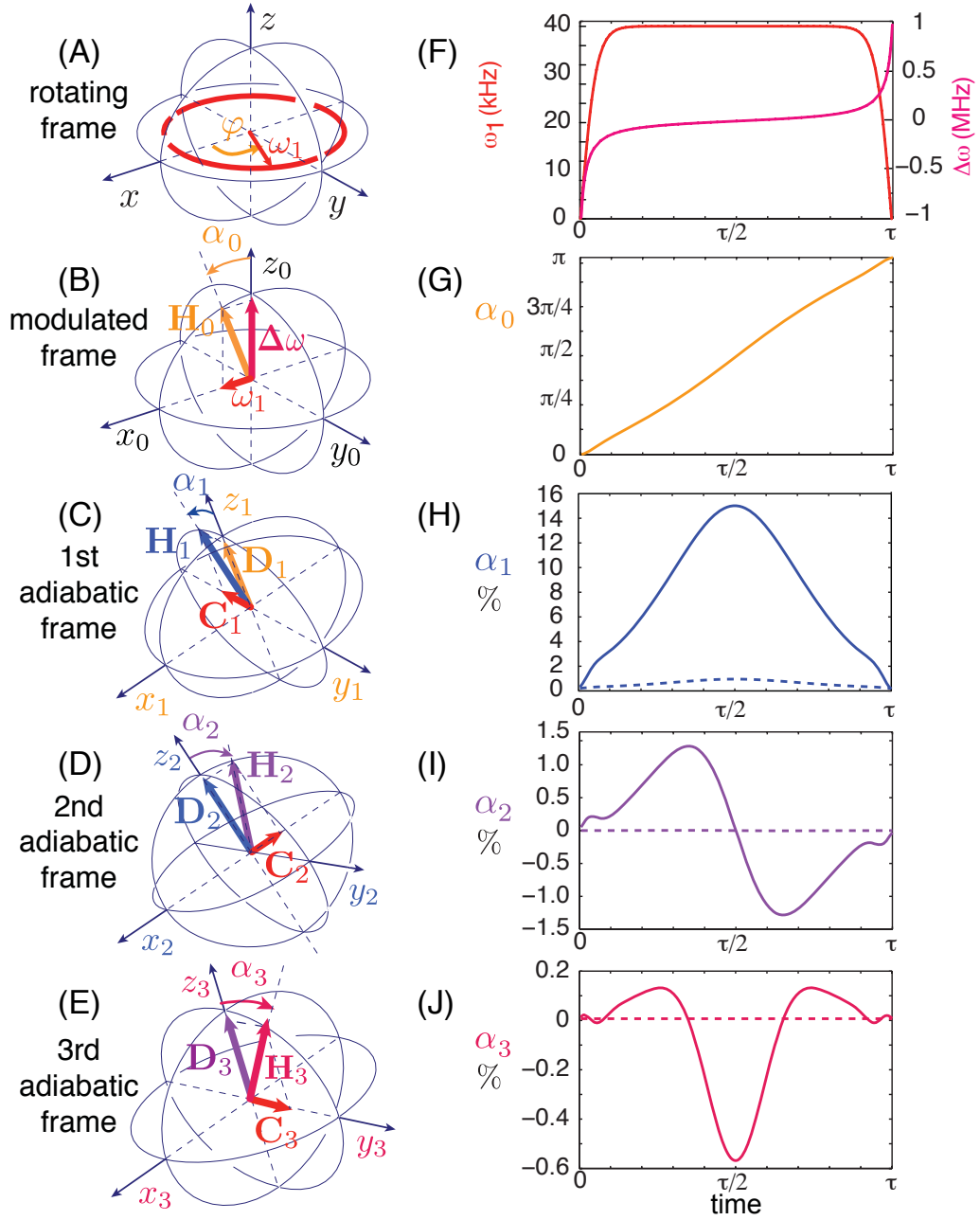


FIGURE 3.2 – Illustration du processus d'itération de changement de référentiel pour une impulsion de type TanhTan[40]. Chaque champ effectif  $\mathbf{H}_n$  est suivi dans le référentiel adiabatique  $n + 1$  dans lequel il reste fixe suivant l'axe  $z$  sous le nom  $\mathbf{D}_{n+1}$ . La perturbation liée au mouvement du  $(n + 1)^e$  référentiel adiabatique est notée  $\mathbf{C}_{n+1}$ . l'angle  $\alpha_n(t)$  exploré par  $\mathbf{H}_n$  dans le  $n^e$  référentiel adiabatique diminue jusqu'à une valeur de  $n$  dépendant des paramètres de l'impulsion adiabatique puis se remet à augmenter et finit par diverger.

En effet, Baum et Pines ont défini un critère de qualité de l'impulsion adiabatique comme étant le minimum du rapport entre la fréquence d'évolution imposée par le champ effectif  $\vec{B}_{eff}$  imposé et le taux de variation du même champ. Autrement dit, on définit le facteur de qualité  $Q$  avec la notation de la figure 3.1 :

$$Q = \min \left( \frac{\omega_{eff}}{\left| \frac{d\Theta}{dt} \right|} \right) \quad (3.1)$$

Selon ce critère, plus  $Q$  est grand, plus l'inversion est bonne à la fréquence considérée. Cependant, la littérature est riche d'exemples où un facteur de qualité de l'ordre de 5 donne d'excellents résultats expérimentaux.

Avec le CEMHTI d'Orléans, nous avons pu, sur les bases théoriques très générales posées par Michael Berry dans les années 80[41, 42, 43], proposer un modèle qui consiste à considérer le champ effectif de l'impulsion RF depuis un référentiel dans lequel sa direction est fixée.

Ce référentiel – appelé référentiel d'interaction – étant en rotation, il faut y faire apparaître une perturbation liée à son mouvement propre. L'addition de cette perturbation et du champ effectif forme un nouveau champ effectif évoluant dans ce référentiel d'interaction. On peut appliquer de nouveau cette transformation pour suivre ce champ effectif, évaluer la nouvelle perturbation et itérer le processus jusqu'à ce qu'il commence à diverger[42]. Cette analyse est illustrée dans la figure 3.2

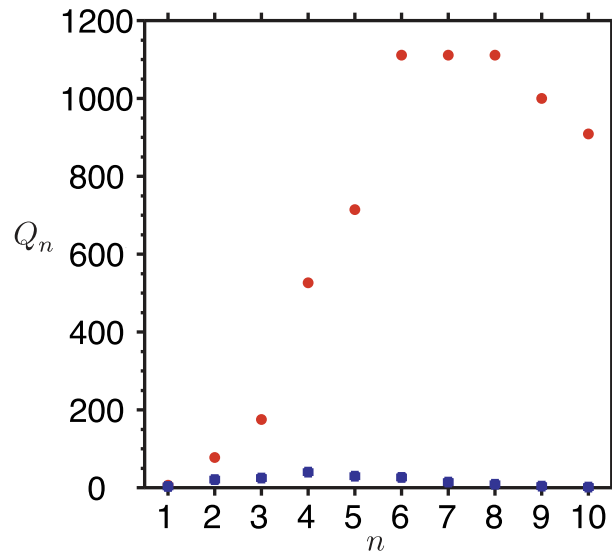


FIGURE 3.3 – Facteur de qualité itéré pour deux impulsions TanhTan balayant une bande de fréquence de 1 MHz, avec une puissance RF de 40 kHz et pendant un temps de 100 μs (rouge) et 40 μs (bleu)

Et il est donc possible de définir un facteur de qualité similaire à celui défini par Baum et Pines dans chaque référentiel ainsi itéré :

$$Q_n = \min \left( \frac{\|D_n(t)\|}{\|C_n(t)\|} \right) \quad (3.2)$$

Cette définition est utilisée dans la figure 3.3 pour deux impulsions TanhTan typiquement utilisées pour des composés paramagnétiques. On peut y voir l'influence colossale du temps d'impulsion sur  $Q_n$ .

On peut ainsi définir un "superfacteur" de qualité  ${}^S Q$  comme la valeur maximale atteinte par  $Q_n$  dans ce processus itératif.

Ce facteur  ${}^S Q$  permet ainsi de donner une explication correcte au fait qu'il est possible d'avoir une inversion adiabatique efficace alors que le facteur de qualité au sens de Baum et Pines est inférieur à 100.

### 3.1.2 Modulation longitudinale par la rotation à l'angle magique et influence sur la qualité

Il est cependant un phénomène non pris en compte dans cette approche : la modulation par rotation à l'angle magique.

En effet, dans un solide paramagnétique, l'anisotropie de déplacement chimique peut être très importante (de l'ordre de quelques centaines de kHz) et du point de vue du référentiel modulé par l'impulsion radiofréquence, cela peut être formalisé par l'addition d'une composante longitudinale à la composante liée à l'écart de la fréquence du champ RF à la fréquence de Larmor.

Nous avons pris en compte cet effet dans le cadre du formalisme de Baum et Pines et l'avons étudié dans l'article

---

G. Kervern, G. Pintacuda et L. Emsley  
*"Fast adiabatic pulses for solid-state NMR of paramagnetic systems"*  
 Chemical Physics Letters (Vol. 435, 21 décembre 2006)

---

Ainsi le fait de prendre en compte la modulation longitudinale par rotation à l'angle magique peut être illustrée dans la figure 3.4 où il est montré que l'ajout d'une composante verticale modulée – ici, typique d'un composé paramagnétique avec une anisotropie de l'ordre de 1000 ppm en proton sur un spectromètre 500 MHz – sur une impulsion TanhTan couramment utilisée en RMN des liquides.

### 3.1.3 Impulsions SHAP

En reprenant le formalisme de Baum et Pines et en prenant en compte cette modulation, nous avons ainsi pu établir des limites de travail pour une impulsion adiabatique courte et à forte puissance dans les solides. En définissant le facteur de qualité  $Q'$  pour les solides, nous avons établi que :

$$\frac{1}{Q'} = \sqrt{2} \frac{\omega_{MAS} \Delta \delta \omega_0}{\omega_{RF}^2} \quad (3.3)$$

où  $\omega_{MAS}$  est la pulsation de rotation à l'angle magique,  $\omega_0$  la pulsation de Larmor,  $\omega_{RF,max}$  la valeur maximum de la pulsation de nutation imposée par le champ radiofréquence et  $\Delta \delta$  l'anisotropie de déplacement chimique du noyau considéré.

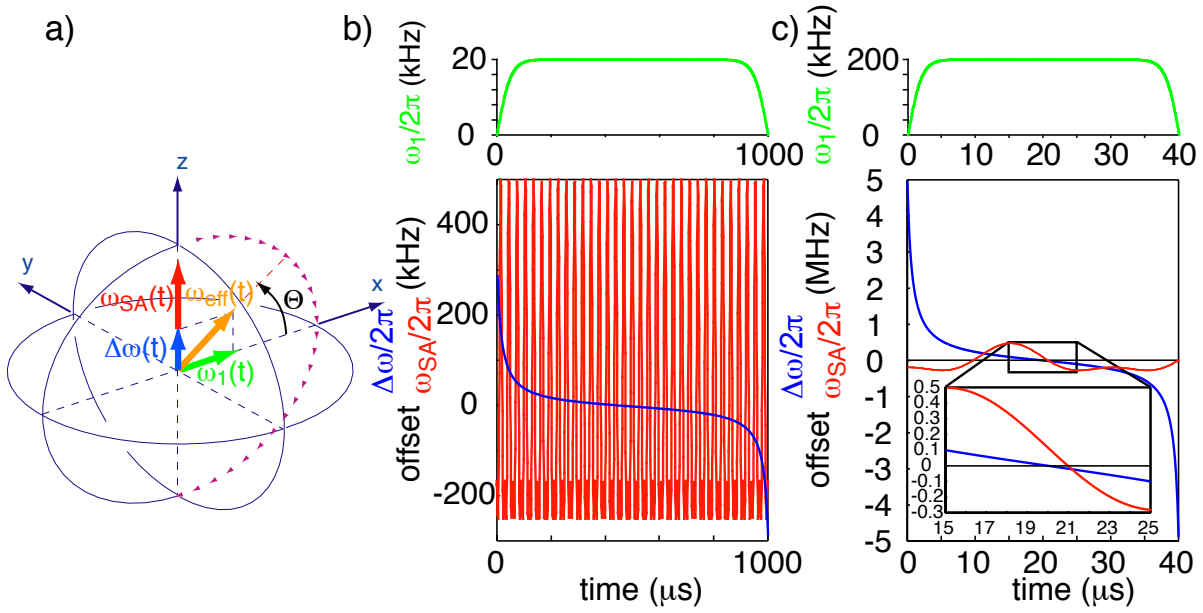


FIGURE 3.4 – La prise en compte de la modulation de la fréquence de résonance des noyaux par la variation du déplacement chimique due à la combinaison de l’anisotropie de déplacement chimique et de la rotation à l’angle magique nous permet d’illustrer (panneau b) qu’une impulsion classiquement utilisée dans les liquides ne pourrait fonctionner pour inverser les spins dans un solide paramagnétique car elle serait dépassée par cette modulation. Cependant, le panneau c illustre le fait qu’il est possible de pousser ce type d’impulsion dans ses derniers retranchements (puissance RF maximale supportée par la sonde, impulsion courte et balayage en fréquence élargi) pour réussir cette manipulation des spins.

Il faut aussi établir des conditions sur la largeur de balayage en fréquence afin d’assurer que l’impulsion n’est pas dominée à ses extrémités par la modulation de l’anisotropie de déplacement chimique. Ainsi, pour des impulsion TanhTan définies par Garwood[40] comme suit :

$$\omega_1(t) = \begin{cases} \omega_{1,max} \tanh 2\xi t/\tau_p & (0 < t < \tau_p/2) \\ \omega_{1,max} \tanh 2\xi(1 - t/\tau_p) & (\tau_p/2 < t < \tau_p) \end{cases} \quad (3.4)$$

$$\Delta\omega(t) = \Delta\omega_{max} \frac{\tan\left(\kappa\left(1 - \frac{2t}{\tau_p}\right)\right)}{\tan\kappa}$$

les paramètres  $\kappa$  et  $\Delta\omega_{max}$  régissent la largeur du balayage en fréquence,  $\xi$  l’arrondi de l’intensité d’impulsion aux extrémités et  $\tau_p$  le temps d’impulsion. Nous avons alors démontré qu’il était nécessaire d’imposer la condition

$$\frac{2\Delta\omega_{max}}{\tan\kappa} \geq \Delta\sigma\omega_0 \quad (3.5)$$

pour que le terme longitudinal dominant aux extrémités de l’impulsion soit le terme  $\Delta\omega(t)$  mais aussi que, du fait que le terme longitudinal dominant au milieu de l’impulsion est l’anisotropie de

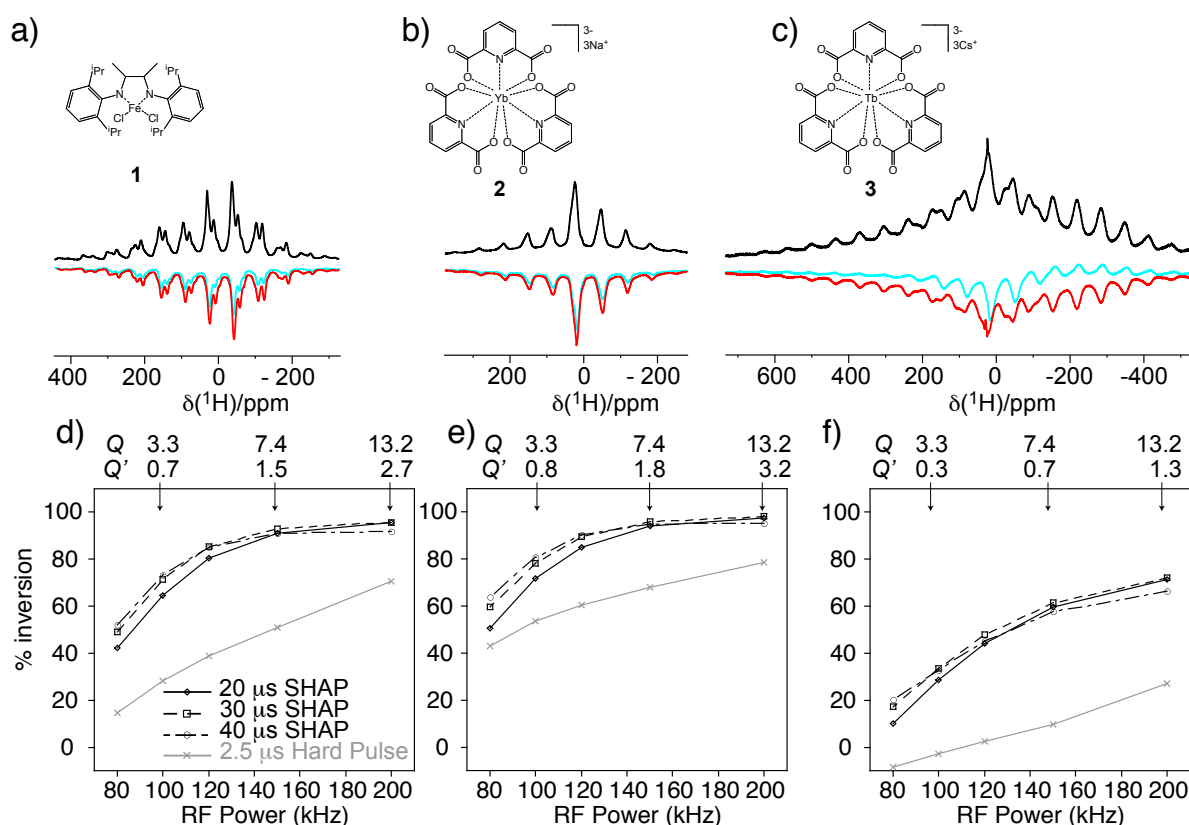


FIGURE 3.5 – Résultat d’inversions par diverses impulsions sur des complexes paramagnétiques de Fe(II) DIAD (a), Ytterbium dipicolinate (contre-ion sodium) (b) et Terbium dipicolinate (contre-ion césium) (c)

déplacement chimique  $\omega_{SA}(t)$ , la qualité de l’impulsion dépend peu de la vitesse de balayage en fréquence, et donc de la longueur d’impulsion qui peut être raccourcie afin que le temps d’impulsion  $\tau_p$  satisfasse la condition :

$$\tau_p > \frac{2\Delta\omega_{max}}{\Delta\sigma\omega_0\omega_f} \frac{\kappa}{\tan\kappa}. \quad (3.6)$$

Ces équations nous ont donc permis de définir des conditions d’utilisation d’impulsions adiabatiques courtes à forte puissance (SHAP pour Short Highpower Adiabatic Pulses), très pratiques pour la RMN de solides paramagnétiques.

Le résultat nous a donc permis de définir des impulsions d’inversion adiabatiques efficaces en solide, comme en atteste la figure 3.5

### 3.1.4 Impulsions S3AP

Les SHAP sont malheureusement limitées par la puissance maximum admissible et la bande passante de la sonde. Afin de palier ces défauts, nous nous sommes aussi intéressés à des méthodes plus subtiles afin d’inverser des systèmes de bandes de rotation très larges en utilisant des impulsions de relativement faible puissance.



A. J. Pell, G. Kervern, L. Emsley, M. Deschamps, D. Massiot, P. J. Grandinetti et G. Pintacuda  
 "Broadband inversion for MAS NMR with single-sideband-selective adiabatic pulses"  
 The Journal of Chemical Physics (Vol. 134, 13 janvier 2011)

L'idée qui sous-tend cette méthode d'inversion spécifique aux solide est qu'il est possible de traiter toute impulsion en RMN des solide du point de vue d'un référentiel appelé « jolting frame » en anglais, et qui correspond au référentiel tournant à fréquence variable et qui suit l'aimantation transverse d'un cristallite donné dans la poudre en rotation[44].

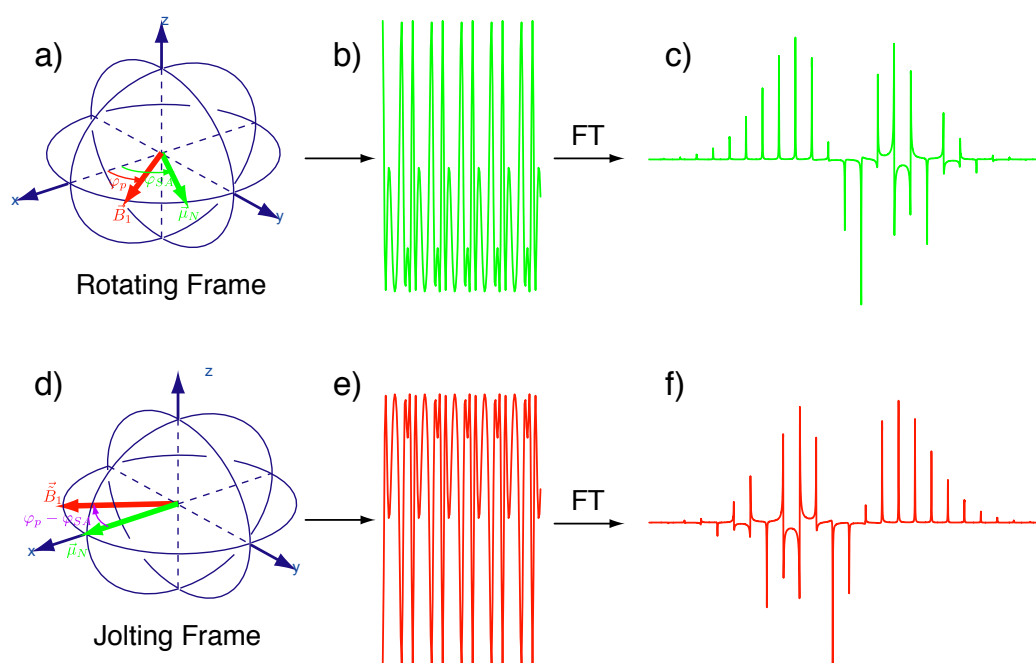


FIGURE 3.6 – Illustration de la notion qui sous-tend les impulsions S3AP. On compare les trajectoires de l'aimantation (en vert) et du champ radiofréquence (en rouge) pour un cristallite. Dans le référentiel tournant classiquement utilisé en RMN (a), le champ radiofréquence a une phase  $\varphi_p$  et l'aimantation du cristallite considéré évolue avec une phase  $\varphi_{SA}$  dont la trajectoire est donnée en vert (b). La transformée de Fourier de cette trajectoire engendre un spectre de bande de rotations pour le cristallite considéré (c). Dans le référentiel qui suit l'aimantation (d), c'est le champ RF qui est décomposé en bandes de rotation (e et f).

Dans ce référentiel, pour le cristallite considéré, le champ RF d'une impulsion RF à la fréquence de Larmor a un parcours correspondant à l'opposé du parcours effectué par l'aimantation du cristallite dans le référentiel tournant. Ce point est illustré dans la figure 3.6

Si le champ RF est suffisamment faible alors on peut considérer que seule la composante de fréquence nulle dans ce référentiel « cahotant » a un effet sur l'aimantation du cristallite considéré.

Nous sommes alors confrontés à deux problèmes :

- Quelle condition permet de dire si le champ RF est faible au regard de cette méthode?
- Comment s'assurer que l'impulsion RF a le même effet sur tous les cristallites?

La réponse à la première question est relativement simple car il a été démontré [44] que l'utilisation d'un champ  $B_1^{RF}$  dont la fréquence de nutation est inférieure à la vitesse de rotation à l'angle magique permet d'éviter un débordement des bandes de rotation les unes sur les autres.

La seconde question est plus complexe en ce sens que, lorsque l'on étudie l'effet du champ RF sur l'aimantation du cristallite dans le référentiel « cahotant », l'intensité du terme de fréquence nulle dans la décomposition de Floquet[45] du champ RF dépend du cristallite considéré et peut, dans certaines circonstances être très faible voire nulle.

On peut notamment palier à ce problème en utilisant des impulsions adiabatiques. Là encore il est possible d'utiliser des impulsions qui seront très résistantes aux variations de l'intensité résultant de la décomposition de Floquet du champ radiofréquence.

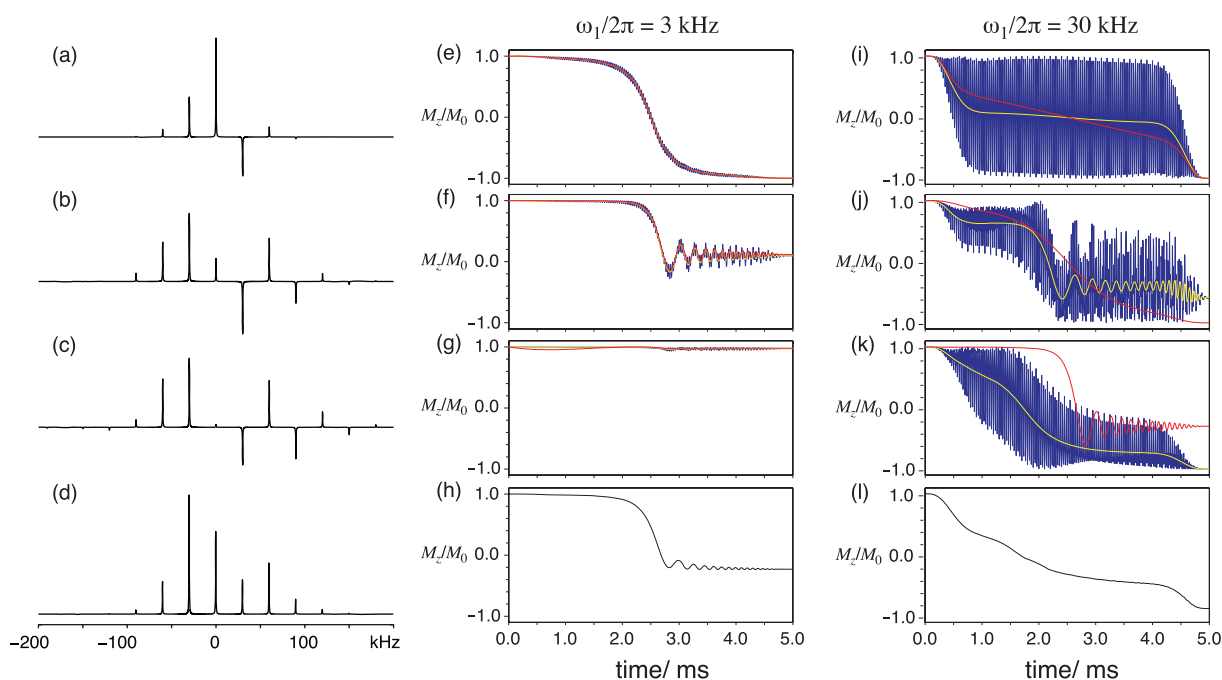


FIGURE 3.7 – Exemple d'inversion imparfaite pour un tenseur d'anisotropie de déplacement chimique symétrique de 100 kHz en rotation à l'angle magique à 30 kHz et sur lequel on applique une inversion adiabatique de type WURST-20 balayant 30 kHz pendant 5 ms avec une puissance RF de 3 ou 30 kHz suivant le cas. Les différents cas présentés correspondent à différentes orientations de cristallites : pour tous,  $\alpha$  vaut  $0^\circ$  et pour a, b et c respectivement,  $\beta$  vaut  $10^\circ$ ,  $30^\circ$  et  $45^\circ$ . Le spectre de rotation pour chaque cristallite est présenté sur les panneaux a à c et le spectre de poudre en d. La composante longitudinale de l'aimantation de chaque cristallite et de la poudre est présentée pour un champ RF de 3 kHz (e-h) et 30 kHz (i-l).

Il existe cependant, pour certains rapports  $\Delta\nu/\nu_{MAS}$ , des situations où certains cristallites de la poudre auront une intensité quasi-nulle dans la bande de rotation irradiée. Ce point est visible sur la figure 3.7 : en effet si on considère les deux cristallites dont l'intensité de la bande de rotation irradiée par l'impulsion RF est faible (2 et 3<sup>e</sup> lignes de la figure), l'aimantation n'est pas parfaitement

inversée et cela s'en ressent sur l'aimantation globale.

Il est difficile de pouvoir donner une réponse analytique à la question « quelle impulsion et quelle puissance RF utiliser pour quelle vitesse de rotation? ». Nous avons donc calculé l'effet d'une inversion de type WURST-20 dans un ensemble de configurations afin d'identifier les zones problématiques.

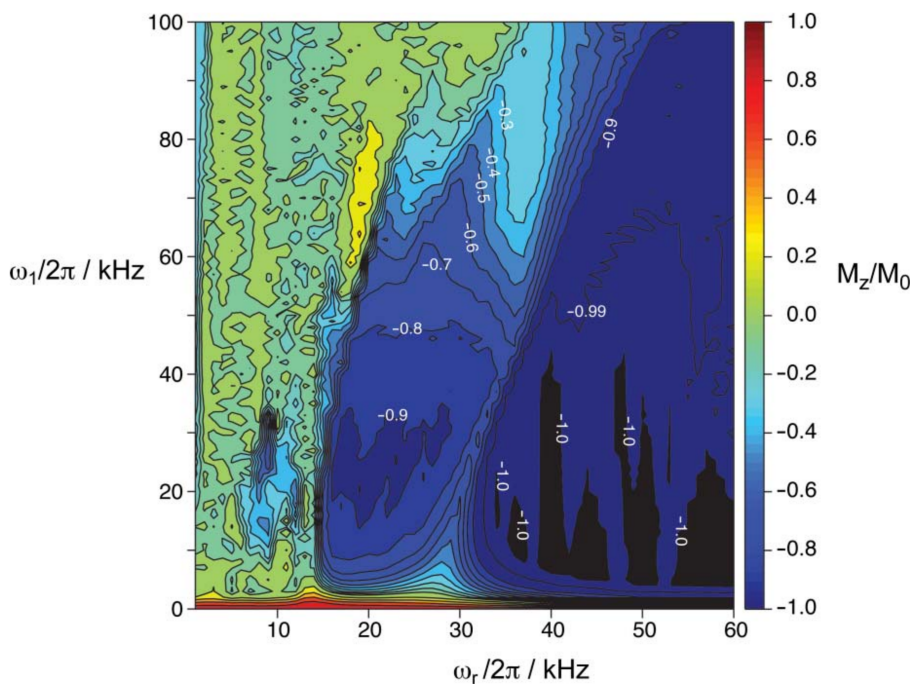


FIGURE 3.8 – Rendement d'inversion pour une impulsion adiabatique de type WURST-20 sur un tenseur de déplacement chimique symétrique pour lequel  $\Delta\nu = 100\text{kHz}$  en fonction de la vitesse de rotation et de l'intensité du champ RF appliqué.

On peut donc voir sur la figure 3.8 qu'il existe des zones où l'inversion est quasi parfaite, mais une tendance nette se dégage dans les zones où la fréquence de rotation est basse à cause du fait que dans cette zone là, il existe beaucoup d'orientation de cristallites pour lesquels l'intensité de la bande centrale est quasi nulle.

Ainsi, moyennant certaines conditions sur la vitesse de rotation et l'intensité du champ RF utilisé, il est possible d'effectuer une inversion adiabatique de tout le système de bandes de rotation en utilisant un processus adiabatique, sélectif à basse puissance.

### 3.2 Utilisations de méthodes adiabatiques dans les solides

Une fois établies les bases et limites pour définir l'utilisation d'impulsions adiabatiques dans les solides, il est possible de les intégrer dans des séquences d'impulsion plus ou moins complexes utilisées en RMN des solides.

### 3.2.1 Définition d'une séquence de CPMG adiabatique dans des solides paramagnétiques

L'une des séquences les plus exigeantes pour illustrer cette utilisation est la séquence de refocalisation périodique par des impulsions  $180^\circ$ , la séquence de Carr-Purcell-Meiboom et Gill, autrement appelée CPMG.

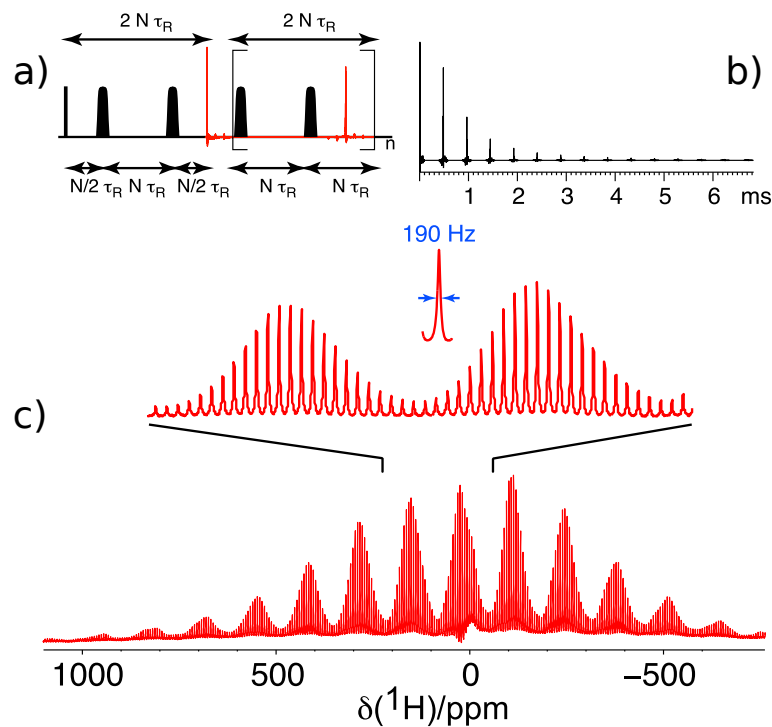


FIGURE 3.9 – Expérience de CPMG double rotor-synchronisée sur le dipicolinate de Terbium (contre-ion sodium). La séquence est décrite en a : il s'agit d'effectuer deux impulsions adiabatiques synchronisées avec un nombre entier de périodes de rotor et d'acquérir le signal RMN sur l'intégralité de chaque écho pair. On peut voir le FID résultant sur le panneau b, ainsi que le spectre correspondant en c. Il est intéressant de noter que la largeur de raie inhomogène mise en évidence ici est plus faible que celle du même composé dissout en phase aqueuse.

En RMN des solides, une telle séquence doit être synchronisée avec la rotation de l'échantillon, d'une part, et d'autre part, dans le cas d'inversion adiabatiques, il n'est pas possible d'observer les échos impairs à cause du fait que l'aimantation nucléaire dans le cas de cette séquence n'est jamais alignée avec le Hamiltonien effectif.

Il a cependant été démontré par Levitt que toute double rotation de  $180^\circ$  d'une aimantation transverse amenait à une refocalisation des spins[46], nous exploitons donc cette propriété dans le cas présent.

Ainsi, comme le montre la figure 3.9, nous avons pu développer une séquence d'impulsions adiabatique de type CPMG, en acquérant le signal RMN tous les échos pairs. Cette séquence nous a permis d'étudier la relaxation de spin dans les solides paramagnétiques et de la comparer aux liquides. Nous aborderons ces mesures dans le chapitre suivant.

Ces travaux ont été présentés dans l'article suivant :

---

G. Kervern, S. Steuernagel, F. Engelke, G. Pintacuda, and L. Emsley  
*"Absence of Curie Relaxation in Paramagnetic Solids Yields Long  $^1H$  Coherence Lifetimes"*  
Journal of the American Chemical Society (Vol. 129, 26 octobre 2007)

---

### 3.2.2 Utilisation de CPMG adiabatique pour l'acquisition d'un signal dans le cas de $T_1$ longs

Les noyaux des éléments chalcogènes ( $^{77}\text{Se}$  et  $^{125}\text{Te}$ ) sont des spins 1/2 relativement abondants, et qui peuvent présenter des anisotropies de déplacement chimiques assez importantes. Dans le cas de composés diamagnétiques, ils présentent aussi l'avantage d'avoir des temps de relaxation longitudinales  $T_1$  et transverses  $T_2$  plus longs que dans des homologues paramagnétiques. Ainsi, nous avons notamment pu démontrer l'utilisation d'impulsions S3AP sur des composés organoséléniés[47].

Mais l'augmentation de la valeur de  $T_1$  peut poser problème, notamment dans le cas de composés désordonnés, et lorsque de la quantitativité est requise dans l'analyse RMN.

Dans les articles suivants :

---

M. B. Shoker, Olivier Pagès, V. J. B. Torres, A. Polian, J.-P. Itié, G. K. Pradhan, C. Narayana, M. N. Rao, R. Rao, C. Gardiennet, G. Kervern, K. Strzałkowski et F. Firszt  
*"Phonon-based partition of (ZnSe-like) semiconductor mixed crystals on approach to their pressure-induced structural transition"*  
Scientific Reports (Volume 10, 13 novembre 2020)

et

M. B. Shoker, T. Alhaddad, O. Pagès, V. J. B. Torres, A. V. Postnikov, A. Polian, R. Hajj Hussein, G. K. Pradhan, C. Narayana, C. Gardiennet, G. Kervern, L. Nataf, S. Ravy, J.-P. Itié, K. Strzałkowski, A. Marasek et F. Firszt  
*"Exceptional phonon point versus free phonon coupling in  $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Te}$  under pressure : an experimental and ab initio Raman study"*  
Scientific Reports (Volume 12, 2022)

---

nous avons répondu à la problématique suivante : comment obtenir des spectres RMN quantitatifs de composés mixtes de chalcogénures de zinc malgré des  $T_1$  pouvant atteindre plusieurs milliers de secondes?

La réponse à cette problématique nécessite d'utiliser une méthode permettant de refocaliser les cohérences des noyaux chalcogènes un grand nombre de fois, sans perte d'aimantation, et d'acquérir l'ensemble des échos de spins ainsi générés. De cette manière, chaque impulsion  $\pi/2$  permet d'acquérir plusieurs dizaines d'échos, augmentant le rapport signal/bruit pour chaque scan.

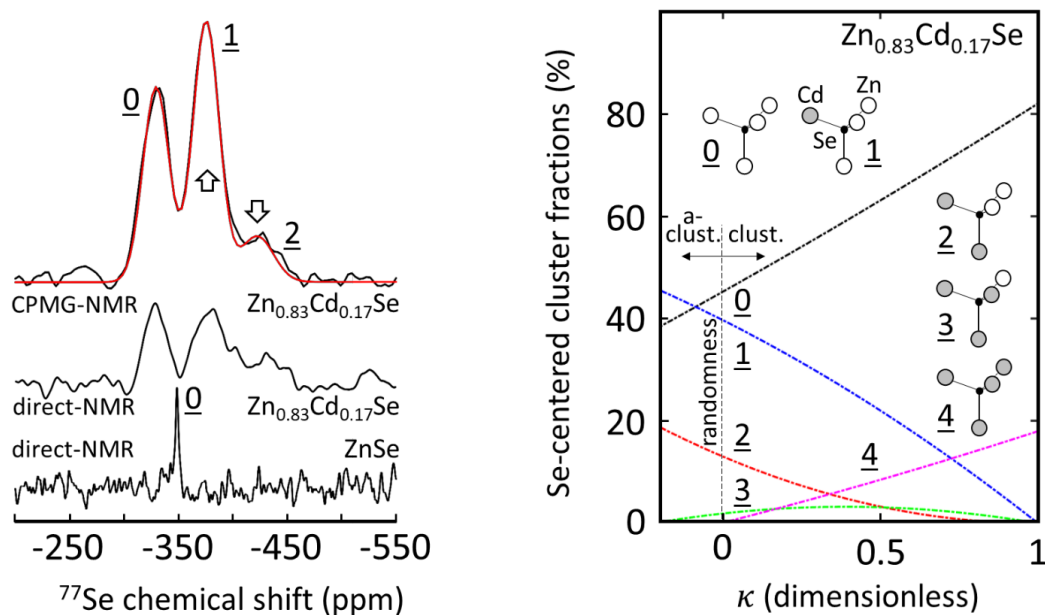


FIGURE 3.10 – Comparaison de l’acquisition directe versus CPMG adiabatique dans l’acquisition d’un spectre sélénium dans un sélénure mixte de zinc et de cadim. Les intensités comparées des pics correspondant aux différents environnements (0, 1, 2 3 ou 4 Cd autour du Se) mis en regard du paramètre d’agrégation ( $\kappa = -1$  : antiagrégation,  $\kappa = 1$  : agrégation totale,  $\kappa = 0$  : répartition purement aléatoire des Zn et Cd autour des Se)

L’efficacité des impulsions adiabatiques a donc de nouveau été associée à ces méthodes de CPMG afin d’obtenir un spectre quantitatif avec un rapport signal/bruit suffisant pour analyser la composition de ces semi-conducteurs, comme nous pouvons le voir dans la figure 3.10.

### 3.2.3 Utilisation d’impulsions adiabatiques pour du recouplage REDOR

À cause de l’importance des anisotropies de déplacement chimiques pour tous les noyaux proches d’un centre paramagnétique, ainsi que l’éclatement des échelles de déplacements chimiques isotropes sur de grandes gammes, la condition de Hartmann et Hahn nécessaire au transfert d’aimantation par polarisation croisée se trouve fortement affaiblie[37].

Il est alors possible d’utiliser une méthode basée sur des séquences de recouplage hétéronucléaire. Nous avons décidé dans un premier temps d’utiliser la méthode de transfert TEDOR (Transfer by rotation Enhanced DOuble Resonance).

Nous avons pu appliquer ce type de méthode à plusieurs complexes paramagnétiques, notamment à un complexe de Fer II à haut spin, présenté dans les articles

G. Kervern, G. Pintacuda, Y. Zhang, E. Oldfield, C. Roukoss, É. Kuntz, E. Herdtweck, J.-M. Basset, S. Cadars, A. Lesage, C. Copéret, et L. Emsley

“Solid-State NMR of a Paramagnetic DIAD-FeII Catalyst : Sensitivity, Resolution Enhancement, and Structure-Based Assignments”

et

G. Kervern, G. Pintacuda et L. Emsley

*“Fast adiabatic pulses for solid-state NMR of paramagnetic systems”*

Chemical Physics Letters (Vol. 435, 21 décembre 2006)

où nous avons notamment montré d’une part la supériorité du transfert d’aimantation proton-carbone par recouplage REDOR dans des complexes paramagnétiques, comme le montre la figure 3.11, mais aussi l’amélioration apportée par le remplacement des impulsions d’inversion longitudinale classique par des impulsions adiabatiques.

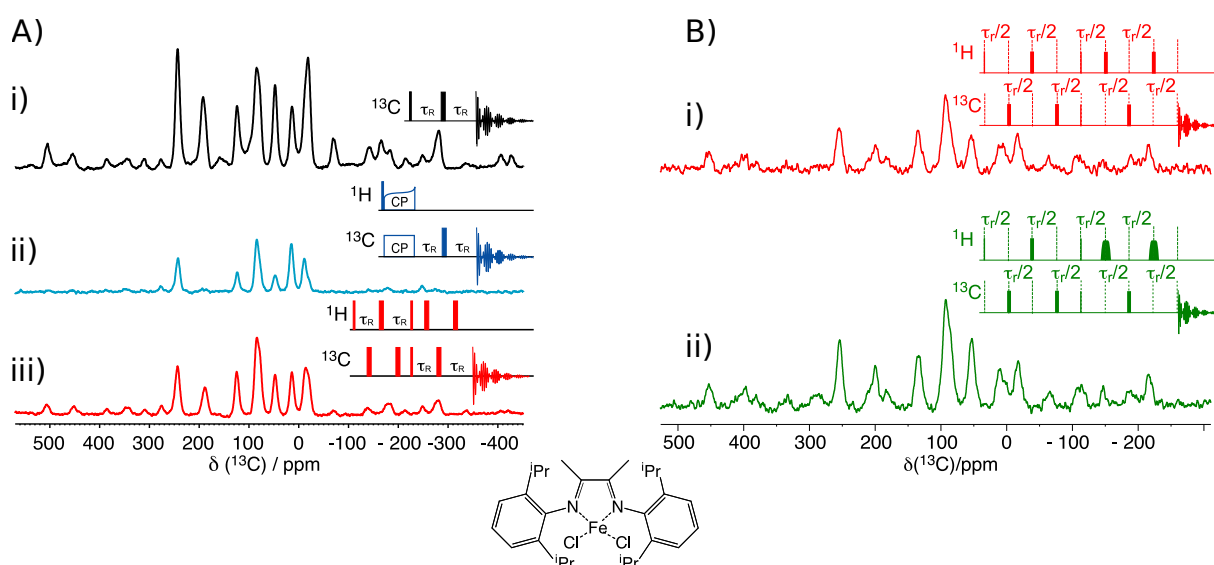


FIGURE 3.11 – Comparaison des acquisitions directes, CP et TEDOR (impulsions classiques) en A) (issu de JACS), ainsi que TEDOR impulsions classiques versus TEDOR inversions adiabatiques en B) (issu de CPL) sur les spectres  $^{13}\text{C}$  du complexe de Fer (II) haut spin dont la structure est donnée.

### 3.2.4 Utilisation d’impulsions adiabatiques pour du recouplage SFAM

Le recouplage REDOR n’est pas la seule méthode de réintroduction du couplage dipolaire hétéronucléaire qui puisse bénéficier d’impulsions adiabatiques. Nous avons pu démontrer l’efficacité des impulsions adiabatiques dans une autre séquence de recouplage appelée SFAM.

Hiroki Nagashima, Aany Sofia Lilly Thankamony, Julien Trébosc, Lionel Montagne, Gwendal Kervern, Jean-Paul Amoureux et Olivier Lafon

*“Observation of proximities between spin-1/2 and quadrupolar nuclei in solids : Improved robustness to chemical shielding using adiabatic symmetry-based recoupling”*

Solid State Nuclear Magnetic Resonance (Vol. 94, 20 juillet 2018)



Ainsi, Geoffrey Bodenhausen a développé dans les années 90 des méthodes de recouplage approchant les méthodes adiabatiques en utilisant des impulsions modulées en fréquence et en amplitude pour le recouplage dipolaire hétéronucléaire[48].

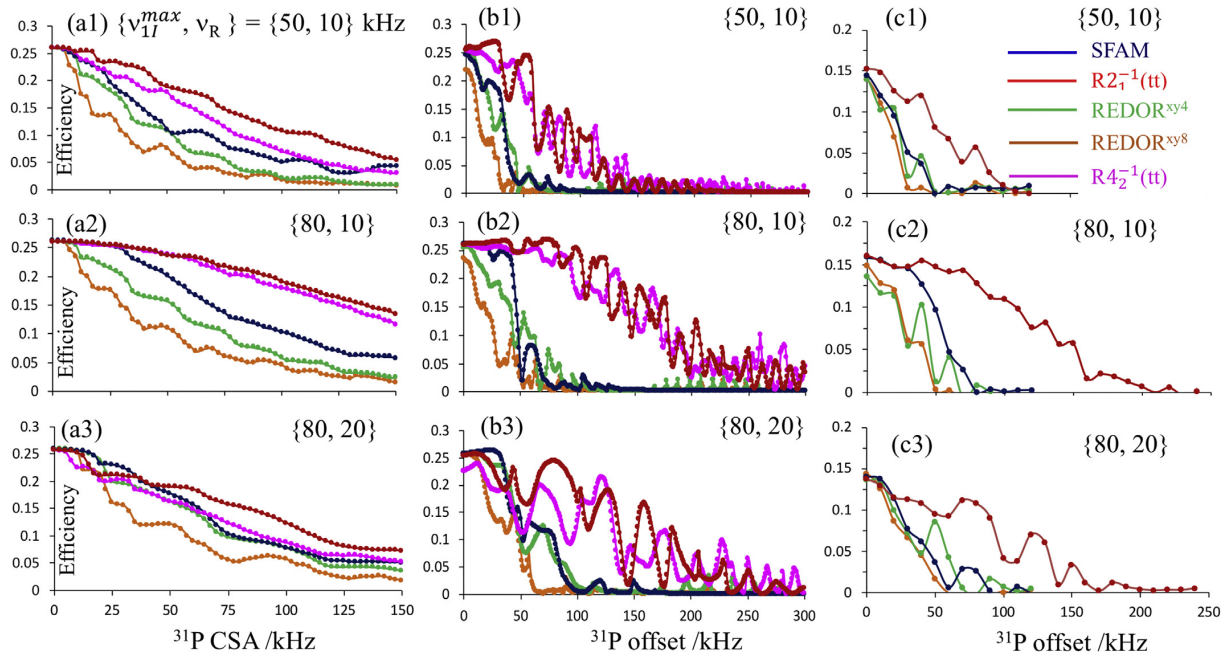


FIGURE 3.12 – Simulation de la robustesse de différentes séquences de recouplage. La colonne a représente les simulation pour  $^{31}\text{P}$  et  $^{27}\text{Al}$  en fonction de l’anisotropie de déplacement chimique du phosphore, la colonne b en fonction de l’anisotropie de déplacement chimique simulée du phosphore et la colonne c les résultats expérimentaux pour l’intensité du signal  $^{27}\text{Al}$  en fonction de l’offset sur  $^{31}\text{P}$  dans un composé d’aluminophosphate (VPI-5)

En modifiant les modulation de fréquence et d’amplitude proposées par Bodenhausen, il est possible de rendre la séquence de recouplage SFAM plus « résistante » à la modulation imposée par le CSA et la rotation à l’angle magique, comme en atteste les simulations et résultats expérimentaux de la figure 3.12

### 3.3 Conclusions sur les méthodes adiabatiques

Au cours de ma carrière, j’ai pu démontrer qu’il était possible de définir un cadre théorique fort pour l’utilisation des impulsions adiabatiques dans les solides, démontrant ainsi que ces méthodes qui ont fait leurs preuves dans les liquides et en IRM restent robustes même dans un cadre qui inclut de l’anisotropie de déplacement chimique et de la modulation par rotation à l’angle magique.

J’ai pu montrer que leur utilisation permet donc de travailler sur des systèmes présentant de grandes anisotropies de déplacement chimique, de forts déplacements chimiques isotropes et sont efficaces sur des temps potentiellement très courts.



Ainsi, même si j'ai pu démontrer leur utilisation pour d'autres systèmes avec d'autres contraintes, ces caractéristiques rendent les impulsions adiabatiques particulièrement indiquées pour les systèmes paramagnétiques dans les solides car ils peuvent présenter une ou plusieurs de ces caractéristiques contraignantes, comme nous allons le voir par la suite.

# Chapitre 4

## Acte II : Mesures dans des solides paramagnétiques

### Sommaire

---

<b>4.1 Mesure sur des complexes de métaux de transition</b> . . . . .	<b>44</b>
4.1.1 Détermination de structure et attributions des résonances pour un catalyseur à base de fer haut spin . . . . .	44
4.1.2 Étude d'un réseau organométallique à base de nickel . . . . .	45
<b>4.2 Mesures sur des complexes de lanthanides</b> . . . . .	<b>46</b>
4.2.1 Cristallographie par RMN sur un complexe d'ytterbium dipicolinate . . . . .	47
4.2.2 Mesure de l'anisotropie magnétique locale dans une série d'oxalates de lanthanides . . . . .	48
<b>4.3 Mises en évidence de phénomènes physico-chimiques</b> . . . . .	<b>50</b>
4.3.1 Mise en évidence de largeurs de raies intrinsèques très basses dans les solides paramagnétiques . . . . .	50
4.3.2 Mise en évidence de l'état de spin d'un cobalocène supporté sur polystyrène . . . . .	50
4.3.3 Mise en évidence de substitutions cationiques dans les birnessites . . . . .	52
<b>4.4 Conclusion sur les mesures dans les solides paramagnétiques</b> . . . . .	<b>54</b>

---

Les mesures de RMN dans les solides paramagnétiques vont permettre de sonder l'interaction hyperfine par des moyens expérimentaux. Ces mesures doivent dans tous les cas s'accompagner de modélisation, plus ou moins complexes suivant le vecteur de l'interaction hyperfine, afin de pouvoir donner une interprétation en termes de structure électronique et/ou de propriétés magnétiques locales[49, 50, 51, 52, 53, 54].

Dans cette section nous aborderons deux grandes classes de matériaux paramagnétiques : les matériaux à base de lanthanides et les autres (principalement à base de métaux de transition).

En première approximation, on peut dire que la composante dominante du déplacement chimique isotrope dans les métaux de transition est la contribution de contact de Fermi, tandis que, pour des noyaux suffisamment éloignés dans les complexes de lanthanides, la contribution dipolaire (pseudo-contact) joue un rôle prépondérant.

L'anisotropie de déplacement chimique quant à elle peut aussi être modélisée par des interactions dipolaires dans les complexes de lanthanides[54]. Dans les complexes de métaux de transi-

tion, l'anisotropie de déplacement chimique est le fruit de contributions dipolaires et de contact, elle est donc plus difficile à modéliser dans ce cas de figure.

## 4.1 Mesure sur des complexes de métaux de transition

Dans ces travaux, nous nous intéressons principalement au déplacement chimique de contact, et donc principalement à sa composante isotrope. Elle nous permet de sonder la constante de couplage de Fermi, et donc, en comparant à des modélisations adaptées, de sonder la densité de spin au sein de ces matériaux[55, 56].

### 4.1.1 Détermination de structure et attributions des résonances pour un catalyseur à base de fer haut spin

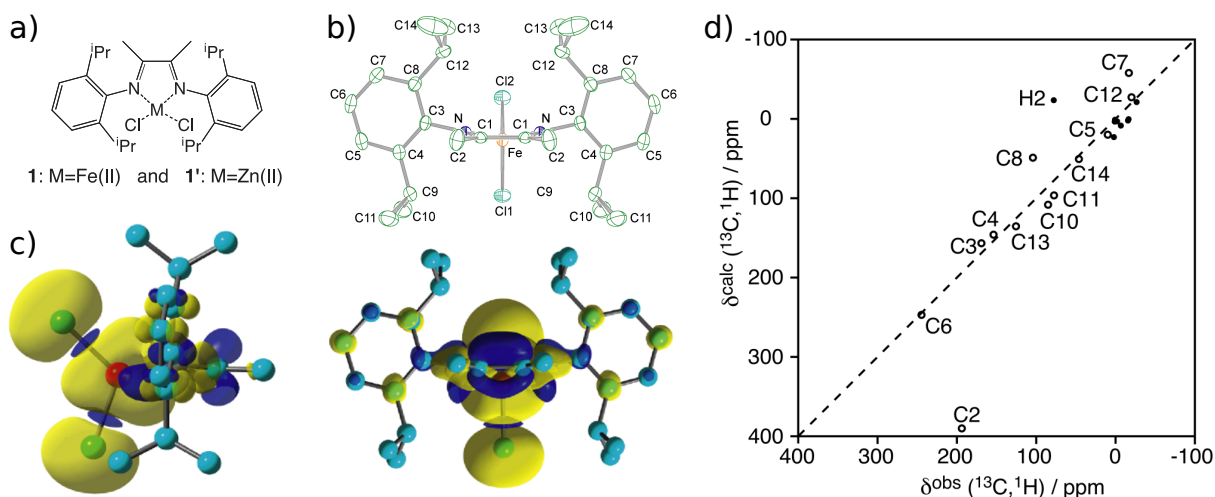


FIGURE 4.1 – Complexe de fer étudié par RMN, diffraction de rayons X et calcul hybride Hartree-Fock-DFT. En a), la structure chimique des complexes de fer (paramagnétique) et de zinc, en b), leur structure cristalline obtenue par diffraction de rayons X, en c) la densité de spin calculée pour le complexe de fer, et en d) les déplacements chimiques calculés grâce à la densité de spin et aux mesures expérimentales sur le complexe de zinc

Le premier travail que j'ai effectué en RMN paramagnétique des solides a consisté à acquérir des spectres RMN du complexe de fer présenté dans l'article suivant :

Gwendal Kervern, Guido Pintacuda, Yong Zhang, Eric Oldfield, Charbel Roukoss, Emile Kuntz, Eberhardt Herdtweck, Jean-Marie Basset, Sylvian Cadars, Anne Lesage, Christophe Copéret, and Lyndon Emsley

*“Solid-State NMR of a Paramagnetic DIAD-FeII Catalyst : Sensitivity, Resolution Enhancement, and Structure-Based Assignments”*

Journal of the American Chemical Society, Volume 128 (6 juin 2006)

Dans cet article, nous avons non seulement testé une première approche des méthodes qui ont posé les bases des développements décrits dans la section précédente, mais nous avons surtout systématisé une approche rationnelle pour l'étude par RMN de composés paramagnétiques en combinant plusieurs techniques.

L'application des méthodes à base d'impulsions adiabatiques nous a permis d'obtenir des spectres haute résolution  $^{13}\text{C}$  et  $^1\text{H}$  (voir figure 3.11) du complexe de fer présenté dans la figure 4.1.

Cette figure montre aussi que nous avons combiné ces résultats à des mesures de diffraction de rayons X sur deux complexes isostructuraux, l'un diamagnétique et l'autre non, afin de pouvoir montrer leur isostructuralité.

Forts de cette isostructuralité, nous avons pu faire des mesures RMN sur l'équivalent diamagnétique du complexe de fer afin d'isoler la composante diamagnétique du déplacement chimique pour chaque carbone et chaque proton.

Puis, grâce à un calcul de densité de spin par des méthodes hybrides, la composante paramagnétique a pu être extraite et les résonances attribuées, surmontant ainsi la difficulté imposée par l'attribution de résonances sur les composés paramagnétiques où le déplacement chimique isotrope n'est plus le reflet de la densité électronique autour du noyau considéré.

#### 4.1.2 Étude d'un réseau organométallique à base de nickel

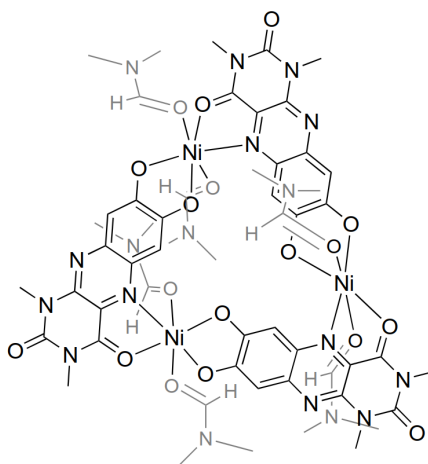


FIGURE 4.2 – Structure du réseau organométallique à base de nickel

Cette étude est encore en évolution mais elle a fait l'objet d'un premier article :

A. Das, H. Jobelius, J. Schleinitz, S. Gamboa-Ramirez, G. Creste, G. Kervern, J. Raya, N. Le Breton, A. Guénet, Z. Boubegtiten-Fezoua, L. Grimaud, M. Orio, G. Rogez, P. Hellwig, S. Choua, S. Ferlay et M. Desage-El Murr.

*“A hybrid bioinspired catechol-alloxazine triangular nickel complex stabilizing protons and electrons”*

Inorganic Chemistry Frontiers, Volume 8 (3 novembre 2021)

où il s'agissait de déterminer le nombre de protons présents dans la structure du réseau organo-métallique étudié.

La stratégie adoptée ici est démontrée sur la figure 4.3 : elle a consisté à combiner des études de spectres RMN proton à température variable, et de les comparer aux mesures de susceptibilité magnétique des mêmes composés afin d'extraire les composantes diamagnétiques des déplacements chimiques et d'attribuer les résonances[52].

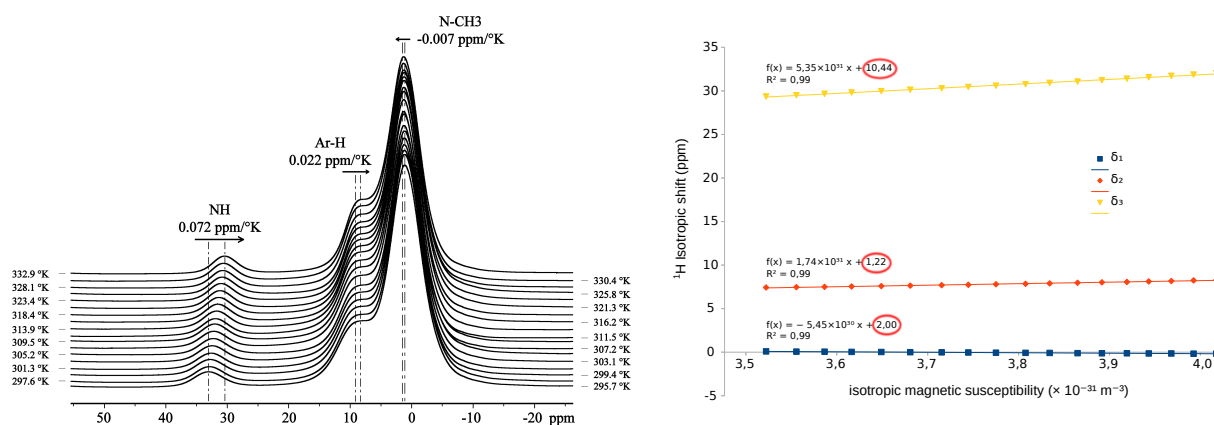


FIGURE 4.3 – Spectres RMN proton à température variable et régression linéaire effectuée en regard de la susceptibilité magnétique isotrope aux températures correspondantes. La composante entourée en rouge correspond à l'ordonnée à l'origine, autrement dit la composante diamagnétique du déplacement chimique isotrope

De plus, les mesures ainsi effectuées permettant d'extraire des constantes de couplage de Fermi, nous avons pu proposer une validation expérimentale des calculs de densité de spin faits par Maylis Orio (ICM, Marseille) sur ce composé.

## 4.2 Mesures sur des complexes de lanthanides

Dans cette partie, nous abordons les prémices de ce qui constitue le cœur de mon projet de recherche. Ces bases ont été posées en 2008 et n'ont cessé de m'intéresser depuis.

Les aspects séduisants de ce type d'étude sont multiples à mes yeux :

- les aspects expérimentaux de ce type de mesures présentent encore un défi important, notamment dans le cas des lanthanides les plus aimantés (Terbium, Hofmium, Dysprosium)
- la mesure d'anisotropie de déplacement chimique devient aussi importante que celle du déplacement isotrope. Les composantes diamagnétiques doivent elles aussi être prises en compte.
- la modélisation des paramètres de RMN paramagnétique dans un système périodique peut être extrêmement rapide et permet donc de simuler des milliers de spectres RMN à comparer avec les résultats expérimentaux. Cela donne donc la possibilité de paramétrer des inconnues du problème (position des protons dans la maille cristalline, anisotropie de susceptibilité magnétique locale etc...), ou de traiter des cas de désordre statique

### 4.2.1 Cristallographie par RMN sur un complexe d'ytterbium dipicolinate

Mes premières tentatives de modélisation rapide de spectres RMN de solides paramagnétiques ont porté sur des complexes de lanthanides dipicolinates synthétisés par Olivier Maury et Anthony d'Aléo au laboratoire de chimie de l'ÉNS de Lyon.

Ces résultats ont été présentés dans l'article :

Gwendal Kervern, Anthony D'Aléo, Loïc Toupet, Olivier Maury, Lyndon Emsley, Guido Pintacuda  
*"Crystal-Structure Determination of Powdered Paramagnetic Lanthanide Complexes by Proton NMR Spectroscopy"*

Angewandte Chemie International Edition (Vol. 48, 14 avril 2009)

Dans cet article nous avons utilisé les mesures de déplacement chimique et d'anisotropie de déplacement chimique des protons du ligand dipicolinate comme contrainte de positionnement dans la maille cristalline.

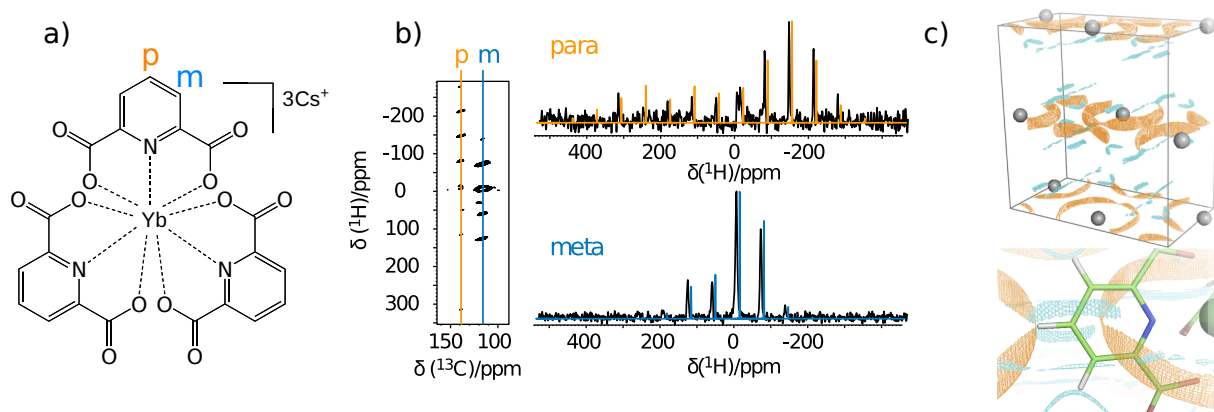


FIGURE 4.4 – Complexe d'Ytterbium dipicolinate (contre-ion césium) étudié par RMN des solides. Le composé étudié (a) a un spectre RMN  $^1\text{H}$  fortement dépendant du contre-ion. Les deux sites protons du complexe d'ytterbium avec contre-ion césium sont isolés grâce à une expérience TEDOR 2D adiabatique et leurs paramètres de déplacement chimiques isotropes et anisotropes sont isolés (b). En utilisant un modèle de calcul du déplacement chimique paramagnétique basé sur une interaction hyperfine purement dipolaire, les deux sites isolés précédemment sont localisés dans des zones de la maille correspondant au mieux aux valeurs observées (c).

La figure 4.4 résume le propos de cet article : connaissant les paramètres de maille et les position des centres paramagnétiques dans l'ytterbium dipicolinate de césium, il est possible de modéliser rapidement le spectre RMN en tout point du cristal. En supposant d'une part que, pour le proton, les composantes diamagnétiques du déplacement chimique sont absolument négligeables devant les composantes paramagnétiques, et d'autre part que les composantes paramagnétiques du déplacement chimique sont modélisable par une interaction purement dipolaire entre le proton observé et l'ensemble des centres paramagnétiques du cristal (le calcul dans ce cas converge à une distance de l'ordre de 50 Å).

Ainsi, l'interaction entre chaque noyau et une centaine de centres paramagnétiques peut être calculée et comparée aux données expérimentales. Les paramètres du modèle (anisotropie de susceptibilité magnétique, docking du ligand, ajustement de la distante carbone-proton) peuvent être ajustés à la volée afin d'affiner la structure (cristalline dans le cas présent).

#### 4.2.2 Mesure de l'anisotropie magnétique locale dans une série d'oxalates de lanthanides

Ce travail correspond à l'aboutissement de la thèse de Ridvan Ince coencadré par Sabine Bouguet-Bonnet et moi-même de 2018 à 2022. Une première partie a été publiée dans l'article suivant :

---

Ridvan Ince, Abdelatif Doudouh, Nicolas Claiser, Éric Furet, Thierry Guizouarn, Laurent Le Pollès, and Gwendal Kervern

*“Determining Local Magnetic Susceptibility Tensors in Paramagnetic Lanthanide Crystalline Powders from Solid-State NMR Chemical Shift Anisotropies”*

Journal of Physical Chemistry A (Volume 127, 6 février 2023)

---

et ce travail est toujours en cours et fait l'objet de développement qui seront exposés plus loin.

L'idée ici est de poursuivre le travail commencé en 2008 en accentuant les aspects complémentaires des différentes méthodes mises en jeu.

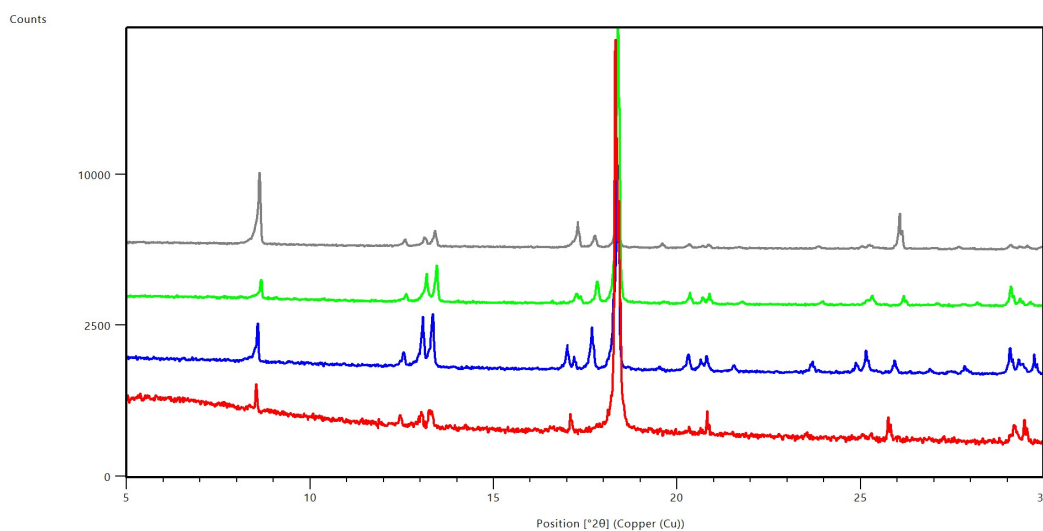


FIGURE 4.5 – Diffractogramme de poudre pour les différents oxalates de lanthanides étudiés

Ainsi, plutôt que de fonder notre approche sur de la RMN des protons, certes abondants et sensibles, mais aussi souvent mobiles, plus fortement affectés par les effets du paramagnétisme (du fait de leur fort rapport gyromagnétique) et moins bien caractérisés par la diffraction de rayons X, nous nous sommes penchés sur des noyaux plus lourds, notamment le carbone.

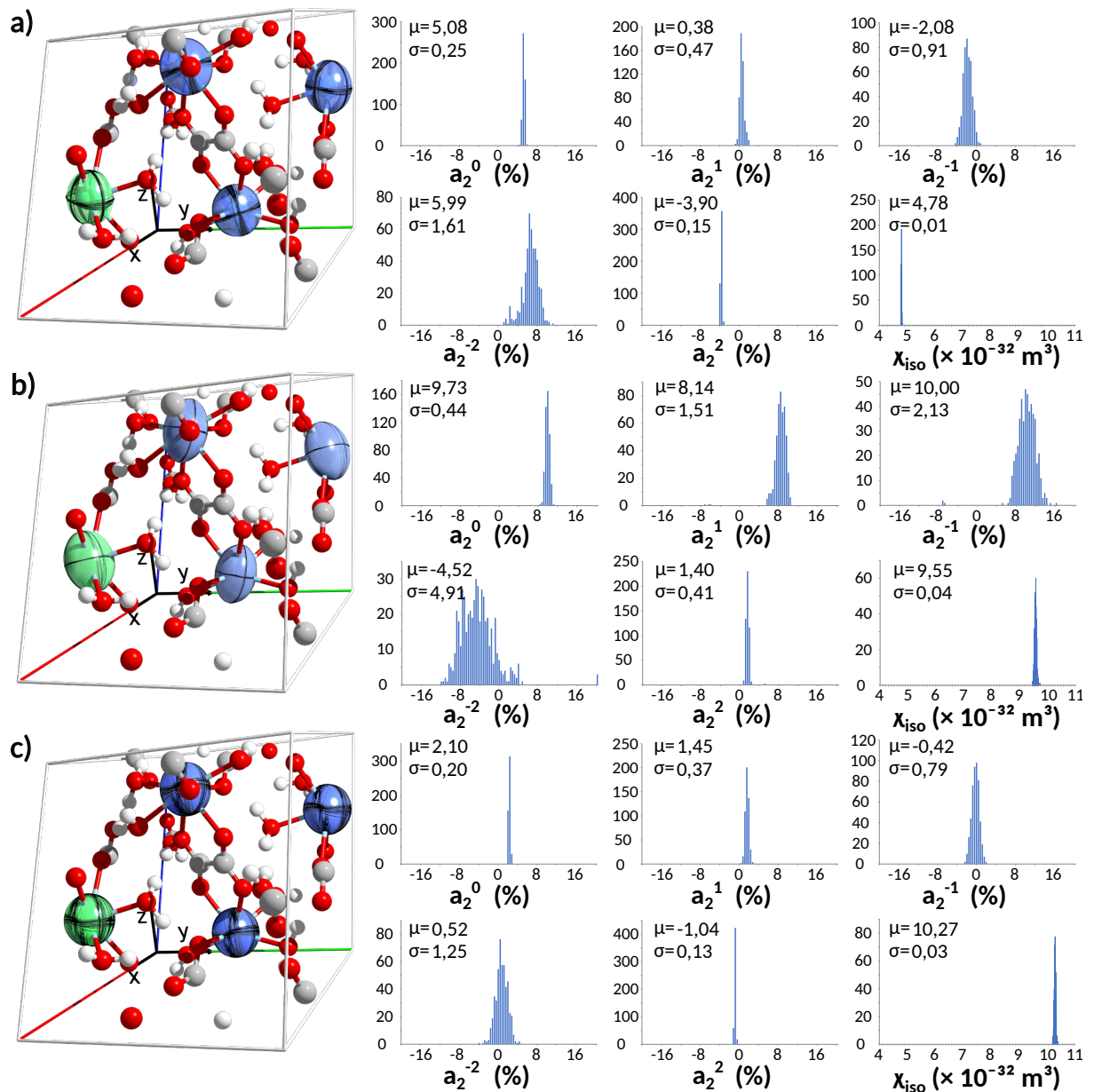


FIGURE 4.6 – Paramètres de calcul et évaluation de l'erreur sur les tenseurs de susceptibilité magnétique locale pour les oxalates de cérium (a), praséodyme (b) et néodyme (c). Ici, les tenseurs ont été décomposé en harmoniques sphériques, qui représente une base orthonormée pour les tenseurs de rang 2. Il est possible d'utiliser une représentation plus intuitive avec des angles d'Euler, mais la distribution des paramètres ne suit alors plus une loi normale.

Nous avons donc étudié l'anisotropie magnétique locale dans des réseaux organométalliques à base d'oxalates de lanthanides pris dans le début de la série des lanthanides, à savoir lanthane, cérium, praséodyme, néodyme.

Là encore, nous avons utilisé la structure cristalline déterminée par diffraction des rayons X



pour calculer les paramètres de déplacement chimique du carbone.

À l'instar du travail fait sur le complexe de fer (II) DIAD, nous avons utilisé l'avantage fourni par le fait que cette série d'oxalates de lanthanide présente une isostructuralité quasi parfaite, comme en atteste les résultats de diffraction présentés sur la figure 4.5, pour prendre en compte les composantes diamagnétiques aux déplacements chimiques calculés par notre modèle d'interaction hyperfine dipolaire multicentre.

De plus, afin de renforcer la bonne prise en compte du tenseur de déplacement chimique diamagnétique, nous avons effectué des calculs de tenseur de déplacement chimique diamagnétique avec CASTEP[57] et son alter-ego libre quantum espresso[58] sur les carbones des oxalates de lanthanides. De cette manière, nous avons pu vérifier que l'orientation du tenseur de déplacement chimique diamagnétique correspondait à ce à quoi nous nous attendions.

Enfin, au vu de la rapidité du calcul de spectre suivant ce modèle et de la recherche d'optimum pour le tenseur de susceptibilité magnétique local, nous avons répété ce calcul de nombreuses fois en ajoutant un bruit normal de caractéristiques similaires au bruit expérimental afin d'obtenir une barre d'erreur sur les paramètres ainsi calculés. Le résultat apparaît sur la figure 4.6.

## 4.3 Mises en évidence de phénomènes physico-chimiques

### 4.3.1 Mise en évidence de largeurs de raies intrinsèques très basses dans les solides paramagnétiques

Dans le chapitre précédent, nous avons évoqué le fait qu'il était possible, grâce à des trains d'impulsions adiabatiques, de réaliser des expériences de type Carr-Purcell-Meiboom-Gill (appelée CPMG) sur des solides paramagnétiques en rotation à l'angle magique.

---

Gwendal Kervern, Stefan Steuernagel, Frank Engelke, Guido Pintacuda, and Lyndon Emsley  
*"Absence of Curie Relaxation in Paramagnetic Solids Yields Long 1H Coherence Lifetimes"*  
Journal of the American Chemical Society (Vol. 129, 26 octobre 2007)

---

De ce fait, il devient possible de comparer les temps de relaxation transverse effectifs pour un même composé en phase solide et en phase liquide.

Nous avons donc effectué cette comparaison pour le complexe d'ytterbium dipicolinate vu plus haut.

La figure 4.7 met en évidence l'absence de relaxation de Curie dans les solides (du fait de l'absence de diffusion rotationnelle). Dans le cas qui est présenté ici, il n'existe aucun mouvement moléculaire caractérisé dans le solide étudié, mais on peut cependant imaginer utiliser ce type de mesures dans des cas où il existe des mouvements restreints.

### 4.3.2 Mise en évidence de l'état de spin d'un cobalocène supporté sur polystyrène

Les effets du paramagnétisme sur la relaxation longitudinale peuvent être exploités de manière intéressante dans les situations où les espèces paramagnétiques sont diluées dans une matrice

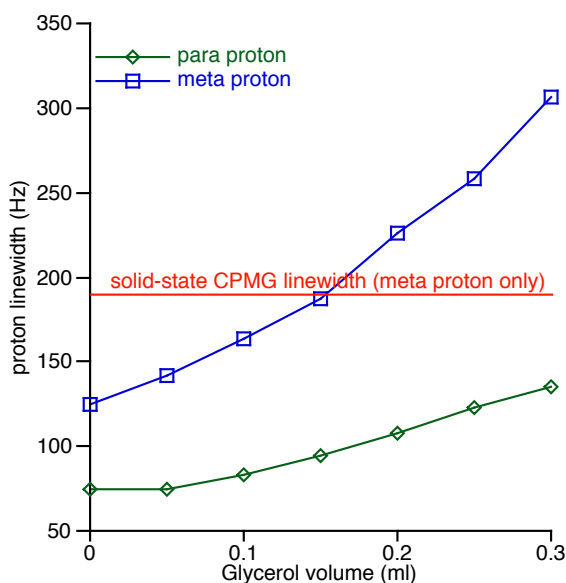


FIGURE 4.7 – Largeurs de raies comparées pour le proton méta de l'ytterbium dipicolinate en phase liquide (viscosité variable) et en phase solide

diamagnétique.

Ainsi, nous avons exploité cette caractéristique dans l'étude d'un complexe de cobalt supporté sur une matrice de polystyrène.

---

J. Estephane, E. Groppo, J. G. Vitillo, A. Damin, D. Gianolio, C. Lamberti, S. Bordiga, E. A. Quadrelli, J. M. Basset, G. Kervern, L. Emsley, G. Pintacuda et A. Zecchina†  
*"A Multitechnique Approach to Spin-Flips for Cp<sub>2</sub>Cr(II) Chemistry in Confined State"*  
 The Journal of Physical Chemistry C, Volume 114 ((22 février 2010)

---

Ici, il s'agit d'étudier deux échantillons de chromocène supporté sur matrice de polystyrène : l'un sous atmosphère neutre (Ar), l'autre sous atmosphère de monoxyde de carbone. L'idée étant ici de caractériser l'état de spin du chromocène coordonné au monoxyde de carbone. Les calculs faits à l'époque par HF-DFT donnaient une ambiguïté quant à l'état de spin du chromocène coordonné au CO : 0 ou 1.

Nous avons donc proposé cette caractérisation par RMN en prenant avantage du fait que, malgré sa faible proportion massique (de l'ordre de 1%), le chromocène non-coordonné reste paramagnétique, et donc que ce soit sous atmosphère d'argon ou sous atmosphère de monoxyde de carbone, les protons et carbones du chromocène isolé ou coordonné auront un temps de relaxation  $T_1$  très court en comparaison de ceux portés par le polymère.

Ainsi, en répétant nos acquisition avec un délai très court (100 ms), il nous a été possible d'augmenter l'intensité relative des signaux rapidement relaxés. Les résultats de ces expériences sont présentés sur la figure 4.8.

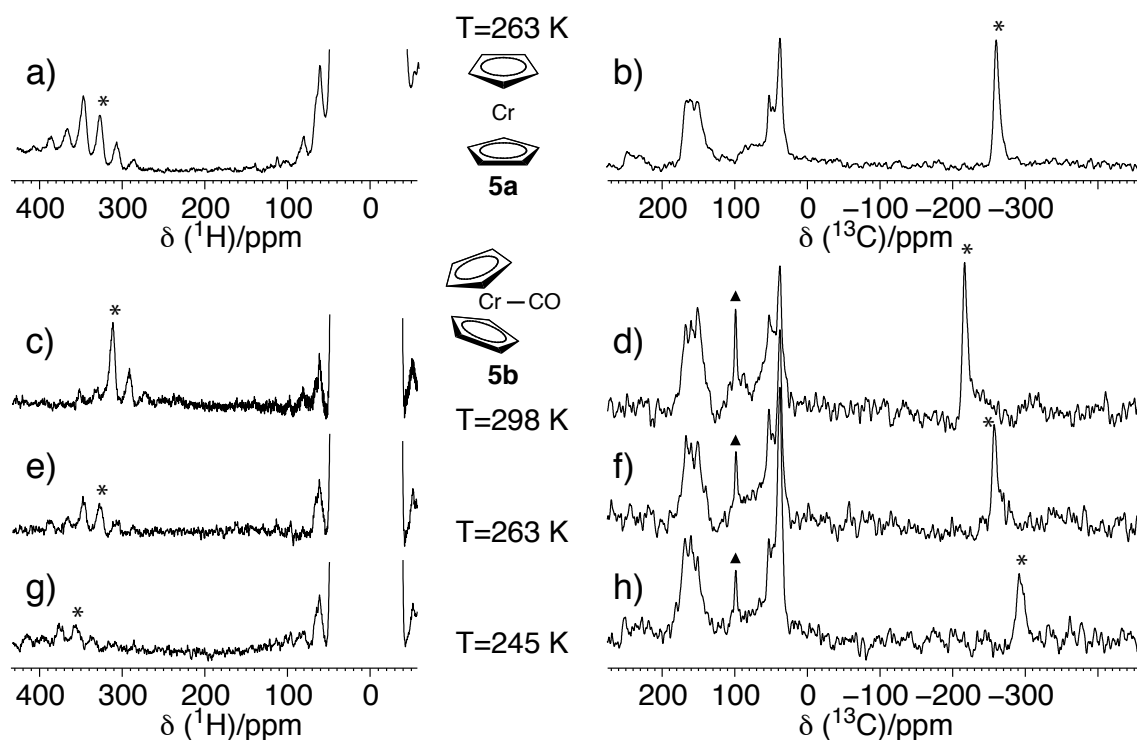


FIGURE 4.8 – Spectres en répétition rapide du chromocène supporté sur polystyrène sous atmosphère neutre (a,b) ou de monoxyde de carbone à température variable (c-h). Les signaux du chromocène non coordonné au monoxyde de carbone sont marqués d'une étoile tandis que ceux du chromocène coordonné sont marqués d'un triangle.

Les déplacements chimiques isotropes du chromocène sont caractéristiques de son paramagnétisme et d'une interaction de contact entre les électrons et les noyaux. Les spectre sous atmosphère de monoxyde de carbone et à température variable montrent une forte présence de chromocène non-coordonné<sup>2</sup>, mais sur le spectre carbone, on voit en plus (pic marqué d'un triangle) un signal dont le déplacement chimique ne semble pas affecté par la température, ce qui est une indication claire que le chromocène coordonné est diamagnétique.

### 4.3.3 Mise en évidence de substitutions cationiques dans les birnessites

Dans la suite de la thèse d'Arnaud Di Bitetto (voir chapitre suivant), j'ai continué de collaborer avec le laboratoire LCPME sur l'étude par RMN des solides de matériaux lamellaires, en m'intéressant notamment à des composés paramagnétiques.

À ce titre, Romain Coustel m'a demandé d'acquérir des données RMN sur des oxydes mixtes de manganèse, des birnessites, pour lesquels il avait tenté de substituer les cations interfoliaires en remplaçant le sodium par de l'ammonium.

2. Dont les déplacements chimiques dépendent fortement de la température, signe supplémentaire du paramagnétisme de cette espèce.

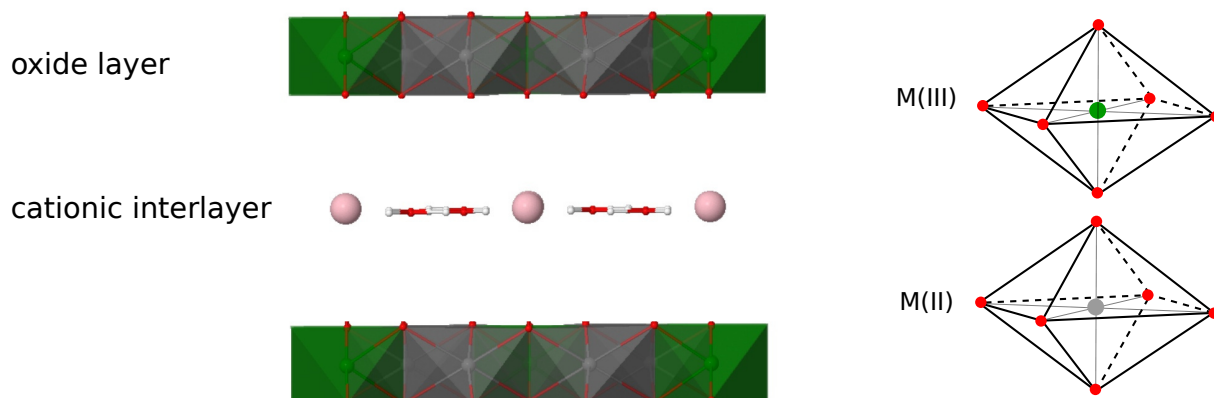


FIGURE 4.9 – Structure simplifiée des birnessites

Les birnessites sont des minéraux constitués de feuillets d'oxydes de manganèse dont la structure simplifiée est illustrée sur la figure 4.9. Les atomes de manganèse sont au centres d'octaèdres d'anions oxydes, chaque oxyde étant partagé entre 3 octaèdres. La structure peut comporter des lacunes et les manganèses peuvent être au degré d'oxydation III ou IV, conférant au feuillet une charge nette négative. Des cations doivent compenser cette charge et se placent entre les feuillets.

La substitution d'un cation par un autre peut être suivie par RMN. Ici il s'agissait de substituer des cations sodium par des cations ammonium. Ces derniers étant porteurs de protons, on peut avantageusement utiliser la grande sensibilité de ces noyaux associée au fait que le paramagnétisme simplifie grandement l'acquisition de spectres proton (temps de répétition ultra-courts, pas de découplage homonucléaire nécessaire).

Les résultats de cette étude ont été présentés dans l'article

H. Boumaiza, A. Renard, M. Rakotomalala Robinson, G. Kervern, L. Vidal, C. Ruby, L. Bergaoui, R. Coustel

*"A multi-technique approach for studying Na triclinic and hexagonal birnessites"*

Journal of solid-state Chemistry, Volume 22 (avril 2019)

et le résultat principal concernant la partie RMN de cette étude est présenté dans la figure 4.10. On peut y voir l'existence d'hydroxydes de manganèse dont le déplacement chimique isotrope important (autour de -300 ppm) est caractéristique d'une interaction de contact de Fermi entre les protons des hydroxydes et les centres paramagnétiques.

La birnessite substituée quant à elle montre un signal supplémentaire qui possède une forte anisotropie de déplacement chimique mais semble avoir un faible déplacement chimique isotrope. Ceci est caractéristique d'une interaction dipolaire entre les noyaux et des centres paramagnétique ne possédant pas ou peu d'anisotropie magnétique. Les cations dans l'espace interfoliaire n'étant pas nécessairement liés chimiquement aux feuillets, un tel signal correspond tout à fait à ceux des cations ammonium.

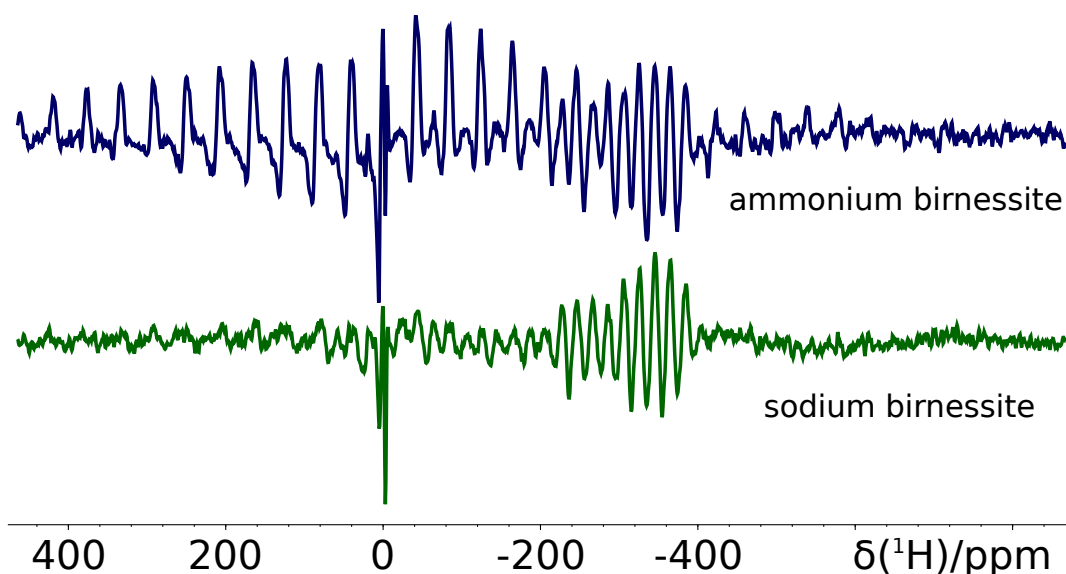


FIGURE 4.10 – Spectre RMN de birnessites substituée ou non par des ions ammonium.

#### 4.4 Conclusion sur les mesures dans les solides paramagnétiques

Au cours de ma carrière, j'ai donc pu aborder plusieurs facettes des mesures de RMN sur des solides paramagnétiques. Que ce soit pour des caractérisations qualitatives où la modélisation peut prendre une place moindre, ou au contraire pour la définition de nouvelles méthodes de mesures précises, confrontées non seulement à des méthodes établies, mais aussi à des modèles électroniques complexes et avancés.

Ainsi, j'ai pu montrer qu'il est possible d'exploiter diverses conséquences du paramagnétisme sur la RMN et d'en tirer avantage de manière variée pour extraire des informations de structure locale :

- les temps de relaxation courts permettent donc de faire ressortir les signaux paramagnétiques dans une matrice diamagnétique et d'obtenir des informations sur des entités fortement diluées dans les solides.
- mais l'absence de phénomène de diffusion rotationnelle additionnée de la troncature des effets de couplage dipolaire par la grande dispersion des déplacements chimiques et anisotropies de déplacement chimique permettent d'obtenir des spectres haute résolution pour toutes sortes de noyaux à relativement peu de « frais » en matière de méthodes de découplage
- ainsi il est possible de faire des mesures précises de déplacements chimiques isotropes et d'anisotropies de déplacement chimique dans les solides paramagnétiques
- enfin ces mesures complémentées par d'autres mesures (diffraction X, susceptibilité magnétique) et confrontées à divers modèles (calculs de densité de spin, de déplacement chimiques diamagnétiques, de couplage hyperfin dipolaire) permettent d'extraire des informations de structure locale variées dans une grande palette de situations.

# Chapitre 5

## Intermède

### Sommaire

---

<b>5.1 RMN en l'absence <i>totale</i> de champs magnétiques</b> . . . . .	<b>55</b>
5.1.1 Détection d'un signal RMN à fréquence extrêmement basse . . . . .	56
5.1.2 Théorie de la dynamique des spins en champ nul . . . . .	57
5.1.3 Mise en place d'un spectromètre à champ nul utilisant le parahydrogène comme source de polarisation . . . . .	59
<b>5.2 Études dynamiques et structurales sur les matériaux lamellaires</b> . . . . .	<b>60</b>
5.2.1 Présentation des matériaux de type HDL . . . . .	61
5.2.2 Mesures dynamiques et structurales sur les HDL . . . . .	62

---

Quelques thématiques que j'ai pu aborder entre ma thèse et ces 5 dernières années ne rentrent pas dans cette thématique de mesure et d'exploitation des données sur la RMN des solides paramagnétiques.

Mais si mon post-doctorat californien a bien du mal à rentrer dans ce cadre, la thèse d'Arnaud Di Bitetto que j'ai codirigée entre 2014 et 2017 avec Cédric Carteret a permis de poser des bases de connaissances sur les composés lamellaires dans lesquels nous avons par la suite introduit du paramagnétisme.

### 5.1 RMN en l'absence *totale* de champs magnétiques

Mon post-doctorat dans le groupe d'Alex Pines fut l'occasion de sortir complètement des sentiers battus de la RMN en champ fort et de s'intéresser à des méthodes dites « exotiques », notamment à base de détecteurs de signal complètement novateurs pour ce domaine, d'une part et d'autre part, cela m'a permis de découvrir la RMN avec du parahydrogène, source d'hyperpolarisation élégante s'il en est.

Les résultats de ce post-doc ont été publiés dans trois articles et ont fait l'objet de deux ans de recherche en collaboration avec 3 doctorants du groupe d'Alexander Pines (Thomas Theis, Paul Ganssle et John Blanchard) et le groupe de Dmitri Budker :

---

T. Theis, P.J. Ganssle, G. Kervern, S. Knappe, J. Kitching, M.P. Ledbetter, D. Budker et A. Pines

*“Parahydrogen-enhanced zero-field nuclear magnetic resonance”*

Nature Physics Vol. 7 (juillet 2011)

T. Theis, M.P. Ledbetter, G. Kervern, J.W. Blanchard, P.J. Ganssle, M.C. Butler, H.D. Shin, D. Budker et A. Pines

*“Zero-Field NMR Enhanced by Parahydrogen in Reversible Exchange”*

Journal of the American Chemical Society Vol. 134 (7 mars 2012)

et

M.C. Butler, G. Kervern, T. Theis, M.P. Ledbetter, P.J. Ganssle, J.W. Blanchard, D. Budker et A. Pines

*“Parahydrogen-induced polarization at zero magnetic field”*

Journal of Chemical Physics Vol. 138 (21 juin 2013)

### 5.1.1 Détection d'un signal RMN à fréquence extrêmement basse

La détection du signal RMN en champ fort se fait par induction. En effet, les fréquences très élevées de précession de Larmor dans de forts champs magnétique permettent la construction d'un circuit radio résonnant adapté à la fréquence de travail.

L'idée qui sous-tend la RMN en champ quasi-nul est de ne travailler qu'avec les couplages scalaires en RMN des liquides, autrement dit, avec des systèmes de spins évoluant à des fréquences qui vont de quelques Hertz à quelques centaines de Hertz.

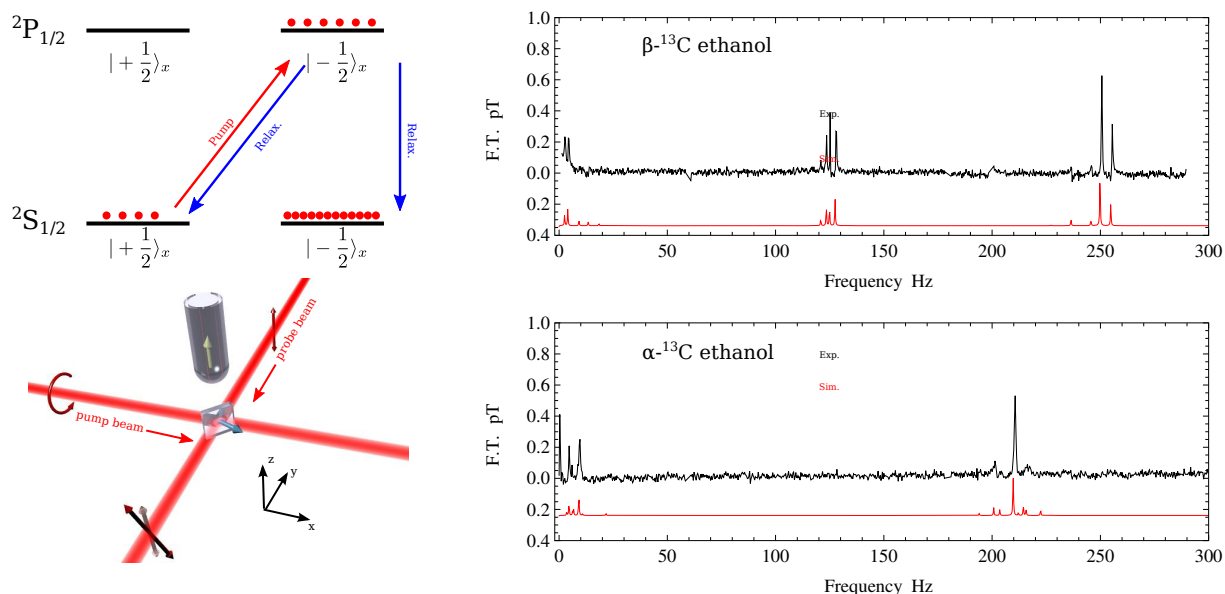


FIGURE 5.1 – Principe de fonctionnement du capteur SERF et illustration par l'acquisition d'un spectre de l'éthanol marqué.

Le système qui a été développé par Pines et Budker a consisté à exploiter les capteurs de champs ultra-sensibles appelé magnétomètres SERF[59] (pour Spin-Exchange Relaxation Free) dont l'équipe de Dmitri Budker était spécialiste.

Je ne saurais détailler ici leur principe de fonctionnement illustré sur la figure 5.1. L'idée principale étant de placer dans une cellule fermée et chauffée un gaz alcalin auquel est ajouté un gaz tampon magnétiquement neutre (du diazote ou de l'argon) pour éviter la relaxation des spins électroniques des atomes alcalins. Les parois de la cellule sont aussi enduites d'une paraffine qui réduit encore ce phénomène.

Le gaz est alors pompé par un laser polarisé circulairement, qui induit l'apparition d'un moment magnétique dans la cellule, dans la direction de propagation du rayon de pompage. Cette aimantation soumise à un champ extérieur perpendiculaire au rayon de pompage est alors déviée. La déviation est sondée par un laser polarisé linéairement perpendiculaire au laser de pompage et au champ mesuré. La sensibilité de ce type de capteur est proche de celle des SQUID DC[59] (de l'ordre de quelques  $\text{fT}\cdot\text{Hz}^{-1/2}$ ).

Grâce à ce type de capteur, Pines et Budker ont publié le premier spectre obtenu en champ nul avec de l'éthanol marqué à 100% en  $^{13}\text{C}$  sur la position  $\alpha$  ou  $\beta$ , grâce à une prépolarisation préalable des spins nucléaires dans un champ de 1 T avant le passage en champ nul[60]. Ce type de spectre nécessitait plusieurs heures d'acquisition malgré la sensibilité du capteur.

### 5.1.2 Théorie de la dynamique des spins en champ nul

Le problème de la dynamique des spins en champ nul est double :

- d'une part, si on peut dire que « la nuit, tous les chats sont gris », on pourrait transférer cet adage aux spins en champ nul en disant que « sans champ, tous les spins sont équivalents »... Magnétiquement! Et cette équivalence n'est pas levée par une différence de rapport gyromagnétique!
- d'autre part, s'il est possible de lever cette équivalence magnétique en préparant un état de départ adéquat, le Hamiltonien de couplage scalaire préserve le moment cinétique total ce qui rend difficilement observable toute évolution du système.

Dit plus sérieusement, cela signifie que le Hamiltonien de couplage scalaire commute avec tout état de spin obtenu par polarisation en champ, d'une part, et d'autre part qu'il commute aussi avec le carré du moment cinétique total des molécules observées.

Budker et Pines ne s'y étaient pas trompés : dans leur premier article, ils ont donc utilisé de l'éthanol marqué en  $^{13}\text{C}$  pour que les différents états de l'évolution du système sous champ nul ait une aimantation variable malgré la conservation du spin nucléaire total. Ils ont aussi levé l'équivalence magnétique momentanément en appliquant une impulsion de quelques dizaines de Gauss sur l'échantillon avant l'observation.

L'ambition qu'avait le groupe de Pines à ce moment là était de réaliser une expérience similaire en profitant de la polarisation naturelle<sup>3</sup> du parahydrogène. En effet, l'état singulet des spins nucléaires du dihydrogène isolé à basse température résiste très longtemps (de l'ordre de quelques semaines) à la relaxation, et il est alors possible de transférer cette polarisation à tout type de molécule via une hydrogénation ou mieux encore grâce à un catalyseur de transfert de type SABRE.

Avant de mettre en place un système expérimental complexe, il nous fallait donc prouver que :

---

3. non porteuse d'aimantation



- on pourrait propager cette polarisation du parahydrogène à toute molécule en champ nul
- on pourrait interagir avec le système de spins ainsi préparé pour le rendre observable.

Le premier point vient en réalité naturellement : lorsque du parahydrogène est adduit sur une molécule comportant d'autres spins (dont au moins un hétéronoyau) en champ nul, il se trouve dans un état singulet dont la matrice densité peut être notée

$$\rho_{pH_2}^0 = \frac{1}{4} \cdot \mathbb{1} - \vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2 \quad (5.1)$$

où les noyaux 1 et 2 représentent les hydrogènes adduits.

Ce système évolue sous la contrainte de couplages scalaires purs, et nécessairement forts :

$$\mathcal{H}_{ZF} = 2\pi \left[ \sum_{i < j} J_{ij} \vec{I}_i \cdot \vec{I}_j + \sum_i J_{iS} \vec{I}_i \cdot \vec{S} \right] \quad (5.2)$$

où la molécule comporte un certain nombre de spins  $\vec{I}_i$  dont les deux adduits et un seul hétéronoyau  $\vec{S}$  par souci de simplicité.

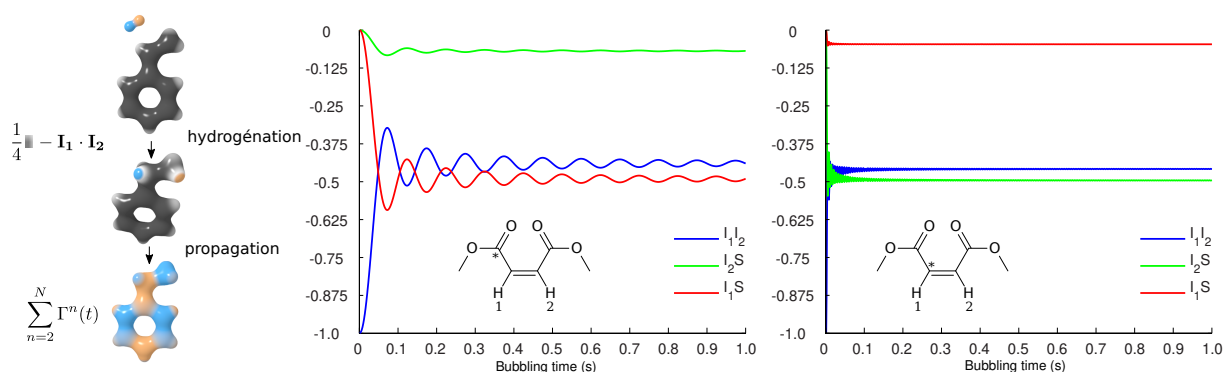


FIGURE 5.2 – Dynamique de l'état singulet à champ nul. Une illustration de principe est montrée pour illustrer la propagation de l'état singulet dans de l'éthylbenzène obtenu par hydrogénation du styrène et un calcul exact sur les deux isotopomères  $^{13}\text{C}$  possibles pour le produit d'hydrogénation douce du but-2-yn-1,4-dioate de diméthyle en diméthylmaléate démontre l'existence de ces termes de corrélation hétéronucléaires d'ordre 2 dans les 2 isotopomères  $^{13}\text{C}$  de la chaîne principale.

Dans cette situation, tous les spins de la molécule après hydrogénation ne sont pas magnétiquement équivalents. On peut effectivement vérifier que la matrice densité initiale et le Hamiltonien ne commutent pas. Malheureusement, l'évolution du système ne porte pas d'aimantation globale puisque le parahydrogène n'est pas lui-même aimanté.

Nous avons cependant montré que l'évolution du système singulet du parahydrogène sous Hamiltonien de champ nul induit des états de corrélation  $\Gamma_N$  entre tous les groupes de  $N$  spins possibles dans la molécule, y compris les hétéronoyaux. Il se trouve, entre autres termes, des corrélation d'ordre 2 impliquant 2 noyaux de nature différente  $I_i$  et  $S$  de la forme :

$$\Gamma_{iS}^2(t) = a_{iS}(t) \vec{I}_i \cdot \vec{S} \quad (5.3)$$

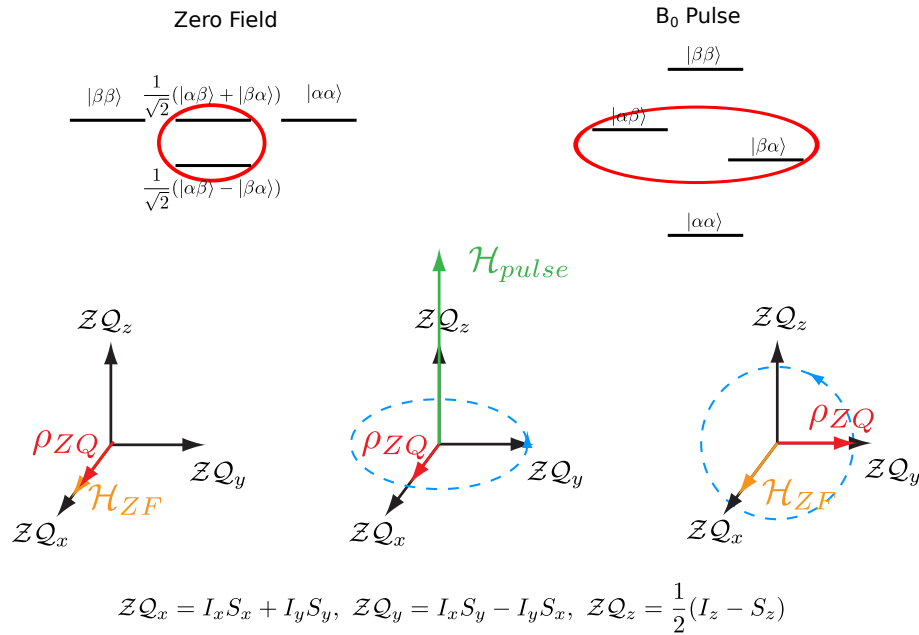


FIGURE 5.3 – Effet d’une impulsion de champ statique sur les termes de corrélation hétéronucléaire à 2 spins. Seuls les états propres entourés en rouge suffisent pour décrire la dynamique des spins dans les deux situations (sous impulsion de champ statique ou en champ nul). On peut donc interpréter cette dynamique comme si nous traitions l’aimantation d’un spin 1/2 grâce à un repère orthonormé estampillé  $\mathcal{ZQ}$  dont seul le terme  $\mathcal{ZQ}_z$  est porteur d’aimantation. Les termes  $\mathcal{H}_{pulse}$  et  $\mathcal{H}_{ZF}$  correspondent aux Hamiltoniens de l’impulsion et du champ nul projetés sur cet espace restreint.

Une fois ces termes propagés (et comme nous le montre la figure 5.2, cela prend de l’ordre de la seconde pour le produit d’hydrogénation), il suffit de briser la symétrie des termes  $\vec{I} \cdot \vec{S}$  par une impulsion de quelques Gauss pendant quelques microsecondes, projetant ainsi chaque paire  $\vec{I} \cdot \vec{S}$  dans un système à deux états non-dégénérés.

On peut illustrer cela dans la fige 5.3 en faisant intervenir un spin 1/2 virtuel dans un sous-espace correspondant aux termes « zéro-quanta » d’un système de spin à deux noyaux de nature différente sous un champ magnétique non-nul. Ainsi il est aussi possible de définir des projections de ce spin 1/2 virtuel, et l’une de ces projections par lesquelles passent les cohérences en champ nul porte de l’aimantation détectable par le SERF. Nous avons ainsi pu prouver que cette expérience d’acquisition de spectre RMN avec au maximum une impulsion de quelques microsecondes d’un champ magnétique de l’ordre de 10 G pourraient permettre d’acquérir un spectre RMN en champ nul, en bénéficiant de l’hyperpolarisation du parahydrogène.

### 5.1.3 Mise en place d’un spectromètre à champ nul utilisant le parahydrogène comme source de polarisation

La réalisation d’une expérience d’acquisition de spectre en champ nul a été réalisée avec l’équipe de Dmitri Budker et les résultats furent extrêmement probants.

Sans nécessité de polarisation, seule une arrivée de parahydrogène dans la zone de détection était nécessaire par rapport à tout ce qui avait été mis en place pour l'acquisition du spectre de l'éthanol.

Nous avons donc pu travailler avec des méthodes hydrogénatives ou non, en faisant dans le premier cas l'acquisition des spectres du diméthylmaléate ainsi que de l'éthylbenzène marqué ou en abondance naturelle, et dans le second cas, le spectre de la pyridine marquée en azote 15 ou en abondance naturelle.

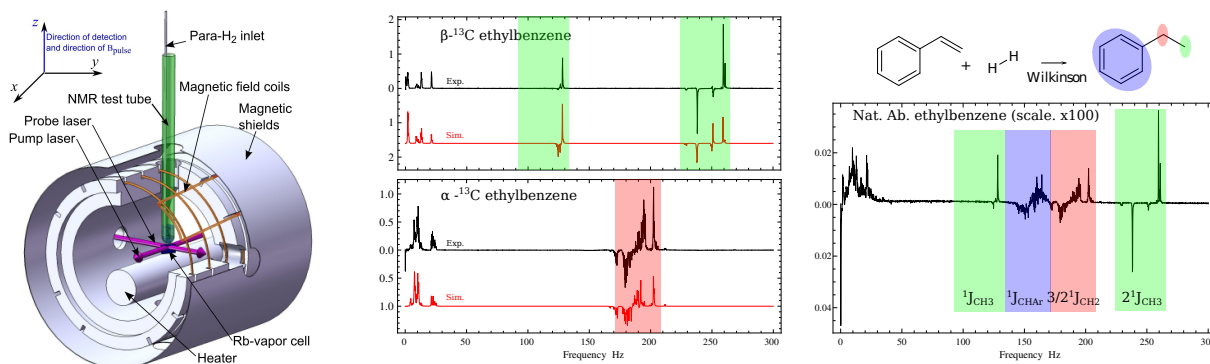


FIGURE 5.4 – Réalisation du spectromètre de RMN en champ nul à polarisation au parahydrogène et résultats obtenus pour l'hydrogénation du styrène marqué en  $^{13}\text{C}$  ou en abondance naturelle. Les signaux des différents isotopomères sont repérés par des aplats de couleurs sur la structure et sur les spectres. Les autres mesures faites avec cet appareil ne sont pas présentées ici.

Dans tous les cas, les spectres n'ont nécessité que quelques secondes en temps d'acquisition. Seuls sont présentés sur la figure 5.4 les spectres provenant de l'hydrogénation du styrène, et il est important de remarquer les progrès apportés aux mesures initialement faites par Pines et Budker : plus grande simplicité d'utilisation, travail en abondance naturelle et en peu de temps ont été rendus possibles grâce aux apports du parahydrogène.

## 5.2 Études dynamiques et structurales sur les matériaux lamellaires

Avant de commencer à travailler sur les birnessites présentées dans le chapitre précédent, j'ai coencadré la thèse d'Arnaud Di Bitetto avec le professeur Cédric Carteret et dont le titre était : « Étude structurale et dynamique d'hydroxydes doubles lamellaires : du matériau carbonaté aux hybrides organo-minéraux » soutenue en 2017.

Ce travail a fait l'objet de deux articles pour lesquels la RMN du solide a apporté sa contribution :

A. Di Bitetto, G. Kervern, E. André, P. Durand, et C. Carteret

“Carbonate-Hydrogenocarbonate Coexistence and Dynamics in Layered Double Hydroxides”

Journal of Physical Chemistry C. Vol. 121 (23 mars 2017)

et

A. Di Bitetto, E. André, C. Carteret, P. Durand, et G. Kervern

*“Probing the Dynamics of Layered Double Hydroxides by Solid-State  $^{27}\text{Al}$  NMR Spectroscopy”*

Journal of Physical Chemistry C. Vol. 121 (6 avril 2017)

### 5.2.1 Présentation des matériaux de type HDL

Les hydroxydes doubles lamellaires sont des matériaux ayant une structure similaire à celle de la brucite :  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Des feuillets sont formés par des assemblages bidimensionnels d'octaèdres au sommet desquels se trouvent les hydroxydes et au centre desquels se trouvent les métaux. Chaque hydroxyde étant partagé par 3 métaux, ce type de structure est neutre si tous les métaux au centre des octaèdres sont au degré d'oxydation II, ce qui est le cas dans l'hydroxyde de magnésium.[61, 62]

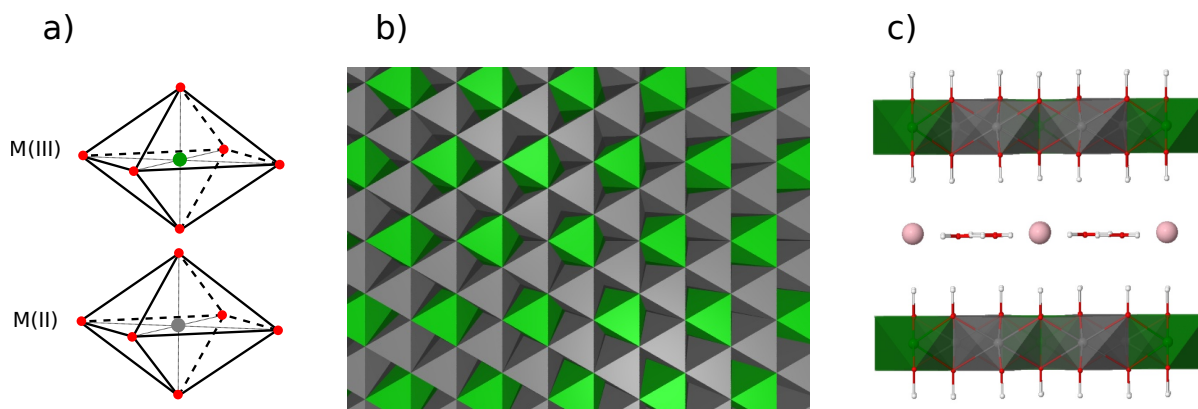


FIGURE 5.5 – Structuration des HDL a) des octaèdres de métaux aux degrés d'oxydation (II) et (III) s'assemblent en feuillets cationiques (b) dont la charge dépend du ratio II/III. Les feuillets sont alors empilés suivant divers polytypes non décrits ici et des anions et des molécules d'eau s'intercalent entre eux (c), assurant la cohésion et la neutralité

Dans les HDL, une partie plus ou moins importante des métaux II sont remplacés par des métaux au degré d'oxydation III, comme l'illustre la structure simplifiée des HDL présentée dans la figure 5.5. Dans l'un des matériaux sur lesquels nous avons le plus travaillé au cours de cette thèse, le métal qui remplaçait une partie des magnésium était l'aluminium.

Mais ce couple n'est pas le seul possible et tout couple de métaux (II)/(III), y compris un même métal à un degré d'oxydation variable, comme le fer dans les rouilles vertes par exemple. De plus le ratio métal (II)/métal(III) peut être modulé.

Bien entendu, ce type de matériau se trouve à l'état naturel, mais l'un de ses grands intérêts est donc de pouvoir en réaliser la synthèse en modulant ainsi ces paramètres :

- nature des cations métalliques
- ratio de charge dans le feuillet
- anion interfoliaires

— degré d'hydratation

parmi les plus accessibles à contrôler. Les applications pour ce type de matériaux de synthèse sont alors multiples, allant de la catalyse au stockage de polluants ou au contraire de médicament pour une délivrance ciblée.

Les moyens mis en œuvre par Arnaud Di Bitetto pour étudier ces objets ont été nombreux : synthèse des matériaux, spectroscopies vibrationnelle, diffraction de rayons X, calculs quantiques et bien sûr RMN ont été mis en œuvre dans le cadre de ses travaux.

## 5.2.2 Mesures dynamiques et structurales sur les HDL

Je ne présenterai donc ici que le volet RMN que j'ai supervisé et qui représentait une part importante de la caractérisation de ces matériaux.

En effet, hormis la richesse des noyaux accessibles dans les feuillets, la possibilité d'échanger les anions interfoliaires à façon rend facile l'enrichissement spécifique en certains isotopes ou certaines molécules marquées. Ainsi la RMN a pu apporter un point de vue adaptable au cœur de ces matériaux.

L'autre intérêt fondamental de la RMN des solides dans l'étude de ces matériaux est l'accès différencié que l'on peut avoir au feuillet (via les  $^{27}\text{Al}$  par exemple) ou à l'espace interfoliaire (via les anions).

### La respiration des HDL : échange carbonate/hydrogencarbonate dans les HDL magnésium-aluminium

Grâce à cette facilité d'enrichissement de l'espace interfoliaire en anions enrichis en isotopes intéressants pour la RMN, nous avons pu notamment étudier les anions carbonates.

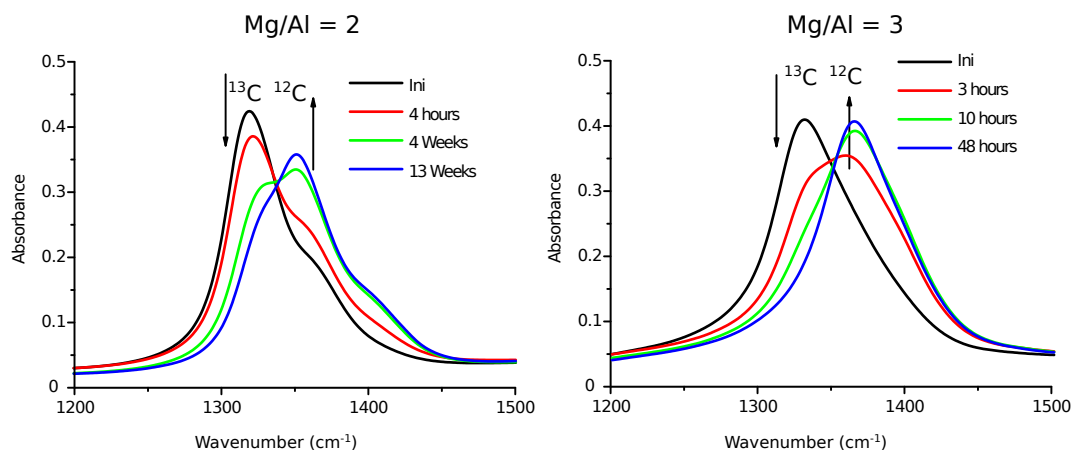


FIGURE 5.6 – Suivi par spectroscopie vibrationnelle de la présence de  $^{13}\text{CO}_3^{2-}$  dans l'espace interfoliaire d'HDL Mg/Al avec différent ratio MG/Al. Le ratio Mg/Al=4 n'a pas été représenté car l'évolution est trop rapide pour pouvoir faire un suivi

Parmi les choses qui nous ont rapidement déçues, nous avons réalisé que l'enrichissement en  $^{13}\text{C}$  effectué pendant la synthèse ne tenait pas dans le temps. Nous ne sommes pas les seuls à

avoir fait ce constat [63, 64], mais nous avons aussi remarqué que la cinétique de disparition du  $^{13}\text{C}$  dépendait du ratio M(II)/M(III). Avec un HDL peu chargé, le carbone disparaît en quelques heures contre plusieurs jours pour un HDL chargé, comme en attestent notamment les mesures infrarouge faites sur ces matériaux et présentées sur la figure 5.6.

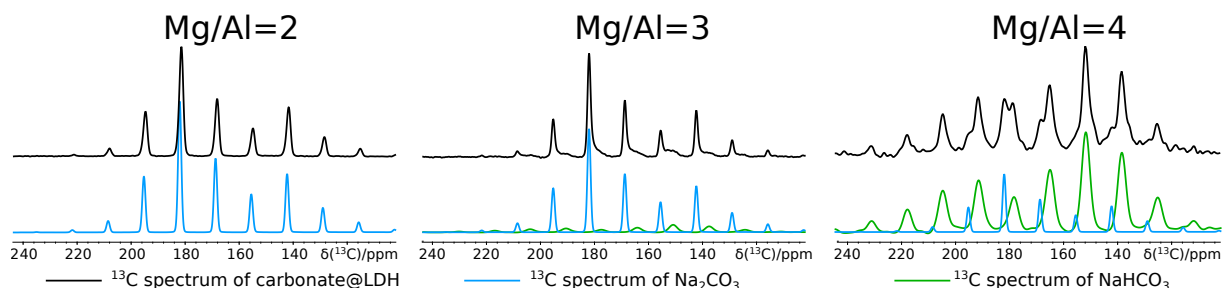


FIGURE 5.7 – Analyse comparée par CP-MAS à basse vitesse de rotation des anisotropies de déplacement chimiques des deux sites visibles pour les anions carbonates dans différents ratio d'HDL Mg/Al et de sels de carbonates et hydrogéno-carbonates de sodium, apodisés suffisamment pour rendre les spectres comparables.

Nous étions surpris de voir aussi, lors d'une étude à basse vitesse de rotation du spectre, qu'il existait 2 sites pour le carbone interfoliaire, mais qu'ils présentaient des anisotropies de déplacement chimiques très différentes.

Nous avons fait l'hypothèse que le site le plus large correspondait en réalité à des hydrogéno-carbonates et l'avons vérifié par spectroscopie vibrationnelle, par un calcul d'anisotropie de déplacement chimique de ces deux espèces avec quantum-espresso et par une mesure CP-MAS à basse vitesse sur les sels de sodium de ces deux ions. En comparant les spectres des sels – avec une apodisation et une mise à l'échelle idoine pour rendre la comparaison plus parlante – à ceux des différents HDL carbonatés, nous avons acquis la certitude que les deux sites visibles par RMN dans les HDL correspondent au carbonate et hydrogéno-carbonate respectivement.

Nous avons alors eu la clef de compréhension qui nous manquait pour expliquer la disparition des carbonates  $^{13}\text{C}$  en voyant cet intermédiaire hydrogéno-carbonate, chemin de passage obligé pour devenir ensuite du  $^{13}\text{CO}_2$  atmosphérique.

Une dernière preuve à cela a été apportée par des expériences de corrélation d'échange (expériences EXSY présentées sur la figure 5.8) qui montrent d'une part la transformation réciproque d'une espèce en l'autre, mais en plus la différence de dynamique entre les différents ratio Mg/Al, en montrant notamment qu'il est plus difficile de bloquer cet échange à basse température pour un ratio Mg/Al = 4.

### L'aluminium 27 comme sonde universelle de dynamique

L'utilisation des anions comme sonde dans les HDL ne peut fonctionner dans toutes les situations. Par exemple quand l'anion est trop compliqué à observer en RMN, il faut sonder les feuillettes.

Nous avons bien entendu acquis des spectres  $^{27}\text{Al}$  dans tous les HDL où nous pouvions le faire. L'environnement octaédrique des atomes d'aluminium rend le couplage quadrupolaire suffisamment faible pour qu'il n'y ait pas d'effet d'ordre 2 visible sur les spectres réalisés à 7 T.

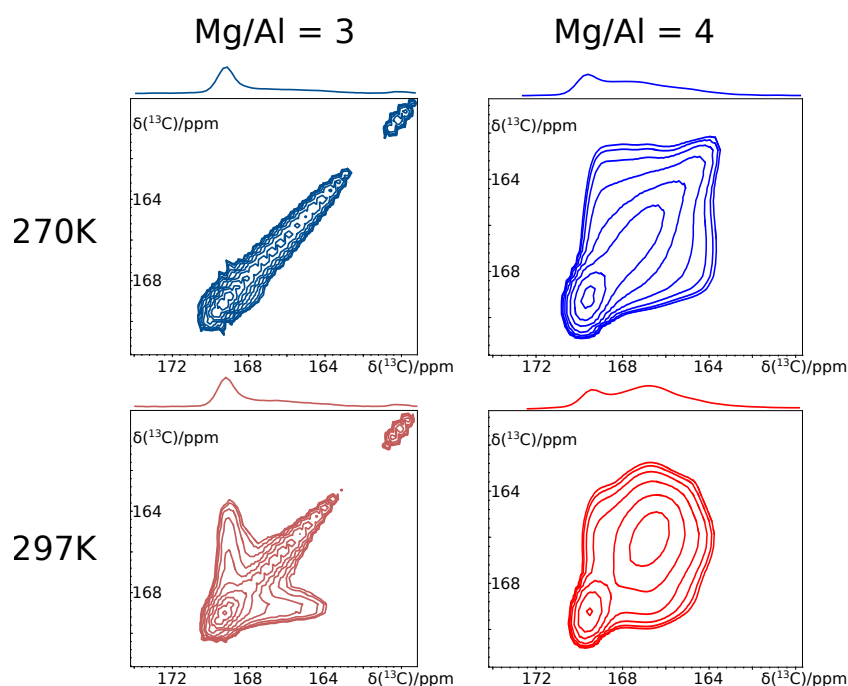


FIGURE 5.8 – Spectroscopie d'échange carbonate/hydrogencarbonate dans les HDL. On voit que pour un ratio Mg/al = 4, l'échange n'est pas bloqué pour une baisse de température qui suffit à empêcher la « respiration » pour le ratio Mg/Al = 3

Et si les spectres  $^{27}\text{Al}$  étaient très similaires les uns aux autres, des différences notables pouvaient être observées en fonction des paramètres de synthèse des HDL, notamment le ratio Mg/Al mais aussi les contre-anions interfoliaires et le taux d'hydratation.

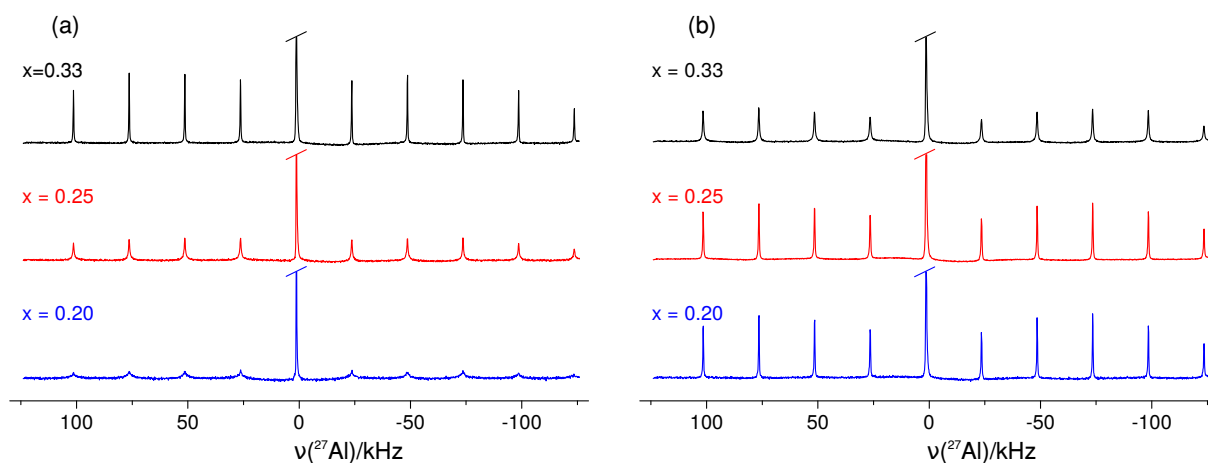


FIGURE 5.9 – Étude en acquisition directe des spectres  $^{27}\text{Al}$  d'HDL hydraté avec différentes charges et contre-ion. Seule les transition satellites semblent affectées par la variation de largeur à mi-hauteur. Ici x est la fraction molaire d'aluminium dans le feuillet.

Ainsi par exemple, si l'on compare sur la figure 5.9 les spectres des HDL à humidité ambiante, pour lesquels on fait varier le rapport Mg/Al de 2 à 4 (du plus chargé au moins chargé donc), et avec des contre-ions carbonates ou chlorure, on voit des spectres  $^{27}\text{Al}$  qui ont des comportements très différents

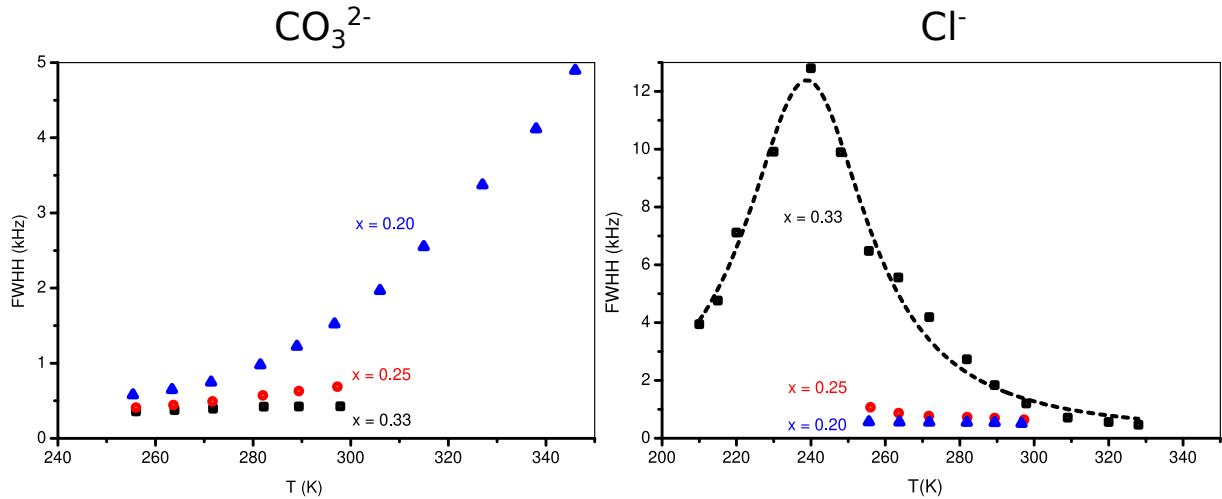


FIGURE 5.10 – Étude des largeurs à mi-hauteur des transitions satellites pour divers ratio Mg/Al en fonction de la température et pour divers contre-ions.

Étant donné que la forme du spectre au premier ordre ne semblait pas dépendre ni du contre-ion ni de la composition, d'une part, et que la transition centrale ne semble pas autant affectée par les paramètres de synthèse que ne le sont les transitions satellite de l'aluminium, nous avons supposé que c'était un effet lié à la dynamique. au sein des HDL.

En effet, en l'absence d'effet quadrupolaire au second-ordre, les fluctuations dynamique du couplage quadrupolaire sur un noyau de spin demi-entier ne peuvent pas affecter les transitions satellites, et on peut donc utiliser ces dernières comme sondes de la dynamique locale[65, 66].

Il restait cependant à prouver que cet élargissement n'avait pas d'autres sources. D'autres effets comme le couplage quadrupolaire au second ordre ou le couplage dipolaire pourraient eux aussi provoquer un élargissement des résonances de l'aluminium. Après un travail de synthèse très rigoureux, impliquant notamment de remplacer une partie des aluminium par du gallium afin d'augmenter le désordre structural sans changer la dynamique, cette possibilité d'élargissement lié au désordre a été éliminée.

De plus, nous avons aussi étudié l'effet de la température sur ces largeurs de raies et dans les deux cas les plus dynamiques (carbonate avec Mg/Al=4 et chlorure avec Mg/Al=2), nous avons poussé nos investigations pour tenter de geler le système, sans véritablement y arriver, mais en obtenant un résultat très intéressant, comme en atteste la figure 5.10.





# Chapitre 6

## Acte III : Travaux en cours

### Sommaire

---

<b>6.1 Paramagnétisme et structure locale</b> . . . . .	<b>67</b>
6.1.1 Mesures dans des complexes de lanthanides-murexides . . . . .	67
6.1.2 Sonde pour l'orientation relative des anions dans les HDL . . . . .	69
<b>6.2 Mesure des paramètres diamagnétiques dans des solides paramagnétiques</b> . . . . .	<b>71</b>
6.2.1 Étude d'un triradical organoboré . . . . .	71
6.2.2 Mesure du tenseur d'anisotropie de déplacement chimique diamagnétique dans les oxalates de lanthanides paramagnétiques . . . . .	72
<b>6.3 Vers des systèmes désordonnés</b> . . . . .	<b>75</b>
6.3.1 Semi-conducteurs de structure blende . . . . .	75
6.3.2 Dilution de dysprosium dans un oxalate de lanthane . . . . .	76
6.3.3 Analyse structurale dans un solide naturel amorphe et paramagnétique . . . . .	78

---

## 6.1 Paramagnétisme et structure locale

### 6.1.1 Mesures dans des complexes de lanthanides-murexides

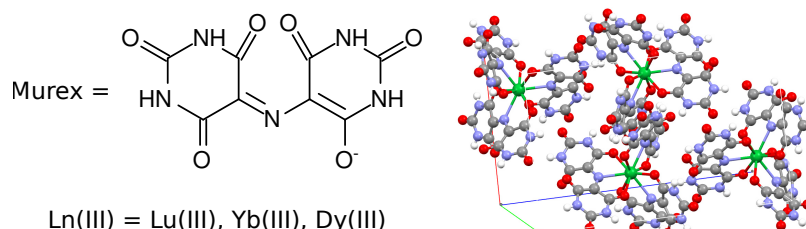


FIGURE 6.1 – Structure des complexes de murexide

Dans la continuité de mon article publié dans *Angewandte Chemie* en 2008, et dans le cadre d'une collaboration avec Laurent Le Pollès, Kevin Bernot et Olivier Guillou à l'université de Rennes,

nous avons tenté en 2016 d'appliquer les méthodes de calcul exposées dans cette publication à ces complexes synthétisés à Rennes[67, 68].

Pour ce travail, j'avais à ma disposition des complexes de lutécium-, ytterbium- et dysprosium-murexide. Tous ces complexes ont la même structure cristalline et il a été relativement facile d'obtenir des spectres proton en acquisition directe sous double écho adiabatique pour le complexe d'ytterbium aux champs magnétiques disponibles à Nancy.

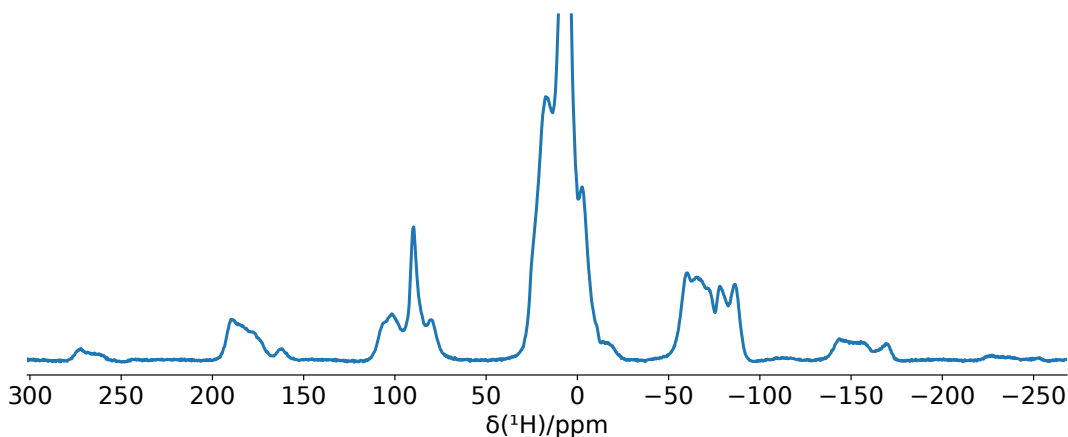


FIGURE 6.2 – Spectre proton de l'ytterbium-murexide obtenu sur notre appareil 300 MHz, à 25 kHz de rotation et avec un double écho adiabatique pour éviter la distorsion de ligne de base.

Cependant, le spectre du complexe de dysprosium résistait à nos approche. Un calcul rapide sur la base de la structure cristalline donnait effectivement des anisotropies de l'ordre du millier de ppm malgré la distance relativement grande entre les protons et les centres magnétiques dans ces composés.

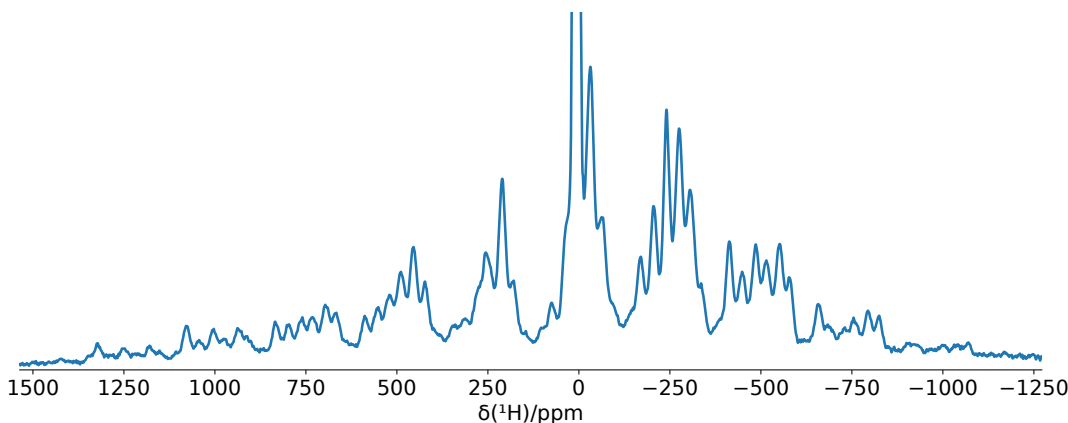


FIGURE 6.3 – Spectre proton du dysprosium-murexide obtenu sur l'appareil 200 MHz du CEMHTI, à 50 kHz de rotation et avec un double écho adiabatique pour éviter la distorsion de ligne de base.

Afin de réduire le nombre de bandes de rotation dans lesquelles est dispersée l'intensité du signal proton pour le complexe de dysprosium, nous avons demandé à Élodie Salager au CEMHTI

d'Orléans s'il était possible d'utiliser leur spectromètre 200 MHz équipé d'une sonde 1.3 mm permettant donc de faire tourner nos échantillons à très haute vitesse et bas champ.

Nous avons pu obtenir très rapidement un spectre proton pour le dysprosium-murexide, ce qui est remarquable. Ne restait plus alors qu'à essayer de simuler les spectres protons sur la base de la structure cristalline et d'hypothèses sur le tenseur de susceptibilité magnétique locale.

C'est à ce moment là qu'est née l'idée de combiner RMN et diffraction des rayons X pour établir une mesure du tenseur de susceptibilité magnétique locale. Nous avons commencé à écrire un programme de recherche d'optimum en comparant le spectre simulé et le spectre expérimental mais plusieurs problèmes sont apparus au vu des données dont nous disposions :

- comme nous l'avions déjà évoqué, les positions des protons sont plus incertaines par la diffraction des rayons X du fait de la localisation de la totalité des électrons de l'hydrogène dans la liaison chimique à laquelle il participe
- dans les complexes de murexide, il y a 11 molécules d'eau par maille qui ajoutent un signal intense (tronqué dans les figures 6.2 et 6.3) qui gêne la recherche d'optimum.

Nous avons donc redirigé nos efforts vers les oxalates avec le succès que l'on connaît. Cependant, l'application de méthodes à large bande sur ces complexes de murexides nous a quand même permis d'obtenir des spectres de corrélation proton-carbone qui pourraient donc être exploités sans gêne aucune provenant des molécules d'eau structurale. Il me faut donc persévérer pour obtenir un résultat similaire à celui obtenu sur les oxalates dans ce cas plus complexe.

### 6.1.2 Sonde pour l'orientation relative des anions dans les HDL

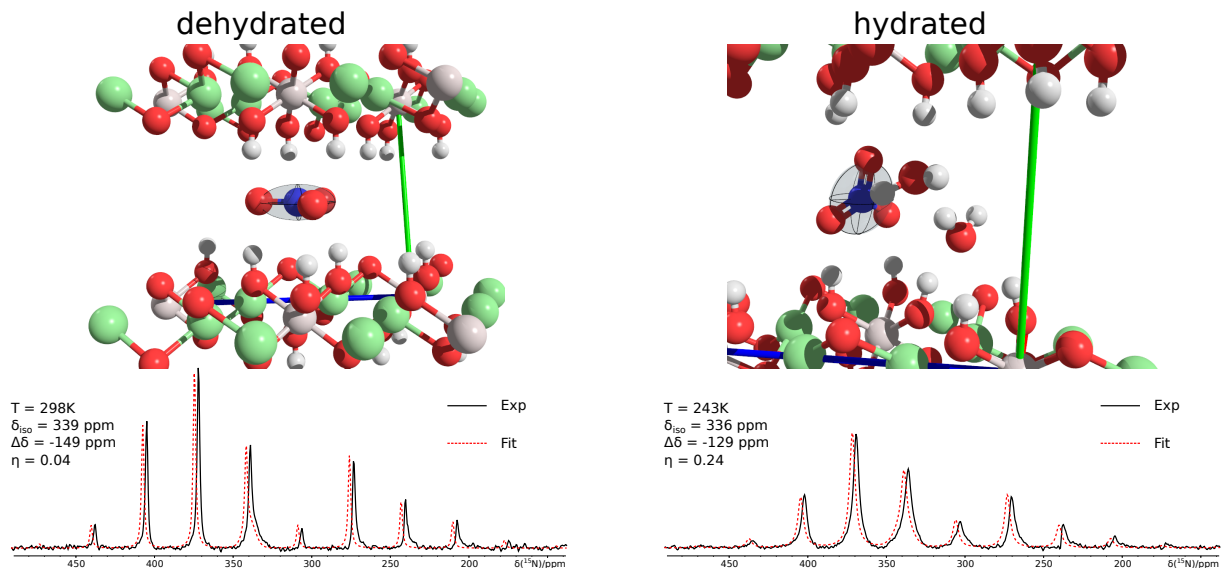


FIGURE 6.4 – Structure des HDL avec contre-ion nitrate et spectres RMN correspondant dans le cas diamagnétique. Les ions nitrates introduits dans les HDL Mg–Al sont enrichis à 100% en  $^{15}\text{N}$ . La température a été fortement diminuée dans le cas hydraté car la mobilité des ions nitrate dans l'espace interfoliaire ne permettait pas d'obtenir le motif de bandes de rotation correspondant à l'anisotropie de déplacement chimique de l'azote dans le nitrate rigide.

Dans la continuité de la thèse d'Arnaud Di Bitetto, nous avons aussi introduit du paramagnétisme dans les hydroxydes doubles lamellaires. Ainsi, si la plupart des publications associées à cette thèse ont traité des HDL magnésium-aluminium, nous nous sommes ensuite penchés sur les HDL nickel-aluminium.

L'un des problèmes qui m'a intéressé concernait initialement les HDL diamagnétiques. À la suite de calculs effectués avec le Logiciel Crystal, Erwan André avait montré que dans les HDL présentant le maximum de densité de charge (rapport Mg/Al = 2) et lorsque l'on remplaçait les contre-anions carbonates par des nitrates – 2 fois moins chargés donc 2 fois plus abondants – la densité d'anions était telle que dès que les premières molécules d'eau entraient dans l'espace interfoliaire, les anions nitrates devaient changer d'orientation et passer d'une situation où le plan nitrate était parallèle au plan des feuillets à une situation où ce plan s'inclinait.

J'ai supposé que du point de vue de la RMN, cette situation ne devrait pas présenter de grande différence du point de vue de l'anisotropie de déplacement chimique observée. De fait, l'étude par RMN  $^{15}\text{N}$  des HDL Mg/Al à basse vitesse de rotation et à différents niveaux d'hydratation ne montre pas de différence significative dans le spectre de bandes de rotation comme nous pouvons le voir dans la figure 6.4.

Dans un HDL paramagnétique par contre, on devrait en principe pouvoir observer une différence d'anisotropie de déplacement chimique entre les HDL nitrate hydratées ou non.

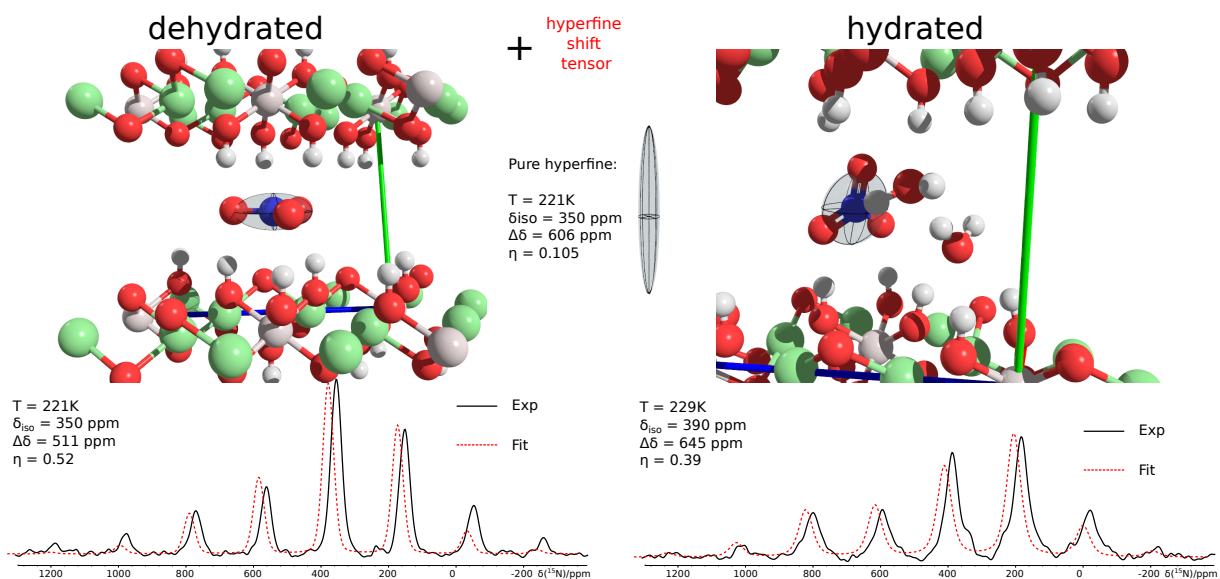


FIGURE 6.5 – Structure des HDL avec contre-ion nitrate et spectres RMN correspondant dans le cas paramagnétique. Les ions nitrates introduits dans les HDL Ni–Al sont enrichis à 100% en  $^{15}\text{N}$ . La température a été fortement diminuée dans le cas hydraté car la mobilité des ions nitrate dans l'espace interfoliaire ne permettait pas d'obtenir le motif de bandes de rotation correspondant à l'anisotropie de déplacement chimique de l'azote dans le nitrate rigide.

En effet, puisque le tenseur de déplacement chimique observé est la somme du tenseur de déplacement chimique diamagnétique et du tenseur de déplacement chimique paramagnétique j'ai supposé que pour les anions interfoliaires ce tenseur de déplacement chimique paramagnétique

résultait d'une interaction purement dipolaire avec les centres paramagnétiques situés dans les feuillets.

Dans ce cas, connaissant la structure et supposant peu de couplage sur les spins électroniques dans les feuillets (donc pas d'anisotropie magnétique), il devrait être possible de calculer la composante paramagnétique du déplacement chimique, et l'ajouter à la composante diamagnétique dont on aura pris soin de changer l'orientation entre les deux situations, comme illustré sur la figure 6.5.

Malheureusement, les résultats expérimentaux montrent quelques problèmes dans les hypothèses faites ici : s'il est vrai que l'on voit une différence significative entre les anisotropies de déplacement chimique mesurées sur les nitrates dans les HDL hydratés ou non, on observe aussi un décalage de la valeur isotrope du déplacement chimique de l'ordre de 50 ppm!

Un tel décalage n'est pas possible en l'absence de contact de Fermi ou d'anisotropie de susceptibilité magnétique comme je l'avais supposé au départ. Dans un article récent[69], l'équipe de Ula Gro Nielsen de l'université d'Odense a montré par le calcul et l'expérience que dans les HDL Ni–Al avec des contre-ion carbonates, les effets de contact et de pseudo-contact sur le déplacement chimique du carbonate sont loin d'être négligeables, invalidant de fait les hypothèses que j'avais formulées.

Il est donc important de persévérer dans les mesures et les calculs sur ce composé avant de poursuivre vers d'autres matériaux de ce type.

## **6.2 Mesure des paramètres diamagnétiques dans des solides paramagnétiques**

Il a été montré[52] qu'il était possible, moyennant des mesures et/ou une modélisation adéquate de la susceptibilité magnétique locale en fonction de la température, d'extraire la composante indépendante de la susceptibilité magnétique dans le déplacement chimique, autrement dit, la composante diamagnétique du déplacement chimique isotrope.

Ce type de mesure permet aussi d'extraire directement des constantes de couplage hyperfin que l'on peut mettre en regard d'une simulation permettant de modéliser le paramagnétisme local.

Nous avons déjà exploité cette possibilité dans le cas des triangles de nickel qui ont été présentés dans la section 4.1.2

D'autres travaux de ce type sont actuellement en cours.

### **6.2.1 Étude d'un triradical organoboré**

Suite à un échange avec le professeur Dominique Luneau de Lyon, nous avons convenu que la RMN pourrait être une sonde intéressante pour essayer de mesurer une densité de spin au sein du triradical suivant :

Il s'agit donc ici d'essayer d'appliquer la même stratégie que celle appliquée pour le réseau organométallique à base de nickel que nous avons publié en 2021.

Une petite différence dans la stratégie devrait cependant nous permettre d'accéder à de plus amples informations : nous sommes en mesure de réaliser les spectres du proton, du carbone et du bore, comme en atteste la figure 6.7

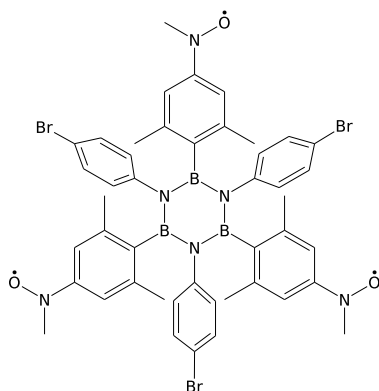


FIGURE 6.6 – Structure de la borazine

Ce travail préliminaire est de bon augure pour l'étude à température variable de ce radical. Il doit être étoffé en matière de mesures à température variable pour les différents noyaux, mais il doit aussi être complété par des mesures de susceptibilité magnétiques.

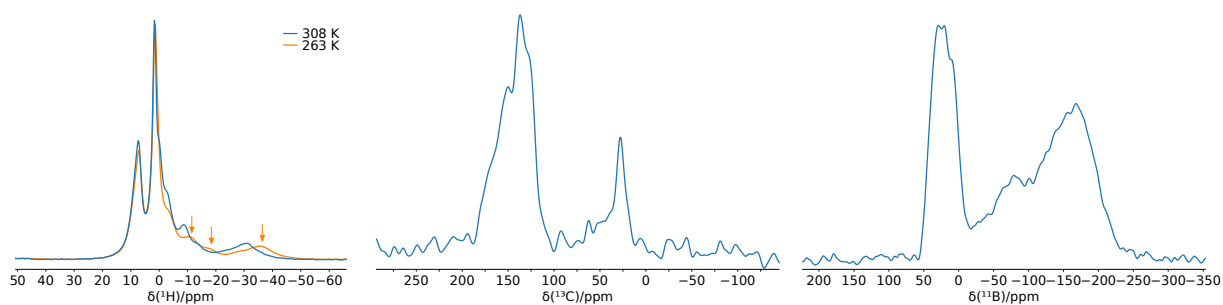


FIGURE 6.7 – Spectres proton (à température variable), carbone et bore réalisés sur le radical TNB. Les signaux protons fortement influencés par le paramagnétisme sont pointés par 3 flèches.

Une telle étude permettra donc d'accéder d'une part aux composantes diamagnétiques du déplacement chimique dans une situation où il ne peut exister d'équivalent isostructural et d'autre part, la mesure de constante de couplage de Fermi qui en découlera pour chaque noyau nous permettra d'avoir une donnée expérimentale permettant de valider la densité de spin calculée pour cette structure.

### 6.2.2 Mesure du tenseur d'anisotropie de déplacement chimique diamagnétique dans les oxalates de lanthanides paramagnétiques

Non content de continuer de développer un outil de mesure de l'anisotropie de susceptibilité magnétique locale, je cherche aussi à déduire des résultats expérimentaux la relation qui existe entre les tenseurs de déplacement chimique diamagnétique et paramagnétique.

Pour ce faire, dans la continuité de la thèse de Ridvan Ince, nous avons effectué des mesures de RMN sur l'oxalate de praséodyme à température variable et nous les avons comparées à des mesures magnétiques à 5 T.

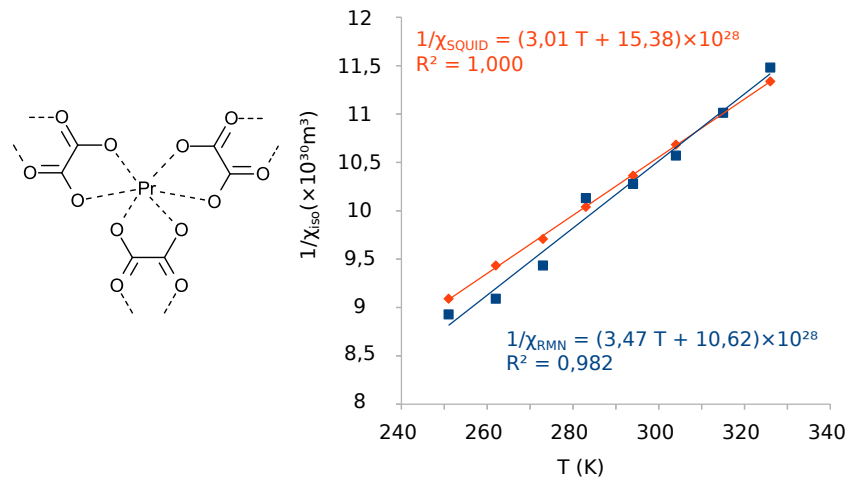


FIGURE 6.8 – Résultats comparés des mesures de susceptibilité magnétique locale isotrope à 5 T par un détecteur SQUID et par RMN (à 7 T) sur l'oxalate de praséodyme

Nous avons ainsi pu faire travailler notre algorithme de recherche de susceptibilité magnétique locale et montré que la susceptibilité magnétique isotrope déduite des spectres RMN correspond parfaitement à celle mesurée par le SQUID de Thierry Guizouarn. Les résultats présentés sur la figure 6.8 montrent une proximité correcte entre ces deux méthodes de mesure, ce qui est un bon test de validité de la mesure RMN.

Ce calcul de susceptibilité magnétique isotrope s'accompagne bien entendu d'un calcul de l'anisotropie de susceptibilité magnétique, ainsi que de spectres RMN simulés correspondant à cette structure cristalline et à ces paramètres de susceptibilité magnétique locale ainsi déduits. L'anisotropie de susceptibilité magnétique peut être simplifiée comme étant un scalaire  $\chi(T)$  – la susceptibilité isotrope – multipliée par un tenseur de déformation sans unité  $\mathbb{D}(T)$  :

$$\mathbb{X}(T) = \chi_{iso}(T) \cdot \mathbb{D}(T) \quad (6.1)$$

Le résultat présenté sur la figure 6.9 est intéressant dans le sens où l'on peut distinguer une faible évolution des valeurs principales du tenseur de déformation sur la plage considérée. Ceci est en accord avec la théorie de Bleaney qui propose une dépendance en  $T^2$  des valeurs principale de l'anisotropie magnétique locale.

Ainsi, en déduisant des mesures de susceptibilité isotrope la loi de Curie-Weiss qui régit la valeur de  $\chi_{iso}(T)$  (voir figure 6.8) pour l'oxalate de praséodyme, et en faisant l'approximation que le tenseur de déformation de la susceptibilité magnétique locale dépend peu de  $T$  dans la gamme de température où nous travaillons, il est possible de prédire les spectres RMN de ce composé à toute température, y compris des températures inaccessibles à l'expérience.

Et comme il est possible d'extraire les valeurs principales des déplacements chimiques des carbones, on peut comparer la prédiction avec l'expérience, comme présenté sur la figure 6.10.

Il est intéressant de noter que le comportement linéaire des valeurs principales du déplacement chimique versus la susceptibilité isotrope ressemble fort au comportement similaire que l'on peut observer pour la valeur moyenne du déplacement chimique (par exemple dans le cas des triangles de nickel vus précédemment), mais la ressemblance s'arrête là.



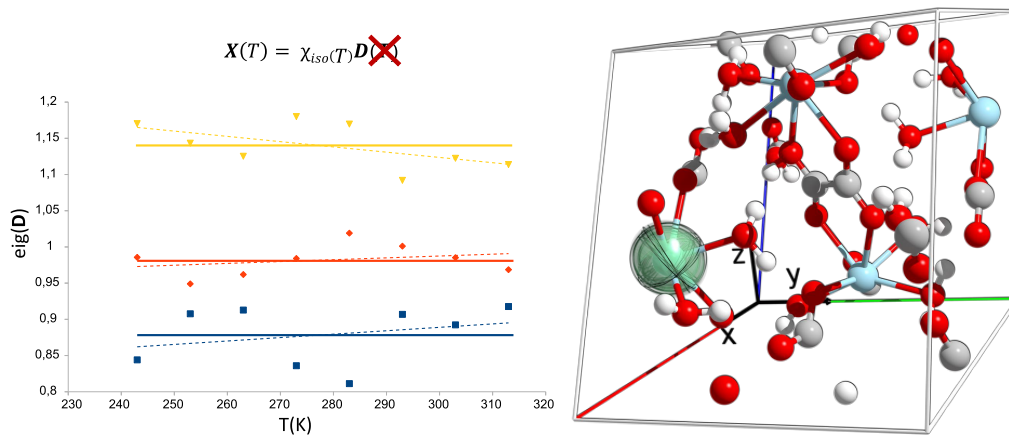


FIGURE 6.9 – Évolution du tenseur de déformation de la susceptibilité magnétique locale avec la température. Les lignes pointillées donnent la véritable tendance pour chaque valeur principale tandis que les lignes pleines donnent la valeur utilisée dans l’approximation qui consiste à considérer la déformation de la susceptibilité magnétique locale comme indépendante de la température.

En effet, si on extrapole ce comportement linéaire vers les températures infinies (ou encore  $\chi_{iso} \rightarrow 0$ ), on n’obtient pas (du moins pas dans le cas du carbone étudié dans la figure 6.10) les valeurs principales du tenseur de déplacement chimique du complexe diamagnétique (fussent-elles mesurées ou calculées). De plus, si on considère la courbe calculée à partir de considération purement théoriques, on voit qu’effectivement, vers les hautes températures, les courbes s’incurvent et s’évitent.

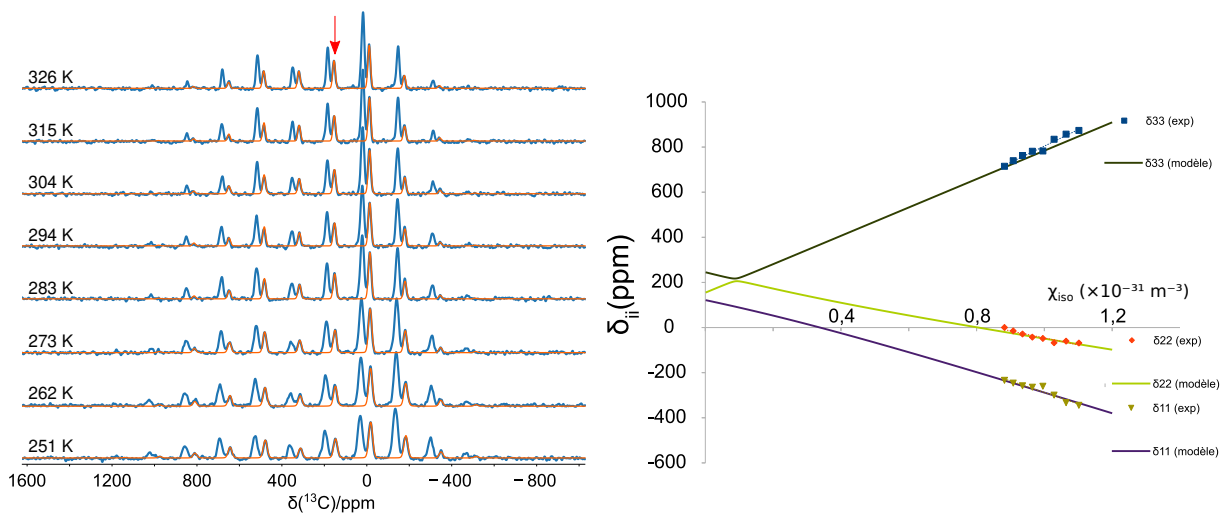


FIGURE 6.10 – Comparaison des prédictions des valeurs principales du tenseur de déplacement chimique avec les résultats expérimentaux pour le carbone marqué d’une flèche. Le spectre idéalisé surimposé en rouge a été obtenu par une optimisation faite par le logiciel ssNake.

Il n'est donc pas possible d'extrapoler les valeurs principales du tenseur de déplacement chimique contrairement au cas de l'extrapolation de la valeur isotrope  $\delta_{iso}$ .

La raison à cela est que les tenseurs de déplacement chimique s'additionnent. Ainsi, pour un carbone donné, le tenseur de déplacement chimique observé est la somme des tenseurs diamagnétique et paramagnétique. Or ce dernier a des valeurs principales bien plus grandes que celles de son homologue diamagnétique. C'est donc lui qui impose son système d'axe principal et qui « tronque » le tenseur de déplacement chimique diamagnétique suivant ces axes imposés.

Ainsi, seule une information partielle est disponible concernant le tenseur de déplacement chimique diamagnétique. Il semblerait donc que l'on ne puisse se passer de modélisation de cette composante diamagnétique ou d'un équivalent isostructural diamagnétique pour accéder à la mesure par RMN des solides du tenseur de susceptibilité magnétique local...

Il reste donc à travailler pour savoir si seule la partie tronquée du déplacement chimique diamagnétique suffit pour déterminer le tenseur de susceptibilité magnétique local à partir des données RMN, ce qui est en cours d'investigation.

## 6.3 Vers des systèmes désordonnés

Les systèmes désordonnés vont présenter un défi supplémentaire en ce sens qu'il n'existe pas de modèle structural simple pour essayer de prédire les effets du paramagnétisme en RMN.

S'il peut être relativement peu coûteux en calcul de modéliser des interactions dipolaires, il devient déjà plus complexe de rationaliser le désordre, fût-il statique, dans ce cadre. Et que dire de calculs de densité de spin dans des systèmes désordonnés ?

La RMN de systèmes désordonnés paramagnétiques sera donc beaucoup moins prédictive dans ce type de situation.

### 6.3.1 Semi-conducteurs de structure blende

Dans la continuité de mon travail avec Carole Gardiennet et Olivier Pagès du LCPA2MC, nous avons commencé à introduire du paramagnétisme dans les semi-conducteurs de structure blende synthétisés dans ce laboratoire.

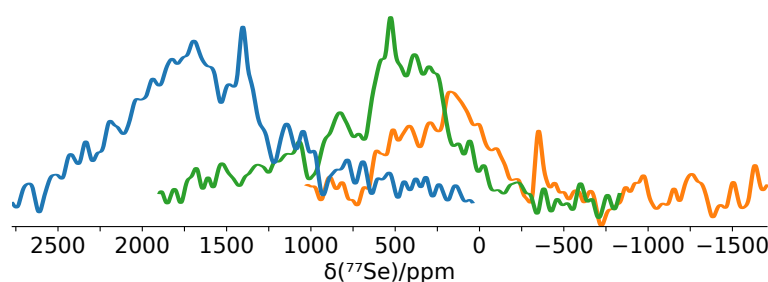


FIGURE 6.11 – Spectre  $^{77}\text{Se}$  du semi-conducteur de formule  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  pour  $x=0,17$ . Les 3 spectres correspondent à des offset de  $40 \text{ kHz} \pm 200 \text{ kHz}$

Ainsi, il est possible de substituer le zinc par des ions manganèse II. L'étude de ce type de composés présente un défi énorme dans le sens où les ions manganèse II, du fait de leur demi-

couche pleine, ont des temps de relaxation électronique extrêmement longs, et donc des effets importants sur les temps de relaxation transverse et longitudinale importants.

Nous avons essayé d'acquérir des spectres  $^{77}\text{Se}$  d'un composé de formule  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  pour  $x=0,17$ , et après avoir beaucoup tatonné pour trouver des paramètres optimaux pour l'acquisition d'un signal, nous avons obtenu une série de spectres comportant des signaux extrêmement larges et dont les déplacements chimiques sont si distribués que nous avons dû acquérir ces données en plusieurs fois, en faisant varier la fréquence de la porteuse.

Une chose intéressante reste à signaler cependant : grâce aux effets du manganèse II sur les temps de relaxation longitudinale, nous avons pu acquérir un scan toutes les 10 ms. La figure 6.11 présente donc 3 spectres comportant chacun 1048576 scans acquis en environ 3h.

Ce spectre incomplet reste encore à étoffer, et les 2 sites de sélénium visibles sont encore à attribuer, mais il est remarquable en soi de réussir à obtenir des résultats expérimentaux dans des conditions aussi hostiles.

### 6.3.2 Dilution de dysprosium dans un oxalate de lanthane

Toujours dans le cadre de la thèse de Ridvan Ince, nous avons été confrontés à la difficulté d'analyser les oxalates de dysprosium qui étaient à notre disposition.

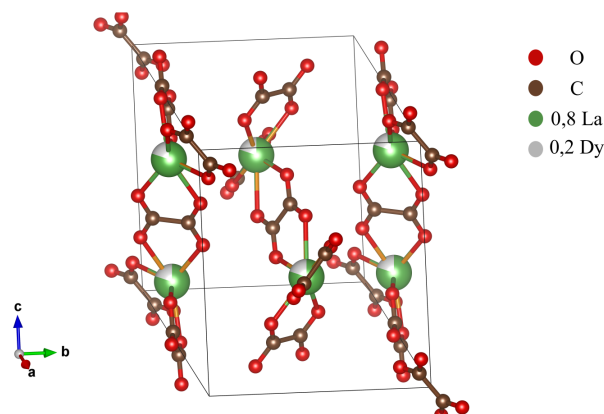


FIGURE 6.12 – Structure cristallographique obtenue par diffraction de rayons X de l'oxalate mixte de dysprosium et de lanthane dans un rapport 1 :5

En effet, si on se réfère à la littérature, le dysprosium (III) fait partie des éléments possédant les plus fortes susceptibilités atomiques (de l'ordre de  $10^{-30} \text{ m}^3$ , soit environ 10 fois plus que le praséodyme ou le néodyme). Les effets de ce métal sur les spectres RMN sont donc colossaux.

Un calcul approché de l'anisotropie de déplacement chimique des carbones sur la base de la susceptibilité magnétique isotrope de l'oxalate de dysprosium donne les résultats suivants :

N° du carbone (cif)	anisotropie estimée
$C_1$	7122 ppm
$C_2$	6598 ppm
$C_3$	8365 ppm

Même à bas champ et haute vitesse de rotation, un tel signal est difficilement observable du fait de sa dispersion sur un large bande de fréquence à intégrale constante.

Étant donné que le processus de synthèse des cristaux d'oxalate de lanthanides se fait par diffusion dans un gel d'agarose d'un sel de lanthanide d'un côté d'un cylindre de gel et d'acide oxalique de l'autre côté, nous avons supposé qu'il était possible de mélanger les sels afin d'obtenir des cristaux mixtes.

Les analyses de diffraction de rayons X visible dans la figure 6.12 ont clairement montré que les atomes de dysprosium et de lanthane coexistaient dans la même maille. Ainsi, nous avons réalisé une solution solide d'oxalate mixte de dysprosium et de lanthane.

Ce type de système est intéressant dans le sens où il présente un désordre relativement faible. La structure est préservée, mais les sites métalliques sont remplis aléatoirement.

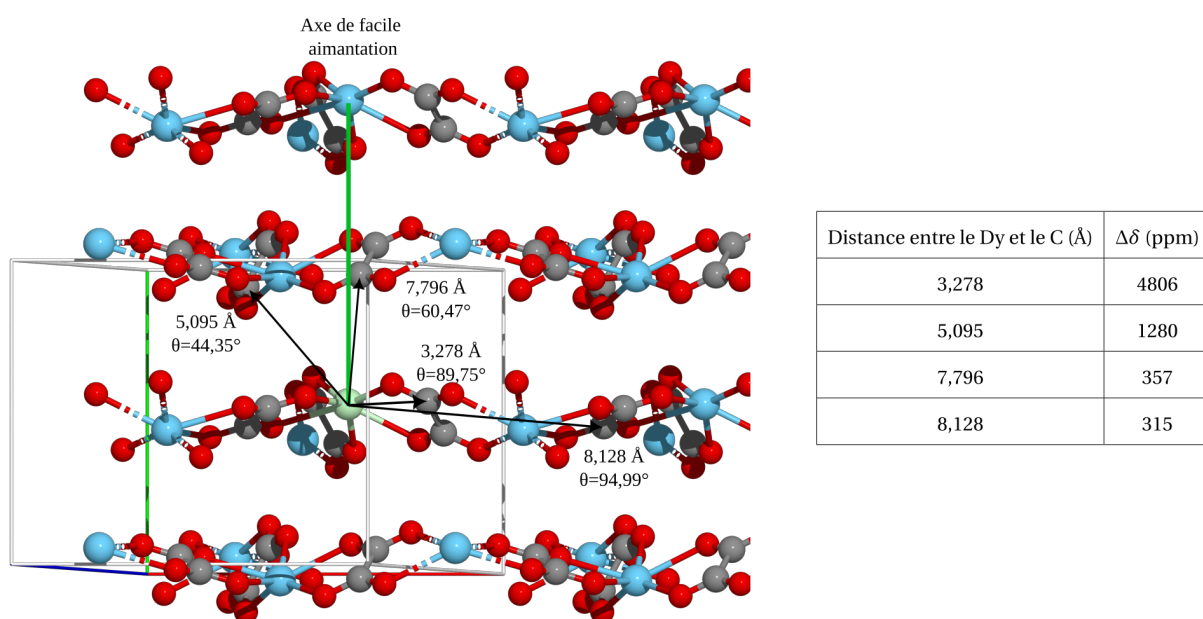


FIGURE 6.13 – Estimation des anisotropies de déplacement chimique autour d'un dysprosium isolé dans le cristal d'oxalate de lanthane.

Si on suppose alors un dysprosium isolé dans une matrice d'oxalate de lanthane, on peut essayer de prédire les déplacements chimiques (isotropes et anisotropes) pour les carbones autour de ce métal. La figure 6.13 donne une estimation de l'anisotropie de déplacement chimique pour quelques carbones. On constate que ces résultats sont bien plus abordables en termes de largeur de dispersion (sauf pour les carbones dans la première sphère de coordination du Dy).

L'étude expérimentale de ce type de composés donne des résultats prometteurs en ce sens que l'on détecte effectivement des signaux possédant des déplacements chimiques isotropes anormaux pour des oxalates.

Le pic à 175 ppm visible sur la figure 6.14 correspond sans aucun doute aux carbones loin de tout dysprosium et semble largement majoritaire, mais on distingue un pic d'intensité plus faible entre 120 et 130 ppm, ce qui correspondrait à un déplacement chimique de pseudo-contact de l'ordre de -50 ppm.

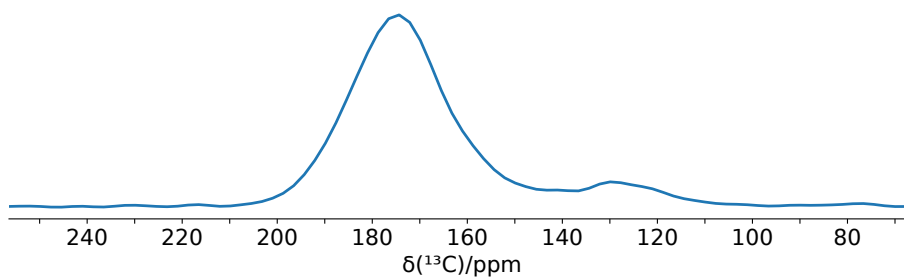


FIGURE 6.14 – Spectre expérimental de l’oxalate mixte de lanthane et de dysprosium  $\text{La}_{2(1-x)}\text{Dy}_{2x}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9,5\text{H}_2\text{O}$  avec  $x=0,1$  pour le spectre présenté ici. Seule la bande centrale du spectre est présentée : les bandes de rotation sont relativement faibles pour les deux pics et encore peu exploitables.

Étant donné les anisotropies de déplacement chimique estimées autour d’un hypothétique dysprosium isolé, il est difficile pour l’instant de savoir à quel atome de carbone correspond ce signal. Afin de continuer ce travail, nous allons devoir simuler la grande variété de cristaux réels possibles et faire des hypothèses fortes ou faire appel à une modélisation très poussée pour estimer l’anisotropie de susceptibilité magnétique sur les dysprosiums. J’espère pouvoir ainsi développer un outil qui permettrait d’accéder à la distribution des centres paramagnétiques dans ce type de cristal.

### 6.3.3 Analyse structurale dans un solide naturel amorphe et paramagnétique

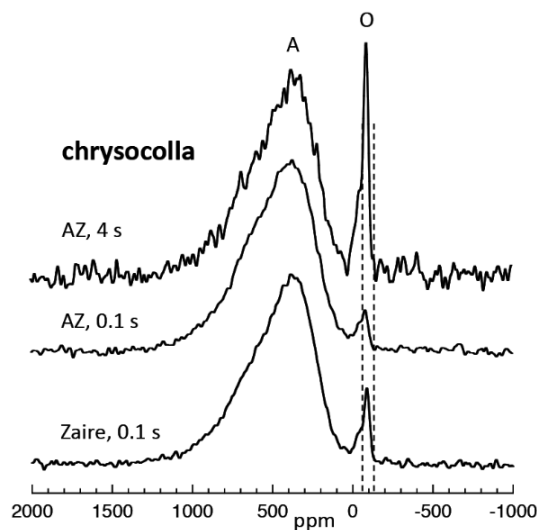


FIGURE 6.15 – Reproduction de la figure 5 de l’article de Stebbins. Les spectres  $^{29}\text{Si}$  de plusieurs sources de chrysocolle sont présentés, en acquisition directe avec des temps de répétition plutôt courts. Ils montrent tous un site A très large correspondant à la chrysocolle à proprement parler et un site O correspondant à la silice amorphe.

Lors de discussions avec Laurent Le Pollès de l'ENSC Rennes, nous nous sommes penchés sur une problématique d'acquisition de spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  d'un minéral amorphe : la chrysocolle.

Ce minéral est intéressant d'une part par son intérêt archéologique (il était utilisé dans la métallurgie du cuivre et de l'or dans l'antiquité et chez les civilisations précolombiennes) et d'autre part parce qu'il fait l'objet de controverses quant à sa structure.

En effet, c'est l'un des rares minéraux amorphes existant dans la classification minéralogique, c'est un silicate d'hydroxydes de cuivre et sa structure fait débat depuis 2006 suite à une conférence de François Farges à Stanford qui a proposé que ce minerai était en fait constitué de deux phases séparées, l'une d'hydroxyde de cuivre et l'autre de silice amorphe[70].

D'autres approches basées sur la RMN ont suggéré qu'il y avait une forte intimité entre le silicium et le cuivre, ainsi que la présence de silice amorphe dans diverses sources de ce minéral. On peut notamment voir sur la figure 6.15 extraite d'un article de Johnathatn Stebbins datant de 2017 la présence de deux sites de silicium, l'un correspondant à la silice amorphe, l'autre qui d'après lui correspondrait à des silicium proches du cuivre[71].

Laurent Le Pollès essayait depuis quelques temps d'obtenir des spectres de corrélation proton-silicium afin de tenter de vérifier la proximité entre hydroxydes et silicium. Nous avons donc appliqué les méthodes de transfert d'aimantation que j'ai pu développer au cours de ma carrière et avons obtenu un spectre vierge du pic de silice obtenu par acquisition directe.

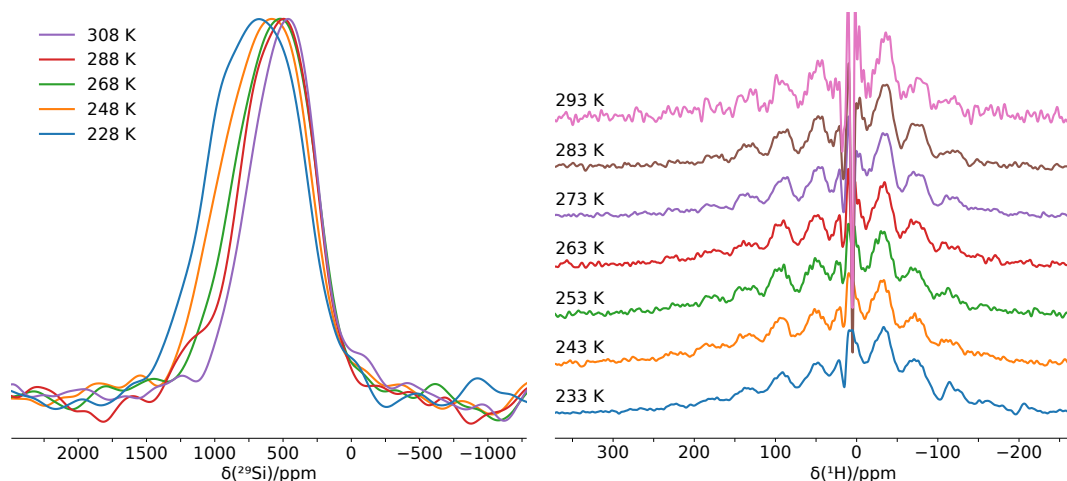


FIGURE 6.16 – Spectres TEDOR 1D  $^{29}\text{Si}$  de la chrysocolle et proton en acquisition directe avec double écho adiabatique, à température variable.

De plus, si on fait varier la température, le déplacement chimique du silicium varie de manière très importante, comme en atteste la figure 6.16.

La variation de température sur les protons de la chrysocolle ne donne pas un résultat aussi spectaculaire. Cependant, vu leur anisotropie de déplacement chimique et le fait que cette anisotropie évolue avec la température, on ne peut douter du fait que ces protons sont proches de centres paramagnétiques (cuivre II donc), mais leur constante de couplage hyperfin avec le cuivre est probablement faible, seuls les effets du couplage dipolaire entre les électrons du cuivre et les protons sont visibles.

Nous avons pu obtenir aussi un spectre 2D de corrélation  $^1\text{H} - ^{29}\text{Si}$  dont la définition est plus

que pauvre mais qui montre que les protons observés ici sont effectivement en corrélation avec les silicium dont le signal est très large. Ainsi, on a bien une proximité forte à l'échelle atomique entre des centres paramagnétiques qui sont très majoritairement des cuivre II, des silicium et des hydrogènes qui attestent que la chrysocolle est bien une phase comportant du cuivre, des protons (probablement sous forme d'hydroxydes entre autres) et du silicium en proximités immédiate, mettant à mal l'hypothèse proposant deux phases séparées d'hydroxyde de cuivre et de silice.

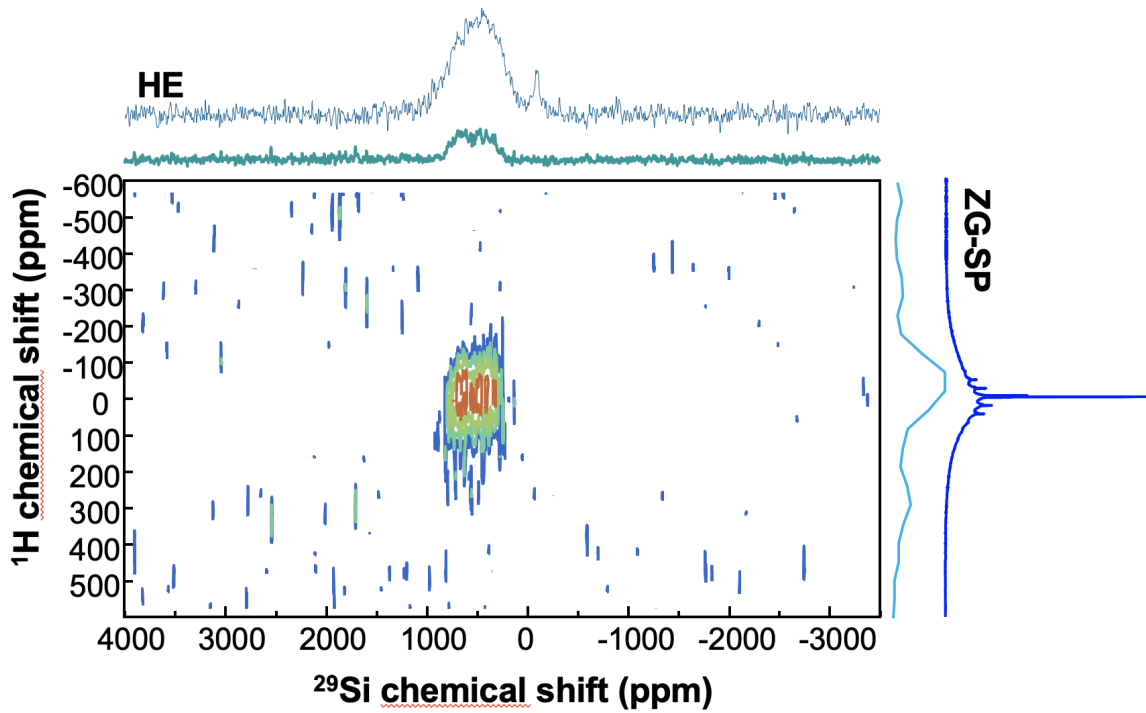


FIGURE 6.17 – Spectre de corrélation hétéronucléaire  $^{29}\text{Si}-^1\text{H}$  de la chrysocolle obtenu par une méthode à base de TEDOR adiabatique et qui montre la corrélation entre les signaux visibles sur la figure 6.16

# Chapitre 7

## Épilogue : projet de recherche

### Sommaire

---

<b>7.1 Calcul rapide du couplage hyperfin dans des cristaux</b> . . . . .	<b>82</b>
7.1.1 Étude de nombreux complexes de lanthanides . . . . .	83
7.1.2 Modélisation ab initio . . . . .	84
7.1.3 Production d'un programme interfaçable . . . . .	85
<b>7.2 Introduction progressive de désordre dans les solides paramagnétiques</b> . . . . .	<b>85</b>
<b>7.3 Introduction progressive de paramagnétisme dans des solides désordonnés</b> . . . . .	<b>87</b>

---

Mon projet de recherche s'articule autour de l'exploration du potentiel développé par le calcul rapide des spectres RMN dans les cas où seule l'interaction hyperfine dipolaire a une influence sur les déplacements chimiques et leur anisotropie.

Cette approximation peut paraître brutale, elle est pourtant souvent utilisée dans d'autres domaines comme notamment la diffraction de neutrons polarisés[72]. Toute la difficulté étant de comprendre les tenants et aboutissants d'une telle approximation.

En RMN il faudra surtout se poser la question des termes de contact pour les noyaux considérés, ainsi que des termes diamagnétiques. Si le calcul de ces derniers est plutôt bien maîtrisé depuis 15 ans[73, 74], le calcul exact des termes de déplacement chimique paramagnétique est encore un sujet de recherche complexe, notamment dans les complexes de lanthanides[51, 52, 75, 54, 53].

Le but de mon projet n'est pas tant d'entrer en capacité d'effectuer ce genre de calculs par moi-même ni de former les personnes que j'encadrerai à les faire<sup>4</sup>, mais plutôt d'apprendre à définir les limites pour lesquelles les calculs rapides que je développe restent valables. Ceci ne pourra donc se faire sans le concours de collaborateurs théoriciens qui maîtrisent ces techniques ni de méthodes expérimentales permettant de faire la part des choses entre les différents effets observables en RMN[76] ou par d'autres moyens[22, 77].

Les applications possibles auront donc pour but d'ajouter un outil méthodologique à ceux qui existent déjà pour la détermination de structure magnétique locale dans les cristaux, mais aussi d'aller sur des terrains plus propices à la RMN, là où l'ordre à longue distance peut faire défaut, dans les solides désordonnés ou pour le moins partiellement désordonnés pour lesquels une approche combinatoire sera rendue possible grâce à ces calculs rapides.

---

4. Même si une initiation poussée devra rester de rigueur à mon sens



## 7.1 Calcul rapide du couplage hyperfin dans des cristaux

La méthode que j'ai développée pour déterminer le tenseur de susceptibilité magnétique locale sur les atomes de lanthanides dans les oxalates consiste à comparer avec les spectres expérimentaux le résultat de calculs des spectres RMN des différents oxalates étudiés sur la base de l'approximation d'un couplage hyperfin purement dipolaire et de la paramétrisation des tenseurs de susceptibilité magnétique localisés sur les centres métalliques.

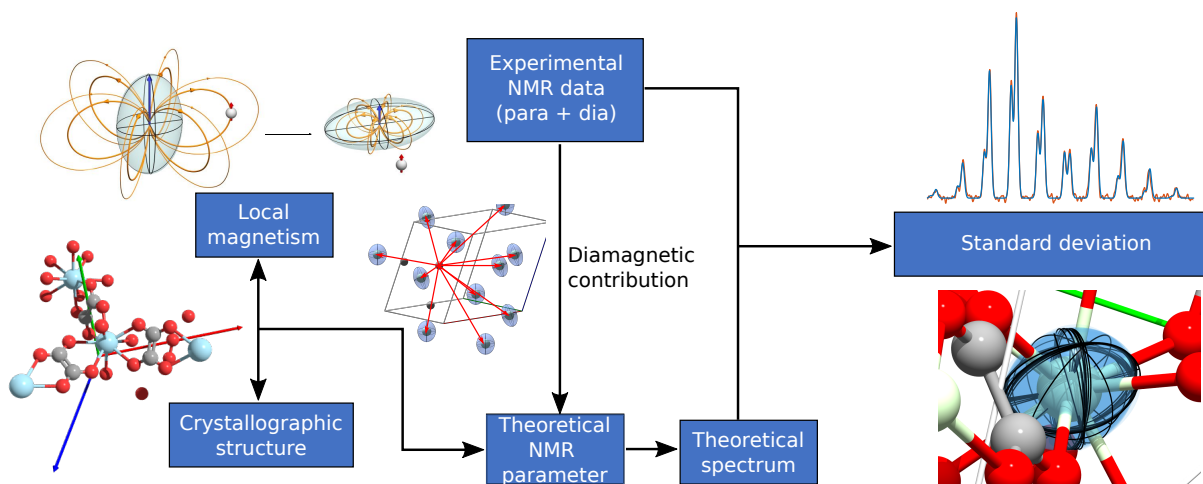


FIGURE 7.1 – Principe de détermination du tenseur de susceptibilité magnétique locale par RMN et modélisation

La structure cristalline étant connue et identique pour chaque entité de la série des complexes étudiés, le calcul effectué consiste à prendre en compte les interactions hyperfine entre chaque noyau observé en RMN et tous les centres paramagnétiques dont le tenseur de susceptibilité local est paramétré en satisfaisant aux contraintes de symétries du cristal.

C'est un calcul extrêmement peu coûteux en ressources mais qui doit vérifier quelques hypothèses comme la validité de l'approximation du dipôle ponctuel pour les centres paramagnétiques, l'absence de couplage hyperfin par d'autres voies et enfin une bonne connaissance de tous les effets diamagnétiques.

Dans l'objectif de produire un outil accessible à la communauté et basé sur cette méthode, applicable à toute sorte de complexes y compris de métaux de transition, il convient d'établir une feuille de route précise qui mettra en lumière toutes les difficultés qui pourront se présenter :

- confrontation des résultats obtenus à ceux des méthodes déjà éprouvées en la matière : diffraction de neutrons (avec Nicolas Claiser), RPE et mesures directes d'anisotropie de susceptibilité magnétique
- modélisation quand c'est possible (et c'est sûrement plus difficile dans le cas des lanthanides) du tenseur de susceptibilité magnétique local, mais aussi de la délocalisation du spin électronique afin d'évaluer les erreurs possibles dans le modèle dues aux effets de contact
- extension à tout type de noyaux observable en RMN, y compris les noyaux quadrupolaires. Cette tâche ne peut se départir encore une fois d'un volet de modélisation conséquent afin de prendre en compte les effets autres que le paramagnétisme dans la prédiction du spectre

RMN

- mise en forme d'un programme aussi universel que possible qui tiendra compte de toutes les difficultés potentielles évoquées plus haut et qui intégrera l'ensemble des données produites par toutes les méthodes expérimentales et théoriques mise en jeu. L'idée d'intégrer ce type de code à des plateformes déjà existantes comme ssNake ou encore easyNMR via une programmation en python est déjà en cours de développement.

### 7.1.1 Étude de nombreux complexes de lanthanides

Afin d'étoffer le nombre de noyaux étudiés et maîtrisés avec cette méthode, afin de tester l'accessibilité des programmes produits dans cette partie de mon projet, et enfin afin de tester les limites de ce modèle, il faut confronter ce projet à un maximum de complexes de lanthanides dans un premier temps.

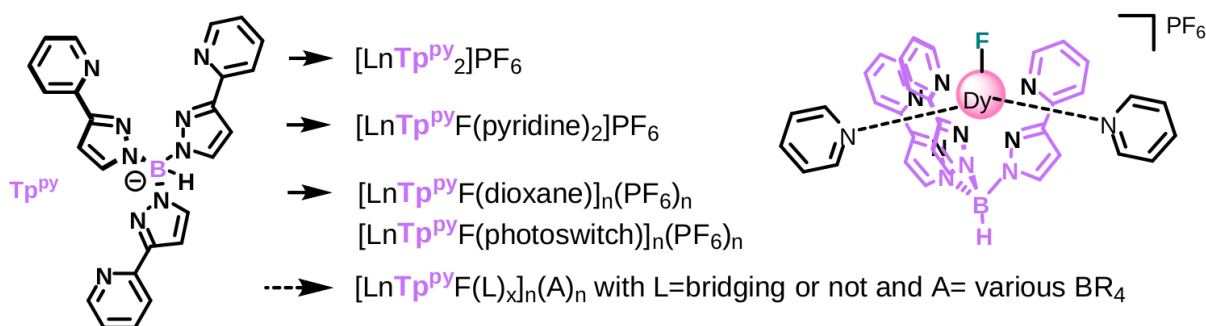


FIGURE 7.2 – Complexe de lanthanide tris(3-(2-pyridyl)pyrazolyl)hydroborate comportant des noyaux de fluor, phosphore, proton, carbone et bore

À ce titre, les sources de collaboration ne manquent pas : mes collaborations en cours avec Laurent Le Pollès, Olivier Guillou, Lucie Norel et Kevin Bernot me permettent d'avoir accès à une grande variété de ce type de complexe.

Ainsi, dans le projet que Laurent Le Pollès, Claire Roiland, Thierry Bataille, Éric Furet, Kevin Bernot, Olivier Guillou, Lucie Norel, Carole Gardiennet, Nicolas Claiser et moi-même avons proposé à l'ANR en 2021 et 2022 figurent plusieurs composés qui comportent des caractéristiques intéressantes pour le développement de ce type de méthode.

Par exemple, Lucie Norel[78] (figure 7.2) d'une part et Kevin Bernot[8] (figure 7.3) d'autre part proposaient de travailler sur des complexes dont ils maîtrisent parfaitement la synthèse, dont les solides comportent des noyaux de fluor, de phosphore de carbone et de bore et qu'ils peuvent obtenir sous la forme de cristaux de taille millimétrique ou centimétrique.

Ainsi il deviendra possible grâce à ces complexes de tester notre méthode dans de larges gammes de circonstances, d'adapter le calcul si nécessaire (notamment pour prendre en compte un éventuel déplacement chimique de contact pour les noyaux les plus proches des centres paramagnétiques) et de le rendre plus versatile.

De plus, la possibilité d'obtenir des cristaux de grande taille est de bon augure pour faire des mesures d'anisotropie magnétique locale par diffraction de neutrons polarisés et ainsi confronter les résultats des deux méthodes.

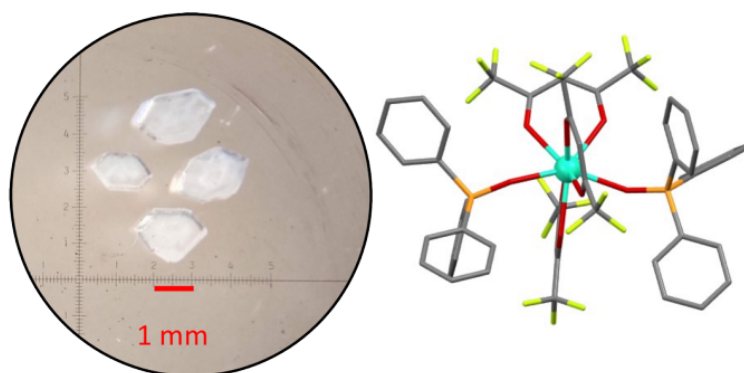


FIGURE 7.3 – Cristaux millimétriques du complexe  $\text{Dy}(\text{OPPh}_3)_2$  comportant des noyaux de fluor, phosphore, proton et carbone

On peut aussi imaginer acquérir des données RMN sur monocristal pour améliorer la précision de nos mesures, notamment de l'orientation des tenseurs de déplacement chimique et susceptibilité magnétique[79].

Ce type de collaboration n'est pas ma seule source de progression possible dans cette partie de mon projet de recherche. Avec Nicolas Claiser et sous l'impulsion du professeur Dominique Luneau de l'université de Lyon, nous avons participé au dépôt d'un projet de réseau doctoral dont le but est de créer – via le réseau européen d'université ARQUS – un réseau de spécialistes des réseaux organométalliques magnétiques.

Ce projet financé comporterait une bourse de thèse pour un étudiant européen et un accès privilégié à toutes les méthodes de caractérisation du magnétisme moléculaire. Ainsi nous travaillerions en collaboration étroite avec des spécialistes de la diffraction de neutrons (Florence Porcher) et de RPE (Antonio Barbon) afin de pouvoir encore une fois confronter cette méthode à l'état de l'art.

### 7.1.2 Modélisation *ab initio*

S'il est établi que le modèle de couplage hyperfin dipolaire est efficace et rapide, il repose sur deux hypothèses fortes qui sont :

- l'absence d'interaction hyperfine de contact avec les noyaux observés
- l'approximation du dipôle ponctuel dans le calcul d'interaction dipolaire avec les noyaux observés

Si nos résultats sur les oxalates semblent poser des limites très solides pour ces approximations,<sup>5</sup> il nous reste néanmoins à savoir réagir dans les cas où ce modèle serait mis en défaut, par exemple avec des atomes plus gros, qui pourraient notamment subir des effets de délocalisation ou de spin-polarisation des liaisons.

De plus, même si les travaux en cours à la suite de nos mesures publiées sur les oxalates de lanthanides laissent entrevoir la possibilité de se passer de mesure, voire de calcul des paramètres de

5. On peut remarquer que pour les oxalates de cérium, praséodyme et néodyme, aucune interaction de contact n'a eu d'effet visible pour des carbones situés à 2 liaisons des centres paramagnétiques

déplacement chimique diamagnétique, ce type de calcul reste un pilier de la méthode développée ici et ne saurait être négligé.

Il s'agira donc de compléter l'approche expérimentale proposée dans la section précédente par des calculs *ab-initio* sur les complexes étudiés. Ces calculs seront effectués au sein de collaborations (notamment par exemple avec Éric Furet ou Boris le Guennic à Rennes, Erwan André à Nancy) pour les anisotropies de susceptibilité magnétique et les problèmes de délocalisation des spins électronique, mais il me faudra aussi acquérir une certaine autonomie vis-à-vis des codes permettant le calcul des paramètres diamagnétiques des déplacements chimique.

En effet, depuis une quinzaine d'année, les calculs de paramètres RMN dans les solides diamagnétiques se sont largement répandus, et il convient à tout chercheur en RMN des solides d'avoir ce type d'outils sous la main. Ainsi j'ai pu faire mes premières armes avec *quantum-espresso* pour calculer des anisotropies de déplacement chimique diamagnétiques pour les carbonates oxalates de lanthanides, mais il me faut encore progresser dans son utilisation et ajouter d'autres codes de ce type (par exemple CASTEP[57] ou Crystal[80]) dans cette boîte à outils, d'une part, et d'autre part travailler aussi sur les calculs de paramètres pour les noyaux quadrupolaires.

### 7.1.3 Production d'un programme interfaçable

Les codes que nous avons développés avec Ridvan Ince sont basés sur des programmes Matlab, peu universels. Le but final de ce projet est de produire un outil facile d'accès via des interfaces et outils permettant à la fois de traiter et de simuler des données RMN.

À ce titre, il existe actuellement deux outils particulièrement indiqués pour cela :

- *ssNake*[81] qui est un logiciel développé par le laboratoire d'Arno Kentgens et qui intègre à la fois des outils de traitement de données RMN et des outils de simulation et d'optimisation de l'accord simulation-expérience
- la plateforme *EasyNMR*[82] développée par Thomas Vosegaard, outil participatif, modulaire, qui vise à développer un format de données RMN universel (le format *csdf*, développé en collaboration avec le CEMHTI).

Ces deux interfaces sont programmées en python, et même si *ssNake* n'est plus officiellement maintenu par ses auteurs, il demeure encore une assez forte activité autour de ce logiciel (avec notamment Julien Trébosc de Lille).

Une fois posées les bornes d'utilisation de ce type de calculs et systématisées les entrées expérimentales, il faudra donc transformer l'essai en produisant un programme python, si possible interfaçable avec ces deux plateformes, ou à défaut intégrable à l'une comme à l'autre avec peu de changement algorithmiques.

## 7.2 Introduction progressive de désordre dans les solides paramagnétiques

Dans le projet ANR que nous avons déposé en 2021 et 2022, l'un des aspects que nous voulions aborder concernait les solutions solides de complexes de lanthanides synthétisées par Olivier Guillou à Rennes[83, 84].

Ce type de composé présente des intérêts technologiques importants car ils permettent d'adapter finement les propriétés de luminescence des complexes de lanthanides ainsi mélangés.

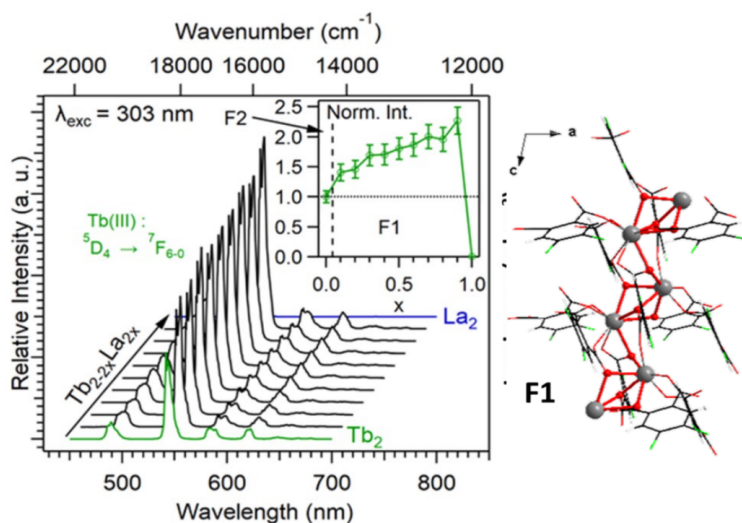


FIGURE 7.4 – Propriétés de luminescence de cristaux mixtes de complexes de terbium et lanthane

L'étude en cours sur les complexes mixtes d'oxalates de lanthane et de dysprosium est en partie motivée par ce type de recherche.

À ce titre, le développement d'un logiciel de calcul rapide de spectre RMN pour les complexes de lanthanides peut encore une fois être un atout dans ce type d'étude. En effet, si on considère un cristal mixte similaires à ceux développés par Olivier Guillou ou en cours d'étude à Nancy, il serait facile en interfaçant notre programme de calcul avec un logiciel comme SuperCell[85], développé par Sylvian Cadars, de simuler les spectres RMN pour l'ensemble des répartitions possibles des sites présentant des occupations fractionnaires.

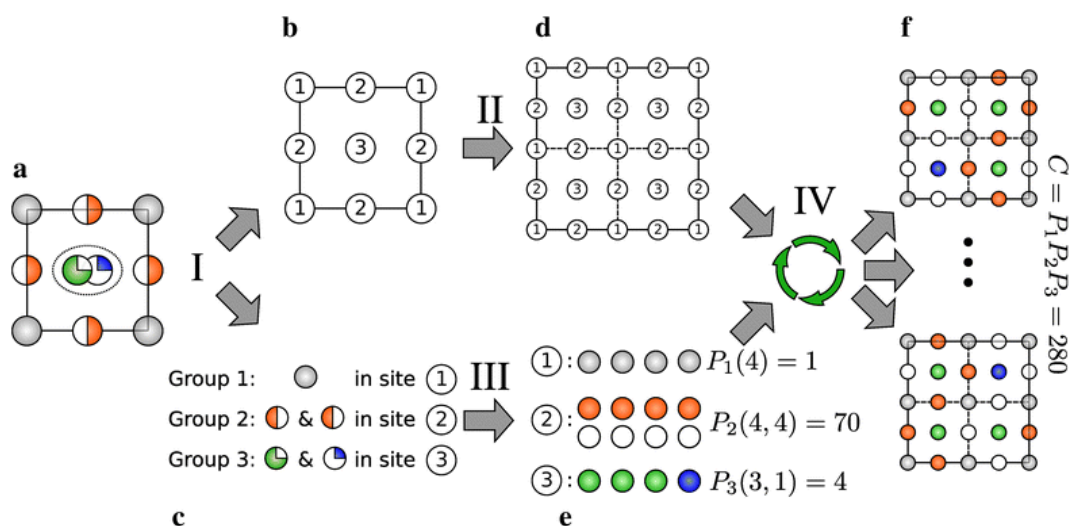


FIGURE 7.5 – Principe de fonctionnement du logiciel SuperCell

En effet, ce logiciel est conçu pour simuler de manière combinatoire un ensemble de super-

mailles qui rendent compte de la répartition des atomes dans les sites fractionnaires. En appliquant notre méthode de calcul rapide à l'ensemble de ces supermailles, nous pourrions avoir accès à des informations sur des écarts éventuels à une distribution uniforme des différentes espèces dans le solide.

On pourrait aussi imaginer des applications de ce types de calculs pour les semi-conducteurs que nous étudions avec Olivier Pagès et Carole Gardiennet dans le but de caractériser la répartition purement aléatoire, agrégée ou anti-agrégée (voir figure 3.10 par exemple).

## 7.3 Introduction progressive de paramagnétisme dans des solides désordonnés

Dans la continuité de la section précédente, l'introduction de manganèse dans les semi-conducteurs de type blende constitue aussi un apport de désordre dans un système ordonné.

La grande différence ici est que cette substitution ne se fait pas sans distorsion et que si l'on considère le solide incluant des substituant, la structure n'est pas aussi figée que dans le cas d'une solution solide de complexes de lanthanides.

À ce titre, on peut donc plutôt considérer que l'apport de manganèse dans un tel solide constitue un apport de paramagnétisme dans un système désordonné.

Dans une telle situation, modéliser la structure et les distribution d'environnements locaux qu'elle comporte est déjà un énorme défi en soi. De plus, les systèmes désordonnés comportant du paramagnétisme sur lesquels je travaille à l'heure actuelle sont principalement basés sur des métaux de transition, et comportent donc très probablement des effets de couplage hyperfins de contact plus complexes à modéliser.

Néanmoins, l'étude de ce type de système, comme en atteste nos résultats sur la chrysocolle, peut amener des résultats probants sans avoir nécessairement tout un modèle détaillé en arrière plan pour expliquer chaque détail de la structure.



# Bibliographie

- [1] Dante GATTESCHI, Roberta SESSOLI et Jacques VILLAIN. *Molecular Nanomagnets*. Oxford University Press, 2006. ISBN : 978-0-19-171829-8.
- [2] Richard A. LAYFIELD et Muralee MURUGESU. *Lanthanides and Actinides in Molecular Magnetism*. John Wiley & Sons, 2015. ISBN : 978-3-527-67350-6.
- [3] Cristiano BENELLI et Dante GATTESCHI. *Introduction to Molecular Magnetism : From Transition Metals to Lanthanides*. 1er édition. Wiley-VCH, 2015.
- [4] Song GAO, éd. *Molecular Nanomagnets and Related Phenomena*. Structure and Bonding. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2015. ISBN : 978-3-662-45722-1. DOI : 10 . 1007 / 978 - 3 - 662 - 45723 - 8.
- [5] R. SESSOLI et al. "Magnetic bistability in a metal-ion cluster". In : *Nature* 365.6442 (1993), p. 141-143. DOI : 10 . 1038/365141a0.
- [6] L. THOMAS et al. "Macroscopic quantum tunnelling of magnetization in a single crystal of nanomagnets". In : *Nature* 383.6596 (1996), p. 145-147. DOI : 10 . 1038/383145a0.
- [7] Alessandro LUNGI et al. "Intra-molecular origin of the spin-phonon coupling in slow-relaxing molecular magnets". In : *Chem. Sci.* 8.9 (2017), p. 6051-6059. DOI : 10 . 1039/C7SC02832F.
- [8] Fabrice POINTILLART et al. "Magnetic Memory in an Isotopically Enriched and Magnetically Isolated Mononuclear Dysprosium Complex". In : *Angewandte Chemie* 127.5 (2015), p. 1524-1527. DOI : 10 . 1002/ange . 201409887.
- [9] Jinzeng WANG et al. "Multi-Emissive Lanthanide-Based Coordination Polymers for Potential Application as Luminescent Bar-Codes". In : *Inorg. Chem.* 58.4 (2019), p. 2659-2668. DOI : 10 . 1021/acs . inorgchem . 8b03277.
- [10] Stéphane BALAYSSAC et al. "Paramagnetic Ions Provide Structural Restraints in Solid-State NMR of Proteins". In : *J. Am. Chem. Soc.* 129.8 (2007), p. 2218-2219. DOI : 10 . 1021/ ja068105a.
- [11] Stéphane BALAYSSAC et al. "Paramagnetic shifts in solid-state NMR of proteins to elicit structural information". In : *Proc Natl Acad Sci U S A* 105.45 (2008), p. 17284-17289. DOI : 10 . 1073/ pnas . 0708460105.
- [12] A. GUKASOV et P. J. BROWN. "Determination of atomic site susceptibility tensors from polarized neutron diffraction data". In : *J. Phys. : Condens. Matter* 14.38 (2002), p. 8831. DOI : 10 . 1088/0953-8984/14/38/307.



- [13] Nicolás I. NEUMAN et al. “Magnetic Properties of Weakly Exchange-Coupled High Spin Co(II) Ions in Pseudooctahedral Coordination Evaluated by Single Crystal X-Band EPR Spectroscopy and Magnetic Measurements”. In : *Inorg. Chem.* 53.5 (2014), p. 2535-2544. DOI : 10.1021/ic402797t.
- [14] David PARKER et al. “How the Ligand Field in Lanthanide Coordination Complexes Determines Magnetic Susceptibility Anisotropy, Paramagnetic NMR Shift, and Relaxation Behavior”. In : *Acc. Chem. Res.* 53.8 (2020), p. 1520-1534. DOI : 10.1021/acs.accounts.0c00275.
- [15] Azzurra CARLON et al. “How to tackle protein structural data from solution and solid state : An integrated approach”. In : *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 92-93 (2016), p. 54-70. DOI : 10.1016/j.pnmrs.2016.01.001.
- [16] Henry William ORTON, Thomas HUBER et Gottfried OTTING. “Paramagpy : software for fitting magnetic susceptibility tensors using paramagnetic effects measured in NMR spectra”. In : *Magnetic Resonance* 1.1 (2020), p. 1-12. DOI : 10.5194/mr-1-1-2020.
- [17] Frédéric GUÉGAN et al. “Evidencing under-barrier phenomena in a Yb(III) SMM : a joint luminescence/neutron diffraction/SQUID study”. In : *Inorg. Chem. Front.* 6.11 (2019), p. 3152-3157. DOI : 10.1039/C9QI00726A.
- [18] S. HILL, N. S. DALAL et J. S. BROOKS. “A multifrequency-resonator-based system for high-sensitivity high-field EPR investigations of small single crystals”. In : *Appl. Magn. Reson.* 16.2 (1999), p. 237-245. DOI : 10.1007/BF03161936.
- [19] Dante GATTESCHI et al. “EPR of molecular nanomagnets”. In : *Coordination Chemistry Reviews. Inorganic Chemistry in Italy* 250.11 (2006), p. 1514-1529. DOI : 10.1016/j.ccr.2006.02.006.
- [20] Claudio LUCHINAT et al. “Solid-State NMR Crystallography through Paramagnetic Restraints”. In : *J. Am. Chem. Soc.* 134.11 (2012), p. 5006-5009. DOI : 10.1021/ja210079n.
- [21] Karl RIDIER et al. “Polarized Neutron Diffraction to Probe Local Magnetic Anisotropy of a Low-Spin Fe(III) Complex”. In : *Angewandte Chemie International Edition* 55.12 (2016), p. 3963-3967. DOI : 10.1002/anie.201511354.
- [22] I. A. KIBALIN et al. “Spin density in  $\{\text{YTiO}\}_3$  : I. Joint refinement of polarized neutron diffraction and magnetic x-ray diffraction data leading to insights into orbital ordering”. In : *Phys. Rev. B* 96.5 (2017), p. 054426. DOI : 10.1103/PhysRevB.96.054426.
- [23] E. A. KLAHN et al. “Quantifying magnetic anisotropy using X-ray and neutron diffraction”. In : *IUCrJ* 8 (2021), p. 833-841. DOI : 10.1107/S2052252521008290.
- [24] Z. SALMAN et al. “Probing the magnetic ground state of the molecular dysprosium triangle with muon spin relaxation”. In : *Phys. Rev. B* 82.17 (2010), p. 174427. DOI : 10.1103/PhysRevB.82.174427.
- [25] Lorenzo TESI et al. “Isotope effects on the spin dynamics of single-molecule magnets probed using muon spin spectroscopy”. In : *Chem. Commun.* 54.56 (2018), p. 7826-7829. DOI : 10.1039/C8CC04703K.
- [26] Jordi CIRERA et al. “How to Build Molecules with Large Magnetic Anisotropy”. In : *Chemistry – A European Journal* 15.16 (2009), p. 4078-4087. DOI : <https://doi.org/10.1002/chem.200801608>.

- [27] Joana T. COUTINHO et al. "Single-ion magnet behaviour in [U(TpMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>I]". In : *Dalton Trans.* 41.44 (2012), p. 13568-13571. DOI : 10.1039/C2DT31421E.
- [28] Giuseppe CUCINOTTA et al. "Magnetic Anisotropy in a Dysprosium/DOTA Single-Molecule Magnet : Beyond Simple Magneto-Structural Correlations". In : *Angewandte Chemie International Edition* 51.7 (2012), p. 1606-1610. DOI : <https://doi.org/10.1002/anie.201107453>.
- [29] Ivano BERTINI et al. *NMR of Paramagnetic Molecules : Applications to Metallobiomolecules and Models*. 2 édition. Amsterdam : Elsevier Science Ltd, 2016. ISBN : 978-0-444-63436-8.
- [30] Andrew J. PELL, Guido PINTACUDA et Clare P. GREY. "Paramagnetic NMR in solution and the solid state". In : *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 111 (2019), p. 1-271. DOI : 10.1016/j.pnmrs.2018.05.001.
- [31] Gwendal KERVERN et al. "Crystal-Structure Determination of Powdered Paramagnetic Lanthanide Complexes by Proton NMR Spectroscopy". In : *Angewandte Chemie International Edition* 48.17 (2009), p. 3082-3086. DOI : 10.1002/anie.200805302.
- [32] U. SCHWERK, D. MICHEL et M. PRUSKI. "Local Magnetic Field Distribution in a Polycrystalline Sample Exposed to a Strong Magnetic Field". In : *Journal of Magnetic Resonance, Series A* 119.2 (1996), p. 157-164. DOI : 10.1006/jmra.1996.0068.
- [33] Atsushi KUBO, Thomas P. SPANIOL et Takehiko TERAO. "The Effect of Bulk Magnetic Susceptibility on Solid State NMR Spectra of Paramagnetic Compounds". In : *Journal of Magnetic Resonance* 133.2 (1998), p. 330-340. DOI : 10.1006/jmre.1998.1473.
- [34] Roberta PIGLIAPOCHI et al. "When Do Anisotropic Magnetic Susceptibilities Lead to Large NMR Shifts? Exploring Particle Shape Effects in the Battery Electrode Material LiFePO<sub>4</sub>". In : *J. Am. Chem. Soc.* 141.33 (2019), p. 13089-13100. DOI : 10.1021/jacs.9b04674.
- [35] A. N. CLAYTON, C. M. DOBSON et C. P. GREY. "High-Resolution C-13 MAS NMR-Spectra of Paramagnetic Lanthanide Complexes". In : *J. Chem. Soc. - Chem. Commun.* (1990), p. 72-74.
- [36] Y. ISHII, N. P. WICKRAMASINGHE et S. CHIMON. "A new approach in 1D and 2D C13 high-resolution solid-state NMR spectroscopy of paramagnetic organometallic complexes by very fast magic-angle spinning". In : *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003), p. 3438-3439.
- [37] Nalinda P. WICKRAMASINGHE et al. "Progress in 13C and 1H solid-state nuclear magnetic resonance for paramagnetic systems under very fast magic angle spinning". In : *The Journal of Chemical Physics* 128.5 (2008), p. 052210-052210-15. DOI : [doi:10.1063/1.2833574](https://doi.org/10.1063/1.2833574).
- [38] Gwendal KERVERN et al. "Absence of Curie Relaxation in Paramagnetic Solids Yields Long 1H Coherence Lifetimes". In : *J. Am. Chem. Soc.* 129.46 (2007), p. 14118-14119. DOI : 10.1021/ja075319z.
- [39] J. BAUM, R. TYCKO et A. PINES. "Broad-Band and Adiabatic Inversion of a 2-Level System by Phase-Modulated Pulses". In : *Phys. Rev. A* 32 (1985), p. 3435-3447.
- [40] T. L. HWANG, P. C. M. van ZIJL et M. GARWOOD. "Fast broadband inversion by adiabatic pulses". In : *J. Magn. Reson.* 133 (1998), p. 200-203.
- [41] M. BERRY. In : *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 392 (1984), p. 45.

- [42] M. BERRY. "Quantum phase corrections from adiabatic iteration". In : *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 414 (1987), p. 31-46.
- [43] M. BERRY. In : *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 429 (1990), p. 61.
- [44] P. CARAVATTI, G. BODENHAUSEN et R. R. ERNST. "Selective Pulse Experiments in High-Resolution Solid-State NMR". In : *J. Magn. Reson.* 55 (1983), p. 88-103.
- [45] Michal LESKES, P. K. MADHU et Shimon VEGA. "Floquet theory in solid-state nuclear magnetic resonance". In : *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 57 (2010), p. 345-380. DOI : 10.1016/j.pnmrs.2010.06.002.
- [46] M. H. LEVITT et R. FREEMAN. "Compensation for Pulse Imperfections in NMR Spin-Echo Experiments". In : *J. Magn. Reson.* 43 (1981), p. 65-80.
- [47] Andrew J. PELL et al. "Broadband inversion for MAS NMR with single-sideband-selective adiabatic pulses". In : *The Journal of Chemical Physics* 134.2 (2011), p. 024117. DOI : 10.1063/1.3521491.
- [48] Riqiang FU, Scott A. SMITH et Geoffrey BODENHAUSEN. "Recoupling of heteronuclear dipolar interactions in solid state magic-angle spinning NMR by simultaneous frequency and amplitude modulation". In : *Chem. Phys. Lett.* 272.5 (1997), p. 361-369. DOI : 10.1016/S0009-2614(97)00537-X.
- [49] Frédéric GENDRON, Kamal SHARKAS et Jochen AUTSCHBACH. "Calculating NMR Chemical Shifts for Paramagnetic Metal Complexes from First-Principles". In : *J. Phys. Chem. Lett.* 6.12 (2015), p. 2183-2188. DOI : 10.1021/acs.jpcclett.5b00932.
- [50] Rihards ALEKSIS et al. "Artefact-free broadband 2D NMR for separation of quadrupolar and paramagnetic shift interactions". In : *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 101 (2019), p. 51-62. DOI : 10.1016/j.ssnmr.2019.05.001.
- [51] Matthieu AUTILLO et al. "Insight of the Metal-Ligand Interaction in f-Element Complexes by Paramagnetic NMR Spectroscopy". In : *Chemistry – A European Journal* 25.17 (2019), p. 4435-4451. DOI : 10.1002/chem.201805858.
- [52] D. CARLIER et al. "Understanding the NMR shifts in paramagnetic transition metal oxides using density functional theory calculations". In : *Phys. Rev. B* 67.17 (2003), p. 174103. DOI : 10.1103/PhysRevB.67.174103.
- [53] Laura MARTEL et al. "Local structure and magnetism of  $\text{La}_x\text{Eu}_{1-x}\text{PO}_4$  solid solutions". In : *Phys. Rev. B* 100.5 (2019), p. 054412. DOI : 10.1103/PhysRevB.100.054412.
- [54] Jiří MAREŠ et Juha VAARA. "Ab initio paramagnetic NMR shifts via point-dipole approximation in a large magnetic-anisotropy Co(II) complex". In : *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20.35 (2018), p. 22547-22555. DOI : 10.1039/C8CP04123G.
- [55] J. A. PETERS, J. HUSKENS et D. J. RABER. "Lanthanide induced shifts and relaxation rate enhancements". In : *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 28 (1996), p. 283-350. DOI : 10.1016/0079-6565(95)01026-2.
- [56] Ivano BERTINI, Claudio LUCHINAT et Giacomo PARIGI. "Magnetic susceptibility in paramagnetic NMR". In : *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 40 (2002), p. 249-273. DOI : 10.1016/S0079-6565(02)00002-X.

- [57] Stewart J. CLARK et al. "First principles methods using CASTEP". In : *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* 220.5-6 (2005), p. 567-570. DOI : 10.1524/zkri.220.5.567.65075.
- [58] Paolo GIANNOZZI et al. "QUANTUM ESPRESSO : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials". In : *J. Phys. : Condens. Matter* 21.39 (2009), p. 395502. DOI : 10.1088/0953-8984/21/39/395502.
- [59] I. K. KOMINIS et al. "A subfemtotesla multichannel atomic magnetometer". In : *Nature* 422 (2003), p. 596-599. DOI : 10.1038/nature01484.
- [60] M. P. LEDBETTER et al. "Optical detection of NMR J-spectra at zero magnetic field". In : *Journal of Magnetic Resonance* 199 (2009), p. 25-29. DOI : 10.1016/j.jmr.2009.03.008.
- [61] G. J. ROSS et H. KODAMA. "Properties of a Synthetic Magnesium-Aluminum Carbonate Hydroxide and Its Relationship to Magnesium-Aluminum Double Hydroxide, Manasseite and Hydrotalcite1". In : *American Mineralogist* 52 (1967), p. 1036-1047.
- [62] H. F. W. TAYLOR. "Segregation and cation-ordering in sjögrenite and pyroaurite". In : *Mineralogical Magazine* 37 (1969), p. 338-342. DOI : 10.1180/minmag.1969.037.287.04.
- [63] Shinsuke ISHIHARA et al. "Dynamic Breathing of CO<sub>2</sub> by Hydrotalcite". In : *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013), p. 18040-18043. DOI : 10.1021/ja4099752.
- [64] Pathik SAHOO et al. "Rapid Exchange between Atmospheric CO<sub>2</sub> and Carbonate Anion Intercalated within Magnesium Rich Layered Double Hydroxide". In : *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014), p. 18352-18359. DOI : 10.1021/am5060405.
- [65] Sasa ANTONIJEVIC et al. "Dynamics on the Microsecond Timescale in Microporous Aluminophosphate AIPO-14 as Evidenced by <sup>27</sup>Al MQMAS and STMAS NMR Spectroscopy". In : *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006), p. 8054-8062. DOI : 10.1021/ja057682g.
- [66] Michael J. THRIFFLETON, Marica CUTAJAR et Stephen WIMPERIS. "Magic angle spinning (MAS) NMR linewidths in the presence of solid-state dynamics". In : *Chemical Physics Letters* 452 (2008), p. 233-238. DOI : 10.1016/j.cpllett.2007.12.071.
- [67] J. JUNG et al. "Analysis of the electrostatics in DyIII single-molecule magnets : the case study of Dy(Murex)3". In : *Dalton Trans.* 44.41 (2015), p. 18270-18275. DOI : 10.1039/C5DT03345D.
- [68] Xiaohui YI et al. "Unraveling the Crystal Structure of Lanthanide–Murexide Complexes : Use of an Ancient Complexometry Indicator as a Near-Infrared-Emitting Single-Ion Magnet". In : *Chem. Eur. J.* 20.6 (2014), p. 1569-1576. DOI : 10.1002/chem.201303833.
- [69] Megha MOHAN et al. "Unravelling the effect of paramagnetic Ni<sup>2+</sup> on the <sup>13</sup>C NMR shift tensor for carbonate in Mg<sub>2-x</sub>Ni<sub>x</sub>Al layered double hydroxides by quantum-chemical computations". In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 25.35 (2023), p. 24081-24096. DOI : 10.1039/D3CP03053A.
- [70] Francois FARGES, Karim BENZERARA et Gordon BROWN. "Chrysocolla Redefined as Spertiinite". In : *AIP Conference Proceedings* 882 (2007). DOI : 10.1063/1.2644481.
- [71] Jonathan F. STEBBINS. "Toward the wider application of <sup>29</sup>Si NMR spectroscopy to paramagnetic transition metal silicate minerals : Copper(II) silicates". In : *American Mineralogist* 102.12 (2017), p. 2406-2414. DOI : 10.2138/am-2017-6176.

- [72] Karl RIDIER et al. "Polarized Neutron Diffraction as a Tool for Mapping Molecular Magnetic Anisotropy : Local Susceptibility Tensors in CoII Complexes". In : *Chemistry – A European Journal* 22.2 (2016), p. 724-735. DOI : 10.1002/chem.201503400.
- [73] Elodie SALAGER et al. "Powder Crystallography by Combined Crystal Structure Prediction and High-Resolution <sup>1</sup>H Solid-State NMR Spectroscopy". In : *J. Am. Chem. Soc.* 132.8 (2010), p. 2564-2566. DOI : 10.1021/ja909449k.
- [74] Jonathan C. BURLEY et al. "Enforcing Ostwald's rule of stages : Isolation of paracetamol forms III and II". In : *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 31 (2007), p. 271-276. DOI : 10.1016/j.ejps.2007.04.002.
- [75] Jongsik KIM et al. "Linking Local Environments and Hyperfine Shifts : A Combined Experimental and Theoretical <sup>31</sup>P and <sup>7</sup>Li Solid-State NMR Study of Paramagnetic Fe(III) Phosphates". In : *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010), p. 16825-16840. DOI : 10.1021/ja102678r. (Visit  le 22/01/2024).
- [76] Charles N. REILLEY, B. W. GOOD et J. F. DESREUX. "Structure-independent method for dissecting contact and dipolar NMR shifts in lanthanide complexes and its use in structure determination". In : *Anal. Chem.* 47 (1975), p. 2110-2116. DOI : 10.1021/ac60363a011.
- [77] A. B. VOUFACK et al. "When combined X-ray and polarized neutron diffraction data challenge high-level calculations : spin-resolved electron density of an organic radical". In : *Acta Cryst B* 73.4 (2017), p. 544-549. DOI : 10.1107/S2052520617008241.
- [78] Lucie NOREL et al. "A Terminal Fluoride Ligand Generates Axial Magnetic Anisotropy in Dysprosium Complexes". In : *Angewandte Chemie International Edition* 57.7 (2018), p. 1933-1938. DOI : <https://doi.org/10.1002/anie.201712139>.
- [79] G. T. P. CHARNOCK et Ilya KUPROV. "A partial differential equation for pseudocontact shift". In : *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16.37 (2014), p. 20184-20189. DOI : 10.1039/C4CP03106G.
- [80] Alessandro ERBA et al. "CRYSTAL23 : A Program for Computational Solid State Physics and Chemistry". In : *J. Chem. Theory Comput.* 19 (2023), p. 6891-6932. DOI : 10.1021/acs.jctc.2c00958.
- [81] S. G. J. van MEERTEN, W. M. J. FRANSSSEN et A. P. M. KENTGENS. "ssNake : A cross-platform open-source NMR data processing and fitting application". In : *Journal of Magnetic Resonance* 301 (2019), p. 56-66. DOI : 10.1016/j.jmr.2019.02.006.
- [82] Dennis W. JUHL, Zden k TOŠNER et Thomas VOSEGAARD. "Chapter One - Versatile NMR simulations using SIMPSON". In : *Annual Reports on NMR Spectroscopy*. Sous la dir. de Graham A. WEBB. T. 100. Academic Press, 2020, p. 1-59. DOI : 10.1016/bs.arnmr.2019.12.001.
- [83] Youenn POINTEL et al. "Rational Design of Dual IR and Visible Highly Luminescent Light-Lanthanides-Based Coordination Polymers". In : *Inorg. Chem.* 59.15 (2020), p. 10673-10687. DOI : 10.1021/acs.inorgchem.0c01136.
- [84] Youenn POINTEL et al. "High Luminance of Heterolanthanide-Based Molecular Alloys by Phase-Induction Strategy". In : *Inorg. Chem.* 59.15 (2020), p. 11028-11040. DOI : 10.1021/acs.inorgchem.0c01513.

- [85] Kirill OKHOTNIKOV, Thibault CHARPENTIER et Sylvian CADARS. “Supercell program : a combinatorial structure-generation approach for the local-level modeling of atomic substitutions and partial occupancies in crystals”. In : *Journal of Cheminformatics* 8.1 (2016), p. 17. DOI : 10.1186/s13321-016-0129-3.



## Résumé

La RMN dans les solides paramagnétiques est un sujet de recherches en rapide expansion depuis une vingtaine d'années. L'avènement concomitant de technologies de très hautes vitesses de rotation à l'angle magique (UF-MAS) et de méthodes à large bandes dans les solides (SHAP et S3AP) a permis de faciliter l'obtention de données RMN dans des solides qui étaient réputés pour les difficultés qu'ils posaient pour l'acquisition et l'interprétation.

Si l'acquisition de données a été facilitée par ces développements technologiques, on a vu en parallèle se développer des méthodes de calcul pour interpréter ces mesures en termes de structure magnétique locale.

Dans un contexte où de nombreuses techniques sont à l'œuvre pour caractériser ces propriétés magnétiques locales, il peut paraître anachronique de développer de nouvelles méthodes de mesure. Cependant, si l'on fait état de la complémentarité de la RPE et de la RMN, de la nécessité d'équipement lourd pour la diffraction de neutrons polarisés ou la spin-rotation de muons, il peut-être intéressant d'ajouter de nouvelles techniques à l'état de l'art en détermination de structure magnétique.

Ainsi le projet proposé ici consiste à systématiser les méthodes développées au cours des 20 dernières années et poser des bornes à l'utilisation de méthodes de calculs approchées mais rapides pour faciliter l'interprétation dans des contextes variés et accessibles à la RMN des solides paramagnétiques.

**Mots-clés:** RMN des solides, susceptibilité magnétique, anisotropie, matériaux

## Abstract

NMR of paramagnetic solids is a rapidly expanding research subject since 20 years. The simultaneous upcoming of ultra-fast magic angle spinning (UF-MAS) and broadband methods in solid-state NMR (SHAP and S3AP) has made the acquisition of solid-state NMR data on paramagnetic systems much easier.

Parallel to these developments, ab-initio calculation on such systems were developed in order to give clear interpretation on these newly made measurements.

It may come as a nonsense to try and develop new method for local magnetic structure in a context where many efficient techniques already exist. However, when we consider the complementarity of EPR and NMR, or the necessity of heavy equipment required for polarized neutron diffraction or muon spin-rotation, it might be interesting to add a new tool in the state-of-the-art in local magnetic structure determination.

That is why this project aims to rationalize the solid-state NMR methods developed in the past 20 years for paramagnetic systems and set clear borders for approximate but fast calculation on such systems in order to facilitate the interpretation of NMR data in various situations that are accessible to solid-state NMR of paramagnetic systems.



**Keywords:** Solid-state NMR, magnetic susceptibility, anisotropy, materials