



HAL
open science

Étude du magnétisme moléculaire local par RMN des solides paramagnétiques à haute résolution

Ridvan Ince

► **To cite this version:**

Ridvan Ince. Étude du magnétisme moléculaire local par RMN des solides paramagnétiques à haute résolution. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université de Lorraine, 2022. Français. NNT : 2022LORR0206 . tel-04122430

HAL Id: tel-04122430

<https://theses.hal.science/tel-04122430>

Submitted on 8 Jun 2023

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.



**UNIVERSITÉ
DE LORRAINE**

**BIBLIOTHÈQUES
UNIVERSITAIRES**

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr
(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Étude du magnétisme moléculaire local par RMN des solides paramagnétiques à haute résolution

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 14 décembre 2022

pour l'obtention du

Doctorat de l'Université de Lorraine

(mention chimie)

par

Ridvan INCE

Composition du jury

<i>Président :</i>	Dr. Franck FAYON	Directeur de Recherche du CEMHTI d'Orléans
<i>Rapporteurs :</i>	Prof. Dany CARLIER-LARREGARAY Dr. Guido PINTACUDA	Professeur de l'ICMCB de Bordeaux Directeur de Recherche du CRMN de Lyon
<i>Examineur :</i>	Dr. Laurent LE POLLÈS	Maître de Conférence de l'ENSCR de Rennes
<i>Encadrants :</i>	Prof. Sabine BOUGUET-BONNET Dr. Gwendal KERVERN	Professeur du CRM2, directrice Maître de Conférence du CRM2, codirecteur

Mis en page avec la classe thesul.

Remerciements

Je remercie dans un premier temps Dany Carlier-Larregaray et Guido Pintacuda pour avoir accepté d'être rapporteur de mon travail, Laurent Le Pollès et Franck Fayon pour avoir été examinateur de ma thèse. Je remercie aussi Sabine et Gwendal pour m'avoir accepté comme doctorant sur ce sujet passionnant.

Je remercie toutes l'équipe de méthodologie RMN pour les discussions scientifique et surtout non scientifique que nous avons pu avoir autour de la machine à café ou pendant le repas du midi.

Je remercie aussi les membres de l'équipe de cristallographie pour m'avoir aidé lors de mes synthèses de cristaux et pour avoir analysé mes échantillons. Mais aussi Eric Furet pour ses calculs DFT, Thierry Guizouarn pour les mesures magnétiques et Laurent Le Pollès pour les mesures par DRX sur poudre.

Je remercie tous mes amis, en particulier Thomas avec qui j'ai passé une grande partie de mes années de fac et de nos soirées "jeux de sociétés/restos" avec Clara, Adrien, Delphine, Marc et PC. C'était les meilleures soirées que j'ai pu passer où souvent cela se terminait avec une seule phrase "un p'tit Cryptide pour finir".

Les soirées jeux-vidéos passées avec Séb, Félix et les amis de Discord sont aussi de très bon moment que j'ai pu avoir, surtout entendre rager Seb lors de nos parties de LoL, Among Us, etc...

Je voulais aussi dire un mot à ma famille qui a toujours été là pour moi lorsque je le leur demandais. Vous êtes la meilleure famille que je pourrais avoir et c'est pourquoi je vous aime tant.

Sommaire

Chapitre 1

Introduction générale

Chapitre 2

Partie théorique

2.1	La Résonance Magnétique Nucléaire	3
2.1.1	Base de la RMN	3
2.1.2	La RMN du solide	6
2.1.3	Rotation à l'angle magique	8
2.1.4	Les fondements de la RMN	8
2.2	Le magnétisme moléculaire	24
2.2.1	La susceptibilité magnétique	24
2.2.2	Effets macroscopique et microscopique	26
2.2.3	L'interaction hyperfine	26
2.2.4	Conclusion	35

Chapitre 3

État de l'art

3.1	Susceptibilité magnétique isotrope pour un spin S	38
3.2	Anisotropie magnétique	39
3.2.1	Zero Field Splitting	40
3.2.2	Couplage spin-orbite	41
3.2.3	Simplification semi-empirique	42
3.3	Méthodes de mesure permettant de caractériser le magnétisme local	43
3.3.1	Diffraction de Neutrons Polarisés	43
3.3.2	SQUID	46
3.3.3	Résonance Paramagnétique Électronique	47

3.4	Calcul du déplacement hyperfin par RMN paramagnétique	49
3.4.1	Conclusion	56

Chapitre 4 Méthodologie
--

4.1	Contexte	57
4.2	Échantillons	58
4.3	Expériences réalisées	58
4.3.1	Protocole de synthèse des oxalates de lanthanide	58
4.3.2	Mesures par Diffraction de Rayon X sur poudre et monocristal	61
4.3.3	Mesures magnétiques	62
4.3.4	Acquisition RMN	62
4.3.5	Calibration des expériences RMN	64
4.4	Calcul de la contribution du tenseur de déplacement chimique diamagnétique	69
4.5	Modèle et programmation	72

Chapitre 5 Application à l'étude de la série des oxalates de lanthanides

5.1	Détermination de la susceptibilité magnétique locale dans cette série	79
5.1.1	Comparaison avec les mesures magnétiques	83
5.1.2	Attribution des résonances	86
5.2	Séparation des paramètres diamagnétiques et paramagnétiques dans le CSA pour l'oxalate de praséodyme	87
5.3	Étude sur l'oxalate mixte de lanthane et de dysprosium	96

Chapitre 6 Conclusions et perspectives

6.1	Conclusion	103
6.2	Pistes à explorer	104
6.3	Perspectives	105

Annexes

Annexe A Protocoles expérimentaux
--

A.1	Protocole de synthèse	107
-----	---------------------------------	-----

A.2	Acquisition RMN	107
A.3	Calibration de température	108
A.4	Calibration impulsion SHAP	108
A.5	Réponse de la sonde	108
A.6	Spectre du lanthane	108
A.7	Spectres des complexes paramagnétiques	108
A.8	Spectre du complexe mixte de lanthane dysprosium	109

Annexe B

Tableaux des synthèses

B.1	Tableau détaillant les synthèses pour l'oxalate de praséodyme	111
B.2	Tableau détaillant les synthèses pour l'oxalate de néodyme	113
B.3	Tableau détaillant les synthèses pour l'oxalate d'ytterbium	115
B.4	Tableau détaillant les synthèses pour l'oxalate de cérium	117
B.5	Tableau détaillant les synthèses pour l'oxalate de lanthane	118
B.6	Tableau détaillant les synthèses pour l'oxalate mixte de lanthane et néodyme	119
B.7	Tableau détaillant les synthèses pour l'oxalate mixte de lanthane et dysprosium	120
B.8	Tableau détaillant les synthèses pour l'oxalate de dysprosium	122

Annexe C

Code Matlab

C.1	Code Matlab	123
-----	-----------------------	-----

Bibliographie

1

Introduction générale

Développer les méthodes d'étude du magnétisme au niveau moléculaire est un enjeu majeur, puisque la création de molécules ayant une forte anisotropie magnétique est nécessaire pour les technologies de demain. Ces molécules ont des applications dans de nombreux domaines tels que la spintronique [1, 2, 3], le stockage d'énergie [4], les isolants magnétiques [5], le stockage de donnée [6], le marquage d'une protéine [7], etc... Il est donc crucial de connaître l'orientation et les valeurs propre du tenseur de susceptibilité magnétique local χ dans une molécule.

L'anisotropie magnétique est régie par une valeur physique, le tenseur de susceptibilité magnétique qui peut être décrit comme une ellipsoïde. L'axe ou plan suivant l'anisotropie de la susceptibilité magnétique est suivant la valeur principale de ce tenseur. Plus cette anisotropie est forte, et plus la forme de ce tenseur de susceptibilité magnétique sera déformée comme le montre la figure 1.1.

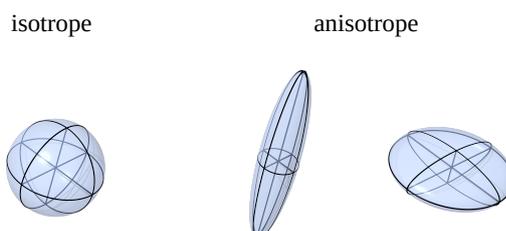


FIGURE 1.1 – Représentation du tenseur de susceptibilité magnétique isotrope à gauche, et ayant une forte anisotropie à droite

Des méthodes existent pour déterminer ce tenseur de susceptibilité magnétique, comme la diffraction de neutrons polarisés (PND), les mesures magnétiques par Superconducting QUantum Interference Device (SQUID), la résonance paramagnétique électronique (RPE), la

magnétométrie à mesure de couple, la spin rotation de muons ($\mu-SR$), la résonance magnétique nucléaire (RMN), etc.... Nous détaillerons les méthodes les plus utilisées par la suite.

La PND est la méthode la plus connue pour déterminer ce tenseur de susceptibilité magnétique. Pour l'utiliser, la plupart des méthodes font appel à un monocristal de taille centimétrique (bien que des développements récents présentent des résultats intéressants sur des composés en poudre). La particule sonde pour analyser l'environnement magnétique local dans le cristal est le neutron polarisé, généré par un accélérateur de particule ou un réacteur nucléaire et un aimant de forte puissance. L'avantage de cette méthode est qu'elle donne directement les valeurs principales du tenseur χ . [8] Des mesures magnétiques par SQUID sont possibles mais cette méthode nous donne des informations non pas la susceptibilité magnétique locale mais sur la susceptibilité macroscopique, qui est la résultante de toutes les propriétés magnétiques locales (si on excepte les interactions entre centres magnétiques). [9] L'utilisation de la RPE permet de déterminer indirectement ce tenseur de susceptibilité magnétique locale en utilisant cette fois-ci l'électron comme sonde pour analyser l'environnement magnétique. L'utilisation du noyau comme sonde grâce à la RMN, permet de faire une analyse locale de l'environnement magnétique. La détermination de structure grâce à l'analyse du déplacement chimique de pseudocontact dans les protéines paramagnétique [10, 11], la relaxation paramagnétique [12, 13, 14], la modélisation du déplacement de contact [15], sont ainsi des outils pour analyser l'environnement magnétique autour d'un centre magnétique grâce à la RMN.

Dans ce travail, nous proposons d'élargir les analyses RMN en prenant en compte tout le tenseur de l'anisotropie de déplacement chimique (CSA), grâce à la RMN du solide. Comme le noyau est une sonde omniprésente et proche des centres paramagnétiques, il est dommage de ne pas utiliser 100 % de l'information que l'on a sur l'interaction hyperfine à travers le CSA paramagnétique. Au cours de ce travail de thèse, les méthodes ont été développées sur des composés modèles de types oxalate de lanthanide sous forme de poudre microcristalline.

Cette méthode devrait nous permettre de connaître l'orientation du tenseur de susceptibilité magnétique local dans une maille cristalline à l'aide d'un spectre RMN de poudre.

2

Partie théorique

Sommaire

2.1 La Résonance Magnétique Nucléaire	3
2.1.1 Base de la RMN	3
2.1.2 La RMN du solide	6
2.1.3 Rotation à l'angle magique	8
2.1.4 Les fondements de la RMN	8
2.2 Le magnétisme moléculaire	24
2.2.1 La susceptibilité magnétique	24
2.2.2 Effets macroscopique et microscopique	26
2.2.3 L'interaction hyperfine	26
2.2.4 Conclusion	35

Dans ce chapitre, j'introduirai les bases de la RMN puis ses fondements en détaillant les hamiltoniens décrivant les différentes interactions. Puis dans un second temps, le magnétisme moléculaire en RMN, thématique au cœur de ce travail de thèse, sera présenté en détails.

2.1 La Résonance Magnétique Nucléaire

2.1.1 Base de la RMN

La Résonance Magnétique Nucléaire est une technique d'analyse non destructive permettant l'étude structurale de composés chimiques (de petites molécules ou de protéines) [16], l'étude de la dynamique de synthèse durant une réaction [17], de faire de l'imagerie par résonance magnétique (IRM) [18] qui est majoritairement utilisée en médecine... Pour cela, cette

méthode d'analyse nécessite un fort champ magnétique B_0 , mais aussi un échantillon contenant des spins nucléaires non nuls. Le spin nucléaire, noté I , dépend du nombre de charge Z et du nombre de masse A de l'atome X (A_ZX). Si A et Z sont pairs, le spin est nul, si A est impair le spin est un demi-entier, et si A est pair et Z impair, le spin est un entier non nul. Les moments cinétiques de spin sont quantifiés, et sont caractérisés par leur nombre quantique de spin I qui peut être défini suivant I_x , I_y et I_z et m_I , I pouvant prendre toutes les valeurs dans $\mathbb{N}/2$ et m_I toute valeur entre $-I$ et I par pas de 1.

Lorsque le moment cinétique de spin est non nul, il existe un moment magnétique $\vec{\mu}$, qui est colinéaire au moment cinétique de spin [19]

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} \quad (2.1)$$

avec γ le rapport gyromagnétique qui est une constante pour un atome donné.

En l'absence d'un champ magnétique extérieur, le moment magnétique n'a pas d'orientation privilégiée, les spins sont tous au même niveau d'énergie. Mais, en présence d'un champ magnétique \vec{B}_0 , les spins sont orientés en $(2I + 1)$ orientations définies, et donc placés dans des niveaux d'énergies différents. Cette levée de dégénérescence est appelée l'effet Zeeman. Pour un noyau ayant un spin $1/2$, par exemple le proton ou le carbone-13, il y a donc deux orientations propres suivant $\pm \vec{B}_0$, ce qui correspond à deux niveaux d'énergie, et son hamiltonien devient :

$$H_Z = \vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = \gamma \vec{I} \cdot \vec{B}_0 = \gamma \begin{pmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_0 \end{pmatrix} = \gamma B_0 I_z \quad (2.2)$$

avec H_Z l'hamiltonien Zeeman suivant l'axe z du champ magnétique B_0 . Il y a une levée de dégénérescence, comme le montre la figure 2.1, et l'écart entre les deux niveaux d'énergie vaut [19]

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad (2.3)$$

La différence de population sur les niveaux d'énergie est donnée par la distribution de Boltzmann [19, 20] :

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (2.4)$$

avec N_α et N_β les populations de spins se trouvant dans deux niveaux d'énergie différents, k_B la constante de Boltzmann, T la température absolue. C'est grâce aux transitions entre ces niveaux d'énergie qu'il est possible d'obtenir un signal RMN pour ensuite le transfor-

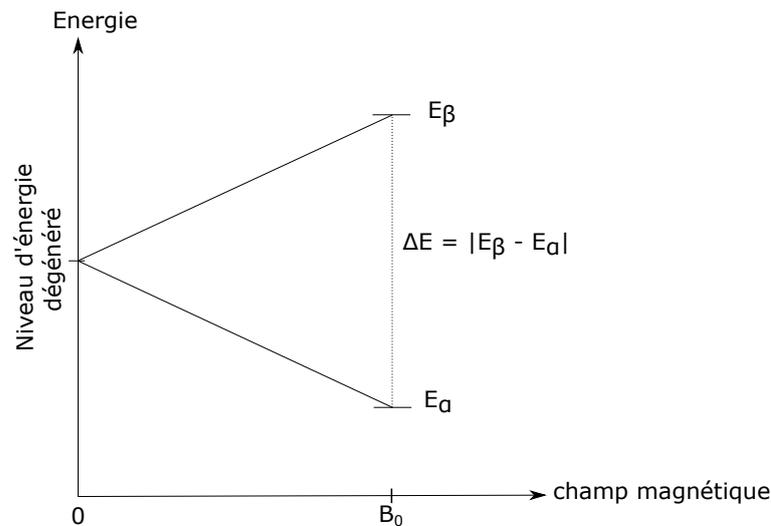


FIGURE 2.1 – Représentation de l'effet Zeeman

mer en un spectre. L'excès de population sur le niveau de plus basse énergie provoque l'apparition d'une aimantation macroscopique M_0 dont l'expression est donnée par la relation suivante[19] :

$$M_0 = N \frac{\gamma^2 \hbar^2 B_0 I(I+1)}{3k_B T} \quad (2.5)$$

avec N le nombre de noyaux dans l'échantillon. L'application numérique montre que pour un champ B_0 de 11,74 T et à température ambiante, la différence de population est de l'ordre de 1/10000.

Le résultat obtenu à la fin d'une expérience RMN est un spectre. Ce spectre est obtenu par la transformée de Fourier du FID (Free Induction Decay), lui-même est acquis en faisant une impulsion radio-fréquence résonante, à la fréquence de Larmor des spins nucléaires. L'impulsion radio-fréquence va provoquer une nutation d'un certain angle de l'aimantation. L'aimantation basculée va ensuite subir sous l'influence du champ B_0 un mouvement de précession. C'est grâce à ce mouvement de précession et de son retour à l'équilibre par relaxation, qu'il est possible de mesurer un signal de précession libre ou FID [21].

En RMN, la mesure du déplacement chimique est une information cruciale du spectre. Chaque noyau possédant un environnement électronique propre, il existe de petites variations du champ magnétique ressenti par le noyau. Cela est dû aux courants induits dans le nuage électronique par le champ B_0 . Ce champ local s'oppose à B_0 , on le note B_{local} et vaut à $-\sigma B_0$. Le noyau ressent donc un champ effectif B_{eff} qui vaut :

$$B_{eff} = B_0 - B_{local} = B_0(1 - \sigma_l) \quad (2.6)$$

avec σ_l la constante d'écran du noyau, qui est dépendante de l'environnement électronique, des liaisons chimiques et cycles aromatiques environnant, etc... Le déplacement chimique se note δ , et est sans dimension, il se calcule de cette façon [19] :

$$\delta = \frac{\nu_l - \nu_{ref}}{\nu_0} = \sigma_{ref} - \sigma_l \quad (2.7)$$

avec ν_l la fréquence de résonance du noyau ayant subi l'écrantage de son environnement : $\nu_l = \nu_0(1 - \sigma_l)$, ν_0 la fréquence de résonance de Larmor : $\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$ et ν_{ref} la fréquence de résonance du noyau dans un composé de référence (par exemple le TMS pour le proton ^1H , le ^{13}C et le ^{29}Si) : $\nu_{ref} = \nu_0(1 - \sigma_{ref})$.

2.1.2 La RMN du solide

Anisotropie de déplacement chimique

En RMN du liquide, c'est le déplacement chimique moyen (ou déplacement chimique isotrope) qui est obtenu, puisque dans le cas des liquides, c'est le mouvement de réorientation aléatoire rapide (diffusion rotationnelle) des molécules qui permet d'obtenir un environnement moyen isotrope et donc le déplacement chimique isotrope. En phase solide, les molécules n'ont pas de liberté de mouvement, le déplacement chimique dépend de l'orientation de la molécule par rapport au champ. Ainsi en RMN des solides sur poudre, il y a une mesure de toutes les orientations des molécules en même temps, qui conduit à une superposition de toutes les résonances correspondant à toutes ces orientations présentes. Ce phénomène est appelé anisotropie du déplacement chimique et la mesure conduit à une forme de pic large comportant trois points particuliers (voir figure 2.2)[22, 23]. Les trois points particuliers sont les trois valeurs principales du tenseur de déplacement chimique notées δ_{11} , δ_{22} et δ_{33} . Cette convention de notation est nommée la convention standard de notation du CSA. Il existe plusieurs conventions comme la convention de Haeberlen [23] qui sera utilisée par la suite de cette thèse, puisqu'elle est plus simple à visualiser que la convention standard.

Dans la convention standard, les valeurs principales du CSA sont toujours représentées de façon à ce que : $\delta_{11} \geq \delta_{22} \geq \delta_{33}$. On retrouve alors la valeur du déplacement chimique isotrope analogue à celle mesurée en RMN liquide grâce à la moyenne des trois valeurs principales du CSA :

$$\delta_{iso} = \frac{\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33}}{3} \quad (2.8)$$

La convention de Haeberlen [24], repose sur cette composante isotrope du déplacement chimique, et caractérise l'écart à l'isotropie. On utilise : δ_{11} , δ_{22} et δ_{33} pour calculer δ_{iso} , mais l'ajout de plusieurs paramètres pouvant décrire le CSA ont été implémentés, comme

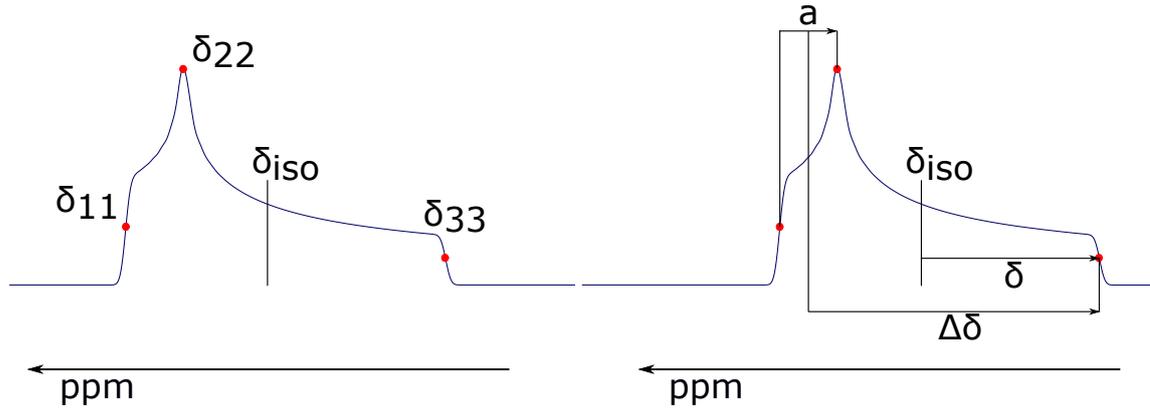


FIGURE 2.2 – Spectre de poudre en RMN en phase solide. Convention Standard à gauche et convention de Haebleren à droite

l'anisotropie réduite δ , l'anisotropie $\Delta\delta$ et l'asymétrie η . Seule l'utilisation de l'anisotropie réduite renommée en $\Delta\delta$ et l'asymétrie η sera faite par la suite de ce travail. Les valeurs principales dans cette convention sont représentées de façon à ce que : $|\delta_{zz} - \delta_{iso}| \geq |\delta_{xx} - \delta_{iso}| \geq |\delta_{yy} - \delta_{iso}|$

$$\Delta\delta = \delta_{zz} - \delta_{iso} \quad (2.9)$$

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{a}{\delta} \\ &= \frac{\delta_{yy} - \delta_{xx}}{\delta} \end{aligned} \quad (2.10)$$

Il est possible de passer d'une convention à l'autre par ces relations :

si $\delta > 0$ on aura $\delta_{zz} = \delta_{11}$, donc :

$$\begin{aligned} \delta_{11} &= \delta_{iso} + \Delta\delta \\ \delta_{22} &= \delta_{iso} - \Delta\delta \left(\frac{1-\eta}{2} \right) \\ \delta_{33} &= \delta_{iso} - \Delta\delta \left(\frac{1+\eta}{2} \right) \end{aligned}$$

si $\delta < 0$ on aura $\delta_{zz} = \delta_{33}$, donc :

$$\begin{aligned} \delta_{33} &= \delta_{iso} + \Delta\delta \\ \delta_{22} &= \delta_{iso} - \Delta\delta \left(\frac{1-\eta}{2} \right) \\ \delta_{11} &= \delta_{iso} - \Delta\delta \left(\frac{1+\eta}{2} \right) \end{aligned}$$

On peut représenter l'anisotropie de déplacement chimique par un tenseur de rang 2 symétrique et réel. La représentation de cette anisotropie de déplacement chimique est détaillée dans la partie sur l'hamiltonien de déplacement chimique dans le chapitre 1.1.4.

2.1.3 Rotation à l'angle magique

La rotation à l'angle magique est utilisée en RMN des solides pour permettre de moyenner les interactions anisotropes (telles que par exemple l'anisotropie de déplacement chimique présentée ci-dessus) et donc n'avoir que la partie isotrope du déplacement chimique. Pour cela, il est nécessaire de tourner l'échantillon à un angle de $\theta = 54,74^\circ$, soit l'angle nulifiant le terme $3 \cos^2 \theta - 1$. [19, 25] De plus, comme le montre la figure 2.3, si la rotation de l'échantillon est plus basse que la vitesse permettant d'avoir un spectre isotrope, des bandes supplémentaires apparaissent, appelé bandes de rotation. Nous pouvons constater que suivant la vitesse de rotation, le pic du déplacement chimique isotrope reste le même apparaissent des bandes de rotation toutes écartées de la vitesse de rotation. Ceci permet une analyse plus facile des spectres et des paramètres d'anisotropie de déplacement chimique. Le détail sur l'anisotropie de déplacement chimique est discuté dans la section suivante, dans la partie sur l'hamiltonien du déplacement chimique.

2.1.4 Les fondements de la RMN

La RMN peut être divisée par plusieurs hamiltoniens permettant d'expliquer les interactions lors d'une expérience RMN [21, 26]. Ceci peut se noter de la façon suivante :

$$\hat{H}_{RMN} = \hat{H}_Z + \hat{H}_{CS} + \hat{H}_J + \hat{H}_D + \hat{H}_Q + \hat{H}_{HF} + \hat{H}_{RF} \quad (2.11)$$

avec \hat{H}_Z l'hamiltonien Zeeman, \hat{H}_{CS} l'hamiltonien du déplacement chimique, \hat{H}_J l'hamiltonien de couplage scalaire, \hat{H}_D l'hamiltonien de l'interaction dipolaire, \hat{H}_Q l'hamiltonien du couplage quadripolaire, \hat{H}_{HF} l'hamiltonien de l'interaction hyperfine et \hat{H}_{RF} l'hamiltonien de champ radio-fréquence.

La matrice densité

En mécanique quantique, la description des spins nucléaires dans un échantillon de nombreux systèmes de spin par le biais d'un état de superposition est une approche révélatrice, mais prend du temps. Pour cela, une approche équivalente est de décrire le système de spins nucléaires à travers une matrice densité ou opérateur densité. Pour comprendre cette notion, nous allons imaginer un système de spins nucléaires où chaque spin peut être dans un des N états que nous nommons ψ . L'état de chaque système de spin n'est pas connu exactement, mais seulement la probabilité p_ψ d'être dans un état particulier, ψ . Cela nous mène à décrire chaque état du système de spins comme une superposition des états que nous nommons Ψ , où $\Psi = \sum_\psi p_\psi \psi$. La valeur attendue pour une quantité A avec \hat{A} l'opéra-

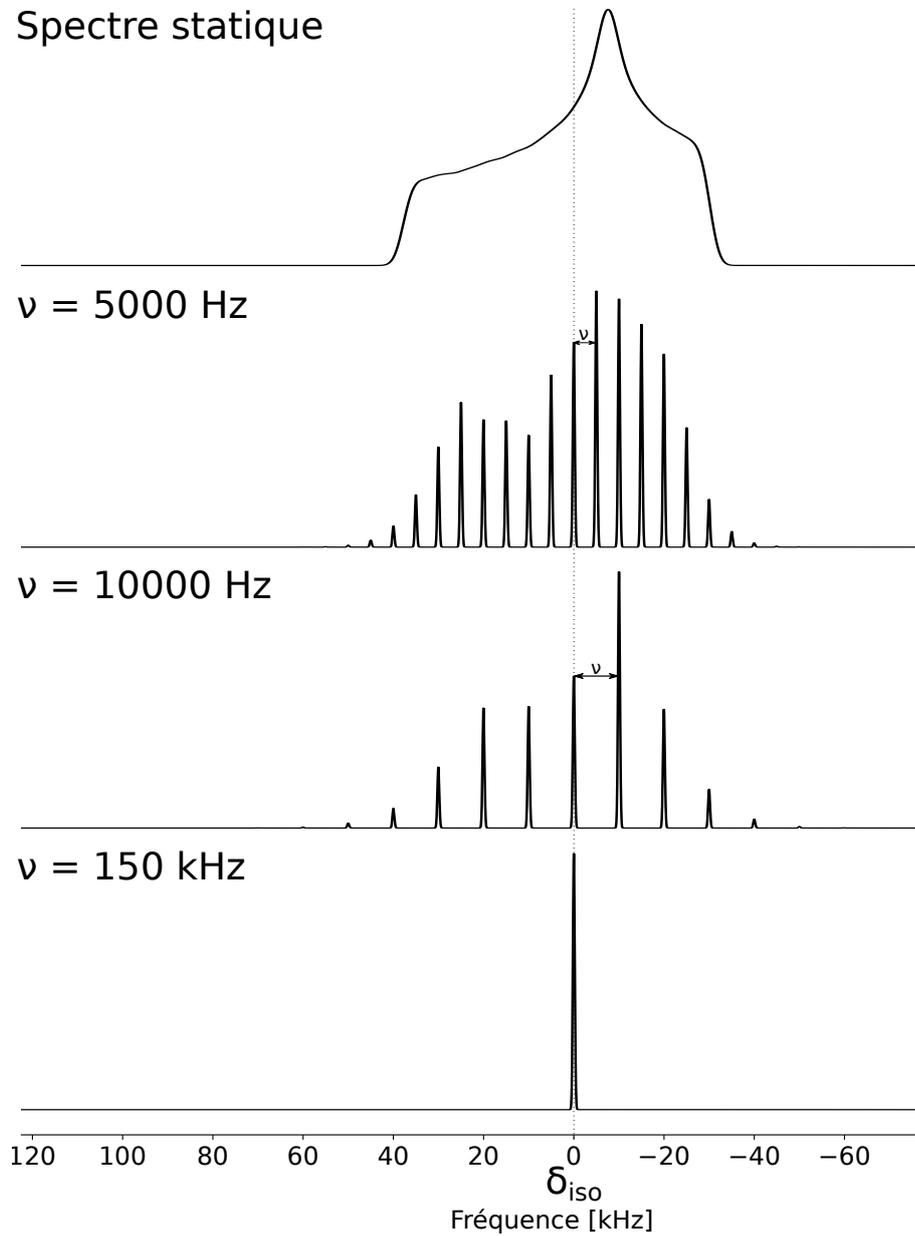


FIGURE 2.3 – Spectres simulés à l’aide du logiciel ssNake d’un ^{13}C ayant une anisotropie $\Delta\delta$ de 700 ppm. ν représente la fréquence de rotation à l’angle magique.

teur correspondant à l'échantillon est donnée par [26] :

$$\overline{\langle \hat{A} \rangle} = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \sum_{\psi} p_{\psi} \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \quad (2.12)$$

où la sommation porte sur tous les états possibles pour chaque système de spin et où nous supposons que la fonction d'onde ψ est normalisée. Nous pouvons maintenant écrire l'état du système sous une forme générale comme une somme de toutes les fonctions, ϕ_i , tirée d'un ensemble complet de fonction. Cet ensemble est appelé la base exprimant l'état du système de spin. Nous pouvons écrire les états possibles de chaque système de spin en général comme

$$\psi = \sum_i c_{\psi i} \phi_i \quad (2.13)$$

où c_{ψ} est le coefficient binomial de la fonction propre ψ et en substituant ceci à l'équation 2.12, nous obtenons

$$\overline{\langle \hat{A} \rangle} = \sum_{\psi} p_{\psi} \sum_{i,j} c_{\psi j}^* c_{\psi i} \langle \phi_i | \hat{A} | \phi_j \rangle \quad (2.14)$$

L'avantage de cette approche est que l'élément de matrice de \hat{A} dans cette base, c'est-à-dire $\langle \phi_i | \hat{A} | \phi_j \rangle$ est le même pour n'importe quel état ψ auquel nous avons affaire. Si nous définissons $\sum_{\psi} p_{\psi} c_{\psi j}^* c_{\psi i}$ pour qu'il soit le ji ème élément d'une autre matrice ρ , alors la valeur attendue de \hat{A} peut être réécrite par cette équation 2.14 comme

$$\overline{\langle \hat{A} \rangle} = Tr(\mathbf{A}\rho) = \sum_i (\mathbf{A}\rho)_{ii} = \sum_i \sum_j A_{ij} \rho_{ji} \quad (2.15)$$

où \mathbf{A} est la matrice de l'opérateur \hat{A} dans la base $\{\phi_i\}$ dont le ij ème élément est $\langle \phi_i | \hat{A} | \phi_j \rangle$. La matrice ρ est appelée la matrice densité, a un opérateur correspondant qui peut être déduit en inspectant ses éléments matriciels, c'est-à-dire $\rho_{ij} = \langle j | \hat{\rho} | i \rangle = \sum_{\psi} p_{\psi} c_{\psi j}^* c_{\psi i}$:

$$\hat{\rho} = \sum_{\psi} p_{\psi} |\psi\rangle \langle \psi| \quad (2.16)$$

L'étude de la matrice densité ρ permet d'étudier les observables du système de spins au cours du temps, et cette relation est décrite par l'équation de Liouville-Von Neumann qui est dérivée de l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] \quad (2.17)$$

L'hamiltonien Zeeman

En reprenant l'équation 2.2, où seulement le spin nucléaire d'un atome est placé dans un champ magnétique \vec{B}_0 , nous avons cette équation [26, 21] :

$$\hat{H}_Z = \hbar B_0 \gamma \hat{I}_z \quad (2.18)$$

Les fonctions propres de cet hamiltonien Zeeman sont les fonctions d'ondes décrivant les états possible du système de spin dans un champ \vec{B}_0 . Et comme cet hamiltonien est proportionnel à l'opérateur \hat{I}_z , les fonctions propres de l'hamiltonien sont celles de l'opérateur \hat{I}_z . Ceci permet d'écrire de façon simplifiée dans la notation bra-ket les fonction d'ondes comme $|I, m\rangle$ avec I le nombre quantique du spin nucléaire. Le nombre quantique m peut prendre $2I + 1$ valeur, de $-I$ à $+I$. Les valeurs propres de cet hamiltonien correspondent aux énergies des différents états des spin. Ces valeur propres peuvent être obtenues en remontant à l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}_Z |I, m\rangle = E_{I,m} |I, m\rangle \quad (2.19)$$

où $E_{I,m}$ est l'énergie de l'état propre de $|I, m\rangle$. En substituant ceci à l'équation 2.18

$$\hat{H}_Z |I, m\rangle = -(\gamma \hbar B_0) \hat{I}_z |I, m\rangle = -(\gamma \hbar B_0) m |I, m\rangle \quad (2.20)$$

il est possible d'écrire ceci puisque $|I, m\rangle$ est une fonction de \hat{I}_z , avec m la valeur propre ($\hat{I}_z |I, m\rangle = m |I, m\rangle$) Grâce aux équations 2.19 et 2.20, l'énergie des états propres peut être déduite :

$$E_{I,m} = -\gamma \hbar B_0 m \quad (2.21)$$

Pour un spin $I = \frac{1}{2}$, le nombre quantique m vaut $\pm \frac{1}{2}$. Il y a donc deux états propres possibles avec des énergies valant $\pm \frac{1}{2} \gamma \hbar B_0$, et l'écart entre ces deux états vaut $\gamma \hbar B_0$.

L'hamiltonien de déplacement chimique

Pour un spin I , l'hamiltonien du déplacement chimique est [21, 26] :

$$\hat{H}_{CS} = \hbar \vec{I} \cdot \vec{\sigma} \cdot \vec{B}_0 \quad (2.22)$$

avec \vec{B}_0 le champ magnétique extérieur appliqué au noyau, c'est grâce à ce champ magnétique que les électrons autour des noyaux vont générer un courant électronique induit opposé au champ magnétique \vec{B}_0 . Le terme σ représente le tenseur de blindage, qui est un

tenseur de rang 2. Ce terme de blindage dépend de l'orientation de la molécule par rapport au champ magnétique \vec{B}_0 , puisque la distribution des électrons autour du noyau dans une molécule n'est pas sphérique. En général, un tenseur de rang 2, tel que ce tenseur de blindage est représenté par une matrice 3×3 :

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.23)$$

ici, x , y et z sont des axes quelconques. Il est plus clair d'utiliser ce tenseur de blindage dans le référentiel du laboratoire qui est définie par \vec{B}_0 suivant l'axe z . Pour un noyau, son champ magnétique local \vec{B}_{loc} peut s'exprimer à l'aide du tenseur de blindage dans le référentiel du laboratoire comme-ci

$$\vec{B}_{loc} = \boldsymbol{\sigma}^{lab} \cdot \vec{B}_0 \quad (2.24)$$

pour un champ appliqué \vec{B}_0 . A cet instant, le champ de blindage local $\boldsymbol{\sigma}_{xz}^{lab}$ est suivant l'axe x alors que le champ magnétique appliqué \vec{B}_0 est suivant l'axe z . Pour cela, il est possible de décomposer le tenseur de blindage en deux composantes, une composante symétrique $\boldsymbol{\sigma}^s$ et une composante antisymétrique $\boldsymbol{\sigma}^{as}$:

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}^s + \boldsymbol{\sigma}^{as} \quad (2.25)$$

avec

$$\boldsymbol{\sigma}^s = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \frac{1}{2}(\sigma_{xy} + \sigma_{yx}) & \frac{1}{2}(\sigma_{xz} + \sigma_{zx}) \\ \frac{1}{2}(\sigma_{xy} + \sigma_{yx}) & \sigma_{yy} & \frac{1}{2}(\sigma_{yz} + \sigma_{zy}) \\ \frac{1}{2}(\sigma_{xz} + \sigma_{zx}) & \frac{1}{2}(\sigma_{yz} + \sigma_{zy}) & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.26)$$

et

$$\boldsymbol{\sigma}^{as} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2}(\sigma_{xy} - \sigma_{yx}) & \frac{1}{2}(\sigma_{xz} - \sigma_{zx}) \\ \frac{1}{2}(\sigma_{xy} - \sigma_{yx}) & 0 & \frac{1}{2}(\sigma_{yz} - \sigma_{zy}) \\ \frac{1}{2}(\sigma_{xz} - \sigma_{zx}) & \frac{1}{2}(\sigma_{yz} - \sigma_{zy}) & 0 \end{bmatrix} \quad (2.27)$$

En RMN, seule la décomposition de la partie symétrique du tenseur de blindage affecte le spectre, puisque l'interaction de Zeeman est l'interaction prédominante sur les autres interactions du système de spin.

Il est possible de choisir un système d'axe orthogonaux pour le tenseur de blindage pour qu'il soit diagonal, c'est le système d'axe principal [21, 26]. Les valeurs de cette diagonale sont nommées les valeurs principales du tenseur de blindage, soit par exemple, σ_{xx}^{AP} est la valeur principale suivant l'axe x . Comme dit précédemment, ce tenseur dépend de l'orientation de

la molécule par rapport au champ magnétique appliqué \vec{B}_0 . Donc, les valeurs principales de ce tenseur dépendent de cette orientation. Il est possible de représenter ce tenseur par une ellipsoïde comme le montre la figure 2.4. Les trois valeurs principales (σ_{xx}^{AP} , σ_{yy}^{AP} et σ_{zz}^{AP}) de ce tenseur de blindage sont plus fréquemment utilisées pour exprimer la valeur isotrope σ_{iso} , l'anisotropie Δ et l'asymétrie η .

$$\begin{aligned}\sigma_{iso} &= \frac{1}{3}(\sigma_{xx}^{AP} + \sigma_{yy}^{AP} + \sigma_{zz}^{AP}) \\ \Delta &= \sigma_{zz}^{AP} - \sigma_{iso} \\ \eta &= \frac{\sigma_{xx}^{AP} - \sigma_{yy}^{AP}}{\sigma_{zz}^{AP}}\end{aligned}\quad (2.28)$$

Au final, si le champ appliqué est suivant z , alors l'hamiltonien de déplacement chimique de l'équation 2.22 devient

$$\hat{H}_{CS} = -\gamma\hbar I_z \sigma_{zz}^{lab} B_0 \quad (2.29)$$

où z est l'axe z du laboratoire. Notez que seule la composante zz du tenseur de blindage est nécessaire, c'est-à-dire celle qui régit le champ de blindage dans la direction du champ appliqué \vec{B}_0 , et l'axe de quantification pour les spins.

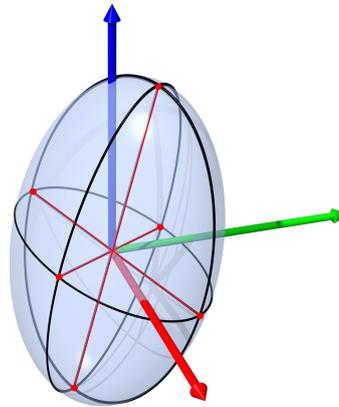


FIGURE 2.4 – Représentation des axes principaux d'un tenseur de rang 2 symétrique et réel. Les trois axes de ce tenseur représentent les valeurs principales de ce tenseur de rang 2

L'hamiltonien de couplage scalaire

Le couplage scalaire est un couplage entre noyau dit indirect puisqu'il nécessite les liaisons chimiques. La participation des électrons dans ce couplage permet d'avoir une partie isotropique non nul survivant à la moyennation dûe au mouvement dans un liquide. Ce

couplage est souvent présenté par la lettre J . Le déplacement chimique indique l'environnement électronique local et le couplage J fournit une manifestation directe. Une mesure de couplage J est possible pour deux spins seulement s'ils sont liés ensemble à travers un faible nombre de liaisons chimiques. Ce couplage J est exclusivement intramoléculaire. [21]

L'hamiltonien du couplage J entre deux spins I et S vaut :

$$\hat{H}_{JIS} = \hbar^2 \vec{T} \cdot \mathbf{J}_{IS} \cdot \vec{S} \quad (2.30)$$

avec \mathbf{J}_{IS} est le tenseur du couplage J qui est une matrice 3×3 réelle. Écrit sous forme matricielle, l'hamiltonien se note :

$$\hat{H}_{JIS} = \hbar^2 \begin{pmatrix} \hat{I}_x & \hat{I}_y & \hat{I}_z \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} J_{xx}^{IS} & J_{xy}^{IS} & J_{xz}^{IS} \\ J_{yx}^{IS} & J_{yy}^{IS} & J_{yz}^{IS} \\ J_{zx}^{IS} & J_{yz}^{IS} & J_{zz}^{IS} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \hat{S}_x \\ \hat{S}_y \\ \hat{S}_z \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

Dans un solide, ce couplage est souvent ignoré puisqu'il est généralement petit (~ 10 - 100 Hz). Dans tous les cas, il est très difficile à distinguer par rapport au couplage dipolaire qui est généralement plus large. C'est pour cela nous ne détaillerons pas plus cette partie.

L'hamiltonien dipolaire

Un spin nucléaire possède un moment magnétique, l'interaction entre deux spins se fait à travers l'espace et se nomme le couplage dipolaire ou dipôle-dipôle. A noter que cette interaction est distincte du couplage scalaire J , qui est un couplage indirect des spin nucléaires se faisant à travers les électrons de liaison. En solution ce couplage dipolaire est moyenné pour n'avoir que la valeur isotrope grâce au mouvement Brownien des molécules. Alors que dans un solide, cette interaction est une des causes majeures de l'élargissement des pics. [21, 26] L'énergie entre deux moments magnétique $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ séparés par une distance r vaut :

$$E_{dip} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{r^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \right) \quad (2.32)$$

En mécanique quantique, l'opérateur du moment magnétique $\hat{\mu}$ est donné par :

$$\hat{\mu} = \gamma \hbar \hat{I} \quad (2.33)$$

pour un spin I .

En substituant cet opérateur dans l'expression classique de l'énergie du couplage dipolaire

laire, nous obtenons l'hamiltonien du couplage dipolaire entre deux spins I et S [26] :

$$\hat{H}_D = -\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)\gamma_I\gamma_S\hbar\left(\frac{\vec{I}\cdot\vec{S}}{r^3} - 3\frac{(\vec{I}\cdot\vec{r})(\vec{S}\cdot\vec{r})}{r^5}\right) \quad (2.34)$$

En développant les produits scalaires de l'équation 2.34 et en passant en coordonnées sphériques comme le montre la figure 2.5, il est possible de réarranger l'hamiltonien du couplage dipolaire [26] :

$$\hat{H}_D = -\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)\frac{\gamma_I\gamma_S\hbar}{r^3}[A + B + C + D + E + F] \quad (2.35)$$

avec

$$\begin{aligned} A &= \hat{I}_z\hat{S}_z(3\cos^2\theta - 1) \\ B &= -\frac{1}{4}[\hat{I}_+\hat{S}_- + \hat{I}_-\hat{S}_+](3\cos^2\theta - 1) \\ C &= -\frac{3}{2}[\hat{I}_z\hat{S}_+ + \hat{I}_+\hat{S}_z]\sin\theta\cos\theta e^{-i\phi} \\ D &= -\frac{3}{2}[\hat{I}_z\hat{S}_- + \hat{I}_-\hat{S}_z]\sin\theta\cos\theta e^{+i\phi} \\ E &= -\frac{3}{4}[\hat{I}_+\hat{S}_+]\sin^2\theta e^{-2i\phi} \\ F &= -\frac{3}{4}[\hat{I}_-\hat{S}_-]\sin^2\theta e^{+2i\phi} \end{aligned} \quad (2.36)$$

où \hat{I}_+ , \hat{S}_+ et \hat{I}_- , \hat{S}_- sont les opérateurs d'échelles des spin I et S tels que

$$\begin{aligned} \hat{I}_+ &= \hat{I}_x + i\hat{I}_y \\ \hat{I}_- &= \hat{I}_x - i\hat{I}_y \end{aligned}$$

Une autre façon d'écrire l'hamiltonien du couplage dipolaire est d'utiliser la forme tensorielle [21, 26] :

$$\hat{H}_D = -2\vec{I}\cdot\mathbf{D}\cdot\vec{S} \quad (2.37)$$

avec \mathbf{D} le tenseur du couplage dipolaire. Ce tenseur décrit comment le champ provoqué par le spin S varie selon l'orientation de l'interaction entre les deux spin nucléaires I et S lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique. Le champ magnétique local des spins I et S est dû au moment cinétique angulaire de chacun. Ces moments cinétiques sont quantifiés avec \vec{B}_0 , définissant l'axe de quantification pour les deux spins. Donc, le champ magnétique local de chaque spin dépend de son orientation par rapport à \vec{B}_0 . La force de cette interaction entre les deux spins dépend elle aussi de cette orientation par rapport à \vec{B}_0 .

Il est important de savoir que le tenseur du couplage dipolaire est de trace nulle, c'est-

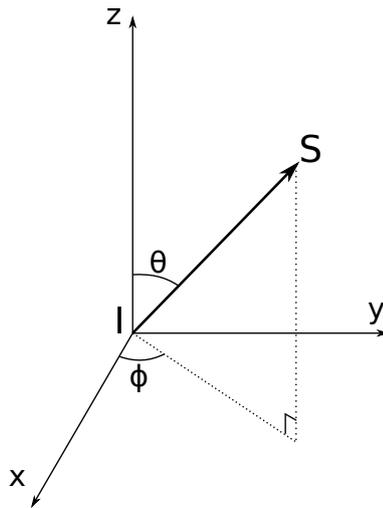


FIGURE 2.5 – Définition des angles polaires θ et ϕ spécifiant l'orientation du vecteur entre le spin I et S par rapport au champ magnétique B_0 qui est le long de l'axe z .

à-dire qu'il n'y a pas de composante isotrope dans ce tenseur. Dans un liquide, le tenseur du couplage dipolaire est moyenné à 0, il n'y a donc aucun effet de cette interaction dipolaire sur le spectre RMN. Contrairement à un solide, où cette interaction agit sur le spectre RMN. Ce tenseur, comme pour celui de déplacement chimique, peut être représenté par une ellipsoïde (figure 2.4).

On sépare le couplage dipolaire en deux catégories : les couplages dipolaires homonucléaires et les couplages dipolaires hétéronucléaires. On dit que le couplage est homonucléaire lorsque les spin I et S sont de même espèce et hétéronucléaire lorsqu'ils sont différents.

Le couplage dipolaire homonucléaire : Si nous considérons les interactions du spin I dans son environnement, nous savons que seulement certains termes de cette forme

$-\gamma\hbar(\hat{I}_x B_x^{loc}(t) + \hat{I}_y B_y^{loc}(t) + \hat{I}_z B_z^{loc}(t))$ auront un effet significatif sur le système de spins à l'équilibre. Le terme B_z^{loc} représente le champ parallèle au champ appliqué \vec{B}_0 , affectant l'écart entre les niveaux d'énergie des spins nucléaires. Les termes $B_y^{loc}(t)$ et $B_x^{loc}(t)$ représentent un champ magnétique dans le plan transversal : ce champ n'a un effet significatif sur le système de spins que s'il précesse autour de l'axe \vec{B}_0 à une fréquence proche de la fréquence de résonance du spin (fréquence de Larmor).

En utilisant l'équation 2.35, nous allons montrer que les termes $A + B$ correspondent à cette forme $-\gamma\hbar(\hat{I}_x B_x^{loc}(t) + \hat{I}_y B_y^{loc}(t) + \hat{I}_z B_z^{loc}(t))$.

Les termes A et B valent [26] :

$$\begin{aligned} A &= \hat{I}_z \hat{S}_z (3 \cos^2 \theta - 1) \\ B &= -\frac{1}{2} [\hat{I}_x \hat{S}_x + \hat{I}_y \hat{S}_y] (3 \cos^2 \theta - 1) \end{aligned}$$

en exprimant le terme B dans les opérateurs cartésiens plutôt que dans les opérateurs d'échelle. En général, un moment cinétique de spin \vec{S} génère un moment magnétique $\vec{\mu}_S$ avec ses composantes valant :

$$\begin{aligned} \mu_x^S &= \gamma S_x \\ \mu_y^S &= \gamma S_y \\ \mu_z^S &= \gamma S_z \end{aligned} \quad (2.38)$$

ceci donne un champ magnétique local \vec{B}^{loc} valant :

$$\begin{aligned} \vec{B}^{loc} &= \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{1}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \vec{\mu}_S \\ &= \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{\gamma S}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1) (\vec{i} S_x + \vec{j} S_y + \vec{k} S_z) \end{aligned} \quad (2.39)$$

à une distance r le long d'un vecteur orienté selon un angle θ par rapport au moment dipolaire magnétique $\vec{\mu}_S$, \vec{i} , \vec{j} et \vec{k} les vecteurs unitaires dans la base cartésienne. Le terme $(A+B)$ peut alors être réécrit comme [21, 26]

$$\begin{aligned} (A+B) \hbar^2 \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{\gamma_I \gamma_S}{r^3} &= \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar^2}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \left[\hat{I}_z \hat{S}_z - \frac{1}{2} (\hat{I}_x \hat{S}_x + \hat{I}_y \hat{S}_y) \right] \\ &= \gamma_I \hbar \left[\hat{I}_z \hat{B}_z^{loc} - \frac{1}{2} (\hat{I}_x \hat{B}_x^{loc} + \hat{I}_y \hat{B}_y^{loc}) \right] \end{aligned} \quad (2.40)$$

où \hat{B}^{loc} est l'opérateur du champ local généré par le spin S .

Le terme transverse $\gamma \hbar (\hat{I}_x \hat{B}_x^{loc} + \hat{I}_y \hat{B}_y^{loc})$ n'a un effet significatif que si le champ magnétique local provenant du spin S , soit \vec{B}^{loc} , précesse autour de \vec{B}_0 à une fréquence proche de celui de la fréquence de Larmor du spin I . Les composantes transverses du spin S , S_x et S_y , précessent autour de \vec{B}_0 à une fréquence de Larmor valant $\gamma_S B_0$ mais aussi pour le champ magnétique local, B_x^{loc} et B_y^{loc} . Si les spins I et S sont de même nature, soit $\gamma_I = \gamma_S$, alors les fréquences de Larmor des deux spins sont les mêmes. Les composantes transverses ont donc un effet significatif.

Une analyse similaire permet d'écartier les termes C , D , E et F puisqu'ils n'ont pas la forme générale $\gamma \hbar (\hat{I}_x \hat{B}_x^{loc}(t) + \hat{I}_y \hat{B}_y^{loc}(t) + \hat{I}_z \hat{B}_z^{loc}(t))$. Ils contribuent donc de manière insignifi-

fiance à l'énergie du système de spin (bien qu'ils puissent être importants dans les processus de relaxation par exemple).

En résumé, l'hamiltonien du couplage dipolaire homonucléaire peut être tronqué à ceci

$$\hat{H}_D^{homo} = -\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \left[\underset{\text{Terme A}}{\hat{I}_z \hat{S}_z} - \frac{1}{2} (\underset{\text{Terme B}}{\hat{I}_x \hat{B}_x^{loc} + \hat{I}_y \hat{B}_y^{loc}}) \right] \quad (2.41)$$

Pour comprendre l'effet de l'opérateur du couplage dipolaire sur un système de spins homonucléaires, nous allons prendre l'exemple d'un système de deux spins avant un effet du couplage dipolaire comme montré sur la figure 2.6. Sur cette figure les termes $\alpha\beta$ et $\beta\alpha$ correspondent aux niveaux dégénérés du système de spins homonucléaires.

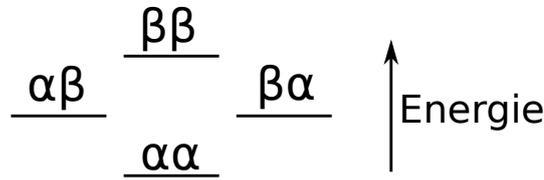


FIGURE 2.6 – Les niveaux d'énergie d'un système de deux spins homonucléaires avant un couplage dipolaire

Nous avons besoin de considérer quel effet l'opérateur \hat{H}_D a sur les niveaux d'énergies et les fonctions d'ondes de ces états. Nous allons examiner les deux termes de l'opérateur dipolaire :

Terme A : ce terme contient l'opérateur de spin $\hat{I}_z \hat{S}_z$. Ceci a pour effet, un changement d'énergie en premier ordre de tous les états de spin, comme par exemple,

$$-\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \langle \alpha\alpha | \hat{I}_z \hat{S}_z | \alpha\alpha \rangle \quad (2.42)$$

pour un état de spin $\alpha\alpha$. Les fonctions propres de cet opérateur sont simplement le produit des états de Zeeman $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ et $\beta\beta$, c'est-à-dire que $\hat{I}_z \hat{S}_z | \alpha\alpha \rangle = \frac{1}{4} | \alpha\alpha \rangle$.

Terme B : ce terme contient le terme de l'opérateur de spin $[\hat{I}_+ \hat{S}_- + \hat{I}_- \hat{S}_+]$. Dans une représentation matricielle de cet opérateur, il y aura des éléments non nuls entre fonctions de base $\alpha\beta$ et $\beta\alpha$ comme ceci :

$$B = -\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.43)$$

où la fonction de base dans cette représentation est dans l'ordre $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ et $\beta\beta$. Les fonc-

tions propres de B incluent deux combinaisons linéaires des fonctions $\alpha\beta$ et $\beta\alpha$. Les autres fonctions propres sont simplement $\alpha\alpha$ et $\beta\beta$ puisqu'elles ne sont pas mélangées avec les autres fonctions de ce terme B .

En regardant plus précisément l'hamiltonien du couplage dipolaire, nous pouvons constater que les termes A et B ne sont pas commutables. Sachant que deux opérateurs ne commutent pas, ils ne peuvent pas avoir les mêmes fonctions propres. Ainsi, les termes A et B de l'hamiltonien dipolaire n'ont pas, en général, de fonctions propres communes, et il ne peut donc y avoir de solution propre pour l'hamiltonien dipolaire homonucléaire. La seule exception à ceci est quand deux spins I et S , sont dégénérés. Dans ce cas, le produit des états de Zeeman $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ et $\beta\beta$ ne sont pas les seules fonctions propres du terme A . Puisque les états $\alpha\beta$ et $\beta\alpha$ sont dégénérés, toutes combinaisons linéaires de ces états sont aussi des fonctions propres du terme A [26]. Nous avons déjà vu que les fonctions propres du terme B sont $\alpha\alpha$, $\beta\beta$ et deux combinaisons linéaires de $\alpha\beta$ et $\beta\alpha$. La combinaison linéaire des fonctions propres du terme B des états dégénérés pour un système de deux spins vaut $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$. De ce fait, les fonctions propres du terme B sont aussi les fonctions propres du terme A . Ces fonctions propres constituent aussi les fonctions propres de l'hamiltonien du couplage dipolaire homonucléaire tronqué. Leur valeur propre correspondent à l'énergie des états possibles du système à deux spins. Ce sont les états stationnaires, c'est-à-dire qu'ils sont constants sur le temps, dans la mesure où les fonctions d'ondes décrivent les fonctions propres de cet hamiltonien pour le système de spin.

Le couplage dipolaire hétéronucléaire : Nous avons vu précédemment que pour que le couplage dipolaire soit dit homonucléaire, il faut que les natures des spins I et S soient les mêmes, et donc que la précession du spin I soit la même que celle du spin S . Dans le cas d'un système de spins hétéronucléaires, l'hamiltonien du couplage dipolaire se retrouve maintenant tronqué ne contenant que le terme A [26] :

$$\hat{H}_D^{Hetero} = - \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \hat{I}_z \hat{S}_z \quad (2.44)$$

L'effet de ce couplage dipolaire hétéronucléaire sur le système de spin a la même forme que le couplage scalaire J faible. L'effet d'élargissement de pic dû à l'effet du terme B est absent, les spectres RMN se retrouvent plus simples à analyser que les spectres ayant un couplage dipolaire homonucléaire. Comme vu précédemment, le terme A déplace le niveau d'énergie des spin nucléaires, de la même façon qu'un couplage scalaire. La forme des états de spin est inchangé de sa base d'origine, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de mélange d'état de

spin lors d'un couplage dipolaire hétéronucléaire. Donc, le produit des fonctions de base

$$\psi_{I,m_I}\psi_{S,m_S} = |I, m_I\rangle|S, m_S\rangle = |I, m_I; S, m_S\rangle \quad (2.45)$$

est fonction propre de l'hamiltonien du couplage dipolaire hétéronucléaire. Le niveau d'énergie résultante de la contribution dipolaire d'un système de spin $I - S$ est par conséquent

$$\begin{aligned} E_D^{hetero} &= \langle Im_I; Sm_S | \hat{H}_D^{hetero} | Im_I; Sm_S \rangle \\ &= -\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1) m_I m_S \end{aligned} \quad (2.46)$$

avec m_I et m_S la composante de spin suivant z pour le spin I et S . En utilisant la règle de sélection $\Delta m_I = \pm 1$ pour le spectre du spin I et $\Delta m_S = \pm 1$ pour le spectre du spin S , nous pouvons établir les fréquences de transition des spin I et S lors du couplage dipolaire du système de spin $I - S$.

Pour le spin I , cette fréquence de transition de spin vaut

$$\omega_D^I = \omega_0^I \pm \frac{1}{2} \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (2.47)$$

avec ω_0^I le fréquence de transition de spin en l'absence du couplage dipolaire entre le spin I et S .

Pour l'exemple où le spin nucléaire de I et S vaut $-\frac{1}{2}$, il y a deux transitions de spin I (de même pour S), comme montré sur la figure 2.7, avec chacune une dépendance en $3 \cos^2 \theta - 1$.

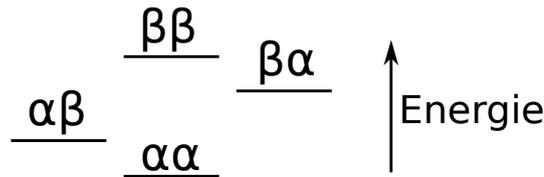


FIGURE 2.7 – Les niveaux d'énergie d'un système de deux spins hétéronucléaires avant un couplage dipolaire

L'hamiltonien quadripolaire

L'hamiltonien d'interaction quadripolaire est formé de la même manière que tous les hamiltoniens d'interaction précédents, en substituant des opérateurs de mécanique quantique aux quantités physiques dans l'expression classique de l'énergie d'interaction d'un quadripôle électrique dans un gradient de champ électrique. L'hamiltonien quadripolaire pour un spin I , dans le cas où l'interaction avec le champ appliqué \vec{B}_0 surpasse le terme quadripo-

laire, peut alors s'écrire dans sa forme tensorielle comme [21, 26]

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)\hbar} \vec{I} \cdot \mathbf{T}_{eq} \cdot \vec{I} \quad (2.48)$$

avec eQ le moment électrique quadripolaire du noyau où e est la charge électrique du proton. Ce terme est constant pour un noyau donné et ne change pas avec l'environnement chimique du noyau. \mathbf{T}_{eq} est le tenseur décrivant le gradient de champ électrique, et comme pour le tenseur du couplage dipolaire, ce tenseur est sans trace, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de composante isotrope. Deux paramètres, la constante de couplage quadripolaire C_q et le paramètre d'asymétrie η_Q sont définies par les valeurs principales du tenseur du gradient de champ électrique lorsqu'il est exprimé par ses axes principaux, c'est-à-dire q_{xx}^{AP} , q_{yy}^{AP} et q_{zz}^{AP} comme pour le tenseur de déplacement chimique σ_{xx}^{AP} , σ_{yy}^{AP} et σ_{zz}^{AP} .

$$C_q = \frac{e^2 q_{zz}^{AP} Q}{\hbar} \quad (2.49)$$

$$\eta_Q = \frac{q_{xx}^{AP} - q_{yy}^{AP}}{q_{zz}^{AP}} \quad (2.50)$$

Comme pour le couplage scalaire, nous ne détaillerons pas l'interaction quadripolaire puisque nous ne travaillons pas ici avec des noyaux quadripolaires.

L'hamiltonien hyperfin

L'interaction hyperfine est caractérisée par deux interactions spin électronique-spin nucléaire. La première interaction est l'interaction de contact de Fermi qui est une interaction entre le moment magnétique nucléaire et le moment magnétique électronique, la seconde interaction est l'interaction de pseudocontact que nous détaillerons par la suite dans la partie sur le magnétisme moléculaire. La somme de ces deux interactions donne l'interaction hyperfine [27]

$$\hat{H}_{HF} = \hat{H}_C + \hat{H}_{PC} \quad (2.51)$$

avec \hat{H}_C l'hamiltonien de contact et \hat{H}_{PC} l'hamiltonien de pseudocontact.

L'hamiltonien du champ radio fréquence

Une impulsion radio fréquence introduit un champ magnétique oscillant $\vec{B}_1(t)$ dans le système de spin. Ce champ magnétique est dépendant du temps, ainsi les états propres et l'énergie du système de spin sont dépendants du temps, contrairement au noyau dans le champ statique \vec{B}_0 . Les états propres de l'hamiltonien décrivant le système de spins dans ce

cas sont dépendants du temps. Nous pouvons dire que le champ oscillant $\vec{B}_1(t)$ mélange les états de Zeeman. L'hamiltonien \hat{H} , décrivant un simple spin dans cette situation doit inclure l'interaction du spin nucléaire avec le champ statique \vec{B}_0 suivant l'axe z et le champ oscillant $\vec{B}_1(t)$ suivant l'axe x . Le champ total ressenti par le noyau vaut [21, 26]

$$\vec{B}_{total}(t) = B_1 \cos(\omega_{rf}t + \phi) \vec{i} + B_0 \vec{k} \quad (2.52)$$

où \vec{i} et \vec{k} sont les vecteurs unitaires des axes x et z . Gardant à l'esprit que la forme générale de l'hamiltonien décrivant cette interaction entre un spin nucléaire \vec{I} et un champ \vec{B} est

$$\hat{H}_{RF} = -\hat{\mu} \cdot \vec{B} = -\gamma \hbar \vec{I} \cdot \vec{B} \quad (2.53)$$

cet hamiltonien devient dans ce cas

$$\hat{H}_{RF} = -\gamma \hbar (\hat{I}_z B_0 + \hat{I}_x B_1 \cos(\omega_{rf}t + \phi)) \quad (2.54)$$

Nous voulons trouver la fonction d'onde dépendante du temps Ψ correspondant à \hat{H} dans l'équation 2.54. Pour cela, il est obligatoire d'utiliser l'équation de Schrödinger dépendante du temps pour trouver les fonctions propres du système de spin. Cette équation est

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(t)}{\partial t} = \hat{H}(t) \psi(t) \quad (2.55)$$

où $\psi(t)$ sont les fonctions d'ondes dépendants du temps décrivant le système de spins. Pour poursuivre, nous devons supprimer la dépendance temporelle de l'hamiltonien 2.54 en le transformant dans un référentiel tournant. Pour cela, il faut passer dans un modèle vectoriel comme le montre la figure 2.8 [26]. L'équation 2.54 dans ce modèle vectoriel s'écrit alors

$$\hat{H}_{RF} = -\gamma \hbar (\hat{I}_z B_0 + B_1 e^{-i\omega_{rf}t \hat{I}_z} \hat{I}_x e^{+i\omega_{rf}t \hat{I}_z}) \quad (2.56)$$

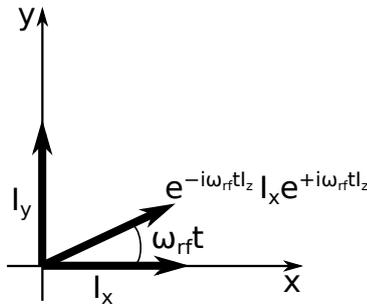


FIGURE 2.8 – Résultat d'une rotation de I_x par un angle de $\omega_{rf}t$ autour de l'axe z

Maintenant que nous avons cet hamiltonien dans un modèle vectoriel, nous pouvons passer dans un référentiel tournant identique à celui utilisé précédemment dans le modèle vectoriel, c'est-à-dire un référentiel tournant autour de \vec{B}_0 à la vitesse ω_{rf} , cet hamiltonien se note \hat{H}' et devient

$$\hat{H}' = -\hbar((\gamma B_0 - \omega_{rf}) \hat{I}_z + \gamma B_1 I_x) \quad (2.57)$$

et la fonction d'onde ψ devient

$$\psi' = e^{-i\psi_{rf}t \hat{I}_z} \Psi \quad (2.58)$$

Dans ce nouveau référentiel tournant, l'opérateur $e^{-i\psi_{rf}t \hat{I}_z}$ est l'opérateur de rotation nécessaire pour pivoter l'axe de coordonnée des spins dans lequel la fonction d'onde du spin est défini par rapport à l'axe z par un angle $\omega_{rf}t$ comme le montre la figure 2.9. En utilisant ceci dans l'équation de Schrödinger dépendante du temps, nous obtenons

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi'}{\partial t} = -\hbar((\gamma B_0 - \omega_{rf}) \hat{I}_z + \gamma B_1 I_x) \psi' \quad (2.59)$$

où la dépendance temporelle a été enlevée en transformant l'ensemble du problème dans le référentiel tournant.

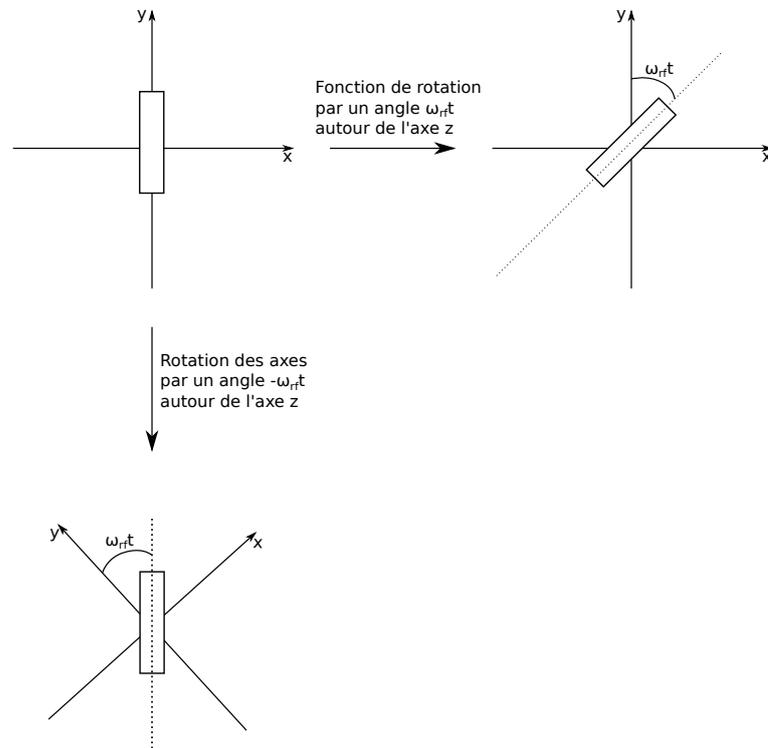


FIGURE 2.9 – Illustration de l'équivalence d'une rotation d'une fonction par un angle $\omega_{rf}t$ autour de l'axe z et d'une rotation des axes d'un angle $-\omega_{rf}t$

2.2 Le magnétisme moléculaire

2.2.1 La susceptibilité magnétique

La grandeur associée au magnétisme est la susceptibilité magnétique χ . Suivant la valeur de cette dernière, un matériau peut être défini de différentes façons. Si elle est négative et faible (de l'ordre de -10^{-4}), on dit que le matériau est diamagnétique (le cuivre par exemple) et si elle est positive et faible (de l'ordre de 10^{-5}), on dit que le matériau est paramagnétique (comme l'aluminium) [28]. Elle peut provenir de deux phénomènes microscopiques : l'induction de courants dans les nuages électroniques, qui est un effet diamagnétique, et la polarisation des spins des électrons non appariés qui est paramagnétique. Dans le cas du paramagnétisme sans couplage spin-orbite, il existe des électrons non appariés appelés électrons célibataires possédant un moment cinétique de spin S et donc un moment magnétique associé μ_s [20]. Ce moment magnétique vaut :

$$\vec{\mu}_S = g_e \mu_B \vec{S} \quad (2.60)$$

avec μ_B le magnéton de Bohr, \vec{S} le spin électronique et g_e le facteur de Landé de l'électron libre. Or, dans le spectromètre RMN, l'électron subit l'effet d'un champ magnétique qui provoque une levée de dégénérescence du spin électronique, appelé effet Zeeman. La réorientation de ce spin électronique à ces niveaux d'énergie étant très rapide dans le cas des lanthanides (de l'ordre de 10^{-12} - 10^{-13} s sauf pour le gadolinium)[20], l'interaction entre les moments magnétiques nucléaire et électronique se fait alors par l'intermédiaire d'un moment magnétique électronique moyen $\langle \vec{\mu}_e \rangle$, et vaut :

$$\langle \vec{\mu}_e \rangle = \chi_e \vec{B}_0 \quad (2.61)$$

avec χ_e la susceptibilité magnétique électronique et \vec{B}_0 le champ magnétique appliqué. Par ailleurs, les électrons célibataires des lanthanides étant dans la couche $4f$, un couplage spin-orbite a lieu. Dans ce cas, on ne parle plus de spin mais du moment cinétique électronique total \vec{J} qui correspond à la combinaison du moment cinétique de spin et du moment cinétique orbitaire des électrons $4f$. De plus, en raison de la contraction des orbitales $4f$, le facteur de Landé se retrouve modifié et se note g_J . Le moment magnétique devient :

$$\vec{\mu}_J = g_J \mu_B \vec{J} \quad (2.62)$$

et la susceptibilité magnétique vaut [19, 29] :

$$\chi_J = \frac{\mu_0 \mu_B^2 g_J^2 J(J+1)}{3k_B T} \quad (2.63)$$

avec μ_0 la constante magnétique, k_B la constante de Boltzmann et T la température. La réponse donnée dans ce cas pour un atome paramagnétique isolé est toujours un scalaire puisque l'atome est toujours sphérique. Mais la présence de ligand autour du métal change l'axe de quantification (voir chapitre 2) et modifie la réponse des moments magnétiques électroniques. Et lorsqu'un champ magnétique est appliqué, les niveaux d'énergies vont de nouveau s'éclater en plusieurs niveaux d'énergie par l'effet Zeeman. L'énergie entre ces états sera différente selon l'orientation de la molécule par rapport au champ. La réponse n'est plus un scalaire mais un tenseur symétrique réel de rang 2, qui est le tenseur de susceptibilité magnétique locale, qui comme pour l'anisotropie de déplacement chimique décrite précédemment, est défini par une valeur d'anisotropie et d'asymétrie.

$$\langle \vec{\mu}_J \rangle = \begin{bmatrix} a & d & e \\ b & d & f \\ e & f & c \end{bmatrix} \vec{B}_0 \quad (2.64)$$

avec a, b, c, d, e et f des réels et dont la trace divisée par 3 de cette matrice est égale à χ_{iso} . Cette matrice est diagonalisable à valeurs propres réelles. Un autre effet du paramagnétisme qui est crucial pour cette étude est l'interaction hyperfine. C'est une interaction entre les dipôles électroniques moyens locaux et les moments magnétiques nucléaires environnants. Elle peut se faire suivant deux processus : à travers l'espace (interaction dipolaire ou de pseudocontact) ou à travers les liaisons chimiques (interaction scalaire ou de contact). Le paramagnétisme électronique étant porté par la couche $4f$, le dipôle magnétique électronique est faiblement délocalisé. Nous avons donc fait l'hypothèse que cette interaction hyperfine se faisait seulement par l'interaction dipolaire puisque les électrons $4f$ n'interviennent pas dans les liaisons chimiques. L'énergie de cette interaction vaut :

$$E_{dip} = -\frac{\mu_0}{4\pi r^3} \frac{3(\vec{\mu}_N \cdot \vec{r})(\langle \vec{\mu}_J \rangle \cdot \vec{r})}{r^2} - \vec{\mu}_N \cdot \langle \vec{\mu}_J \rangle \quad (2.65)$$

avec $\vec{\mu}_N$ le moment magnétique nucléaire, $\langle \vec{\mu}_J \rangle$ le moment magnétique électronique moyen et r la distance entre ces deux moments magnétiques. Ainsi, dans notre modèle, le moment magnétique nucléaire μ_N est en interaction avec tous les dipôles électroniques moyens qui l'entourent. C'est donc une bonne sonde pour explorer les propriétés magnétiques locales. La RMN permettant de rendre compte de l'environnement magnétique des noyaux obser-

vés, nous allons l'utiliser pour « espionner » le magnétisme local.

2.2.2 Effets macroscopique et microscopique

Le diamagnétisme

Un composé diamagnétique est un composé ne portant pas de moment magnétique permanent sur ses atomes. En présence d'un champ magnétique appliqué, il apparaît une aimantation \vec{M} très faible et opposé au champ. Comme nous l'avons vu précédemment dans la partie sur la susceptibilité magnétique, cela veut dire que cette susceptibilité est négative et est indépendante de la température.

Il existe trois formes de diamagnétisme, le diamagnétisme des couches complète, qui est toujours présent mais souvent masqué par les autres types de contribution (paramagnétisme, etc...). Le diamagnétisme parfait des supraconducteurs, et le diamagnétisme des électrons de conduction aussi appelé le diamagnétisme de Landau.

Le paramagnétisme

Le paramagnétisme ou plus précisément le paramagnétisme de Curie est un type de magnétisme où seulement une partie des atomes porte un moment magnétique. Il n'y a pas ou peu d'interaction entre les moments magnétiques et leur orientation est aléatoire et fluctue dans le temps en l'absence d'un champ magnétique extérieur. Alors qu'en présence d'un champ magnétique, les moments magnétiques s'alignent dans le sens du champ, d'autant plus facilement que la température est basse.

2.2.3 L'interaction hyperfine

L'interaction entre les noyaux et les électrons non appariés est d'une importance centrale lors des discussions de cet effet pour les systèmes paramagnétiques en RMN. Ce couplage se nomme l'interaction hyperfine. Comme nous le verrons par la suite, la constante de couplage hyperfin qui décrit la dépendance de l'interaction par rapport à l'orientation spatiale, contient le terme de contact isotrope, qui est analogue à l'interaction de couplage J entre noyaux et le terme de couplage dipolaire anisotrope.[27]

En dérivant l'hamiltonien \hat{H}_{HF} qui décrit l'interaction hyperfine, nous pouvons choisir de voir soit l'interaction du moment magnétique nucléaire $\hat{\mu}_I$ avec le champ magnétique provoqué par les électrons, soit l'interaction du moment magnétique électronique $\hat{\mu}_S$ avec le champ magnétique généré par les noyaux. Une dérivation détaillée peut être trouvée dans

le livre de Abragam et Bleaney [28] et montre que cet hamiltonien hyperfin vaut

$$\hat{H}_{HF} = -\frac{\mu_0}{4\pi} [(\hat{\mu}_S \cdot \nabla)(\hat{\mu}_I \cdot \nabla) - (\hat{\mu}_S \cdot \hat{\mu}_I) \nabla^2] \frac{1}{r} \quad (2.66)$$

avec ∇ l'opérateur de dérivé vectoriel nabra, qui est donné par

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (2.67)$$

Les coordonnées (x, y, z) décrivent la position d'un point par rapport au noyau et $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ la distance par rapport au noyau. Il est préférable pour la suite de séparer cet hamiltonien en deux parties comme-ci :

$$\hat{H}_{HF} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \left[(\hat{\mu}_S \cdot \nabla)(\hat{\mu}_I \cdot \nabla) - \frac{1}{3} (\hat{\mu}_S \cdot \hat{\mu}_I) \nabla^2 \right] \frac{1}{r} + \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{2}{3} (\hat{\mu}_S \cdot \hat{\mu}_I) \nabla^2 \right] \frac{1}{r} \quad (2.68)$$

Les deux termes de l'équation 2.68 sont le terme dipolaire et le terme de contact de l'interaction hyperfine respectivement, que nous détaillerons par la suite.

Interaction avec un seul électron délocalisé

Si nous faisons l'hypothèse que l'électron est délocalisé dans l'espace et que le noyau est localisé en un seul point, l'origine du repère utilisé pour modéliser cette interaction ($\vec{r} = (0, 0, 0)$). L'interaction magnétique complète est alors calculée par la multiplication de l'hamiltonien hyperfin \hat{H}_{HF} avec la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Cette dernière est donnée par le carré de la fonction d'onde de l'électron $\psi(\vec{r})$, i.e. $\rho(\vec{r}) = |\psi(\vec{r})|^2$, puis l'intégrant dans tout l'espace. Nous pouvons considérer deux cas :

- lorsque l'électron et le noyau sont bien séparés
- lorsque l'électron se trouve à proximité immédiate du noyau

Dans le premier cas, nous posons $r \neq 0$, qui par exemple est le cas lorsque l'électron occupe une autre orbital qu'une orbitale s . L'intégration du second terme de l'équation 2.68 vaut 0, et le premier terme $\hat{H}_{HF}^{r \neq 0}$ devient [28]

$$\hat{H}_{HF}^{r \neq 0} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{3(\hat{\mu}_S \cdot \vec{r})(\hat{\mu}_I \cdot \vec{r}) - (\hat{\mu}_S \cdot \hat{\mu}_I) r^2}{r^5} |\psi(\vec{r})|^2 d^3r \quad (2.69)$$

$$= -\frac{\mu_0}{4\pi} \int [3(\hat{\mu}_S \cdot \vec{e})(\hat{\mu}_I \cdot \vec{e}) - (\hat{\mu}_S \cdot \hat{\mu}_I)] \frac{|\psi(\vec{r})|^2}{r^3} d^3r \quad (2.70)$$

où \vec{r} est le vecteur du déplacement de l'électron par rapport au noyau, \vec{e} est le vecteur unitaire et $\psi(\vec{r})$ la fonction d'onde de l'électron. Le carré de la fonction d'onde $|\psi(\vec{r})|^2$, donne

la densité des électrons à la position \vec{r} . Ce terme de l'interaction est nommé l'interaction dipolaire.

La situation où l'électron se trouve au voisinage immédiat du noyau correspond à la configuration $r = 0$. Nous rencontrons cette situation lorsque l'électron réside dans l'orbital s centrée sur le noyau. Nous pouvons voir que, dans ce cas, le terme de couplage dipolaire de l'interaction hyperfine est égal à zéro, et donc seul le second terme de l'équation 2.68 reste, son intégration $\hat{H}_{Hyperfin}^{r=0}$ donne [27]

$$\hat{H}_{HF}^{r=0} = -\frac{2}{3}\mu_0 (\hat{\mu}_S \cdot \hat{\mu}_I) |\psi(0)|^2 \quad (2.71)$$

Ce terme, que l'on appelle interaction de Fermi contact, est purement isotrope et résulte de la délocalisation de l'électron sur le noyau [28], qui se traduit par la dépendance de la distance de l'interaction sur $|\psi(0)|^2$, qui est la densité de l'électron au noyau, où $r = 0$. L'addition de $\hat{H}_{Hyperfin}^{r \neq 0}$ et $\hat{H}_{Hyperfin}^{r=0}$ donne l'interaction hyperfine complète

$$\hat{H}_{HF} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \left[\int \frac{3(\hat{\mu}_S \cdot \vec{r})(\hat{\mu}_I \cdot \vec{r}) - (\hat{\mu}_S \cdot \hat{\mu}_I)r^2}{r^5} |\psi(\vec{r})|^2 d^3r + \frac{8\pi}{3} (\hat{\mu}_S \cdot \hat{\mu}_I) |\psi(0)|^2 \right] \quad (2.72)$$

Les interactions de contact de Fermi et dipolaires avec l'électron délocalisé sont représentées sur la figure 2.10 (a) et (b).

Dans le cas des lanthanides, comme les électrons non appariés ne participent pas aux liaisons chimiques en raison de la contraction des lanthanides, l'interaction de contact peut être négligée.

Interaction avec un seul électron localisé

Dans le cas où nous pouvons modéliser l'électron comme étant complètement localisé sur le centre paramagnétique, l'électron est traité comme une charge ponctuelle et un dipôle ponctuel [27]. Dans ce cas, nous remplaçons la densité de l'électron $|\psi(r)|^2$ dans l'équation 2.72 par une fonction de distribution de Dirac en trois dimension $\delta(\vec{r} - \vec{R})$ [30], où \vec{R} est la position de l'électron par rapport au noyau, et l'intégrale se simplifie à

$$\begin{aligned} & \int \frac{3(\hat{\mu}_S \cdot \vec{r})(\hat{\mu}_I \cdot \vec{r}) - (\hat{\mu}_S \cdot \hat{\mu}_I)r^2}{r^5} |\psi(\vec{r})|^2 d^3r \\ &= \int \frac{3(\hat{\mu}_S \cdot \vec{r})(\hat{\mu}_I \cdot \vec{r}) - (\hat{\mu}_S \cdot \hat{\mu}_I)r^2}{r^5} \delta(\vec{r} - \vec{R}) d^3r \end{aligned} \quad (2.73)$$

$$= \frac{3(\hat{\mu}_S \cdot \vec{e})(\hat{\mu}_I \cdot \vec{e}) - (\hat{\mu}_S \cdot \hat{\mu}_I)}{R^3} \quad (2.74)$$

Formellement, \vec{R} est la position de l'électron non apparié par rapport au noyau intéressé. Cependant, dans les situations où ce noyau considéré est différent du centre paramagnétique, \vec{R} est effectivement la position du noyau du centre paramagnétique par rapport au noyau considéré, c'est-à-dire que les positions du noyau et de l'électron du centre paramagnétique sont essentiellement indiscernables. Si l'erreur introduite par cette approximation est non négligeable, alors nous ne sommes plus dans un régime de dipôle ponctuel [31]. En supposant que l'approximation du dipôle ponctuel fonctionne, l'hamiltonien hyperfin total vaut

$$\hat{H}_{HF} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{3(\hat{\mu}_S \cdot \vec{e})(\hat{\mu}_I \cdot \vec{e}) - (\hat{\mu}_S \cdot \hat{\mu}_I)}{R^3} + \frac{8\pi}{3} (\hat{\mu}_S \cdot \hat{\mu}_I) \delta(\vec{R}) \right] \quad (2.75)$$

Le premier terme est l'interaction entre deux dipôles ponctuels [32] et le second terme est l'interaction de contact Fermi valant zéro, si et seulement si le noyau est localisé à l'exact position de l'électron, i.e. $\vec{R} = 0$, comme présenté sur la figure 2.10 (c).

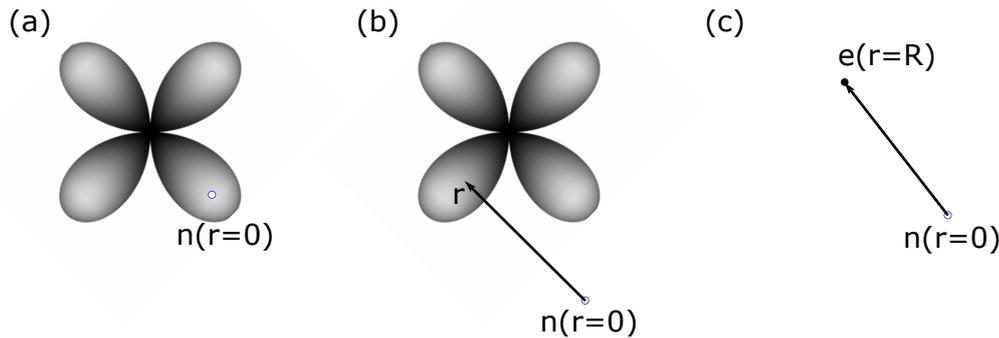


FIGURE 2.10 – Illustration de l'interaction hyperfine entre un noyau et un électron non apparié. (a) représente l'interaction de contact. Le noyau n interagit avec l'électron délocalisé, la densité électronique ici prend la forme d'orbitale d centrée sur un noyau différent. La taille de l'interaction est proportionnelle à la densité de l'électron localisé par rapport au noyau $r = 0$ (Eq.2.71). (b) l'électron non apparié interagit avec le spin d'un noyau lointain à travers l'espace via l'interaction dipolaire. La taille de l'interaction est donnée par l'intégrale sur toutes les positions r relatives au noyau dans l'équation 2.70. Lorsque l'électron est approximé comme moment dipolaire électronique ponctuel e (c), l'interaction hyperfine est donnée par l'équation 2.75, et dépend de la distance R entre le noyau et l'électron. Et si $R \neq 0$, l'interaction de contact de Fermi vaut zéro et l'interaction hyperfine est purement dipolaire.

Pour simplifier le calcul de l'interaction hyperfine, il est courant d'appliquer l'approximation du dipôle ponctuel pour déterminer le terme du spin dipolaire, et d'utiliser seulement la délocalisation d'un électron pour le terme de contact de Fermi. Les erreurs de cette approximation ne sont pas importantes lorsque le centre paramagnétique est à grande distance, i.e. généralement lorsque $R > 4\text{\AA}$, mais peut mener à des imprécisions pour des noyaux plus

proches. Cette comparaison a été abordée en détails par Autschbach et al. [33]. L'approximation du dipôle ponctuel pour l'interaction d'un spin dipolaire a été largement utilisée pour l'étude de protéines paramagnétiques et les solides paramagnétiques.[34, 35, 36, 37, 38, 39, 40]

Interaction d'un centre paramagnétique avec plusieurs électrons délocalisés

L'expression de l'hamiltonien de l'interaction hyperfine donnée précédemment décrit le couplage hyperfin pour un seul électron. Pour un système contenant un ion avec plusieurs électrons non appariés i avec un spin électronique total S , l'hamiltonien dans l'équation 2.72 est modifié en sommant tous les électrons [28]

$$\hat{H}_{HF} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \sum_i \left[\int \frac{3(\hat{\mu}_{S,i} \cdot \vec{r}_i)(\hat{\mu}_I \cdot \vec{r}_i) - (\hat{\mu}_{S,i} \cdot \hat{\mu}_I) r_i^2}{r_i^5} |\psi_i(\vec{r}_i)|^2 d^3 r_i + \frac{8\pi}{3} (\hat{\mu}_{S,i} \cdot \hat{\mu}_I) |\psi_i(0)|^2 \right] \quad (2.76)$$

où, $\hat{\mu}_{S,i}$ et $\psi_i(\vec{r}_i)$ sont le moment magnétique et la fonction d'onde de l'électron i à la position \vec{r}_i . L'écriture de l'hamiltonien peut se simplifier en sommant tous les électrons i en terme de densité de spin moyenne $\rho^{\alpha-\beta}(\vec{r}/(2S))$, où $\rho^{\alpha-\beta}(\vec{r})$ est la densité de spin des électrons non appariés total à la position \vec{r} , et $2S$ est le nombre d'électrons non appariés. Le terme de contact de Fermi s'écrit alors

$$-\frac{2\mu_0}{3} \sum_i (\hat{\mu}_{S,i} \cdot \hat{\mu}_I) |\psi_i(0)|^2 = -\frac{2\mu_0}{3} (\hat{\mu}_S \cdot \hat{\mu}_I) \frac{1}{2S} \rho^{\alpha-\beta}(0) \quad (2.77)$$

avec $\hat{\mu}_S = \sum_i \hat{\mu}_{S,i}$ est l'opérateur du moment magnétique pour le spin électronique total \hat{S} . De même, le terme dipolaire s'écrit comme

$$\begin{aligned} & -\frac{\mu_0}{4\pi} \sum_i \int \frac{3(\hat{\mu}_{S,i} \cdot \vec{r}_i)(\hat{\mu}_I \cdot \vec{r}_i) - (\hat{\mu}_{S,i} \cdot \hat{\mu}_I) r_i^2}{r_i^5} |\psi_i(\vec{r}_i)|^2 d^3 r_i \\ & = -\frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{3(\hat{\mu}_S \cdot \vec{r})(\hat{\mu}_I \cdot \vec{r}) - (\hat{\mu}_S \cdot \hat{\mu}_I) r^2}{r^5} \frac{\rho^{\alpha-\beta}(\vec{r})}{2S} d^3 r \end{aligned} \quad (2.78)$$

L'hamiltonien hyperfin total est par conséquent [27]

$$\hat{H}_{HF} = -\frac{\mu_0}{8\pi S} \left[\int \frac{3(\hat{\mu}_S \cdot \vec{r})(\hat{\mu}_I \cdot \vec{r}) - (\hat{\mu}_S \cdot \hat{\mu}_I) r^2}{r^5} \rho^{\alpha-\beta}(\vec{r}) d^3 r + \frac{8\pi}{3} (\hat{\mu}_S \cdot \hat{\mu}_I) \rho^{\alpha-\beta}(0) \right] \quad (2.79)$$

Interaction d'un centre paramagnétique avec plusieurs électrons localisés

Enfin, nous considérons le cas où tous les électrons sont localisés sur le centre paramagnétique. Nous appelons R la position du centre paramagnétique. La densité pour chaque

électron i peut être remplacée par la même fonction de distribution de Dirac $|\psi_i(\vec{r})|^2 = \delta(\vec{r} - \vec{R})$. L'hamiltonien hyperfin peut s'écrire en terme de moment magnétique du spin électronique $\hat{\mu}_S$ comme suit [27]

$$\hat{H}_{HF} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \sum_i \left[\frac{3(\hat{\mu}_{S,i} \cdot \vec{e})(\hat{\mu}_I \cdot \vec{e}) - \hat{\mu}_{S,i} \cdot \hat{\mu}_I}{R^3} + \frac{8\pi}{3} (\hat{\mu}_{S,i} \cdot \hat{\mu}_I) \delta(\vec{R}) \right] \quad (2.80)$$

$$= -\frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{3(\hat{\mu}_S \cdot \vec{e})(\hat{\mu}_I \cdot \vec{e}) - \hat{\mu}_S \cdot \hat{\mu}_I}{R^3} + \frac{8\pi}{3} (\hat{\mu}_S \cdot \hat{\mu}_I) \delta(\vec{R}) \right] \quad (2.81)$$

qui est la même équation que l'équation 2.75 pour un électron localisé. Il est à noter que, pour des électrons localisés, il n'y a pas de mise à l'échelle de l'hamiltonien hyperfin par un facteur $1/2S$.

La constante de couplage hyperfin

Pour toutes les situations décrites précédemment, nous pouvons écrire l'hamiltonien hyperfin par des opérateurs de spin. En substituant l'expression correspondante pour le moment magnétique nucléaire et électronique, à savoir $\hat{\mu}_I = \hbar\gamma_I \hat{I}$ et $\hat{\mu}_S = -\mu_B g_e \hat{S}$, nous obtenons une expression de la forme [27]

$$\hat{H}_{HF} = \hat{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \hat{I} \quad (2.82)$$

où \mathbf{A} est le tenseur du couplage hyperfin, nous pouvons diviser ce dernier par un terme isotrope, la constante de couplage de contact de Fermi A^{FC} et un terme de tenseur symétrique et sans trace du spin dipolaire \mathbf{A}^{SD} :

$$\mathbf{A} = A^{FC} \mathbf{E} + \mathbf{A}^{SD} \quad (2.83)$$

avec \mathbf{E} la matrice identité. Si les électrons sont délocalisés sur les ligands, la constante de couplage de contact de Fermi et les composantes cartésiennes du tenseur du spin dipolaire sont données par [28, 41]

$$A^{FC} = \frac{\mu_0 \mu_B g_e \hbar \gamma_I}{3S} \rho^{\alpha-\beta}(0) \quad (2.84)$$

$$A_{ij}^{SD} = \frac{\mu_0 \mu_B g_e \hbar \gamma_I}{8\pi S} \int \frac{3r_i r_j - \delta_{ij} r^2}{r^5} \rho^{\alpha-\beta}(\vec{r}) d^3 r \quad (2.85)$$

où i et j valent x , y ou z , et δ_{ij} est le symbole de Kronecker. La constante de couplage de contact de Fermi est proportionnelle à la densité de spin des électrons non appariés transférée au noyau, i.e. la somme des contributions individuelles des électrons. Mais, puisque

chaque électron non apparié réside dans une orbitale différente avec une distribution spatiale différente de la densité électronique, la contribution de l'interaction hyperfine pour chaque électron est différente. Par exemple, dans un système diatomique comprenant un métal de transition dont l'orbital d_{z^2} est coordonnée à une orbital s de l'atome intéressé, nous pouvons nous attendre à ce que le terme de contact de Fermi de l'orbital d_{z^2} soit non nul. Cependant, un électron de l'orbitale d_{xy} peut ne pas être délocalisé dans l'orbital s à cause des différentes symétries, et donc nous aurons une contribution de contact de Fermi nulle. Pour avoir une contribution de contact de Fermi de différents ions métalliques dans différents systèmes comparables, il faut diviser la constante de couplage par le nombre d'électrons non appariés, soit $2S$, afin de donner la constante de couplage de contact de Fermi par électron. La même considération est aussi appliquée à l'interaction du spin dipolaire.

Si, d'autre part, l'électron peut être traité en tant que dipôle ponctuel avec un spin S , les paramètres du tenseur du couplage hyperfin deviennent

$$A^{FC} = \frac{2\mu_0\mu_B g_e \hbar \gamma_I}{3} \delta(\vec{R}) \quad (2.86)$$

$$A_{ij}^{SD} = b_{HF} [3e_i e_j - \delta_{ij}] \quad (2.87)$$

avec e_i le vecteur unitaire le long de l'axe i , e_j le vecteur unitaire le long de l'axe j et b_{HF} la constante de couplage du dipôle ponctuel, valant

$$b_{HF} = \frac{\mu_0\mu_B g_e \hbar \gamma_I}{4\pi R^3} \quad (2.88)$$

la constante de couplage inclut tous les électrons participant aux dipôles ponctuels. Les différences individuelles liées au fait que les électrons sont dans des orbitales différentes ont été lissées. Nous considérons donc que chaque électrons apporte la même contribution à l'interaction du dipôle ponctuel.

Nous pouvons écrire l'équation 2.82 sous forme de tenseur sphérique irréductible comme suit

$$\hat{H}_{HF} = \sum_{l=0,2} \sum_{m=-l}^{+l} (-1)^m A_{lm} \hat{T}_{l-m} \quad (2.89)$$

avec \hat{T}_{l-m} l'opérateur de tenseur de rang 2 formé par couplage de deux tenseurs de spin de rang 1, ou un tenseur de spin de rang 1 avec le tenseur de rang 1 du champ magnétique pour différentes interactions de spin. La valeur de ce tenseur suivant l'interaction est représentée par le tableau 2.1. Dans la limite des hauts champs, seuls les termes avec $m = 0$ sont

conservés et l'hamiltonien se réduit à

$$\hat{H}_{HF} = A_{00}\hat{T}_{00} + A_{20}\hat{T}_{20} \quad (2.90)$$

Le tenseur de spin \hat{T}_{l0} peut s'écrire comme précisé par le tableau 2.1, avec une différence. Puisque l'énergie correspondant à la différence entre la fréquence de Larmor de l'électron et du noyau est de plusieurs ordres de grandeur plus forte que la constante de couplage hyperfin, le produit scalaire $\hat{I} \cdot \hat{S}$ peut être simplifié, puisque le terme $\hat{I}_x\hat{S}_x + \hat{I}_y\hat{S}_y$ est moyenné à zéro dans le calcul au premier ordre de l'hamiltonien moyen, et seul le terme longitudinal $\hat{I}_z\hat{S}_z$ reste[21]. Par conséquent, les tenseurs de spin sont

$$\hat{T}_{00} = -\sqrt{\frac{1}{3}}\hat{I}_z\hat{S}_z \quad (2.91)$$

$$\hat{T}_{20} = \sqrt{\frac{2}{3}}\hat{I}_z\hat{S}_z \quad (2.92)$$

La composante spatiale du tenseur A_{l0} peut être traitée comme pour le tenseur du déplacement chimique vu précédemment. Ici, pour un tenseur de rang 2 quelconque \mathbf{X} dans le système d'axe principal du tenseur, nous avons

$$X_{00} = -\sqrt{3}X^{iso} \quad (2.93)$$

$$X_{20}^{AP} = \sqrt{\frac{2}{3}}\Delta X = \sqrt{\frac{2}{3}}(X_{zz}^{AP} - X^{iso}) \quad (2.94)$$

$$X_{2\pm 1}^{AP} = 0 \quad (2.95)$$

$$X_{2\pm 2}^{AP} = -\frac{1}{2}\eta\Delta X = -\frac{1}{2}\frac{X_{yy}^{AP} - X_{xx}^{AP}}{\Delta X}\Delta X \quad (2.96)$$

En utilisant cette information, nous pouvons écrire la composante spatiale du tenseur pour un électron délocalisé comme

$$A_{00} = -\sqrt{3}A^{FC} \quad (2.97)$$

$$X_{20}^{AP} = \sqrt{\frac{2}{3}}(A_{zz}^{AP} - A^{FC}) \quad (2.98)$$

$$= \sqrt{\frac{2}{3}}\frac{\mu_0\mu_B g_e \hbar \gamma_I}{8\pi S} \int \frac{3z_{AP}^2 - r_{AP}^2}{r_{AP}^5} \rho^{\alpha-\beta}(\vec{r}_{AP}) d^3 r_{AP} \quad (2.99)$$

$$A_{2\pm 1}^{AP} = 0 \quad (2.100)$$

$$A_{2\pm 2}^{AP} = -\frac{1}{2}\eta^{SD}(A_{zz}^{AP} - A^{FC}) \quad (2.101)$$

où η^{SD} est le paramètre d'asymétrie, et $r_{i,AP}$ la position mesurée dans l'axe principal du ten-

Tableau 2.1 – Tenseur de rang 2 formé par un couplage de deux tenseurs de spin de rang 1

Interaction	\hat{T}_{00}	\hat{T}_{10}	$\hat{T}_{1\pm 1}$	\hat{T}_{20}	$\hat{T}_{2\pm 1}$	$\hat{T}_{2\pm 2}$
Zeeman électronique	$\sqrt{\frac{1}{3}} B_0 \hat{I}_z$	0	$\frac{1}{2} B_0 \hat{I}_{\pm}$	$\sqrt{\frac{2}{3}} B_0 \hat{I}_z$	$\pm \frac{1}{2} B_0 \hat{I}_{\pm}$	0
Couplage dipolaire hyperfin	0	0	0	$\sqrt{\frac{1}{6}} (3\hat{I}_z \hat{S}_z - \hat{I} \cdot \hat{S})$	$\pm \frac{1}{2} (\hat{I}_z \hat{S}_{\pm} + \hat{I}_{\pm} \hat{S}_z)$	$\frac{1}{2} \hat{I}_{\pm} \hat{S}_{\pm}$
Contacte de Fermi hyperfin	$-\sqrt{\frac{1}{3}} \hat{I} \cdot \hat{S}$	$-\frac{1}{2\sqrt{2}} (\hat{I}_+ \hat{S}_- - \hat{I}_- \hat{S}_+)$	$\frac{1}{2} (\hat{I}_z \hat{S}_{\pm} - \hat{I}_{\pm} \hat{S}_z)$	$\sqrt{\frac{1}{6}} (3\hat{I}_z \hat{S}_z - \hat{I} \cdot \hat{S})$	$\pm \frac{1}{2} (\hat{I}_z \hat{S}_{\pm} + \hat{I}_{\pm} \hat{S}_z)$	$\frac{1}{2} \hat{I}_{\pm} \hat{S}_{\pm}$
Levée de dégénérescence à champ nul (ZFS)	0	0	0	$\sqrt{\frac{1}{6}} (3\hat{I}_z^2 - I(I+1)\mathbf{E})$	$\pm \frac{1}{2} (\hat{I}_z \hat{I}_{\pm} + \hat{I}_{\pm} \hat{I}_z)$	$\frac{1}{2} \hat{I}_{\pm}^2$

seur de spin dipolaire. À noter que l'interaction du spin dipolaire n'est pas nécessairement symétrique axialement. Pour les électrons localisés, les composantes spatiales du tenseur sont

$$A_{00} = -\sqrt{3}A^{FC} \quad (2.102)$$

$$X_{20}^{AP} = \sqrt{\frac{2}{3}}(A_{zz}^{AP} - A^{FC}) \quad (2.103)$$

$$= \sqrt{6}b_{Hyperfin} \quad (2.104)$$

$$A_{2\pm 1}^{AP} = 0 \quad (2.105)$$

$$A_{2\pm 2}^{AP} = 0 \quad (2.106)$$

où $A_{zz}^{AP} - A^{FC} = 2b_{HF}$. L'interaction du spin dipolaire entre deux dipôles magnétiques est constamment symétrique axialement, et donc que η^{SD} et $A_{2\pm 2}^{AP}$ sont nuls.

2.2.4 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre les bases de la RMN et les différentes interactions mises en jeu entre un centre paramagnétique et ses électrons en RMN. Nous avons aussi défini le terme de susceptibilité magnétique qui est la grandeur associée au magnétisme. Dans le prochain chapitre, nous allons voir par quelles méthodes il est déjà possible d'avoir connaissance de cette susceptibilité magnétique et quelles sont les applications de la RMN paramagnétique.

3

État de l'art

Sommaire

3.1 Susceptibilité magnétique isotrope pour un spin S	38
3.2 Anisotropie magnétique	39
3.2.1 Zero Field Splitting	40
3.2.2 Couplage spin-orbite	41
3.2.3 Simplification semi-empirique	42
3.3 Méthodes de mesure permettant de caractériser le magnétisme local	43
3.3.1 Diffraction de Neutrons Polarisés	43
3.3.2 SQUID	46
3.3.3 Résonance Paramagnétique Électronique	47
3.4 Calcul du déplacement hyperfin par RMN paramagnétique	49
3.4.1 Conclusion	56

Dans cette section, nous allons parler du point clef de ce travail de thèse qui est l'anisotropie magnétique dans les complexes métalliques en général, et de lanthanides en particulier.

Nous décrirons les interactions qui engendrent une anisotropie magnétique au niveau du centre métallique, mais dans le travail qui suivra, le tenseur de susceptibilité magnétique locale sera modélisé de manière phénoménologique, comme c'est le cas dans les mesures faites actuellement grâce aux techniques de diffraction de neutrons polarisés, et de mesures magnétiques. Le cas de la RPE est assez différent et ne sera pas détaillé puisque la RPE est une méthode complémentaire à la RMN à température ambiante (mesure du tenseur \mathbf{g}).

3.1 Susceptibilité magnétique isotrope pour un spin S

Un spin S placé dans un champ magnétique B_0 subit une levée de dégénérescence des états de spin $|m_S\rangle$ par l'effet Zeeman [29]

$$E_{m_S} = -g_e\mu_B m_S B_0 \quad (3.1)$$

Ces niveaux d'énergie sont peuplés suivant la statistique de Boltzmann :

$$\frac{N_{m_S}}{N_0} = \frac{\exp\left\{\frac{g_e\mu_B m_S B_0}{k_B T}\right\}}{\sum_{m_S} \exp\left\{\frac{g_e\mu_B m_S B_0}{k_B T}\right\}} \quad (3.2)$$

Une représentation de cette distribution est montré par la figure 3.1.

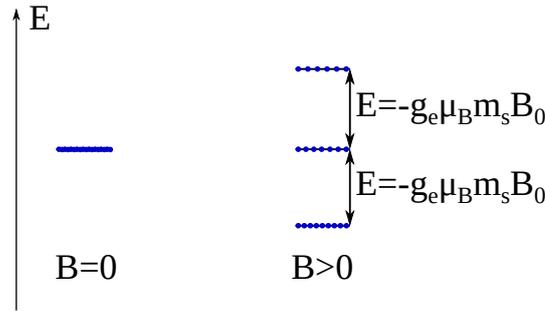


FIGURE 3.1 – Représentation de l'effet Zeeman pour un spin 1. La distribution de Boltzmann de chaque état de spin présent dans chaque état dégénéré sont représentés par des sphères.

On peut donc en déduire la valeur moyenne de l'observable S_z pour le spin S :

$$\langle S_z \rangle = \frac{\sum_{m_S} m_S \exp\left\{\frac{g_e\mu_B m_S B_0}{k_B T}\right\}}{\sum_{m_S} \exp\left\{\frac{g_e\mu_B m_S B_0}{k_B T}\right\}} \quad (3.3)$$

cette expression se simplifie en remarquant d'une part que les valeurs de m_S se regroupent par paires de valeurs opposées dans le dénominateur (car m_S prend toutes les valeurs entre $-S$ et S), d'une part, et d'autre part en supposant que nous nous plaçons dans le cas où $k_B T \gg g_e\mu_B m_S B_0$ (on peut alors développer l'exponentielle à l'ordre 1). On obtient alors :

$$\langle S_z \rangle = -\frac{g_e\mu_B B_0}{3k_B T} S(S+1). \quad (3.4)$$

On peut donc déduire le moment magnétique moyen pour un spin S :

$$\langle \mu_S \rangle = \frac{g_e^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B T} B_0 \quad (3.5)$$

et donc la susceptibilité magnétique pour un spin :

$$\chi = \frac{g_e^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B T} \quad (3.6)$$

Ceci représente le cas d'un spin électronique isolé, loin de la réalité qui nous intéresse. Dans un complexe métallique, un certain nombre d'interactions vont venir changer¹ l'axe de quantification des interactions de spin et introduire de la dépendance orientationnelle (anisotropie) pour la susceptibilité magnétique.

3.2 Anisotropie magnétique

Dans la section précédente, nous avons traité le cas d'un spin électronique isolé. Mais dans une structure complexe, le moment cinétique orbital de l'électron va lui aussi jouer un rôle.

Ainsi, l'interaction d'un édifice moléculaire comportant des électrons célibataires avec un champ magnétique s'écrira [29] :

$$\hat{H} = \mu_B (\vec{L} + g_e \vec{S}) \cdot \vec{B}_0 \quad (3.7)$$

et la contribution orbitale à la susceptibilité magnétique va entrer dans ce calcul.

Ainsi, il est inévitable que la géométrie du système pour lequel le moment cinétique orbitale sera non-nul va jouer sur la susceptibilité magnétique locale et lui donner une anisotropie. On peut alors réécrire l'équation 3.7 de la manière suivante :

$$\hat{H} = \mu_B \vec{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \vec{B}_0 \quad (3.8)$$

où \mathbf{g} est un tenseur de rang 2 qui rendra compte du couplage entre le champ magnétique et le moment magnétique local dans toutes les directions.

À ce moment, la définition de la susceptibilité magnétique du centre magnétique suivant

1. De fait, l'effet Zeeman est le plus faible des effets modifiant les niveaux d'énergie électronique.

l'équation 3.4 devient au premier ordre :

$$\chi = \mathbf{g} \cdot \mathbf{g} \frac{\mu_B^2 S(S+1)}{3k_B T} \quad (3.9)$$

où χ est un tenseur de rang 2 qui représente la susceptibilité magnétique locale du centre paramagnétique.

Si le système comporte plusieurs électrons célibataires, soit localisés sur un même centre, soit répartis sur plusieurs centres métalliques (clusters), il peut exister un couplage dipolaire entre électrons qui va lui aussi briser la symétrie sphérique pour la susceptibilité magnétique de l'électron seul. Pour illustrer ce mécanisme, nous traiterons le cas de la levée de dégénérescence des états de spin en champ nul (zero field splitting ou ZFS) [42].

3.2.1 Zero Field Splitting

Dans un complexe métallique, les électrons non appariés des orbitales d ou f peuvent être couplés entre eux par un couplage dipolaire magnétique (d ou f suivant le cas).

Ce couplage peut être modélisé par le Hamiltonien suivant [29, 43] :

$$\hat{H}_{ZFS} = \vec{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \vec{S} \quad (3.10)$$

où \mathbf{D} est le tenseur d'interaction dipolaire dont la forme peut-être développée moyennant la connaissance exacte du champ cristallin autour du centre magnétique.

Le propos n'est pas ici de développer ce formalisme, mais d'en étudier les conséquences. Dans le cas qui nous préoccupe, les états de spin électroniques seront donc séparés par paires, sans que l'application d'un champ magnétique extérieur ne soit nécessaire, comme illustré sur la figure 3.2.

Le tenseur d'interaction responsable de cette levée de dégénérescence des états de spin est lié au champ cristallin et impose donc un axe de quantification des états de spin lié à la structure du cristal. Or l'application d'un champ magnétique externe va agir comme une perturbation de ce hamiltonien.

La levée de dégénérescence imposée entre paires $|\pm m_S\rangle$ par le champ magnétique B_0 va donc dépendre de l'orientation du champ magnétique externe par rapport au champ cristallin imposant l'axe de quantification. On voit donc ici que

- le couplage entre spins électroniques modifie les niveaux d'énergie des états de spin, imposant un axe de quantification lié au champ cristallin
- la force de ce couplage est supérieure à celle de l'effet Zeeman sur les spins électroniques, ce qui impose que l'effet Zeeman soit traité comme une perturbation qui va

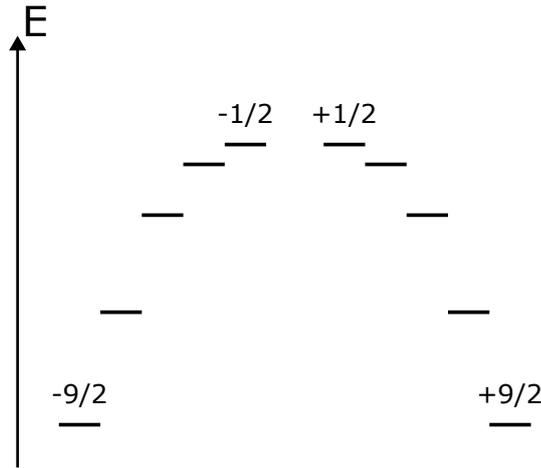


FIGURE 3.2 – Représentation de la séparation en dix sous-niveaux de multiplet $H_{9/2}$ de l'ion Nd^{3+}

dépendre de l'orientation de B_0 par rapport au champ cristallin

- il résulte de tout cela que le calcul de la susceptibilité magnétique est totalement différent du cas du spin isolé (répartition des niveaux) et dépend de l'orientation (axe de quantification imposé).

3.2.2 Couplage spin-orbite

L'anisotropie magnétique est aussi liée à un autre mécanisme de couplage des spins électroniques au cristal : le couplage spin-orbite.

Ce couplage provient de l'interaction des moments magnétiques liés aux spins électroniques avec les moments magnétiques liés aux orbitales qui les portent. Ainsi, sans détailler cette interaction, en posant λ_{SO} la constante de couplage spin-orbite on peut écrire [29, 43] :

$$\hat{H}_{SO} = \lambda_{SO} \vec{L} \cdot \vec{S}. \quad (3.11)$$

Suivant la force du couplage, on pourra considérer séparément les moments cinétiques \vec{L} et \vec{S} , mais dans le cas des lanthanides, la force de ce couplage imposera que l'on prenne en compte le moment cinétique total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$.

Dans ce cas, le couplage spin-orbite s'écrit

$$\hat{H}_{SO} = \frac{\lambda_{SO}}{2} (\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2). \quad (3.12)$$

et impose un état propre de \vec{J}^2 (avec la valeur propre associée $J(J+1)$) comme état fondamental du système de spins. La susceptibilité magnétique se calcule alors sur les états de

spin du moment cinétique total \vec{J} plongé dans un champ magnétique (et donc affecté par l'effet Zeeman).

Ainsi, dans le cas du modèle de l'ion libre, on aurait :

$$\chi_J = \frac{g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T} \quad (3.13)$$

avec

$$g_J \approx 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (3.14)$$

mais puisque l'on considère un moment cinétique comportant une forte composante orbitale, encore une fois, l'axe de quantification peut-être imposé au système par le champ cristallin et imposer une anisotropie de la levée de dégénérescence des paires $|\pm m_J\rangle$, et donc une anisotropie de susceptibilité magnétique locale.

3.2.3 Simplification semi-empirique

Ainsi, on peut résumer l'ensemble des interactions qui régissent les niveaux d'énergie d'un système comportant plusieurs électrons célibataires avec la figure 3.2.3.[29]

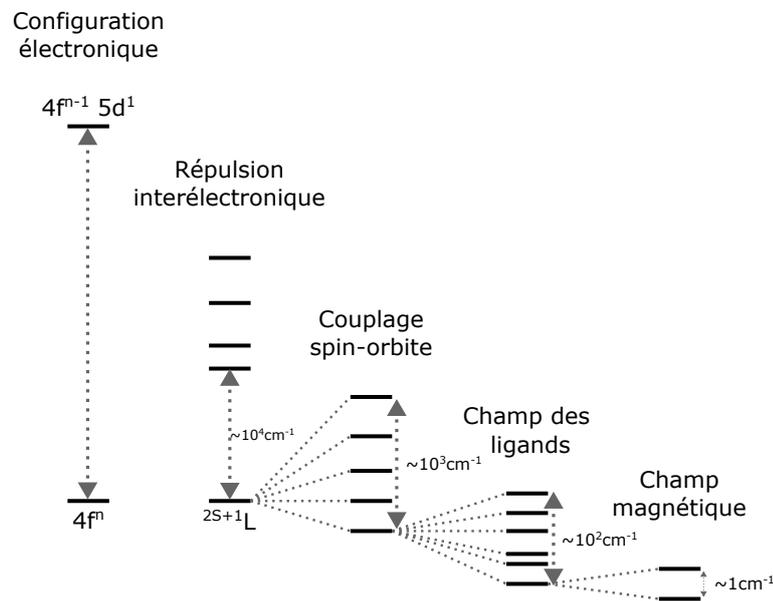


FIGURE 3.3 – Structure énergétique d'un ion lanthanide dans un champ de ligands mettant en évidence l'effet d'une perturbation progressivement plus faible.

On voit donc par rapport au schéma de la figure 3.1 la complexité imposée aux niveaux d'énergie affectés par l'effet Zeeman, ce qui peut rendre la prédiction de la valeur isotrope de la susceptibilité ardue.

De plus, le fait qu'un axe de quantification soit imposé par le champ cristallin, dont la modélisation peut elle aussi être complexe (formalisme de Stevens [44] ou de Wybourne [28]), il est hors de la portée de ce travail de thèse de rentrer dans les détails de ce type de modélisation.

Nous retenons cependant la principale conséquence de ces interactions : quelle que soit le résultat de la modélisation, la susceptibilité magnétique peut être modélisée sous la forme d'un tenseur symétrique de rang 2, dont les interactions avec les noyaux environnants peuvent être elles mêmes simulées par un couplage dipolaire entre les noyaux observés en RMN et le moment magnétique électronique moyen imposé par le tenseur de susceptibilité magnétique.

Ce modèle semi empirique a été utilisé avec beaucoup de succès dans de nombreuses études [8, 45, 15, 46, 47], et fonctionne dans de nombreuses situations, y compris lorsque le spin électronique n'est pas localisé

Cependant, comme nous traitons de lanthanides dont le paramagnétisme peut être considéré comme parfaitement localisé sur le centre métallique. Dans le modèle que nous avons mis en place pour simuler rapidement des spectres RMN de complexes de lanthanides, nous traitons donc chaque centre paramagnétique de la structure comme un dipôle électronique moyen ponctuel dont la susceptibilité magnétique est pilotée par un tenseur de rang 2. De ce fait, nous avons utilisé ce modèle de dipôle magnétique électronique localisé, piloté par un tenseur de susceptibilité magnétique de rang 2 dans le modèle que nous avons mis en place pour simuler rapidement les spectres RMN de complexes de lanthanides paramagnétiques comme le montre la figure 3.4

Avant de présenter notre modèle dans le chapitre suivant, nous abordons ici les méthodes expérimentales qui visent à mesurer ce tenseur de susceptibilité magnétique locale.

3.3 Méthodes de mesure permettant de caractériser le magnétisme local

3.3.1 Diffraction de Neutrons Polarisés

La PND est la méthode la plus efficace pour déterminer le tenseur de susceptibilité local, puisque le résultat de l'expérience nous donne directement les valeurs propres et l'orientation de ce tenseur. Mais cela nécessite d'avoir un monocristal de taille centimétrique, et une source de neutrons polarisés.

Néanmoins, il existe de plus en plus de PND sur poudre permettant d'avoir le tenseur de susceptibilité magnétique moyen. [45]

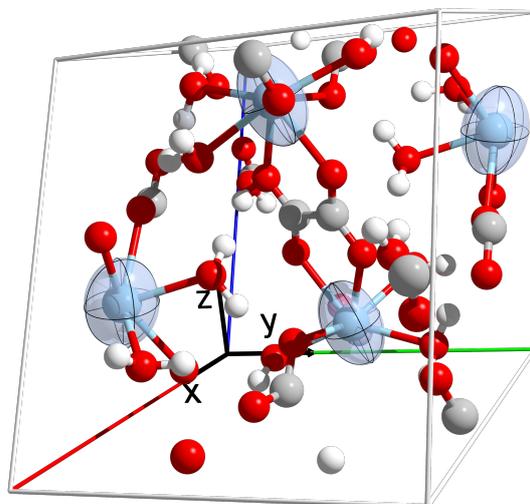


FIGURE 3.4 – Tenseur de rang 2 représentant le tenseur de susceptibilité magnétique sur chaque atome paramagnétique

La PND est une technique qui s'avère être un outil particulièrement efficace pour cartographier les densités d'aimantation dans les cristaux à l'échelle atomique dans la maille unitaire.[48, 49, 50, 51] En ce qui concerne le domaine du magnétisme moléculaire, cela a grandement contribué à la validation des modèles théoriques des processus d'échange-couplage. Les développements récents dans l'analyse des données PND en font également une technique de choix pour caractériser l'anisotropie magnétique des différents sites magnétiques. Il s'agit de l'approche dite du tenseur de susceptibilité de site local, développée pour les composés paramagnétiques hautement anisotropes. [52] En suivant cette approche, la réponse magnétique à un champ magnétique extérieur de chacun des atomes individuels de la maille unitaire est décrite par un tenseur de susceptibilité magnétique local. Une telle détermination nécessite que les mesures PND soient effectuées sur un monocristal pour plusieurs orientations du champ magnétique (au moins trois orientations orthogonales dans le cas général) et dans le régime linéaire de l'aimantation.

La figure 3.5 représente le principe de la PND. Grâce à la source de neutron, et un monochromateur polarisant, nous avons à la sortie de ce monochromateur une source de neutron polarisé et grâce au cryoflipper, nous pouvons stabiliser soit l'orientation up soit l'orientation down du neutron polarisé, pour ainsi être diffracté par le cristal. I^+ et I^- sont les intensités diffractés par le cristal.

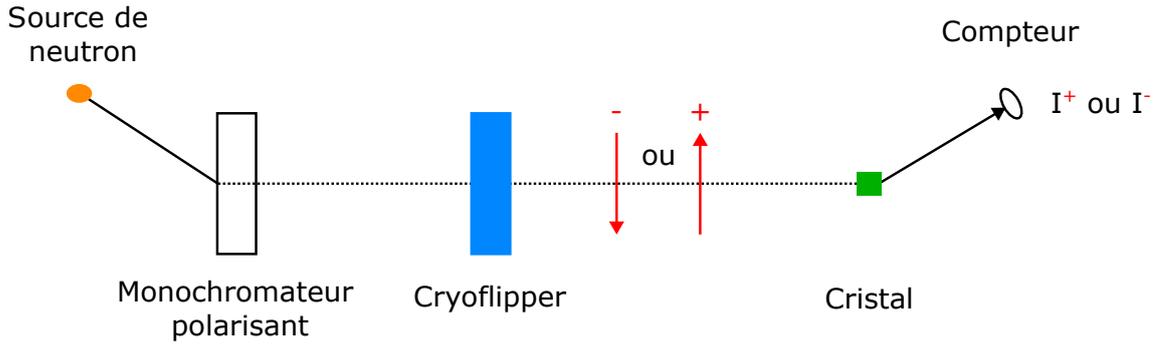


FIGURE 3.5 – Principe de la PND

Les intensités des pics diffractés sont données par la relation suivante :

$$I^\pm(\vec{Q}) \propto F_N^2 + \vec{F}_{M\perp}^2 + P^\pm \cdot (F_N^* \vec{F}_{M\perp} + F_N \vec{F}_{M\perp}^*) \quad (3.15)$$

où F_N est le facteur de structure nucléaire, \vec{F}_M est le facteur de structure magnétique, les facteurs avec le symbole * correspondent à leur conjugué complexe, P^\pm le vecteur de polarisation et $I^\pm(\vec{Q})$ est l'intensité des pics de diffraction suivant le vecteur de diffusion des neutrons polarisés \vec{Q} . Le facteur de structure magnétique \vec{F}_M est un vecteur dirigé le long du moment magnétique total dans la maille unitaire, résultant de la somme des moments magnétiques locaux. Dans les matériaux paramagnétiques à faible anisotropie magnétique, tous les moments magnétiques sont alignés le long du champ magnétique vertical et le terme $\vec{F}_{M\perp}$ dans l'équation 3.15 se réfère à la composante de \vec{F}_M perpendiculaire au vecteur de diffusion \vec{Q} , comme l'illustre la figure 3.6 a.

La plupart des études antérieures sur la densité de spin du PND [48, 53, 54, 49, 55, 50, 51] étaient limitées à des cas simples sans ou avec une faible anisotropie magnétique. En effet, dans ces cas, tous les moments magnétiques peuvent être alignés par le champ magnétique externe (Figure 3.6 a) et la direction du facteur de structure magnétique \vec{F}_M est alors bien connue du cadre expérimental. La situation est complètement différente lorsqu'il existe une forte anisotropie atomique. Dans ce cas, les moments induits par le champ atomique ne sont en effet plus colinéaires avec le champ magnétique appliqué (Figure 3.6 b), de sorte que la reconstruction de la densité de spin n'est pas possible en utilisant l'approche habituelle.

Cette difficulté a été résolue par A. Gukasov et P.J. Brown avec une approche qui implique la définition d'un tenseur de susceptibilité local ou de site pour chaque atome magnétique de la maille unitaire qui donne la réponse magnétique de l'atome à un champ magnétique appliqué [52]. Le moment magnétique \vec{m}_i induit sur un atome i par un champ magnétique

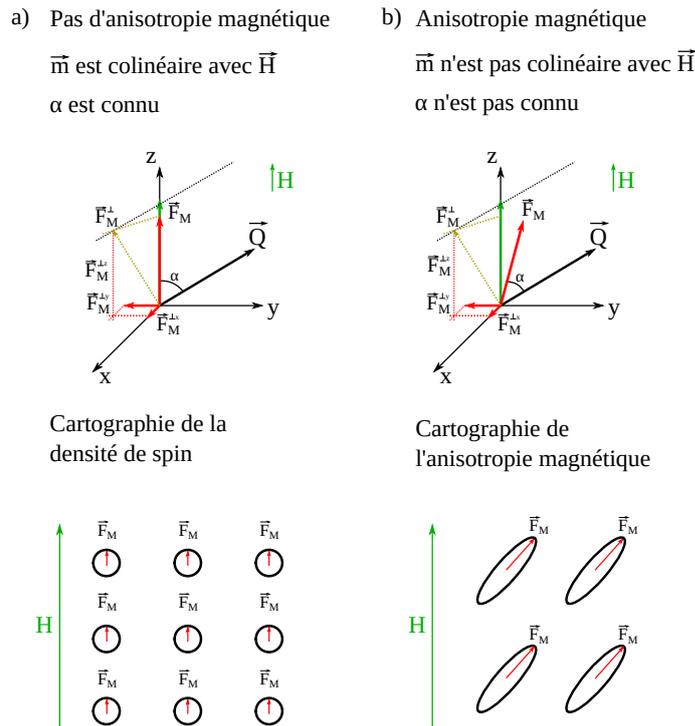


FIGURE 3.6 – Schéma montrant la différence de direction du facteur de structure magnétique pour un cristal sans a) ou avec b) anisotropie magnétique

appliqué \vec{H} peut en effet être écrit comme le produit :

$$\vec{m}_i = \chi_i \vec{H} \tag{3.16}$$

où χ_i est le tenseur de susceptibilité magnétique de l'atome i . Comme décrit dans le chapitre précédent, ce tenseur χ_i est un tenseur symétrique de rang 2 et sa représentation peut se faire à l'aide d'une ellipsoïde.

3.3.2 SQUID

La mesure SQUID est beaucoup plus accessible que la DNP, puisqu'elle ne nécessite pas d'avoir une source de neutron polarisé.

Un magnétomètre SQUID est un circuit supraconducteur, ainsi tant que le champ magnétique n'est pas perturbé, il n'y a pas de courant dans le circuit supraconducteur, et dès que l'on perturbe ce champ magnétique avec un échantillon magnétique, un courant est détecté par le flux induit dans le SQUID et une mesure de la susceptibilité magnétique est obtenue. Cette susceptibilité dépend de l'orientation de l'échantillon par rapport au champ extérieur comme le montre la figure 3.7. [56] Pour réaliser des mesures magnétiques sur un

monocristal, il faut placer un des axes cristallins de l'échantillon suivant l'orientation du champ magnétique appliqué et appliquer une rotation suivant un autre axe du cristal et répéter cette manœuvre pour les autres axes du cristal. Grâce à ceci, il est possible de tracer une courbe montrant l'évolution de la susceptibilité magnétique suivant la rotation appliquée. [9]

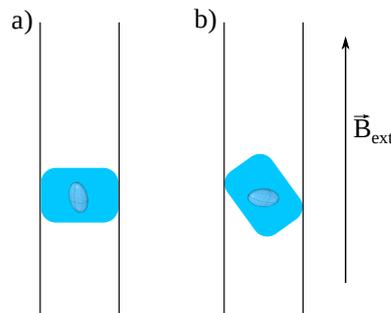


FIGURE 3.7 – Schéma présentant la dépendance orientationnelle de la susceptibilité magnétique pour un monocristal suivant deux orientations du monocristal lors d'une mesure SQUID

Cette méthode de mesure donne le tenseur de susceptibilité magnétique moléculaire. Il est aussi possible de faire une mesure SQUID sur poudre, mais cela donne une information sur la susceptibilité magnétique isotrope. La principale difficulté de la plupart des méthodes expérimentales habituelles basées sur des mesures macroscopiques (telles que le SQUID), est l'accès à l'anisotropie locale (moléculaire), même si les mesures sont effectuées sur des monocristaux. En effet, l'anisotropie mesurée résulte de l'effet combiné de l'anisotropie moléculaire intrinsèque et de la symétrie du cristal, c'est-à-dire de l'orientation des molécules individuelles les unes par rapport aux autres. Par conséquent, de manière générale, on ne peut obtenir des informations sur le tenseur de susceptibilité magnétique local en utilisant de telles techniques macroscopiques seulement si la symétrie globale du cristal n'est pas supérieure à la symétrie locale des ions magnétiques [57].

3.3.3 Résonance Paramagnétique Électronique

La RPE est une méthode complémentaire de la RMN à température ambiante. Pour réaliser une mesure par RPE, il est nécessaire d'avoir un long temps de corrélation électronique τ_e , d'où la complémentarité avec la RMN, puisqu'avoir un long de corrélation électronique implique un temps de relaxation T1 court.

La RPE repose sur le même principe que la RMN, lorsqu'un échantillon est mis sous champ magnétique, les électrons de l'échantillon subissent une levée de dégénérescence par effet Zeeman. Le spin de l'électron étant 1/2, celui-ci se retrouve dans deux états dégénérés.

Les mesures par RPE ne nous donnent pas accès directement au tenseur de susceptibilité magnétique local mais au tenseur \mathbf{g} , aussi appelé le facteur de Landé décrit précédemment dans la partie 2.2.2 sur le couplage spin-orbite. Ce tenseur \mathbf{g} est proportionnel au tenseur de susceptibilité magnétique par l'équation 3.13 lorsque le couplage spin-orbite est présent.

Une analogie peut être faite pour extraire les valeurs du tenseur \mathbf{g} entre la RMN du solide et la RPE d'une structure gelée comme le montre le figure 3.8.

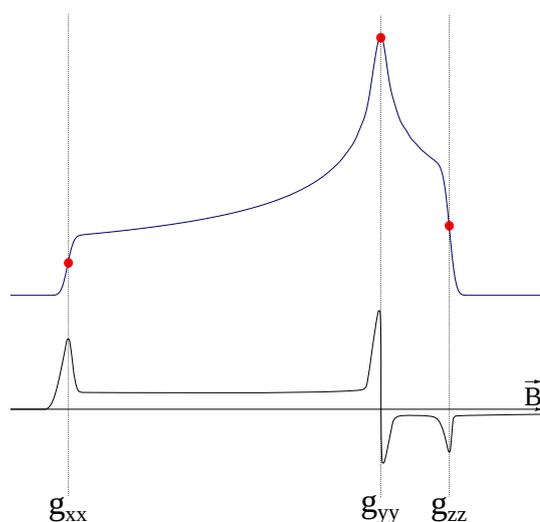


FIGURE 3.8 – Analogie entre la RPE et la RMN du solide pour déterminer les paramètres du tenseur \mathbf{g} expérimentalement

La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique est utilisée depuis longtemps dans l'étude des molécules magnétiques et notamment dans l'étude de l'anisotropie magnétique des aimants monomoléculaires.[58, 59] Cependant, elle est surtout limitée à la détermination de l'amplitude et du signe des paramètres anisotropes magnétiques (termes axial D et rhombique E) et ne donne accès aux tenseurs \mathbf{g} et D que dans le cas de monomères n'ayant qu'une seule orientation moléculaire par maille comme le montre la figure 3.9. Même pour les dimères, sans parler des composés à plus forte nucléarité, la détermination des tenseurs d'anisotropie \mathbf{g} et D individuels en utilisant la RPE est rare et soumise à des modèles efficaces.[60, 61]

Pour connaître les valeurs de paramètre du tenseur \mathbf{g} il faudrait pour cela comprendre l'origine électronique des paramètres RPE, ce qui n'est possible qu'avec une description relativiste complète des mouvements multiélectroniques dans les molécules étudiées caractérisés en outre par des effets spin-orbite. Les méthodes actuelles de calcul des paramètres RPE (en particulier le tenseur \mathbf{g}) peuvent être classées en fonction de la manière dont elles traitent l'interaction spin-orbite.[63]

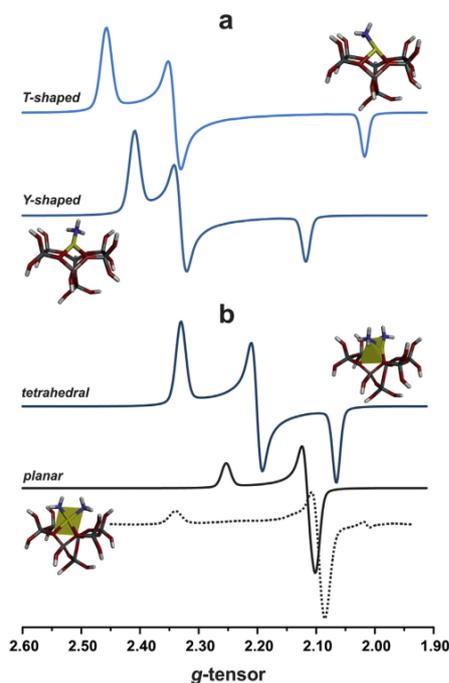


FIGURE 3.9 – Représentation du tenseur g suivant différentes conformation d'une molécule repris de l'article de Podolska de 2019 [62].

3.4 Calcul du déplacement hyperfin par RMN paramagnétique

En RMN paramagnétique, nous avons vu dans le chapitre précédent comment calculer le déplacement hyperfin. Dans cette partie, nous allons voir les différentes applications de la RMN paramagnétique qui peuvent être faites grâce à ce déplacement hyperfin.

La principale application de la RMN paramagnétique et des mesures de déplacement hyperfin est celle des protéines paramagnétiques. La détermination de structure autour du centre paramagnétique d'une métalloprotéine se fait grâce à la connaissance de l'interaction hyperfine entre le métal et les noyaux observables par la RMN. Cette interaction peut être une interaction de contact et/ou de pseudocontact [64]. Le déplacement de contact a lieu lorsque la densité de spin du centre magnétique se délocalise au niveau des noyaux observables en RMN, ce qui modifie le spectre RMN. Ce déplacement contient des informations structurales. Dans tous les cas, l'utilisation des déplacements de contact est paramétrique, puisque le calcul se fait à l'aide de la mécanique quantique à partir des premiers principes, ce qui n'est pas trivial. Des calculs au moyen d'un traitement hybride fonctionnelle de densité de haut niveau ont été effectués sur la protéine de rubredoxine, une petite protéine contenant un seul centre de fer coordonné à quatre atomes de soufre cystéinate. Un accord remarquablement bon avec les expériences a été obtenu.[65, 66] Le paramagnétisme a un

effet important sur les noyaux proches du centre du fer, ce qui conduit à un élargissement extrême des raies et à des déplacements hyperfins très importants.[67]

Souvent, le moment magnétique électronique est anisotrope, c'est-à-dire qu'il prend des valeurs différentes pour différentes orientations de la protéine dans le champ magnétique externe. Dans ces conditions, le couplage dipolaire avec le moment magnétique du spin nucléaire n'est pas nul en moyenne lors de la rotation, car le vecteur du moment magnétique électronique n'est pas constant. Cette moyenne non nulle de l'énergie de couplage dipolaire produit une contribution au déplacement hyperfin, qui est appelée déplacement de pseudocontact.

Le déplacement de pseudocontact donne une information sur l'anisotropie du moment magnétique électronique, et peut prendre différentes formes suivant l'orientation de la protéine en présence d'un magnétique externe. Ce déplacement nous donne aussi des informations structurales. Un premier essai à été fait par Gochin et Roder en 1995, pour déterminer la structure d'une protéine grâce au déplacement de pseudocontact partant d'une structure cristallographique.[68] Les valeurs de ce déplacement de pseudocontact valent [11]

$$\delta^{pcs} = \frac{1}{12\pi r^3} \left[\Delta\chi_{ax} (3 \cos^2 \theta - 1) + \frac{3}{2} \Delta\chi_{rh} \sin^2 \theta \cos 2\phi \right] \quad (3.17)$$

$$\Delta\chi_{ax} = \chi_{zz} - \frac{\chi_{xx} + \chi_{yy}}{2} \quad (3.18)$$

$$\Delta\chi_{rh} = \chi_{xx} - \chi_{yy} \quad (3.19)$$

avec r la distance entre le noyau observé et l'ion métallique, $\Delta\chi_{ax}$ et $\Delta\chi_{rh}$ les paramètres d'anisotropie axiale et rhombique du tenseur de susceptibilité magnétique du métal, θ et ϕ identifient les coordonnées polaires du noyau dans le référentiel du tenseur de susceptibilité magnétique électronique. Une représentation de tenseur de déplacement de pseudocontact des lanthanides est présenté par la figure 3.10 extraite de l'article de Pintacuda.[69]

Les informations du déplacement de pseudocontact seul ne suffisent pas pour élucider la structure, cependant il est montré que le déplacement de pseudocontact est cohérent avec les expériences NOE et des contraintes structurales. [72, 73, 74]

Afin d'élucider des contraintes structurales, des groupes de chercheurs utilisent les effets de la relaxation paramagnétique longitudinale et transverse. Cet effet paramagnétique dépend du couplage dipolaire entre les électrons célibataires et le noyau observé en RMN.[12] Cette relaxation est nommé relaxation dipolaire pour la relaxation longitudinale et la relaxation de Curie pour la relaxation transverse.

Pour déterminer des contraintes structurales grâce aux effets du paramagnétisme sur la relaxation, il est nécessaire d'avoir des données de relaxation longitudinale (R1) ou trans-

					10 ⁻¹³		10 ⁻⁷		10 ⁻¹³			
	f1	f2	f3	f5	f6	f7	f8	f9	f10	f11	f12	f13
	Cerium	Praseodymium	Neodymium	Samarium	Europium	Gadolinium	Terbium	Dysprosium	Holmium	Erbium	Thulium	Ytterbium
	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
	5/2	4	9/2	5/2	0	7/2	6	15/2	8	15/2	6	7/2
	5.6	11.2	11.4	0.6	~6	55.1	82.7	99.2	98.5	80.3	50.0	18.0
$\chi / 10^{-32} \text{ m}^3$												
PRE												
$\Delta\chi_{ax} / 10^{-32} \text{ m}^3$	2.1	3.4	1.7	0.2	-2.3	0	42.1	34.7	18.5	-11.6	-21.9	-8.3
$\Delta\chi_{rh} / 10^{-32} \text{ m}^3$	0.7	2.1	0.4	-0.1	-1.6	0	11.2	20.3	5.8	-8.6	-20.1	-5.8
PCS												
τ_e / s												

FIGURE 3.10 – Propriétés paramagnétiques des ions Ln³⁺. Seuls les lanthanides paramagnétiques et non radioactifs sont inclus. Des isosurfaces représentatives sont tracées pour les déplacements de pseudocontact par ±5 ppm en utilisant les tenseurs rapportés par Bertini et al. [10] Le rayon de la sphère jaune indique la distance de l'ion métallique à laquelle les signaux RMN ¹H des macromolécules avec un temps de corrélation rotationnel de 15 ns s'élargissent de 80 Hz en raison du renforcement de la relaxation paramagnétique à une intensité de champ magnétique de 18,8 T. Les temps de relaxation électronique typiques représentatifs pour cette intensité de champ [70] sont indiqués en bas. Pour Eu³⁺, l'estimation du renforcement de la relaxation inclut une contribution des multiples J excités [71]. Figure extraite de l'article de Pintacuda [69]

verse (R2) de l'analogue diamagnétique.

Le croisement des données de relaxation paramagnétique entre spins couplés entre eux (corrélés) permet lui aussi d'extraire des informations structurales précises dans les protéines. [12, 13, 14]

Dans l'article de Pintacuda en 2007 [69] sur l'étude des complexes de ligands par marquage aux lanthanides, le spectre HSQC entre ^1H et ^{15}N montre la corrélation entre ces deux noyaux pour une seule liaison chimique. Les pics de corrélations sont attribués aux amides des résidus seuls. A cause de la proximité spatiale entre les spins de l'azote et l'hydrogène dans les groupements amide, les deux spins ont des déplacements de pseudocontact très similaires. Par conséquent, chaque pic de corrélation dans le spectre paramagnétique est déplacé de sa position dans le spectre diamagnétique par des valeurs en ppm très similaires dans les deux dimensions. Ce déplacement le long des lignes diagonales facilite grandement l'identification des paires de pics paramagnétiques et diamagnétiques et présente la voie la plus facile pour transférer les attributions des pics de corrélation dans le spectre diamagnétique HSQC à un spectre paramagnétique HSQC. Cette méthode a été utilisée pour déterminer des structures de complexe d'environ 30 kDa entre deux protéines.[75] Les effets paramagnétiques des lanthanides peuvent également être exploités pour la détermination de la structure 3D d'une petite molécule ligand liée à sa protéine cible en solution, et connaître son emplacement et orientation par rapport à la protéine.[76]

Dans l'article de Ravera de 2021 [77], sur la visualisation à haute résolution de l'environnement de coordination dans une métalloprotéine paramagnétique à partir de ses propriétés magnétiques, la détermination du déplacement de pseudocontact des ^{13}C se fait en ajustant les paramètres [78] du tenseur de l'anisotropie de susceptibilité magnétique $\Delta\chi$ aux coordonnées des carbones obtenues par diffraction des rayons X (DRX).[79] Une fois que le tenseur $\Delta\chi$ expérimental est disponible, il peut être utilisé pour optimiser la géométrie de la première sphère de coordination en minimisant la différence entre les valeurs de déplacement de pseudocontact calculées par chimie quantique [80] et expérimentales. La figure 3.11 résume ce modèle pour optimiser la géométrie des ligands d'une protéine.

Pour ces calculs, plusieurs méthodes ont été utilisées pour optimiser la description de l'électron dans l'environnement de la molécule, du tenseur de susceptibilité magnétique et du couplage spin-orbite.[81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88] Pour atténuer le coût de calcul, l'affinement de la géométrie nécessite une sélection des atomes à inclure dans les calculs, et des degrés de liberté à ajuster parmi les longueurs des liaisons de coordination et les angles, sans altérer la structure des ligands.

Les mesures de déplacements hyperfins sont aussi utilisées pour déterminer la susceptibilité magnétique dans les batteries. Dans l'article de Zhou et al. de 2013 [89] sur les élec-

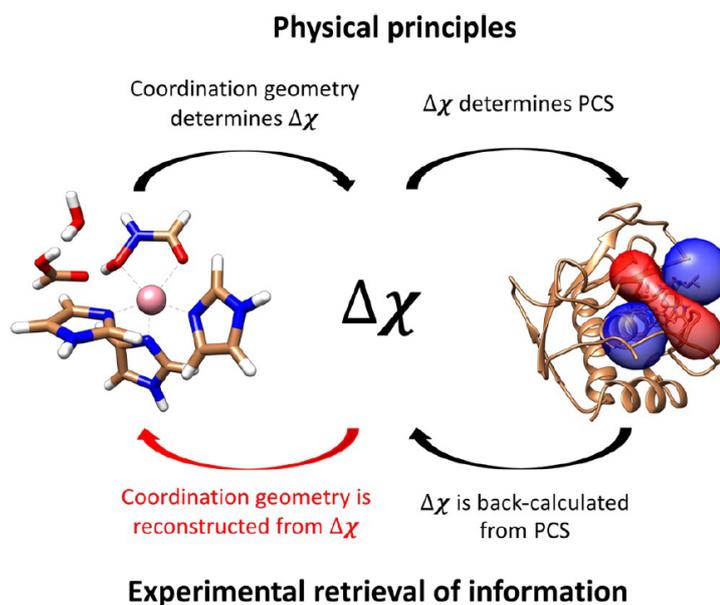


FIGURE 3.11 – Les principes physiques établissent une corrélation entre la géométrie de coordination et le déplacement de pseudocontact par le biais de $\Delta\chi$ (en haut). Alors que $\Delta\chi$ est facilement rétrocalculée à partir du déplacement de pseudocontact, la reconstruction de la géométrie de coordination à partir de $\Delta\chi$ (en bas à gauche) est nouvelle et est au cœur du travail de Ravera. Figure extraite de l'article de Ravera. [77]

trodes paramagnétique et l'effet de la susceptibilité de bulk dans l'étude in situ des batteries par RMN, les auteurs étudient l'effet de la susceptibilité magnétique de bulk sur leur poudre et film de cathode paramagnétique. La susceptibilité magnétique de bulk [90] peut être définie par deux contributions :

- le champ de démagnétisation produit par un cristallite donné, qui dépend de la forme, de l'orientation et de la susceptibilité magnétique globale du cristallite
- le champ dipolaire interne obtenu en additionnant les contributions de tous les cristallites à l'intérieur de l'échantillon entier, qui dépend de la forme globale de l'échantillon (c'est-à-dire le récipient de l'échantillon).

Ces deux contributions produisent ce que l'on appelle le déplacement de susceptibilité magnétique de bulk et correspondent respectivement aux composantes de forme locale et macroscopique respectivement. En considérant le phénomène local, l'effet de la susceptibilité magnétique de bulk peut être simplement évalué comme la somme des interactions dipolaires entre un noyau d'une particule et les ions paramagnétiques environnants dans la même particule (effets intra-particulaires) [91, 92, 93, 94]. Bien qu'un déplacement de susceptibilité magnétique de bulk soit induit pour un noyau à l'intérieur d'une particule, si la forme de la particule est non sphérique, pour un échantillon en poudre, l'interaction dipole-

laire (locale) intraparticulaire entraînera un élargissement (inhomogène), mais ne donnera pas lieu à un déplacement de susceptibilité magnétique de bulk dépendant de l'orientation pour l'ensemble de l'échantillon, puisque les particules sont orientées de manière aléatoire. L'élargissement induit peut être moyenné sous la méthode de rotation à l'angle magique, mais il contribuera à l'intensité des bandes de rotation si la fréquence de rotation n'est pas suffisante. Si la susceptibilité magnétique du matériau est anisotrope, un effet supplémentaire, connu sous le nom de susceptibilité magnétique de bulk anisotrope se produira [94, 95], ce qui entraînera un déplacement de la courbe isotrope, même sous rotation à l'angle magique.

La RMN paramagnétique peut aussi être utilisée par des complexes paramagnétiques pour calculer le déplacement hyperfin de contact et/ou de pseudo-contact. Dans l'article de Blahut de 2021 [96], sur la détection de proton à très grande vitesse de rotation à l'angle magique pour des solides inorganiques paramagnétiques, l'expérience de corrélation entre les protons a été acquise par une corrélation entre les bandes de rotation et le spectre isotrope par la séquence aMAT (adiabatic Magic Angle Turning)[97], qui utilise un train d'impulsions de refocalisation adiabatique [98] avec des synchronisations uniques afin d'aboutir à une évolution isotrope pure dans la dimension indirect. Ces résonances peuvent être interprétées sur la base des déplacements paramagnétiques prédits à partir de la structure cristalline du composé paramagnétique.

La prédiction rigoureuse par la chimie quantique des déplacements paramagnétiques, y compris les effets du couplage spin-orbite, a été rendue possible par des développements théoriques dans la théorie de Kurland-McGarvey. [99, 100, 101] Les déplacements paramagnétiques sont calculés avec une incertitude associée au problème de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour quantifier de manière fiable les interactions hyperfines de contact.[102] Pour combler ces incertitudes, un ajustement de l'adjonction de l'échange Hartree-Fock dans les calculs DFT hybrides offre un moyen de sonder cette incertitude.[103, 104, 105, 106] Ces calculs DFT montrent la difficulté et le temps nécessaire pour réaliser ces calculs de déplacements paramagnétiques. Puisqu'il est nécessaire de connaître parfaitement la propagation de la densité de spin à travers les liaisons chimiques entre le centre métallique et le noyau observé par RMN pour calculer le couplage hyperfin de contact.[107] La figure 3.12 présente l'ajustement fait par DFT du couplage hyperfin dans la dimension indirect pour déterminer la densité de spin délocalisé par les liaisons chimiques.

Dans l'article de De Siddhartha de 2019 [15] sur l'étude de la structure magnétique local par RMN, DNP et calcul, l'étude expérimentale et théorique combinée implique l'utilisation de la RMN, la DNP et des calculs ab-initio pour sonder fermement les propriétés spatiales de la densité de spin dans un composé paramagnétique. Chaque technique expérimentale a ses

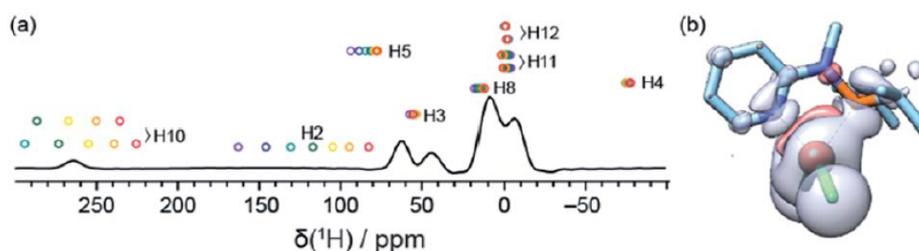


FIGURE 3.12 – (a) Projection de la dimension indirecte de l'expérience ^1H aMAT du complexe acquise à 60 kHz MAS et 11,7 T dans un rotor de 1,3 mm avec une température d'échantillon d'environ 312 K. Les cercles de couleur arc-en-ciel correspondent aux déplacements calculés en utilisant différents mélanges d'échange Hartree-Fock dans la DFT fonctionnelle hybride utilisée pour les calculs de couplage hyperfin, allant de 10% (violet) à 40% (rouge). Les signaux des groupes CH 2 et 4 n'ont pas été observés en raison de la relaxation rapide du ^1H pendant le délai d'évolution de l'aMAT. Les déplacements calculés pour H10, allant de 394 ppm (10%) à 220 ppm (40%), ne sont montrés que partiellement. (b) Contour extérieur de la densité d'électrons non appariés (à droite; bleu foncé 0,0005 u.a. et rouge -0,0005 u.a.) calculée par DFT en utilisant un mélange d'échange Hartree-Fock de 25%. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté. Figure extraite de l'article de Blahut [96]

propres spécificités et présente des avantages et des inconvénients. Alors que la DNP est une technique directe qui donne accès à une cartographie de la densité d'aimantation dans la cellule cristalline, et donc au moment magnétique du centre paramagnétique. La RMN fournit un accès indirect à la densité de spin délocalisée sur les ligands de coordination. De plus, les sensibilités des deux techniques sont très différentes. La spectroscopie RMN est extrêmement sensible aux petites quantités de densité de spin localisées sur des positions éloignées des ligands, en particulier sur les protons. La principale limite expérimentale provient de la relaxation magnétique nucléaire rapide en présence d'électrons non appariés. Cela conduit à des signaux de RMN larges ou indétectables, en particulier pour les atomes qui ont une densité de spin importante (comme l'ion métallique). En revanche, la DNP est plus sensible à une densité de magnétisation élevée. Elle permet donc de sonder l'aimantation locale sur le centre paramagnétique, mais ne donne que des estimations approximatives de l'extension de l'aimantation aux atomes de la sphère de coordination, en particulier les atomes donneurs. Les principales limitations expérimentales proviennent de l'utilisation d'instruments lourds et de la nécessité de disposer de monocristaux de grande taille. Dans l'ensemble, les techniques de RMN et de DNP fournissent des images expérimentales de la distribution de la densité de spin qui ne sont pas directement comparables, mais qui peuvent être reliées à l'aide d'une analyse de chimie quantique telle qu'une combinaison de calculs KS-DFT.[108] Dans le travail de Siddhartha, l'approximation du dipôle ponctuel a été utilisée, qui est l'ap-

proche la plus populaire pour l'extraction de la contribution de pseudocontact des déplacements paramagnétiques δ^{PC} . La comparaison des résultats expérimentaux avec les résultats des calculs ab-initio a souligné les différentes limites du modèle dipôle ponctuel, qui diffèrent selon la nature des noyaux sondés.

Dans l'article de Rihards Aleksis et Andrew J. Pell de 2021 [109] sur la séparation des interactions de déplacements quadripolaire et paramagnétique par RMN en rotation, Aleksis et Pell ont utilisés plusieurs types de séquences pour permettre la séparation des déplacements quadripolaire de premier ordre et les déplacements paramagnétiques mais seule la séquence PASS [110, 111] a permis la séparation complète. La séquence PASS est une séquence d'impulsion qui originalement permet la séparation de la partie isotrope et anisotrope du déplacement chimique. Cette séquence a permis d'obtenir les paramètres du tenseur du gradient du champ électrique et du déplacement isotrope en ajustant la projection du déplacement isotrope et quadripolaire. L'anisotropie et l'asymétrie du déplacement correspondent très bien entre les expériences statiques et MAS. Cependant, des différences significatives sont observées dans les valeurs des angles d'Euler reliant les deux tenseurs, qui sont très probablement dues à la perturbation des intensités des bandes de rotation résultant des effets des impulsions finies. Néanmoins, la séquence PASS est une excellente expérience qui fournit des paramètres RMN cohérents avec les méthodes statiques lorsque les effets d'impulsions finies et les imperfections d'impulsions sont faibles.

3.4.1 Conclusion

Nous avons défini dans ce chapitre comment réagit l'électron dans une molécule paramagnétique en présence d'un champ magnétique externe et fait une présentation des méthodes permettant d'obtenir une information sur le magnétisme local.

Dans le prochain chapitre, nous allons présenter les différentes calibrations et expériences faites pour réaliser nos expérience afin d'obtenir nos spectres de RMN et utiliser le modèle présenté par la suite pour avoir une information sur le magnétisme local.

4

Méthodologie

Sommaire

4.1 Contexte	57
4.2 Échantillons	58
4.3 Expériences réalisées	58
4.3.1 Protocole de synthèse des oxalates de lanthanide	58
4.3.2 Mesures par Diffraction de Rayon X sur poudre et monocristal	61
4.3.3 Mesures magnétiques	62
4.3.4 Acquisition RMN	62
4.3.5 Calibration des expériences RMN	64
4.4 Calcul de la contribution du tenseur de déplacement chimique diamagnétique	69
4.5 Modèle et programmation	72

4.1 Contexte

Ce travail est né suite à la collaboration entre M. Nicolas Claiser et M. Gwendal Kervern qui avait proposé d'étudier la détermination du tenseur de susceptibilité magnétique d'un des composés paramagnétiques que le doctorant de M. Nicolas Claiser synthétisait. Ce composé se devait d'être simple à analyser par RMN du solide, c'est pourquoi, le choix s'est fait pour une série de complexes d'oxalate de lanthanide isostructuraux. Par la suite de ce travail, j'ai effectué la synthèse de ces cristaux [112, 113] puisque, lors des mesures de diffraction sur poudre et des mesures magnétiques des composés de M. Nicolas Claiser, des impuretés ont été observées dans ces échantillons.

4.2 Échantillons

Comme dit précédemment, notre étude s'est faite sur des complexes d'oxalate de lanthanide de formule $[\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 9,5\text{H}_2\text{O}]$ avec $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ et Dy [114]. Nous avons utilisé ces complexes, puisqu'ils sont isostructuraux, facilement analysables par RMN du solide et synthétisables en quantité suffisante pour remplir des rotor de 4 mm.

Le protocole de synthèse appliqué pour tous ces complexes est présenté dans la partie suivante, il est basé sur le principe de diffusion dans un gel comme le montre la figure 4.1.

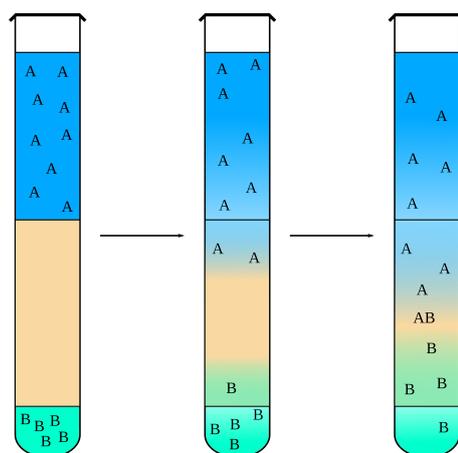


FIGURE 4.1 – Synthèse par diffusion dans un gel d'agarose. Le réactif A, ici l'acide oxalique, est mis comme surnageant par rapport au gel d'agarose, et le réactif B, le chlorure de lanthanide, mis dans le gel d'agarose, entre les deux réactif se trouve un tampon de gel d'agarose. De gauche à droite, évolution au cours du temps

Nous avons fait varier plusieurs paramètres de la synthèse comme la concentration du chlorure de lanthanide, la concentration de l'acide oxalique, la température et le tampon d'agarose. Pour cela, nous avons utilisé deux types de verrerie pour permettre cette diffusion, un tube à essai et un tube à essai soudé à un ballon de 200 mL. Un schéma représentant le montage de notre protocole est présenté par la figure 4.2.

4.3 Expériences réalisées

4.3.1 Protocole de synthèse des oxalates de lanthanide

La synthèse de nos cristaux d'oxalate s'est faite par principe de diffusion dans un gel d'agarose. Cette cristallisation s'est faite dans un premier temps dans des tubes à essais. Après plusieurs tests, nous avons remarqué que plus la concentration de l'acide oxalique était faible, plus nos cristaux présentaient de grandes dimensions et des facettes brillantes.

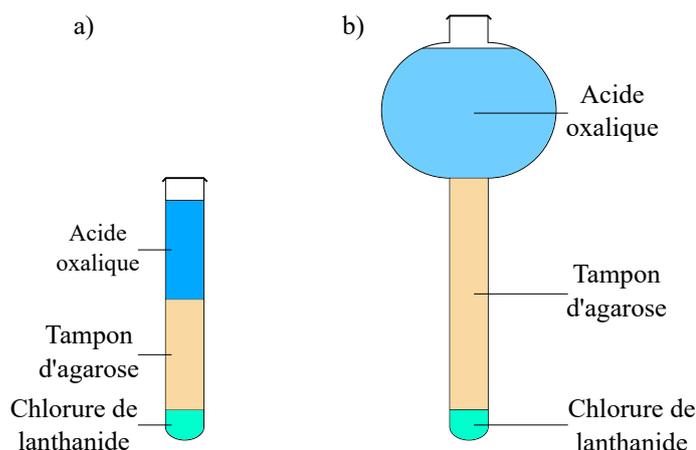


FIGURE 4.2 – Schéma représentant notre protocole de synthèse par diffusion dans un gel. a) Synthèse dans un tube à essai b) Synthèse dans un tube à essai soudé à un ballon

D'où la création de la deuxième verrerie présentée dans la figure 4.2, nous permettant de diluer fortement la concentration de l'acide oxalique sans changer sa quantité de matière. Le deuxième paramètre le plus influent pour la bonne cristallisation de nos complexes d'oxalate est la température de cristallisation. Plus la température est élevée, plus la formation de nos cristaux est rapide et de meilleur qualité. Mais, il faut faire attention à la température, puisque la température de gélification de l'agarose est proche de 80°C. De plus, une autre réaction à lieu dans le gel lorsque nous sommes à haute température, la réaction de Maillard qui est une réaction entre les sucres et protéines qui ronge et brunit le gel. Cette réaction est d'autant plus rapide que la température est haute. [115]

Le tableau 4.1 présente le protocole de synthèse réalisé pour les complexes que nous avons analysés par RMN. RI04 est le composé d'oxalate de praséodyme, RI109 l'oxalate de néodyme et RI300 l'oxalate de cérium. Le protocole complet de nos expériences est détaillé dans les annexes A.1 et les tableaux des différentes synthèses réalisées sont présentés de l'annexe B.1 à B.8.

Nous en avons conclu que les conditions idéales étaient d'avoir une concentration en acide oxalique de 0,05 mol.L⁻¹ dans un volume de 200 mL, et une température entre 50 et 60°C. La durée minimum pour voir l'apparition de nos cristaux est d'environ 3-4 jours et suivant la température à laquelle les cristaux sont synthétisés, nous pouvons extraire nos cristaux après 2 à 3 semaines de synthèse.

Tableau 4.1 – Tableau représentant la synthèse des complexes étudiés

Échantillons		RI04 (Pr)	RI109 (Nd)	RI300 (Ce)
Verrerie		Tube à essai	Tube-ballon	Tube-ballon
Acide oxalique	Volume (mL)	10	200	200
	Concentration (mol/L)	0,5	0,05	0,05
Tampon d'agarose	Épaisseur (cm)	1	15	15
	Volume (mL)	1	1	1
	Concentration (mol/L)	1	2	2
Chlorure de lanthanide	Volume d'agarose utilisé			
	pour introduire le chlorure de lanthanide (mL)	10	5	5
Température (°C)		ambiante	60	60

4.3.2 Mesures par Diffraction de Rayon X sur poudre et monocristal

Après avoir synthétisé nos cristaux, nous avons fait une mesure par diffraction des rayons X sur monocristal dans un premier temps pour avoir la structure cristallographique de nos composés, grâce à un diffractomètre Bruker D8 Venture, ces mesures ont été réalisées par M. Emmanuel Wenger au CRM². Les complexes cristallisent dans une structure monoclinique $P2_1/c$ avec les paramètres de maille présentés dans le tableau 4.2.

Tableau 4.2 – Paramètres de maille des complexe d'oxalate de praséodyme et néodyme

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
Oxalate de praséodyme	11,261	9,567	10,330	90	114,834	90
Oxalate de néodyme	11,200	9,548	10,268	90	114,771	90

Des mesures par diffraction des rayons X sur poudre faites par M. Laurent Le Pollès à Rennes ont permis de confirmer l'isostructuralité des complexes. Ces mesures ont ainsi été effectuées sur les complexes de praséodyme, néodyme et cérium grâce à un diffractomètre Xpert Pro Pan-Analytical. La figure 4.3 montre que les trois diffractogrammes des complexes paramagnétique sont similaires. Les pics de diffractions ayant les plus grandes intensités ont la même position 2θ pour les trois complexes paramagnétiques. Nous observons également les mêmes motifs des pics de diffractions pour le complexe de lanthane mais avec une présence de bruit plus élevé.

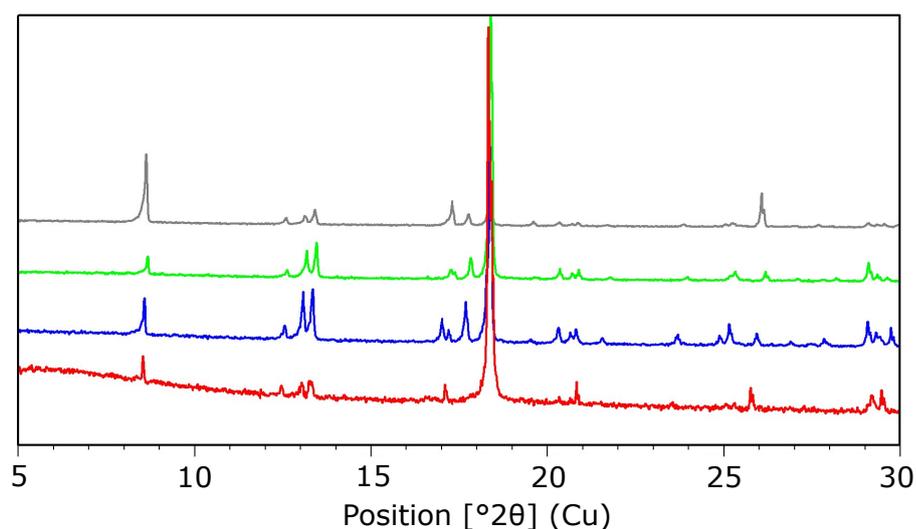


FIGURE 4.3 – DRX sur poudre des composés de $[\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 9,5\text{H}_2\text{O}]$ avec du haut vers le bas Ln=Nd (gris), Ln=Pr (vert), Ln=Ce (bleu) et Ln=La (rouge)

4.3.3 Mesures magnétiques

Après les mesures cristallographiques, nous avons effectué des mesures magnétiques pour ces composés grâce à un magnétomètre SQUID MPMS XL-5 Quantum Design, ces mesures ont été effectuées par M. Thierry Guizouarn à Rennes. Les résultats des mesures de susceptibilité magnétique macroscopique, où l'échelle est réduite à un centre paramagnétique, l'inverse de la susceptibilité magnétique locale est présenté sur la figure 4.4. Nous avons ajusté la susceptibilité magnétique locale avec une loi de Curie-Weiss (équation 4.1) en prenant en compte la partie linéaire de la courbe $1/\chi = f(T)$ (entre 100 K et 300 K). Ceci nous a permis de déterminer la constante de Curie et la température de Weiss pour chacun de nos composés. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.3.

$$\chi_m = \frac{C}{T - \theta_p} + \chi_0^{dia} \quad (4.1)$$

avec C la constante de Curie, T la température en K, θ_p la température de Weiss en K et χ_0^{dia} la susceptibilité magnétique diamagnétique que nous négligerons puisque $\chi_0^{dia} \ll \frac{C}{T - \theta_p}$

Nous avons utilisé ces paramètres pour estimer la valeur attendue pour χ_{iso} dans chacune de nos expériences et la comparer à celle donnée par le modèle que nous présenterons dans la suite de ce chapitre.

Tableau 4.3 – Paramètres de Curie-Weiss pour les oxalates de lanthanide paramagnétiques

Composé	Constante de Curie ($\text{\AA}^3 \cdot \text{K}$)	Température de Weiss (K)
Ce	15,13	-28,3
Pr	34,71	-52,6
Nd	34,24	-46,4

4.3.4 Acquisition RMN

Pour réaliser nos expériences de RMN, plusieurs types de calibration ont été faites, et présentées par la suite. Ces calibrations sont nécessaires, puisque nous travaillons avec des composés paramagnétiques où l'acquisition se fait sur une très grande largeur spectrale, et donc avoir le maximum d'information possible grâce à nos spectres de RMN. Le descriptif du spectromètre RMN utilisé pour réaliser nos expériences est dans l'annexe A.2

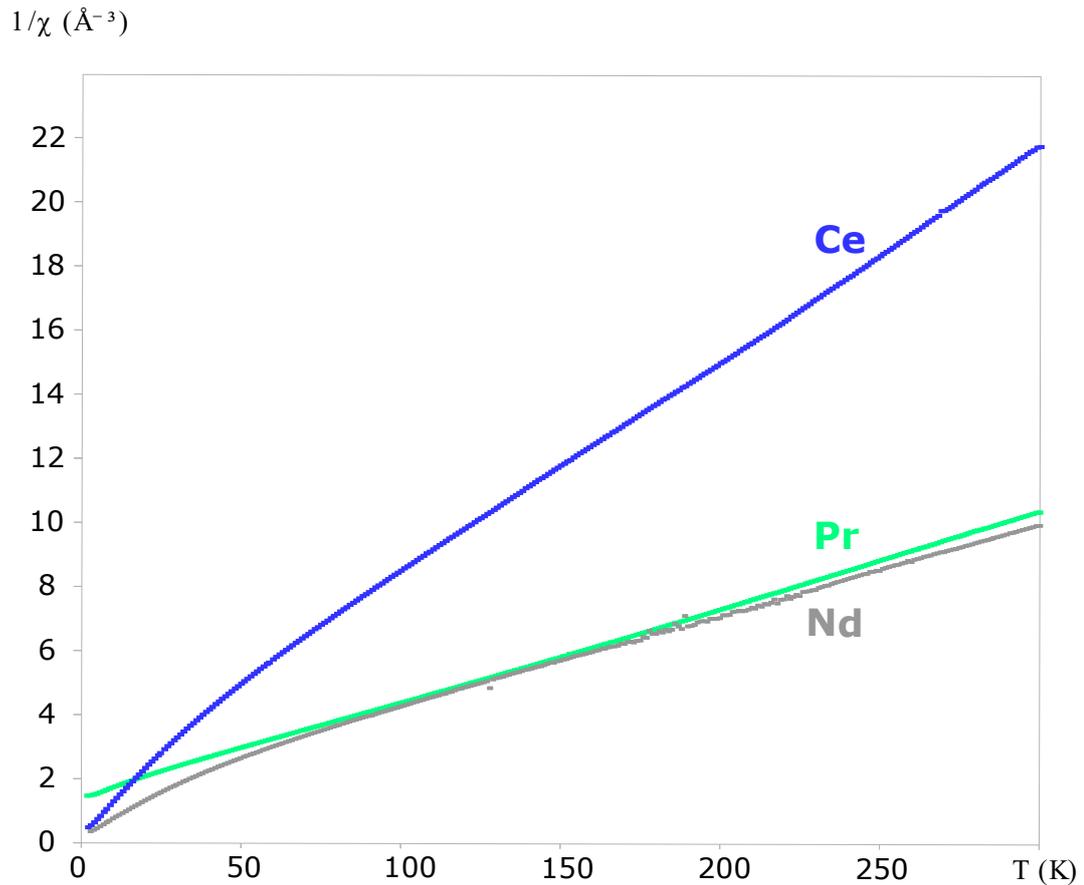


FIGURE 4.4 – La susceptibilité magnétique isotrope inverse mesurée par SQUID pour les composés poudres d'oxalate de cérium, de praséodyme et de néodyme à un champ de 5T. Les résultats correspondent à la valeur de la mesure macroscopique réduite à un centre magnétique. Ces données ont été ajustées avec une loi de Curie-Weiss basée sur la partie linéaire de chaque courbe (100-300 K)

4.3.5 Calibration des expériences RMN

Calibration de la température

La calibration de la température a été réalisée grâce à un échantillon de nitrate de plomb qui a été mesuré à différentes vitesses de rotation à l'angle magique sous un flux d'air à température contrôlée. Un exemple de l'acquisition du spectre du nitrate de plomb à une fréquence de 7500 Hz pour différentes températures est présenté grâce à la figure 4.5.

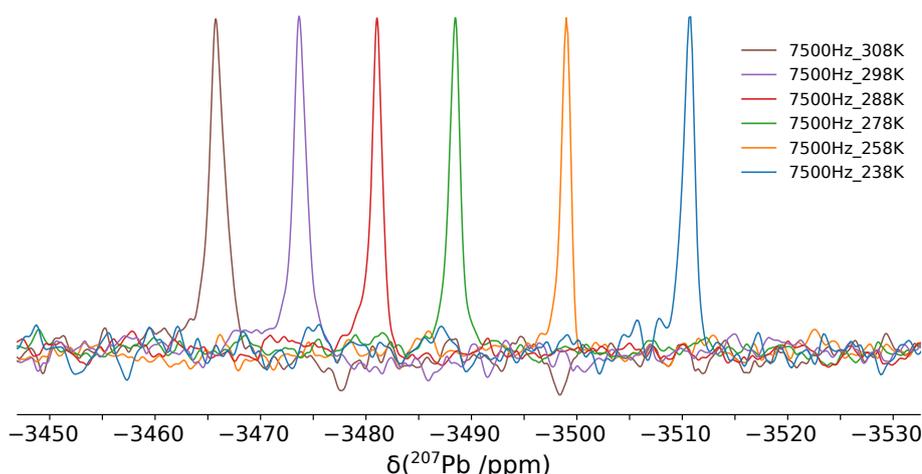


FIGURE 4.5 – Superposition des spectres ^{207}Pb du nitrate de plomb à une fréquence de rotation de 7500 Hz pour différentes températures. Détails de l'acquisition dans l'annexe A.3

Après avoir calibré le déplacement chimique du ^{207}Pb à une faible vitesse de rotation et sans régulation de température, nous avons mesuré le déplacement chimique du ^{207}Pb à différentes températures et vitesses de rotation régulées comme présenté par la figure 4.6. Nous avons utilisé la valeur de -0.749 ppm/K dans l'article de Guan pour estimer la température à l'intérieur du rotor en comparant le déplacement à la référence à une faible vitesse de rotation et sans régulation.[116]

Calibration du déplacement chimique

Le travail réalisé durant cette thèse se concentre sur le ^{13}C . Pour chaque mesure de RMN, le déplacement chimique a été calibré avec un échantillon d'adamantane.[117]

Calibration de l'impulsion SHAP

Comme l'acquisition des spectres RMN sur la série des oxalates de lanthanides s'étend sur 200 kHz, le temps d'échantillonnage est plus court que le délai minimum de l'amortissement de la résonance de l'antenne imposé par le logiciel Bruker (le paramètre DE ne peut pas

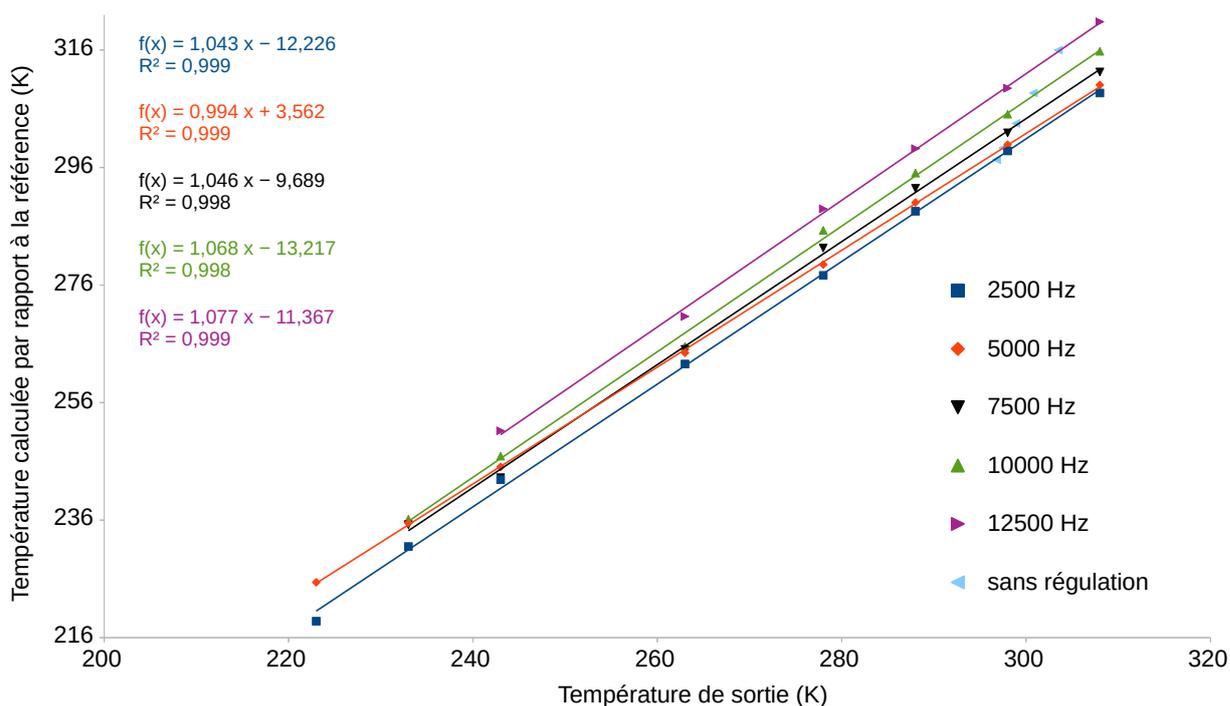


FIGURE 4.6 – Calibration de la température par du nitrate de plomb à différentes vitesses de rotation

être plus court que $6,5 \mu\text{s}$). Afin de ne pas rater les premiers points du FID, il faut mettre en place un écho de spin synchronisé avec le rotor pour permettre un cycle d'impulsions.

Une impulsion radiofréquence rectangulaire n'est en général pas suffisante pour inverser le spectre RMN sur une largeur spectrale trop importante. Dans le cas des complexes d'oxalates de lanthanides, la largeur spectrale en ^{13}C peut atteindre des valeurs jusqu'à 150 kHz pour les complexes de praséodyme et de néodyme sur le spectromètre 300 MHz. Or sur cet appareil, avec la sonde 4 mm, les puissances RF disponibles pour le carbone ne permettent pas d'obtenir des impulsions plus courtes que $6,12 \mu\text{s}$ pour une inversion (rotation des spins de 180° , soit une puissance maximum de 80 kHz environ).

La transformée de Fourier de l'impulsion rectangulaire d'inversion (c'est à dire d'une fonction porte unité de largeur $\tau_p = 6,12 \mu\text{s}$) est une fonction sinus cardinal pour laquelle la valeur est supérieure à 0,9 sur une bande de fréquence de largeur $1/\pi\tau_p$. Ceci représente une largeur spectrale d'inversion à 90% de l'ordre de 50 kHz, bien plus faible que les 150 kHz imposés par le paramagnétisme dans le système étudié.

Afin de répondre à ce problème, nous avons choisi d'utiliser des impulsions adiabatiques courtes à haute puissance (SHAP [98]) dans un double écho synchronisé avec le rotor. Dans toutes les expériences présentées dans ce travail, une impulsion TanhTan de $100 \mu\text{s}$, balayant une largeur de bande de 1 MHz sous une puissance RF de 80 kHz, a été utilisée pour le double

écho synchronisé avec le rotor.

Nous avons choisi ce design d'impulsion après avoir estimé l'efficacité et la bande passante grâce aux critères proposés dans l'article de Kervern et al. [98], et vérifié expérimentalement l'efficacité de l'inversion comme on peut le voir sur la figure 4.7.

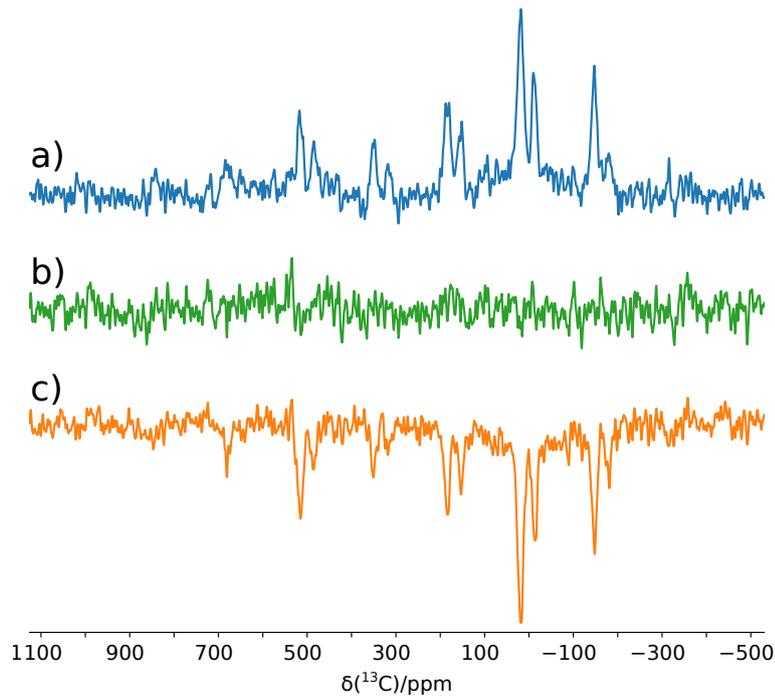


FIGURE 4.7 – Vérification expérimentale de l'efficacité de la SHAP. En a), une acquisition directe du spectre ^{13}C de $[\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $9,5\text{H}_2\text{O}$ sous MAS à 12,5 kHz. En c), la récupération de l'inversion effectuée sur le même échantillon et dans les mêmes conditions, avec une impulsion d'inversion étant une impulsion TanhTan de $100\ \mu\text{s}$, balayant une largeur de bande de 1 MHz sous une puissance RF de 80 kHz. Le spectre présenté en b) est la somme des spectres a) et c). Détail de l'acquisition des spectres en annexe A.4

Le facteur de qualité de l'inversion complète des spins grâce à une impulsion SHAP dépend de l'amplitude $\omega_{1,max}$, la fréquence de Larmor ω_0 , la fréquence de rotation ω_r et l'anisotropie $\Delta\delta$. Ce facteur de qualité vaut si l'anisotropie de déplacement est dominant

$$\frac{1}{Q} = 1,41 \frac{\omega_r \Delta\delta \omega_0}{\omega_{1,max}^2} \quad (4.2)$$

En prenant l'exemple pour l'oxalate de praséodyme, nous obtenons un facteur de qualité de 6,90.

Évaluation de la réponse de la sonde

Nous avons vérifié la réponse de la sonde avec l'adamantane par acquisition de double écho adiabatique avec la même impulsion SHAP que nos composés paramagnétiques, avec un découplage hétéronucléaire ^1H et décalages variables du ^{13}C . Les résultats sont présentés dans la figure 4.8.

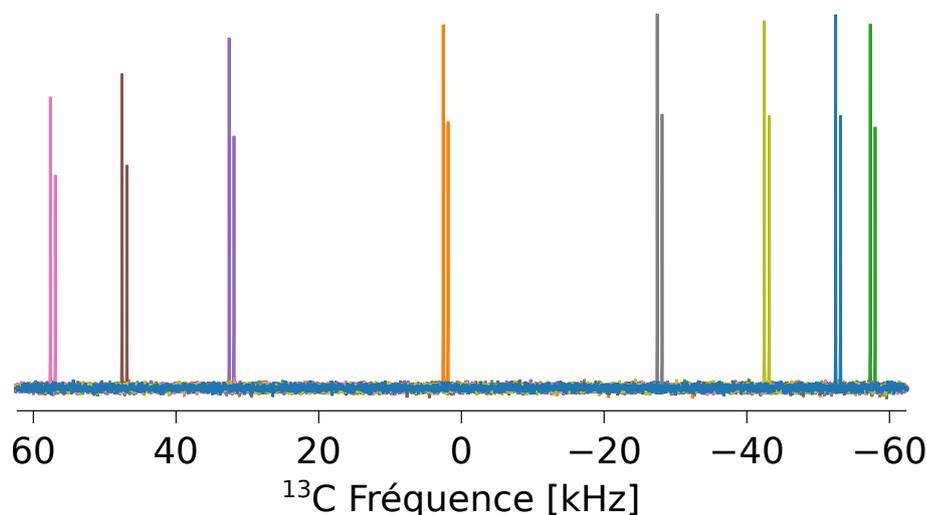


FIGURE 4.8 – Acquisition directe à différents offsets des spectres du ^{13}C sous rotation à l'angle magique de l'adamantane par découplage hétéronucléaire ^1H . Détail de l'acquisition du spectre en annexe A.5

Cette figure montre qu'il y a une petite perte d'intensité sur le bord de la fenêtre d'acquisition de 125 kHz mais étant donné qu'elle est inférieure à 10% et qu'elle concerne la gamme de haute fréquence de nos spectres où les intensités des bandes de rotations sont les plus faibles, nous avons estimé qu'elle ne peut pas affecter nos mesures de manière significative.

Mesure expérimentale et ajustement du CSA diamagnétique

Afin de consolider les résultats apportés par le calcul DFT pour la contribution diamagnétique du CSA, nous avons mesuré le tenseur du CSA dans l'oxalate de lanthane isostructural. Nous avons acquis un spectre MAS basse vitesse que nous avons traité avec le logiciel ssNake [118] comme nous pouvons le voir sur la figure 4.9. Nous avons utilisé les capacités d'ajustement de ce logiciel pour extraire les paramètres du tenseur de déplacement chimique :

$$-\delta_{iso} = 173,2 \text{ ppm}$$

$$-\Delta\delta = 71,9 \text{ ppm}$$

$$-\eta = 0,377$$

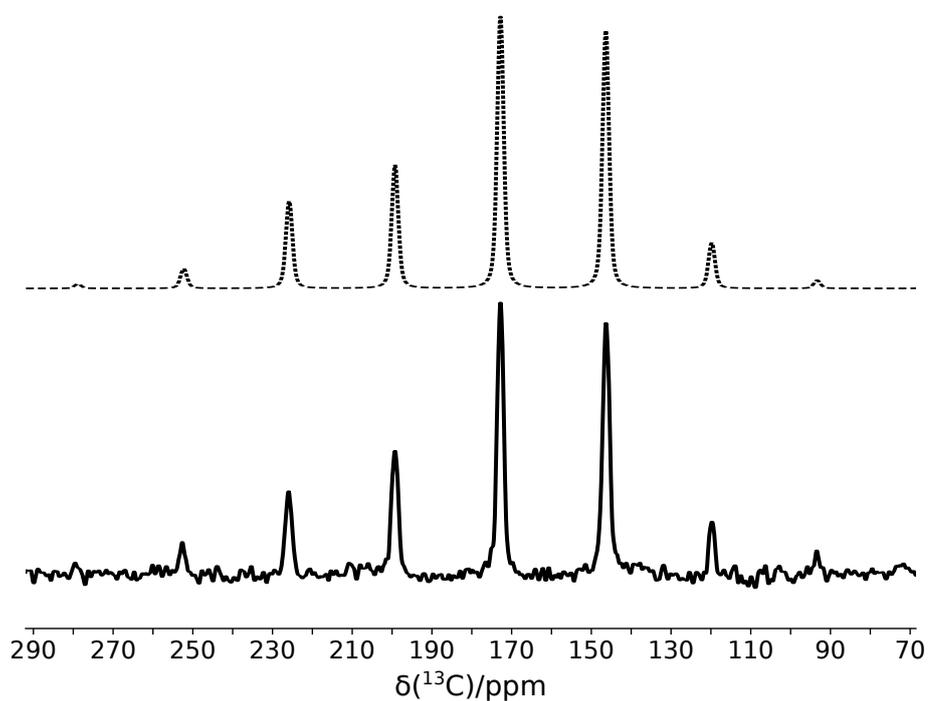


FIGURE 4.9 – Ajustement du tenseur CSA du complexe d’oxalate de lanthane. Le spectre expérimental (en bas, uni) a été acquis en acquisition directe à 7,05 T en rotation à l’angle magique à 2 kHz avec un découplage hétéronucléaire spinal 64 100 kHz, et l’ajustement (en haut, pointillé) a été réalisé par le logiciel ssNake [118]. Détail de l’acquisition en annexe A.6

Acquisition des spectres des complexes paramagnétiques

Nous avons acquis nos spectres sous rotation à l'angle magique à 8 kHz pour le composé d'oxalate de cérium et 7,5 kHz pour l'oxalate de néodyme, car ils présentaient une ligne plus étroite que l'oxalate de praséodyme où la rotation était de 12,5 kHz. Les spectres résultants sont présentés dans la figure 4.10 et montrent la largeur de bande réelle qui était nécessaire pour une telle acquisition (environ 1500 ppm @ 75,49 MHz \approx 120 kHz).

4.4 Calcul de la contribution du tenseur de déplacement chimique diamagnétique

Un calcul DFT a été fait pour déterminer la contribution du tenseur de déplacement chimique diamagnétique pour confirmer l'orientation de ce tenseur dans le cristal

Les paramètres RMN ont été calculés sur la phase cristalline $[\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, 9,5 H_2O . Les calculs ont été effectués dans le cadre du formalisme de la jauge incluant les ondes augmentées projetées (Gauge Including Projected Augmented Wave pour GIPAW [119, 120]) tel qu'implémenté dans le programme CASTEP, version 20 [121]. Les fonctions d'échange et de corrélation PBE, les pseudopotentiels ultrasouples générés à la volée, une expansion des ensembles de base à ondes planes jusqu'à une coupure d'énergie de 1100 eV, et un échantillonnage de la zone de Brillouin jusqu'à une grille de $6 \times 6 \times 6$ k-points ont été utilisés.

Les calculs GIPAW donnent accès aux tenseurs de blindage absolu (σ). La diagonalisation de la partie symétrique de ces tenseurs permet de déterminer leurs valeurs propres. En changeant de base pour passer du tenseur de blindage au tenseur de déplacement chimique et en utilisant la convention de Haeberlen, les trois valeurs propres peuvent être ordonnées de la manière suivante : $|\delta_{zz} - \delta_{iso}| \geq |\delta_{xx} - \delta_{iso}| \geq |\delta_{yy} - \delta_{iso}|$ et les paramètres RMN peuvent être déduits de la manière suivante

$$\begin{aligned}\delta_{iso} &= \frac{1}{3}(\delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz}) \\ \Delta\delta &= \delta_{zz} - \delta_{iso} \\ \eta &= \frac{\delta_{yy} - \delta_{xx}}{\Delta\delta}\end{aligned}$$

Le déplacement chimique isotrope peut ensuite être évalué en utilisant la relation $\delta_{iso} = \delta_{ref} - \delta_{iso}$ où δ_{ref} peut être déduit d'un calcul GIPAW sur un composé de référence. Nous n'avons cependant pas effectué de calcul sur un composé de référence, considérant que la valeur isotrope mesurée expérimentalement (173,85 ppm) était suffisamment précise pour être considérée comme la valeur de référence.

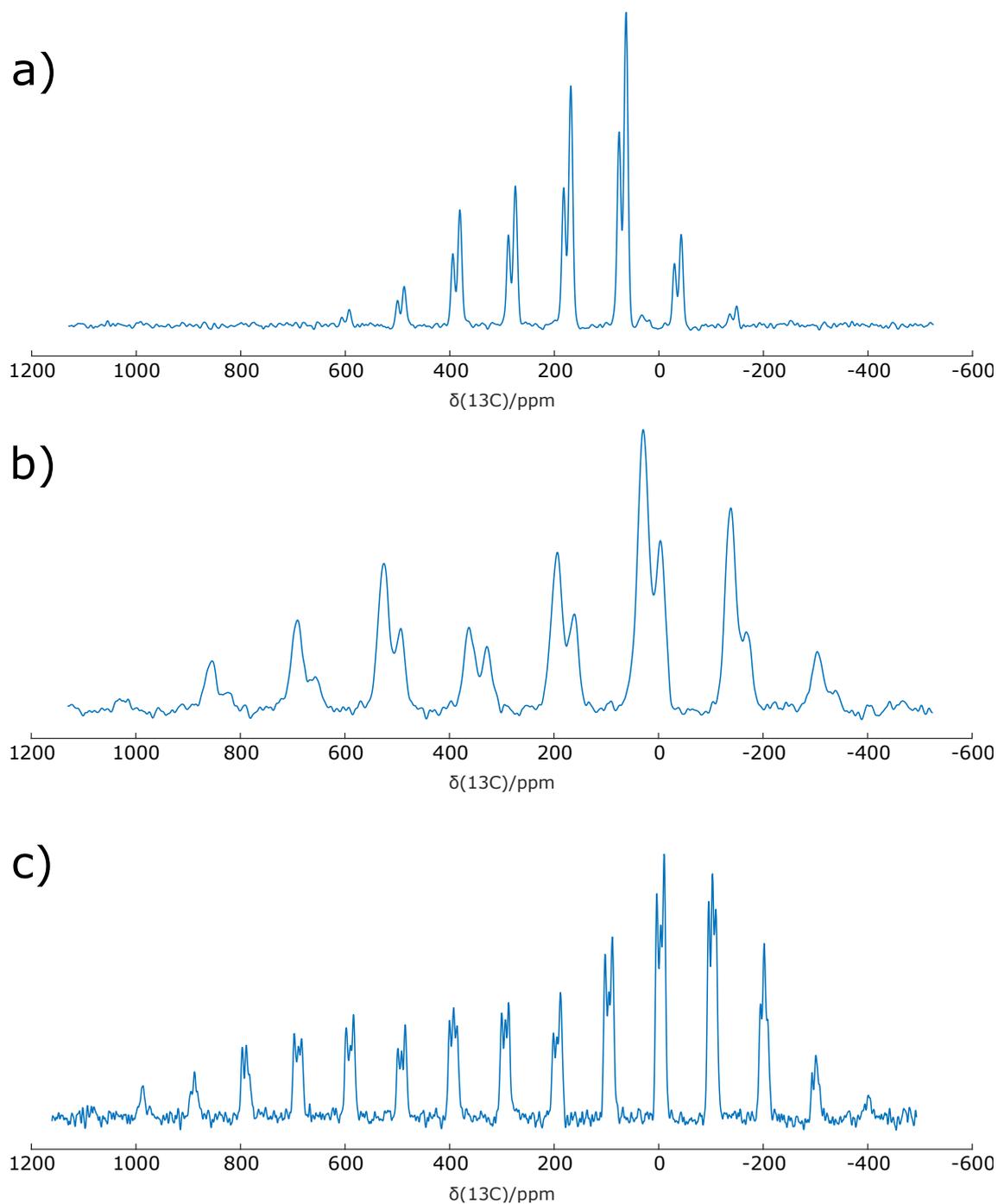


FIGURE 4.10 – Spectres ^{13}C expérimentaux des complexes de lanthanide a) l'oxalate de cérium à une vitesse de rotation à l'angle magique de 8 kHz, b) l'oxalate de praséodyme à une vitesse de rotation à l'angle magique de 12,5 kHz et c) l'oxalate de néodyme à une vitesse de rotation à l'angle magique de 7,5 kHz. Le détail expérimental de chaque spectre est donné dans l'annexe A.7

4.4. Calcul de la contribution du tenseur de déplacement chimique diamagnétique

Les résultats donnés dans le tableau 4.4 sont en parfait accord avec les données expérimentales, et les matrices tensorielles complètes (y compris l'orientation du tenseur dans le cadre cristallin) ont été utilisées dans le modèle comme contribution diamagnétique au tenseur de déplacement chimique complet.

E_{cut}	k -points	δ_{iso} (ppm)			$\Delta\delta$ (ppm)			η		
		C1	C2	C3	C1	C2	C3	C1	C2	C3
0,9 keV	$6 \times 6 \times 6$	-2,07	-1,66	-1,09	76,09	75,06	74,86	0,14	0,36	0,37
0,9 keV	$10 \times 11 \times 11$	-2,07	-1,65	-1,09	76,10	75,05	74,86	0,14	0,36	0,37
1,1 keV	$6 \times 6 \times 6$	-2,05	-1,64	-1,07	76,06	75,04	74,84	0,14	0,36	0,37

Tableau 4.4 – Valeurs des paramètres RMN ^{13}C pour les sites des carbones cristallographiquement non équivalents de la phase cristalline $[\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 9,5 \text{H}_2\text{O}$, par rapport à la valeur de l'énergie de coupure et aux valeurs de la grille de points k .

Les carbones C1, C2 et C3 représentent les trois carbones de l'unité asymétrique et la figure 4.11 représente l'orientation du tenseur de déplacement chimique diamagnétique sur les carbones de l'unité asymétrique et où l'axe principal de ce tenseur est suivant la liaison entre les deux carbones de l'oxalate.

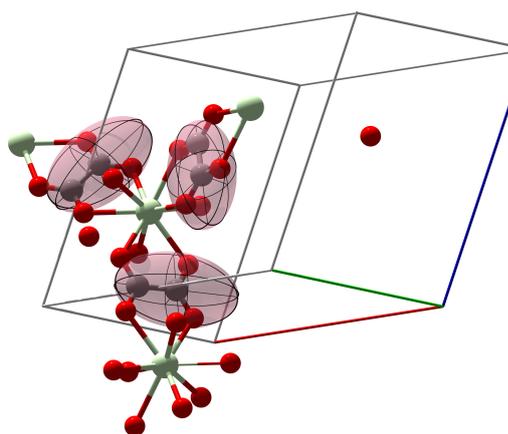


FIGURE 4.11 – Représentation des tenseurs de déplacements chimiques sur les 3 carbones de l'unité asymétrique

4.5 Modèle et programmation

La prédiction des paramètres du déplacement chimique de la RMN à l'état solide dans les systèmes paramagnétiques peut aller d'une approximation dipolaire ponctuelle du déplacement hyperfin à un calcul ab-initio complet de la contribution de contact, dipolaire et de spin-orbite paramagnétique (PSO pour Paramagnétique Spin Orbit) des spins des électrons non appariés au déplacement paramagnétique. Cette dernière peut donner des résultats extrêmement précis mais nécessite une énorme puissance de calcul pour obtenir un seul spectre RMN à l'état solide. [122, 123, 97, 124]

Notre modèle est basée sur la recherche d'un accord optimal entre les données expérimentales et les prédictions théoriques, la méthode que nous voulons utiliser est de calculer un grand nombre de spectres RMN du solide paramagnétique sur la base des structures cristallines et des structures magnétiques locales.

Dans cette étude, nous allons postuler une forme pour la structure magnétique locale basée sur les 6 paramètres libres du tenseur de rang 2 de la susceptibilité magnétique locale. Le tenseur de susceptibilité \mathbf{X}_0 de l'unité asymétrique est paramétré, et les tenseurs \mathbf{X}_j de tous les autres centres paramagnétiques du cristal sont déduits des opérations de symétrie dans le groupe cristallin.

Une fois que les tenseurs de susceptibilité magnétique dans le cristal ont été paramétrés, nous avons utilisé l'approximation semi-empirique du dipôle ponctuel pour le calcul rapide des spectres RMN. Dans ce modèle, nous calculons l'interaction hyperfine entre chaque noyau observable en RMN et un ensemble de dipôles ponctuels magnétiques pour lesquels le moment magnétique est piloté par le tenseur de susceptibilité magnétique. Cette approximation de dipôle ponctuel est justifiée par le fait que nous avons affaire à des complexes de lanthanides et à des noyaux qui ne sont pas directement liés au centre métallique. [20, 27]

Par conséquent, pour un cristal donné contenant n noyaux actifs RMN non équivalents dans l'unité asymétrique, un noyau i dans cet ensemble de n a un hamiltonien de blindage chimique donné par :

$$\hat{H}_i^{CS} = \hat{H}_i^{dia} + \hat{H}_i^{para} \quad (4.3)$$

où \hat{H}_i^{dia} est la contribution diamagnétique qui peut être déduite des mesures expérimentales sur les équivalents diamagnétiques isostructuraux ou calculée ab-initio.

Nous négligeons l'interaction de contact car la littérature a montré que dans la plupart des cas où le noyau observé n'est pas directement lié au lanthanide, le déplacement chimique de contact, qu'il vienne de la délocalisation du spin électronique, absente dans les lanthanides, ou par spin-polarisation via les liaisons chimiques, est inobservable. [20]

De plus, d'un point de vue expérimental, nous avons des preuves fortes de cette absence.

En effet, nous travaillons sur un série isostructurale de complexes de lanthanides. Or W. Burton Lewis a démontré que dans un tel cas, la constante de contact A restait constante pour les différents éléments de la série, et que l'effet du contact, s'il existe, est alors proportionnel au moment magnétique électronique moyen.

$$\delta_{con} = \frac{1}{\mu_0} \frac{A}{\hbar} \frac{g_J - 1}{\gamma_I \mu_B g_J} \chi \quad (4.4)$$

Or, dans les spectres que nous avons acquis, nous avons montré que les déplacements chimiques isotropes des oxalates de praséodyme et de néodyme sont très différents alors qu'ils ont une susceptibilité magnétique isotrope quasi identique. Ceci tendrait à montrer que χ_{iso} seul ne suffit pas à expliquer le déplacement chimique isotrope paramagnétique observé.

Les écarts au déplacement chimique isotrope de l'oxalate de lanthane observés sont plus important pour l'oxalate de praséodyme que pour l'oxalate de néodyme. S'il y avait une contribution de contact de Fermi – forcément identique dans ces deux cas – au déplacement chimique paramagnétique isotrope, on pourrait éventuellement argumenter que les effets de pseudo-contact contribueraient à cette différence. Dans ce cas, l'oxalate de néodyme, devrait présenter une anisotropie de susceptibilité magnétique forte pour compenser cet effet du contact. Or l'anisotropie de susceptibilité magnétique de l'oxalate de néodyme est nécessairement faible au vu de la largeur de raie inhomogène observée dans ce cas [90, 93]. Ceci montre que, s'ils existent, les déplacements chimiques de contact sont faibles dans l'oxalate de néodyme, et à plus forte raison dans les autres membres de cette série. [125, 20]

Par conséquent, la contribution paramagnétique sera considérée comme purement dipolaire.

L'hamiltonien hyperfin pour le noyau i entouré d'un ensemble de j centres paramagnétiques devient :

$$\hat{H}_i^{para} = \frac{\mu_0 \gamma_I}{4\pi} \sum_j \frac{1}{r_{ij}^3} \left[3 \frac{(\vec{I}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\mathbf{X}_j \vec{B}_0 \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^2} - \vec{I}_i \cdot \mathbf{X}_j \vec{B}_0 \right] \quad (4.5)$$

où \vec{I}_i sont les vecteurs de spin nucléaire, \vec{B}_0 le champ magnétique local, le moment magnétique local moyen de chaque centre paramagnétique j dans le cristal est donné par $\langle \mu_j \rangle = \mathbf{X}_j \vec{B}_0$, les positions relatives \vec{r}_{ij} et les tenseurs de susceptibilité magnétique locale \mathbf{X}_j des centres paramagnétiques j sont générés par les opérations de symétrie du cristal appliquées à l'unité asymétrique.

En utilisant cette approximation, les termes non séculaires de cet hamiltonien peuvent

être éliminés et le tenseur d'anisotropie du déplacement chimique Δ_{total}^i du i^{eme} noyau peut être calculé :

$$\Delta_{total}^i = \Delta_{dia}^i + \frac{1}{4\pi} \sum_j \frac{1}{r_{ij}^5} \left[3 \begin{pmatrix} x_{ij}^2 & x_{ij}y_{ij} & x_{ij}z_{ij} \\ x_{ij}y_{ij} & y_{ij}^2 & y_{ij}z_{ij} \\ x_{ij}z_{ij} & y_{ij}z_{ij} & z_{ij}^2 \end{pmatrix} - r_{ij}^2 \mathbf{1} \right] \cdot \mathbf{X}_j \quad (4.6)$$

avec Δ_{dia}^i est tenseur de rang 2 du déplacement chimique du i^{eme} noyau, et $\mathbf{1}$ la matrice identité 3×3 . [126]

Le tenseur de déplacement chimique Δ_{dia}^i a été évalué grâce à un spectre du composé diamagnétique isostructural de l'oxalate de lanthane à faible vitesse de rotation, en utilisant le logiciel ssNake pour l'ajustement des bandes de rotation. En plus de cette utilisation des données expérimentales en entrée de notre modèle, nous avons mis à profit les calculs CASTEP vus dans la section précédente pour définir l'orientation des tenseurs de déplacement chimique diamagnétiques dans le modèle. Les valeurs principales du tenseur de déplacement chimique diamagnétique calculées étant en parfait accord avec les valeurs mesurées expérimentalement sur l'oxalate de lanthane, nous avons considéré que les vecteurs propres du tenseur de blindage calculé avec CASTEP rendaient compte de la bonne orientation du tenseur de déplacement chimique diamagnétique. Nous avons donc utilisé pour Δ_{dia} le tenseur calculé avec CASTEP. [121]

Le tenseur de susceptibilité magnétique de rang 2 dans l'unité asymétrique (\mathbf{X}_0) a été paramétré avec 6 variables orthogonales indépendantes. Afin de donner des points de départ parfaitement aléatoires pour notre recherche optimale, nous avons choisi de décomposer les tenseurs \mathbf{X}_j en leurs composantes tensorielles sphériques :

$$\mathbf{X}_0 = \chi_{iso}(T) \left(\mathbf{1} + \sum_{p=-2}^{+2} a_p^{(2)} \mathbf{T}_p^{(2)} \right) \quad (4.7)$$

où $\chi_{iso}(T)$ et $a_p^{(2)}$ sont les 6 paramètres libres de notre modèle et $\mathbf{1}$ et $\mathbf{T}_p^{(2)}$ sont respectivement la matrice identité et les 5 opérateurs tenseurs normalisés de rang 2. χ_{iso} est laissé comme un paramètre libre dans notre modèle mais il peut être évalué indépendamment en mesurant la susceptibilité magnétique macroscopique de l'échantillon étudié grâce à des mesures SQUID. Nous montrerons par la suite que laisser ce paramètre libre donne un résultat en parfait accord avec les mesures SQUID.

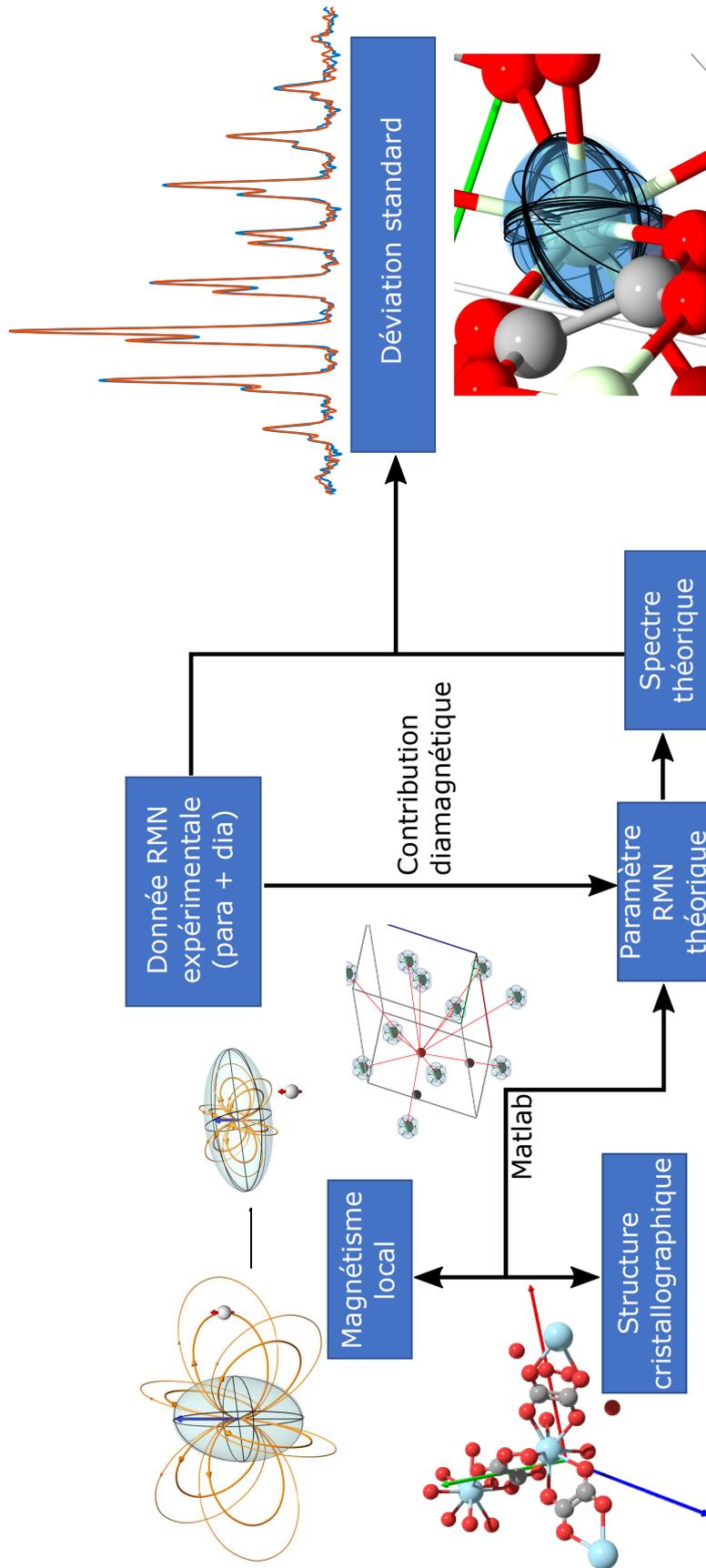


FIGURE 4.12 – Résumé de la procédure de mesure du magnétisme local : le tenseur de susceptibilité magnétique local est paramétré et les centres paramagnétiques (position et tenseur) sont générés grâce aux opérations de symétrie du cristal. Le CSA paramagnétique est calculé pour chacun des noyaux observables par RMN dans l'unité asymétrique et ajouté au tenseur diamagnétique. Le spectre est généré et évalué par rapport aux données expérimentales à la recherche d'une valeur optimale.

Les centres paramagnétiques utilisés dans ce calcul se trouvent à une distance r_{ij} du noyau observé. Afin d'optimiser le temps de calcul, la limite du rayon pour les distances r_{ij} a été évaluée avant tout calcul optimal en choisissant un tenseur de susceptibilité local aléatoire avec une estimation de la valeur isotrope basée sur la loi de Curie-Weiss. Une série de spectres a été calculée en augmentant la limite du rayon jusqu'au point où l'intégrale de deux spectres calculés consécutifs ne diffèrent pas de plus de 0,1 % au maximum. Pour l'oxalate de cérium, la limite du rayon a été fixée à 10 Å, et pour l'oxalate de praséodyme et néodyme, en raison de la susceptibilité isotrope plus élevée, il a été fixé à 20 Å. Ce calcul implique donc de prendre en compte environ 480 centres paramagnétiques, et peut être effectué en quelques quelques secondes sur un ordinateur de bureau.

Les tenseurs de déplacement chimique calculés sont donc utilisés pour simuler un spectre RMN du solide qui sera comparé aux données expérimentales. La qualité du modèle est évaluée en minimisant l'écart type entre les spectres simulés et expérimentaux. La figure 4.12 résume notre programme et l'annexe C.1 présente tout notre programme Matlab nécessaire pour notre modèle.

Bien qu'un seul ajustement puisse donner une seule valeur de tenseur pour la susceptibilité magnétique locale qui soit en parfait accord avec le spectre RMN observé, nous avons estimé l'erreur avec une procédure de type Monte-Carlo qui répète le processus d'ajustement en ajoutant du bruit dans le modèle. La qualité de chaque ajustement a été évaluée en comparant l'écart-type obtenu avec celui d'un bruit expérimental évalué sur le spectre et le FID.

Rayon de convergence

Le modèle utilisé pour cette étude rend le calcul des spectres RMN extrêmement rapide. Cependant, comme nous générons un cristal de symétrie P1 de taille apparemment arbitraire, nous devons donner une certaine précision quant au choix du rayon de coupure pour les interactions noyau-lanthanide.

Afin d'évaluer la taille appropriée pour nos simulations, nous calculons le spectre pour une structure cristalline donnée dans la série des oxalates de lanthanide, nous donnons à notre simulation un ensemble arbitraire de paramètres du tenseur paramagnétique local, avec un rayon de coupure très court (comme on peut le voir sur la figure 4.13. Par exemple, le premier spectre calculé ne prend en compte aucun centre paramagnétique). Une fois le spectre calculé, on normalise son intégrale (I_0). Ensuite, nous augmentons le rayon de coupure de 1Å et effectuons le même calcul et la même normalisation. La différence quadratique

entre les spectres n et $n - 1$ est intégrée et divisée par I_0 . Nous estimons que notre modèle converge lorsque cette valeur devient inférieure à 0,1%. Une fois ce rayon déterminé, nous le doublons pour nos simulations. Ce processus est illustré dans la figure 4.13.

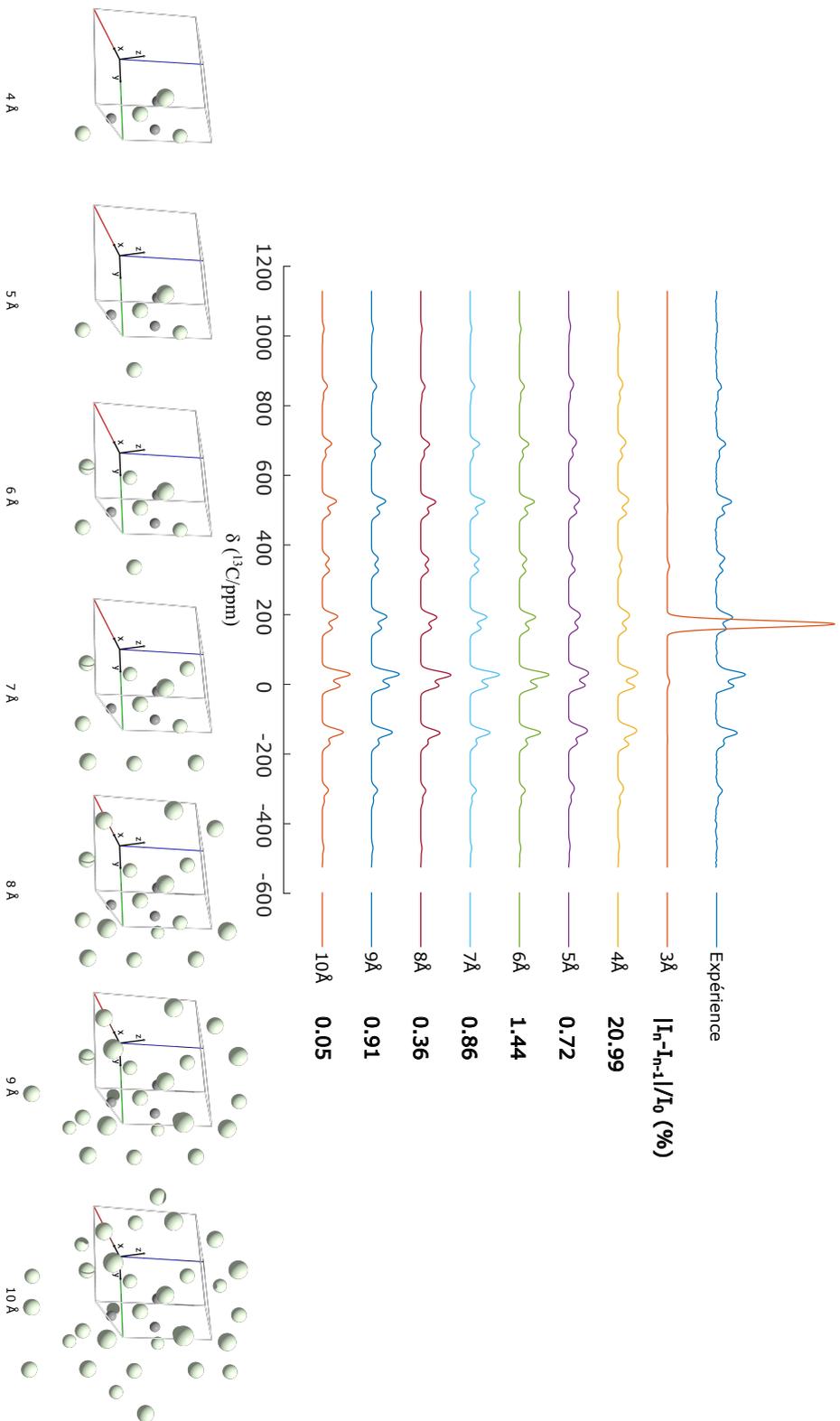


FIGURE 4.13 – Illustration de la convergence des calculs sur le composé (3). Les centres paramagnétiques pris en compte pour chaque spectre sont représentés. On arrive à une situation où jusqu'à 30 centres paramagnétiques sont nécessaires pour la convergence.

5

Application à l'étude de la série des oxalates de lanthanides

Sommaire

5.1 Détermination de la susceptibilité magnétique locale dans cette série . . .	79
5.1.1 Comparaison avec les mesures magnétiques	83
5.1.2 Attribution des résonances	86
5.2 Séparation des paramètres diamagnétiques et paramagnétiques dans le CSA pour l'oxalate de praséodyme	87
5.3 Étude sur l'oxalate mixte de lanthane et de dysprosium	96

5.1 Détermination de la susceptibilité magnétique locale dans cette série

Comme dit dans le chapitre précédent, il est très important de correctement calibrer nos expériences d'acquisition puisque nous travaillons avec des complexes d'oxalate de lanthanide, qui sont paramagnétiques.

Nous devons également nous assurer que la rotation à l'angle magique n'était ni trop rapide ni trop lente afin d'obtenir la meilleure qualité pour les mesures d'anisotropie du déplacement chimique. Dans un article de Hodgkinson et Emsley [127], il est proposé d'établir un critère de qualité pour la détermination de l'anisotropie du déplacement chimique sous rotation de l'échantillon à angle magique. Les auteurs montrent que pour la détermination de l'anisotropie, les taux de rotation de l'échantillon à angle magique doit être entre 0,15 et 0,5 fois l'anisotropie du déplacement chimique ($0,15\Delta\delta \times \nu_0 \leq \nu_{MAS} \leq 0,50\Delta\delta \times \nu_0$

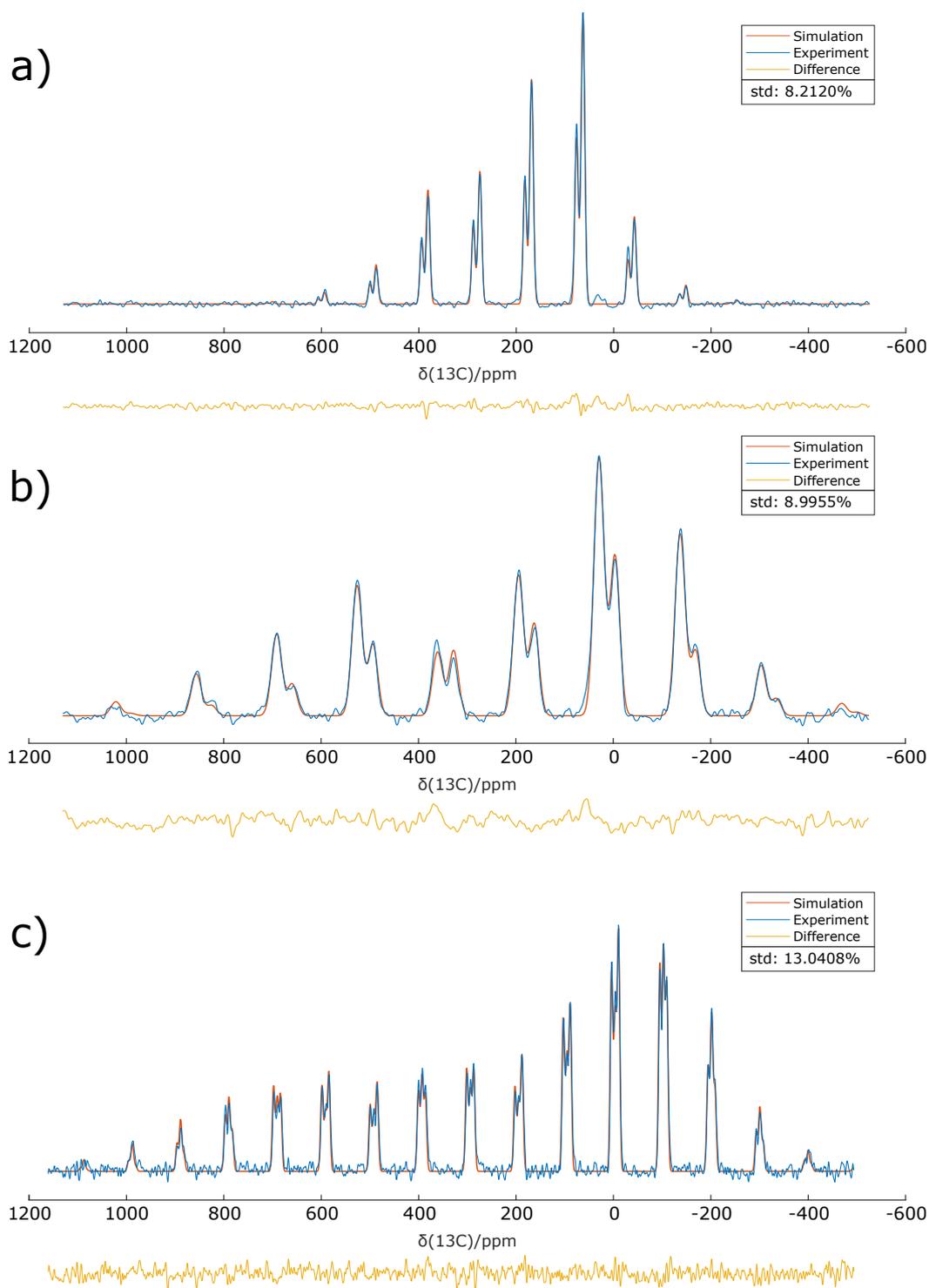


FIGURE 5.1 – Ajustement des données expérimentales pour a) l'oxalate de cérium, b) l'oxalate de praséodyme et c) l'oxalate de néodyme. En orange, nous avons les données expérimentales, en bleu le meilleur ajustement et en jaune la différence

où $\Delta\delta = \delta_{zz} - \delta_{iso}$ est le paramètre d'anisotropie et ν_0 la fréquence de Larmor). Cela permet d'avoir de meilleurs résultats pour la détermination de $\Delta\delta$ par rapport à une mesure statique. Cependant, ils affirment également que pour la détermination du paramètre d'asymétrie ($\eta = \frac{\delta_{yy} - \delta_{xx}}{\Delta\delta}$), rien n'est meilleur qu'un échantillon statique.

Afin d'essayer de maximiser la précision de nos données expérimentales, nous avons fait un compromis entre les deux critères proposés par Hodgkinson et Emsley. Nous avons également dû prendre en compte la difficulté supplémentaire posée par l'élargissement des raies dues à la susceptibilité magnétique, afin que les bandes de rotation ne se chevauchent pas [90]. Nous avons fixé notre fréquence à l'angle magique pour qu'elle corresponde à la plage inférieure du critère de détermination précise de l'anisotropie $\nu_{MAS} \geq 0,15\delta \times \nu_0$ tout en nous assurant que les bandes de rotation ne se chevauchent pas ($\nu_{MAS} > 2 \times$ largeur à mi-hauteur).

Nos procédures de réglage ont été appliquées aux spectres RMN à l'angle magique de l'oxalate de cérium à néodyme, avec l'entrée du CSA diamagnétique obtenu à partir de l'oxalate de lanthane calculés par DFT. Les résultats des ajustements optimaux sont présentés dans la figure 5.1. Il y a quelques divergences entre l'expérience et le meilleur ajustement pour l'oxalate de cérium, mais les divergences entre les expériences et les simulations du meilleur ajustement sur le praséodyme et le néodyme ne peuvent pas être distinguées du bruit dans les données RMN. Chacun de ces ajustements correspond à un tenseur de susceptibilité magnétique optimisé selon notre méthode de calcul rapide. Le programme entre la structure cristalline obtenue par diffraction des rayons X de nos échantillons et les tenseurs de déplacement chimique extraits des données expérimentales sur le composé isostructural diamagnétique.

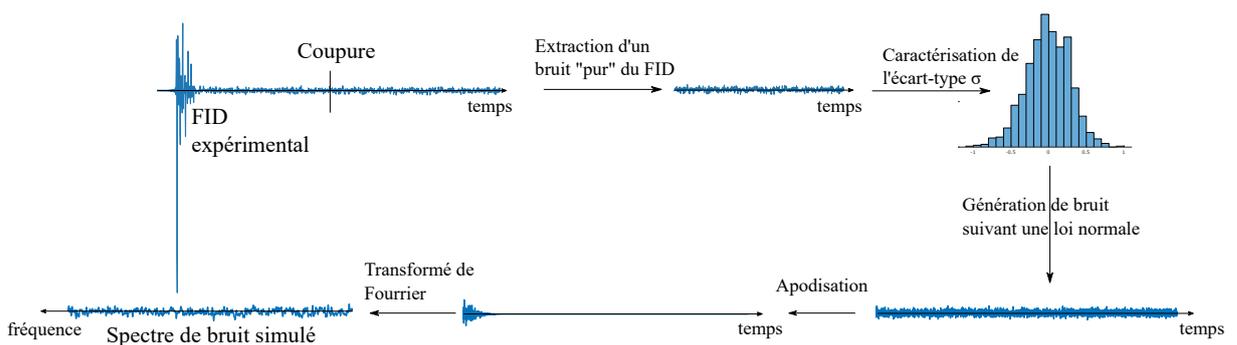


FIGURE 5.2 – Génération du bruit pour notre modèle

L'erreur sur les paramètres tensoriels a été évaluée en répétant la procédure d'ajustement 500 fois avec 500 ensembles différents de bruit ajoutés au spectre simulé. Chaque ensemble de bruit a été généré aléatoirement avec une amplitude et des caractéristiques spectrales

identiques à celles du bruit dans les spectres expérimentaux traités comme le montre la figure 5.2. Pour générer notre bruit, nous prenons les points à partir desquels seul le bruit est présent puis nous caractérisons son écart-type pour ainsi générer un bruit suivant une loi normale. La génération de ce bruit doit avoir le même nombre de point que le spectre traité pour ensuite appliquer une apodisation avec un rapport gaussien/lorentzien identique que le spectre traité. Pour finir, nous pouvons faire la transformé de Fourier de ce bruit pour ainsi ajouter ce bruit au spectre modélisé par notre programme pour la procédure d'ajustement entre le spectre simulé et expérimental.

Nous avons utilisé une base orthonormale pour la paramétrisation du tenseur de susceptibilité magnétique locale. Comme nous obtenons un ensemble de valeurs normalement distribuées pour chacun des 6 paramètres (comme on peut le voir sur la figure 5.4), cela montre la cohérence de notre modèle : il n'y a pas plus d'un minimum local dans la fonction de déviation de la moyenne quadratique décrite dans la base orthonormale de l'espace des paramètres du tenseur de susceptibilité magnétique locale. du tenseur de susceptibilité magnétique locale.

Comme on peut le voir sur la figure 5.4, chacun des paramètres déterminés par cette procédure présente une distribution normale des valeurs avec un écart-type ne dépassant pas 5% des valeurs isotropes de la susceptibilité magnétique.

L'analyse dans le cas de l'oxalate de néodyme dans la représentation d'Euler (figure 5.3) peut sembler être un point noir dans ce tableau comme le montre la figure 5.4. Cependant, il faut remarquer lorsque nous regardons cette fois-ci par la représentation d'Euler (figure 5.5, nous constatons que le paramètre d'anisotropie δ est quasi nul, donc que le tenseur de susceptibilité magnétique local est presque sphérique dans ce cas (les termes dans les décompositions des harmoniques sphériques sont inférieurs à 2 % de la valeur isotrope), et il est donc peu probable qu'il ait un système d'axes principaux bien défini puisque le tenseur local est presque sphérique.

La cohérence des faisceaux de tenseurs de susceptibilité magnétique plaide fortement pour l'unicité de la solution trouvée par notre méthode pour la recherche de la structure magnétique locale, en tenant compte les données cristallographiques et des spectres RMN du solide. Cependant, la cohérence avec d'autres mesures magnétiques doit être testée.

Lorsque nous représentons les paramètres des tenseurs de susceptibilités magnétiques non pas avec les harmoniques sphériques mais avec les paramètres d'Euler comme le montre la figure 5.5, nous pouvons voir que le paramètre d'asymétrie est très dispersé, mais cela ne semble pas avoir une très grande importance puisque la représentation des tenseurs de susceptibilité magnétique sont cohérents en ayant une seule orientation préférentielle. Les paramètres angulaires α et β sont très peu dispersés pour l'oxalate de cérium et praséo-

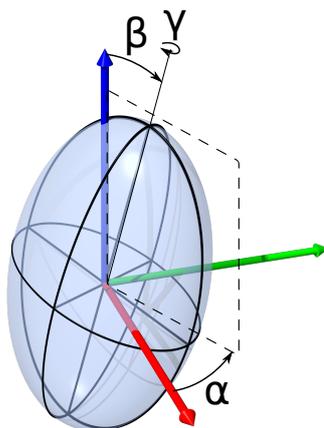


FIGURE 5.3 – Définition des paramètres d'Euler pour le tenseur de susceptibilité magnétique

dyme, ce qui se retrouve lorsque nous représentons le faisceau de tenseur de ces atomes contrairement au néodyme qui sont beaucoup plus dispersés dû à la quasi sphéricité de la susceptibilité magnétique. Les paramètres d'anisotropie δ et de susceptibilité isotrope χ_{iso} sont concentrés autour d'une valeur moyenne pour chaque complexes de lanthanide.

5.1.1 Comparaison avec les mesures magnétiques

Même si nous ne pouvions pas tester les mesures d'anisotropie avec d'autres méthodes, nous avons accès aux mesures SQUID en fonction de la température sur nos matériaux sous forme de poudre. Ces données nous ont donné la susceptibilité macroscopique isotrope en fonction de la température.

Avec de telles données, nous pourrions comparer la composante isotrope de la susceptibilité magnétique locale donnée par nos nouvelles mesures basées sur la RMN avec celle obtenue par les mesures SQUID. Pour effectuer cette comparaison, nous avons supposé que la susceptibilité magnétique macroscopique était la somme de la composante locale isotrope (approximation du paramagnétisme "faible") et nous avons comparé les deux valeurs à la température à laquelle les expériences RMN ont été menées, comme le présente le tableau 5.1.

Nous pouvons voir que la concordance est très bonne dans les 3 cas. Elle n'est pas parfaite mais de légères divergences sont possibles pour diverses raisons, qui pourrait provenir des limites du modèle du dipôle ponctuel dans les cas des lanthanides possédants les orbitales 4f les plus diffuses (Ce), ou du fait qu'il existerait dans l'échantillon un gradient de température non caractérisé lors de la calibration fait avec le nitrate de plomb (voir figure 4.6 dans la

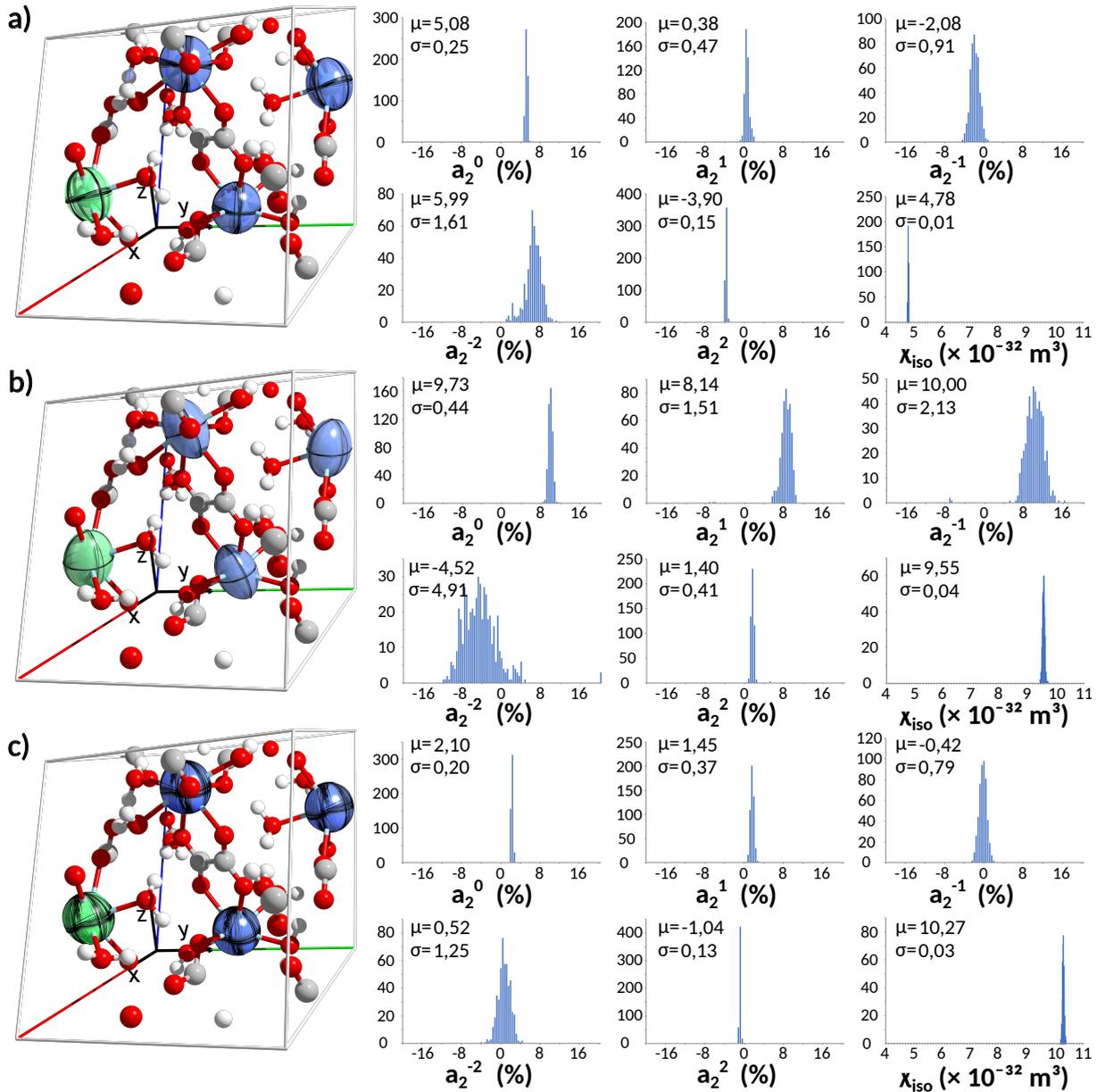


FIGURE 5.4 – Analyse d'erreur pour le tenseur de susceptibilité magnétique locale pour : a) $[\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 9,5 \text{ H}_2\text{O}$, b) $[\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 9,5 \text{ H}_2\text{O}$ et c) $[\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 9,5 \text{ H}_2\text{O}$. L'amplitude des termes d'harmoniques sphériques est en % de la susceptibilité isotrope, qui est elle-même en m^3 . Un sous-ensemble (pour des raisons de lisibilité) de ces résultats pour chaque cellule unitaire est représenté sous la forme d'un faisceau ellipsoïdal

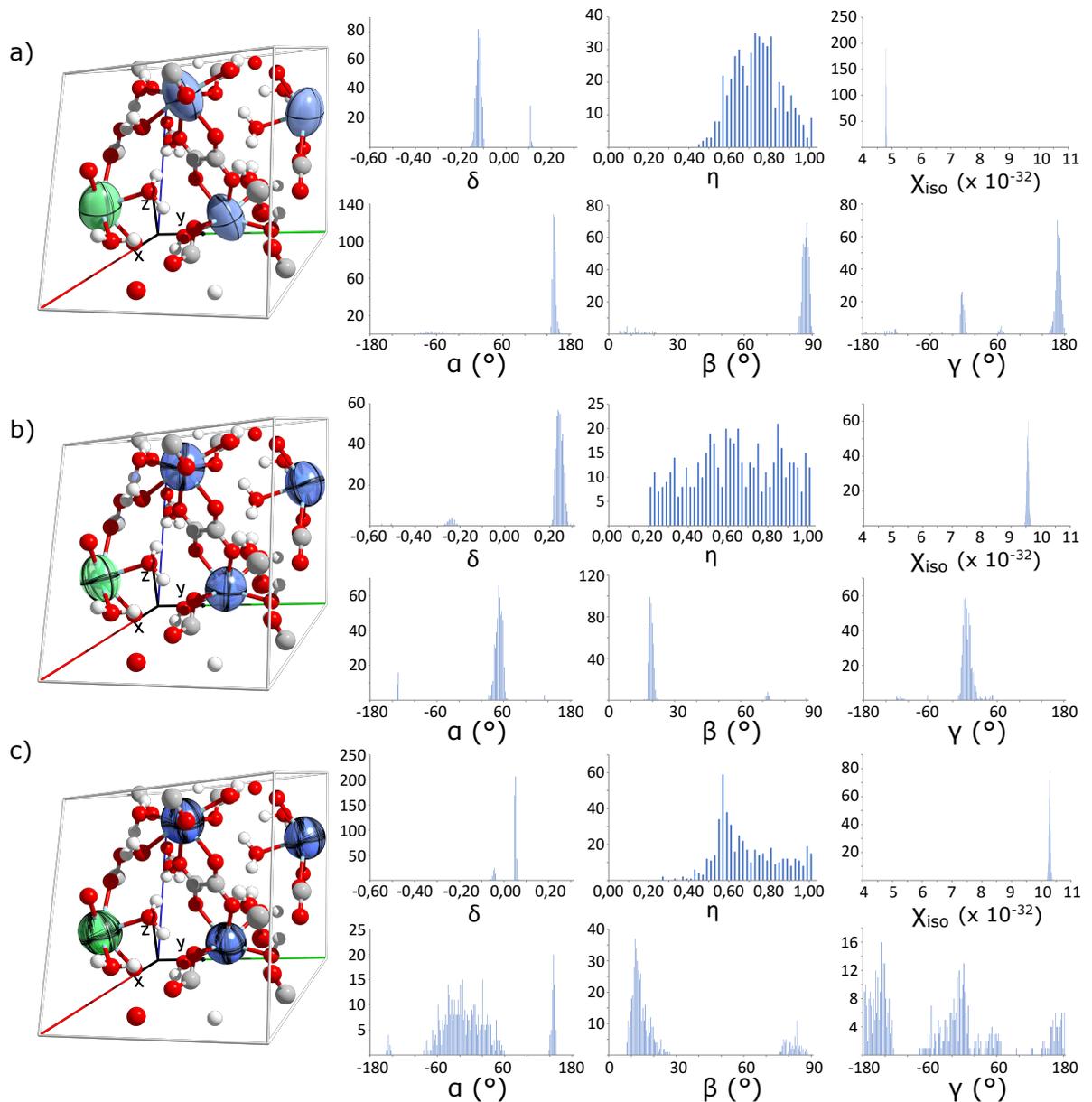


FIGURE 5.5 – Analyse d'erreur pour le tenseur de susceptibilité magnétique locale pour : a) $[\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 9,5 \text{H}_2\text{O}$, b) $[\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 9,5 \text{H}_2\text{O}$ et c) $[\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 9,5 \text{H}_2\text{O}$. Ici, la base de paramètres pour le tenseur de susceptibilité magnétique local est donnée par la valeur isotrope χ_{iso} (en m^3), son anisotropie de système d'axe principal δ (en unités de χ_{iso}) et son asymétrie (η , sans unité), et les 3 angles d'Euler formés par le système d'axe principal par rapport au référentiel choisi (en $^\circ$). Un sous-ensemble (pour des raisons de lisibilité) de ces résultats pour chaque maille unitaire est représenté sous la forme d'un faisceau d'ellipsoïdes.

Tableau 5.1 – Comparaison des susceptibilités magnétiques isotropes locales à partir de mesures SQUID et RMN pour les composés d'oxalate de cérium à néodyme. Puisque la température mesurée pour les expériences RMN était de 289K, les valeurs rapportées par les mesures SQUID sont restreintes à cette température.

Complexe	$\chi_{iso}^{SQUID} (\times 10^{-32} \text{ m}^3)$	$\chi_{iso}^{RMN} (\times 10^{-32} \text{ m}^3)$
$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 9,5\text{H}_2\text{O}$	4,753	4,784
$\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 9,5\text{H}_2\text{O}$	9,965	9,57
$\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 9,5\text{H}_2\text{O}$	10,36	10,27

partie expérimentale).

L'excellent accord entre les mesures de susceptibilité magnétique isotrope faites par SQUID d'une part et par la méthodologie RMN que nous avons développée d'autre part ne serait pas possible dans le cas où il y aurait une composante de contact de Fermi non prise en compte dans notre modèle. Il s'agit d'un résultat très important compte tenu du fait que les composés étudiés ici ont des centres métalliques des premiers termes de la série des lanthanides (qui ont les orbitales f les plus diffuses) et que les noyaux observés sont seulement à deux liaisons du centre métallique. Dans cette situation, on pourrait s'attendre à ce que la contribution de contact de Fermi au déplacement hyperfin soit maximale. Cependant, nous montrons des résultats qui sont de haute qualité et cohérents avec ce modèle simplifié malgré le fait que nous l'utilisons dans cette situation désavantageuse. En plus de montrer la robustesse de ce modèle, cela donne de grands espoirs d'utiliser cette méthode sur des systèmes avec des ligands plus grands et des centres de lanthanides plus lourds.

5.1.2 Attribution des résonances

Enfin, la dernière possibilité offerte par cette méthode est de donner une attribution directe des résonances RMN dans un matériau paramagnétique. Puisque le paramagnétisme brouille l'attribution électronique basée sur la densité que la plupart des chimistes utilisent intuitivement au quotidien, retrouver des capacités d'assignation rapide dans de tels systèmes est crucial.

Ici, notre programme d'ajustement calcule les paramètres du tenseur de déplacement chimique sur la base des propriétés magnétiques locales pour chaque noyau, mais l'évaluation est faite sur la globalité des données expérimentales. Par conséquent, une fois le spectre optimal trouvé, il nous suffit d'extraire les tenseurs de déplacement chimique de chaque noyau dans l'unité asymétrique qui ont été utilisés pour générer le spectre le mieux adapté.

Tableau 5.2 – Résumé des attributions de résonance pour les composés d'oxalate de cérium à néodyme. La numérotation des carbones correspond à celle des données cristallographiques.

Complexe	Carbone	δ_{iso} (/ppm)	$\Delta\delta$ (/ppm)	η
$Ce_2(C_2O_4)_3, 9,5H_2O$	C1	181,8	331,6	0,48
	C2	166,8	295,6	0,55
	C3	170,1	383,2	0,39
$Pr_2(C_2O_4)_3, 9,5H_2O$	C1	197,0	698,4	0,37
	C2	161,6	612,5	0,48
	C3	190,7	810,5	0,32
$Nd_2(C_2O_4)_3, 9,5H_2O$	C1	181,3	730,1	0,35
	C2	166,9	663,9	0,38
	C3	173,8	853,3	0,24

Dans chacun des composés d'oxalate de cérium à néodyme, nous obtenons les données présentées dans le tableau 5.2. Cela montre que malgré des déplacements chimiques trop proches les uns des autres pour la résolution réelle des données expérimentales, nous pouvons toujours isoler les déplacements isotropes et les anisotropies de déplacement entre les noyaux qui seraient autrement impossibles à séparer des expériences.

5.2 Séparation des paramètres diamagnétiques et paramagnétiques dans le CSA pour l'oxalate de praséodyme

De nombreuses études ont montré qu'il était possible de déduire, en RMN des liquides comme en RMN des solides, la contribution diamagnétique au déplacement chimique d'un noyau soumis à un couplage hyperfin à condition de faire des mesures à température variable et de connaître la susceptibilité magnétique du matériaux aux températures étudiées. [128]

Si les mesures magnétiques et les déplacements chimiques isotropes sont représentés l'un en fonction de l'autre, on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine est le déplace-

ment chimique diamagnétique. Autrement écrit :

$$\delta_{para} = \delta_{dia} + \mathcal{C} \chi_{iso}(T) \quad (5.1)$$

avec \mathcal{C} une constante de couplage hyperfin dont il n'est pas nécessaire de préciser s'il elle provient du contact ou du pseudo-contact.

Afin de reproduire ce type de résultat pour toutes les composantes principales du tenseur de déplacement chimique, et cela dans le but de nous affranchir de la nécessité d'avoir accès à un complexe isostructural diamagnétique dans une étude sur des complexes paramagnétiques, nous avons effectué des acquisitions du spectre de l'oxalate de praséodyme à une large gamme de température. Ces résultats sont visibles sur la figure 5.6, avec une température allant de 243K à 313K.

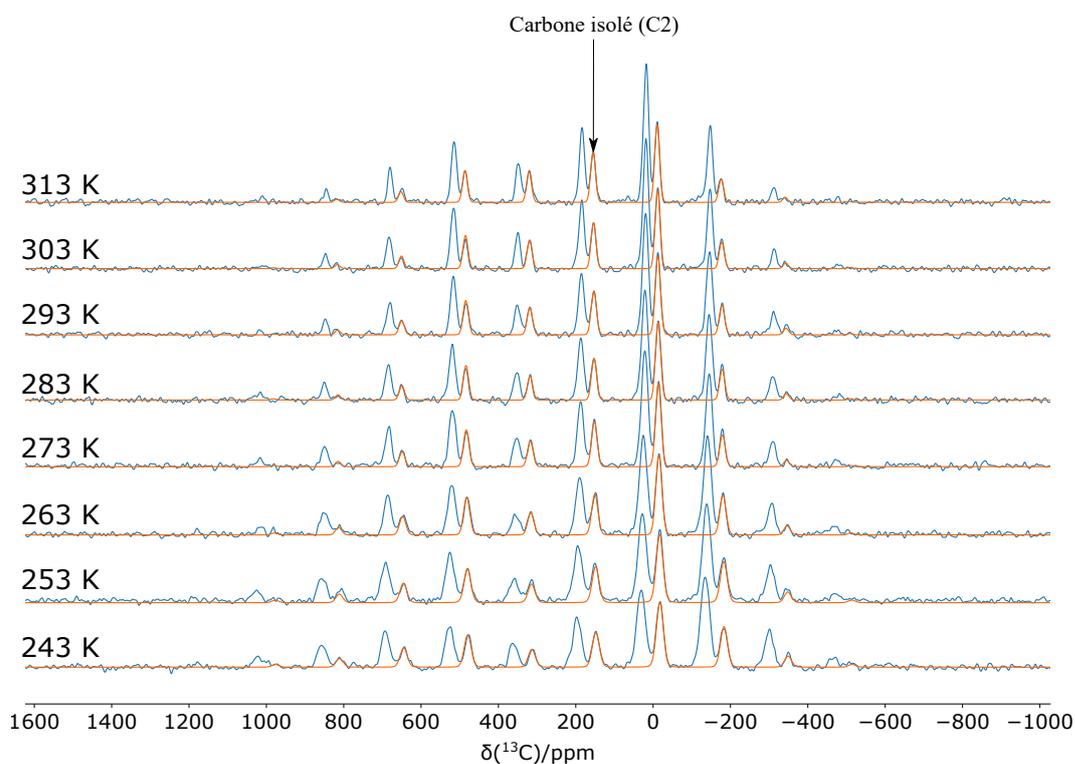


FIGURE 5.6 – Acquisition de spectres RMN du solide pour l'oxalate de praséodyme de 243K à 313K. En bleu le spectre expérimental, et en orange la modélisation du carbone isolé C2 grâce au logiciel ssNake.

Avant même de s'intéresser à la modélisation du CSA, nous pouvons d'ores et déjà nous intéresser à la composante isotrope de ce tenseur de déplacement chimique et le représenter en fonction des mesures magnétiques effectuées sur l'oxalate de praséodyme. Le résultat apparaît sur la figure 5.7.

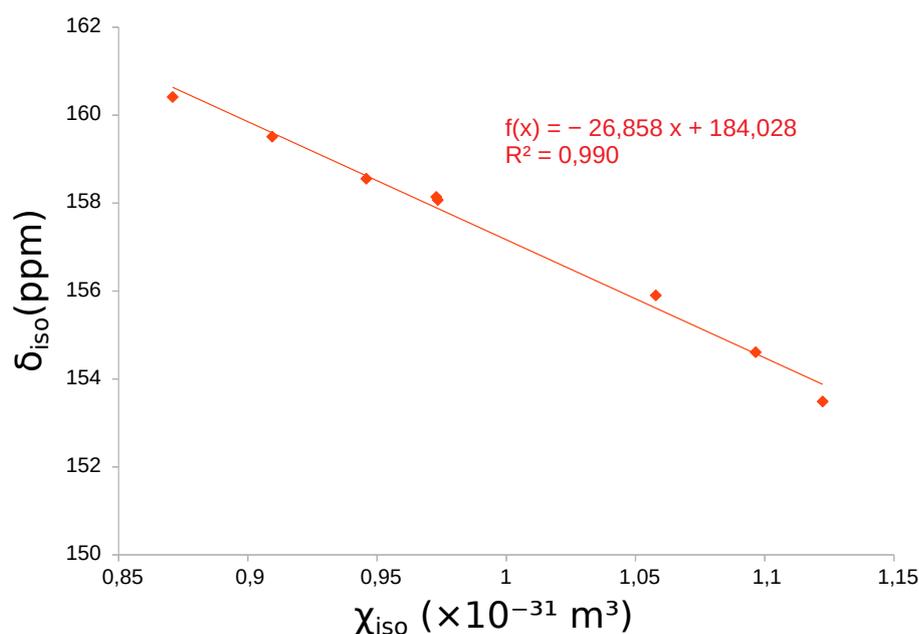


FIGURE 5.7 – δ_{iso} en fonction de la température pour le carbone isolé de l'unité asymétrique pour l'oxalate de praséodyme

Cette figure montre que l'ordonnée à l'origine de cette courbe (environ 180 ppm) est très proche du déplacement chimique expérimentalement observé pour l'oxalate de lanthane (173,85 ppm). Cependant, le but de ces mesures en température est de rechercher des informations sur le tenseur de déplacement chimique diamagnétique.

Pour des raisons de rigueur dans la modélisation, nous nous sommes concentrés sur le pic du carbone isolé à 150 ppm puisqu'il nous permet de faire des modélisations beaucoup plus précises et moins fluctuantes que celles tentées sur le pic contenant les deux autres carbones de l'unité asymétrique. Sur la figure 5.6 nous avons superposé la modélisation du spectre de bandes de rotations de ce carbone isolé pour chaque acquisition aux différentes températures. Après avoir modélisé le tenseur de déplacement chimique du carbone isolé, nous avons représenté sur la figure 5.8, les 3 valeurs principales du tenseur en fonction de la susceptibilité isotrope.

Nous avons représenté les valeurs principales du tenseur de déplacement chimique en fonction de la susceptibilité magnétique isotrope obtenue à partir des mesures effectuées au SQUID. Nous avons donc pu en déduire une information sur la valeur du déplacement chimique isotrope lorsque la droite croise l'ordonnée à l'origine. Ces 3 valeurs semblent compatibles avec le tenseur de déplacement chimique mesuré expérimentalement sur l'oxalate de lanthane mais ne sont pas exactement égales.

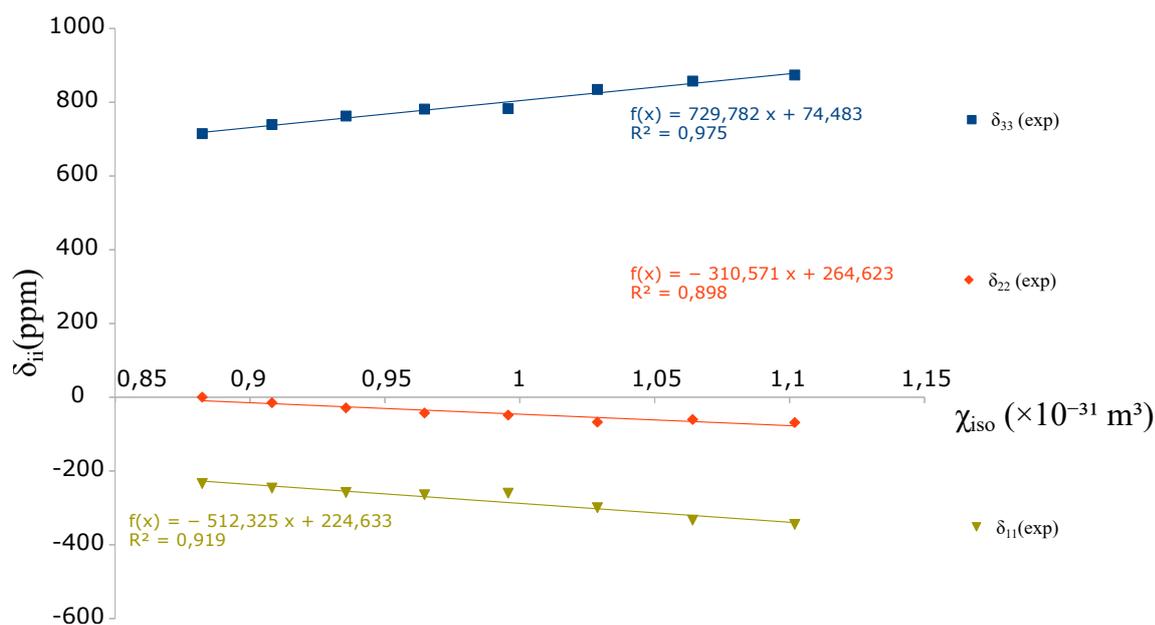


FIGURE 5.8 – Représentation des trois valeurs principales du CSA, δ_{11} , δ_{22} et δ_{33} en fonction de la susceptibilité isotrope obtenue par les mesures SQUID

CSA dans la convention standard	Modélisation sur le spectre expérimental de l'oxalate de lanthane	Ordonnée à l'origine des droites de la figure 5.8
δ_{11}	243,3	224,6
δ_{22}	153,7	264,6
δ_{33}	122,0	74,4

Afin de comprendre cette différence, nous avons appliqué la procédure d'optimisation du tenseur de susceptibilité magnétique locale à chaque température et nous avons représenté les valeurs principales du tenseur de déplacement chimique du carbone isolé calculées par la modélisation en fonction de la susceptibilité magnétique isotrope calculée par le modèle.

Ainsi nous avons pu refaire la figure précédente en comparant les paramètres purement expérimentaux et les paramètres obtenus après modélisation du tenseur de susceptibilité magnétique dans chaque cas. Le résultat est visible sur la figure 5.9

Force est de constater que les données expérimentales et la modélisation donnent des

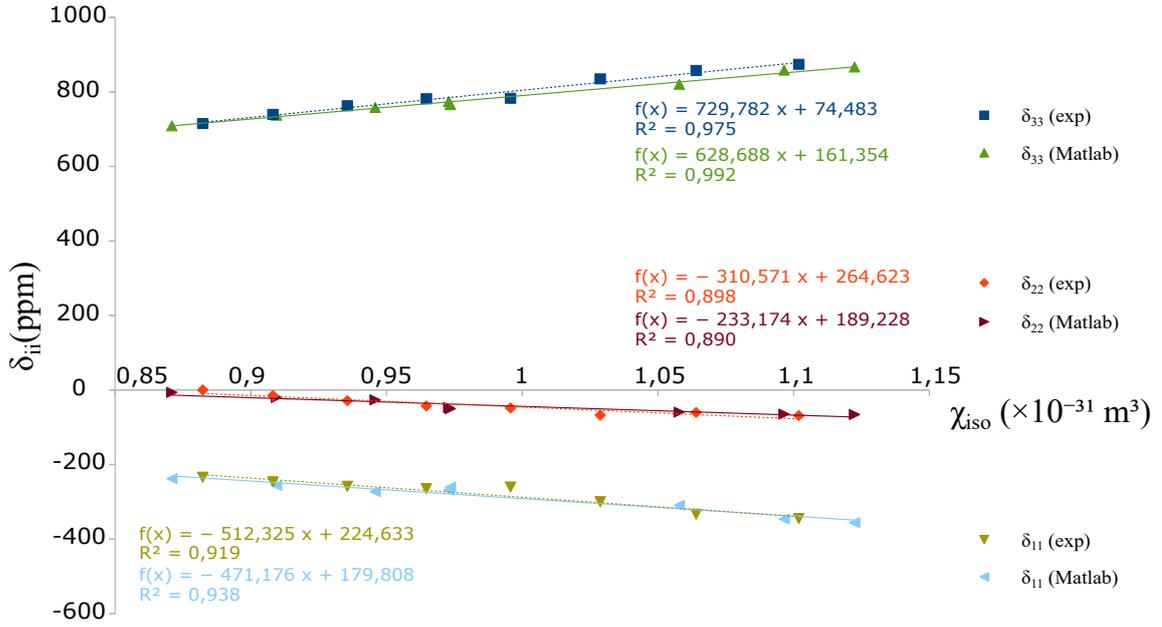


FIGURE 5.9 – Représentation des trois valeurs principales du CSA, δ_{11} , δ_{22} et δ_{33} en fonction de la susceptibilité isotrope obtenu grâce à notre modèle. Pour mémoire, on rappelle en pointillé les résultats de la figure précédente.

résultats cohérents, mais ne permettent toujours pas d'expliquer la différence entre les ordonnées à l'origine des 3 valeurs principales du tenseur de déplacement chimique paramagnétique en fonction de $\chi_{iso}(T)$ et les 3 valeurs principales mesurées expérimentalement pour le tenseur de déplacement chimique de $[\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 9,5\text{H}_2\text{O}$.

Afin de comprendre cette différence, il convient de donner une explication théorique au tenseur de déplacement chimique en fonction de la température pour les composés paramagnétiques.

Si on considère l'équation 4.6, on remarque qu'elle est constituée de deux termes : l'un paramagnétique, l'autre diamagnétique. Le terme paramagnétique dépend de la température suivant une loi de Curie-Weiss alors que, pour des carbones notamment, on peut considérer la partie diamagnétique comme étant peu ou pas dépendante de la température.

On peut donc simplifier la notation employée dans cette équation de la manière suivante :

$$\Delta_{total}^i = \Delta_{dia}^i + \Delta_{para}^i(T) \quad (5.2)$$

avec le tenseur $\Delta_{para}^i(T)$ qui tend vers la matrice nulle quand T tend vers l'infini.

À ce stade, rien ne nous dit que les vecteurs propres de la matrice symétrique réelle $\Delta_{para}^i(T)$ restent constants avec la variation de température. Cependant, lorsque nous représentons les tenseurs de susceptibilité magnétique calculés dans chaque cas, nous obtenons

la figure 5.10.

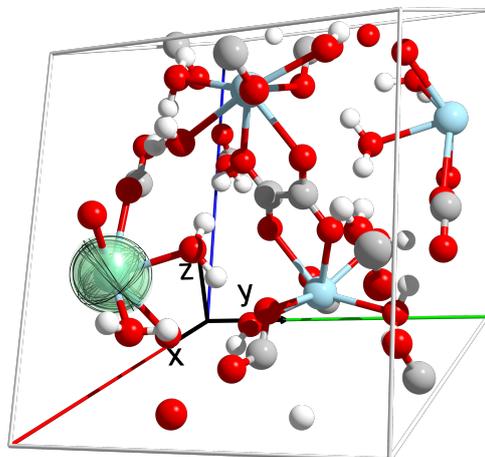


FIGURE 5.10 – Représentation du tenseur de susceptibilité magnétique sur l'atome de praséodyme aux différentes températures de 243 K à 313 K.

Nous constatons ici une certaine cohérence de l'ensemble des tenseurs de susceptibilité magnétique locale à différentes températures, et si nous poussons notre raisonnement, nous pouvons même proposer que le tenseur de susceptibilité magnétique pour un centre métallique dans la structure $\mathbf{X}(T)$ soit donné par l'équation :

$$\mathbf{X}(T) = \chi_{iso}(T)\mathbf{D} \quad (5.3)$$

où $\chi_{iso}(T)$ est la susceptibilité magnétique isotrope mesuré par SQUID et respectant la loi de Curie-Weiss donnée dans le tableau 4.3 et \mathbf{D} un tenseur de déformation de la sphère unité ne dépendant pas de la température.

Cette hypothèse peut être testée en représentant les valeurs principales de \mathbf{X} divisées par $\chi_{iso}(T)$ à différentes températures. Le résultat est présenté sur la figure 5.11.

On constate effectivement qu'à différentes températures, les valeurs principales de \mathbf{D} fluctuent, sans doute à cause des imprécisions de mesures plus élevées pour ces spectres acquis avec moins de scans que pour la mesure précise du tenseur à 289 K, mais ne semble pas montrer de tendance franche.

Il semble donc raisonnable de considérer que le tenseur de susceptibilité magnétique subit une homothétie avec la loi de Curie-Weiss. Or, puisque les tenseurs de déplacement chimique paramagnétique $\Delta_{para}^i(T)$ sont proportionnels à $\mathbf{X}(T)$, on devrait pouvoir modéliser les tenseurs de déplacement chimique à toute température, y compris à celles que l'on

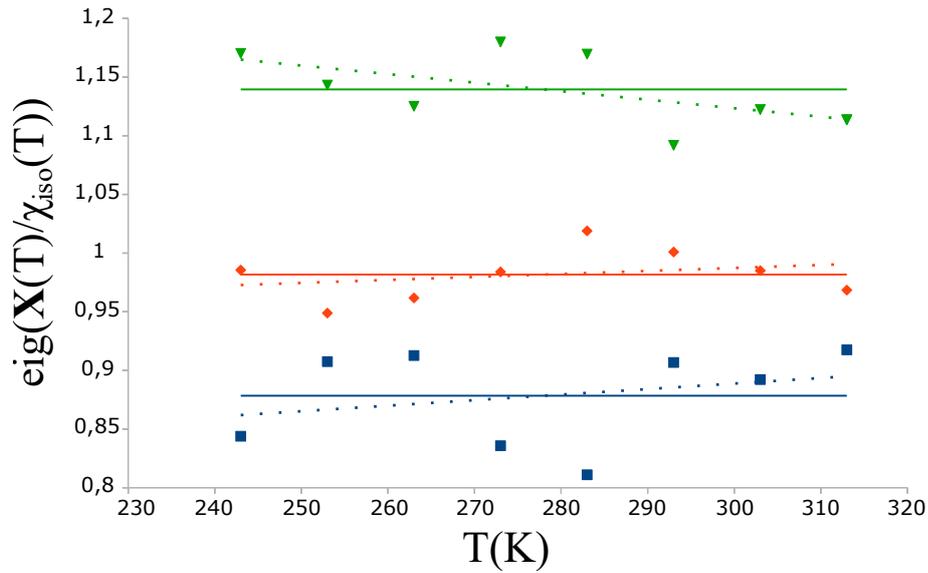


FIGURE 5.11 – Représentation des valeurs propres du tenseur de déformation de la susceptibilité magnétique aux différentes températures

ne peut atteindre sans décomposer le matériau. En appliquant l'équation 4.6 et en remplaçant $\mathbf{X}(T)$ par l'expression donnée dans l'équation 5.3, on peut décrire le tenseur de déplacement chimique total pour chaque atome observable, y compris celui que nous avons isolé plus haut.

Le résultat de cette modélisation est représenté sur la figure 5.12.

Il est intéressant de constater que :

- le comportement linéaire du modèle est observé pour les hautes valeurs de χ_{iso} et se trouve en très bon accord avec les mesures purement expérimentales.
- pour les basses valeurs de χ_{iso} (autrement dit, à T élevée), le comportement linéaire des valeurs principales n'est plus observé et on voit comme un phénomène de croisement évité lors d'une transformation en mécanique quantique.

La zone où les courbes sont le moins linéaires, pour δ_{11} et δ_{22} , est pour une susceptibilité isotrope d'environ $0,3 \cdot 10^{-31} \text{ m}^{-3}$ et en utilisant la loi de Curie-Weiss :

$$\chi_{iso} = \frac{C_m}{T - \theta_p} \quad (5.4)$$

avec C_m la constante de Curie et θ_p la température de Curie déterminé par SQUID (tableau 4.3). Nous obtenons une température de plus de 1000 K pour atteindre la partie où les valeurs principales n'ont plus de comportement linéaire.

Ainsi, la clef qui explique l'apparente différence entre les paramètres diamagnétiques mesurés sur l'oxalate de lanthane et ceux postulés en faisant varier la température sur l'oxa-

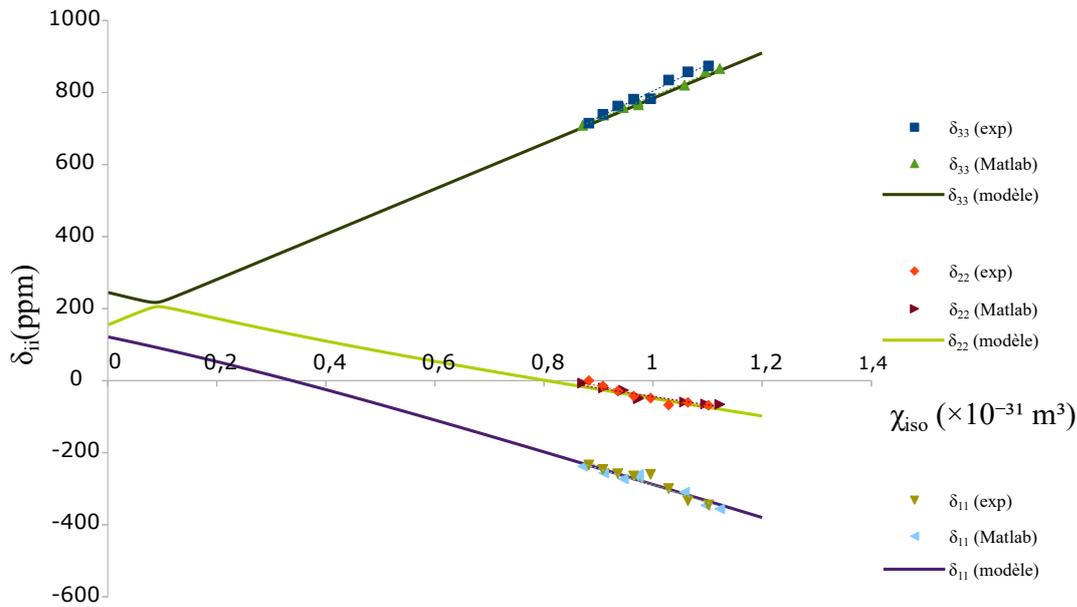


FIGURE 5.12 – Représentation des trois valeurs principales du CSA modélisées à partir de l'équation 4.6, de la loi de Curie-Weiss et du tenseur de déformation moyen appliqué à la susceptibilité isotrope précédemment calculée. Pour mémoire, on rappelle en pointillé les résultats expérimentaux de la figure précédente. La plage de valeurs pour χ_{iso} est étendue pour comprendre ce qui se passe à haute température (virtuelle)

late de praséodyme vient du fait que dans le calcul du tenseur de déplacement chimique total, il faut prendre en compte la somme du tenseur diamagnétique et du tenseur paramagnétique, mais rien n'impose que ces deux entités aient leurs systèmes d'axes principaux qui coïncident.

Nous aurons donc plusieurs cas de figure :

- les systèmes d'axes principaux de Δ_{dia} et $\Delta_{para}(T)$ sont coïncident, le comportement linéaire est maintenu $\forall T$ et on peut déduire les paramètres du tenseur diamagnétiques avec quelques mesures en température
- les systèmes d'axes principaux ne coïncident pas mais l'un des deux tenseurs a des valeurs principales beaucoup plus importante que l'autre. C'est alors lui qui impose ses axes principaux au tenseur somme, et la contribution de la composante faible est tronquée. *C'est le cas de figure dans lequel on se trouve avec la composante paramagnétique qui dicte sa règle.*
- le dernier cas est certainement le plus complexe à modéliser, mais il serait intéressant de le faire car il nous permettrait sûrement de déduire les orientations relatives des deux tenseurs.

À titre d'information, on peut s'intéresser à la modélisation pure des carbones que nous n'avons pas pu étudier expérimentalement et constater que dans ces cas là, les axes princi-

paux semblent compatibles (figure 5.13).

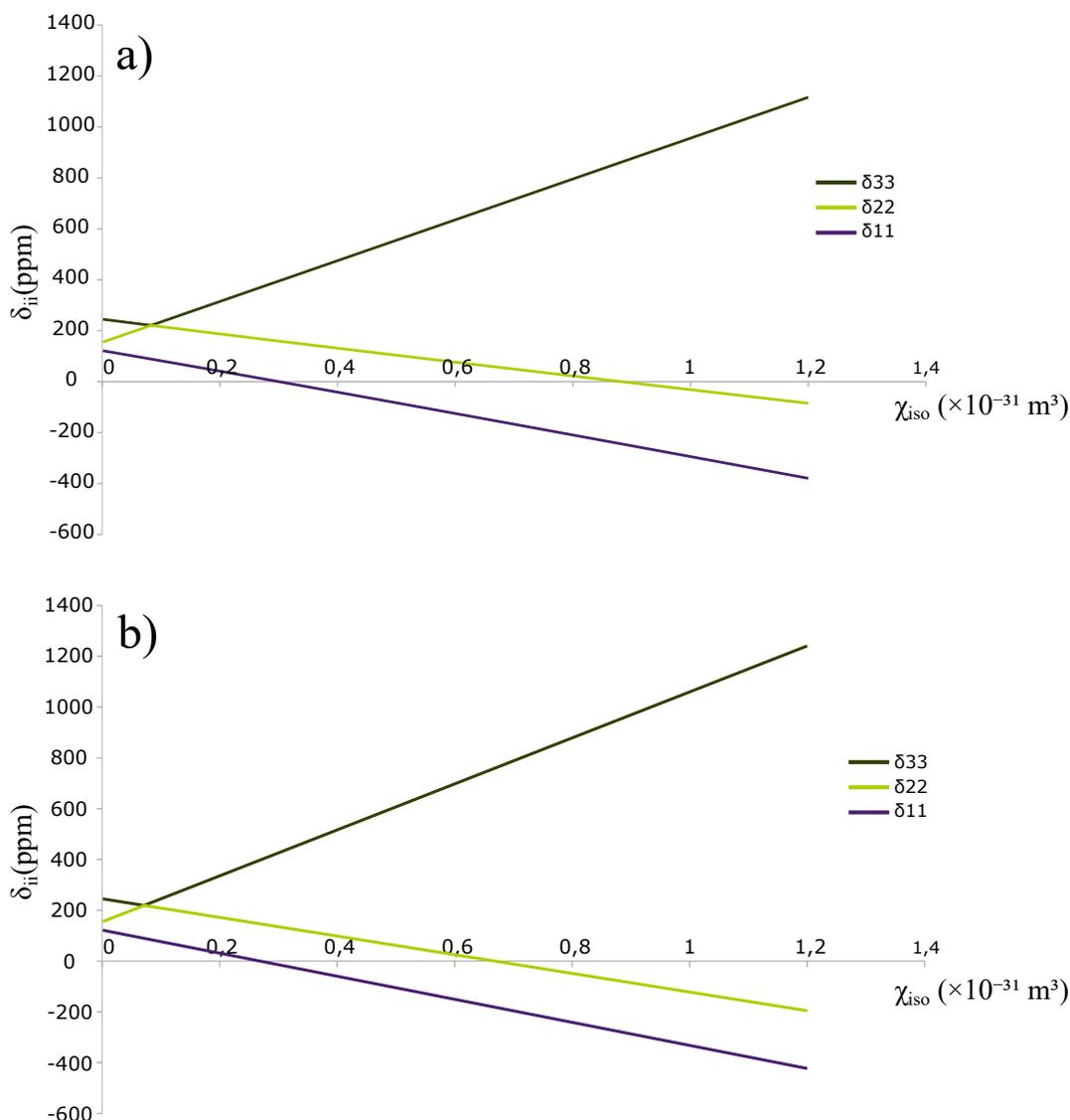


FIGURE 5.13 – Représentation des trois valeurs principales du CSA modélisées à partir de l'équation 4.6, de la loi de Curie-Weiss et du tenseur de déformation moyen appliqué à la susceptibilité isotrope précédemment calculée pour les carbones superposés a) C1 et b) C3.

Afin de pouvoir explorer la zone où les deux composantes diamagnétiques et paramagnétiques contribuant à l'anisotropie de déplacement chimique sont du même ordre de grandeur sans pour autant chercher des températures extrêmes, il faudrait soit travailler avec des noyaux présentant de grandes anisotropies de déplacement chimique (^{207}Pb par exemple), soit travailler à plus grande distance des centres paramagnétiques, ou avec de plus faibles susceptibilités. À ce titre, il serait intéressant de faire cette étude sur les oxalates de cérium ou les oxalates mixtes dont il est question dans la section suivante.

5.3 Étude sur l'oxalate mixte de lanthane et de dysprosium

Nous avons fait des tentatives d'acquisition suivant le même protocole, à haute vitesse (30 kHz) sur des complexes d'oxalate de dysprosium "pur" synthétisés par M. Nicolas Claiser, mais aucun résultat n'a été obtenu. Nous supposons que le moment magnétique du dysprosium, 10 fois plus important que celui du praséodyme et du néodyme est la cause de cette absence de signal dans nos expériences.

En utilisant le modèle que nous avons programmé et en simulant l'interaction entre les dysprosium (dont nous avons supposé dans un premier temps qu'ils ont une susceptibilité magnétique isotrope suivant une loi de Curie) et les trois carbones de l'unité asymétrique pour un rayon de calcul de 40 Å nous obtenons les résultats présentés dans le tableau 5.3.

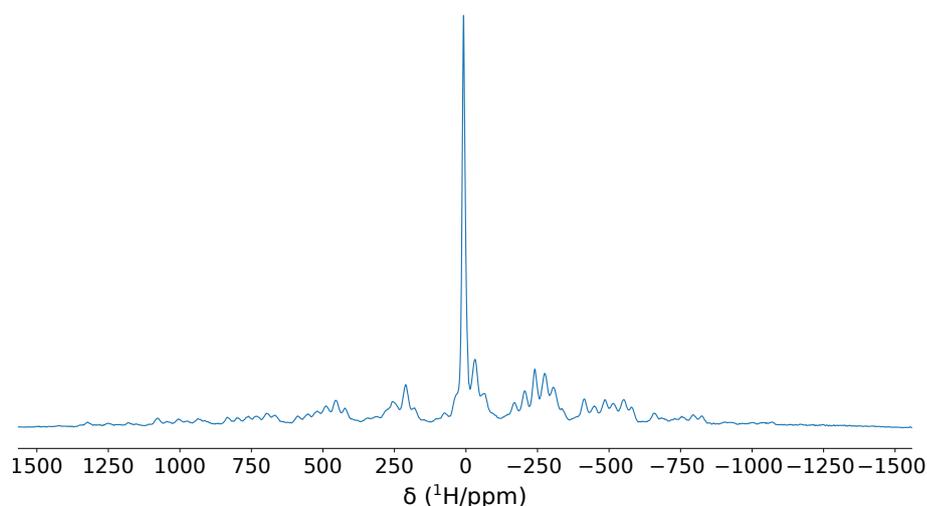
Nous observons une anisotropie de déplacement chimique très élevée ($\times 10$ par rapport à l'oxalate de praséodyme ou néodyme). Une telle anisotropie engendrerait une largeur spectrale de l'ordre de 500 kHz sur le spectromètre 300 MHz, ce qui est bien au delà de la largeur de réponse de la sonde, et semble difficile à inverser par des impulsions adiabatiques avec seulement 80 kHz de puissance RF disponible sur le canal du carbone.

Tableau 5.3 – Anisotropie des carbone de l'unité asymétrique pour une simulation d'un complexe pur d'oxalate de dysprosium pour un rayon de calcul de 40 Å

Carbone de l'unité asymétrique	$\Delta\delta$ (ppm)
C1	7121,7
C2	6597,7
C3	8365,1

De plus, ne connaissant pas l'ordre de grandeur de la distribution de champ dans cet échantillon d'oxalate de dysprosium en poudre (distribution de champ induite par la forte susceptibilité magnétique macroscopique ainsi que anisotropie de susceptibilité associés [90, 93]), nous avons utilisé les données partielles obtenues sur un autre complexe étudié par M. Kervern sur des complexes de murexide de dysprosium (au laboratoire CEMHTI d'Orléans, sur un spectromètres 200 MHz avec une vitesse de rotation de 50 kHz) et obtenu le spectre sur la figure 5.14.

Sur ce complexe de dysprosium murexide, un élargissement de raie d'environ 6000 Hz est observé. En considérant que l'on observe des carbones, nous pouvons supposer qu'en plus de la forte anisotropie de déplacement chimique qui va fortement réduire l'intensité du

FIGURE 5.14 – Spectre ^1H du murexide de dysprosium à une fréquence de rotation de 50 kHz

spectre de bandes de rotation, il faudrait ajouter à ceci un élargissement de l'ordre de 1500 Hz pour le carbone. Cet élargissement serait comparable à celui observé pour l'oxalate de praséodyme (voir figure 4.10), mais il faut ajouter que ceci est une estimation basse car la densité de dysprosium est très élevée dans l'oxalate correspondant, et les effets d'anisotropies de bulk sont certainement plus élevés.

Pour pouvoir acquérir un spectre de l'oxalate de dysprosium, nous avons appliqué notre protocole de cristallisation à un mélange de sels de dysprosium et de lanthane (diamagnétique) dans le but de tenter d'obtenir une solution solide d'oxalate de lanthane et de dysprosium.

Pour cela, nous avons réalisé la synthèse de ces complexes mixtes d'oxalate de lanthane et de dysprosium avec différents rapports molaires entre le lanthane et le dysprosium (Annexe B.7). Seul le rapport molaire d'un dysprosium pour cinq lanthanes a donné un résultat cohérent lors de l'analyse par diffraction des rayons X sur un monocristal et est représenté par la figure 5.15.

Dans la structure ainsi analysée, nous retrouvons les mêmes valeurs pour la substitution des lanthanes par des dysprosiums que celle imposée dans le mélange de sels utilisé pour la co-cristallisation.

Cette analyse par diffraction sur monocristal nous a permis de confirmer que l'on avait bien une phase cristalline mixte et non pas deux phases séparées.

Afin de comparer avec les spectres expérimentaux, nous avons calculé les ordres de grandeur d'anisotropie de déplacement chimique pour un carbone de la maille et un seul dysprosium isolé comme le montre la figure 5.16 (par dilution due à la co-cristallisation). Ce calcul a été fait avec un carbone dans différentes sphères de coordination du dysprosium

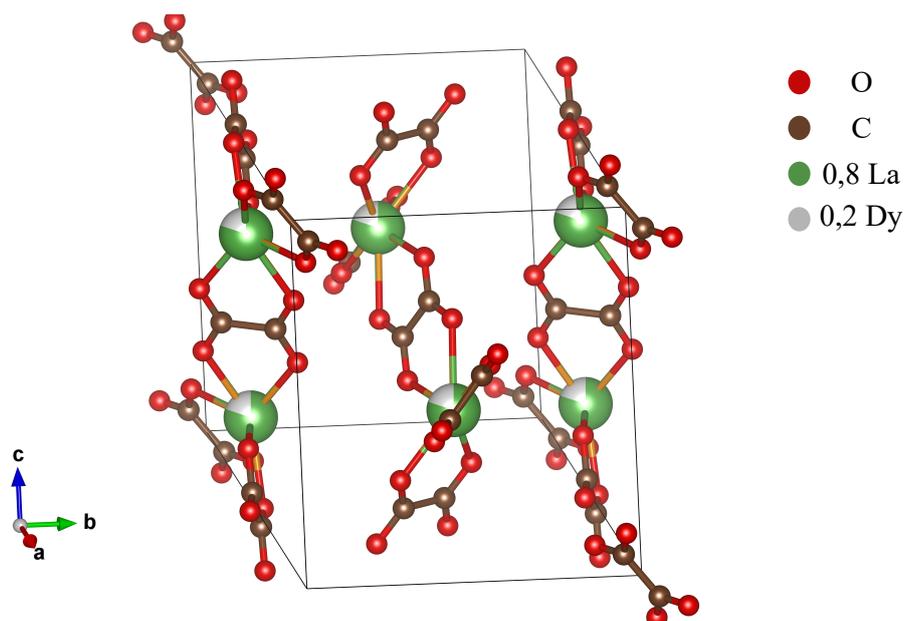


FIGURE 5.15 – Structure cristallographique de l'oxalate mixte de lanthane et de dysprosium pour un rapport molaire d'un dysprosium pour cinq lanthanes

suivant l'équation 5.5, le résultat est présenté dans le tableau 5.4.

$$\Delta\delta = \frac{\chi_{iso}}{2\pi r^3} \quad (5.5)$$

Tableau 5.4 – Estimation de l'anisotropie $\Delta\delta$ entre le dysprosium est un carbone de la première et deuxième sphère de coordination

Distance entre le Dy et le C (Å)	$\Delta\delta$ (ppm)
3,278	4806
5,095	1280
7,796	357
8,128	315

Nous pouvons remarquer que les carbones situés à environ 3,3 Å ont une anisotropie beaucoup trop élevée pour être analysé par notre sonde RMN. Mais les autres carbones, situés sur les feuillet supérieurs ou inférieurs ou même les carbones dans la deuxième sphère de coordination sur le même feuillet ont une anisotropie qui peuvent être analysable avec nos sondes RMN.

À titre de comparaison, l'oxalate de praséodyme présente une anisotropie de 60 kHz sur

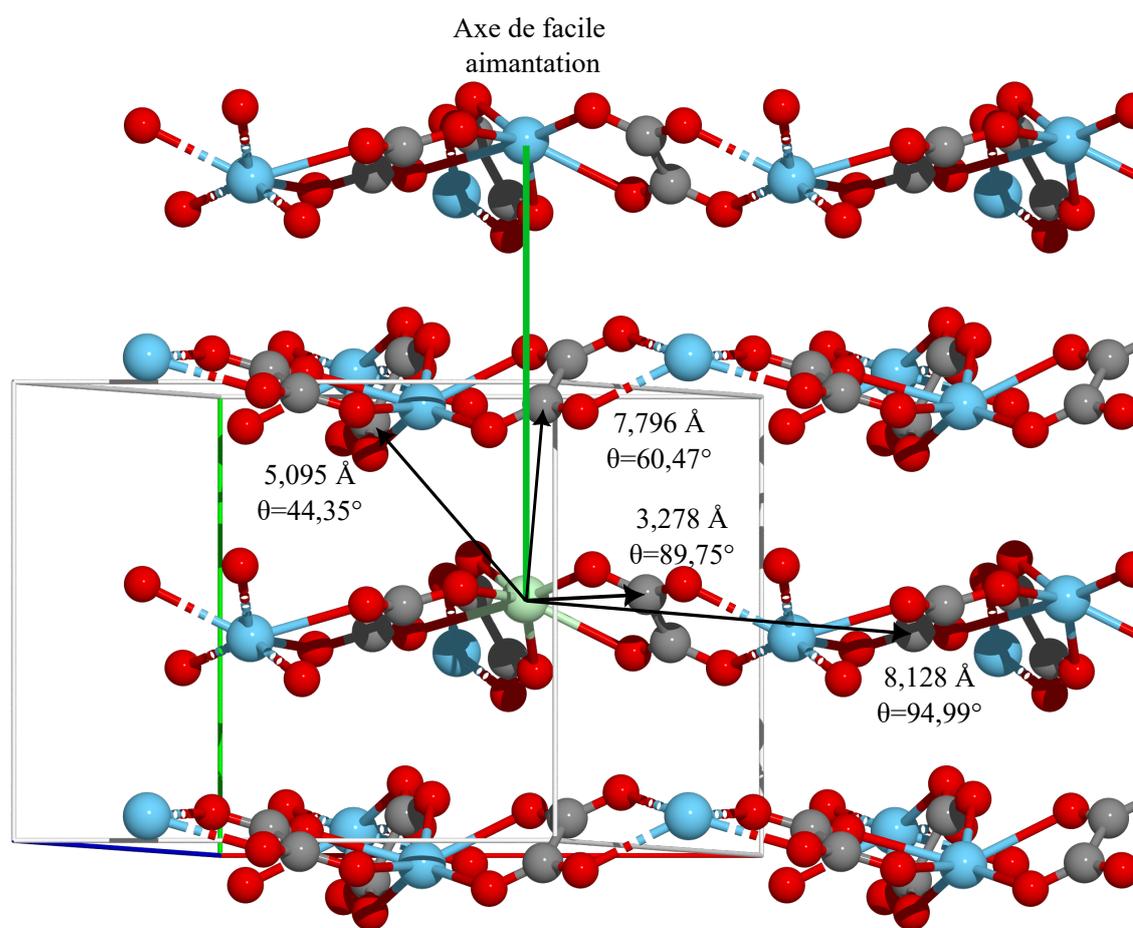


FIGURE 5.16 – Représentation de l'angle θ et la distance entre le dysprosium et le carbone

le spectromètre 300 MHz, mais chaque carbone est directement entouré de deux atomes de praséodyme, ce qui peut engendrer un effet d'accumulation. Il est donc compliqué de comparer ces données à celle de la susceptibilité magnétique isotrope. On peut cependant faire remarquer que dans cette estimation des anisotropies de déplacements chimiques dans les oxalates mixtes, il n'y a pas l'effet cumulé des deux atomes de dysprosium. Or l'anisotropie calculée pour le carbone le plus proche d'un centre métallique (3.3 Å) est cinq fois plus élevée que celle mesurée sur les oxalates de praséodyme. Si nous considérons le fait que la susceptibilité magnétique isotrope du dysprosium est 10 fois plus grande que celle du praséodyme ou du néodyme, mais que dans les oxalates mixte, un carbone a statistiquement très peu de chance de voir deux métaux paramagnétiques dans sa première sphère de coordination, on peut dire que les ordres de grandeurs semblent corrects. Forts de ces ordres de grandeurs, nous pouvons comparer ces résultats à ce que nous pouvons extraire des spectres RMN des oxalates mixtes. Nous avons obtenu le spectre 5.17 pour un rapport molaire Dy/La de un pour cinq.

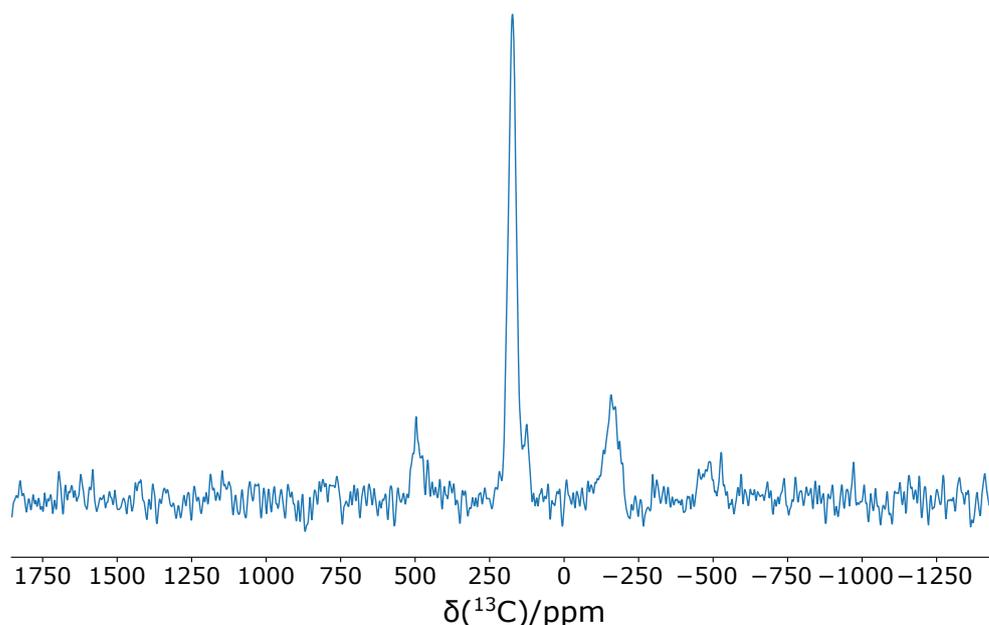


FIGURE 5.17 – Spectre de l'oxalate mixte de lanthane et dysprosium pour un rapport molaire d'un pour cinq

Nous observons deux signaux pour le pic isotrope. L'anisotropie de déplacement chimique pour le pic le plus intense est relativement faible, et l'épaulement semble impossible à évaluer au vu du rapport signal/bruit. Nous pouvons cependant supposer que le pic dont le déplacement chimique isotrope est proche de celui de l'oxalate de lanthane (≈ 175 ppm) correspond aux carbones proches des atomes de lanthane. L'épaulement, dont le déplacement chimique isotrope est d'environ 120 ppm correspondrait donc à des carbones relativement

proches du dysprosium.

Puisque l'anisotropie de déplacement chimique du carbone à 120 ppm semble pour l'instant inaccessible, nous pouvons utiliser le déplacement chimique isotrope pour estimer l'anisotropie de susceptibilité magnétique, moyennant quelques hypothèses fortes.

Nous imposons un axe principal quasi perpendiculaire au plan imposé par les ligands oxalates, et nous supposons qu'il n'y a pas de composante rhombique dans l'anisotropie magnétique locale (figure 5.16).

En utilisant la formule de l'équation 3.19, nous pouvons estimer l'anisotropie axiale $\Delta\chi_{ax}$, en prenant un angle entre le carbone, le dysprosium et l'axe principal quasi perpendiculaire au plan. Nous obtenons pour le C à distance de 3,3 Å une anisotropie axiale de $7,68.10^{-32} \text{ m}^3$, qui est assez proche de la littérature ($34,7.10^{-32} \text{ m}^3$ [69]). Pour le carbone à une distance de 8.1 Å a une anisotropie axiale de $-160.10^{-32} \text{ m}^3$. Le carbone à 5.1 Å a une anisotropie axiale de $-13,9.10^{-32} \text{ m}^3$ et le carbone à 7,8 Å a une anisotropie axiale de $-172.10^{-32} \text{ m}^3$. Toutes les valeurs sont présentés dans le tableau 5.5. Nous remarquons que le résultat pour les carbones plus éloignés sont totalement erronées, ce qui montre les limites de notre hypothèse qui est beaucoup trop simpliste pour ce cas.

Tableau 5.5 – Estimation de l'anisotropie $\Delta\chi$ entre le dysprosium et un carbone de la première et deuxième sphère de coordination

Distance entre le Dy et le C (Å)	$\Delta\chi \text{ (m}^3\text{)}$
3,278	$7,68.10^{-32}$
5,095	$-13,9.10^{-32}$
7,796	-172.10^{-32}
8,128	-160.10^{-32}

Ces calculs sont fortement insatisfaisants pour plusieurs raisons : ils font appel à des quantités difficilement mesurables, et la modélisation d'un cristal aléatoire se fait suivant des contraintes pour l'instant très fortes (dysprosium isolé, axe de facile aimantation imposé, symétrie axiale du tenseur de susceptibilité magnétique).

Cependant, pour permettre l'utilisation de notre modèle, il faudrait générer des mailles aléatoires de grande taille et les donner à calculer à notre programme (ce qui ne devrait pas être long).

Nous comptons à l'avenir faire ce type de simulations à l'aide du logiciel Supercell [129], qui est un programme de génération de supermaille aléatoire tenant compte du rapport

entre les atomes de la structure cristallographique. Cette partie est en cours de développement dans notre programme.

Nous aurons aussi besoin d'améliorer nos méthodes d'acquisition (plus haute vitesse de rotation) afin d'isoler les signaux extrêmement anisotropes.

6

Conclusions et perspectives

Sommaire

6.1 Conclusion	103
6.2 Pistes à explorer	104
6.3 Perspectives	105

6.1 Conclusion

Ce travail de thèse a essayé d'explorer le fait d'utiliser toute l'information qui se trouve à notre disposition dans les spectres de RMN des solides paramagnétiques (déplacements chimiques isotropes et anisotropes, calculs des composantes diamagnétiques du CSA par DFT) afin de sonder les propriétés magnétiques locales.

Les difficultés posées par ces études ont été nombreuses. En effet, la précision du résultat que l'on peut obtenir en suivant le protocole établi durant cette thèse dépend de nombreux paramètres qui vont de la bonne synthèse des cristaux à la précision de l'ensemble des mesures et des calculs effectués.

Ainsi, nous avons démontré notre capacité à synthétiser des cristaux d'oxalates de lanthanides (simples *et* mixtes) d'excellente qualité pour des analyses précises. Nous avons ainsi fait appel à de nombreuses techniques d'analyses différentes pour évaluer la qualité de ces matériaux. Les phases ont été caractérisées par diffractions sur monocristaux et sur poudres, leurs propriétés magnétiques grâce à des mesures de susceptibilité par un SQUID sur poudres. Enfin, des calculs ont été effectués pour apporter un complément d'information sur l'orientation du tenseur de déplacement chimique en complément des mesures expérimentales effectuées sur l'oxalate de lanthane.

En plus d'aborder une grande variété de techniques, ce travail de thèse m'a permis de me familiariser avec les méthodes de RMN dans les solides paramagnétiques en rotation à l'angle magique. De cette manière, j'ai pu appliquer des méthodes récentes aux systèmes que nous avons étudiés et vérifier leur efficacité sur toute la bande spectrale qu'il nous était nécessaire d'acquérir au regard des difficultés posées par le paramagnétisme dans ce domaine. Nous avons donc mis au point un protocole méthodique pour l'acquisition et la vérification de la qualité des spectres RMN de solides paramagnétiques en rotation.

Ainsi, il nous a été possible de systématiser le calcul semi-empirique sur lequel nous nous sommes basés pour prédire les spectres RMN des solides paramagnétiques afin de les appliquer à tous les complexes de lanthanides à notre disposition, ainsi qu'à toutes les températures auxquelles nous avons pu faire des expérimentations.

De ce fait, il est apparu que le programme développé au cours de cette thèse est non seulement en mesure de déduire un tenseur de susceptibilité magnétique locale *orienté dans la maille cristalline* à partir d'un spectre RMN de poudre en rotation mais qu'il nous permet aussi par la rapidité du calcul qu'il propose de faire une analyse directe de l'erreur effectuée à partir du bruit inhérent aux données ainsi acquises.

Nous avons donc naturellement poussé cette méthode dans ses retranchements en jouant sur la température afin de rechercher les composantes invariables (tenseur de déplacement chimique diamagnétique sans nécessité d'avoir un composé diamagnétique isostructural, réduction de la susceptibilité magnétique locale à une composante isotrope et une déformation indépendante de la température) avec succès.

Les méthodes expérimentales acquises m'ont aussi permis de synthétiser des solides plus complexes en cristallisant des sels mixtes d'oxalates afin de limiter notamment les effets importants du dysprosium sur le spectre RMN. Nous avons donc pu constater que des signes clairs de l'interaction entre les noyaux observés et le paramagnétisme du dysprosium étaient visibles, même si la qualité des expériences RMN et de la modélisation d'un cristal contenant des substitutions ne sont pas encore assez avancées pour obtenir des informations précises sur le magnétisme de métaux comme le dysprosium ou le terbium.

6.2 Pistes à explorer

De nombreuses pistes se sont ouvertes au cours de ce travail de thèse, que ce soit sur des études concernant des systèmes totalement ordonnés comme sur des matériaux présentant du désordre.

Ainsi, s'il nous a été possible de complètement caractériser le magnétisme à température variable pour l'oxalate de praséodyme, nous avons pu mettre en évidence par la modélisa-

tion que l'information obtenue quant au tenseur de déplacement chimique diamagnétique est incomplète lorsque l'anisotropie de déplacement chimique diamagnétique est trop faible en comparaison de la composante paramagnétique.

Les ordres de grandeur de température à atteindre pour que la composante paramagnétique devienne suffisamment faible pour ne plus tronquer complètement le tenseur de déplacement chimique diamagnétique sont trop élevées dans le cas de l'oxalate de praséodyme pour que l'on puisse espérer les atteindre sans que le matériau ne perde sa structure.

Cependant, nous avons estimé que ce type d'étude avec l'oxalate de cérium pourrait mener à des situations où, à haute température, les deux composantes dia- et paramagnétiques du tenseur de déplacement chimique deviendraient du même ordre de grandeur et le tracé de la courbe des valeurs principales du tenseur de déplacement chimique en fonction de la susceptibilité magnétique isotrope pourrait ne plus être linéaire.

Nous pourrions ainsi, sur une seule série de mesures à température variables, déterminer les orientations relative de ces deux composantes. C'est un travail sur lequel se focalisera notre prochaine campagne d'expériences.

Les mesures concernant les oxalates mixtes présentées dans cette thèse sont encore à l'état embryonnaire. Cependant, les premiers résultats, tant de diffraction que de RMN sont très prometteurs et seront consolidés rapidement.

De plus, le taux de substitution dans les cristaux ayant été caractérisé, nous avons devant nous un travail de modélisation conséquent pour prendre cet aspect en compte dans notre modèle.

Ainsi, nous allons interfacer le programme Supercell [129] développé par Sylvian Cadars avec notre modèle afin de calculer les spectres pour des mailles aléatoires. Étant donné les vitesses de calcul permises par la simplicités de ce modèle, il semble à notre portée de simuler un grand nombre de ces supermailles et de les cumuler pour ensuite comparer le résultat à l'expérience.

6.3 Perspectives

Le but ultime de ce travail est d'amener à la communauté des scientifiques qui développent des matériaux aux propriétés magnétiques particulières un nouvel outil accessible et « tout terrain » pour l'analyse de ces propriétés magnétiques locales.

Afin de prouver l'utilité de notre approche, nous allons travailler à développer plusieurs points généraux :

- multiplier les systèmes sur lesquels tester ce modèle et étendre éventuellement à des centres paramagnétiques pour lesquels l'approche du dipôle ponctuel peut être mise

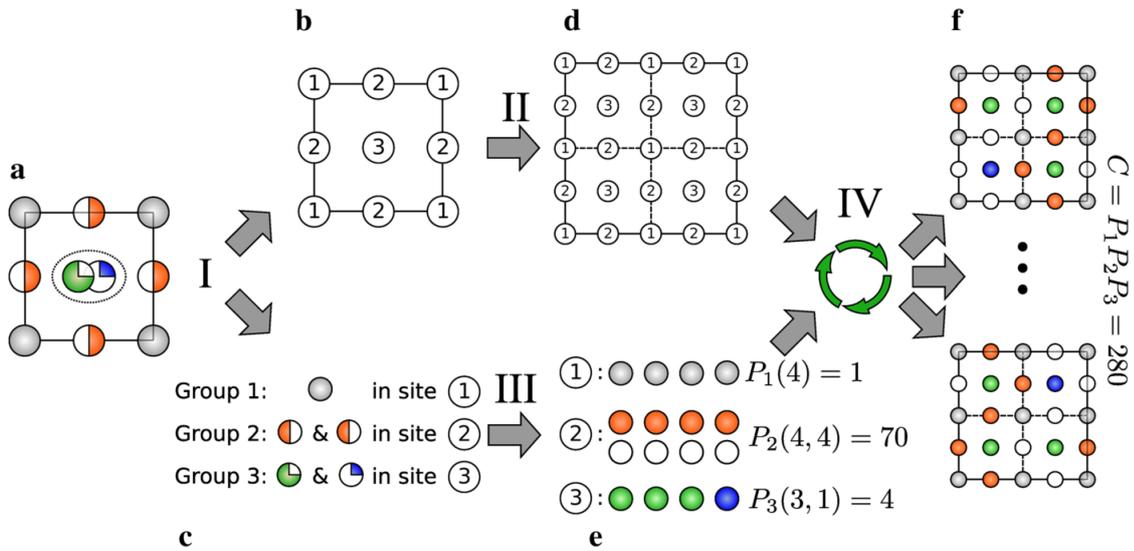


Fig. 1 Illustration on a hypothetical disordered 2D crystal of the main concepts and tasks of the supercell algorithm workflow. **a** Input structure consisting of crystallographic positions and occupation values for each atom type, as typically defined in a cif file. **b** Crystallographic sites are sorted into groups 1, 2, and 3. **c** All atom types and corresponding occupancies are then assigned to a group. **d** 2×2 supercell made from cell **(b)**. **e** Atoms (in *gray, red, green* and *blue*) and vacancies (treated as special atoms, in *white*) used for permutations within the groups. **f** Two examples out of many possible resulting periodic structures with full occupancy (or vacancy) of all sites. Stages I–IV are described in detail in text. Numbers of permutations P_i were calculated with formula (1)

FIGURE 6.1 – Illustration du principe de fonctionnement du programme supercell extrait de l'article de Okhotnikov [129]. Ce type de programme est particulièrement adapté à la modélisation de systèmes désordonnés comme les oxalates mixtes de lanthanides.

en défaut (métaux de transition et radicaux)

- comparer les résultats obtenus avec l'état de l'art en matière de mesures magnétiques locales. La comparaison avec les mesures SQUID sur poudre bien que prometteuse doit encore être consolidée
- transposer nos programmes sur une plateforme plus accessible aux diverses communautés (RMN et magnétisme). En ce sens, un début de portage du programme en langage de programmation python pour l'adosser au programme de traitement de spectres RMN ssNake a été entamé. [118]

Bien entendu, ces développements proposés ne seront pas accomplis à court terme, mais plutôt à moyen termes suivant les opportunités qui se présenteront.

A

Protocoles expérimentaux

A.1 Protocole de synthèse

Dans un premier temps, il faut préparer une solution de chlorure de lanthanide à la concentration souhaitée pour un volume de 1 mL et le verser dans la verrerie souhaitée. Dans un bécher, verser de l'eau distillée et ajouter la poudre d'agarose pour avoir une concentration massique de 1.5 % d'agarose et porter à ébullition.

Lorsque la solution d'agarose est translucide, verser 5 mL de cette solution sur la solution de chlorure de lanthanide et attendre que la solution se gélifie.

Après gélification, reverser la solution d'agarose pour avoir un tampon d'agarose permettant une diffusion plus lente des ions, et attendre la gélification.

Préparer une solution d'acide oxalique à la concentration voulue et verser cette solution. Mettre un bouchon et placer la verrerie à l'étuve à la température souhaitée. Après deux semaines à l'étuve, des cristaux d'oxalate de lanthanide apparaissent.

A.2 Acquisition RMN

Toutes les expériences RMN ont été acquises sur un spectromètre 300 MHz Bruker Avance III HD équipé d'une sonde 4 mm triple résonance et d'une sonde 2,5 mm double résonance. Et un spectromètre 600 MHz Bruker Avance III HD équipé d'une sonde 1,3 mm triple résonance. L'acquisition de spectre RMN pour l'oxalate de lanthane s'est faite à une vitesse de rotation à l'angle magique de 2 kHz par une acquisition directe avec un découplage hétéronucléaire (SPINAL 64 [130]) et une même acquisition à 50 kHz. Pour les composés paramagnétiques, toutes ont été acquises directement sans découpler sous température contrôlée, avec courte impulsion excitatrice (1 μ s) et un double écho de spin par impulsion adiabatique.

tique (SHAP pour Short Highpower Adiabatic Pulse). Cette acquisition s'est faite à 8 kHz pour l'oxalate de cérium, 12,5 kHz pour l'oxalate de praséodyme, 7,5 kHz pour l'oxalate de néodyme et 25 kHz pour les oxalates mixtes de lanthane et de dysprosium.

A.3 Calibration de température

La température dans les rotors a été calibrée avant les expériences par mesure du déplacement chimique du ^{207}Pb dans le nitrate de plomb sous contrôle de la température et de la vitesse de rotation. Annexe Figure 4.5 : Expériences réalisées sur le spectromètre 300 MHz avec un rotor de 4 mm. Le nombre de scans réalisé est de 4 pour acquérir un spectre.

A.4 Calibration impulsion SHAP

Annexe Figure 4.7 : Expériences réalisées sur le spectromètre 300 MHz avec un rotor de 4 mm. La vérification de l'impulsion SHAP s'est faite sans régulation de température et à une fréquence de rotation de 12,5 kHz pour l'oxalate de praséodyme. Les spectres ont été acquis à l'aide d'une impulsion TanhTan de 100 μs , balayant une largeur de bande de 1 MHz sous une puissance RF de 80 kHz. Le nombre de scans de ces expériences est de 16k.

A.5 Réponse de la sonde

Figure 4.8 : Expériences réalisées sur le spectromètre 300 MHz avec un rotor de 4 mm. Acquisition directe du ^{13}C de l'adamantane par découplage hétéronucléaire ^1H . Le nombre de scans réalisé est de 64 pour acquérir un spectre.

A.6 Spectre du lanthane

Annexe Figure 4.9 : Expérience réalisée sur le spectromètre 300 MHz avec un rotor de 4 mm. Acquisition directe sous 2 kHz et découplage hétéronucléaire spinal 64 de 100 kHz. Le nombre de scans est de 6k pour acquérir le spectre.

A.7 Spectres des complexes paramagnétiques

Annexe Figure 4.10 :

Expérience réalisé sur le spectromètre 300 MHz avec un rotor de 4 mm.

a) Acquisition directe par un double écho de spin adiabatique à une vitesse de rotation de 8000 Hz sous un champ de 7,05 T à une température réglée à 278 K. Le nombre de scans est de 435200.

b) Acquisition directe par un double écho de spin adiabatique à une vitesse de rotation de 12500 Hz sous un champ de 7,05 T à une température réglée à 278 K. Le nombre de scans est de 786432.

c) Acquisition directe par un double écho de spin adiabatique à une vitesse de rotation de 7500 Hz sous un champ de 7,05 T à une température réglée à 278 K. Le nombre de scans est de 98304.

A.8 Spectre du complexe mixte de lanthane dysprosium

Annexe Figure 5.17

Expérience réalisé sur le spectromètre 300 MHz avec un rotor de 2,5 mm.

Acquisition directe par un double écho de spin adiabatique à une vitesse de rotation de 25000 Hz sous un champ de 7.05 T à une température réglée à 308 K. Le nombre de scans est de 524288.

B

Tableaux des synthèses

B.1 Tableau détaillant les synthèses pour l'oxalate de praséodyme

Tableau B.1 – Tableau représentant toutes les synthèses pour l'oxalate de praséodyme

Échantillons	RI01	RI02	RI03	RI04	RI05	RI06	RI07	RI08
Verrierie	Tube à essai							
Acide oxalique	Volume (mL)	10	10	10	10	10	5	5
	Concentration (mol/L)	1	1	1	0,5	0,1	1	0,5
Tampon d'agarose	Épaisseur (cm)	0	1	1	1	1	5	5
	Volume (mL)	1	1	1	1	1	1	1
Chlorure de Praséodyme	Concentration (mol/L)	1	0,5	1	1	1	1	1
	Volume d'agarose	10	10	10	10	10	10	10
Température (°C)	20	20	20	20	20	20	20	20
Échantillons	RI09	RI10	RI11	RI12	RI13	RI14	RI15	RI16
Verrierie	Tube à essai							
Acide oxalique	Volume (mL)	10	10	5	5	5	10	10
	Concentration (mol/L)	0,5	0,1	1	0,5	0,1	1	0,5
Tampon d'agarose	Épaisseur (cm)	1	1	5	5	5	1	1
	Volume (mL)	1	1	1	1	1	1	1
Chlorure de Praséodyme	Concentration (mol/L)	1	1	1	1	1	1	1
	Volume d'agarose	10	10	10	10	10	10	10
Température (°C)	4	4	4	4	4	50	50	50

B.2 Tableau détaillant les synthèses pour l'oxalate de néodyme

Tableau B.2 – Tableau représentant toutes les synthèses pour l'oxalate de néodyme

Échantillons	Tube à essai					Tube-ballon					
	R1100	R1101	R1102	R1103	R1104	R1105	R1107	R1108	R1109	R1110	
Verre											
	Verre										
Acide oxalique	Volume (mL)	10	10	10	10	100	100	100	200	200	
	Concentration (mol/L)	0,1	0,3	0,5	0,7	0,025	0,015	0,025	0,025	0,05	0,05
Tampon d'agarose	Épaisseur (cm)	5	5	5	5	15	15	15	15	15	
	Volume (mL)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
Chlorure de Néodyme	Concentration (mol/L)	1	1	1	1	1	2	1	2	0,5	
	Volume d'agarose	10	10	10	10	1	1	1	1	1	
Température (°C)	60	60	60	60	70	70	60	60	60	60	
Échantillons	R1106										
Verre	Tube à essai										
Chlorure de Néodyme	Volume (mL)	10									
	Concentration (mol/L)	0,1									
Tampon d'agarose	Épaisseur (cm)	5									
	Volume (mL)	1									
Acide oxalique	Concentration (mol/L)	0,015									
	Volume d'agarose	10									
Température (°C)	60										

B.3 Tableau détaillant les synthèses pour l'oxalate d'ytterbium

Tableau B.3 – Tableau représentant toutes les synthèses pour l'oxalate d'ytterbium

Échantillons	RI200	RI201	RI202	RI203
Verrerie	Tube-ballon	Tube à essai	Tube-ballon	Tube en U
Acide oxalique	Volume (mL) 200 Concentration (mol/L) 0,025	10 0,5	50 0,1	10 1
Tampon d'agarose	Épaisseur (cm) 15	10	15	25
Chlorure d'Ytterbium	Volume (mL) 1	1	1	2
	Concentration (mol/L) 2	2	1	1
Température (°C)	Volume d'agarose 1	1	1	
	60	60	50	50

B.4 Tableau détaillant les synthèses pour l'oxalate de cérium

Tableau B.4 – Tableau représentant toutes les synthèses pour l'oxalate de cérium

Échantillons		RI300	RI301
Verrerie		Tube-ballon	
Acide oxalique	Volume (mL)	200	200
	Concentration (mol/L)	0,05	0,05
Tampon d'agarose	Épaisseur (cm)	15	15
Chlorure de Cérium	Volume (mL)	1	1
	Concentration (mol/L)	2	2
	Volume d'agarose	1	1
Température (°C)		60	60

B.5 Tableau détaillant les synthèses pour l'oxalate de lanthane

Tableau B.5 – Tableau représentant toutes les synthèses pour l'oxalate de lanthane

Échantillons		RI400	RI401
Verrerie		Tube-ballon	
Acide oxalique	Volume (mL)	200	200
	Concentration (mol/L)	0,05	0,01
Tampon d'agarose	Épaisseur (cm)	15	15
Chlorure de Lanthane	Volume (mL)	1	1
	Concentration (mol/L)	2	4
	Volume d'agarose	1	1
Température (°C)		60	50

B.6 Tableau détaillant les synthèses pour l'oxalate mixte de lanthane et néodyme

Tableau B.6 – Tableau représentant toutes les synthèses pour l'oxalate mixte de lanthane néodyme

Échantillons		RI500	RI501
Verrerie		Tube-ballon	
Acide oxalique	Volume (mL)	200	200
	Concentration (mol/L)	0,05	0,01
Tampon d'agarose	Épaisseur (cm)	15	15
	Volume Lanthanide (mL)	1	1
Chlorure de Lanthane	Concentration (mol/L)	0,1	1
Chlorure de Néodyme	Concentration (mol/L)	1	0,1
	Volume d'agarose	1	1
Température (°C)		50	50

B.7 Tableau détaillant les synthèses pour l'oxalate mixte de lanthane et dysprosium

Tableau B.7 – Tableau représentant toutes les synthèses pour l'oxalate mixte de lanthane dysprosium

Échantillons	Verrerie	Tube à essai										RI608
		RI600	RI601	RI602	RI603	RI604	RI605	RI606	RI607	RI608		
Acide oxalique	Volume (mL)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	Concentration (mol/L)	0,15	0,20	0,25	0,15	0,20	0,25	0,15	0,20	0,25	0,15	0,25
Tampon d'agarose	Épaisseur (cm)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Chlorure de Lanthane	Volume Lanthanide (mL)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Concentration (mol/L)	0,9	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,5	0,5
Chlorure de Dysprosium	Concentration (mol/L)	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5	0,5
	Volume d'agarose	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Température (°C)		50										

B.8 Tableau détaillant les synthèses pour l'oxalate de dysprosium

Tableau B.8 – Tableau représentant toutes les synthèses pour l'oxalate de dysprosium

Échantillons		RI700	RI701	RI702
Verrerie		Tube à essai		
Acide oxalique	Volume (mL)	10	10	10
	Concentration (mol/L)	0,15	0,20	0,25
Tampon d'agarose	Épaisseur (cm)	10	10	10
Chlorure de Lanthane	Volume (mL)	1	1	1
	Concentration (mol/L)	1	1	1
	Volume d'agarose	1	1	1
Température (°C)		50	50	50

C

Code Matlab

C.1 Code Matlab

Annexe Code Matlab : Calc_CSA_Harmonic_Convention.m

```
1 %Fonction qui calcule le spectre théorique en fonction de la structure et
2 %du tenseur de susceptibilité magnétique donné en entrée.
3
4 % – chianiso, chieta, alphachi, betachi, gammachi = paramètres du tenseur
5 % de susceptibilité magnétique.
6 % – PathCrystal = chemin d'accès au répertoire contenant les infos sur la
7 % structure cristalline du composé
8 % – StringLanth = chaîne de caractère décrivant le centre paramagnétique
9 % – StringDia = chaîne de caractère décrivant le noyau observé en RMN
10 % – T = température d'acquisition des spectres (K)
11 % – R = rayon de calcul (Å)
12
13 function iso_delta_eta=Calc_CSA_Harmonic_Convention(PathCrystal, StringLanth, StringDia,
14             Tenseur_Dia, pcz2, pcxz, pcyz, pcxy, pcx2my2, T, R)
15 z2=[-1,0,0;0,-1,0;0,0,2];
16 z2=z2*1/sqrt(trace(z2^2));
17
18 xz=[0,0,1;0,0,0;1,0,0];
19 xz=xz*1/sqrt(trace(xz^2));
20
21 yz=[0,0,0;0,0,1;0,1,0];
22 yz=yz*1/sqrt(trace(yz^2));
23
24 xy=[0,1,0;1,0,0;0,0,0];
```

```

25 xy=xy*1/ sqrt ( trace (xy^2) ) ;
26
27 x2my2=[1,0,0;0,-1,0;0,0,0];
28 x2my2=x2my2*1/ sqrt ( trace (x2my2^2) ) ;
29
30
31 %====section de préparation au calcul du tenseur chi si nécessaire=====
32 %=====susceptibilité magnétique isotrope=====
33 %Ce3+= F g^2 J(J+1) = 5,631444631*10-32
34 %Pr3+= = 1,121283198*10-31
35 %Nd3+= = 1,146766907*10-31
36 %Pm3+= = 6,307217987*10-32
37 %Sm3+= = 6,257160701*10-33
38 %Eu3+(Sm2+)= = J=0, diamagnetic
39 %Gd3+(Eu2+)= = 5,518815738*10-31
40 %Tb3+= = 8,278223608*10-31
41 %Dy3+= = 9,928028313*10-31
42 %Ho3+= = 9,855028104*10-31
43 %Er3+= = 8,041702933*10-31
44 %Tm3+= = 5,007814281*10-31
45 %Yb3+= = 1,802062282*10-31
46
47 if strcmp (StringLanth , 'Ce')
48
49     J=5/2;
50     L=3;
51     S=1/2;
52
53 elseif strcmp (StringLanth , 'Pr')
54
55     J=4;
56     L=5;
57     S=1;
58
59 elseif strcmp (StringLanth , 'Nd')
60
61     J=9/2;
62     L=6;
63     S=3/2;
64
65 elseif strcmp (StringLanth , 'Pm')
66
67     J=4;

```

```
68     L=6;
69     S=2;
70
71     elseif strcmp(StringLanth , 'Sm')
72
73         J=5/2;
74         L=5;
75         S=5/2;
76
77     elseif strcmp(StringLanth , 'Gd')
78
79         J=7/2;
80         L=0;
81         S=7/2;
82
83     elseif strcmp(StringLanth , 'Tb')
84
85         J=6;
86         L=3;
87         S=3;
88
89     elseif strcmp(StringLanth , 'Dy')
90
91         J=15/2;
92         L=5;
93         S=5/2;
94
95     elseif strcmp(StringLanth , 'Ho')
96
97         J=8;
98         L=6;
99         S=2;
100
101     elseif strcmp(StringLanth , 'Er')
102
103         J=15/2;
104         L=6;
105         S=3/2;
106
107     elseif strcmp(StringLanth , 'Tm')
108
109         J=6;
110         L=5;
```

Annexe C. Code Matlab

```
111     S=1;
112
113     elseif strcmp(StringLanth, 'Yb')
114
115         J=7/2;
116         L=3;
117         S=1/2;
118
119     end
120
121     g_J=1+(J*(J+1)-L*(L+1)+S*(S+1))/(2*J*(J+1));
122
123     mu_0=4*pi*10^(-7);
124     mu_B=9.2741*10^(-24);
125
126     k_B=1.3806488*10^(-23);
127
128     % Pour la loi de Curie
129     chiiso=mu_0*mu_B^2*g_J^2*J*(J+1)/(3*k_B*T);
130
131     % Pour la loi de Curie_Weiss
132     % Theta_p=-32.71767878;
133     % chiiso=mu_0*mu_B^2*g_J^2*J*(J+1)/(3*k_B*(T-Theta_p));
134
135     %chiiso=((mu_0*mu_B^2*g_k^2)/(4*k_B*T))*((2*J+1)^2*(1-coth(((2*J+1)*mu_B*g_j*B_0)/(2*
136         K_B*T))^2)-(1-coth((mu_B*g_j*B_0)/(2*K_B*T))^2));
137     %=====matrice de passage cristal/cartesien=====
138
139     [~,~,~,~,~,~,Ope,Translat,frac2orth,AtomList,Coord]=cif2mat(PathCrystal);
140
141     % frac2orth=paramextract([PathCrystal,'Param_Maille.txt']);
142
143
144     %frac2orth=matrice 3x3
145
146     orth2frac=frac2orth^(-1);
147
148
149     %==opérateurs de symétrie dans le système de coordonnées du cristal=====
150
151     % [Ope,Translat]=symextract([PathCrystal,'SymmetryOp.tsv']);
152
```

```

153 %Ope=cellules , chacune étant une matrice 3x3
154 %Translat=cellules , chacune étant un vecteur xyz
155
156
157 %====Transformation de ces opérations en coordonnées cartésiennes=====%
158
159 TranslatCart=Frac2CartVect(Translat ,frac2orth);
160 %Liste (cellules) de coordonnées de translation
161
162 OpeCart=Frac2CartOpe(Ope,frac2orth);
163 %Liste (cellules) d'opérateurs de symétries
164
165
166 %=====coordonnées des atomes en fonction de leur type===== %
167
168 %[AtomList,Coord]=xyz2mat([PathCrystal,'Asym_Unit.xyz']);
169 %AtomList=cellules , chacune étant une chaîne de caractère
170 %Coord=Matrice 3 x nombre d'atomes, coordonnées de l'atome à la même
171 %position dans AtomList
172
173
174 %génération d'un tenseur chi à partir des paramètres :
175
176 Tenseur=chiiso*(eye(3)+pcz2*z2+pcxz*xz+pcyz*yz+pcxy*xy+pcx2my2*x2my2);
177 %Tenseur=TransfoMatEuler(Tenseur, alphachi ,betachi ,gammachi);
178
179 TenseurChi{1}=Tenseur;
180
181 %==sélection des atomes intéressants (1 liste paramagnétique , une liste===%
182 %diamagnétique) :===== %
183
184 AsymPara=TypeSelect (StringLanth , AtomList , Coord);
185 AsymDia=TypeSelect (StringDia , AtomList , Coord);
186 %AsymPara et AsymDia = matrice 3x nombre d'atomes concernés
187
188
189 %===Génération des coordonnées de tous les atomes paramagnétiques d'une===%
190 %=====maille , ainsi que les tenseurs de susceptibilité magnétiques===== %
191 %=====correspondants.===== %
192
193 [MaillePara , TenseurListe]=MailleGen(AsymPara , OpeCart , TranslatCart , TenseurChi);
194 %Matrice 3xnombre d'atomes. Redondances possibles
195 %Cellules de matrices 3x3, redondances possibles

```

```
196
197
198 %===Génération des coordonnées de tous les atomes diamagnétiques d'une===%
199 %=====molécule (opérations sans translation)===== %
200
201 %MailleDia=MailleGen(AsymDia,OpeCart,TranslatCart);
202 %Matrice 3xnombre d'atomes. Redondances possibles
203
204
205 %===détermination des positions redondantes et élimination des doublons===%
206
207 NonRedDia=AsymDia;
208 [NonRedPara,NonRedParaList]=RedundancyElim(MaillePara,orth2frac);
209
210 TailleNonRedPara=size(NonRedPara);
211 TailleNonRedPara=TailleNonRedPara(2);
212
213 TailleNonRedDia=size(NonRedDia);
214 TailleNonRedDia=TailleNonRedDia(2);
215
216 NonRedTenseur=cell(1,TailleNonRedPara);
217
218 for i=1:TailleNonRedPara
219
220     NonRedTenseur{i}=TenseurListe{NonRedParaList(i)};
221
222 end
223
224 %À partir d'ici, tout est prêt : les paramètres de maille, les tenseurs et
225 %les positions des atomes dia et paramagnétiques (il faudrait pouvoir
226 %simplifier le nombre de diamagnétiques et s'en tenir à 1 molécule), on
227 %calcule donc le tenseur de déplacement chimique et le spectre pour chacun
228 %des atomes diamagnétiques de la maille
229
230 iso_delta_eta(1:3,1:TailleNonRedDia)=0;
231
232 for i=1:TailleNonRedDia
233
234 %     [ChemShiftPAS,alpha,beta,gamma]=tenscalc_v2(NonRedDia(1:3,i),NonRedPara,
235 %         NonRedTenseur,frac2orth,R);
236     [ChemShiftPAS,~,~,~]=tenscalc_v3(NonRedDia(1:3,i),NonRedPara,NonRedTenseur,
237 %         Tenseur_Dia{i},frac2orth,R);
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
```

```
237
238     iso_delta_eta(1,i)=sum(ChemShiftPAS)/3;
239
240     [~,pos]=max(abs(ChemShiftPAS-iso_delta_eta(1,i)));
241     iso_delta_eta(2,i)=ChemShiftPAS(pos)-iso_delta_eta(1,i);
242
243     if pos==1
244
245         iso_delta_eta(3,i)=(ChemShiftPAS(2)-ChemShiftPAS(3))/iso_delta_eta(2,i);
246
247     else
248
249         iso_delta_eta(3,i)=(ChemShiftPAS(2)-ChemShiftPAS(1))/iso_delta_eta(2,i);
250
251     end
252
253
254 end
255
256 end
```

Annexe Code Matlab : cif2mat.m

```
1 function [a,b,c,alphan,betam,gammam,Transfo,Vect,frac2orth,type,AsymCoordReel]=cif2mat
   (pathway)
2
3 % Extraction des paramètres de mailles à partir d'un fichier cif
4 [a,b,c,alphan,betam,gammam]=Param_Maille(pathway);
5
6 [Transfo,Vect]=Symmetry(pathway);
7
8 % On calcule les vecteurs permettant de faire une matrice permittant le
9 % changement de base pour passer de la base fractionnaire à la base réelle
10
11 vect1=a*[1;0;0];
12 vect2=b*[cos(gammam*pi/180);sin(gammam*pi/180);0];
13 vect3=c*[cos(betam*pi/180);cos(alphan*pi/180)/sin(gammam*pi/180)-cos(betam*pi/180)/tan
   (gammam*pi/180);1/sin(gammam*pi/180)*sqrt(sin(betam*pi/180)^2*sin(gammam*pi/180)
   ^2-(cos(alphan*pi/180)-cos(betam*pi/180)*cos(gammam*pi/180))^2)];
14
15 frac2orth(:,1)=vect1;
16 frac2orth(:,2)=vect2;
17 frac2orth(:,3)=vect3;
18
19
20 % On extrait la position et le nom des atomes en coordonné fractionnaire
21 % grace a la fonction
22
23 [Nb_Atom,type,xfrac,yfrac,zfrac]=Atom_Coord(pathway);
24
25 %On génère la maille asymétrique fractionnaire
26
27 xfrac=str2double(xfrac);
28 yfrac=str2double(yfrac);
29 zfrac=str2double(zfrac);
30
31 AsymCoordfrac(1:3,1:Nb_Atom)=0;
32
33 for j=1:Nb_Atom
34     AsymCoordfrac(1,j)=xfrac(1,j);
35     AsymCoordfrac(2,j)=yfrac(1,j);
36     AsymCoordfrac(3,j)=zfrac(1,j);
37 end
38
39 % Pour passer en coordonné réelle, il suffit de multiplié la matrice des
```

```
40 % coordonné fractionné avec la matrice de passage frac2orth
41 AsymCoordReel=frac2orth*AsymCoordfrac;
42
43 %AsymCoordReel=AsymCoordfrac;
44
45
46
47
48 end
```

Annexe Code Matlab : Frac2CartVect.m

```
1 %Fonction qui transforme les vecteurs de translation dans le système de
2 %coordonnées fractionnaires en translation dans le système de coordonnées
3 %cartésien .
4
5 %Entrée : une liste de vecteurs fractionnaires (typiquement de coordonnées
6 %comprises entre 0 et 1, ainsi que la matrice de passage de fractionnaire à
7 %cartésien
8
9 %Sortie : la liste des mêmes vecteurs en coordonnées cartésiennes.
10
11 function VectCart=Frac2CartVect(Vect, fract2orth)
12
13 Taille=size(Vect);
14 Taille=Taille(2);
15
16 %préallocation de la mémoire pour les variables qui risqueraient de grandir
17 %dans la boucle for
18 VectCart=cell(1, Taille);
19
20 %chaque colonne de la matrice de passage correspond aux coordonnées
21 %cartésienne des vecteurs de base du système fractionnaire. Il suffit de
22 %multiplier chaque coordonnée fractionnaire par le vecteur colonne
23 %correspondant et d'additionner le tout.
24 for i=1:Taille
25
26     VectCart{i}=Vect{i}(1)*fract2orth(1:3,1)+Vect{i}(2)*fract2orth(1:3,2)+Vect{i}(3)*
        fract2orth(1:3,3);
27
28 end
29
30 end
```

Annexe Code Matlab : Frac2CartOpe.m

```
1 %Fonction qui transforme les opérateurs de symétrie dans le système de
2 %coordonnées fractionnaires en opérateurs de symétries dans le système de
3 %coordonnées cartésien.
4
5 %Entrée : une liste d'opérateurs fractionnaires, ainsi que la matrice de
6 %passage de fractionnaire à cartésien
7
8 function OpeCart=Frac2CartOpe(Ope, fract2orth)
9
10 orth2fract=fract2orth^(-1);
11
12 Taille=size(Ope);
13 Taille=Taille(2);
14
15 %préallocation de la mémoire pour les variables qui risqueraient de grandir
16 %dans la boucle for
17 OpeCart=cell(1, Taille);
18
19 %Ope mange des coordonnées fractionnaires et crache des coordonnées
20 %fractionnaires, orth2fract mange du cartésien et crache du fractionnaire,
21 %fract2orth fait l'inverse. Un vecteur cartésien doit donc être transformé
22 %en fractionnaire avant de se faire appliquer la symétrie dans ce système
23 %de coordonnées, puis reconverti en cartésien.
24 for i=1:Taille
25
26     OpeCart{i}=fract2orth*Ope{i}*orth2fract;
27
28 end
29
30 end
```

Annexe Code Matlab : TypeSelect.m

```
1 %fonction qui sélectionne des coordonnées dans une liste d'atome labélisés
2 %par une chaîne de caractères, le critère de choix étant une chaîne de
3 %caractère correspondant au nom de l'atome sélectionné. La sortie est
4 %l'ensemble des coordonnées correspondant au critère de choix.
5
6 function CooList=TypeSelect(Nom,AtomList,Coord)
7
8 Taille=size (AtomList);
9 Taille=Taille (2);
10
11 n=1;
12
13 for i=1:Taille
14
15     if strcmp (Nom,AtomList { i })
16
17         CooList (1:3 ,n)=Coord (1:3 , i );
18
19         n=n+1;
20
21     end
22
23 end
24
25 end
```

Annexe Code Matlab : MailleGen.m

```

1 %fonction qui génère les coordonnées de tous les atomes d'une maille à
2 %partir des opérateurs de symétrie (transformation + translation) ainsi que
3 %les coordonnées de l'unité asymétrique donnés en entrée. L'entrée
4 %TenseurChi est optionnelle si on veut aussi générer les tenseurs de
5 %susceptibilité correspondant à chaque métal.
6
7 %Les coordonnées et tenseurs ainsi générés sont potentiellement
8 %redondants, il faudra épurer le résultat avec la fonction de détermination
9 %et/ou élimination de redondances.
10
11 function [Maille , TenseurListe]=MailleGen (Asym,Ope, Translat , TenseurChi)
12
13 TailleOpe=size (Ope) ;
14 TailleOpe=TailleOpe (2) ;
15
16 TailleAtom=size (Asym) ;
17 TailleAtom=TailleAtom (2) ;
18
19 %préallocation de l'espace mémoire pour ne pas avoir de croissance de
20 %variable dans une boucle for
21
22 if nargin==4
23
24     Maille (1:3 , 1:( TailleOpe*TailleAtom ))=0;
25     TenseurListe=cell (1 ,( TailleOpe*TailleAtom )) ;
26
27 end
28
29 count=1;
30
31 for i=1:TailleOpe
32
33     for j=1:TailleAtom
34
35         %test pour entrée optionnelle : si on spécifie une liste de
36         %tenseurs en entrée, cela signifie que la maille générée concerne
37         %les atomes paramagnétiques. On génère donc les tenseurs
38         %correspondants par symétrie , et on génère toutes les translations
39         %puisque seuls les atomes paramagnétiques ont besoin d'être tous
40         %translatés
41         if nargin==4
42

```

```
43     TenseurListe{(i-1)*TailleAtom+j}=Ope{i}*TenseurChi{j}*Ope{i}^(-1);%à vé  
      rifier (ordre P-1AP ou PAP-1 ?)  
44                                     %vérifié  
                                     sur  
                                     TransfoMatEuler  
45  
46     %on génère toutes les coordonnées en appliquant la transformation et  
47     %la translation de chaque élément  
48     Maille(1:3,(i-1)*TailleAtom+j)=Ope{i}*Asym(1:3,j)+Translat{i};  
49  
50     elseif norm(Translat{i})==0  
51  
52         %autres cas (seuls 3 arguments présents en entrée) : on ne  
53         %génère que les coordonnées par symétrie dans le cas où la  
54         %translation est nulle.  
55  
56         Maille(1:3,count)=Ope{i}*Asym(1:3,j);  
57  
58         count=count+1;  
59  
60     end  
61  
62 end  
63  
64 end  
65  
66 end
```

Annexe Code Matlab : RedundancyElim.m

```
1 %Fonction qui élimine les positions redondantes dans une liste de positions
2 %atomiques, et donnée la matrice de passage des coordonnées cartésiennes
3 %aux coordonnées fractionnaires. Seules sont conservées les positions non
4 %redondantes dans le volume défini par les vecteurs abc
5
6 function [NonRedPos,NonRedList]=RedundancyElim(Pos, orth2frac)
7
8 %détermination de la taille des données pour les boucles
9 Taille=size(Pos);
10 Taille=Taille(2);
11
12 %détermination des coordonnées fractionnaires
13 PosFrac=orth2frac*Pos;
14
15 for i=1:Taille
16
17     for j=1:3
18
19         %si une coordonnée fractionnaire sort du cube((0,0,0),(1,1,1)), on
20         %la ramène dedans. Les valeurs prises sont un peu différentes pour
21         %éviter les problèmes aux limites (atomes sur des positions
22         %symétriques particulières
23         if PosFrac(j,i)>0.999
24
25             PosFrac(j,i)=PosFrac(j,i)-1;
26
27         elseif PosFrac(j,i)<-0.001
28
29             PosFrac(j,i)=PosFrac(j,i)+1;
30
31         end
32
33     end
34
35 end
36
37 %Initialisation de la liste des indices de positions non redondantes
38 NonRedList=1;
39
40 for i=2:Taille
41
42     %taille de la boucle de comparaison entre vecteurs position de la liste
```

```
43 %non redondante et le vecteur i testé dans la prochaine boucle
44 TempSize=size(NonRedList);
45 TempSize=TempSize(2);
46
47 %drapeau qui sera mis à 1 si le vecteur testé dans la prochaine boucle
48 %coincide avec l'un des vecteurs de la liste estampillée "non
49 %redondant"
50 flag=0;
51
52 for j=1:TempSize
53
54     %différence entre le jeme vecteur de la liste certifiée, et le
55     %vecteur i testé ici
56     VectDiff=PosFrac(1:3,i)-PosFrac(1:3,NonRedList(j));
57
58     %teste si les deux vecteurs coïncident. Là encore on prend une
59     %valeur seuil (deux atomes ne peuvent pas se trouver à moins de 1
60     %millième de la taille de la maille).
61     if norm(VectDiff)<0.001
62
63         flag=1;
64
65     end
66
67 end
68
69 %si aucune coincidence n'a été trouvée, on inclut le vecteur ainsi
70 %testé dans la liste des non-redondants.
71 if flag==0
72
73     NonRedList(TempSize+1)=i;
74
75 end
76
77 end
78
79 %On retransforme les positions fractionnaires ainsi retenues en positions
80 %cartésiennes.
81 NonRedPos=orth2frac^(-1)*PosFrac(1:3,NonRedList);
82
83 end
```

Annexe Code Matlab : tenscal_v3.m

```

1 function [vals , alpha , beta , gamma, tenseur]=tenscal_v3 (matdia , matpara , chitens , tenseurdia
    , frac2orth , R)
2
3 B=size (matpara) ;
4
5 natp=B(2) ;           %nombre d'atomes paramagnétiques/maille
6
7
8
9 %calcul des coordonnées des vecteurs de la base cristalline
10
11 vect1=frac2orth (1:3 ,1) ;
12 vect2=frac2orth (1:3 ,2) ;
13 vect3=frac2orth (1:3 ,3) ;
14
15 %stockage des paramètres de maille
16 a=norm (vect1) ;
17 b=norm (vect2) ;
18 c=norm (vect3) ;
19
20 alphamaille=acos (sum (vect1 .* vect2) / (a*b) ) ;
21 betamaille=acos (sum (vect2 .* vect3) / (b*c) ) ;
22 gammamaille=acos (sum (vect3 .* vect1) / (a*c) ) ;
23
24
25 %optimisation des boucles for pour faire un minimum de tests non concluant
26 %pour les tests des mailles en dessous d'un certain rayon. On se base sur
27 %les distances entre les plans réticulaires primaires (100,010,001)
28
29 imin=round (R / (a / sin (alphamaille) * sqrt (sin (gammamaille) ^2 * sin (alphamaille) ^2 - (cos (
    betamaille) - cos (gammamaille) * cos (alphamaille) ) ^2) ) +1 ;
30 jmin=round (R / (b / sin (betamaille) * sqrt (sin (alphamaille) ^2 * sin (betamaille) ^2 - (cos (
    gammamaille) - cos (alphamaille) * cos (betamaille) ) ^2) ) +1 ;
31 kmin=round (R / (c / sin (gammamaille) * sqrt (sin (betamaille) ^2 * sin (gammamaille) ^2 - (cos (
    alphamaille) - cos (betamaille) * cos (gammamaille) ) ^2) ) +1 ;
32
33 %count=0;   %ligne optionnelle (cf plus loin)
34
35 %countmax=(2*imin+1) * (2*jmin+1) * (2*kmin+1) ;
36
37 tenseur=tenseurdia ;   %initialisation du tenseur
38

```

```

39 %on calcule la somme de toutes les interactions hyperfines entre la
40 %position considérée et les atomes paramagnétiques dans un rayon R
41
42 for i=-imin:imin
43
44     for j=-jmin:jmin
45
46         for k=-kmin:kmin
47
48             for m=1:natp
49
50                 r=matdia-(matpara(1:3,m)+i*vect1+j*vect2+k*vect3); %calcul de r
51
52                 l=norm(r,2); %et de sa norme (L2)
53
54                 if l<=R
55
56                     matpara(1:3,m)+i*vect1+j*vect2+k*vect3;
57                     tenseur=tenseur+1/(4*pi*l^3)*(3/l^2*(r*r')-eye(3,3))*chitens{m}*1
58                     e36;
59                     %tenseur d'interaction avec le dipôle magnétique du lanthanide
60                     considéré
61
62                     end
63                     %le facteur 1e36 :
64                     %l/Angstrom^3->1/m^3 :
65                     %1e30, ppm : 1e6
66
67                 end
68
69             end
70
71         end
72
73     tenseur=1/2*(tenseur+tenseur'); %symétrisation du tenseur final
74
75 %on extrait les valeurs principales du tenseur symétrique
76
77     vals=eig(tenseur);
78
79     angleseul=Euler(tenseur);

```

```
80
81 alpha=angleseul(1);
82 beta=angleseul(2);
83 gamma=angleseul(3);
84
85 alpha=alpha/pi*180;
86 beta=beta/pi*180;
87 gamma=gamma/pi*180;
```

Annexe Code Matlab : Euler.m

```
1 function [hae_ide_abg, std_123_abg, hzbg_iok_abg] = Euler(matr)
2
3 %Fonction qui extrait les angles d'Euler (convention zyz) d'un tenseur de
4 %rang 2.
5
6 %symétrisation pour virer la partie vectorielle
7 tenseursym=1/2*(matr+matr');
8 moy=1/3*trace(tenseursym);
9 Tens_Iso=moy*eye(3); % on sépare partie isotrope et partie
   anisotrope
10 Tens_Aniso=tenseursym-Tens_Iso;
11
12 %valeurs propres
13 [vect, vals]=eig(Tens_Aniso);
14
15 d=diag(vals);
16 [d_sort, ord]=sort(d); %rangement des valeurs propres par ordre croissant
17
18 d_sort_std_hzbg=d_sort; % la valeur principale est la valeur la plus élevée
19 ord_std_hzbg=ord; % pour les conventions standard et Herzfeld-Berger
20
21 d_sort_hae=d_sort;
22 ord_hae=ord;
23
24 if d_sort(2)>0 % convention de Haeberlen : on met la valeur la plus é
   loignée de la valeur iso comme valeur principale (change l'ordre si la valeur
   médiane est supérieure à 0)
25
26     d_sort_hae(1)=d_sort(3);
27     ord_hae(1)=ord(3);
28
29     d_sort_hae(3)=d_sort(1);
30     ord_hae(3)=ord(1);
31
32 end
33
34 vect_ord_hae=zeros(3);
35 vect_ord_std_hzbg=zeros(3);
36
37 for i=1:3
38
39     vect_ord_hae(1:3,i)=vect(1:3,ord_hae(i));
```

```
40     vect_ord_std_hzbg(1:3,i)=vect(1:3,ord_std_hzbg(i));
41
42     end
43
44     if vect_ord_hae(3,3)<0
45
46         vect_ord_hae(1:3,3)=-vect_ord_hae(1:3,3);
47
48     end
49
50     if vect_ord_std_hzbg(3,3)<0
51
52         vect_ord_std_hzbg(1:3,3)=-vect_ord_std_hzbg(1:3,3);
53
54     end
55
56
57     beta_hae=acos(vect_ord_hae(3,3));
58     beta_std_hzbg=acos(vect_ord_std_hzbg(3,3));
59
60     alphavect_hae=vect_ord_hae(1:2,3);
61     alphavect_std_hzbg=vect_ord_std_hzbg(1:2,3);
62
63     if norm(alphavect_hae,2)~=0
64
65         compalpha_hae=alphavect_hae(1)+1i*alphavect_hae(2);
66
67         alpha_hae=angle(compalpha_hae);
68
69     else
70
71         alpha_hae=0;
72
73     end
74
75     if norm(alphavect_std_hzbg,2)~=0
76
77         compalpha_std_hzbg=alphavect_std_hzbg(1)+1i*alphavect_std_hzbg(2);
78
79         alpha_std_hzbg=angle(compalpha_std_hzbg);
80
81     else
82
```

```
83     alpha_std_hzbg=0;
84
85     end
86
87     vect1_hae=TransfoVectEuler ([1;0;0] , alpha_hae , beta_hae ,0) ;
88     vect2_hae=TransfoVectEuler ([0;1;0] , alpha_hae , beta_hae ,0) ;
89
90     vect1_std_hzbg=TransfoVectEuler ([1;0;0] , alpha_std_hzbg , beta_std_hzbg ,0) ;
91     vect2_std_hzbg=TransfoVectEuler ([0;1;0] , alpha_std_hzbg , beta_std_hzbg ,0) ;
92
93     compgamma_hae=vect1_hae ' * vect_ord_hae (1:3 ,1) +1i * vect2_hae ' * vect_ord_hae (1:3 ,1) ;
94     compgamma_std_hzbg=vect1_std_hzbg ' * vect_ord_std_hzbg (1:3 ,1) +1i * vect2_std_hzbg ' *
        vect_ord_std_hzbg (1:3 ,1) ;
95
96     gamma_hae=angle (compgamma_hae) ;
97     gamma_std_hzbg=angle (compgamma_std_hzbg) ;
98
99     delta_hae=d_sort_hae (3) ;
100    eta_hae=(d_sort_hae (2)-d_sort_hae (1)) / delta_hae ;
101
102    omega_hzbg=d_sort_std_hzbg (3)-d_sort_std_hzbg (1) ;
103    kappa_hzbg=3*d_sort_std_hzbg (2) / omega_hzbg ;
104
105    hae_ide_abg=[moy , delta_hae , eta_hae , alpha_hae , beta_hae , gamma_hae] ;
106    std_123_abg=[d_sort_std_hzbg (1) +moy , d_sort_std_hzbg (2) +moy , d_sort_std_hzbg (3) +moy ,
        alpha_std_hzbg , beta_std_hzbg , gamma_std_hzbg] ;
107    hzbg_iok_abg=[moy , omega_hzbg , kappa_hzbg , alpha_std_hzbg , beta_std_hzbg ,
        gamma_std_hzbg] ;
108
109    end
```

Annexe Code Matlab : Apod_Mat.m

```
1 function [freq_points ,Apod_Mat]=Apod_Mat(np,swh,glb , llb )
2
3 peak_res=swh/np;
4
5 freq_points=-swh/2+swh/np*[1:np];
6
7 Gaussian_Mat=1/ glb *2*sqrt(log(2)/pi)*exp(-4*log(2)/glb^2*freq_points.^2)*peak_res;
8
9 Lorentzian_Mat=llb/(2*pi)*1./ (llb^2/4+freq_points.^2)*peak_res;
10
11 if llb==0
12
13     Apod_Mat=Gaussian_Mat;
14
15 elseif glb==0
16
17     Apod_Mat=Lorentzian_Mat;
18
19 else
20
21     Apod_Mat=conv(Gaussian_Mat,Lorentzian_Mat,'same');
22
23 end
24
25 %Apod_Mat=np/(swh*sum(Apod_Mat))*Apod_Mat;
```

Annexe Code Matlab : Atom_Coord.m

```
1 function [Nb_Atom,type,xfrac,yfrac,zfrac]=Atom_Coord(pathway)
2
3 % On scan le fichier tel qu'il est avec %c
4 file=fopen(pathway,'r');
5 data=fscanf(file,'%c');
6 fclose(file);
7
8 % On sépare la chaîne de caractère a chaque fois que loop_ apparait et la
9 % chaîne est mis dans une cellule (.....loop_..... -> cell(1*2))
10 liste=strsplit(data,'loop_');
11 liste=eraseBetween(liste,"(",")",'Boundaries','inclusive');
12
13 % On mesure combien de cellule il y a eu après avoir split la chaîne de
14 % caractère
15
16 Tailleliste=length(liste);
17
18 % On cherche la chaîne de caractère '_atom_site_fract_x', car présente dans
19 % tous les fichiers cif et extraire seulement la cellule split qui contient
20 % cette chaîne de caractère
21
22 for i=1:Tailleliste
23     if contains(liste{i},'_atom_site_fract_x')
24         Atom=liste{i};
25     end
26 end
27
28 % On resplit cette même chaîne de caractère entre les espaces pour avoir
29 % chaque chaîne de caractère mis dans une cellule
30 Atom=strsplit(Atom);
31
32 % Si cette chaîne de caractère contient #END on sprime cette cellule
33 TempTailleAtom=length(Atom);
34 for i=1:TempTailleAtom
35
36     if contains(Atom{i},'#END')
37         Atom=erase(Atom,'#END');
38     end
39 end
40 % On supprime toute les cellule vide
41 Atom=Atom(~cellfun('isempty',Atom));
42
```

```
43
44 % On regarde combien il y a de paramètre pour savoir tous les combien de
45 % cellules nous revenons à la même position (X x y z . . . . X x y z.....)
46 TailleAtom=length (Atom) ;
47 Nb_Param=sum(count (Atom, "atom" ) ) ;
48
49 % On calcul le nombre d'atome présent dans la maille asymétrique
50 Nb_Atom=(TailleAtom-Nb_Param) / (Nb_Param) ;
51
52 % On préalloue la mémoire pour le type d'atome et ses coordonnées
53 % fractionnés
54 type=cell (1,Nb_Atom) ;
55 xfrac=cell (1,Nb_Atom) ;
56 yfrac=cell (1,Nb_Atom) ;
57 zfrac=cell (1,Nb_Atom) ;
58
59 % idx_x permet de trouver la position de cellules des chaînes de caractère demandé
60 idx_label=find (strcmp (Atom, '_atom_site_label' ) ) ;
61 idx_x=find (strcmp (Atom, '_atom_site_fract_x' ) ) ;
62 idx_y=find (strcmp (Atom, '_atom_site_fract_y' ) ) ;
63 idx_z=find (strcmp (Atom, '_atom_site_fract_z' ) ) ;
64
65
66 % On extrait les types d'atomes et leurs coordonnées fractionnés
67 for i=1:Nb_Atom
68
69     type {i}=Atom {idx_label+(Nb_Param*i) } ;
70     xfrac {i}=Atom {idx_x+(Nb_Param*i) } ;
71     yfrac {i}=Atom {idx_y+(Nb_Param*i) } ;
72     zfrac {i}=Atom {idx_z+(Nb_Param*i) } ;
73
74
75 end
76
77 % Nous supprimons dans les types d'atomes les nombres et les lettres en
78 % plus s'il y en a
79 A(1,1:Nb_Atom)=0;
80 B=regexp (type, '\d*' ) ;
81 tf=cellfun ('isempty',B) ;
82 B(tf)={0};
83 B=cell2mat (B) ;
84
85
```

```
86 for i=1:Nb_Atom
87
88     A(i)=length(type{i});
89
90     if B(i)>0
91
92         type{i}=eraseBetween(type{i},B(i),A(i),'Boundaries','inclusive');
93
94     end
95
96 end
97
98
99
100
101
102
103 end
```

Annexe Code Matlab : Coord_Frac.m

```
1 function [list ,nb_atom,type ,xfrac ,yfrac ,zfrac]=Coord_Frac(pathway)
2
3 file=fopen(pathway,'r');
4 % %c permet de scanner le fichier tel qui l'est avec la conservation des
5 % espaces
6
7 data=fscanf(file,'%c');
8 fclose(file);
9
10 % On détermine la position des chaînes de caractère pour extraire les
11 % données entre la position des deux chaînes de caractère
12
13 patom=strfind(data,'_atom_site_type_symbol');
14 patom_end=patom-12;
15
16 patome=strfind(data,'_atom_site_aniso_label');
17 patome_end=patome+21;
18
19 atom=extractBetween(data,patom,patome-1);
20
21 % Si ce que nous avons extrait comporte des parenthèses, cela permet de les
22 % effacer
23
24 if contains(atom,"(")
25     atom=eraseBetween(atom,"(",")",'Boundaries','inclusive');
26 end
27
28 % split permet de séparer les chaînes de caractère s'il y a un ou
29 % plusieurs espaces entre ces chaînes de caractère et de les mettre dans
30 % une cellule
31
32 atom=split(atom);
33
34 size2=length(atom);
35
36 % On compte le nombre de fois qu'atome apparaît pour connaître combien le
37 % fichier cif contient de paramètres
38
39 B=count(atom,"atom");
40 list=sum(B);
41
42 nb_atom=(size2-list-2)/(list+1);
```

```
43
44 % On préallocalise la mémoire des coordonnées fractionnées et du type
45 % d'atome
46
47 type=cell(1,nb_atom);
48 xfrac=cell(1,nb_atom);
49 yfrac=cell(1,nb_atom);
50 zfrac=cell(1,nb_atom);
51
52 list=list+1;
53
54
55 for i=1:nb_atom
56
57     type{i}=atom{i*list+1};
58     xfrac{i}=atom{i*list+2};
59     yfrac{i}=atom{i*list+3};
60     zfrac{i}=atom{i*list+4};
61
62 end
63
64
65
66
67
68
69 end
```

Annexe Code Matlab : Param_Maille.m

```
1 function [a,b,c,alpham,betam,gamman]=Param_Maille(pathway)
2
3 file=fopen(pathway,'r');
4
5 % On ouvre le fichier cif tel qu'il est grâce au %c
6 data=fscanf(file,'%c');
7 fclose(file);
8
9 % strsplit met chaque chaîne de caractère séparer par un espace dans une
10 % cellule et eraseBetween permet d'effacer les parenthèses avec la/les
11 % valeur(s) compris entre elle
12
13 data=strsplit(data);
14 data=eraseBetween(data,('(',')'),'Boundaries','inclusive');
15
16 % idxx permet de trouver la position de la cellule où la chaîne de
17 % caractère est présent
18 idxa=find(strcmp(data,'_cell_length_a'));
19 idxb=find(strcmp(data,'_cell_length_b'));
20 idxc=find(strcmp(data,'_cell_length_c'));
21 idxalpha=find(strcmp(data,'_cell_angle_alpha'));
22 idxbeta=find(strcmp(data,'_cell_angle_beta'));
23 idxgamma=find(strcmp(data,'_cell_angle_gamma'));
24
25 % Pour prendre les valeurs des paramètres de mailles nous prenons la
26 % position de l'indexation de la chaîne de caractère correspondant au
27 % paramètre de mailles puis nous prenons la position suivante
28 a=data{idxa+1};
29 b=data{idxb+1};
30 c=data{idxc+1};
31 alpham=data{idxalpha+1};
32 betam=data{idxbeta+1};
33 gamman=data{idxgamma+1};
34
35 % str2double permet de transformer une chaîne de caractère en un nombre pour
36 % être ensuite utilisé par d'autre opération
37 a=str2double(a);
38 b=str2double(b);
39 c=str2double(c);
40 alpham=str2double(alpham);
41 betam=str2double(betam);
42 gamman=str2double(gamman);
```

```
43
44
45
46
47
48 % vect1=a*[1;0;0];
49 % vect2=b*[cos(gammam);sin(gammam);0];
50 % vect3=c*[cos(betam);cos(alpham)/sin(gammam)-cos(betam)/tan(gammam);1/sin(gammam)*
    sqrt(sin(betam)^2*sin(gammam)^2-(cos(alpham)-cos(betam)*cos(gammam))^2)];
51 %
52 %
53 % frac2orth(:,1)=vect1;
54 % frac2orth(:,2)=vect2;
55 % frac2orth(:,3)=vect3;
56 %
57 % orth2frac=frac2orth^(-1);
58
59 end
```

Annexe Code Matlab : Symmetry.m

```

1 function [Transfo , Vect]=Symmetry(pathway)
2
3 file=fopen(pathway, 'r');
4 % On ouvre le fichier cif tel qu'il est grâce au %c
5 data=fscanf(file , '%c');
6 fclose(file);
7
8 % TailleData mesure la longueur de fichier
9 TailleData=length(data);
10 % idxSym permet de trouver le début de position de la chaine de caractère
11 % xyz
12 idxSym=strfind(data, 'xyz');
13 idxSym=idxSym+3;
14
15 % On définit les vecteurs de la maille cubique et préalloue les
16 % opération de symétrie avec la création d'une matrice zeros 3*3 et d'un
17 % vecteur nul
18 x=[1;0;0];
19 y=[0;1;0];
20 z=[0;0;1];
21 TempTransfo=zeros(3);
22 TempVect=[0;0;0];
23
24 % On extrait les données du fichier cif comprise entre l'indexation et la
25 % fin du fichier puis on extrait de la première position jusqu'au premier _
26 %
27 Sym=extractBetween(data, idxSym, TailleData);
28 Sym=extractBetween(Sym, 1, '_');
29
30 % On transforme notre cellule qui contient toutes les opération de
31 % symétrie en une chaine de caractère pour permettre s'il contient loop de
32 % l'effacer
33
34 Sym=char(Sym);
35
36 if contains(Sym, "loop")
37     Sym=erase(Sym, "loop");
38 end
39
40 % A partir d'ici on extrait les opérations de symétrie entre guillemets
41 % s'il y en a sinon on les prends tel qu'elle et si il y a des cellules
42 % vides, on les supprime pour n'avoir que les opérations de symétrie

```

```
43 if contains(Sym, " ")
44     ____Sym=extractBetween(Sym, " ", " ");
45 else
46     ____Sym=strsplit(Sym);
47     ____Sym=Sym(~cellfun('isempty',Sym));
48     A=length(Sym);
49     for i=1:(A/2)
50         Sym{i*2-1}=' ';
51     end
52     Sym=Sym(~cellfun('isempty',Sym));
53     Sym=Sym';
54 end
55
56 % TailleSym mesure le nombre d'opération de symétrie présent dans le
57 % fichier cif
58 TailleSym=length(Sym);
59
60 % On préalloue la mémoire pour les matrices d'opération de symétrie et
61 % des vecteurs de translation
62 Transfo=cell(1,TailleSym);
63 Vect=cell(1,TailleSym);
64
65
66 for i=1:TailleSym
67
68     % On regarde les positions des virgules pour marquer la délimitation
69     % entre chaque opération de symétrie (pour x, y et z)
70     TempSize=size(Sym{i,1});
71     TempSize=TempSize(2);
72     TempPos=regexp(Sym{i,1},',');
73
74     % On prend dans Ope_tot{1} la chaîne de caractère comprise entre le
75     % premier caractère en première position jusqu'à la position de la
76     % première virgule moins un et le répète pour entre la première et la
77     % deuxième virgule puis du deuxième à la fin et ceci pour chaque
78     % opération de symétrie
79     Ope_tot{1}=Sym{i,1}(1:(TempPos(1)-1));
80     Ope_tot{2}=Sym{i,1}((TempPos(1)+1):(TempPos(2)-1));
81     Ope_tot{3}=Sym{i,1}((TempPos(2)+1):TempSize);
82
83     for j=1:3
84         % On regarde s'il y a la présence d'une fraction qui montre la
85         % présence d'une translation et nous cherchons la position de cette
```

```

86     % barre de fraction
87     if contains(Ope_tot{j},"/")
88
89         pos=regexp(Ope_tot{j},'/');
90         % Si la position de la barre de fraction est égal à 2 alors
91         % nous prenons la valeur entre la position -1 et +1 de la barre
92         % de fraction
93         if pos==2
94
95             Trans=Ope_tot{j}((pos-1):(pos+1));
96             TempVect(j)=eval(Trans);
97             [Trans,-]=strtok(Ope_tot,Trans);
98             TempTransfo(1:3,j)=eval(Trans{j});
99
100            % Si la position est supérieur à 2 alors nous prenons entre la
101            % position -2 et +1 de la barre de fraction
102
103            elseif pos>2
104
105                Trans=Ope_tot{j}((pos-2):(pos+1));
106                TempVect(j)=eval(Trans);
107                Ope_tot{j}(1:(pos-3));
108                TempTransfo(1:3,j)=eval(Ope_tot{j}(1:(pos-3)));
109
110            end
111        else
112            % S'il n'y a pas de fraction, nous prenons seulement la matrice
113            % d'opération de symétrie
114
115            TempTransfo(1:3,j)=eval(Ope_tot{j});
116            TempVect(j)=0;
117
118        end
119
120    % On stocke ces matrices d'opération de symétrie dans Transfo et les
121    % vecteurs de translations dans Vect
122    Transfo{i}=TempTransfo;
123    Vect{i}=TempVect;
124
125    end
126
127 end
128

```

Annexe C. Code Matlab

129

130

131

132

133 `end`

Annexe Code Matlab : SpectreData.m

```
1 function [NP,SW,Spectre,Im,Axe]=SpectreData (fname) % chemin vers un fichier .txt d'un
   spectre RMN
2
3 Mat=importdata (fname);
4
5 % SW=Mat.sw;
6 % Spectre=real (Mat.data);
7 % Axe=Mat.xaxArray;
8
9 NP=length (Mat);
10 Axe=Mat (1:NP,1);
11 Spectre=Mat (1:NP,2);
12 Im=Mat (1:NP,3);
13 SW=Axe (NP)-Axe (1);
14
15 Axe=Axe';
16 Spectre=Spectre';
17 Im=Im';
18
19 end
```

Annexe Code Matlab : GenBruit.m

```
1 % Génération d'un bruit semblable au fid
2 function [Bruit_Complex_Apod]=GenBruit (pathway, LB, NP_Spectre)
3
4 [NP,~,Fid,~,Axe]=SpectreData (pathway); % Fid en ms
5
6 Time(1:NP_Spectre)=0;
7
8 for i =1:NP_Spectre
9 Time(i)=i-1;
10 Time(i)=Time(i)*(Axe(2)-Axe(1));
11 end
12
13 if mod(NP,2)==0
14
15     Bruit=Fid ( floor (NP/2) :NP) ;
16     sigma=std ( Bruit) ;
17     Apod=exp (-0.5*(pi*LB*Time (1:NP_Spectre) ).^2 *10^-6);
18
19 else
20
21     Bruit=Fid ( floor (NP/2+1) :NP) ;
22     sigma=std ( Bruit) ;
23     Apod=exp (-0.5*(pi*LB*Time (1:NP_Spectre) ).^2 *10^-6);
24
25 end
26
27 Bruit_Theo_R=random ( 'Normal' ,0 ,sigma ,[1 ,NP_Spectre] ) ;
28 Bruit_Theo_I=random ( 'Normal' ,0 ,sigma ,[1 ,NP_Spectre] ) ;
29 Bruit_Complex=Bruit_Theo_R+1i*Bruit_Theo_I;
30 Bruit_Complex_Apod=real ( fft ( Bruit_Complex .*Apod) ) ;
31
32 end
```

Annexe Code Matlab : MAS_Spectrum_v2.m

```

1 %fonction qui simule rapidement un spectre de bandes de rotation pour un
2 %spin, sur une base de cartes d'intensités relatives précalculées. En
3 %entrée, le chemin vers les cartes d'intensité de bandes de rotation, le
4 %nombre de points, la largeur spectrale, la position du zéro par rapport au
5 % centre du spectre, la position de la bande centrale par rapport au zéro,
6 %la vitesse de rotation, l'élargissement gaussien et Lorentzien,
7 %l'anisotropie de fréquence de résonance et l'asymétrie. Toutes les données
8 %sont en Hz sauf np et eta. Les sorties sont la fréquence et l'intensité
9 %réelle.
10
11 function [ssb_spectrum, freq_points]=MAS_Spectrum_v2(path, np, sw, zero_pos, nu_shift,
12           nu_mas, glb, llb, delta_nu, eta)
13
14 %on importe les données concernant les cartes d'intensité de bandes de
15 %rotation. Elles doivent être dans le fichier map_char.txt au même niveau
16 %que les fichiers HBA_map_x.dat
17 Map_Char=importdata([path, 'map_char.txt']);
18 nsb=Map_Char.data(1); %nombre de bande de rotation (doit être impair pour avoir le m
19 %ême nombre à droite et à gauche de CB
20 np_eta=Map_Char.data(2); %nombre de points dans la dimension de eta
21 np_delta=Map_Char.data(3); %nombre de points dans la dimension de delta_nu/nu_MAS
22 delta_nu_nu_max=Map_Char.data(4); %valeur absolue maximale pour delta_nu/nu_MAS
23
24 % on définit l'index de la bande centrale dans l'indexation des fichiers de
25 % carte d'intensité (indexés de 1 à nsb)
26 band_zero=(nsb+1)/2;
27
28 %on définit le rapport anisotropie fréquentielle sur vitesse de rotation
29 delta_nu_nu_MAS=delta_nu/nu_mas;
30
31 %on en déduit la colonne dans laquelle on ira chercher l'intensité /\
32 %Attention ! Le programme qui a généré les cartes Hertzfeld-Berger explore
33 %de -\Delta_nu_nu_max/2 à +\Delta_nu_nu_max/2, d'où le
34 %2*delta_nu_nu_MAS/delta_nu_nu_max
35 Col_HBA=np_delta/2+2*delta_nu_nu_MAS/delta_nu_nu_max*np_delta/2;
36 %note : on pourrait ajouter de l'interpolation ici. Ce serait même une
37 %bonne idée.
38
39 %on calcule aussi la ligne :
40 Lig_HBA=eta*np_eta+1;
41 %note : on pourrait ajouter de l'interpolation ici. Ce serait même une

```

```
41 %bonne idée.
42
43 %On crée la fonction d'apodisation avec la même échelle de fréquence et
44 %deux composantes (gaussienne et lorentzienne) d'élargissement convoluées
45 [~,Apod_Func]=Apod_Mat(np,swh,glb,llb);
46
47 %espacement fréquentiel entre deux points du spectres
48 peak_res=swh/np;
49
50 %échelle de fréquence
51 freq_points=zero_pos+((1:np)-floor(np/2))*peak_res;
52
53 %position de la bande de rotation la plus à gauche (fréquence la plus
54 %basse)
55 peak_left=nu_shift-nu_mas*floor((nu_shift-freq_points(1))/nu_mas);
56
57 %position de la bande de rotation la plus à droite (fréquence la plus
58 %haute)
59 peak_right=nu_shift+nu_mas*floor((freq_points(np)-nu_shift)/nu_mas);
60
61 %nombre de bandes de rotation affichées sur le spectre
62 npeak=floor((peak_right-peak_left)/nu_mas)+1;
63
64 %position en fréquence de chaque bande de rotation
65 freq_peak=peak_left+(0:(npeak-1))*nu_mas;
66
67 %index de chaque bande de rotation (on l'utilisera pour aller chercher les cartes d'
    intensité) :
68 i_sb=round((freq_peak-nu_shift)*1/nu_mas);
69 %/>\ attention, on ne traite pas les cas où on sort des cartes :
70 %|delta_nu/nu_max|>20 et |i_sb|>31
71
72 Comb_Mat(1:np)=0;
73
74 %définition d'un peigne de Dirac assorti des intensités correspondant à
75 %delta_nu/nu_MAS et eta
76
77 for i=1:npeak
78
79     %on évalue l'indice de la bande de rotation considérée, et donc son
80     %intensité
81     if i_sb(i)==0
82
```

```

83     Int_Peak=1;
84
85     else
86
87         current_file=band_zero+i_sb(i);
88
89         Temp_File=importdata([path,'HBA_map_',num2str(current_file),'.dat']);
90
91         Int_Peak=interp2(Temp_File,Col_HBA,Lig_HBA,'spline');
92
93     end
94
95     %on génère un pic de Dirac d'intensité Int_Peak et à la position
96     %précise du pic (léger décalage si entre deux points)
97
98     %différence de fréquence entre le pic et le point du spectre
99     %immédiatement à gauche de celui-ci
100    pos_peak=(freq_peak(i)-freq_points(1))/peak_res;
101
102    rem_left=pos_peak-floor(pos_peak);
103
104    if rem_left~=0
105
106        %si on n'est pas pile sur un point du spectre, on met une intensité
107        %pondérée sur les points du spectre qui se trouvent de part et
108        %d'autre du pic. L'intensité est égale à celle de la bande.
109        left_val=Int_Peak*(1-rem_left)/peak_res;
110        right_val=Int_Peak*rem_left/peak_res;
111
112
113        Comb_Mat(floor(pos_peak)+1)=left_val;
114        Comb_Mat(ceil(pos_peak)+1)=right_val;
115
116    else
117
118        Comb_Mat(pos_peak)=Int_Peak/peak_res;
119
120    end
121
122 end
123
124 %on convolue ensuite le peigne d'intensité donnée par les bandes de
125 %rotation avec la fonction d'apodisation. On normalise ensuite (intégrale

```

Annexe C. Code Matlab

```
126 %de 1)
127
128 ssb_spectrum=conv(Comb_Mat,Apod_Func, 'same' );
129 ssb_spectrum=1/sum(ssb_spectrum)*ssb_spectrum;
130
131 end
```

Annexe Code Matlab : Script_Spect_Comp_Uni_v2.m

```

1 Path_Mat='Chemin_vers_le_spectre_expérimental_traité.txt';
2 Path_Cif='Chemin_vers_le_fichier_cristallographique.cif';
3 Path_Fid='Chemin_vers_le_fid.txt';
4
5 Path_HBA_Folder='Chemin_vers_le_dossier_des_carte_de_densité';
6 StringLanth='Ln';
7 StringDia='C';
8
9 % Valeur du tenseur de déplacement chimique diamagnétique
10 Tenseur_1
    =[-22.2317,50.0350,10.3229;50.0350,44.5504,-1.0516;10.3229,-1.0516,-22.3087];
11 Tenseur_2
    =[-8.1444,-19.7793,28.7139;-19.7793,-39.0407,-31.2226;28.7139,-31.2226,47.1951];
12 Tenseur_3
    =[-17.0274,29.3270,-12.0610;29.3270,1.9480,-53.2283;-12.0610,-53.2283,15.0893];
13 Tenseur_Dia={Tenseur_1,Tenseur_2,Tenseur_3};
14
15
16 %T=289;
17 R=50; % Rayon de calcul en Angstrom
18 LB=500; % LineBroadening
19 NP=4096; % Nombre de point du spectre traité
20
21 %Nuc_Freq=150.952809;
22 Nuc_Freq=75.490249; % Champ de spectromètre RMN
23
24 offset=9555; % Décalage en Hz du spectre
25
26 nu_mas=12500; % Fréquence de rotation
27
28 llb=0; % Apodisation Lorentzien en Hz
29
30 %param(n) paramètre libre lors de l'optimisation
31 %param(1)=pcz2_crystal pourcentage de l'harmonique sphérique Y20 allant de -1 à 1
32 %param(2)=pcxz_crystal pourcentage de l'harmonique sphérique Y21 allant de -1 à 1
33 %param(3)=pcyz_crystal pourcentage de l'harmonique sphérique Y2-1 allant de -1 à 1
34 %param(4)=pcxy_crystal pourcentage de l'harmonique sphérique Y2-2 allant de -1 à 1
35 %param(5)=pcx2my2_crystal pourcentage de l'harmonique sphérique Y22 allant de -1 à 1
36 %param(6)=T Température en K
37 %param(7)=glb Apodisatio Gaussien en Hz
38 %param(8)=Coeff Facteur d'intensité du spectre simulé
39 % pour fminunc

```

```
40 params(1:8,500)=0;
41 val(1,1:500)=0;
42 Bruit(500,4096)=0;
43 options=optimset('UseParallel',true,'PlotFcn','optimplotfval','Display','iter');
44 ;
45
46 for i=1:500
47     i
48     Bruit(i,1:4096)=GenBruit(Path_Fid, LN, NP);
49     RMS=@(param) Spect_Comp_Uni_Bruit(Path_Mat, Path_Cif, Path_HBA_Folder, StringLanth,
        StringDia, Tenseur_Dia, 0.01*param(1), 0.01*param(2), 0.01*param(3), 0.01*param(4)
        , 0.01*param(5), param(6), R, Nuc_Freq, offset, nu_mas, 10*param(7), llb, 10^9*param(8)
        , Bruit(i,1:4096));
50     [params(1:8, i), val(1, i)]=fminunc(RMS, x0, options);
51
52 end
```

Annexe Code Matlab : Interface_graphique.m

```

1 function Interface_Graphique (Path_Cif , Path_Mat , Path_HBA_Folder , CoeffMax , glb_Max ,
   llb_Max)
2
3   Init_Slider = 0.5;
4
5   Tenseur_1
   =[-22.2317,50.0350,10.3229;50.0350,44.5504,-1.0516;10.3229,-1.0516,-22.3087];
6   Tenseur_2
   =[-8.1444,-19.7793,28.7139;-19.7793,-39.0407,-31.2226;28.7139,-31.2226,47.1951];
7
   Tenseur_3
   =[-17.0274,29.3270,-12.0610;29.3270,1.9480,-53.2283;-12.0610,-53.2283,15.0893];
8
9   Tenseur_Dia={Tenseur_1 , Tenseur_2 , Tenseur_3 };
10
11
12   pcz2_crystal_Max = 1;
13   pcz2_crystal_Min = -1;
14   pcz2_crystal = Init_Slider*(pcz2_crystal_Max-pcz2_crystal_Min)+pcz2_crystal_Min;
15
16   pcxz_crystal_Max = 1;
17   pcxz_crystal_Min = -1;
18   pcxz_crystal = Init_Slider*(pcxz_crystal_Max-pcxz_crystal_Min)+pcxz_crystal_Min;
19
20   pcyz_crystal_Max = 1;
21   pcyz_crystal_Min = -1;
22   pcyz_crystal = Init_Slider*(pcyz_crystal_Max-pcyz_crystal_Min)+pcyz_crystal_Min;
23
24
25   pcxy_crystal_Max = 1;
26   pcxy_crystal_Min = -1;
27   pcxy_crystal = Init_Slider*(pcxy_crystal_Max-pcxy_crystal_Min)+pcxy_crystal_Min;
28
29
30   pcx2my2_crystal_Max = 1;
31   pcx2my2_crystal_Min = -1;
32   pcx2my2_crystal = Init_Slider*(pcx2my2_crystal_Max-pcx2my2_crystal_Min)+
   pcx2my2_crystal_Min;
33
34
35   TMax=400;

```

```

36     TMin=200;
37     T=Init_Slider*(TMax-TMin)+TMin;
38
39
40     CoeffMin=0;
41     Coeff=Init_Slider*(CoeffMax-CoeffMin)+CoeffMin;
42
43     glb_Min=0;
44     glb=Init_Slider*(glb_Max-glb_Min)+glb_Min;
45
46     llb_Min=0;
47     llb=Init_Slider*(llb_Max-llb_Min)+llb_Min;
48
49
50
51     StringLanth='Nd';
52     StringDia='C';
53     R=50;
54     offset=0;
55     Nuc_Freq=0;
56     nu_mas=0;
57
58
59
60     % create figure and position it
61     figure('toolbar','figure',...
62           'menubar','figure',...
63           'Position',[1000, 400, 800, 600]);
64     % create axes and position it
65     axes('Position',[.5 .15 .4 .75]);
66
67
68
69     hCMZ = uicontextmenu;
70     hZMenu = uimenu('Parent',hCMZ,'Label','Switch_to_pan',...
71                   'Callback','pan(gcbf, ''on'')');
72     hZoom = zoom(gcf);
73     hZoom.UIContextMenu = hCMZ;
74     zoom('on')
75     addToolBarExplorationButtons(gcf)
76     set(groot,'defaultFigureCreateFcn',@(fig,~)addToolBarExplorationButtons(fig))
77     set(groot,'defaultAxesCreateFcn',@(ax,~)set(ax.Toolbar,'Visible','off'))
78

```

```

79
80      %%%%%%%%%%% add slider to figure %%%%%%%%%%%
81      s1h = uicontrol('Style',    'slider',...
82                   'Units',    'Normalized',...
83                   'Min',      0,...
84                   'Max',      1,...
85                   'Value',    Init_Slider,...
86                   'Position', [.01,.55,.05,.4],...
87                   'Callback', @Pcz2);
88      s2h = uicontrol('Style',    'edit',...
89                   'Units',    'Normalized',...
90                   'String',   pcz2_crystal,...
91                   'Position', [.01,.50,.05,.05],...
92                   'Callback', @Pcz22);
93      text = uicontrol('Style',    'text',...
94                   'Units',    'Normalized',...
95                   'String',   'z2',...
96                   'Position', [.01,.95,.05,.03],...
97                   'Callback', @Pcz2);
98
99      function Pcz2(hObj,~)
100         sv = get(hObj,'Value');
101         pcz2_crystal = sv*(pcz2_crystal_Max-pcz2_crystal_Min)+pcz2_crystal_Min;
102         iso_delta_eta=Calc_CSA_Harmonic_Convention(Path_Cif,StringLanth,StringDia,
103             Tenseur_Dia,pcz2_crystal,pcxz_crystal,pcyz_crystal,pcxy_crystal,
104             pcx2my2_crystal,T,R)
105         set(s2h,'String',pcz2_crystal)
106
107         [NP,SWH,Spect_Exp,~,~]=SpectreData(Path_Mat);
108
109         dim_dia=size(iso_delta_eta);
110         iso_delta_eta(1:2,1:dim_dia(2))=iso_delta_eta(1:2,1:dim_dia(2))*Nuc_Freq;
111         Spect_Theo(1:NP)=0;
112         for i=1:dim_dia(2)
113             Spect_Theo=Spect_Theo+MAS_Spectrum_v2(Path_HBA_Folder,NP,SWH,offset,
114                 iso_delta_eta(1,i),nu_mas,glb,llb,iso_delta_eta(2,i),iso_delta_eta(3,i))*
115                 Coeff;
116         end
117
118         ymin=min(Spect_Exp);
119         ymax=max(Spect_Exp);
120         axLimits = [0,NP,ymin,ymax];
121         plot(Spect_Theo)

```

```

118     axis(axLimits);
119     hold on
120     plot(Spect_Exp)
121     hold off
122 end
123 function Pcz22(hObj,~)
124     pcz2_crystal = str2double (get(hObj, 'String'));% edit text value
125     iso_delta_eta = Calc_CSA_Harmonic_Convention(Path_Cif, StringLanth, StringDia,
        Tenseur_Dia, pcz2_crystal, pcxz_crystal, pcyz_crystal, pcxy_crystal,
        pcx2my2_crystal, T, R)
126     set(s1h, 'Value', (pcz2_crystal-pcz2_crystal_Min)/(pcz2_crystal_Max-
        pcz2_crystal_Min))
127
128     [NP,SWH,Spect_Exp,~,~]=SpectreData(Path_Mat);
129
130     dim_dia=size(iso_delta_eta);
131     iso_delta_eta(1:2,1:dim_dia(2))=iso_delta_eta(1:2,1:dim_dia(2))*Nuc_Freq;
132     Spect_Theo(1:NP)=0;
133     for i=1:dim_dia(2)
134     Spect_Theo=Spect_Theo+MAS_Spectrum_v2(Path_HBA_Folder, NP, SWH, offset,
        iso_delta_eta(1, i), nu_mas, glb, llb, iso_delta_eta(2, i), iso_delta_eta(3, i))*
        Coeff;
135     end
136
137     ymin=min(Spect_Exp);
138     ymax=max(Spect_Exp);
139     axLimits = [0, NP, ymin, ymax];
140     plot(Spect_Theo)
141     axis(axLimits);
142     hold on
143     plot(Spect_Exp)
144     hold off
145 end
146
147
148
149     %%%%%%%%%% add slider to figure %%%%%%%%%%
150     s3h = uicontrol('Style', 'slider', ...
151         'Units', 'Normalized', ...
152         'Min', 0, ...
153         'Max', 1, ...
154         'Value', Init_Slider, ...
155         'Position', [.09, .55, .05, .4], ...

```

```

156         'Callback', @Pcxz);
157     s4h = uicontrol('Style', 'edit', ...
158         'Units', 'Normalized', ...
159         'String', pcxz_crystal, ...
160         'Position', [.09,.50,.05,.05], ...
161         'Callback', @Pcxz2);
162     text = uicontrol('Style', 'text', ...
163         'Units', 'Normalized', ...
164         'String', 'xz', ...
165         'Position', [.09,.95,.05,.03], ...
166         'Callback', @Pcxz);
167
168     function Pcxz(hObj,~)
169         sv = get(hObj, 'Value');
170         pcxz_crystal = sv*(pcxz_crystal_Max-pcxz_crystal_Min)+pcxz_crystal_Min;
171         iso_delta_eta=Calc_CSA_Harmonic_Convention(Path_Cif, StringLanth, StringDia,
172             Tenseur_Dia, pcz2_crystal, pcxz_crystal, pcyz_crystal, pcxy_crystal,
173             pcx2my2_crystal, T, R)
174         set(s4h, 'String', pcxz_crystal)
175
176         [NP,SWH,Spect_Exp,~,~]=SpectreData(Path_Mat);
177
178         dim_dia=size(iso_delta_eta);
179         iso_delta_eta(1:2,1:dim_dia(2))=iso_delta_eta(1:2,1:dim_dia(2))*Nuc_Freq;
180         Spect_Theo(1:NP)=0;
181         for i=1:dim_dia(2)
182             Spect_Theo=Spect_Theo+MAS_Spectrum_v2(Path_HBA_Folder, NP, SWH, offset,
183                 iso_delta_eta(1, i), nu_mas, glb, llb, iso_delta_eta(2, i), iso_delta_eta(3, i))*
184                 Coeff;
185         end
186
187         ymin=min(Spect_Exp);
188         ymax=max(Spect_Exp);
189         axLimits = [0, NP, ymin, ymax];
190         plot(Spect_Theo)
191         axis(axLimits);
192         hold on
193         plot(Spect_Exp)
194         hold off
195     end
196     function Pcxz2(hObj,~)
197         pcxz_crystal = str2double (get(hObj, 'String'));% edit text value
198         iso_delta_eta = Calc_CSA_Harmonic_Convention(Path_Cif, StringLanth, StringDia,

```

```

    Tenseur_Dia , pcx2_crystal , pcxz_crystal , pcyz_crystal , pcxy_crystal ,
    pcx2my2_crystal , T, R)
195 set(s3h, 'Value', (pcxz_crystal - pcxz_crystal_Min) / (pcxz_crystal_Max -
    pcxz_crystal_Min))
196
197 [NP, SWH, Spect_Exp, ~, ~] = SpectreData(Path_Mat);
198
199 dim_dia = size(iso_delta_eta);
200 iso_delta_eta(1:2, 1:dim_dia(2)) = iso_delta_eta(1:2, 1:dim_dia(2)) * Nuc_Freq;
201 Spect_Theo(1:NP) = 0;
202 for i = 1:dim_dia(2)
203 Spect_Theo = Spect_Theo + MAS_Spectrum_v2(Path_HBA_Folder, NP, SWH, offset,
    iso_delta_eta(1, i), nu_mas, glb, llb, iso_delta_eta(2, i), iso_delta_eta(3, i)) *
    Coeff;
204 end
205
206 ymin = min(Spect_Exp);
207 ymax = max(Spect_Exp);
208 axLimits = [0, NP, ymin, ymax];
209 plot(Spect_Theo)
210 axis(axLimits);
211 hold on
212 plot(Spect_Exp)
213 hold off
214 end
215
216
217 %%%%%%%%%% add slider to figure %%%%%%%%%%
218 s5h = uicontrol('Style', 'slider', ...
219 'Units', 'Normalized', ...
220 'Min', 0, ...
221 'Max', 1, ...
222 'Value', Init_Slider, ...
223 'Position', [.17, .55, .05, .4], ...
224 'Callback', @Pcyz);
225 s6h = uicontrol('Style', 'edit', ...
226 'Units', 'Normalized', ...
227 'String', pcyz_crystal, ...
228 'Position', [.17, .50, .05, .05], ...
229 'Callback', @Pcyz2);
230 text = uicontrol('Style', 'text', ...
231 'Units', 'Normalized', ...
232 'String', 'yz', ...

```

```

233         'Position', [.17,.95,.05,.03],...
234         'Callback', @Pcyz);
235
236 function Pcyz(hObj,~)
237     sv = get(hObj, 'Value');
238     pcyz_crystal = sv*(pcyz_crystal_Max-pcyz_crystal_Min)+pcyz_crystal_Min;
239     iso_delta_eta=Calc_CSA_Harmonic_Convention(Path_Cif, StringLanth, StringDia,
        Tenseur_Dia, pcz2_crystal, pcxz_crystal, pcyz_crystal, pcxy_crystal,
        pcx2my2_crystal, T,R)
240     set(s6h, 'String', pcyz_crystal)
241
242     [NP,SWH,Spect_Exp,~,~]=SpectreData(Path_Mat);
243
244     dim_dia=size(iso_delta_eta);
245     iso_delta_eta(1:2,1:dim_dia(2))=iso_delta_eta(1:2,1:dim_dia(2))*Nuc_Freq;
246     Spect_Theo(1:NP)=0;
247     for i=1:dim_dia(2)
248     Spect_Theo=Spect_Theo+MAS_Spectrum_v2(Path_HBA_Folder,NP,SWH,offset,
        iso_delta_eta(1,i),nu_mas,glb,llb,iso_delta_eta(2,i),iso_delta_eta(3,i))*
        Coeff;
249     end
250
251     ymin=min(Spect_Exp);
252     ymax=max(Spect_Exp);
253     axLimits = [0,NP,ymin,ymax];
254     plot(Spect_Theo)
255     axis(axLimits);
256     hold on
257     plot(Spect_Exp)
258     hold off
259 end
260 function Pcyz2(hObj,~)
261     pcyz_crystal = str2double (get(hObj, 'String'));% edit text value
262     iso_delta_eta = Calc_CSA_Harmonic_Convention(Path_Cif, StringLanth, StringDia,
        Tenseur_Dia, pcz2_crystal, pcxz_crystal, pcyz_crystal, pcxy_crystal,
        pcx2my2_crystal, T,R)
263     set(s5h, 'Value', (pcyz_crystal-pcyz_crystal_Min)/(pcyz_crystal_Max-
        pcyz_crystal_Min))
264
265     [NP,SWH,Spect_Exp,~,~]=SpectreData(Path_Mat);
266
267     dim_dia=size(iso_delta_eta);
268     iso_delta_eta(1:2,1:dim_dia(2))=iso_delta_eta(1:2,1:dim_dia(2))*Nuc_Freq;

```

```

269 Spect_Theo(1:NP)=0;
270 for i=1:dim_dia(2)
271 Spect_Theo=Spect_Theo+MAS_Spectrum_v2(Path_HBA_Folder, NP, SWH, offset ,
      iso_delta_eta(1,i), nu_mas, glb, llb, iso_delta_eta(2,i), iso_delta_eta(3,i))*
      Coeff;
272 end
273
274 ymin=min(Spect_Exp);
275 ymax=max(Spect_Exp);
276 axLimits = [0, NP, ymin, ymax];
277 plot(Spect_Theo)
278 axis(axLimits);
279 hold on
280 plot(Spect_Exp)
281 hold off
282 end
283
284
285
286
287 %%%%%%%%% add slider to figure %%%%%%%%%
288 s7h = uicontrol('Style', 'slider', ...
289               'Units', 'Normalized', ...
290               'Min', 0, ...
291               'Max', 1, ...
292               'Value', Init_Slider, ...
293               'Position', [.25, .55, .05, .4], ...
294               'Callback', @Pcxy);
295 s8h = uicontrol('Style', 'edit', ...
296               'Units', 'Normalized', ...
297               'String', pcpy_crystal, ...
298               'Position', [.25, .50, .05, .05], ...
299               'Callback', @Pcxy2);
300 text = uicontrol('Style', 'text', ...
301                'Units', 'Normalized', ...
302                'String', 'xy', ...
303                'Position', [.25, .95, .05, .03], ...
304                'Callback', @Pcxy);
305
306 function Pcxy(hObj, ~)
307 sv = get(hObj, 'Value');
308 pcpy_crystal = sv*(pcpy_crystal_Max-pcpy_crystal_Min)+pcpy_crystal_Min;
309 iso_delta_eta=Calc_CSA_Harmonic_Convention(Path_Cif, StringLanth, StringDia,

```

```

    Tenseur_Dia , pcz2_crystal , pcxz_crystal , pcyz_crystal , pcpy_crystal ,
    pcx2my2_crystal , T, R)
310 set (s8h, 'String' , pcpy_crystal)
311
312 [NP,SWH,Spect_Exp,~,~]=SpectreData (Path_Mat) ;
313
314 dim_dia=size ( iso_delta_eta ) ;
315 iso_delta_eta (1:2 , 1:dim_dia (2))=iso_delta_eta (1:2 , 1:dim_dia (2)) *Nuc_Freq;
316 Spect_Theo (1:NP) =0;
317 for i=1:dim_dia (2)
318 Spect_Theo=Spect_Theo+MAS_Spectrum_v2 (Path_HBA_Folder ,NP,SWH, offset ,
    iso_delta_eta (1 , i) ,nu_mas, glb , llb , iso_delta_eta (2 , i) , iso_delta_eta (3 , i)) *
    Coeff;
319 end
320
321 ymin=min (Spect_Exp) ;
322 ymax=max (Spect_Exp) ;
323 axLimits = [0 ,NP,ymin,ymax] ;
324 plot (Spect_Theo)
325 axis (axLimits) ;
326 hold on
327 plot (Spect_Exp) ,
328 hold off
329 end
330 function Pcpy2 (hObj, ~)
331 pcpy_crystal = str2double (get (hObj, 'String' )) ;% edit text value
332 iso_delta_eta = Calc_CSA_Harmonic_Convention (Path_Cif , StringLanth , StringDia ,
    Tenseur_Dia , pcz2_crystal , pcxz_crystal , pcyz_crystal , pcpy_crystal ,
    pcx2my2_crystal , T, R)
333 set (s7h, 'Value' , (pcpy_crystal -pcpy_crystal_Min) / (pcpy_crystal_Max -
    pcpy_crystal_Min))
334
335 [NP,SWH,Spect_Exp,~,~]=SpectreData (Path_Mat) ;
336
337 dim_dia=size ( iso_delta_eta ) ;
338 iso_delta_eta (1:2 , 1:dim_dia (2))=iso_delta_eta (1:2 , 1:dim_dia (2)) *Nuc_Freq;
339 Spect_Theo (1:NP) =0;
340 for i=1:dim_dia (2)
341 Spect_Theo=Spect_Theo+MAS_Spectrum_v2 (Path_HBA_Folder ,NP,SWH, offset ,
    iso_delta_eta (1 , i) ,nu_mas, glb , llb , iso_delta_eta (2 , i) , iso_delta_eta (3 , i)) *
    Coeff;
342 end
343

```

```

344     ymin=min(Spect_Exp);
345     ymax=max(Spect_Exp);
346     axLimits = [0,NP,ymin,ymax];
347     plot(Spect_Theo)
348     axis(axLimits);
349     hold on
350     plot(Spect_Exp)
351     hold off
352 end
353     %%%%%%%%% add slider to figure %%%%%%%%%
354     s9h = uicontrol('Style','slider',...
355                 'Units','Normalized',...
356                 'Min',0,...
357                 'Max',1,...
358                 'Value',Init_Slider,...
359                 'Position',[.33,.55,.05,.4],...
360                 'Callback',@Pcx2my2);
361     s10h = uicontrol('Style','edit',...
362                  'Units','Normalized',...
363                  'String',pcx2my2_crystal,...
364                  'Position',[.33,.50,.05,.05],...
365                  'Callback',@Pcx2my22);
366     text = uicontrol('Style','text',...
367                   'Units','Normalized',...
368                   'String','x2-y2',...
369                   'Position',[.33,.95,.05,.03],...
370                   'Callback',@Pcx2my2);
371
372     function Pcx2my2(hObj,~)
373         sv = get(hObj,'Value');
374         pcx2my2_crystal = sv*(pcx2my2_crystal_Max-pcx2my2_crystal_Min)+
375             pcx2my2_crystal_Min;
376         iso_delta_eta=Calc_CSA_Harmonic_Convention(Path_Cif,StringLanth,StringDia,
377             Tenseur_Dia,pcz2_crystal,pcxz_crystal,pcyz_crystal,pcxy_crystal,
378             pcx2my2_crystal,T,R)
379         set(s10h,'String',pcx2my2_crystal)
380
381         [NP,SWH,Spect_Exp,~,~]=SpectreData(Path_Mat);
382
383         dim_dia=size(iso_delta_eta);
384         iso_delta_eta(1:2,1:dim_dia(2))=iso_delta_eta(1:2,1:dim_dia(2))*Nuc_Freq;
385         Spect_Theo(1:NP)=0;
386         for i=1:dim_dia(2)

```

```

384 Spect_Theo=Spect_Theo+MAS_Spectrum_v2(Path_HBA_Folder,NP,SWH,offset ,
      iso_delta_eta(1,i),nu_mas,glb,llb,iso_delta_eta(2,i),iso_delta_eta(3,i))*
      Coeff;
385 end
386
387 ymin=min(Spect_Exp);
388 ymax=max(Spect_Exp);
389 axLimits = [0,NP,ymin,ymax];
390 plot(Spect_Theo)
391 axis(axLimits);
392 hold on
393 plot(Spect_Exp),
394 hold off
395 end
396 function Pcx2my22(hObj,~)
397     pcx2my2_crystal = str2double (get(hObj,'String'));% edit text value
398     iso_delta_eta = Calc_CSA_Harmonic_Convention(Path_Cif,StringLanth,StringDia ,
      Tenseur_Dia,pcz2_crystal,pcxz_crystal,pcyz_crystal,pcxy_crystal ,
      pcx2my2_crystal,T,R)
399     set(s9h,'Value',(pcx2my2_crystal-pcx2my2_crystal_Min)/(pcx2my2_crystal_Max-
      pcx2my2_crystal_Min))
400
401 [NP,SWH,Spect_Exp,~,~]=SpectreData(Path_Mat);
402
403 dim_dia=size(iso_delta_eta);
404 iso_delta_eta(1:2,1:dim_dia(2))=iso_delta_eta(1:2,1:dim_dia(2))*Nuc_Freq;
405 Spect_Theo(1:NP)=0;
406 for i=1:dim_dia(2)
407 Spect_Theo=Spect_Theo+MAS_Spectrum_v2(Path_HBA_Folder,NP,SWH,offset ,
      iso_delta_eta(1,i),nu_mas,glb,llb,iso_delta_eta(2,i),iso_delta_eta(3,i))*
      Coeff;
408 end
409
410 ymin=min(Spect_Exp);
411 ymax=max(Spect_Exp);
412 axLimits = [0,NP,ymin,ymax];
413 plot(Spect_Theo)
414 axis(axLimits);
415 hold on
416 plot(Spect_Exp)
417 hold off
418 end
419

```

```

420
421         %%%%%%%%%% add slider to figure %%%%%%%%%%
422     s23h = uicontrol('Style',    'slider',...
423                   'Units',    'Normalized',...
424                   'Min',      0,...
425                   'Max',      1,...
426                   'Value',    Init_Slider,...
427                   'Position', [.17,.06,.05,.2],...
428                   'Callback', @Temp);
429     s24h = uicontrol('Style',    'edit',...
430                   'Units',    'Normalized',...
431                   'String',   T,...
432                   'Position', [.17,.01,.05,.05],...
433                   'Callback', @Temp2);
434     text = uicontrol('Style',    'text',...
435                   'Units',    'Normalized',...
436                   'String',   'T',...
437                   'Position', [.17,.26,.05,.03],...
438                   'Callback', @Temp);
439
440     function Temp(hObj,~)
441         sv = get(hObj, 'Value');
442         T = sv*(TMax-TMin)+TMin;
443         iso_delta_eta=Calc_CSA_Harmonic_Convention(Path_Cif, StringLanth, StringDia,
444             Tenseur_Dia, pcz2_crystal, pcxz_crystal, pcyz_crystal, pcxy_crystal,
445             pcx2my2_crystal, T, R)
446         set(s24h, 'String', T)
447
448     [NP,SWH, Spect_Exp,~,~]=SpectreData(Path_Mat);
449
450     dim_dia=size(iso_delta_eta);
451     iso_delta_eta(1:2,1:dim_dia(2))=iso_delta_eta(1:2,1:dim_dia(2))*Nuc_Freq;
452     Spect_Theo(1:NP)=0;
453     for i=1:dim_dia(2)
454         Spect_Theo=Spect_Theo+MAS_Spectrum_v2(Path_HBA_Folder, NP,SWH, offset,
455             iso_delta_eta(1, i), nu_mas, glb, llb, iso_delta_eta(2, i), iso_delta_eta(3, i))*
456             Coeff;
457     end
458
459     ymin=min(Spect_Exp);
460     ymax=max(Spect_Exp);
461     axLimits = [0, NP, ymin, ymax];
462     plot(Spect_Theo)

```

```

459     axis(axLimits);
460     hold on
461     plot(Spect_Exp)
462     hold off
463 end
464 function Temp2(hObj,~)
465     T = str2double (get(hObj, 'String'));% edit text value
466     iso_delta_eta = Calc_CSA_Harmonic_Convention(Path_Cif, StringLanth, StringDia,
        Tenseur_Dia, pcz2_crystal, pcxz_crystal, pcyz_crystal, pcxy_crystal,
        pcx2my2_crystal, T, R)
467     set(s23h, 'Value', (T-TMin) / (TMax-TMin))
468
469     [NP,SWH, Spect_Exp,~,~]=SpectreData(Path_Mat);
470
471     dim_dia=size(iso_delta_eta);
472     iso_delta_eta(1:2,1:dim_dia(2))=iso_delta_eta(1:2,1:dim_dia(2))*Nuc_Freq;
473     Spect_Theo(1:NP)=0;
474     for i=1:dim_dia(2)
475     Spect_Theo=Spect_Theo+MAS_Spectrum_v2(Path_HBA_Folder, NP,SWH, offset,
        iso_delta_eta(1,i), nu_mas, glb, llb, iso_delta_eta(2,i), iso_delta_eta(3,i))*
        Coeff;
476     end
477
478     ymin=min(Spect_Exp);
479     ymax=max(Spect_Exp);
480     axLimits = [0, NP, ymin, ymax];
481     plot(Spect_Theo)
482     axis(axLimits);
483     hold on
484     plot(Spect_Exp)
485     hold off
486 end
487
488
489 %%% add slider to figure %%%
490     s11h = uicontrol('Style', 'slider', ...
491         'Units', 'Normalized', ...
492         'Min', 0, ...
493         'Max', 1, ...
494         'Value', Init_Slider, ...
495         'SliderStep', [0.000001,0.00001], ...
496         'Position', [.40, .05, .05, .9], ...
497         'Callback', @Amplitude);

```

```

498 s12h = uicontrol('Style', 'edit', ...
499             'Units', 'Normalized', ...
500             'String', Coeff, ...
501             'Position', [.37,.00,.11,.05], ...
502             'Callback', @Amplitude2);
503 text = uicontrol('Style', 'text', ...
504             'Units', 'Normalized', ...
505             'String', 'Amplitude', ...
506             'Position', [.40,.95,.05,.03], ...
507             'Callback', @Amplitude);
508
509 function Amplitude(hObj,~)
510     sv = get(hObj, 'Value');
511     Coeff = sv*(CoeffMax-CoeffMin)+CoeffMin;
512     set(s12h, 'String', Coeff)
513
514     iso_delta_eta=Calc_CSA_Harmonic_Convention(Path_Cif, StringLanth, StringDia,
515         Tenseur_Dia, pcz2_crystal, pcxz_crystal, pcyz_crystal, pcxy_crystal,
516         pcx2my2_crystal, T, R);
517     [NP,SWH,Spect_Exp,~,~]=SpectreData(Path_Mat);
518     dim_dia=size(iso_delta_eta);
519     iso_delta_eta(1:2,1:dim_dia(2))=iso_delta_eta(1:2,1:dim_dia(2))*Nuc_Freq;
520     Spect_Theo(1:NP)=0;
521     for i=1:dim_dia(2)
522         Spect_Theo=Spect_Theo+MAS_Spectrum_v2(Path_HBA_Folder, NP, SWH, offset,
523             iso_delta_eta(1,i), nu_mas, glb, llb, iso_delta_eta(2,i), iso_delta_eta(3,i))*
524             Coeff;
525     end
526
527     ymin=min(Spect_Exp);
528     ymax=max(Spect_Exp);
529     axLimits = [0, NP, ymin, ymax];
530     plot(Spect_Theo)
531     axis(axLimits);
532     hold on
533     plot(Spect_Exp)
534     hold off
535 end
536
537 function Amplitude2(hObj,~)
538     Coeff = str2double(get(hObj, 'String')); % edit text value
539     set(s11h, 'Value', (Coeff-CoeffMin)/(CoeffMax-CoeffMin))
540
541     iso_delta_eta=Calc_CSA_Harmonic_Convention(Path_Cif, StringLanth, StringDia,

```

```

    Tenseur_Dia , pcz2_crystal , pcxz_crystal , pcyz_crystal , pcxy_crystal ,
    pcx2my2_crystal , T, R);
537 [NP,SWH,Spect_Exp,~,~]=SpectreData(Path_Mat);
538 dim_dia=size(iso_delta_eta);
539 iso_delta_eta(1:2,1:dim_dia(2))=iso_delta_eta(1:2,1:dim_dia(2))*Nuc_Freq;
540 Spect_Theo(1:NP)=0;
541 for i=1:dim_dia(2)
542 Spect_Theo=Spect_Theo+MAS_Spectrum_v2(Path_HBA_Folder,NP,SWH,offset,
    iso_delta_eta(1,i),nu_mas,glb,llb,iso_delta_eta(2,i),iso_delta_eta(3,i))*
    Coeff;
543 end
544
545 ymin=min(Spect_Exp);
546 ymax=max(Spect_Exp);
547 axLimits = [0,NP,ymin,ymax];
548 plot(Spect_Theo)
549 axis(axLimits);
550 hold on
551 plot(Spect_Exp)
552 hold off
553 end
554
555
556 %%%%%%%%%% add slider to figure %%%%%%%%%%
557 s13h = uicontrol('Style','slider',...
558                'Units','Normalized',...
559                'Min',0,...
560                'Max',1,...
561                'Value',Init_Slider,...
562                'Position',[.01,.06,.05,.4],...
563                'Callback',@Glb);
564 s14h = uicontrol('Style','edit',...
565                'Units','Normalized',...
566                'String',glb,...
567                'Position',[.01,.01,.05,.05],...
568                'Callback',@Glb2);
569 text = uicontrol('Style','text',...
570                'Units','Normalized',...
571                'String','glb',...
572                'Position',[.01,.46,.05,.03],...
573                'Callback',@Glb);
574
575 function Glb(hObj,~)

```

```

576     sv = get(hObj, 'Value');
577     glb = sv*(glb_Max-glb_Min)+glb_Min;
578     set(s14h, 'String', glb)
579
580     iso_delta_eta=Calc_CSA_Harmonic_Convention(Path_Cif, StringLanth, StringDia,
        Tenseur_Dia, pcz2_crystal, pcxz_crystal, pcyz_crystal, pctx_crystal,
        pcx2my2_crystal, T, R);
581     [NP,SWH, Spect_Exp,~,~]=SpectreData(Path_Mat);
582     dim_dia=size(iso_delta_eta);
583     iso_delta_eta(1:2,1:dim_dia(2))=iso_delta_eta(1:2,1:dim_dia(2))*Nuc_Freq;
584     Spect_Theo(1:NP)=0;
585     for i=1:dim_dia(2)
586     Spect_Theo=Spect_Theo+MAS_Spectrum_v2(Path_HBA_Folder, NP, SWH, offset,
        iso_delta_eta(1, i), nu_mas, glb, llb, iso_delta_eta(2, i), iso_delta_eta(3, i))*
        Coeff;
587     end
588
589     ymin=min(Spect_Exp);
590     ymax=max(Spect_Exp);
591     axLimits = [0, NP, ymin, ymax];
592     plot(Spect_Theo)
593     axis(axLimits);
594     hold on
595     plot(Spect_Exp)
596     hold off
597 end
598 function Glb2(hObj, ~)
599     glb = str2double(get(hObj, 'String')); % edit text value
600     set(s13h, 'Value', (glb-glb_Min)/(glb_Max-glb_Min))
601
602     iso_delta_eta=Calc_CSA_Harmonic_Convention(Path_Cif, StringLanth, StringDia,
        Tenseur_Dia, pcz2_crystal, pcxz_crystal, pcyz_crystal, pctx_crystal,
        pcx2my2_crystal, T, R);
603     [NP,SWH, Spect_Exp,~,~]=SpectreData(Path_Mat);
604     dim_dia=size(iso_delta_eta);
605     iso_delta_eta(1:2,1:dim_dia(2))=iso_delta_eta(1:2,1:dim_dia(2))*Nuc_Freq;
606     Spect_Theo(1:NP)=0;
607     for i=1:dim_dia(2)
608     Spect_Theo=Spect_Theo+MAS_Spectrum_v2(Path_HBA_Folder, NP, SWH, offset,
        iso_delta_eta(1, i), nu_mas, glb, llb, iso_delta_eta(2, i), iso_delta_eta(3, i))*
        Coeff;
609     end
610

```

```

611     ymin=min(Spect_Exp);
612     ymax=max(Spect_Exp);
613     axLimits = [0,NP,ymin,ymax];
614     plot(Spect_Theo)
615     axis(axLimits);
616     hold on
617     plot(Spect_Exp)
618     hold off
619     end
620
621
622     %%%%%%%%%% add slider to figure %%%%%%%%%%
623     s15h = uicontrol('Style','slider',...
624                    'Units','Normalized',...
625                    'Min',0,...
626                    'Max',1,...
627                    'Value',Init_Slider,...
628                    'Position',[.09,.06,.05,.4],...
629                    'Callback',@Llb);
630     s16h = uicontrol('Style','edit',...
631                    'Units','Normalized',...
632                    'String',llb,...
633                    'Position',[.09,.01,.05,.05],...
634                    'Callback',@Llb2);
635     text = uicontrol('Style','text',...
636                    'Units','Normalized',...
637                    'String','llb',...
638                    'Position',[.09,.46,.05,.03],...
639                    'Callback',@Llb);
640
641     function Llb(hObj,~)
642         sv = get(hObj,'Value');
643         llb = sv*(llb_Max-llb_Min)+llb_Min;
644         set(s16h,'String',llb)
645
646         iso_delta_eta=Calc_CSA_Harmonic_Convention(Path_Cif,StringLanth,StringDia,
647             Tenseur_Dia,pcz2_crystal,pcxz_crystal,pcyz_crystal,pcxy_crystal,
648             pcx2my2_crystal,T,R);
649         [NP,SWH,Spect_Exp,~,~]=SpectreData(Path_Mat);
650         dim_dia=size(iso_delta_eta);
651         iso_delta_eta(1:2,1:dim_dia(2))=iso_delta_eta(1:2,1:dim_dia(2))*Nuc_Freq;
652         Spect_Theo(1:NP)=0;
653         for i=1:dim_dia(2)

```

```

652     Spect_Theo=Spect_Theo+MAS_Spectrum_v2(Path_HBA_Folder, NP, SWH, offset ,
        iso_delta_eta (1, i) , nu_mas, glb , llb , iso_delta_eta (2, i) , iso_delta_eta (3, i) ) *
        Coeff;
653     end
654
655     ymin=min(Spect_Exp);
656     ymax=max(Spect_Exp);
657     axLimits = [0, NP, ymin, ymax];
658     plot (Spect_Theo)
659     axis (axLimits);
660     hold on
661     plot (Spect_Exp)
662     hold off
663 end
664 function llb2 (hObj, ~)
665     llb = str2double (get (hObj, 'String')); % edit text value
666     set (s15h, 'Value', (llb-llb_Min) / (llb_Max-llb_Min))
667
668     iso_delta_eta=Calc_CSA_Harmonic_Convention (Path_Cif, StringLanth, StringDia,
        Tenseur_Dia, pcx2_crystal, pcxz_crystal, pcyz_crystal, pcxy_crystal,
        pcx2my2_crystal, T, R);
669     [NP, SWH, Spect_Exp, ~, ~]=SpectreData (Path_Mat);
670     dim_dia=size (iso_delta_eta);
671     iso_delta_eta (1:2, 1:dim_dia (2))=iso_delta_eta (1:2, 1:dim_dia (2)) * Nuc_Freq;
672     Spect_Theo (1:NP)=0;
673     for i=1:dim_dia (2)
674     Spect_Theo=Spect_Theo+MAS_Spectrum_v2 (Path_HBA_Folder, NP, SWH, offset ,
        iso_delta_eta (1, i) , nu_mas, glb , llb , iso_delta_eta (2, i) , iso_delta_eta (3, i) ) *
        Coeff;
675     end
676
677     ymin=min(Spect_Exp);
678     ymax=max(Spect_Exp);
679     axLimits = [0, NP, ymin, ymax];
680     plot (Spect_Theo)
681     axis (axLimits);
682     hold on
683     plot (Spect_Exp)
684     hold off
685 end
686
687
688 %%%%%%%%%%% add edit text to figure %%%%%%%%%%%

```

```

689     s17h = uicontrol('Style',    'edit', ...
690                   'Units',    'Normalized', ...
691                   'String',   '', ...
692                   'Position', [.17, .40, .05, .05], ...
693                   'Callback', @Stringpara);
694     text = uicontrol('Style',    'text', ...
695                   'Units',    'Normalized', ...
696                   'String',   'Para', ...
697                   'Position', [.17, .45, .05, .03], ...
698                   'Callback', @Stringpara);
699
700     function Stringpara(hObj,~)
701         StringLanth = get(hObj, 'String');
702
703     end
704
705         %%%%%%%%%% add edit text to figure %%%%%%%%%%
706     s18h = uicontrol('Style',    'edit', ...
707                   'Units',    'Normalized', ...
708                   'String',   '', ...
709                   'Position', [.25, .40, .05, .05], ...
710                   'Callback', @Stringdia);
711     text = uicontrol('Style',    'text', ...
712                   'Units',    'Normalized', ...
713                   'String',   'Dia', ...
714                   'Position', [.25, .45, .05, .03], ...
715                   'Callback', @Stringdia);
716
717     function Stringdia(hObj,~)
718         StringDia = get(hObj, 'String');
719
720     end
721
722         %%%%%%%%%% add edit text to figure %%%%%%%%%%
723     s19h = uicontrol('Style',    'edit', ...
724                   'Units',    'Normalized', ...
725                   'String',   '', ...
726                   'Position', [.33, .40, .05, .05], ...
727                   'Callback', @Rayon_Calc);
728     text = uicontrol('Style',    'text', ...
729                   'Units',    'Normalized', ...
730                   'String',   'R', ...
731                   'Position', [.33, .45, .05, .03], ...

```

```

732         'Callback', @Rayon_Calc);
733
734     function Rayon_Calc(hObj,~)
735         R = str2double(get(hObj, 'String'));
736
737     end
738
739
740         %%%%%%%%%% add edit text to figure %%%%%%%%%%
741     s20h = uicontrol('Style', 'edit', ...
742         'Units', 'Normalized', ...
743         'String', '', ...
744         'Position', [.17,.30,.05,.05], ...
745         'Callback', @Offset);
746     text = uicontrol('Style', 'text', ...
747         'Units', 'Normalized', ...
748         'String', 'offset', ...
749         'Position', [.17,.35,.05,.03], ...
750         'Callback', @Offset);
751
752     function Offset(hObj,~)
753         offset = str2double(get(hObj, 'String'));
754     end
755
756
757
758         %%%%%%%%%% add edit text to figure %%%%%%%%%%
759     s21h = uicontrol('Style', 'edit', ...
760         'Units', 'Normalized', ...
761         'String', '', ...
762         'Position', [.25,.30,.05,.05], ...
763         'Callback', @Nuclear_Freq);
764     text = uicontrol('Style', 'text', ...
765         'Units', 'Normalized', ...
766         'String', 'Nuc_Freq', ...
767         'Position', [.225,.35,.1,.03], ...
768         'Callback', @Nuclear_Freq);
769
770     function Nuclear_Freq(hObj,~)
771         Nuc_Freq = str2double(get(hObj, 'String'));
772     end
773
774         %%%%%%%%%% add edit text to figure %%%%%%%%%%

```

```
775     s22h = uicontrol('Style',    'edit', ...
776                   'Units',    'Normalized', ...
777                   'String',   '', ...
778                   'Position', [.33, .30, .05, .05], ...
779                   'Callback', @Nu_MAS);
780     text = uicontrol('Style',    'text', ...
781                   'Units',    'Normalized', ...
782                   'String',   'MAS', ...
783                   'Position', [.33, .35, .05, .03], ...
784                   'Callback', @Nu_MAS);
785
786     function Nu_MAS(hObj, ~)
787         nu_mas = str2double(get(hObj, 'String'));
788     end
789
790
791
792
793 end
```

Bibliographie

- [1] Takayuki NOZAKI et al. “Enhancing the interfacial perpendicular magnetic anisotropy and tunnel magnetoresistance by inserting an ultrathin LiF layer at an Fe/MgO interface”. en. In : *NPG Asia Materials* 14.1 (déc. 2022), p. 5. ISSN : 1884-4049, 1884-4057. DOI : 10.1038/s41427-021-00350-8. URL : <https://www.nature.com/articles/s41427-021-00350-8>.
- [2] Axel HOFFMANN et Wei ZHANG. “Antiferromagnets for spintronics”. en. In : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 553 (juil. 2022), p. 169216. ISSN : 03048853. DOI : 10.1016/j.jmmm.2022.169216. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030488532200172X>.
- [3] Mauro PERFETTI et al. “Magnetic Anisotropy Switch : Easy Axis to Easy Plane Conversion and Vice Versa”. en. In : *Advanced Functional Materials* 28.32 (2018), p. 1801846. ISSN : 1616-3028. DOI : 10.1002/adfm.201801846. URL : <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.201801846> (visité le 26/10/2022).
- [4] Ying TAN et al. “Electronic and Spintronic Open-Shell Macromolecules, *Quo Vadis?*” en. In : *Journal of the American Chemical Society* 144.2 (jan. 2022), p. 626-647. ISSN : 0002-7863, 1520-5126. DOI : 10.1021/jacs.1c09815. URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.1c09815>.
- [5] Zeliang REN et al. “Emergence of Insulating Ferrimagnetism and Perpendicular Magnetic Anisotropy in 3d–5d Perovskite Oxide Composite Films for Insulator Spintronics”. en. In : *ACS Applied Materials & Interfaces* 14.13 (avr. 2022), p. 15407-15414. ISSN : 1944-8244, 1944-8252. DOI : 10.1021/acsmi.2c01849. URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsmi.2c01849>.
- [6] Parkin S. P., Hayashi M. et Thomas L. “Magnetic Domain-Wall Racetrack Memory”. en. In : (2022), p. 6.
- [7] Xun-Cheng SU et Gottfried OTTING. “Paramagnetic labelling of proteins and oligonucleotides for NMR”. en. In : *Journal of Biomolecular NMR* 46.1 (jan. 2010), p. 101-112.

- ISSN : 0925-2738, 1573-5001. DOI : 10 . 1007 / s10858 - 009 - 9331 - 1. URL : <http://link.springer.com/10.1007/s10858-009-9331-1> (visité le 26/10/2022).
- [8] Karl RIDIER et al. "Polarized Neutron Diffraction to Probe Local Magnetic Anisotropy of a Low-Spin Fe(III) Complex". en. In : *Angewandte Chemie International Edition* 55.12 (2016), p. 3963-3967. ISSN : 1521-3773. DOI : 10 . 1002 / anie . 201511354. URL : <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201511354>.
- [9] Karl RIDIER et al. "Polarized Neutron Diffraction as a Tool for Mapping Molecular Magnetic Anisotropy : Local Susceptibility Tensors in Co^{II} Complexes". en. In : *Chemistry - A European Journal* 22.2 (jan. 2016). Number : 2, p. 724-735. ISSN : 09476539. DOI : 10 . 1002 / chem . 201503400. URL : <http://doi.wiley.com/10.1002/chem.201503400>.
- [10] Ivano BERTINI et al. "Magnetic Susceptibility Tensor Anisotropies for a Lanthanide Ion Series in a Fixed Protein Matrix". In : *Journal of the American Chemical Society* 123.18 (mai 2001). Publisher : American Chemical Society, p. 4181-4188. ISSN : 0002-7863. DOI : 10 . 1021 / ja0028626. URL : <https://doi.org/10.1021/ja0028626>.
- [11] Ivano BERTINI, Claudio LUCHINAT et Giacomo PARIGI. "Magnetic susceptibility in paramagnetic NMR". en. In : *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* (2002), p. 25.
- [12] Ivano BERTINI, Claudio LUCHINAT et Giacomo PARIGI. *Solution NMR of Paramagnetic Molecules : Applications to Metallobiomolecules and Models*. en. Google-Books-ID : VqF1uy36WpQC. Elsevier, juil. 2001. ISBN : 978-0-08-054148-8.
- [13] P.K. MADHU, Pravat K. MANDAL et Norbert MÜLLER. "Cross-Correlation Effects Involving Curie Spin Relaxation in Methyl Groups". en. In : *Journal of Magnetic Resonance* 155.1 (mar. 2002), p. 29-38. ISSN : 1090-7807. DOI : 10 . 1006 / jmre . 2001 . 2496. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1090780701924966>.
- [14] Guido PINTACUDA et al. "Angular dependence of dipole-dipole-Curie-spin cross-correlation effects in high-spin and low-spin paramagnetic myoglobin**". en. In : *Journal of Biomolecular NMR* 27.2 (oct. 2003), p. 115-132. ISSN : 1573-5001. DOI : 10 . 1023 / A : 1024926126239. URL : <https://doi.org/10.1023/A:1024926126239>.
- [15] Siddhartha DE et al. "Probing the Local Magnetic Structure of the [Fe^{III} (Tp)(CN)₃]⁻ Building Block Via Solid-State NMR Spectroscopy, Polarized Neutron Diffraction, and First-Principle Calculations". en. In : *Chemistry - A European Journal* 25.52 (sept. 2019), p. 12120-12136. ISSN : 0947-6539, 1521-3765. DOI : 10 . 1002 / chem . 201902239. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.201902239>.

- [16] Christopher P. JARONIEC. "Structural studies of proteins by paramagnetic solid-state NMR spectroscopy". In : *Journal of Magnetic Resonance*. Special Issue : Recent Achievements and New Directions in Biomolecular Solid State NMR 253 (avr. 2015), p. 50-59. ISSN : 1090-7807. DOI : 10.1016/j.jmr.2014.12.017. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1090780714003656>.
- [17] Constantin MAMAT et al. "Synthesis, dynamic NMR characterization and XRD studies of novel N,N'-substituted piperazines for bioorthogonal labeling". en. In : *Beilstein Journal of Organic Chemistry* 12.1 (nov. 2016), p. 2478-2489. ISSN : 1860-5397. DOI : 10.3762/bjoc.12.242. URL : <https://www.beilstein-journals.org/bjoc/articles/12/242>.
- [18] Ruixue QIN et al. "Carbonized paramagnetic complexes of Mn (II) as contrast agents for precise magnetic resonance imaging of sub-millimeter-sized orthotopic tumors". en. In : *Nature Communications* 13.1 (déc. 2022), p. 1938. ISSN : 2041-1723. DOI : 10.1038/s41467-022-29586-w. URL : <https://www.nature.com/articles/s41467-022-29586-w>.
- [19] Daniel CANET, Jean-Claude BOUBEL et Emmanuelle SOULAS CANET-SOULAS. *La RMN : concepts, méthodes et applications*. 2e édition. UniverSciences. Dunod, 2002. ISBN : 978-2-10-005256-1.
- [20] Ivano BERTINI et al. *NMR of Paramagnetic Molecules : Applications to Metallobiomolecules and Models*. Anglais. 2^e éd. Amsterdam : Elsevier Science, sept. 2016. ISBN : 978-0-444-63436-8.
- [21] Malcolm H. LEVITT. *Spin Dynamics : Basics of Nuclear Magnetic Resonance*. Anglais. 2nd Edition. Chichester, England; Hoboken, NJ : Wiley-Blackwell, mar. 2008. ISBN : 978-0-470-51117-6.
- [22] J. MASON. "Conventions for the reporting of nuclear magnetic shielding (or shift) tensors suggested by participants in the NATO ARW on NMR shielding constants at the University of Maryland, College Park, July 1992". en. In : *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 2.5 (oct. 1993), p. 285-288. ISSN : 09262040. DOI : 10.1016/0926-2040(93)90010-K. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/092620409390010K>.
- [23] Robin K. HARRIS et al. "Further Conventions for NMR Shielding and Chemical Shifts (IUPAC Recommendations 2008)". en. In : *Magnetic Resonance in Chemistry* 46.6 (2008), p. 582-598. ISSN : 1097-458X. DOI : 10.1002/mrc.2225. URL : <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/mrc.2225>.

- [24] Ulrich HAEBERLEN. *High resolution NMR in solids : selective averaging*. en. *Advances in magnetic resonance : Supplement 1*. New York : Academic Press, 1976. ISBN : 978-0-12-025561-0.
- [25] A SAMOSON, T TUHERM et Z GAN. "High-Field High-Speed MAS Resolution Enhancement in ^1H NMR Spectroscopy of Solids". In : *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 20.3 (nov. 2001), p. 130-136. ISSN : 0926-2040. DOI : 10.1006/snmr.2001.0037. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926204001900372>.
- [26] Melinda J. DUER, éd. *Solid-State NMR Spectroscopy Principles and Applications*. en. Oxford, UK : Blackwell Science Ltd, oct. 2001. ISBN : 978-0-470-99939-4 978-0-632-05351-3. DOI : 10.1002/9780470999394. URL : <http://doi.wiley.com/10.1002/9780470999394>.
- [27] Andrew J. PELL, Guido PINTACUDA et Clare P. GREY. "Paramagnetic NMR in solution and the solid state". en. In : *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 111 (avr. 2019), p. 1-271. ISSN : 0079-6565. DOI : 10.1016/j.pnmrs.2018.05.001. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079656517300523>.
- [28] A. ABRAGAM et B. BLEANEY. *Electron paramagnetic resonance of transition ions*. en. Oxford classic texts in the physical sciences. Oxford : Oxford University Press, 2012. ISBN : 978-0-19-965152-8.
- [29] Richard A. LAYFIELD et Muralee MURUGESU. *Lanthanides and Actinides in Molecular Magnetism*. Anglais. 1^{re} éd. Wiley-VCH, jan. 2015.
- [30] Ken F. RILEY, Michael P. HOBSON et Stephen J. BENCE. *Mathematical methods for physics and engineering*. en. 3^e éd. Cambridge : Cambridge University Press, 2006. ISBN : 978-0-521-67971-8.
- [31] Brennan J. WALDER et al. "Two-dimensional NMR measurement and point dipole model prediction of paramagnetic shift tensors in solids". en. In : *The Journal of Chemical Physics* 142.1 (jan. 2015), p. 014201. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : 10.1063/1.4904548. URL : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4904548>.
- [32] Michael MEHRING. *Principles of High Resolution NMR in Solids*. en. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 1983. ISBN : 978-3-642-68758-7 978-3-642-68756-3. DOI : 10.1007/978-3-642-68756-3. URL : <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-68756-3>.

- [33] Jochen AUTSCHBACH, Serguei PATCHKOVSKII et Ben PRITCHARD. "Calculation of Hyperfine Tensors and Paramagnetic NMR Shifts Using the Relativistic Zeroth-Order Regular Approximation and Density Functional Theory". en. In : *Journal of Chemical Theory and Computation* 7.7 (juil. 2011), p. 2175-2188. ISSN : 1549-9618, 1549-9626. DOI : 10.1021/ct200143w. URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ct200143w>.
- [34] Stéphane BALAYSSAC et al. "Paramagnetic shifts in solid-state NMR of proteins to elicit structural information". In : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 105.45 (nov. 2008), p. 17284 -17289. DOI : www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0708460105.
- [35] Michael J. KNIGHT et al. "Structure and backbone dynamics of a microcrystalline metalloprotein by solid-state NMR". en. In : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109.28 (juil. 2012), p. 11095-11100. ISSN : 0027-8424, 1091-6490. DOI : 10.1073/pnas.1204515109. URL : <https://pnas.org/doi/full/10.1073/pnas.1204515109>.
- [36] Ishita SENGUPTA et al. "Protein fold determined by paramagnetic magic-angle spinning solid-state NMR spectroscopy". en. In : *Nature Chemistry* 4.5 (mai 2012), p. 410-417. ISSN : 1755-4330, 1755-4349. DOI : 10.1038/nchem.1299. URL : <http://www.nature.com/articles/nchem.1299>.
- [37] Michael J. KNIGHT et al. "Rapid Measurement of Pseudocontact Shifts in Metalloproteins by Proton-Detected Solid-State NMR Spectroscopy". en. In : *Journal of the American Chemical Society* 134.36 (sept. 2012), p. 14730-14733. ISSN : 0002-7863, 1520-5126. DOI : 10.1021/ja306813j. URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja306813j>.
- [38] Julia KOEHLER et Jens MEILER. "Expanding the utility of NMR restraints with paramagnetic compounds : Background and practical aspects". en. In : *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 59.4 (nov. 2011), p. 360-389. ISSN : 00796565. DOI : 10.1016/j.pnmrs.2011.05.001. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079656511000410>.
- [39] Clare P. GREY et al. "Yttrium-89 magic angle spinning NMR study of rare-earth pyrochlores : paramagnetic shifts in the solid state". en. In : *Journal of the American Chemical Society* 112.12 (juin 1990), p. 4670-4675. ISSN : 0002-7863, 1520-5126. DOI : 10.1021/ja00168a007. URL : <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00168a007>.

- [40] Nathan C. GEORGE et al. "Local Environments of Dilute Activator Ions in the Solid-State Lighting Phosphor $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ ". en. In : *Chemistry of Materials* 25.20 (oct. 2013), p. 3979-3995. ISSN : 0897-4756, 1520-5002. DOI : 10.1021/cm401598n. URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm401598n>.
- [41] M. KAUPP. *Calculation of NMR and EPR Parameters - Theory and Applications*. Anglais. Weinheim : Wiley VCH, juin 2004. ISBN : 978-3-527-30779-1.
- [42] Takeji KUBO et al. "Comparison of 55Mn NMR between two kinds of Mn12 molecular magnets : Mn12Ac and Mn12Ph". en. In : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 272-276 (mai 2004), E727-E729. ISSN : 03048853. DOI : 10.1016/j.jmmm.2003.12.048. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304885303013672>.
- [43] Emil Andreasen KLAHN. "Experimental investigations of magnetic anisotropy in molecular magnetism". en. Thèse de doct. Danemark : Aarhus, 2021.
- [44] K. W. H. STEVENS. "Matrix Elements and Operator Equivalents Connected with the Magnetic Properties of Rare Earth Ions". en. In : *Proceedings of the Physical Society. Section A* 65.3 (mar. 1952). Publisher : IOP Publishing, p. 209-215. ISSN : 0370-1298. DOI : 10.1088/0370-1298/65/3/308. URL : <https://doi.org/10.1088/0370-1298/65/3/308>.
- [45] I. A. KIBALIN et A. GUKASOV. "Local magnetic anisotropy by polarized neutron powder diffraction : Application of magnetically induced preferred crystallite orientation". en. In : *Physical Review Research* 1.3 (nov. 2019), p. 033100. ISSN : 2643-1564. DOI : 10.1103/PhysRevResearch.1.033100. URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevResearch.1.033100>.
- [46] Sacramento FERRER et al. "Antisymmetric Exchange in Triangular Tricopper(II) Complexes : Correlation among Structural, Magnetic, and Electron Paramagnetic Resonance Parameters". en. In : *Inorganic Chemistry* 51.2 (jan. 2012), p. 985-1001. ISSN : 0020-1669, 1520-510X. DOI : 10.1021/ic2020034. URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ic2020034>.
- [47] F. MORO et al. "Magnetic anisotropy of polycrystalline magnetoferritin investigated by SQUID and electron magnetic resonance". en. In : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 361 (juin 2014), p. 188-196. ISSN : 03048853. DOI : 10.1016/j.jmmm.2014.02.053. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304885314001656>.

- [48] Eric RESSOUCHE et al. "Spin density maps in nitroxide-copper(II) complexes. A polarized neutron diffraction determination". en. In : *Journal of the American Chemical Society* 115.9 (mai 1993), p. 3610-3617. ISSN : 0002-7863, 1520-5126. DOI : 10.1021/ja00062a026. URL : <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00062a026>.
- [49] Béatrice GILLON et al. "Spin Densities in a Ferromagnetic Bimetallic Chain Compound : Polarized Neutron Diffraction and DFT Calculations". en. In : *Journal of the American Chemical Society* 124.48 (déc. 2002), p. 14433-14441. ISSN : 0002-7863, 1520-5126. DOI : 10.1021/ja020188h. URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja020188h>.
- [50] Christophe ARONICA et al. "Ferromagnetic Interaction in an Asymmetric End-to-End Azido Double-Bridged Copper(II) Dinuclear Complex : A Combined Structure, Magnetic, Polarized Neutron Diffraction and Theoretical Study". en. In : *Chemistry - A European Journal* 13.13 (avr. 2007). Publisher : John Wiley & Sons, Ltd, p. 3666-3674. ISSN : 1521-3765. DOI : 10.1002/chem.200601253. URL : <http://chemistry.europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/chem.200601253>.
- [51] Christophe ARONICA et al. "Structure, Magnetic Properties, Polarized Neutron Diffraction, and Theoretical Study of a Copper(II) Cubane". en. In : *Chemistry - A European Journal* 14.31 (oct. 2008). Publisher : John Wiley & Sons, Ltd, p. 9540-9548. ISSN : 1521-3765. DOI : 10.1002/chem.200800557. URL : <http://chemistry.europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/chem.200800557>.
- [52] A GUKASOV et P J BROWN. "Determination of atomic site susceptibility tensors from polarized neutron diffraction data". en. In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 14.38 (sept. 2002), p. 8831-8839. ISSN : 0953-8984. DOI : 10.1088/0953-8984/14/38/307. URL : <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/14/38/307>.
- [53] Andrey ZHELUDEV et al. "Experimental Determination of the Spin Density in the Tetracyanoethenide Free Radical, [TCNE].bul. -, by Single-Crystal Polarized Neutron Diffraction. A View of a π^* Orbital". In : *Journal of the American Chemical Society* 116.16 (août 1994). Publisher : American Chemical Society, p. 7243-7249. ISSN : 0002-7863. DOI : 10.1021/ja00095a030. URL : <https://doi.org/10.1021/ja00095a030>.
- [54] Valery BARON et al. "Spin-Density Maps for an Oxamido-Bridged Mn(II)Cu(II) Binuclear Compound. Polarized Neutron Diffraction and Theoretical Studies". In : *Journal of the American Chemical Society* 118.47 (jan. 1996). Publisher : American Chemical Society, p. 11822-11830. ISSN : 0002-7863. DOI : 10.1021/ja961545p. URL : <https://doi.org/10.1021/ja961545p>.

- [55] Antoine GOUJON et al. "Photoinduced molecular switching studied by polarized neutron diffraction". In : *Physical Review B* 67.22 (juin 2003). Publisher : American Physical Society, p. 220401. DOI : 10.1103/PhysRevB.67.220401. URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.220401>.
- [56] M. BUCHNER et al. "Tutorial : Basic principles, limits of detection, and pitfalls of highly sensitive SQUID magnetometry for nanomagnetism and spintronics". en. In : *Journal of Applied Physics* 124.16 (oct. 2018), p. 161101. ISSN : 0021-8979, 1089-7550. DOI : 10.1063/1.5045299. URL : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.5045299>.
- [57] Luca RIGAMONTI et al. "Mapping of single-site magnetic anisotropy tensors in weakly coupled spin clusters by torque magnetometry". en. In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 16.32 (juil. 2014), p. 17220. ISSN : 1463-9076, 1463-9084. DOI : 10.1039/C4CP02462A. URL : <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4CP02462A>.
- [58] J. A. A. J. PERENBOOM et al. "Relaxation of the magnetization of Mn 12 acetate". en. In : *Physical Review B* 58.1 (juil. 1998), p. 330-338. ISSN : 0163-1829, 1095-3795. DOI : 10.1103/PhysRevB.58.330. URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.58.330>.
- [59] Xiaowen FENG et al. "Slow Magnetic Relaxation Induced by a Large Transverse Zero-Field Splitting in a MnIIReIV(CN)2 Single-Chain Magnet". In : *Journal of the American Chemical Society* 134.17 (mai 2012). Publisher : American Chemical Society, p. 7521-7529. ISSN : 0002-7863. DOI : 10.1021/ja301338d. URL : <https://doi.org/10.1021/ja301338d>.
- [60] James P. S. WALSH et al. "On the Possibility of Magneto-Structural Correlations : Detailed Studies of Dinickel Carboxylate Complexes". In : *Inorganic Chemistry* 53.16 (août 2014). Publisher : American Chemical Society, p. 8464-8472. ISSN : 0020-1669. DOI : 10.1021/ic501036h. URL : <https://doi.org/10.1021/ic501036h>.
- [61] 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 : *Inorganic Chemistry* 53.5 (mar. 2014). Publisher : American Chemical Society, p. 2535-2544. ISSN : 0020-1669. DOI : 10.1021/ic402797t. URL : <https://doi.org/10.1021/ic402797t>.
- [62] Katarzyna PODOLSKA-SERAFIN et Piotr PIETRZYK. "Molecular structures of nickel adducts in zeolites - Interpretation of experimental EPR g-tensors guided by DFT calculations". en. In : *Journal of Molecular Structure* 1180 (mar. 2019), p. 754-763. ISSN :

00222860. DOI : 10.1016/j.molstruc.2018.12.058. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022286018314911>.
- [63] Peter J. CHERRY et al. "Calculations of the EPR g-tensor using unrestricted two- and four-component relativistic approaches within the HF and DFT frameworks". In : *Molecular Physics* 115.1-2 (jan. 2017), p. 75-89. ISSN : 0026-8976. DOI : 10.1080/00268976.2016.1191688. URL : <https://doi.org/10.1080/00268976.2016.1191688>.
- [64] Ivano BERTINI et al. "NMR Spectroscopy of Paramagnetic Metalloproteins". en. In : *ChemBioChem* 6.9 (sept. 2005), p. 1536-1549. ISSN : 14394227. DOI : 10.1002/cbic.200500124. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cbic.200500124>.
- [65] Steven J. WILKENS et al. "NMR Investigations of Clostridium pasteurianum Rubredoxin. Origin of Hyperfine ¹H, ²H, ¹³C, and ¹⁵N NMR Chemical Shifts in Iron-Sulfur Proteins As Determined by Comparison of Experimental Data with Hybrid Density Functional Calculations". In : *Journal of the American Chemical Society* 120.19 (mai 1998). Publisher : American Chemical Society, p. 4806-4814. ISSN : 0002-7863. DOI : 10.1021/ja973489d. URL : <https://doi.org/10.1021/ja973489d>.
- [66] Timothy E. MACHONKIN, William M. WESTLER et John L. MARKLEY. "Strategy for the Study of Paramagnetic Proteins with Slow Electronic Relaxation Rates by NMR Spectroscopy : Application to Oxidized Human [2Fe-2S] Ferredoxin". In : *Journal of the American Chemical Society* 126.17 (mai 2004). Publisher : American Chemical Society, p. 5413-5426. ISSN : 0002-7863. DOI : 10.1021/ja037077i. URL : <https://doi.org/10.1021/ja037077i>.
- [67] Bin XIA et al. "Detection and Classification of Hyperfine-Shifted ¹H, ²H, and ¹⁵N Resonances from the Four Cysteines That Ligate Iron in Oxidized and Reduced Clostridium pasteurianum Rubredoxin". In : *Journal of the American Chemical Society* 117.19 (mai 1995). Publisher : American Chemical Society, p. 5347-5350. ISSN : 0002-7863. DOI : 10.1021/ja00124a017. URL : <https://doi.org/10.1021/ja00124a017>.
- [68] M. GOCHIN et H. RODER. "Use of the pseudocontact shift as a structural constraint for macromolecules in solution". English. In : *Bulletin of Magnetic Resonance, Vol 17, Nos 1-4, December 1995 : Proceedings of the International Society of Magnetic Resonance Xiith Meeting, Pt 1 - Ismar 95 : The Next 50 Years*. Sous la dir. de D. G. GORENSTEIN. WOS : A1995BG23P00095. La Jolla : Int Soc Magnetic Resonance, 1995, p. 298-299. URL : <http://www.webofscience.com/wos/woscc/full-record/WOS:A1995BG23P00095>.

- [69] Guido PINTACUDA et al. "NMR Structure Determination of Protein-Ligand Complexes by Lanthanide Labeling". In : *Accounts of Chemical Research* 40.3 (mar. 2007). Publisher : American Chemical Society, p. 206-212. ISSN : 0001-4842. DOI : 10.1021/ar050087z. URL : <https://doi.org/10.1021/ar050087z>.
- [70] Basim M. ALSAADI, Francis J. C. ROSSOTTI et Robert J. P. WILLIAMS. "Electron relaxation rates of lanthanide aquo-cations". en. In : *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 11 (jan. 1980). Publisher : The Royal Society of Chemistry, p. 2147-2150. ISSN : 1364-5447. DOI : 10.1039/DT9800002147. URL : <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1980/dt/dt9800002147>.
- [71] B BLEANEY. "Nuclear magnetic resonance shifts in solution due to lanthanide ions". en. In : *Journal of Magnetic Resonance (1969)* 8.1 (sept. 1972), p. 91-100. ISSN : 0022-2364. DOI : 10.1016/0022-2364(72)90027-3. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022236472900273>.
- [72] M. GOCHIN et H. RODER. "Protein structure refinement based on paramagnetic NMR shifts : applications to wild-type and mutant forms of cytochrome c". eng. In : *Protein Science : A Publication of the Protein Society* 4.2 (fév. 1995), p. 296-305. ISSN : 0961-8368. DOI : 10.1002/pro.5560040216.
- [73] L. BANCI et al. "The use of pseudocontact shifts to refine solution structures of paramagnetic metalloproteins : Met80Ala cyano-cytochrome c as an example". en. In : *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry* 1.2 (avr. 1996), p. 117-126. ISSN : 1432-1327. DOI : 10.1007/s007750050030.
- [74] D. L. TURNER et al. "Determination of solution structures of paramagnetic proteins by NMR". en. In : *European Biophysics Journal* 27.4 (juin 1998), p. 367-375. ISSN : 1432-1017. DOI : 10.1007/s002490050144. URL : <https://doi.org/10.1007/s002490050144>.
- [75] Guido PINTACUDA et al. "Lanthanide Labeling Offers Fast NMR Approach to 3D Structure Determinations of Protein-Protein Complexes". In : *Journal of the American Chemical Society* 128.11 (mar. 2006). Publisher : American Chemical Society, p. 3696-3702. ISSN : 0002-7863. DOI : 10.1021/ja057008z. URL : <https://doi.org/10.1021/ja057008z>.
- [76] Michael JOHN et al. "Structure Determination of Protein-Ligand Complexes by Transferred Paramagnetic Shifts". In : *Journal of the American Chemical Society* 128.39 (oct. 2006). Publisher : American Chemical Society, p. 12910-12916. ISSN : 0002-7863. DOI : 10.1021/ja063584z. URL : <https://doi.org/10.1021/ja063584z>.

- [77] Enrico RAVERA et al. "A High-Resolution View of the Coordination Environment in a Paramagnetic Metalloprotein from its Magnetic Properties". en. In : *Angewandte Chemie International Edition* 60.27 (juin 2021), p. 14960-14966. ISSN : 1433-7851, 1521-3773. DOI : 10.1002/anie.202101149. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.202101149>.
- [78] Mauro RINALDELLI et al. "FANTEN : a new web-based interface for the analysis of magnetic anisotropy-induced NMR data". en. In : *Journal of Biomolecular NMR* 61.1 (jan. 2015), p. 21-34. ISSN : 1573-5001. DOI : 10.1007/s10858-014-9877-4. URL : <https://doi.org/10.1007/s10858-014-9877-4>.
- [79] Ladislav BENDA et al. "Pseudo-Contact NMR Shifts over the Paramagnetic Metalloprotein CoMMP-12 from First Principles". en. In : *Angewandte Chemie International Edition* 55.47 (2016), p. 14713-14717. ISSN : 1521-3773. DOI : 10.1002/anie.201608829. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201608829>.
- [80] Lucas LANG et al. "Solution of a Puzzle : High-Level Quantum-Chemical Treatment of Pseudocontact Chemical Shifts Confirms Classic Semiempirical Theory". In : *The Journal of Physical Chemistry Letters* 11.20 (oct. 2020). Publisher : American Chemical Society, p. 8735-8744. DOI : 10.1021/acs.jpcllett.0c02462. URL : <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c02462>.
- [81] Björn O. ROOS, Peter R. TAYLOR et Per E. M. SIGBAHN. "A complete active space SCF method (CASSCF) using a density matrix formulated super-CI approach". en. In : *Chemical Physics* 48.2 (mai 1980), p. 157-173. ISSN : 0301-0104. DOI : 10.1016/0301-0104(80)80045-0. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0301010480800450>.
- [82] Per E. M. SIEGBAHN et al. "The complete active space SCF (CASSCF) method in a Newton-Raphson formulation with application to the HNO molecule". In : *The Journal of Chemical Physics* 74.4 (fév. 1981). Publisher : American Institute of Physics, p. 2384-2396. ISSN : 0021-9606. DOI : 10.1063/1.441359. URL : <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.441359>.
- [83] Celestino ANGELI et Renzo CIMIRAGLIA. "Multireference perturbation configuration interaction V. Third-order energy contributions in the Møller-Plesset and Epstein-Nesbet partitions". en. In : *Theoretical Chemistry Accounts* 107.5 (mai 2002), p. 313-317. ISSN : 1432-2234. DOI : 10.1007/s00214-002-0336-z. URL : <https://doi.org/10.1007/s00214-002-0336-z>.

- [84] C. ANGELI et al. "Introduction of n-electron valence states for multireference perturbation theory". In : *The Journal of Chemical Physics* 114.23 (juin 2001). Publisher : American Institute of Physics, p. 10252-10264. ISSN : 0021-9606. DOI : 10 . 1063 / 1 . 1361246. URL : <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1361246>.
- [85] Ansgar SCHÄFER, Christian HUBER et Reinhart AHLRICHS. "Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr". In : *The Journal of Chemical Physics* 100.8 (avr. 1994). Publisher : American Institute of Physics, p. 5829-5835. ISSN : 0021-9606. DOI : 10 . 1063 / 1 . 467146. URL : <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.467146>.
- [86] Florian WEIGEND et Reinhart AHLRICHS. "Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn : Design and assessment of accuracy". en. In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 7.18 (août 2005). Publisher : The Royal Society of Chemistry, p. 3297-3305. ISSN : 1463-9084. DOI : 10 . 1039 / B508541A. URL : <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2005/cp/b508541a>.
- [87] Bernd A. HESS. "Relativistic electronic-structure calculations employing a two-component no-pair formalism with external-field projection operators". In : *Physical Review A* 33.6 (juin 1986). Publisher : American Physical Society, p. 3742-3748. DOI : 10 . 1103 / PhysRevA . 33 . 3742. URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.33.3742>.
- [88] Dmitry GANYUSHIN et Frank NEESE. "A fully variational spin-orbit coupled complete active space self-consistent field approach : Application to electron paramagnetic resonance g-tensors". In : *The Journal of Chemical Physics* 138.10 (mar. 2013). Publisher : American Institute of Physics, p. 104113. ISSN : 0021-9606. DOI : 10 . 1063 / 1 . 4793736. URL : <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4793736>.
- [89] Lina ZHOU et al. "Paramagnetic electrodes and bulk magnetic susceptibility effects in the in situ NMR studies of batteries : Application to Li_{1.08}Mn_{1.92}O₄ spinels". en. In : *Journal of Magnetic Resonance* 234 (sept. 2013), p. 44-57. ISSN : 10907807. DOI : 10 . 1016 / j . jmr . 2013 . 05 . 011. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1090780713001377>.
- [90] Atsushi KUBO, Thomas P. SPANIOL et Takehiko TERAO. "The Effect of Bulk Magnetic Susceptibility on Solid State NMR Spectra of Paramagnetic Compounds". en. In : *Journal of Magnetic Resonance* 133.2 (août 1998), p. 330-340. ISSN : 1090-7807. DOI : 10 . 1006 / jmr . 1998 . 1473. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1090780798914732>.

- [91] Nicole M. TREASE et al. "In situ NMR of lithium ion batteries : Bulk susceptibility effects and practical considerations". en. In : *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*. Solid-State NMR in Materials for Energy Storage and Conversion 42 (avr. 2012), p. 62-70. ISSN : 0926-2040. DOI : 10.1016/j.ssnmr.2012.01.004. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926204012000185>.
- [92] L. E. DRAIN. "The Broadening of Magnetic Resonance Lines due to Field Inhomogeneities in Powdered Samples". en. In : *Proceedings of the Physical Society* 80.6 (déc. 1962). Publisher : IOP Publishing, p. 1380-1382. ISSN : 0370-1328. DOI : 10.1088/0370-1328/80/6/119. URL : <https://doi.org/10.1088/0370-1328/80/6/119>.
- [93] U. SCHWERK, D. MICHEL et M. PRUSKI. "Local Magnetic Field Distribution in a Polycrystalline Sample Exposed to a Strong Magnetic Field". en. In : *Journal of Magnetic Resonance, Series A* 119.2 (avr. 1996), p. 157-164. ISSN : 1064-1858. DOI : 10.1006/jmra.1996.0068. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1064185896900686>.
- [94] D. L VANDERHART, William L EARL et A. N GARROWAY. "Resolution in ^{13}C NMR of organic solids using high-power proton decoupling and magic-angle sample spinning". en. In : *Journal of Magnetic Resonance (1969)* 44.2 (août 1981), p. 361-401. ISSN : 0022-2364. DOI : 10.1016/0022-2364(81)90178-5. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022236481901785>.
- [95] M. ALLA et E. LIPPMAA. "Resolution limits in magic-angle rotation NMR spectra of polycrystalline solids". en. In : *Chemical Physics Letters* 87.1 (mar. 1982), p. 30-33. ISSN : 0009-2614. DOI : 10.1016/0009-2614(82)83547-1. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261482835471>.
- [96] Jan BLAHUT et al. "Proton-detected fast-magic-angle spinning NMR of paramagnetic inorganic solids". en. In : *RSC Advances* 11.47 (2021), p. 29870-29876. ISSN : 2046-2069. DOI : 10.1039/D1RA04110J. URL : <http://xlink.rsc.org/?DOI=D1RA04110J>.
- [97] Raphaële J. CLÉMENT et al. "Spin-Transfer Pathways in Paramagnetic Lithium Transition-Metal Phosphates from Combined Broadband Isotropic Solid-State MAS NMR Spectroscopy and DFT Calculations". In : *Journal of the American Chemical Society* 134.41 (oct. 2012). Publisher : American Chemical Society, p. 17178-17185. ISSN : 0002-7863. DOI : 10.1021/ja306876u. URL : <https://doi.org/10.1021/ja306876u>.
- [98] Gwendal KERVERN, Guido PINTACUDA et Lyndon EMSLEY. "Fast adiabatic pulses for solid-state NMR of paramagnetic systems". en. In : *Chemical Physics Letters* 435.1-3

- (fév. 2007), p. 157-162. ISSN : 00092614. DOI : 10.1016/j.cplett.2006.12.056. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009261406018653>.
- [99] Robert J KURLAND et Bruce R MCGARVEY. "Isotropic NMR shifts in transition metal complexes : The calculation of the fermi contact and pseudocontact terms". en. In : *Journal of Magnetic Resonance (1969)* 2.3 (mai 1970), p. 286-301. ISSN : 0022-2364. DOI : 10.1016/0022-2364(70)90100-9. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022236470901009>.
- [100] Juha VAARA, Syed Awais ROUF et Jiří MAREŠ. "Magnetic Couplings in the Chemical Shift of Paramagnetic NMR". In : *Journal of Chemical Theory and Computation* 11.10 (oct. 2015). Publisher : American Chemical Society, p. 4840-4849. ISSN : 1549-9618. DOI : 10.1021/acs.jctc.5b00656. URL : <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00656>.
- [101] Willem Van den HEUVEL et Alessandro SONCINI. "NMR Chemical Shift in an Electronic State with Arbitrary Degeneracy". en. In : *Physical Review Letters* 109.7 (août 2012), p. 073001. ISSN : 0031-9007, 1079-7114. DOI : 10.1103/PhysRevLett.109.073001. URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.109.073001>.
- [102] Marketa MUNZAROVA. "Quantum Chemical Calculations of EPR Parameters for Transition Metal Complexes". en. Thèse de doct. Stuttgart : Max Planck, 2001.
- [103] Christian REMENYI et al. "Spin-Orbit Effects on Hyperfine Coupling Tensors in Transition Metal Complexes Using Hybrid Density Functionals and Accurate Spin-Orbit Operators". In : *The Journal of Physical Chemistry A* 108.23 (juin 2004). Publisher : American Chemical Society, p. 5026-5033. ISSN : 1089-5639. DOI : 10.1021/jp049395p. URL : <https://doi.org/10.1021/jp049395p>.
- [104] Christian REMENYI, Roman REVIKINE et Martin KAUPP. "Density Functional Study of EPR Parameters and Spin-Density Distribution of Azurin and Other Blue Copper Proteins". In : *The Journal of Physical Chemistry B* 111.28 (juil. 2007). Publisher : American Chemical Society, p. 8290-8304. ISSN : 1520-6106. DOI : 10.1021/jp071745v. URL : <https://doi.org/10.1021/jp071745v>.
- [105] Arobendo MONDAL et Martin KAUPP. "Quantum-Chemical Approach to NMR Chemical Shifts in Paramagnetic Solids Applied to LiFePO₄ and LiCoPO₄". In : *The Journal of Physical Chemistry Letters* 9.7 (avr. 2018). Publisher : American Chemical Society, p. 1480-1484. DOI : 10.1021/acs.jpcllett.8b00407. URL : <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b00407>.

- [106] Arobendo MONDAL et Martin KAUPP. "Quantum-chemical study of ^7Li NMR shifts in the context of delithiation of paramagnetic lithium vanadium phosphate, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (LVP)". en. In : *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 101 (sept. 2019), p. 89-100. ISSN : 0926-2040. DOI : 10.1016/j.ssnmr.2019.05.008. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926204019300566>.
- [107] Gwendal KERVERN et al. "Solid-State NMR of a Paramagnetic DIAD- Fe^{II} Catalyst : Sensitivity, Resolution Enhancement, and Structure-Based Assignments". en. In : *Journal of the American Chemical Society* 128.41 (oct. 2006), p. 13545-13552. ISSN : 0002-7863, 1520-5126. DOI : 10.1021/ja063510n. URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja063510n>.
- [108] E. van LENTHE, E. J. BAERENDS et J. G. SNIJDERS. "Relativistic regular two-component Hamiltonians". In : *The Journal of Chemical Physics* 99.6 (sept. 1993). Publisher : American Institute of Physics, p. 4597-4610. ISSN : 0021-9606. DOI : 10.1063/1.466059. URL : <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.466059>.
- [109] Rihards ALEKSIS et Andrew J. PELL. "Separation of quadrupolar and paramagnetic shift interactions in high-resolution nuclear magnetic resonance of spinning powders". In : *The Journal of Chemical Physics* 155.9 (sept. 2021). Publisher : American Institute of Physics, p. 094202. ISSN : 0021-9606. DOI : 10.1063/5.0061611. URL : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/5.0061611>.
- [110] W. Thomas DIXON. "Spinning-sideband-free NMR spectra". en. In : *Journal of Magnetic Resonance (1969)* 44.1 (juil. 1981), p. 220-223. ISSN : 0022-2364. DOI : 10.1016/0022-2364(81)90206-7. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022236481902067>.
- [111] W. Thomas DIXON. "Spinning-sideband-free and spinning-sideband-only NMR spectra in spinning samples". In : *The Journal of Chemical Physics* 77.4 (août 1982). Publisher : American Institute of Physics, p. 1800-1809. ISSN : 0021-9606. DOI : 10.1063/1.444076. URL : <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.444076>.
- [112] P. V. DALAL, K. B. SARAF et S. SHAH. "Growth of barium oxalate crystals in agar-agar gel and their characterization". en. In : *Crystal Research and Technology* 44.1 (jan. 2009), p. 36-42. ISSN : 02321300, 15214079. DOI : 10.1002/crat.200800221. URL : <http://doi.wiley.com/10.1002/crat.200800221>.
- [113] P V DALAL et K B SARAF. "Growth of strontium oxalate crystals in agar-agar gel". en. In : *Bulletin of Materials Science* 34.2 (avr. 2011), p. 377-382. ISSN : 0250-4707, 0973-

7669. DOI : 10.1007/s12034-011-0080-x. URL : <http://link.springer.com/10.1007/s12034-011-0080-x>.
- [114] A MICHAELIDES, S SKOULIKA et A AUBRY. "CRYSTAL GROWTH AND STRUCTURE OF La₂(C₂₀₄)₃ 9.5H₂O". en. In : 23.4 (1988), p. 7.
- [115] Claire GAIANI et al. "Atomic force microscopy nanoscale analysis : Impact of storage conditions on surface properties of whey protein powders". en. In : *Food Hydrocolloids* 118 (sept. 2021), p. 106801. ISSN : 0268005X. DOI : 10.1016/j.foodhyd.2021.106801.
- [116] Xudong GUAN et Ruth E. STARK. "A General Protocol for Temperature Calibration of MAS NMR Probes at Arbitrary Spinning Speeds". In : *Solid state nuclear magnetic resonance* 38.2-3 (2010), p. 74-76. ISSN : 0926-2040. DOI : 10.1016/j.ssnmr.2010.10.001. URL : <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3008415/>.
- [117] Corey R MORCOMBE et Kurt W ZILM. "Chemical shift referencing in MAS solid state NMR". en. In : *Journal of Magnetic Resonance* 162.2 (juin 2003), p. 479-486. ISSN : 10907807. DOI : 10.1016/S1090-7807(03)00082-X. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S109078070300082X>.
- [118] S. G. J. van MEERTEN, W. M. J. FRANSEN et A. P. M. KENTGENS. "ssNake : A cross-platform open-source NMR data processing and fitting application". eng. In : *Journal of Magnetic Resonance (San Diego, Calif. : 1997)* 301 (avr. 2019), p. 56-66. ISSN : 1096-0856. DOI : 10.1016/j.jmr.2019.02.006.
- [119] Chris J. PICKARD et Francesco MAURI. "All-electron magnetic response with pseudopotentials : NMR chemical shifts". In : *Physical Review B* 63.24 (mai 2001). Publisher : American Physical Society, p. 245101. DOI : 10.1103/PhysRevB.63.245101. URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.63.245101>.
- [120] Jonathan R. YATES, Chris J. PICKARD et Francesco MAURI. "Calculation of NMR chemical shifts for extended systems using ultrasoft pseudopotentials". In : *Physical Review B* 76.2 (juil. 2007). Publisher : American Physical Society, p. 024401. DOI : 10.1103/PhysRevB.76.024401. URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.024401>.
- [121] Stewart J. CLARK et al. "First principles methods using CASTEP". en. In : *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* 220.5-6 (mai 2005). Publisher : De Gruyter (O), p. 567-570. ISSN : 2196-7105. DOI : 10.1524/zkri.220.5.567.65075. URL : <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1524/zkri.220.5.567.65075/html>.

- [122] Gwendal KERVERN et al. "Crystal-Structure Determination of Powdered Paramagnetic Lanthanide Complexes by Proton NMR Spectroscopy". en. In : *Angewandte Chemie* 121.17 (avr. 2009), p. 3128-3132. ISSN : 00448249, 15213757. DOI : 10.1002/ange.200805302. URL : <http://doi.wiley.com/10.1002/ange.200805302>.
- [123] Arobeno MONDAL et al. "Large-Scale Computation of Nuclear Magnetic Resonance Shifts for Paramagnetic Solids Using CP2K". In : *Journal of Chemical Theory and Computation* 14.1 (jan. 2018). Publisher : American Chemical Society, p. 377-394. ISSN : 1549-9618. DOI : 10.1021/acs.jctc.7b00991. URL : <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b00991>.
- [124] Frédéric GENDRON, Kamal SHARKAS et Jochen AUTSCHBACH. "Calculating NMR Chemical Shifts for Paramagnetic Metal Complexes from First-Principles". In : *The Journal of Physical Chemistry Letters* 6.12 (juin 2015). Publisher : American Chemical Society, p. 2183-2188. DOI : 10.1021/acs.jpcllett.5b00932. URL : <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b00932>.
- [125] W. Burton LEWIS et al. "Oxygen-17 NMR Shifts in Aqueous Solutions of Rare-Earth Ions". en. In : *The Journal of Chemical Physics* 36.3 (fév. 1962), p. 694-701. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : 10.1063/1.1732594. URL : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1732594> (visité le 05/01/2023).
- [126] Henry William ORTON, Thomas HUBER et Gottfried OTTING. "Paramagpy : software for fitting magnetic susceptibility tensors using paramagnetic effects measured in NMR spectra". eng. In : *Magnetic Resonance* 1.1 (fév. 2020). Publisher : Copernicus GmbH, p. 1-12. DOI : 10.5194/mr-1-1-2020. URL : <https://mr.copernicus.org/articles/1/1/2020/>.
- [127] Paul HODGKINSON et Lyndon EMSLEY. "The reliability of the determination of tensor parameters by solid-state nuclear magnetic resonance". In : *The Journal of Chemical Physics* 107.13 (oct. 1997). Publisher : American Institute of Physics, p. 4808-4816. ISSN : 0021-9606. DOI : 10.1063/1.474844. URL : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.474844>.
- [128] D. CARLIER et al. "Understanding the NMR shifts in paramagnetic transition metal oxides using density functional theory calculations". en. In : *Physical Review B* 67.17 (mai 2003), p. 174103. ISSN : 0163-1829, 1095-3795. DOI : 10.1103/PhysRevB.67.174103. URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.174103>.

- [129] 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”. en. In : *Journal of Cheminformatics* 8.1 (déc. 2016), p. 17. ISSN : 1758-2946. DOI : 10 . 1186/s13321-016-0129-3. URL : <https://jcheminf.biomedcentral.com/articles/10.1186/s13321-016-0129-3>.
- [130] B. M. FUNG, A. K. KHITRIN et K. ERMOLAEV. “An improved broadband decoupling sequence for liquid crystals and solids”. eng. In : *Journal of Magnetic Resonance (San Diego, Calif. : 1997)* 142.1 (jan. 2000), p. 97-101. ISSN : 1090-7807. DOI : 10 . 1006/jmre.1999.1896.

Résumé

Le but de ce travail est de mettre en place un nouvel outil de détermination expérimentale du tenseur de susceptibilité magnétique locale. Nous avons travaillé sur une série isostructurale d'oxalate de lanthanide $[\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 9,5\text{H}_2\text{O}]$ avec $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$, grâce à la RMN du solide paramagnétique afin de démontrer la faisabilité de ce type d'étude par RMN des solides

Pour déterminer la susceptibilité magnétique locale, nous proposons une approche semi-empirique basée sur un modèle de dipôle ponctuel paramétré pour le magnétisme local. Le modèle est basé sur la connaissance de la structure cristalline et l'approximation empirique du dipôle ponctuel pour chaque centre paramagnétique de la structure. L'interaction hyperfine dipolaire est calculée pour chaque noyau observable par RMN en additionnant l'effet de chaque centre paramagnétique sur le spectre RMN dans le rayon de convergence de notre modèle. Le spectre résultant est ensuite comparé aux données expérimentales et les paramètres du modèle sont optimisés pour obtenir le meilleur ajustement.

La rapidité de ce calcul semi-empirique ouvre des portes en termes de mesures rendues accessibles par cette méthode. Elle nous a par exemple permis d'effectuer une analyse statistique de chaque paramètre du tenseur de susceptibilité magnétique locale. Nous avons comparé nos résultats avec des mesures de la susceptibilité magnétique macroscopique obtenues grâce à un SQUID et nous avons trouvé un excellent accord entre cette méthode et la nôtre pour la composante isotrope de cette mesure.

Nous avons exploré d'autres possibilités offertes par cette méthode en nous intéressant à la possibilité d'accéder aux composantes diamagnétiques du tenseur de déplacement chimique en faisant varier la température de nos échantillons. Ou encore, nous avons étudié des systèmes désordonnés afin de pousser notre modèle vers des systèmes plus difficiles à atteindre par des méthodes de diffraction.

Mots-clés: RMN du solide paramagnétique, Magnétisme moléculaire, Interaction hyperfine, Susceptibilité magnétique

Abstract

The purpose of this work is to try and set up a new tool for the experimental determination of local magnetic susceptibility tensor. We have worked on an isostructural series of lanthanide oxalate $[\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9,5\text{H}_2\text{O}]$ with $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$, using NMR of the paramagnetic solid in order to show the feasibility of this kind of studies by solid-state NMR.

To determine the local magnetic susceptibility, we propose a semi-empirical approach based on a parameterized point dipole model for local magnetism. The model is based on the knowledge of the crystal structure and the empirical approximation of the point dipole for each paramagnetic center in the structure. The hyperfine dipole interaction is calculated for each NMR observable nucleus by summing the effect of each paramagnetic center on the NMR spectrum within the radius of convergence of our model. The resulting spectrum is then compared to the experimental data and the model parameters are optimized to obtain the best fit.

The fact that this semi-empirical model is very fast to calculate opens a wide panel of accessible measurements through this method. For instance, we were able to perform a statistical analysis of each parameter of the local magnetic susceptibility tensor. We have compared our results with SQUID measurements of the macroscopic susceptibility and it showed a good agreement between the isotropic component obtained by both measurements.

We explored several possibilities offered by this method in order to access the diamagnetic components of the chemical shift tensor by changing the temperature of our samples. We also tried to push our studies towards disordered systems for which diffraction methods have more difficulties to access local magnetic informations.

Keywords: Solid-State NMR, Molecular magnetism, Hyperfine interaction, Magnetic susceptibility