

FIG. 1. Oscillograph trace of the nuclear induction signal from ethyl alcohol. The total trace is 75 milligauss wide and was traversed in 2 seconds. The peaks from left to right represent OH, CH₂, CH₃.

Notes aux lecteurs.

Le présent document est destiné aux étudiants de première année de master des Sciences de la Matière à l'École Normale Supérieure de Lyon. Pour autant, il est à portée d'étudiants de master de physique et de chimie dont le parcours leur aura offert une introduction aux outils de la physique quantique. Les candidats aux concours de l'agrégation externe et de l'agrégation externe spéciale pourront également y trouver des éléments pouvant les préparer aux épreuves écrites.

Les notes en question sont mises à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale (CC-BY-NC), version 3.0 non transposé. Si vous repérez des erreurs ou si vous souhaitez me faire part de vos remarques, vous pouvez me contacter à [vincent.wieczny\[@\]ens-lyon.fr](mailto:vincent.wieczny[@]ens-lyon.fr).

Bonne lecture !

Vincent WIECZNY

Remerciements.

Je tiens à remercier Pierrick BERRUYER, qui m'a transmis ses énoncés de travaux dirigés lorsqu'il enseignait dans ce module et dont ce document est inspiré.

FIGURE DE COUVERTURE. Première publication d'un spectre RMN ^1H de l'éthanol, d'après J. T. Arnold, S. S. Dharmatti, M. E. Packard, *J. Chem. Phys.*, **1951**, 19, 507.

Spectroscopies

TD 1 - Introduction à la résonance magnétique nucléaire

➔ Les données nécessaires à la résolution des exercices sont rassemblées en fin d'énoncé.

1. Résonance magnétique nucléaire et ordres de grandeur

Chaque technique spectroscopique repose sur l'interaction entre la matière et une onde électromagnétique, issue d'un domaine fréquentiel spécifique. Une description énergétique du système permet généralement d'interpréter les spectres acquis au regard des transitions énergétiques sondées.

1. Déterminer le domaine énergétique et fréquentiel des ondes électromagnétiques mises en jeu en spectroscopie UV-visible, en spectroscopie infrarouge et en spectroscopie de résonance magnétique nucléaire ^1H de champ magnétique $B_0 = 11,74$ T. On pourra s'appuyer sur les ordres de grandeur des paramètres caractéristiques (λ_{max} et σ) associés à chaque technique spectroscopique.
2. En quoi un spectre de résonance magnétique nucléaire diffère-t-il d'un spectre en spectroscopie UV-visible ou en spectroscopie infrarouge ? Pourquoi la mesure instantanée par absorption n'est-elle pas applicable en résonance magnétique nucléaire ? Justifier numériquement à l'aide de la polarisation P définie par $P = \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-}$ où N_+ et N_- désignent les populations des états de spin + et -.
3. Que peut-on dire de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire ^{13}C par rapport à la résonance magnétique nucléaire ^1H ? Justifier.
4. Préciser le domaine de déplacements chimiques en résonance magnétique nucléaire ^1H . En déduire la largeur de la fenêtre spectrale d'une expérience de résonance magnétique nucléaire ^1H pour un champ $B_0 = 11,74$ T.

2. Résonance magnétique nucléaire et aspects expérimentaux

Des expériences de résonance magnétique nucléaire en phase liquide sont acquises sur un spectromètre de résonance magnétique nucléaire à impulsion à 400 MHz.

1. Identifier les différents éléments du spectromètre de résonance magnétique nucléaire à impulsion sur la vue en coupe (FIGURE 1). Préciser succinctement la fonction de chaque élément.

A. Spectromètre et aimant

2. Que signifient les indications à *impulsion* et 400 MHz pour un spectromètre de résonance magnétique nucléaire ? Préciser l'intensité du champ magnétique \vec{B}_0 associé au spectromètre en question.
3. Comment est généré le champ magnétique \vec{B}_0 ? Quelles caractéristiques doit présenter le champ \vec{B}_0 pour être opérationnel en résonance magnétique nucléaire ? En quoi les *shims* permettent-ils de répondre aux caractéristiques recherchées ?
4. Expliciter les paramètres expérimentaux permettant d'optimiser la sensibilité d'une expérience de résonance magnétique nucléaire. On pourra s'appuyer sur l'expression de la polarisation P . En déduire les innovations technologiques caractérisant les spectromètres les plus récents.
5. L'échantillon est placé dans un solvant deutéré pour l'analyse. Préciser les rôles du solvant deutéré.

B. Spectromètre, bobine et sonde

La bobine émettrice génère une impulsion radiofréquence, qui bascule l'aimantation \vec{M} de l'échantillon, initialement selon z , dans le plan (Oxy) . À l'issue de l'impulsion, l'aimantation \vec{M} se met à précesser autour de \vec{B}_0 : la bobine se comporte alors comme un récepteur pour acquérir le signal de précession dans le plan (Oxy) .

6. Représenter l'allure du signal acquis par une bobine placée sur l'axe (Ox) et par une bobine placée sur l'axe (Oy) .
7. Comment obtient-on le spectre de résonance magnétique à partir du signal acquis par la bobine? Représenter le spectre en question.

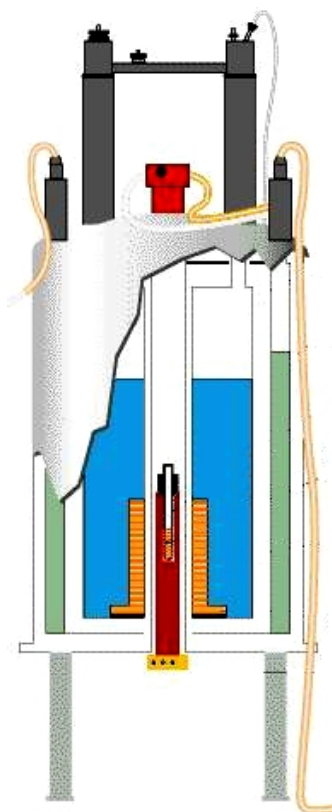


FIGURE 1 – Vue en coupe d'un spectromètre de résonance magnétique nucléaire impulsionnelle

DONNÉES.

- Célérité de la lumière, $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$;
- Constante de PLANCK, $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}$;
- Constante de BOLTZMANN, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$;
- Données isotopiques

Isotope	Abondance naturelle (%)	Spin nucléaire	Rapport gyromagnétique γ ($10^6 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$)
^1H	99,99	1/2	267,513
^{13}C	1,11	1/2	67,262

Spectroscopies

TD 2 - Modèle vectoriel

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire impulsionnelle s'appuie sur l'acquisition temporelle du signal de précession de l'aimantation \vec{M} autour du champ permanent \vec{B}_0 , suite à l'application d'impulsions radiofréquences. Le modèle vectoriel de la résonance magnétique nucléaire constitue une première clé de lecture des séquences d'impulsions.

1. Modèle vectoriel et analyse de la séquence d'impulsion $1 - \bar{1}$

La séquence d'impulsions $1 - \bar{1}$ (FIGURE 8) est l'une des séquences d'impulsions élémentaires qui permet d'éliminer le signal intense du solvant. On se propose d'en étudier le principe.

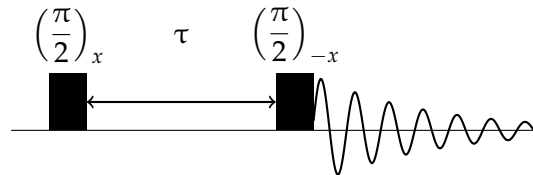


FIGURE 2 – Séquence d'impulsions $1 - \bar{1}$

A. Calibration de l'impulsion $(\frac{\pi}{2})$

Pour pouvoir mettre en œuvre une séquence $1 - \bar{1}$, il est nécessaire de calibrer de la durée de l'impulsion de référence, $(\frac{\pi}{2})$.

1. En présence du champ magnétique \vec{B}_0 , préciser l'équation qui régit l'évolution temporelle de l'aimantation \vec{M} . Que traduit-elle quant au mouvement de l'aimantation \vec{M} au cours du temps ?

On applique donc un champ radiofréquence $\vec{B}_1 = B_1 [\cos(\omega_{\text{RF}}t) \vec{e}_x + \sin(\omega_{\text{RF}}t) \vec{e}_y]$ à la pulsation ω_{RF} pendant une durée t_{imp} .



FIGURE 3 – Séquence élémentaire impulsion-acquisition

2. On se place dans le référentiel tournant autour de l'axe \vec{e}_z à la pulsation $\omega = \omega_{\text{RF}}$. Le théorème du moment cinétique s'écrit alors, avec $\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1$:

$$\left(\frac{d\vec{M}}{dt} \right)_{\text{réf. tour.}} = \vec{M} \wedge (\gamma \vec{B} + \vec{\omega}) \quad (1)$$

Pourquoi se placer à $\omega = \omega_{\text{RF}}$? Que peut-on dire du mouvement de l'aimantation \vec{M} dans le référentiel tournant ?

3. On suppose de plus que $\omega_{\text{RF}} = \omega_0 = -\gamma B_0$. On définit alors $\omega_1 = |\gamma| B_1$. Comment appelle-t-on une impulsion caractérisée par $\omega_{\text{RF}} = \omega_0$? Décrire l'évolution temporelle de l'aimantation \vec{M} pendant l'application du champ transverse \vec{B}_1 . Qu'en est-il après l'application du champ \vec{B}_1 ?

Sur un spectromètre 500 MHz, des expériences ont été menées sur les noyaux ^1H d'un composé organique dans des conditions de résonance, en variant la durée t_{imp} de l'impulsion radiofréquence. La raie résonante est donnée en FIGURE 4 pour des spectres associés à des durées d'impulsion t_{imp} différentes.

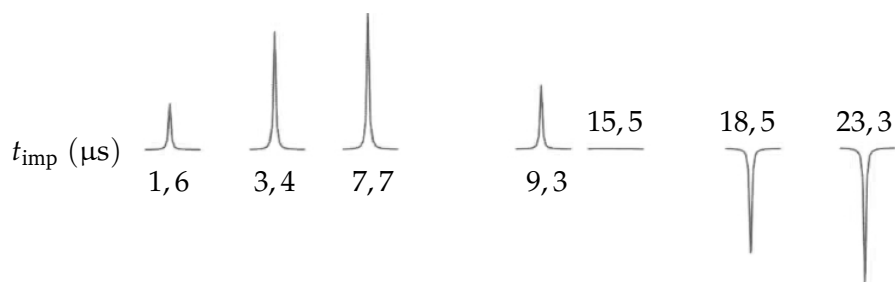


FIGURE 4 – Calibration de l'impulsion $\left(\frac{\pi}{2}\right)$. La durée de l'impulsion t_{imp} à l'origine du spectre est précisée à la verticale de chaque signal. Les corrections de phase ont été appliquées identiquement à tous les spectres.

- Représenter l'allure du signal acquis par la bobine placée sur l'axe (Ox) pour un temps d'impulsion $t_{\text{imp}} = 1,6 \mu\text{s}$, $t_{\text{imp}} = 15,5 \mu\text{s}$ et $t_{\text{imp}} = 23,3 \mu\text{s}$.
- Déterminer la durée d'une impulsion $\left(\frac{\pi}{2}\right)$ ainsi que la pulsation ω_1 . En déduire l'intensité du champ transverse B_1 appliqué. Commenter. On donne $\gamma_{^1\text{H}} = 267,513 \cdot 10^6 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$.
- Dans le cas d'une molécule organique, tous les noyaux ^1H ne présentent pas une unique fréquence de Larmor. Pourquoi? La condition de résonance n'est donc pas vérifiée pour tous les noyaux ^1H . Supposons que l'impulsion $\left(\frac{\pi}{2}\right)$ précédente ait été calibrée sur un noyau ^1H de déplacement chimique $\delta = 5 \text{ ppm}$. Quel sera l'angle de basculement d'un noyau présentant un déplacement chimique $\delta = 0 \text{ ppm}$ ou $\delta = 10 \text{ ppm}$? Conclure quant à la sélectivité d'une impulsion $\left(\frac{\pi}{2}\right)$.

On supposera dans la suite que toutes les impulsions sont effectuées dans des conditions de résonance.

B. Analyse de la séquence $1 - \bar{1}$

On suppose que l'impulsion $\left(\frac{\pi}{2}\right)$ a été calibrée sur les noyaux ^1H du solvant.

- Montrer, à l'aide d'un diagramme vectoriel, que la séquence $1 - \bar{1}$ n'excite pas d'aimantation observable pour la raie en résonance.
- On définit le décalage en fréquence $\Omega = \omega_0 - \omega$ dû au déplacement chimique, avec $\omega = \omega_{\text{RF}}$. On considère deux acquisitions d'évolution libre τ_1 et τ_2 telles que $\Omega\tau_1 = \frac{\pi}{2}$ et $\Omega\tau_2 = \pi$. Montrer, à l'aide d'un diagramme vectoriel, que l'acquisition pour $\tau = \tau_1$ résulte en un basculement complet de l'aimantation selon l'axe (Ox) et que, pour l'acquisition où $\tau = \tau_2$, aucune aimantation transversale n'est générée.
- Conclure quant à l'efficacité de la séquence pour l'élimination du signal du solvant. Comment doit-on choisir τ pour maximiser l'excitation des noyaux ^1H ?

2. Modèle vectoriel et mesure des temps de relaxation

En résonance magnétique nucléaire impulsionnelle, l'aimantation du système est amenée hors équilibre par l'intermédiaire d'un transfert énergétique sous forme d'impulsions radiofréquences. Des phénomènes dissipatifs tendent à ramener le système dans un état d'équilibre : on parle de relaxation. Les phénomènes de relaxation sont caractérisés par deux constantes de temps, T_1 et T_2 , appelées temps caractéristiques de relaxation respectivement longitudinale et transversale.

A. Relaxation longitudinale et mesure de T_1

Le relaxation longitudinale est à l'origine du retour à l'équilibre de l'aimantation $\vec{\mathcal{M}}$ selon l'axe \vec{e}_z , notée \mathcal{M}_z . L'aimantation longitudinale, en présence d'un champ $\vec{B} = B_0 \vec{e}_z$, suit une des équations de BLOCH :

$$\frac{d\mathcal{M}_z}{dt} = -\frac{1}{T_1} (\mathcal{M}_z - \mathcal{M}_0) \quad (2)$$

Le temps de relaxation longitudinale T_1 est déterminé à partir d'une séquence d'impulsions dite d'inversion-récupération, donnée en FIGURE. 5

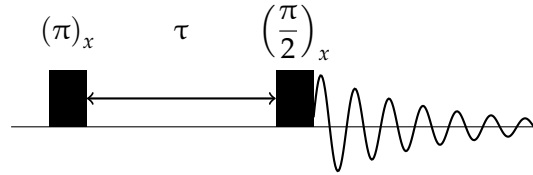


FIGURE 5 – Séquence d'impulsions d'inversion-récupération.

1. Déterminer l'aimantation $\vec{\mathcal{M}}$ à l'issue de l'impulsion $(\pi)_x$. En déduire l'évolution temporelle de l'aimantation \mathcal{M}_z au cours de l'évolution libre de durée τ .
2. Expliquer la fonction de l'impulsion $(\frac{\pi}{2})_x$. Justifier la dénomination de la séquence *inversion-récupération*.

Des expériences d'inversion-récupération ont été menées sur le 12,14-di-*tertiobutyl*benzochrysène pour différents temps τ d'évolution libre. Le singulet des noyaux ^1H d'un des groupements *tertiobutyle* pour chaque spectre, associé à un temps τ , est représenté en FIGURE 6.

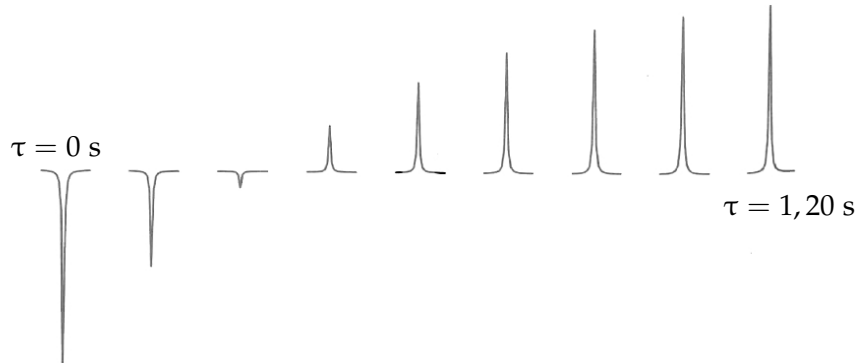


FIGURE 6 – Fragments de spectres ^1H du singulet associés aux noyaux ^1H d'un des groupements *tertiobutyle* du 12,14-di-*tertiobutyl*benzochrysène acquis par inversion-récupération pour différents temps τ d'évolution libre. Le temps d'évolution libre τ est incrémenté de $\Delta\tau = 0,15$ s entre deux spectres consécutifs. Le spectre acquis pour $\tau = 0$ s a été phasé de sorte que le pic soit négatif : les mêmes corrections de phase ont été appliquées à tous les autres spectres.

3. Justifier le fait que l'intensité du signal $S(\tau)$ sur le spectre peut s'écrire :

$$S(\tau) = S(\tau = 0) \left[2 \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right) - 1 \right] \quad (3)$$

En déduire le temps de relaxation longitudinale T_1 .

4. Conclure quant au délai de répétition entre deux expériences.

B. Relaxation transversale et mesure de T_2

La relaxation transversale est à l'origine du retour à l'équilibre de l'aimantation $\vec{\mathcal{M}}$ dans le plan (Oxy) , notée $\mathcal{M}_{x/y}$. L'aimantation transversale suit une autre équation de BLOCH :

$$\frac{d\mathcal{M}_{x/y}}{dt} = \left(\gamma \vec{\mathcal{M}} \wedge \vec{B} \right)_{x/y} - \frac{\mathcal{M}_{x/y}}{T_2} \quad (4)$$

si bien que, en notant $\Omega = \omega_0 - \omega_{\text{RF}}$ le décalage en fréquence dû au déplacement chimique, l'évolution libre transversale, à l'issue d'une impulsion $\left(\frac{\pi}{2}\right)_y$, puisse se mettre dans le référentiel tournant sous la forme :

$$\mathcal{M}_x = \mathcal{M}_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \cos(\Omega t) \quad (5)$$

$$\mathcal{M}_y = \mathcal{M}_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \sin(\Omega t) \quad (6)$$

5. Montrer que le signal acquis par la bobine placée sur l'axe (Ox) permet d'accéder au temps de relaxation transversale T_2 . Quelle est la conséquence sur la largeur de raie sur le spectre ?

En pratique, la décroissance de l'aimantation transversale est due aux phénomènes de relaxation – caractérisés par un temps T_2 – ainsi qu'à l'inhomogénéité locale de champ – caractérisée par un temps T_2^\dagger . On admet que l'évolution libre transversale peut alors s'écrire :

$$\mathcal{M}_x = \mathcal{M}_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \exp\left(-\frac{t}{T_2^\dagger}\right) \cos(\Omega t) \quad (7)$$

$$\mathcal{M}_y = \mathcal{M}_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \exp\left(-\frac{t}{T_2^\dagger}\right) \sin(\Omega t) \quad (8)$$

6. En déduire que le signal acquis par la bobine placée sur l'axe (Ox) et la largeur à mi-hauteur de la raie spectrale permettent d'accéder à un temps caractéristique T_2^* , défini par :

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2^\dagger} \quad (9)$$

La séquence d'écho de spin permet en particulier de refocaliser n'importe quel effet lié à une inhomogénéité de champ. En revanche, toute contribution liée à un phénomène de relaxation transversale ne peut être refocalisée en appliquant une telle séquence.

7. Représenter la séquence d'impulsions de l'écho de spin. Expliquer le caractère refocalisant de la séquence à l'aide d'un diagramme vectoriel.
8. En s'appuyant sur l'écho de spin, CARR & PURCELL ont développé une séquence d'impulsions permettant d'accéder à T_2 . Proposer une séquence d'impulsions répondant à cet objectif. Expliquer le principe de la séquence en question.

Spectroscopies

TD 3 - Approche quantique de la résonance magnétique nucléaire

Pour aller plus loin dans la compréhension des séquences d'impulsions, en particulier appliquées à des spins couplés, l'approche quantique devient nécessaire. La seule description vectorielle ne permet en effet pas de décrire de telles subtilités.

QUELQUES OUTILS DE PHYSIQUE QUANTIQUE.

- **Opérateur, vecteurs et valeurs propres.** Soit \hat{A} un opérateur. On appelle vecteur propre et valeur propre respectivement un vecteur $|\varphi\rangle$ – indépendant du temps – et le nombre α – associé au vecteur propre $|\varphi\rangle$ – qui vérifient

$$\hat{A}|\varphi\rangle = \alpha|\varphi\rangle \quad (10)$$

- **Opérateur moment cinétique de spin** $\hat{I}_k = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_k$ avec $k = x, y$ ou z et $\hat{\sigma}_k$, les matrices de PAULI, qui s'expriment, dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ des vecteurs propres de $\hat{\sigma}_z$, selon

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (11)$$

- **Opérateur exponentiel.** Soit \hat{A} un opérateur. On définit l'opérateur exponentiel par l'application

$$\hat{A} \mapsto e^{\hat{A}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hat{A}^k}{k!} \quad (12)$$

- **Équation de SCHRÖDINGER dépendante du temps.** L'évolution temporelle de la fonction d'onde $|\varphi(t)\rangle$ qui décrit un système soumis à un hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}(t)$ vérifie :

$$\hat{\mathcal{H}}(t)|\varphi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\varphi(t)\rangle \quad (13)$$

1. Du spin seul à l'opérateur densité

Pour décrire l'effet d'une séquence d'impulsion sur un système de spins, il convient d'accéder au devenir de l'aimantation au cours de la séquence. Dans la mesure où l'aimantation traduit le comportement moyen des moments magnétiques individuels de chaque spin, il apparaît pertinent de commencer par décrire un spin individuellement.

A. Description quantique du spin seul

On se propose de décrire le comportement d'un spin $I = \frac{1}{2}$ soumis à un hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}$ caractéristique d'une expérience de résonance magnétique nucléaire impulsionnelle.

Considérons un spin décrit par la fonction d'onde $|\varphi(t)\rangle = c_+(t)|+\rangle + c_-(t)|-\rangle$ soumis à une évolution libre dans le champ \vec{B}_0 . On se placera dans le référentiel tournant autour de \vec{e}_z à une vitesse angulaire ω et on définit le décalage en fréquence $\Omega = \omega_0 - \omega$ dû au déplacement chimique.

1. Expliciter l'hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}_{\text{réf. fixe}}$ dans le référentiel fixe lié au laboratoire. Par analogie avec le changement de référentiel en approche vectorielle, en déduire l'hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}_{\text{réf. tour.}}$ du système dans le référentiel tournant. On notera dans la suite $\hat{\mathcal{H}}$ l'hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}_{\text{réf. tour.}}$ dans le référentiel tournant.

2. En appliquant l'équation de SCHRÖDINGER dépendante du temps, montrer que les coefficients $c_+(t)$ et $c_-(t)$ vérifient :

$$\frac{d c_+(t)}{d t} = -\frac{1}{2} i \Omega c_+(t) \quad (14)$$

$$\frac{d c_-(t)}{d t} = \frac{1}{2} i \Omega c_-(t) \quad (15)$$

En déduire les dépendances temporelles de $c_+(t)$ et $c_-(t)$ en fonction $c_+(0)$ et $c_-(0)$ notamment ainsi que $|\varphi(t)\rangle$.

3. Dans le cas du spin seul en évolution libre sous l'action de \vec{B}_0 , montrer que

$$\langle \hat{I}_z \rangle (t) = \frac{\hbar}{2} [c_+^*(t) c_+(t) - c_-^*(t) c_-(t)] = \langle \hat{I}_z \rangle (0) \quad (16)$$

$$\langle \hat{I}_x \rangle (t) = \frac{\hbar}{2} [c_+^*(t) c_-(t) + c_-^*(t) c_+(t)] = \cos(\Omega t) \langle \hat{I}_x \rangle (0) - \sin(\Omega t) \langle \hat{I}_y \rangle (0) \quad (17)$$

$$\langle \hat{I}_y \rangle (t) = i \frac{\hbar}{2} [c_-^*(t) c_+(t) - c_+^*(t) c_-(t)] = \cos(\Omega t) \langle \hat{I}_y \rangle (0) + \sin(\Omega t) \langle \hat{I}_x \rangle (0) \quad (18)$$

Interpréter ces résultats au regard de l'approche vectorielle.

On considère désormais un spin soumis à une impulsion radiofréquence \vec{B}_1 de pulsation $\omega_{\text{RF}} = \omega$ autour de l'axe (Ox) , caractérisée par une amplitude $\omega_1 = |\gamma| B_1$.

4. Expliciter l'hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}$ du système dans le référentiel tournant dans le cas non résonant ($\omega_0 \neq \omega_{\text{RF}}$) et dans le cas résonant ($\omega_0 = \omega_{\text{RF}}$).
5. Une étude analogue à la précédente permet de montrer que, dans le cas résonant $\omega_0 = \omega_{\text{RF}}$,

$$\langle \hat{I}_x \rangle (t) = \langle \hat{I}_x \rangle (0) \quad (19)$$

$$\langle \hat{I}_y \rangle (t) = \cos(\omega_1 t) \langle \hat{I}_y \rangle (0) - \sin(\omega_1 t) \langle \hat{I}_z \rangle (0) \quad (20)$$

$$\langle \hat{I}_z \rangle (t) = \cos(\omega_1 t) \langle \hat{I}_z \rangle (0) + \sin(\omega_1 t) \langle \hat{I}_y \rangle (0) \quad (21)$$

Interpréter ces résultats au regard de l'approche vectorielle.

B. D'un spin à N spins : introduction de l'opérateur densité

Un échantillon en résonance magnétique nucléaire compte un nombre conséquent $N \sim \mathcal{N}_A$ de spins. Aussi, la description quantique du spin seul n'est pas suffisante. Il convient de décrire l'évolution du système à l'aide du vecteur aimantation $\vec{\mathcal{M}}$. Pour un ensemble de N spins, l'aimantation $\vec{\mathcal{M}}$ est définie à partir des moments magnétiques de spin j individuels $\vec{\mu}_j = \gamma \vec{I}_j$ selon

$$\vec{\mathcal{M}} = \sum_{j=1}^N \vec{\mu}_j = \gamma \sum_{j=1}^N \vec{I}_j \quad (22)$$

On en déduit donc que l'aimantation selon l'axe $k = x, y$ ou z peut s'écrire :

$$\mathcal{M}_k = \gamma \sum_{j=1}^N \langle \hat{I}_{k,j} \rangle = \gamma N \overline{\langle \hat{I}_k \rangle} \quad (23)$$

où $\langle \hat{I}_{k,j} \rangle = \langle \varphi_j(t) | \hat{I}_{k,j} | \varphi_j(t) \rangle$ avec $|\varphi_j(t)\rangle$ la fonction d'onde qui décrit le spin j et $\hat{I}_{k,j}$ l'opérateur moment cinétique de spin selon l'axe k pour le spin j . $\overline{\dots}$ désigne la moyenne sur l'ensemble des spins.

6. En déduire les coordonnées du vecteur aimantation $\vec{\mathcal{M}}$ dans le cas d'une évolution libre dans le champ \vec{B}_0 et dans le cas d'une impulsion résonante \vec{B}_1 sur l'axe (Ox) caractérisée par $\omega_1 = |\gamma| B_1$. On pourra introduire $\mathcal{M}_k(0)$, l'aimantation selon l'axe k à l'instant $t = 0$.

Comparée à l'approche vectorielle, l'approche quantique présente un coût calculatoire non négligeable. Dans l'objectif de le réduire, on introduit l'opérateur densité, noté $\hat{\sigma}$, et défini par :

$$\hat{\sigma} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |\varphi_j\rangle \langle \varphi_j| = \overline{|\varphi\rangle \langle \varphi|} \quad (24)$$

où $|\varphi_j(t)\rangle = c_{+,j}(t) |+\rangle + c_{-,j}(t) |-\rangle$ désigne la fonction d'onde décrivant le spin j .

7. Déterminer la représentation matricielle σ de l'opérateur densité $\hat{\sigma}$ dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ en fonction des coefficients c_+ , c_+^* , c_- et c_-^* .

$$\sigma = \begin{pmatrix} \overline{\langle + | \hat{\sigma} | + \rangle} & \overline{\langle + | \hat{\sigma} | - \rangle} \\ \overline{\langle - | \hat{\sigma} | + \rangle} & \overline{\langle - | \hat{\sigma} | - \rangle} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} \end{pmatrix} \quad (25)$$

8. En déduire que

$$\mathcal{M}_x = \frac{\hbar}{2} \gamma N (\sigma_{21} + \sigma_{12}) \quad \mathcal{M}_y = i \frac{\hbar}{2} \gamma N (\sigma_{12} - \sigma_{21}) \quad \mathcal{M}_z = \frac{\hbar}{2} \gamma N (\sigma_{11} - \sigma_{22}) \quad (26)$$

9. En décomposant la matrice densité σ à l'aide de la matrice identité, notée E , et des matrices de PAULI σ_k selon

$$\sigma = a_E E + a_x \sigma_x + a_y \sigma_y + a_z \sigma_z \quad (27)$$

montrer que

$$\mathcal{M}_x = \hbar \gamma N a_x \quad \mathcal{M}_y = \hbar \gamma N a_y \quad \mathcal{M}_z = \hbar \gamma N a_z \quad (28)$$

Conclure quant à l'intérêt d'introduire la matrice densité σ .

OPÉRATEUR DENSITÉ. L'opérateur densité $\hat{\sigma}(t)$, défini par

$$\hat{\sigma}(t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |\varphi_j(t)\rangle \langle \varphi_j(t)| \quad (29)$$

permet de décrire le système de N spins. En décomposant l'opérateur densité $\hat{\sigma}(t)$ en tant que combinaison linéaire d'opérateurs de base :

$$\hat{\sigma}(t) = a_E(t) \hat{E} + a_x(t) \hat{\sigma}_x + a_y(t) \hat{\sigma}_y + a_z(t) \hat{\sigma}_z \quad (30)$$

on accède, à un facteur de proportionnalité près, aux composantes de l'aimantation $\vec{\mathcal{M}}(t)$ à partir des coefficients a_x , a_y et a_z : en effet,

$$\mathcal{M}_x(t) \propto a_x(t) \quad \mathcal{M}_y(t) \propto a_y(t) \quad \mathcal{M}_z(t) \propto a_z(t) \quad (31)$$

Ainsi, on peut déduire l'aimantation $\vec{\mathcal{M}}(t)$ de la donnée de la décomposition de $\hat{\sigma}(t)$ sur la base d'opérateurs $\{\hat{E}, \hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z\}$ ou $\{\hbar \hat{E}, \hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z\}$.

2. Opérateur densité et impulsions radiofréquences

Pour décrire l'aimantation $\vec{\mathcal{M}}$ du système à l'issue d'une impulsion radiofréquence, il faut avoir accès à l'évolution temporelle de l'opérateur densité $\hat{\sigma}(t)$.

1. Démontrer, à partir de l'équation de SCHRÖDINGER dépendante du temps, l'équation de LIOUVILLE-VON NEUMANN, qui décrit l'évolution temporelle $\hat{\sigma}(t)$ de l'opérateur densité pour un système de N spins soumis à un hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}$:

$$\frac{d\hat{\sigma}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\sigma}] \quad (32)$$

Dans la cas où $\hat{\mathcal{H}}$ est indépendant du temps, ce qui revient à se placer dans le référentiel tournant, on peut montrer que $\hat{\sigma}(t)$ peut s'écrire

$$\hat{\sigma}(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{\mathcal{H}}t\right)\hat{\sigma}(0)\exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{\mathcal{H}}t\right) \quad (33)$$

On admet que, pour trois opérateurs \hat{A} , \hat{B} et \hat{C} vérifiant la propriété de commutation $[\hat{A}, \hat{B}] = i\hbar\hat{C}$ ainsi que les propriétés équivalentes par permutation circulaire,

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\theta\hat{A}\right)\hat{B}\exp\left(\frac{i}{\hbar}\theta\hat{A}\right) = \hat{B}\cos(\theta) + \hat{C}\sin(\theta) \quad (34)$$

2. Montrer que les opérateurs \hat{I}_x , \hat{I}_y et \hat{I}_z vérifient la propriété de commutation $[\hat{I}_x, \hat{I}_y] = i\hbar\hat{I}_z$ ainsi que les propriétés équivalentes par permutation circulaire.
3. Interpréter graphiquement l'équation (34) en considérant le trièdre direct d'opérateurs $(\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z)$. En déduire, en fonction de $\cos(\theta)$ et de $\sin(\theta)$, l'expression des opérateurs $\hat{\alpha}$ et $\hat{\beta}$ suivants :

$$\hat{\alpha} = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\theta\hat{I}_z\right)\hat{I}_x\exp\left(\frac{i}{\hbar}\theta\hat{I}_z\right) \quad (35)$$

$$\hat{\beta} = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\theta\hat{I}_z\right)\hat{I}_y\exp\left(\frac{i}{\hbar}\theta\hat{I}_z\right) \quad (36)$$

On considère un système de N spins en évolution libre, c'est-à-dire soumis au champ \vec{B}_0 , dont l'état initial est décrit par l'opérateur densité $\hat{\sigma}(0)$.

4. On suppose $\hat{\sigma}(0) = k_z \hat{I}_z$. Que traduit $\hat{\sigma}(0) = k_z \hat{I}_z$? Déterminer l'évolution temporelle du système. Commenter.

On considère désormais une impulsion radiofréquence dure sur l'axe (Oy) de durée $t_{\text{imp}} = 5 \mu\text{s}$ caractérisée par une amplitude, exprimée en unité de fréquence, $\frac{\omega_1}{2\pi} = 50 \text{ kHz}$ (FIGURE 7).

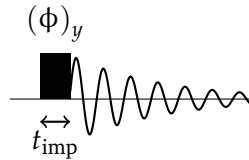


FIGURE 7 – Séquence élémentaire impulsion-acquisition

5. Déterminer l'évolution temporelle du système pendant l'impulsion radiofréquence en supposant le système initialement à l'équilibre. En déduire l'opérateur densité $\hat{\sigma}(t_{\text{imp}})$ à l'issue de l'impulsion radiofréquence. De quelle impulsion s'agit-il?
6. Déterminer l'évolution temporelle du système en évolution libre après application de l'impulsion radiofréquence. Conclure quant au signal \mathcal{S}_x acquis par une bobine placée sur l'axe (Ox) et au signal \mathcal{S}_y acquis par une bobine placée sur l'axe (Oy) .
7. À l'aide du signal \mathcal{S}_x acquis par une unique bobine placée selon l'axe (Ox) , la sonde définit un signal complexe $\mathcal{S} = \mathcal{S}_x + i\mathcal{S}_y$ où \mathcal{S}_y est obtenu par déphasage du signal \mathcal{S}_x . La transformée de FOURIER du signal complexe \mathcal{S} permet d'accéder au spectre de résonance magnétique nucléaire. En représentant les spectres déduits des signaux \mathcal{S}_x , \mathcal{S}_y et \mathcal{S} , conclure quant à l'intérêt de définir le signal \mathcal{S} .

DONNÉES. Transformées de FOURIER usuelles.

Signal $s(t)$	Transformée de FOURIER $\hat{\mathcal{F}}[s(t)](\omega)$
$\exp(i\omega_0 t)$	$\propto \delta(\omega - \omega_0)$
$\cos(\omega_0 t)$	$\propto [\delta(\omega - \omega_0) + \delta(\omega + \omega_0)]$
$\sin(\omega_0 t)$	$\propto [\delta(\omega - \omega_0) - \delta(\omega + \omega_0)]$

ÉVOLUTION TEMPORELLE DE L'OPÉRATEUR DENSITÉ. L'évolution temporelle de l'opérateur densité $\hat{\sigma}$ d'un système soumis, entre l'instant $t = 0$ et l'instant t , à un hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}$ est représentée sous la forme

$$\hat{\sigma}(0) \xrightarrow[t]{\hat{\mathcal{H}}} \hat{\sigma}(t) \quad (37)$$

et se déduit de

$$\hat{\sigma}(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{\mathcal{H}}t\right)\hat{\sigma}(0)\exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{\mathcal{H}}t\right) \quad (38)$$

qui traduit la rotation en sens trigonométrique de l'opérateur $\hat{\sigma}(0)$ autour de l'axe défini par l'hamiltonien $\hat{\mathcal{H}} = \omega \hat{I}_k$ d'un angle $\theta = \omega t$.

3. Retour sur la séquence 1 – $\bar{1}$

La séquence d'impulsions 1 – $\bar{1}$, qui permet notamment l'élimination du signal intense du solvant, est représentée en FIGURE 8. On se propose de l'étudier à l'aide de l'opérateur densité $\hat{\sigma}$.

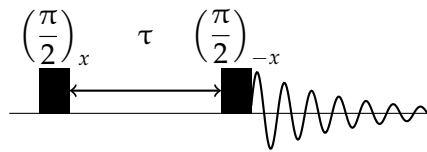


FIGURE 8 – Séquence d'impulsion 1 – $\bar{1}$

On considère un système de N spins décrits dans le référentiel tournant par un décalage en fréquence $\Omega = \omega_0 - \omega$ dû au déplacement chimique. On suppose le système est initialement à l'équilibre et que les impulsions sont dures.

1. Dresser le diagramme d'évolution temporelle de l'opérateur densité $\hat{\sigma}$ au cours de la séquence d'impulsions en précisant la nature de l'hamiltonien du système $\hat{\mathcal{H}}_i$ avec la durée t_i ou l'angle θ_i pour chaque domaine i . On pourra s'inspirer du diagramme suivant :

$$\hat{\sigma}(0) \xrightarrow[\theta_1]{\hat{\mathcal{H}}_1} \hat{\sigma}_1 \xrightarrow[t_2]{\hat{\mathcal{H}}_2} \hat{\sigma}_2 \xrightarrow[\theta_3]{\hat{\mathcal{H}}_3} \hat{\sigma}_3 \xrightarrow[t_4]{\hat{\mathcal{H}}_4} \hat{\sigma}_4 \quad (39)$$

2. Déterminer l'évolution temporelle de l'opérateur densité $\hat{\sigma}$, en fonction de Ω , τ et t , lors de la période d'acquisition.
3. Peut-on retrouver les propriétés de la séquence 1 – $\bar{1}$ mises en évidence à l'aide du modèle vectoriel ?

Spectroscopies

TD 4 - Opérateurs produits et couplage scalaire

L'introduction de l'opérateur densité permet d'accéder aisément à l'aimantation au cours d'une séquence d'impulsions. Pour autant, le cas de spins non équivalents couplés n'est toujours pas pris en compte. Dans cette optique, il est nécessaire d'intégrer de nouveaux opérateurs, qui agissent de pair sur les deux spins : on parle d'opérateurs produits.

QUELQUES OUTILS DE PHYSIQUE QUANTIQUE.

- **Produit tensoriel de vecteurs.** Soient deux espaces \mathcal{E}_φ et \mathcal{E}_ψ . Soit $(|\varphi_1\rangle, |\psi_1\rangle) \in \mathcal{E}_\varphi \times \mathcal{E}_\psi$. On définit un vecteur produit, ou encore produit tensoriel des vecteurs, $|\varphi_1\rangle \otimes |\psi_1\rangle = |\varphi_1 \otimes \psi_1\rangle = |\varphi_1, \psi_1\rangle$ via

$$\langle \varphi_2 \otimes \psi_2 | \varphi_1 \otimes \psi_1 \rangle = \langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle \times \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle \quad \text{pour tout couple } (|\varphi_2\rangle, |\psi_2\rangle) \in \mathcal{E}_\varphi \times \mathcal{E}_\psi \quad (40)$$

Autrement dit, la projection d'un produit tensoriel de vecteurs sur un autre correspond au produit des projections des vecteurs composant le produit tensoriel sur leur espace respectif.

- **Opérateur produit.** Soient \hat{A} et \hat{B} deux opérateurs respectivement des espaces \mathcal{E}_φ et \mathcal{E}_ψ . On appelle opérateur produit, aussi appelé produit tensoriel d'opérateurs, l'opérateur $\hat{A} \otimes \hat{B}$ qui vérifie

$$\hat{A} \otimes \hat{B} |\varphi \otimes \psi\rangle = \hat{A} |\varphi\rangle \otimes \hat{B} |\psi\rangle \quad \text{pour tout couple } (|\varphi\rangle, |\psi\rangle) \in \mathcal{E}_\varphi \times \mathcal{E}_\psi \quad (41)$$

Autrement dit, l'application d'un opérateur produit à un vecteur produit résulte en un vecteur produit issu du produit de l'application respective de chaque opérateur sur le vecteur de l'espace sur lequel il est défini.

1. Approche énergétique du couplage scalaire

On considère un système composé de N_1 spins 1 de fréquence de LARMOR $\omega_{0,1} = -\gamma B_0(1 - \sigma_1)$ et de N_2 spins 2 de fréquence de LARMOR $\omega_{0,2} = -\gamma B_0(1 - \sigma_2)$ non équivalents et non couplés.

1. Expliciter l'hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}_{\text{deux spins non couplés}}$ dans le référentiel fixe lié au laboratoire du système. Proposer une base pertinente pour décrire le système.
2. Représenter le diagramme énergétique des niveaux d'énergie de ZEEMANN pour chaque état propre. En déduire les transitions autorisées et le spectre associé à un tel système.

On suppose désormais que les spins 1 et 2 sont couplés scalairement, avec une constante de couplage J exprimée en fréquence. L'introduction du couplage scalaire se traduit, pour une écriture en pulsation, par l'ajout d'une contribution supplémentaire à l'hamiltonien du système non couplé

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{deux spins couplés}} = \hat{\mathcal{H}}_{\text{deux spins non couplés}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{couplage}} \quad \text{avec} \quad \hat{\mathcal{H}}_{\text{couplage}} = 2\pi J \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} \quad (42)$$

où $\hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z}$ désigne l'opérateur produit $\hat{I}_{1z} \otimes \hat{I}_{2z}$ avec \hat{I}_{1z} et \hat{I}_{2z} associés respectivement aux spins 1 et 2.

3. La base initiale est-elle encore pertinente pour étudier le système couplé? En appliquant la théorie des perturbations à $\hat{\mathcal{H}}_{\text{couplage}}$ à l'ordre 1, en déduire les énergies des états propres dans le cas couplé et les représenter graphiquement. On rappelle que la correction en énergie au premier ordre $\Delta E_{(1),|\varphi\rangle}$, due à la perturbation \hat{V} et associée à un vecteur propre $|\varphi\rangle$ du système non perturbé, se déduit de $\Delta E_{(1),|\varphi\rangle} = \langle \varphi | \hat{V} | \varphi \rangle$.
4. Compte tenu des transitions autorisées, déduire le spectre associé à un tel système.

2. Opérateurs produits et impulsions radiofréquences

Pour décrire un ensemble de deux spins 1 et 2 magnétiquement non équivalents couplés, on introduit des opérateurs produits moments cinétiques issus des opérateurs moments cinétiques de spin seul $\hat{I}_{i,k}$ où $i = 1$ ou 2 et $k = x, y$ ou z et de l'opérateur identité \hat{E} . Par analogie avec l'étude d'un ensemble de spins équivalents décrits par un opérateur densité $\hat{\sigma}$ de dimension 2, on peut définir, pour un ensemble de deux spins non équivalents, un opérateur densité $\hat{\sigma}$ de dimension 4. L'opérateur densité $\hat{\sigma}$ en question se décompose alors sur la base d'opérateurs produits suivants, pour lesquels le symbole \otimes a été omis,

\otimes	\hat{E}_1	\hat{I}_{1x}	\hat{I}_{1y}	\hat{I}_{1z}
\hat{E}_2	\hat{E}	\hat{I}_{1x}	\hat{I}_{1y}	\hat{I}_{1z}
\hat{I}_{2x}	\hat{I}_{2x}	$2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2x}$	$2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2x}$	$2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x}$
\hat{I}_{2y}	\hat{I}_{2y}	$2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2y}$	$2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2y}$	$2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y}$
\hat{I}_{2z}	\hat{I}_{2z}	$2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z}$	$2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z}$	$2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}$

Remarque. On introduit un facteur 2 dans tous les termes impliquant deux opérateurs en x, y ou z pour des critères de normalisation.

On peut expliciter les opérateurs produits matriciellement dans la base $\{|+, +\rangle, |+, -\rangle, |-, +\rangle, |-, -\rangle\}$. La représentation matricielle de l'opérateur produit se déduit du produit matriciel des deux matrices de spin seul exprimées dans leurs bases équivalentes.

1. Expliciter la représentation matricielle de $\hat{I}_{1z}, \hat{I}_{2y}$ et $2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2y}$ dans la base $\{|+, +\rangle, |+, -\rangle, |-, +\rangle, |-, -\rangle\}$.

En pratique, l'évolution temporelle de l'opérateur densité $\hat{\sigma}$ suffit à décrire l'aimantation au cours de la séquence d'impulsions. On étend donc les outils développés pour un ensemble de spins équivalents aux systèmes présentant un ensemble de deux spins non équivalents couplés, en incluant de nouvelles relations de commutation, comme, entre autres,

$$[2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}, \hat{I}_{1x}] = i\hbar 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z} \quad [2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}, \hat{I}_{2x}] = i\hbar 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y} \quad (43)$$

$$[2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z}, \hat{I}_{1y}] = i\hbar 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z} \quad [2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x}, \hat{I}_{2y}] = i\hbar 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z} \quad (44)$$

Par commodité, on rassemble généralement les propriétés de commutation des différents opérateurs produits dans des tables de commutation (ANNEXE).

2. Interpréter graphiquement les relations de commutation explicitées en (43) et (44), à l'aide d'un repère direct.

On considère une séquence élémentaire dite impulsion-acquisition représentée en FIGURE 9. On introduit les décalages en fréquence $\Omega_1 = \omega_{0,1} - \omega$ et $\Omega_2 = \omega_{0,2} - \omega$ dus au déplacement chimique. On suppose que l'impulsion est dure pour les spins 1 et 2, avec une amplitude ω_1 .

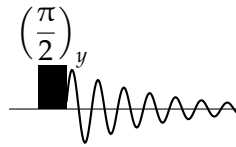


FIGURE 9 – Séquence élémentaire impulsion-acquisition

3. Expliciter l'opérateur densité $\hat{\sigma}(0)$ à l'état initial ainsi que l'hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}_{\text{imp}}$ dans le référentiel tournant au cours de l'impulsion. On admettra que $\hat{\mathcal{H}}_{\text{couplage}}$ n'est pas affecté par le changement de référentiel.
4. Que peut-on dire de l'effet du couplage sur l'opérateur densité à l'issue de l'impulsion? On pourra raisonner sur des ordres de grandeur de la constante de couplage J et de la durée d'une impulsion $(\frac{\pi}{2})$ notée t_{imp} .
5. En déduire une expression simplifiée de l'hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}_{\text{imp}}$ au cours de l'impulsion et ainsi l'opérateur densité $\hat{\sigma}$ à l'issue de l'impulsion.
6. Expliciter l'hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}_{\text{libre}}$ d'évolution libre dans le référentiel fixe. Déterminer l'évolution temporelle de l'opérateur densité. On se concentrera sur l'évolution de \hat{I}_{1x} dans la mesure où l'évolution \hat{I}_{2x} s'en déduira par permutation des indices.

7. Seuls les termes \hat{I}_{ix} et \hat{I}_{iy} ($i = 1$ ou 2) sont détectables en résonance magnétique nucléaire. Déterminer le signal $S = S_x + iS_y$ de détection en quadrature. En déduire le spectre associé.

3. Retour sur l'écho de spin

Le modèle vectoriel a permis de mettre en lumière les propriétés de refocalisation de l'écho de spin vis-à-vis du déplacement chimique. Qu'en est-il de la refocalisation du couplage ?

A. Écho de spin et système de spin homonucléaire

On considère un système composé d'un ensemble de deux spins homonucléaires 1 ($\omega_{0,1}$) et 2 ($\omega_{0,2}$) non équivalents couplés scalairement avec une constante de couplage J .

1. Représenter la séquence d'impulsions de l'écho de spin homonucléaire. La première impulsion se fera sur l'axe (Oy) et la seconde sur l'axe (Oy). On notera τ la durée des périodes d'évolution libre.
2. Déterminer l'évolution temporelle de l'opérateur densité $\hat{\sigma}(t)$ au cours de la séquence d'impulsion. On supposera que les impulsions sont dures pour les deux spins 1 et 2. On pourra prendre en compte directement la refocalisation du déplacement chimique. Montrer en particulier que l'opérateur densité, après respectivement la première période d'évolution libre $\hat{\sigma}(\tau)$ et la seconde $\hat{\sigma}(2\tau)$, vérifient

$$\hat{\sigma}(\tau) \propto \cos(\pi J\tau) \hat{I}_{1x} + \sin(\pi J\tau) 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z} + \cos(\pi J\tau) \hat{I}_{2x} + \sin(\pi J\tau) 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y} \quad (45)$$

$$\hat{\sigma}(2\tau) \propto (-1) [\cos(2\pi J\tau) \hat{I}_{1x} + \sin(2\pi J\tau) 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z} + \cos(2\pi J\tau) \hat{I}_{2x} + \sin(2\pi J\tau) 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y}] \quad (46)$$

On pourra faire appel aux relations trigonométriques suivantes :

$$\cos(2\theta) = \cos^2\theta - \sin^2\theta \quad \sin(2\theta) = 2\sin\theta\cos\theta \quad \text{pour tout } \theta \in \mathbb{R} \quad (47)$$

3. Conclure quant à l'effet de l'écho de spin sur la refocalisation du couplage, en comparant $\hat{\sigma}(\tau)$ et $\hat{\sigma}(2\tau)$. Proposer une séquence d'impulsions équivalente.

B. Écho de spin et système de spin hétéronucléaire

On considère désormais un système composé d'un ensemble de deux spins hétéronucléaires, I associé par exemple à ^1H de fréquence $\omega_{0,I}$ et S associé par exemple à ^{13}C de fréquence $\omega_{0,S}$. Les spins I et S sont couplés scalairement avec une constante de couplage J . Contrairement au cas homonucléaire où les impulsions s'appliquent aux deux systèmes de spin, dans le cas hétéronucléaire, les impulsions peuvent être appliquées uniquement sur l'un ou l'autre canal ou sur les deux. Il en découle donc trois séquences d'écho de spin hétéronucléaire.

Refocalisation	Séquence 1	Séquence 2	Séquence 3
- du déplacement chimique de I			
- du déplacement chimique de S			
- du couplage		OUI	OUI

4. Compléter le tableau en précisant si le déplacement chimique des spins I et S ainsi que le couplage sont refocalisés par les différentes séquences d'écho de spin hétéronucléaire. Conclure quant aux séquences équivalentes associées.

4. Transfert de polarisation et séquence INEPT

On considère un système hétéronucléaire de deux spins I et S décrit initialement par l'opérateur densité $\hat{\sigma}(0) = k_I \hat{I}_z + k_S \hat{S}_z$. On s'intéresse à la séquence INEPT représentée en FIGURE 10.

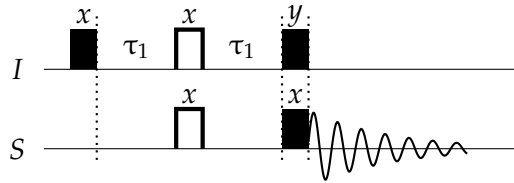


FIGURE 10 – Séquence d’impulsion INEPT. Les impulsions $\left(\frac{\pi}{2}\right)$ et (π) sont respectivement en noir et en blanc.

1. Identifier les différents blocs élémentaires composant la séquence INEPT et expliquer brièvement le fonctionnement de la séquence. Pourquoi a-t-elle été développée ?
2. Que peut-on dire de k_S par rapport à k_I ? Justifier. En déduire, en première approximation, une expression simplifiée de $\hat{\sigma}(0)$.
3. Dresser le diagramme d’évolution temporelle de l’opérateur densité $\hat{\sigma}$ au cours de la séquence d’impulsions en précisant la nature de l’hamiltonien du système pour chaque domaine. En déduire l’opérateur densité $\hat{\sigma}$ avant l’acquisition. On supposera que $\tau_1 = \frac{1}{4J}$.
4. Décrire le spectre de résonance magnétique nucléaire issu de l’acquisition sur le canal S. On pourra s’aider de la donnée des termes en phase et en anti-phase. Comment le spectre est-il modifié en cas de découplage par impulsion continue sur le canal I pendant l’acquisition ?

Pour maximiser l’intensité du signal, une séquence écho de spin – de durée d’évolution libre τ_2 – est insérée sur les deux canaux en aval de la séquence INEPT et en amont de l’acquisition, conformément à la FIGURE 11. On parle de séquence INEPT refocalisée.

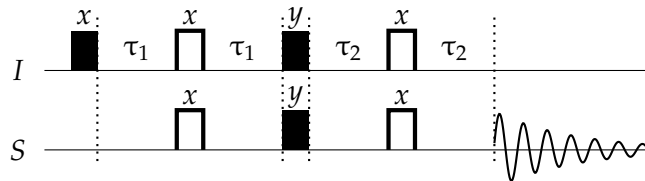


FIGURE 11 – Séquence d’impulsion INEPT refocalisée. Les impulsions $\left(\frac{\pi}{2}\right)$ et (π) sont respectivement en noir et en blanc.

On donne le diagramme d’évolution temporelle d’un opérateur densité $\hat{\sigma}'$.

$$\hat{\sigma}' \propto -2\hat{I}_x\hat{S}_z \xrightarrow{(\pi/2)\hat{I}_y} 2\hat{I}_z\hat{S}_z \xrightarrow{(\pi/2)\hat{S}_y} 2\hat{I}_z\hat{S}_x \xrightarrow[2\tau_2=1/2J]{2\pi J\hat{I}_z\hat{S}_z} \hat{S}_y \xrightarrow{\pi\hat{S}_x} -\hat{S}_y \quad (48)$$

5. En prenant en compte l’évolution temporelle de l’opérateur produit $\hat{\sigma}'$, déterminer l’opérateur densité avant l’acquisition. Justifier brièvement. On supposera que $\tau_1 = \tau_2 = \frac{1}{4J}$.
6. Déterminer l’allure du spectre issu d’une séquence INEPT refocalisée. Quel est l’effet du découplage sur le canal I ? En déduire l’avantage de la séquence INEPT refocalisée.

DONNÉES. Termes en phase et en anti-phase.

	Termes en phase	Termes en anti-phase
Opérateur avant acquisition	$\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{S}_x, \hat{S}_y$	$2\hat{I}_x\hat{S}_z, 2\hat{I}_y\hat{S}_z, 2\hat{I}_z\hat{S}_x, 2\hat{I}_z\hat{S}_y$
Spectre RMN associé		

On appelle **terme en phase** un opérateur qui, en évolution libre avec couplage, évolue vers des opérateurs observables et dont les signaux du spectre RMN sont en phase. On appelle **terme en anti-phase** un opérateur qui, en évolution libre avec couplage, évolue vers des opérateurs observables et dont les signaux du spectre RMN sont en opposition de phase.

	\hat{E}	\hat{I}_z	\hat{S}_z	$\hat{I}_z\hat{S}_z$	\hat{I}_x	\hat{I}_y	$\hat{I}_x\hat{S}_z$	$\hat{I}_y\hat{S}_z$	$\hat{I}_y\hat{S}_z$	\hat{S}_x	\hat{S}_y	$\hat{I}_z\hat{S}_x$	$\hat{I}_z\hat{S}_y$	$\hat{I}_x\hat{S}_x$	$\hat{I}_y\hat{S}_y$	$\hat{I}_x\hat{S}_y$	$\hat{I}_y\hat{S}_x$	$\hat{I}_y\hat{S}_x$
\hat{E}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
\hat{I}_z	0	0	0	0	\hat{I}_y	$-\hat{I}_x$	$\hat{I}_y\hat{S}_z$	$-\hat{I}_x\hat{S}_z$	$-\hat{I}_x\hat{S}_z$	0	0	$\hat{I}_z\hat{S}_y$	0	$\hat{I}_y\hat{S}_x$	$\hat{I}_y\hat{S}_y$	$\hat{I}_y\hat{S}_y$	$-\hat{I}_x\hat{S}_x$	$-\hat{I}_x\hat{S}_x$
\hat{S}_z	0	0	0	0	0	0	0	0	0	\hat{S}_y	$-\hat{I}_z\hat{S}_x$	0	0	$\hat{I}_x\hat{S}_y$	$-\hat{I}_x\hat{S}_y$	0	$\hat{I}_y\hat{S}_y$	$\hat{I}_y\hat{S}_y$
$\hat{I}_z\hat{S}_z$	0	0	0	0	$\hat{I}_y\hat{S}_z$	$-\hat{I}_x\hat{S}_z$	0	0	0	$\hat{I}_z\hat{S}_y$	0	0	0	0	0	0	0	0
\hat{I}_x	0	0	0	$-\hat{I}_y\hat{S}_z$	$\hat{I}_y\hat{S}_z$	0	0	0	$\hat{I}_z\hat{S}_x$	0	0	$\hat{I}_z\hat{S}_y$	0	$\hat{I}_x\hat{S}_y$	0	0	0	0
\hat{I}_y	0	\hat{I}_x	0	$\hat{I}_x\hat{S}_z$	$-\hat{I}_z$	0	$-\hat{I}_x\hat{S}_z$	$\hat{I}_z\hat{S}_x$	$\hat{I}_z\hat{S}_y$	0	0	$\hat{I}_x\hat{S}_x$	0	0	$-\hat{I}_z\hat{S}_x$	0	0	0
$\hat{I}_z\hat{S}_x$	0	$-\hat{I}_y\hat{S}_z$	0	\hat{I}_x	0	0	$-\hat{I}_x\hat{S}_y$	$-\hat{I}_x\hat{S}_y$	0	$\hat{I}_z\hat{S}_y$	$-\hat{I}_x\hat{S}_x$	0	0	0	0	0	0	0
$\hat{I}_y\hat{S}_z$	0	$\hat{I}_x\hat{S}_z$	0	$-\hat{I}_y\hat{S}_y$	0	0	$\hat{I}_x\hat{S}_x$	0	$\hat{I}_z\hat{S}_x$	0	0	$-\hat{I}_z\hat{S}_z$	0	$\hat{I}_y\hat{S}_z$	0	0	0	0
\hat{S}_x	0	0	$-\hat{S}_y$	\hat{S}_x	0	0	0	0	0	$-\hat{S}_z$	$\hat{I}_z\hat{S}_z$	0	0	$\hat{I}_y\hat{S}_z$	0	0	0	0
\hat{S}_y	0	0	$\hat{I}_z\hat{S}_y$	$-\hat{S}_y$	0	0	0	0	0	0	$\hat{I}_z\hat{S}_z$	0	0	$\hat{I}_y\hat{S}_z$	0	0	0	0
$\hat{I}_z\hat{S}_x$	0	0	$\hat{I}_z\hat{S}_x$	0	$\hat{I}_y\hat{S}_x$	$-\hat{I}_x\hat{S}_x$	0	0	0	$-\hat{I}_z\hat{S}_z$	$\hat{I}_z\hat{S}_z$	0	0	0	0	0	0	0
$\hat{I}_z\hat{S}_y$	0	0	$-\hat{I}_x\hat{S}_y$	$\hat{I}_z\hat{S}_y$	$\hat{I}_y\hat{S}_y$	$-\hat{I}_x\hat{S}_y$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\hat{I}_x\hat{S}_x$	0	$-\hat{I}_y\hat{S}_x$	0	0	0	0	0	0	0	$\hat{I}_z\hat{S}_z$	$\hat{I}_z\hat{S}_z$	0	0	0	0	0	0	0
$\hat{I}_y\hat{S}_y$	0	$\hat{I}_x\hat{S}_y$	$\hat{I}_y\hat{S}_x$	$\hat{I}_x\hat{S}_x$	$-\hat{I}_z\hat{S}_y$	$\hat{I}_z\hat{S}_y$	$\hat{I}_y\hat{S}_y$	0	0	$-\hat{I}_x\hat{S}_z$	$\hat{I}_z\hat{S}_z$	0	0	0	0	0	0	0
$\hat{I}_x\hat{S}_y$	0	$-\hat{I}_y\hat{S}_y$	$\hat{I}_x\hat{S}_y$	$\hat{I}_x\hat{S}_y$	0	0	0	0	0	$-\hat{I}_x\hat{S}_z$	$\hat{I}_z\hat{S}_z$	0	0	0	0	0	0	0
$\hat{I}_y\hat{S}_x$	0	$\hat{I}_x\hat{S}_x$	$-\hat{I}_y\hat{S}_y$	$-\hat{I}_y\hat{S}_y$	$\hat{I}_z\hat{S}_x$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

TABLE DES COMMUTATEURS. Les commutateurs sont définis par $[\hat{A}, \hat{B}] = i\hbar\hat{C}$ avec \hat{A} correspondant aux différentes lignes et \hat{B} aux différentes colonnes. Le résultat de chaque commutateur doit être multiplié par $i\hbar$ et tous les produits d'opérateurs par un facteur 2 supplémentaire.

Spectroscopies

TD 5 - Résonance magnétique nucléaire bidimensionnelle

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire bidimensionnelle a ouvert la voie à la détermination de structures de plus en plus complexes.

1. Spectroscopie de corrélation et séquence COSY

La séquence COSY (CORrelation SpectroscopY) est de loin l'expérience de résonance magnétique nucléaire bidimensionnelle la plus répandue et la plus élémentaire, ce qui en fait un cas d'école pour la compréhension des principes de la RMN à deux dimensions. La séquence COSY est donnée en FIGURE 12.

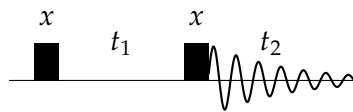


FIGURE 12 – Séquence COSY. Les impulsions en noir correspondent à des impulsions $\left(\frac{\pi}{2}\right)$.

1. En prenant appui sur la séquence COSY, décrire le principe expérimental de l'acquisition d'un spectre de résonance magnétique nucléaire bidimensionnelle. Interpréter en particulier la FIGURE 13.

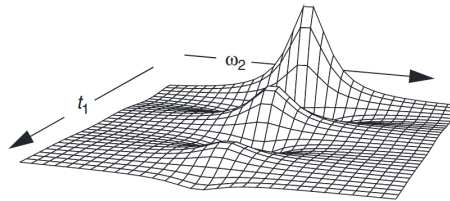


FIGURE 13 – Signaux acquis à l'issue de séquences COSY. La transformée de FOURIER a été appliquée sur la dimension directe associée au temps t_2 .

On considère un système de deux spins ^1H non équivalents – de fréquences de LARMOR respectives $\omega_{0,1}$ et $\omega_{0,2}$ – couplés scalairement avec une constante de couplage J . Le système initial est décrit par l'opérateur densité $\hat{\sigma}(0) = k_1 \hat{I}_{1z} + k_2 \hat{I}_{2z}$. On se focalise sur l'évolution de $\hat{\sigma}_1(0) = k_1 \hat{I}_{1z}$ dans la mesure où l'évolution de $\hat{\sigma}_2(0) = k_2 \hat{I}_{2z}$ s'en déduit par permutation des spins.

$$\hat{I}_{1z} \xrightarrow{(\pi/2)\hat{I}_{1x}} -\hat{I}_{1y} \xrightarrow{\Omega_{0,1}t_1\hat{I}_{1z}} -\cos(\Omega_{0,1}t_1)\hat{I}_{1y} + \sin(\Omega_{0,1}t_1)\hat{I}_{1x} \quad (49)$$

Chaque terme évolue sous l'effet du couplage selon :

$$-\cos(\Omega_{0,1}t_1)\hat{I}_{1y} \xrightarrow{2\pi J t_1 \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z}} -\cos(\Omega_{0,1}t_1) [\cos(\pi J t_1)\hat{I}_{1y} - \sin(\pi J t_1)2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z}] \quad (50)$$

$$\sin(\Omega_{0,1}t_1)\hat{I}_{1x} \xrightarrow{2\pi J t_1 \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z}} \sin(\Omega_{0,1}t_1) [\cos(\pi J t_1)\hat{I}_{1x} + \sin(\pi J t_1)2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z}] \quad (51)$$

L'impulsion $\left(\frac{\pi}{2}\right)_x$ transforme les différents termes selon :

$$-\cos(\Omega_{0,1}t_1)\cos(\pi J t_1)\hat{I}_{1y} \xrightarrow{(\pi/2)(\hat{I}_{1x}+\hat{I}_{2x})} -\cos(\Omega_{0,1}t_1)\cos(\pi J t_1)\hat{I}_{1z} \quad (52)$$

$$\cos(\Omega_{0,1}t_1)\sin(\pi J t_1)2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z} \xrightarrow{(\pi/2)(\hat{I}_{1x}+\hat{I}_{2x})} -\cos(\Omega_{0,1}t_1)\sin(\pi J t_1)2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2y} \quad (53)$$

$$\sin(\Omega_{0,1}t_1)\cos(\pi J t_1)\hat{I}_{1x} \xrightarrow{(\pi/2)(\hat{I}_{1x}+\hat{I}_{2x})} \sin(\Omega_{0,1}t_1)\cos(\pi J t_1)\hat{I}_{1x} \quad (54)$$

$$\sin(\Omega_{0,1}t_1)\sin(\pi J t_1)2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z} \xrightarrow{(\pi/2)(\hat{I}_{1x}+\hat{I}_{2x})} -\sin(\Omega_{0,1}t_1)\sin(\pi J t_1)2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y} \quad (55)$$

- Justifier succinctement que les termes (4) et (5), à l'issue de l'impulsion $\left(\frac{\pi}{2}\right)_x$, n'évoluent pas en termes détectables au cours de l'évolution libre t_2 .

On se focalise sur l'évolution libre du terme (6) à l'issue de l'impulsion $\left(\frac{\pi}{2}\right)_x$.

- Sachant que le terme \hat{I}_{1x} est un terme en phase, en déduire la nature du spectre obtenu, pour un temps t_1 quelconque, à l'issue de l'évolution libre du terme (6) après transformée de FOURIER sur la dimension directe t_2 . On pourra aussi s'aider de l'exercice 2 du TD 4.
- En prenant en compte la dimension indirecte t_1 , en déduire la contribution du terme (6) au spectre issu de la transformée de FOURIER sur la dimension directe t_2 et indirecte t_1 . Conclure pour la contribution du terme équivalent pour le spin 2.

On étudie désormais l'évolution libre du terme (7) à l'issue de l'impulsion $\left(\frac{\pi}{2}\right)_x$. On donne, pour $\hat{\mathcal{H}}_0 = \Omega_{0,1}\hat{I}_{1z} + \Omega_{0,2}\hat{I}_{2z} + 2\pi J\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}$,

$$-\sin(\Omega_{0,1}t_1)\sin(\pi Jt_1)2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y} \xrightarrow{\hat{\mathcal{H}}_0 t_2} \sin(\Omega_{0,1}t_1)\sin(\pi Jt_1) [\cos(\Omega_{0,2}t_2)(\cos(\pi Jt_2)2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y} - \sin(\pi Jt_2)\hat{I}_{2x}) - \sin(\Omega_{0,2}t_2)(\cos(\pi Jt_2)2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z} + \sin(\pi Jt_2)\hat{I}_{2y})]$$

- Expliciter la contribution au spectre du terme (7). Conclure pour la contribution du terme équivalent pour le spin 2.
- En déduire l'allure complète du spectre COSY du système considéré. Que deviendrait-il si les spins 1 et 2 n'étaient pas couplés, ce qui revient à considérer le fait que $J = 0$? Conclure quant à l'intérêt de la séquence.

2. Corrélation $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$ et séquence HSQC

L'expérience HSQC (Heteronuclear Single-Quantum Correlation) permet l'acquisition de spectres dont la lecture directe met en exergue les couplages 1J entre les noyaux ^1H et ^{13}C (FIGURE 14).

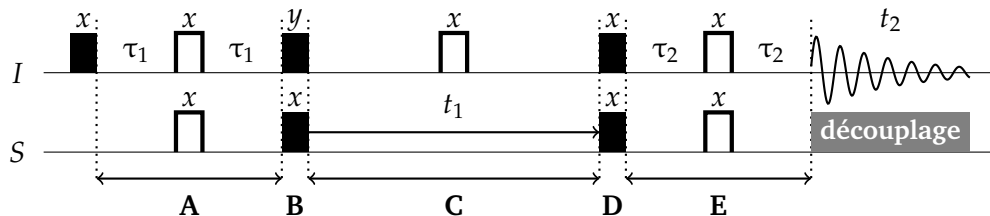


FIGURE 14 – Séquence d'impulsions HSQC. Les impulsions $\left(\frac{\pi}{2}\right)$ et (π) sont respectivement en noir et en blanc. Le domaine grisé correspond à une impulsion continue de découplage pendant le temps d'acquisition t_2 . On supposera que $\tau_1 = \tau_2 = \frac{1}{4J}$.

On considère un système de deux spins I ^1H et S ^{13}C – de fréquences de LARMOR respectives $\omega_{0,I}$ et $\omega_{0,S}$ – couplés scalairement avec une constante de couplage J . Le système initial est décrit par l'opérateur densité $\hat{\sigma}(0) = k_I \hat{I}_z + k_S \hat{S}_z$. On ne s'intéressera qu'au devenir de l'opérateur $\hat{\sigma}_I(0) = k_I \hat{I}_z$.

- Identifier les différents blocs élémentaires composant la séquence HSQC. Décrire succinctement le principe de fonctionnement de la séquence.

On rappelle, compte tenu de l'étude menée dans l'exercice 4 du TD 4, qu'à l'issue de **B** l'opérateur densité $\hat{\sigma}_B$ s'écrit $\hat{\sigma}_B = -2k_I \hat{I}_z \hat{S}_y$.

- Préciser les effets, en termes de refocalisation de l'offset et du couplage, de l'écho de spin **C**. Commenter alors l'opérateur densité $\hat{\sigma}_C$ à l'issue de la période **C**

$$\hat{\sigma}_C = k_I [\cos(\Omega_{0,S} t_1) 2\hat{I}_z \hat{S}_y - \sin(\Omega_{0,S} t_1) 2\hat{I}_z \hat{S}_x] \quad (56)$$

On peut montrer que l'opérateur densité $\hat{\sigma}_{\mathbf{D}}$, à l'issue de \mathbf{D} , et $\hat{\sigma}_{\mathbf{E}}$, à l'issue de \mathbf{E} , s'exprime :

$$\hat{\sigma}_{\mathbf{D}} = -k_I \cos(\Omega_{0,S} t_1) 2\hat{I}_y \hat{S}_z \quad (57)$$

$$\hat{\sigma}_{\mathbf{E}} = k_I \cos(\Omega_{0,S} t_1) \hat{I}_x \quad (58)$$

3. En prenant en compte que $2\hat{I}_y \hat{S}_z$ est un terme en anti-phase et que \hat{I}_x est un terme en phase, déterminer l'allure du spectre acquis sur la chaîne I
 - à l'issue de \mathbf{D} en absence de découplage sur la chaîne S ;
 - à l'issue de \mathbf{E} en absence de découplage sur la chaîne S .
4. Qu'en est-il en cas de découplage sur la chaîne S ? Conclure quant à l'intérêt de l'écho de spin \mathbf{E} supplémentaire.

Spectroscopies

TD 6 - Introduction à la résonance paramagnétique électronique

La résonance paramagnétique électronique est à l'origine de la naissance de la résonance magnétique nucléaire. Si, d'un point de vue expérimental les deux techniques divergent, toutes deux reposent sur l'interaction entre moments magnétiques et champ magnétique.

Radicaux et stabilité de la bière vis-à-vis de l'oxydation

d'après M. Schmallegger, G. Gescheidt *J. Chem. Educ.* **2018**, 95, pp 2013–2016

Le processus d'oxydation de la bière est dû à des radicaux libres organiques dont la formation est liée à la présence de dioxygène et d'ions métalliques tels que les ions fer (III) ou cuivre (II). De fait, pour contrôler industriellement la cinétique d'oxydation de la bière, des pièges à radicaux tels que le *N-tert*-butyl- α -phénylnitron (PBN) (FIGURE 15) ont été développés pour pouvoir quantifier indifféremment tous les radicaux libres par résonance paramagnétique électronique.

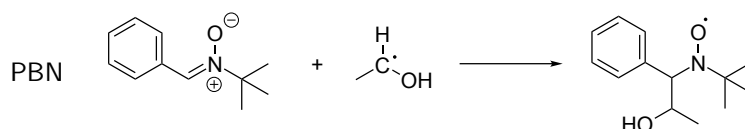


FIGURE 15 – Illustration du piégeage du radical 1-hydroxyéthyle, issu de l'oxydation de l'éthanol, par le PBN.

1. On considère un système radicalaire à un électron placé dans un champ \vec{B}_0 . Préciser l'hamiltonien et les niveaux d'énergie du système, en introduisant le facteur de LANDÉ g_e et le magnéton de BOHR μ_B . En déduire le diagramme énergétique associé.
2. En quoi peut-on rapprocher ou distinguer la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire et la spectroscopie paramagnétique électronique? On comparera notamment les énergies mises en jeu, la sensibilité, le mode d'acquisition et la nature de spectres.

Le spectre de résonance paramagnétique électronique de l'adduit radicalaire formé à partir du PBN et du radical 1-hydroxyéthyle est donné en FIGURE 16.

3. En s'appuyant sur les données isotopiques, expliciter les couplages hyperfins envisageables. En déduire le diagramme énergétique associé au système électronique et nucléaire. On négligera tout couplage spin-orbite et on précisera les états électroniques et nucléaires associés à chaque état quantique.
4. Justifier l'allure du spectre et y repérer les constantes de couplage hyperfin.

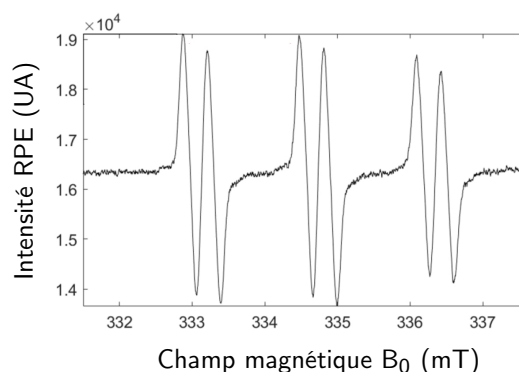


FIGURE 16 – Spectre RPE de l'adduit radicalaire formé à partir du PBN et du radical 1-hydroxyéthyle. Spectre acquis sur un spectromètre de résonance paramagnétique électronique à bande X ($\nu = 9,2330$ GHz).

Données. Données isotopiques

Isotope	Abondance naturelle (%)	Spin nucléaire
^1H	99,9	1/2
^{12}C	98,9	0
^{14}N	99,6	1
^{16}O	99,8	0