

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

N° d'ordre : 42470

NOM/PRENOM DU CANDIDAT : Nagashima/Hiroki

Ecole doctorale : SMRE

Laboratoire : Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS), UMR 8181

Discipline : Molécules et matière condensée

Si cotutelle, établissement partenaire :

JURY :

- Directeur(s) de thèse : Olivier Lafon, François Méar, Frédérique Pourpoint
- Rapporteurs : Christel Gervais, Dominique Massiot
- Examineurs : Annie Pradel, Jonathan Yates, Lionel Montagne

SOUTENANCE : 7 novembre 2017, 14h, Amphi CERLA, cité scientifique

TITRE DE LA THESE :

Développement et applications d'expériences RMN de corrélation, à travers les liaisons et l'espace, entre noyaux de spin-1/2 et quadripolaires dans les solides cristallins et amorphes

RESUME :

Ce travail de thèse porte sur le développement d'expériences de RMN des solides de corrélation à travers les liaisons ou l'espace impliquant des noyaux quadripolaires de spin demi-entier. Ces expériences visent à caractériser la structure à l'échelle atomique dans les matériaux inorganiques. Cette thèse comprend deux parties.

Premièrement, nous introduisons des expériences 2D de corrélation entre les noyaux ^{71}Ga et ^{77}Se . Ces corrélations sont réalisées à l'aide de séquences d'impulsions de type (i) *J*-RINEPT avec excitation ^{71}Ga et détection ^{77}Se utilisant la technique Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) et (ii) HMQC avec transfert à travers les liaisons ou l'espace (*J*- or *D*-HMQC) avec excitation ^{71}Ga et détection ^{71}Ga utilisant la technique CPMG pour les noyaux quadripolaires (QCPMG). Ces méthodes ont été appliquées pour étudier les cristaux de $\beta\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ et le verre $0.2\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-}0.8\text{GeSe}_2$. Nous avons également enregistré à haut champ un spectre 2D ^{71}Ga haute-résolution du $\beta\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ en utilisant la séquence STMAS, une méthode de détection de type QCPMG et une sonde RMN avec un rotor de faible diamètre.

Deuxièmement, nous avons introduit des nouvelles séquences basées sur la détection indirecte pour corréler des noyaux quadripolaires et de spin $\frac{1}{2}$, autres que ^1H and ^{19}F . Ces séquences utilisent des recouplages basés sur la symétrie RN_n^V avec encodage γ qui réintroduisent la composante spatiale $|m| = 1$ du couplage dipolaire hétéronucléaire. Ces recouplages sont appliqués au noyau détecté de façon indirecte dans la séquence *D*-HMQC ou à l'isotope détecté de façon directe dans une nouvelle séquence baptisée corrélation hétéronucléaire via tous les quantum (en anglais, Dipolar-mediated Heteronuclear Universal-Quantum Correlation, *D*-HUQC). Les performances de cette séquence sont comparées à celle de l'expérience *D*-HMQC existante utilisant un recouplage R^3 ou SFAM en utilisant des simulations SIMPSON et des expériences RMN, incluant des corrélations hétéronucléaires $^{13}\text{C}\text{-}\{^{15}\text{N}\}$ pour la glycine et $^{31}\text{P}\text{-}^{27}\text{Al}$ sur la VPI-5 et $\text{Na}_7(\text{AlP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$.

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

N° order : 42470

NAME/SURNAME OF THE CANDIDATE : Nagashima/Hiroki

Doctoral School : SMRE

Laboratory : Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS), UMR 8181

Discipline : Molécules et matière condensée

In case of co-tutorial thesis, provide the partner institution :

THESIS COMMITTEE :

- Thesis supervisor(s) : Olivier Lafon, François Méar, Frédérique Pourpoint
- Referees : Christel Gervais, Dominique Massiot
- Examiners : Annie Pradel, Jonathan Yates, Lionel Montagne

DEFENSE : November 7, 2017, 2 pm, Amphi CERLA, cité scientifique

TITLE OF THE THESIS :

Development and application of through-bond and through-space correlation NMR experiments between spin-1/2 and quadrupolar nuclei in crystalline and amorphous solids

ABSTRACT :

My PhD thesis focuses on the development of the through-bond and through-space correlation solid state NMR experiments involving half-integer quadrupolar nuclei in order to characterize chemical structure of inorganic material at atomic level. This thesis consists of two part.

First, we introduce two-dimensional (2D) ^{71}Ga - ^{77}Se through-bond and through-space correlation experiments. Such correlations are achieved using (i) the J -mediated Refocused Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer (J -RINEPT) method with ^{71}Ga excitation and ^{77}Se Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) detection, as well as (ii) the J - or dipolar-mediated Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation (J - or D -HMQC) schemes with ^{71}Ga excitation and quadrupolar CPMG (QCPMG) detection. These methods are applied to the crystalline $\text{b-Ga}_2\text{Se}_3$ and the $0.2\text{Ga}_2\text{Se}_3$ - 0.8GeSe_2 glass. We also report 2D ^{71}Ga Satellite Transition Magic-Angle Spinning (STMAS) spectrum of $\text{b-Ga}_2\text{Se}_3$ using QCPMG detection at high magnetic field, high Magic-Angle Spinning frequency, and high RF-field.

Second, we introduce novel sequences using indirect detection to correlate quadrupolar nuclei and spin-1/2 isotopes, other than ^1H and ^{19}F . These sequences use γ -encoded symmetry-based RN_n^v schemes that reintroduce the space component $|m| = 1$ of the heteronuclear dipolar coupling. These schemes can be applied to the indirectly detected spin in Dipolar-mediated Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation (D -HMQC) sequence or to the detected isotope in a novel sequence, named Dipolar-mediated Heteronuclear Universal-Quantum Correlation (D -HUQC). The performance of the sequences have been compared to conventional D -HMQC with R^3 and SFAM recoupling via SIMPSON simulations and NMR experiments, including ^{13}C - $\{^{15}\text{N}\}$ heteronuclear correlation on glycine and ^{31}P - ^{27}Al ones on VPI-5 and $\text{Na}_7(\text{AlP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$.