

Ch. 1 Spectroscopie RMN

Spin: moment cin. intrinsèque de même k $\sqrt{I(I+1)}$ spin 1/2, 1H, 31P, 13C, 15N
 de projection $I_z = \hbar m_I$, $m_I \in [-I, I]$

mom magn. $\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$ incl. avec \vec{B} $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\gamma \hbar m_I B_0$
 ~ effet Zeeman.

Transition RMN: $\Delta m = 1$, $\nu_L = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$ freq. de Larmour

Fonctionnel RMN / balayage

1D $\omega = FID$ $\omega(\omega) = \int \omega(t) e^{-i\omega t} dt$

2D $\omega(\omega_1, \omega_2)$ $\omega(\omega_1, \omega_2) = \int dt_1 \int dt_2 \omega(t_1, t_2) e^{-i(\omega_1 t_1 + \omega_2 t_2)}$

Spectre RMN et intensité $\nu_N = \frac{\gamma B}{2\pi} = \frac{\gamma \cdot B_0 (1 - \sigma)}{2\pi}$
 et $S = 10^6 \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} = 10^6 \frac{\sigma_{ref} - \sigma}{1 - \sigma_{ref}} \approx 10^6 (\sigma_{ref} - \sigma)$ déplacement chim. m.g.

Couplage J. $E \propto J_{AX} m_A^z m_X^z$
 couplage faible \Rightarrow effet de quartet
 couplage intermédiaire \Rightarrow effet de quartet

Ch. 2. Dynamique du spin:

Précession de Larmour $\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{B}_0$ et en posant R pour $\vec{\omega} \neq 2$
 $(\frac{d\vec{M}}{dt})_{rot} = \vec{M} \wedge (\gamma \vec{B}_0 + \vec{\omega}) = 0$ pour $\vec{\omega} = -\omega_0 = -\gamma \vec{B}_0$ pulsation de Larmour
 $\hookrightarrow \vec{B}_{eff} = \vec{B}_0 + \vec{\omega} / \gamma$

\vec{B}_0 oscillant circ. et rot tournant circ. $\vec{B}_{eff} = \begin{pmatrix} B_1 \\ 0 \\ B_0 - \omega_{rot} / \gamma \end{pmatrix}$
 pour $\omega_{rot} = \omega_0 \Rightarrow \vec{B}_{eff} = \begin{pmatrix} B_1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ statq transv.
 $\Delta \omega_1 =$ amplitude de \vec{B}_1 ; durée τ , angle $\alpha = \omega_1 \tau$.

Echo de sp.m.

$\int_{-\pi/2}^{\pi/2} |z\rangle \langle z|$: sequence séquentielle ; "défocalisation" de sp.m. -- cf plus loin

Ch. 3. Description Quantique de la RMN.

$$\hat{H}_Z = -\gamma B_0 \hat{I}_Z \quad ; \quad \hat{I}_Z |\alpha\rangle = \frac{1}{2} |\alpha\rangle \text{ et } \hat{I}_Z |\beta\rangle = -\frac{1}{2} |\beta\rangle$$

$$\hat{I}_Z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} ; \hat{I}_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} ; \hat{I}_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} ; \hat{E} = 1 = |\alpha\rangle\langle\alpha| + |\beta\rangle\langle\beta|$$

Opérateur densité

$$\hat{\rho} = \int P(\psi) |\psi\rangle\langle\psi| dZ$$

= moyenne d'ensemble

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} \langle C_1 | \hat{\rho} | C_1 \rangle & \langle C_1 | \hat{\rho} | C_2 \rangle \\ \langle C_2 | \hat{\rho} | C_1 \rangle & \langle C_2 | \hat{\rho} | C_2 \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_\alpha & C_1 \\ C_2 & L_\beta \end{pmatrix}$$

$$\langle C_1 | \hat{\rho} | C_1 \rangle = C_1$$

moyenne d'ensemble

$$\text{ou } \langle \psi | \hat{\rho} | \psi \rangle = C_1 C_1^*$$

Evolut° de l'op. densité

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = -i [\hat{H}, \hat{\rho}] \quad \text{éq. de Liouville.}$$

$$\text{Relation avec le Hamiltonien} \quad \hat{\rho}(t) = \exp(-i\hat{H}t) \hat{\rho}(0) \exp(i\hat{H}t)$$

On peut mes., à l'éq. H.

$$\hat{\rho}_{eq} = \hat{I}_Z$$

Récession libre et impulsion ω_0 mes

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = -i [\hat{H}_{eff}, \hat{\rho}]$$

$$\text{ou } \hat{H}_{eff} = (\omega_0 - \omega) \hat{I}_Z + \omega_1 \hat{I}_x$$

ω = ref. tournant

$$\hat{H}_{eff} = \omega_1 \hat{I}_x \quad \text{à résonance } \omega = \omega_0$$

Récession libre

$$\langle \hat{I}_x(t) \rangle = \langle \hat{I}_x(0) \rangle \cos(\omega t) - \langle \hat{I}_y(0) \rangle \sin(\omega t)$$

$$\langle \hat{I}_y(t) \rangle = \langle \hat{I}_y(0) \rangle \cos(\omega t) + \langle \hat{I}_x(0) \rangle \sin(\omega t)$$

$$\langle \hat{I}_z(t) \rangle = \langle \hat{I}_z(0) \rangle$$

Cymantique de sp.m

$$\hat{\rho}(0) \xrightarrow{\hat{H}t} \hat{\rho}(t)$$

(Reste fait à partir de Syst 2 spins couplés)

Syst. de 2 spins couplés.

$$\hat{H} = -\gamma_I B_0 (1 - \sigma_I) \hat{I}_Z - \gamma_S B_0 (1 - \sigma_S) \hat{S}_Z + 2\pi \hat{I} \hat{J} \hat{S}$$

$$\hat{H} = \omega_0 (\hat{I}_Z + \hat{S}_Z) + \Delta (\hat{I}_Z - \hat{S}_Z) + 2\pi \hat{J} \cdot \hat{I} \hat{S}$$

ou

$$\omega_0 = \frac{\omega_I + \omega_S}{2}$$

$$\Delta = \frac{\omega_I - \omega_S}{2}$$

Donne la base des opérateurs produits $\{|++\rangle, |+-\rangle, |-+\rangle, |--\rangle\}$.

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \omega_0 + J/4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \omega_0 - J/4 & J/2 & 0 \\ 0 & J/2 & \omega_0 - J/4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \omega_0 + J/4 \end{pmatrix}$$

$\Delta \gg J$
 ~ couplage faible
 termes hors diag
 négligés.

Effet de couplage I: aimantation spin I (resp S).

$I_x S_x$ cohérence double quant.

$I_x S_y$ aimantation en antiphase.

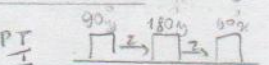
$I_z S_z$ polarisation hors équil. lib.

→ Δ soutenu I_x, I_y, S_x et S_y détectables

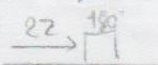
Transfert de polarisation

But: $I_x \xrightarrow{H(r)} S_x$

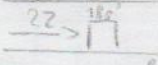
→ séq. INEPT



se passer



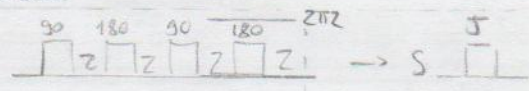
comme



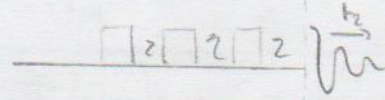
prep. antiph. transfert aimant.

→ S en antiphase sous empilement de I

→ séq. INANEPT focalisée.



~ couplage, effet NOESY...



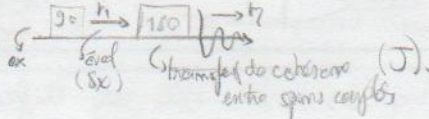
Édition spectrale Z dans $2H \Sigma_{12} S_2 Z \rightarrow$ modif. ω adapté à certains H

p/ex $Z = \frac{1}{4Z} \rightarrow$ adapté pour C^{13} - pas de signal pour C^{12}

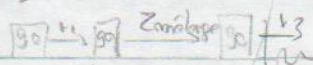
(cf séq. DEPT dans le cours ⑤)

Conséquences... homomulticores

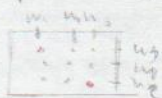
COSY



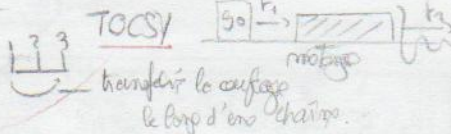
NOESY/ESY



cancela autres protons échogés



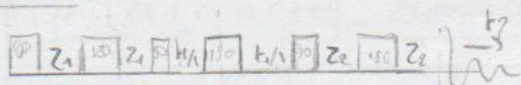
TOCSY



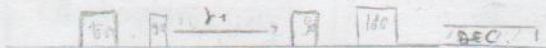
conflats - hétérométrie.

HSGC:

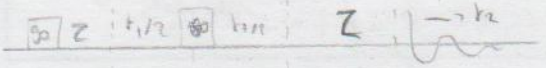
¹H



¹³C



HNQC



une séq cohérente double-quant

Rmq finales :
 Acquis de base = échodéspin,
 INEPT, antiphase
 Dec. parall. de ind. rest
 Dec. parall. de. direct.

RPE: "fl. de spin élec

$$\vec{p}_s = -\frac{e}{2mc} \vec{S} \quad \text{m.m. de spin}$$

$$= -g\mu_B \vec{S}$$

$$H_{Zeeman} = -\vec{M}_s \cdot \vec{B} = g\mu_B m_s B_0$$

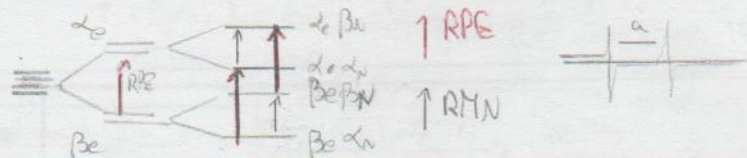
$$\text{ou } S_z = m_s \hbar$$

RPE = une méthode à freq fixe et balayage en champ (≠ impulsions).
 on observe la dérivée du signal

Méthode pour radicaux et comp. paramagnétique.

Couplage hyperf.

$$H = \underbrace{g\mu_B B_0 \hat{S}_z}_{\text{Zeeman e}} - \underbrace{g_N \mu_N B_0 \hat{I}_z}_{\text{Zeeman nucl.}} + \underbrace{\frac{a}{\hbar} \hat{I} \cdot \hat{S}}_{\text{int. hyperfine}}$$



Parallèles

	RPE	RMN		Différences RPE - RMN.
	$\gamma = \frac{g\mu_B B_0}{\hbar}$	$\gamma = (1-\delta) \frac{B_0}{2\pi}$		acquist°
fonct°	g	δ dépl X		sensibilité
hyperf.	a	J scalaire		spécific
const.	$\frac{g\mu_B B_0}{\hbar}$	δ e support gyf		énergie
				Do const B0 variable
				B0 const acquit° précision
				a ≈ 658 MHz
				TP du signal de process
				~100 MHz

→ Bases de RMN : voir pdf sur PdE.

Rmq : spectre de radiofréquence (100 MHz)

I / Spin et magnétisme nucléaire.

préparetés des spins en présence de champ \vec{B} → étude de la matière

1) spin nucléaire

Spin = moment cin intrinsèque = Quantif

maxime → $\hbar \sqrt{I(I+1)}$
I ent-à cas demi entiers.

spin $\frac{1}{2}$: ^1P , ^1H , ^{13}C , ^{15}N .

proj. moment cin. sur un axe est quantif. $I_z = \hbar m_I$, $m_I = -I, -I+1, \dots, I-1, I$.
Z arbitraire

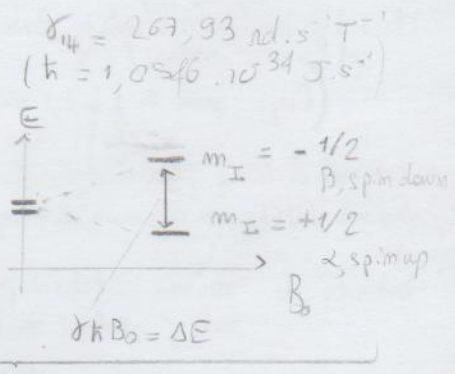
2) Moment magnét. q.

$\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$ γ rapport gyromagnét. (> 0 pour spin nucléaire).

3) Interaction avec champ magnét. q.

$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ cas $\vec{B} = B \vec{e}_z$
 $E = -\gamma \hbar m_I B_0$ (Cercle de diagram)

pour spin $\frac{1}{2}$, $m_I = \pm 1/2$



effet Zeeman.

Transition RMN $\Delta m = 1$

$\hbar \nu_L = \gamma \hbar B_0$ donc

$\Delta E = \hbar \nu_L$

fréquence de Larmor $\nu_L = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$

→ $B_0 = 11,74 \text{ T}$ → $\nu_{^1\text{H}} = 500 \text{ MHz}$

1) Polarisation à l'équilibre thermiq.

$$\frac{N_B}{N_A} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right)$$

$$\rightarrow \frac{N_B}{N_A} \approx 1 - \frac{\Delta E}{kT}$$

$$\Delta E \ll kT$$

$$N = N_A + N_B$$

$$\frac{N_B - N_A}{N_A} = -\frac{\Delta E}{kT}$$

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{\Delta E}{2kT}$$

et hypothèse $N_A = N_B \approx N/2$

$\sim 100 \text{ MHz}$ $8 \cdot 10^{-6}$

1000 MHz $8 \cdot 10^{-5}$

↳ peu sensible
nécessité ↑ du champ

II / Expériences de RMN.

1) Dispositif expérimental.

→ Aimant RMN HR : bobine (11-20 T) ↪ 120 A supraconducteur ($R=0$)) champ stable & homogène.

Mais supraconducteurs le sont à Base T ($He \text{ l.g.}$) + ($N_2 \text{ l.g.}$)

(Rngs : passe de 1 à 1,2 GHz → mélange de SC à BT et à HT. en recherche)

→ ensemble électronique source et réception de signaux.

Sonde RMN : émission et réception. (2 bobines)

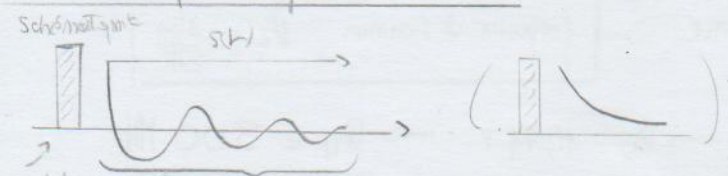
+ bobines de shimme échant. p/ échantillon (homogénéité)

lock solvant ébalisé (stable, etc)

→ RMN p/ balayage // RMN p/ impulsion

Plans : balayer les fréquences Plans : taper un grad coup.

2) RMN par transformée de Fourier.



excitation (impulsion mp)

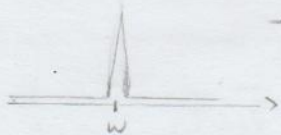
FID Free Induction Decay
Signal de précession p. bobine

Signal excité à xxx MHz
(démodulé du signal...
Traitement du signal)

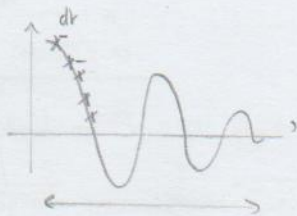
TF \rightarrow

$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} s(t) e^{-i\omega t} dt = \int_0^{N\Delta} s(t) e^{-i\omega t} dt$$

$N\Delta = \text{Acquisition}$



Théorème de Nyquist.



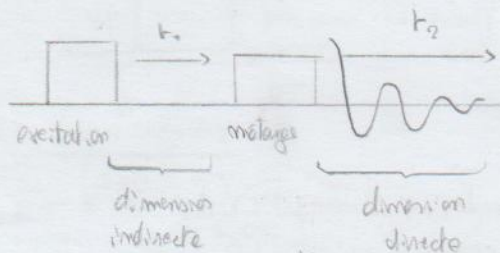
$$\frac{1}{\Delta t} > 2 S\omega$$

spectral width
= largeur spectral.

$$\Delta t * N\Delta = N\Delta \rightarrow \uparrow \text{résolut.}$$

(Remarque: \nearrow AQ permet de "sparer" deux signaux proches)

3) RTN Bidimensionnelle : principe



$$S(\omega_1, \omega_2) = \int_0^{N\Delta_1} dt_1 \int_0^{N\Delta_2} S(t_1, t_2) \exp[-i(\omega_1 t_1 + \omega_2 t_2)] dt_2$$

III / Spectre RTN et interactions.

1) Déplacement chimiq.

$$\nu = \frac{\gamma B}{2\pi} = \frac{\gamma B_0 (1-\sigma)}{2\pi}$$

$\sigma = \text{constante d'écran.}$

$$S = 10^6 \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} = 10^6 \frac{\sigma_{ref} - \sigma}{1 - \sigma_{ref}} (\sigma_{ref} - \sigma)$$

$S \rightarrow \text{anisotropo.}$

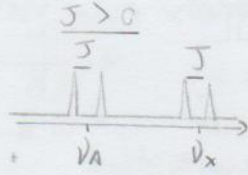
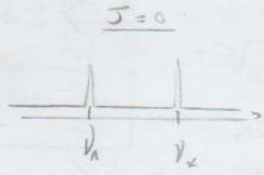
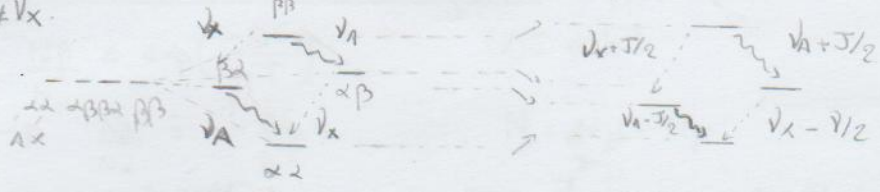
(ν déplacement chimiq.)

2) Couplage scalaire. (J)

couplage faible $J_{AX} \ll |\nu_A - \nu_X|$

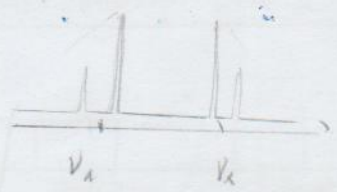
$$E = J_{AX} \cdot \vec{I}_A \cdot \vec{I}_X \approx J_{AX} I_A^z I_X^z \rightarrow J_{AX} m_I^A m_I^X$$

$\nu_A \neq \nu_X$



Couplage fort $J \approx \nu_A - \nu_X$ complexe

Cas intermédiaire \rightarrow pics effet de toit.



3) Couplage dipolaire.

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r_{12}^3} \left(\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2 - 3 \frac{(\vec{I}_1 \cdot \vec{r}_{12})(\vec{I}_2 \cdot \vec{r}_{12})}{r_{12}^2} \right)$$

\exists int. intra et inter moléculaires.

(magnétique à 0 en solution)
 \rightarrow RMN solide

4) Couplage quadrupolaire

Spin $> \frac{1}{2}$ int. grad. int de Champ \vec{E} et spin du noyau
 (magnétique à 0 en solution) \rightarrow RMN solide.
 Pas étudié dans le cadre de ce cours.

I / Dynamique de spin

1) Aimantation

à l'équilibre $\vec{M}_0 = M_0 \vec{e}_z$

how h?

$$M_0 = \frac{N \gamma^2 \hbar^2 I(I+1) B_0}{3kT}$$

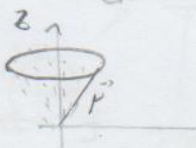
2) Précession Larmor

\vec{p} dans \vec{B}_0 moment magnétique \rightarrow couple $\vec{\tau} = \vec{\mu} \wedge \vec{B}_0$

Théorème du moment cinétique $\frac{d\vec{I}}{dt} = \vec{\tau} \wedge \vec{B}_0$

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{B}_0 \quad (1)$$

mouvement de précession



$$\vec{\omega}_0 = \gamma \vec{B}_0$$

3) Référentiel tournant

$$\left(\frac{d\vec{M}}{dt} \right)_{\text{rot}} = \left(\frac{d\vec{M}}{dt} \right)_{\text{lab}} + \vec{M} \wedge \vec{\omega} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{B}_0 + \vec{M} \wedge \vec{\omega}$$

\hookrightarrow ref tournant à $\vec{\omega} \parallel z$.

$$\left(\frac{d\vec{M}}{dt} \right)_{\text{rot}} = \vec{M} \wedge (\gamma \vec{B}_0 + \vec{\omega})$$

si $\vec{\omega} = \vec{\omega}_0 = -\gamma \vec{B}_0$, alors $\left(\frac{d\vec{M}}{dt} \right)_{\text{rot}} = \vec{0}$.

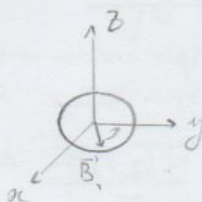
Précession de Larmor $\omega_0 = -\gamma B_0$.

de (1) $\rightarrow \vec{B}' = \vec{B}_0 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}$

4) Impulsion de champ radio-fréquence

\vec{B}_1 champ oscillant à une fréq. ω_{rf}

$$\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1(t) = \begin{pmatrix} B_1 \cos(\omega_{rf} t) \\ B_1 \sin(\omega_{rf} t) \\ B_0 \end{pmatrix}$$



$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \wedge (\vec{B}_0 + \vec{B}_1(t))$
 dans un réf. tournant à ω_{rf}

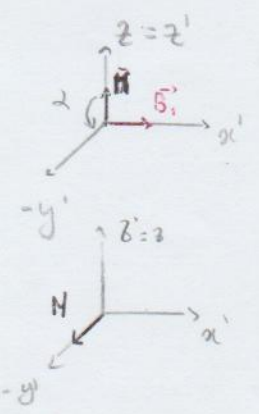
$\omega_{rf} \neq \omega_0$
 p: à amplitude B_1

$$\vec{B}_{eff} = \begin{pmatrix} B_1 \\ 0 \\ B_0 + \omega_{rf} / \gamma \end{pmatrix}$$

Si on prend $\omega_{rf} = \omega_0$ expérience
 On a dans le référentiel tournant

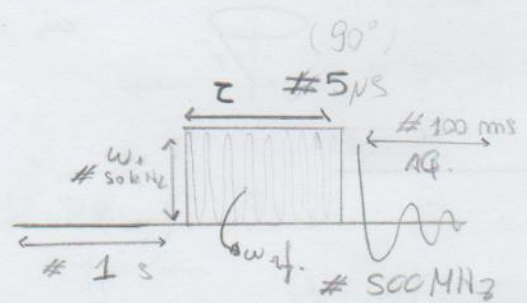
$$\vec{B}_{eff} = \begin{pmatrix} B_1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

champ B_1 statiq
 horizontale.



Pour une rotation de durée Z
 $\alpha = \omega_1 Z$ $\omega_1 = \gamma B_1$

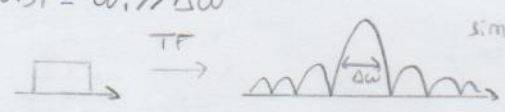
Impulsion 90°
 $\omega_1 Z = \pi/2$



ordre de grandeur (99%)

Caractérisation impulsion:
 Fréq. Ampl. Durée.

$$\gamma B_1 = \omega_1 \gg \Delta\omega$$



sinc. impulsion haute puissance
 (Z faible)

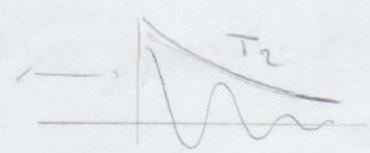
impulsion basse puissance (Z grand) → impulsion sélective.

Impulsion basse puissance = impulsion sélective.

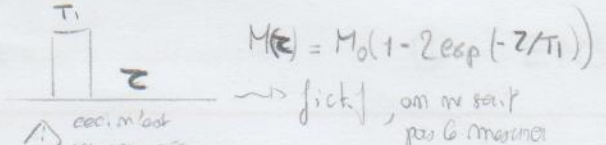
5) Relaxation: (approche phénoménologique).

Relaxation spin-réseau → longitudinale (T_1)
 // spin-spin → transverse (T_2)) éq. de Bloch.

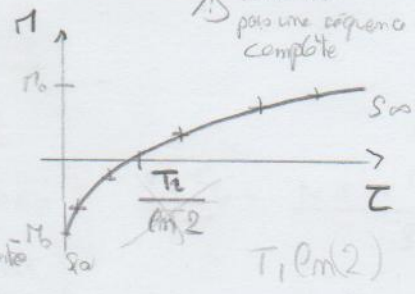
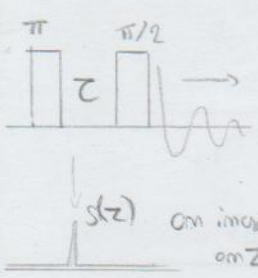
$$\begin{cases} \frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \rightsquigarrow \text{relax vers } M_0 \\ \frac{dM_{xy}}{dt} = -\frac{M_{xy}}{T_2} \rightsquigarrow \text{relax vers } 0. \end{cases}$$



II / RMN impulsométr.

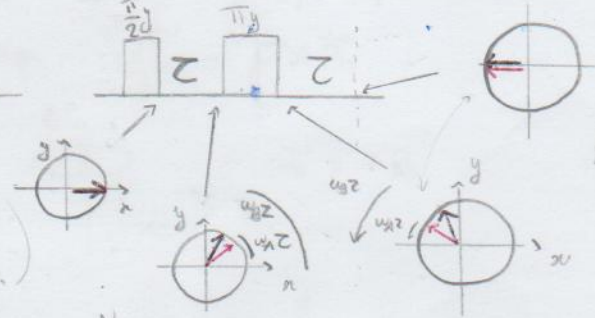
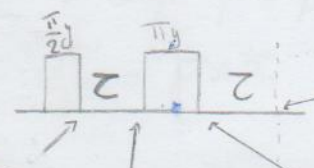


1) Mesure T_1

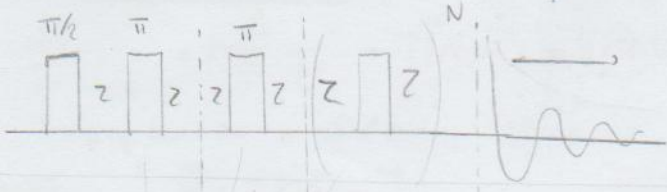


ceci n'est pas une fréquence complète
 ficht, on ne sait pas le mesurer
 => imp $\pi/2$ pour bascule dans le pt pour la mesure.

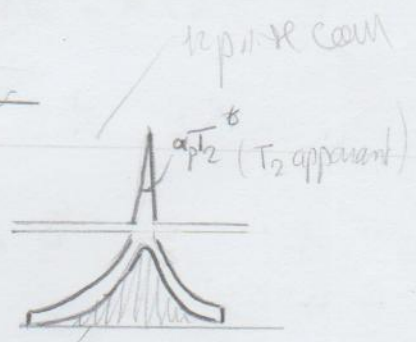
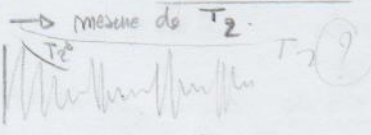
2) Écho de spin.



(rotation négative dans le plan.)

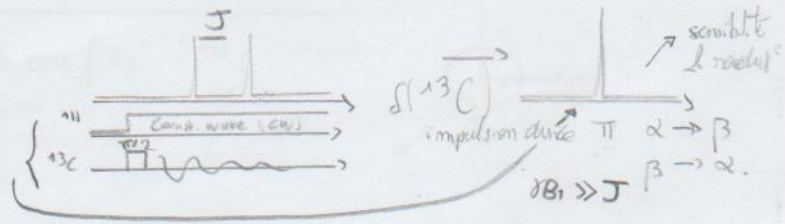
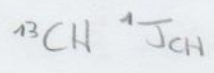


expérience de Carr-Purcell.



$\frac{1}{T_2'} = \frac{1}{T_2} \text{hom} + \frac{1}{T_2} \text{inhom.}$ → re/calculé avec Écho de spin.

3) Découplage.



Cycle $\tau\pi\tau$.

I/ Spin 1/2

1. Hamiltonien de spin

Rappel $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$ en méca $\phi \rightarrow \mathcal{H}$
 observables \Rightarrow opérateurs

$$\hat{H}_z = -\gamma B_0 I_z$$

I_z comp. z du mc de spin.

$$\hat{H} = \hat{H}_z + \hat{H}_{\text{sc}}^{\text{hyperf}} + \hat{H}_{\text{Dipol}}^{\text{Dipol}} + \hat{H}_J^{\text{scalar}} + \hat{H}_Q^{\text{quadrupole}}$$

0-99 MHz 0-200 MHz 0-99 MHz 0-200 MHz 0-99 MHz

2. Fonction d'onde.

$\Psi = c_\alpha \Psi_\alpha + c_\beta \Psi_\beta$ spin 1/2.
 f.p. propres

$|\Psi\rangle = c_\alpha |\alpha\rangle + c_\beta |\beta\rangle$ notation de Dirac.

$\frac{d|\Psi\rangle}{dt} = i\dot{|\Psi\rangle} = -i\mathcal{H}|\Psi\rangle$ (équ. de Schrödinger)

$\hat{I}_z |\alpha\rangle = \frac{\hbar}{2} |\alpha\rangle$

↳ on fréquence (pulsat) $\frac{1}{\text{td.s.}}$

$$\left. \begin{aligned} \hat{I}_z |\alpha\rangle &= \frac{1}{2} |\alpha\rangle \\ \hat{I}_z |\beta\rangle &= -\frac{1}{2} |\beta\rangle \end{aligned} \right\} \text{description dans l'espace des états = espace de Hilbert.}$$

3. Représentation matricielle des op. de spin

$$\hat{I}_z = \begin{pmatrix} \langle \alpha | \hat{I}_z | \alpha \rangle & \langle \alpha | \hat{I}_z | \beta \rangle \\ \langle \beta | \hat{I}_z | \alpha \rangle & \langle \beta | \hat{I}_z | \beta \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 \end{pmatrix}$$

\hat{I}_x et \hat{I}_y mais $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$ n'ont pas f.p.

$$\begin{cases} \hat{I}_x |\alpha\rangle = \frac{1}{2} |\beta\rangle \rightarrow \hat{I}_x = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} \text{ et } \hat{I}_y |\alpha\rangle = \frac{1}{2} |\beta\rangle \rightarrow \hat{I}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i/2 \\ i/2 & 0 \end{pmatrix} \\ \hat{I}_x |\beta\rangle = \frac{1}{2} |\alpha\rangle \end{cases}$$

et on a $\mathbb{1} = |\alpha\rangle\langle\alpha| + |\beta\rangle\langle\beta| = \hat{E} \quad \{ \hat{E}, \hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z \}$

$$\begin{cases} |\alpha\rangle\langle\alpha| = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \hat{I}^\alpha \\ |\beta\rangle\langle\beta| = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \hat{I}^\beta \end{cases} \text{ op. de polarisation.} \quad \begin{cases} |\alpha\rangle\langle\beta| = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \hat{I}^+ \\ |\beta\rangle\langle\alpha| = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \hat{I}^- \end{cases} \text{ de montée et descente.}$$

$$\rightarrow \hat{I}_x = \frac{1}{2} (\hat{I}^+ + \hat{I}^-), \quad \hat{I}_y = \frac{-i}{2} (\hat{I}^+ - \hat{I}^-), \quad \hat{I}_z = \frac{1}{2} (\hat{I}^\alpha - \hat{I}^\beta), \quad \hat{E} = \frac{1}{2} (\hat{I}^+ + \hat{I}^-)$$

Rmq: $[\hat{I}_x, \hat{I}_y] = i\hat{I}_z, [\hat{I}_y, \hat{I}_z] = -i\hat{I}_x, [\hat{I}_z, \hat{I}_x] = i\hat{I}_y$ espace des opérateurs = espace de Lieuv. Lie

II Ensemble des spins.

$> 10^{21}$ sp.m.

1. Opérateurs densité

$P(\psi)$ dans un volume dZ de l'espace de spins.

$\langle \hat{B} \rangle = \langle \psi | \hat{B} | \psi \rangle$ pour un ket $|\psi\rangle$ ou \hat{B} observable

valeur moyenne d'ensemble $\langle \hat{B} \rangle = \int P(\psi) \langle \psi | \hat{B} | \psi \rangle dZ$

$$\mathbb{1} = \sum_i |i\rangle\langle i| \quad \langle \hat{B} \rangle = \sum_{ij} \int P(\psi) \langle \psi | i \rangle \langle i | \hat{B} | j \rangle \langle j | \psi \rangle dZ$$

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |\psi\rangle |i\rangle = \sum_i c_i |i\rangle$$

$$\langle \hat{B} \rangle = \sum_{ij} \langle i | \hat{B} | j \rangle \int P(\psi) \langle i | \psi \rangle \langle \psi | j \rangle dZ$$

on définit $\hat{\sigma} = \int P(\psi) |\psi\rangle\langle\psi| dZ$ opérateur densité.

$$\langle \hat{B} \rangle = \sum_{ij} \langle i | \hat{B} | j \rangle \langle j | \hat{\sigma} | i \rangle \quad \boxed{\langle \hat{B} \rangle = \text{Tr}(\hat{B} \hat{\sigma})}$$

Éléments de la matrice densité.

$$\langle i | \hat{\sigma} | j \rangle = \int P(\psi) \langle i | \psi \rangle \langle \psi | j \rangle dZ \quad \textcircled{1}$$

$$\langle i | \psi \rangle \langle \psi | j \rangle = c_i \overline{c_j} \leftarrow \text{un spin}$$

$$\textcircled{2} \Rightarrow \langle i | \hat{\sigma} | j \rangle = \overline{c_j} c_i \leftarrow \text{moyenne d'ensemble.}$$

$$\langle i | \hat{\sigma} | i \rangle = |c_i|^2$$

$$\langle j | \hat{\sigma} | i \rangle = \overline{c_j} c_i = \langle i | \hat{\sigma} | j \rangle^* \rightarrow \hat{\sigma} \text{ est hermitien.}$$

$$\sigma = \begin{pmatrix} \langle \alpha | \hat{\sigma} | \alpha \rangle & \langle \alpha | \hat{\sigma} | \beta \rangle \\ \langle \beta | \hat{\sigma} | \alpha \rangle & \langle \beta | \hat{\sigma} | \beta \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} |c_\alpha|^2 & \overline{c_\beta} c_\alpha \\ \overline{c_\alpha} c_\beta & |c_\beta|^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_2 & C_1 \\ C_2 & C_1 \end{pmatrix}$$

$$\alpha |\psi\rangle = c_\alpha |\alpha\rangle + c_\beta |\beta\rangle$$

probabilité de mes. α .

L_x et $L_y \rightarrow$ populations \Rightarrow aimental° longitudinale

$C_i \rightarrow$ aimental° transverse phase

mean value

$$|\psi\rangle = \sum_i p_i \exp(i\phi_i) |i\rangle$$

réel positif

$$\langle i | \sigma | i \rangle = \overline{p_i^2}$$

$$\langle i | \sigma | j \rangle = p_i p_j \exp[i(\phi_i - \phi_j)]$$

$\langle i | \hat{\sigma} | j \rangle \neq 0$ ni distribut° non aléatoire donc superposition cohérente d'états distrib. aléatoire \rightarrow pas de cohérence.

2. Évolution de l'op. densité.

Rmq. $\vec{\sigma} = \begin{pmatrix} L_x \\ L_y \\ L_z \end{pmatrix} \rightarrow$ espace 4D (Liouville)) Spin 1/2

$$\hat{\sigma} = \alpha_1 \hat{E} + \alpha_2 \hat{I}_x + \alpha_3 \hat{I}_y + \alpha_4 \hat{I}_z$$

$$|\dot{\psi}\rangle = \frac{d|\psi\rangle}{dt} = i \mathcal{H} |\psi\rangle$$

$$\Rightarrow \frac{d|\psi\rangle \langle \psi|}{dt} = |\dot{\psi}\rangle \langle \psi| + |\psi\rangle \langle \dot{\psi}|$$

$$= i \mathcal{H} |\psi\rangle \langle \psi| + i |\psi\rangle \langle \psi| \mathcal{H}$$

$$= -i [\mathcal{H}, |\psi\rangle \langle \psi|]$$

$$\text{or } \frac{d\langle \psi |}{dt} = i \langle \psi | \mathcal{H}$$

$$= \langle \dot{\psi} |$$

donc $\boxed{\frac{d\hat{\sigma}}{dt} = -i [\mathcal{H}, \hat{\sigma}]}$ Eq. de Liouville

on peut mg

stabil. initial

$$\hat{\sigma}(t) = \exp(-i \mathcal{H} t) \hat{\sigma}(0) \exp(i \mathcal{H} t)$$

(Hamiltonien)

Rotat° autour du Hamiltonien

3 Équ. l. bre therm. q.

$$\overline{C_x C_x} = \overline{C_x^2} = \frac{m_{x,eq}}{N} \quad \text{or } \overline{C_y^2} = \frac{m_{y,eq}}{N}$$

\rightarrow moyenne d'équilibre

où C_x proba. obs. j. dans x .

$$m_{x,eq} = \frac{N}{2} e^{-E_x/kT} \quad \text{or } m_{y,eq} = \frac{N}{2} e^{-E_y/kT} \quad (\text{Boltzmann})$$

à HT $E \ll kT$, $C_1 \quad E_x = -\frac{1}{2} \gamma B_0$, $m_{x,eq} = \frac{N}{2} (1 - E_x/kT)$ or $m_{y,eq} = \frac{N}{2} (1 - e^{-E_y/kT})$

$$E_y = \frac{1}{2} \gamma B_0 \quad \frac{\Delta N}{N} = \frac{m_{x,eq} - m_{y,eq}}{N} = \frac{\gamma B_0}{2kT}$$

$$m_{x,eq} = \frac{N}{2} (1 + \frac{\Delta N}{N})$$

$$\hat{\sigma} = \begin{pmatrix} m_{\text{eq}}/N & 0 \\ 0 & -m_{\text{eq}}/N \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{\Delta m}{N} \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 \end{pmatrix}$$

$$\hat{\sigma} = \hat{E} + \frac{\Delta m}{m} \hat{I}_z \quad \text{à l'éq th.}$$

$$\hat{\sigma}_{\text{eq}} \propto \hat{I}_z$$

4. Précession libre et impulsion σ_z .

$$\hat{\sigma}(t) = \exp(-i\omega_0 \hat{I}_z t) \hat{I}_z \exp(i\omega_0 \hat{I}_z t)$$

$$\hat{\sigma}(t) = \hat{I}_z$$

Impulsion RMTN: on passe dans la réf tourn. base de la démol

$$\hat{\mathcal{H}}(t) = \omega_0 \hat{I}_z + \omega_1 (\hat{I}_x \cos \omega t + \hat{I}_y \sin \omega t)$$

champ transverse

$\hat{\sigma} = U(t) \sigma U^\dagger(t)$ où $U = \exp(-i\omega \hat{I}_z t)$ pass de base de l'éq de Liouville rem. man.

$$\frac{dU}{dt} = \dot{U} = -iA U(t) \quad \dots \quad + \text{prop. unitaire de } U \Rightarrow U [\hat{\mathcal{H}}, \sigma] U^\dagger = [\hat{\mathcal{H}}, \tilde{\sigma}] = [\hat{\mathcal{H}}, \tilde{\sigma}]$$

On arrive à $\frac{d\tilde{\sigma}}{dt} = -i \underbrace{[\hat{\mathcal{H}} - A, \tilde{\sigma}]}_{\text{Hamiltonien effectif}}$

$$\Rightarrow \boxed{\hat{\mathcal{H}}_{\text{eff}} = (\omega_0 - \omega) \hat{I}_z + \omega_1 \hat{I}_x} \quad \text{indép du tps}$$

et en résonance, $\hat{\mathcal{H}}_{\text{eff}} = \omega_1 \hat{I}_x$.

$$\mathcal{H} = \omega_0 \hat{I}_z + \omega_1 (\hat{I}_x \cos \omega t + \hat{I}_y \sin \omega t)$$

$$\exp(-i\omega \hat{I}_z t) \hat{I}_x \exp(i\omega \hat{I}_z t) = U^\dagger(t) \hat{I}_x U(t)$$

$$\tilde{\mathcal{H}} = U \omega_0 \hat{I}_z U^\dagger + \omega_1 U^\dagger \hat{I}_x U$$

\sim resp tournant.

$$\tilde{\mathcal{H}} = \omega_0 \hat{I}_z + \omega_1 \hat{I}_x$$

$$\boxed{\hat{\mathcal{H}}_{\text{eff}} = (\omega_0 - \omega) \hat{I}_z + \omega_1 \hat{I}_x} \quad \text{et } \omega = \omega_0 \Rightarrow \hat{\mathcal{H}}_{\text{eff}} = \omega_1 \hat{I}_x$$

Processus en libre.

II indep. du temps

$$\mathbf{I}_+ = I_x + iI_y$$

$$\langle \mathbf{I}_+ \rangle(t) = T_n(\mathbf{I}_+ \hat{\sigma}(t)) = T_n(\mathbf{I}_+ e^{-i\omega I_z t} \sigma_0 e^{i\omega I_z t})$$

$$\langle \mathbf{I}_+ \rangle(t) = T_n(e^{i\omega I_z t} \mathbf{I}_+ e^{-i\omega I_z t} \sigma_0) \quad (T_n \text{ inv. p/perm. circ.})$$

avec $e^{+i\phi I_z} \mathbf{I}_+ e^{-i\phi I_z} = e^{i\phi} \mathbf{I}_+$

$$\langle \mathbf{I}_+ \rangle(t) = e^{i\omega t} \langle \mathbf{I}_+ \rangle(0)$$

(p 65-66 gelmann)

$$\langle I_x \rangle(t) = \langle I_x \rangle(0) \cos(\omega t) - \langle I_y \rangle(0) \sin(\omega t)$$

$$\langle I_y \rangle(t) = \langle I_x \rangle(0) \sin(\omega t) + \langle I_y \rangle(0) \cos(\omega t)$$

$$\langle I_z \rangle(t) = T_n(I_z \sigma_0) = \langle I_z \rangle(0)$$

III / Géométrie de sp.m.

1. Rotations

$$\hat{\sigma}(0) = \hat{I}_x \quad \text{précession libre} \quad \hat{\sigma}(t) = e^{-i\omega t} \hat{\sigma}(0) e^{i\omega t} = e^{-i\omega t} \hat{I}_x e^{i\omega t}$$

$\cos(\omega t) \hat{I}_x + \sin(\omega t) \hat{I}_y$
 (rotation d'angle ωt autour de \hat{I}_z)

Schéma: $\hat{I}_x \xrightarrow{\omega \hat{I}_z} \cos(\omega t) \hat{I}_x + \sin(\omega t) \hat{I}_y$

Généralisé: $\hat{\sigma}(0) \xrightarrow{\hat{I}_z} \hat{\sigma}(t)$

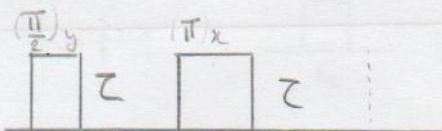
max $\hat{I}_y \xrightarrow{\hat{I}_z} \cos \theta \hat{I}_x + \sin \theta \hat{I}_y$

ou 90° et 180° particuliers

$\hat{I}_y \xrightarrow{\hat{I}_z} \hat{I}_z$ et $\hat{I}_z \xrightarrow{\hat{I}_z} -\hat{I}_z$

2. Écho de spin.

$$\hat{H} = \omega_S \hat{I}_z$$



$$\begin{aligned} \hat{U}(0) = \hat{I}_z &\xrightarrow{\frac{\pi}{2} \hat{I}_y} \hat{I}_x \xrightarrow{\omega_S \tau \hat{I}_z} \cos(\omega_S \tau) \hat{I}_x + \sin(\omega_S \tau) \hat{I}_y \\ &\xrightarrow{\pi \hat{I}_x} \cos(\omega_S \tau) \hat{I}_x - \sin(\omega_S \tau) \hat{I}_y \\ &\xrightarrow{\omega_S \tau \hat{I}_z} \cos^2(\omega_S \tau) \hat{I}_x + \cos \omega_S \tau \sin \omega_S \tau \hat{I}_y - \sin \omega_S \tau \cos \omega_S \tau \hat{I}_y + \sin^2(\omega_S \tau) \hat{I}_x = \hat{I}_x \end{aligned}$$

Écho

IV. / Système de deux spins couplés (2 spins 1/2).

1. Hamiltonien de spin.

Deux spins \hat{I} et \hat{S} (cas général)

remplacer \hat{I} par \hat{S}

$$\hat{H} = -\gamma_I B_0 (1 - \sigma_I) \hat{I}_z - \gamma_S B_0 (1 - \sigma_S) \hat{S}_z + 2\pi \hat{I} \cdot \hat{S}$$

$$\hat{H}_I = 2\pi J \cdot \hat{I} \cdot \hat{S}$$

$$\hat{H} = \omega_0 (\hat{I}_z + \hat{S}_z) + \Delta (\hat{I}_z - \hat{S}_z) + 2\pi J \cdot \hat{I} \cdot \hat{S}$$

$$\text{où } \omega_0 = \frac{\omega_I + \omega_S}{2} \quad \text{et } \Delta = \frac{\omega_I - \omega_S}{2}$$

$$\frac{1}{2} (\gamma_I \hat{I}_x + \gamma_S \hat{S}_x) + \frac{1}{2} (\gamma_I \hat{I}_y + \gamma_S \hat{S}_y) + \gamma_I \hat{I}_z + \gamma_S \hat{S}_z$$

2. Description dans la base des opérateurs produits.

On utilise une base de kets $\{ |1++\rangle, |1+-\rangle, |1-+\rangle, |1--\rangle \}$
 Coproduct des états "base produit des états"

dans l'espace de Liouville (opérateurs) \rightarrow 16 op. de base (4²)
 $\{ \hat{E}, \hat{I}_x, \hat{I}_y, \dots, \hat{S}_z, \hat{I}_x \hat{S}_z, \hat{I}_y \hat{S}_z, \dots, \hat{I}_z, \hat{S}_z \}$

$$\hat{I}_x = \hat{I}_x \otimes \mathbf{1} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$S_x = 1 \otimes S_x = \dots = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} I_2 |+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} I_2 \\ I_2 |-\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} I_2 \end{pmatrix}$$

$$S_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & & \\ & -1 & \\ & & 1 \end{pmatrix} = 1 \otimes S_z$$

$$I_2 S_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \otimes \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \omega_0 + \frac{J}{4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \omega_0 - \frac{J}{4} & \frac{J}{2} & 0 \\ 0 & \frac{J}{2} & \omega_0 - \frac{J}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\omega_0 + \frac{J}{4} \end{pmatrix}$$

$$\frac{J}{2} (I_+ S_- + I_- S_+) \Rightarrow \text{non diagonal}$$

couplage faible $\Delta \gg J$
 \hookrightarrow termes hors diagonaux négligeables.

(1) au 2nd ordre de perturbation... $\omega_0 \rightarrow \rho_0$

3. Effet de couplage.

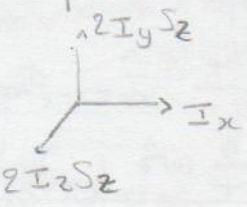
$$\mathcal{H} = \omega_I I_z + \omega_S S_z + 2\pi J I_z S_z$$

$$\sigma(0) \xrightarrow{\mathcal{H}} \sigma(t)$$

$$\sigma(0) \xrightarrow{\omega_I I_z + \omega_S S_z} \xrightarrow{2\pi J I_z S_z} \sigma(t)$$

Successivement.
(cal commutatif)

On peut mg $\exp(-i\omega t I_z S_z) I_x \exp(i\omega t I_z S_z) \equiv \cos \frac{\omega t}{2} I_x + \sin \frac{\omega t}{2} I_y S_z$



I_x aimanté spin I (idem S)

- $I_x S_x$ cohérence double quanta
- $I_x S_y$ aimanté en anti-phase
- $I_z S_z$ polarisation hors équilibre...

Mais on ne sait obtenir que I_x, I_y, S_x et S_y

Si on peut de $\sigma(0) = I_x$

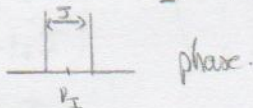
$$I_x \xrightarrow{2\pi J I_z S_z} I_x \cos(\pi J t) + 2 I_y S_z \sin(\pi J t)$$

pour $\cos \pi J t = 1, I_x \cos(\omega_I t) + I_y \sin(\omega_I t)$
 suite les mes. obtenables.

peut être mesuré

$$s(t) = \frac{1}{2} \left[\exp(i\pi J t) + \exp(-i\pi J t) \right] \exp(i\omega_I t) = \frac{1}{2} \left(\exp(i(\omega_I + \pi J)t) + \exp(i(\omega_I - \pi J)t) \right)$$

deux fréq.



phase.

Si on peut de $\sigma(t) = 2I_x S_z$ (anti: phase) (pas dérivable).

$$2I_x S_z \xrightarrow{\omega_I + \pi J} 2I_x S_z \cos(\omega_I t) + 2I_y S_z \sin(\omega_I t)$$

$$\xrightarrow{2\pi J I_x S_z} 2I_x S_z \dots + 2I_y \cos(\omega_I t) \sin(\pi J T) \\ + 2I_y S_z \dots + 2I_x \sin(\omega_I t) \sin(\pi J T)$$

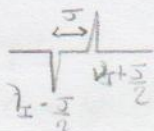
cohérence non établie

aximantal x
aximantal y

delet

$$\text{Signal } s(t) \sim \frac{1}{2} \left[\exp(i(\omega_I + \pi J)t) - \exp(i(\omega_I - \pi J)t) \right]$$

partie réelle \rightsquigarrow

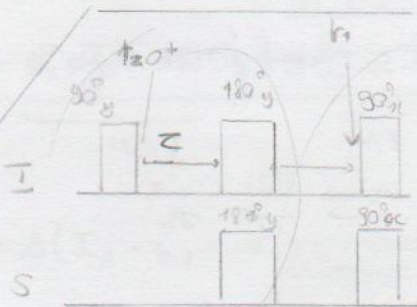


\equiv anti phase

I / T Amplitude de polarisation.

Bul: $I_{oc} \xrightarrow{H(t)} S_{oc}$?

1. Sequencé INEPT



transfer aximantal

$$H = \underbrace{\omega_I I_z}_{\text{refocalisé}} + \pi J I_z S_z + \underbrace{\omega_I S_z}_{\text{refocalisé}}$$

preparation anti: phase

$$\sigma(t^+) = I_x \xrightarrow{\pi J I_z S_z} \dots$$

$$\xrightarrow{\pi I_y} \dots \xrightarrow{\pi J I_z S_z} \sigma(t_1), -I_x \cos(2\pi J T) - 2I_y S_z \sin(2\pi J T)$$

tout se passe au moment t:

\equiv évolut pdt $2T$ puis 180°

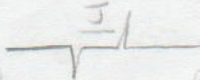
plus impulsion $90^\circ \xrightarrow{\pi I_x} -2I_z S_z$

Ring: $\xrightarrow{\pi I_y} 2I_z S_y$

$$\bar{z} = \frac{1}{4T}$$

$$\sigma(t_1) = -2I_y S_z$$

résultat spectre: $S \xrightarrow{\omega_I} \dots$

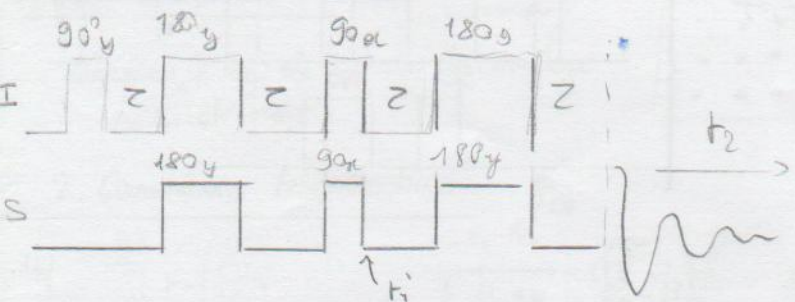


en anti phase car S alors qu'on partait de I.

Voir ANNEXE

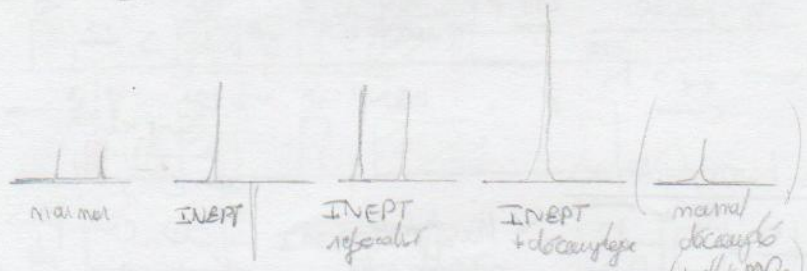
Complètes avec amorce

2. INEPT refocalisé.



à t_1 $2 I_z S_y \xrightarrow[\text{(p 22)}]{2\pi J I_z S_y} -S_x$
 pour $Z = \frac{1}{4J}$

$\langle S_x \rangle(t_2) \propto -\cos(\pi J t_2)$



3. Édition spectrale. I_1, I_2 et S par exemple pour un CH_2

$-I_{1z} S_y \xrightarrow{2\pi J I_{1z} S_z} -S_x \xrightarrow{2\pi J I_{2z} S_z} -I_{2z} S_y$

$Z = \frac{1}{4J} \equiv$ adapté pour un CH \Rightarrow pas de signal CH_2
 \rightarrow édition spectrale.

$$\theta = \pi J \tau$$

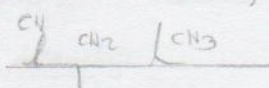
$$CH: I \propto \sin \theta$$

$$CH_2: I \propto \sin 2\theta$$

$$CH_3: I \propto \frac{3}{4} (\sin \theta + \sin 3\theta)$$

$$\tau = \frac{3}{8J}$$

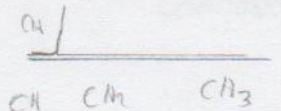
"DEPT-135"



(avec DEC)

$$\tau = \frac{1}{4J}$$

"DEPT-90"

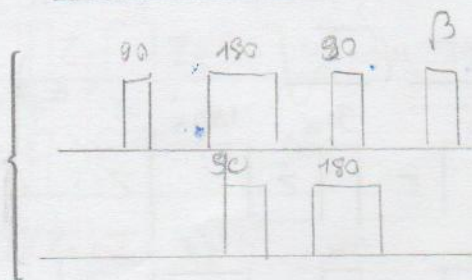


$$\tau = \frac{1}{8J}$$

"DEPT-45"

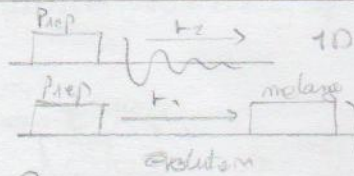


Séquence DEPT

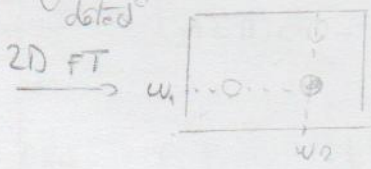


VI Spectroscopie de corrélation 2D

Rappel

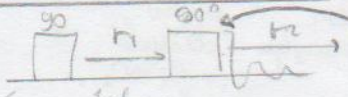


$$S(\omega_1, \omega_2) = \iint S(t_1, t_2) \exp[-i(\omega_1 t_1 + \omega_2 t_2)] dt_1 dt_2$$

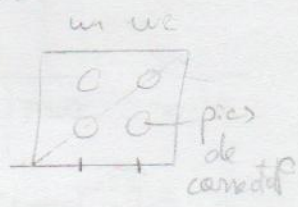


1. Corrélations homonucléaires

COSY



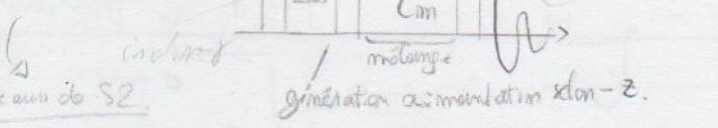
transfert de cohérence entre spins couplés (J)



oscillation cohérente

del. (dél. X)

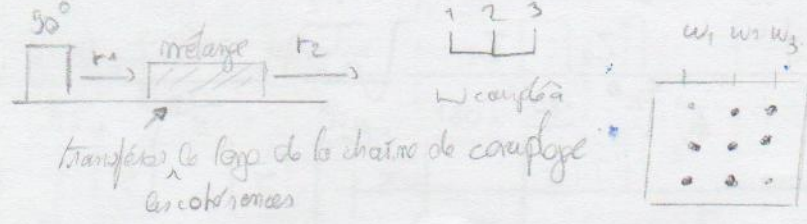
NOESY/EXSY



Rmq: dimension directe d'acquisition = indice k @ grand.
 ↳ représentation en horizontal.

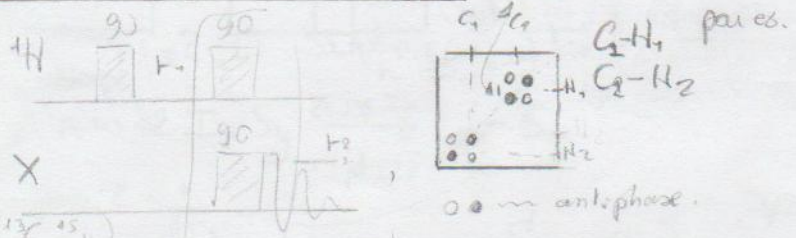
⇒ corrélation entre protons "qv: s'échangent" pendant Z_m

TOCSY

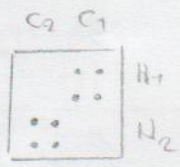
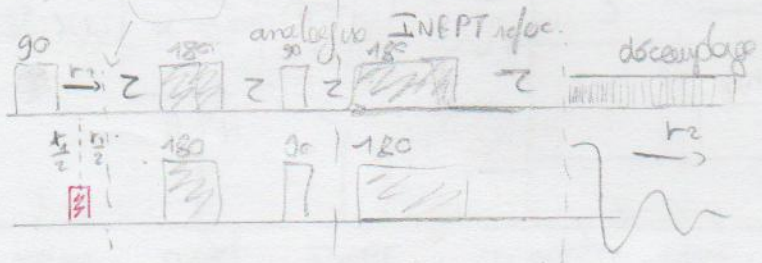


• uniquement on EXSY.
 • aussi on TOCSY.

2. Corrélations hétéromoléculaires



anti-phase entrée

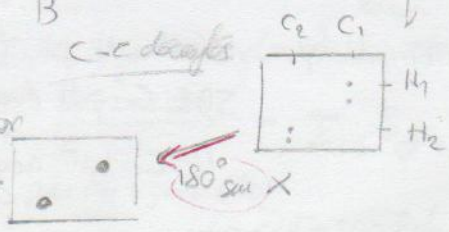


INEPT Refoc. A B

découplage DEC

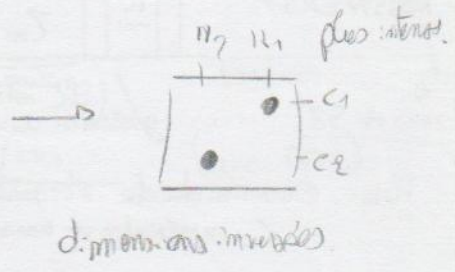
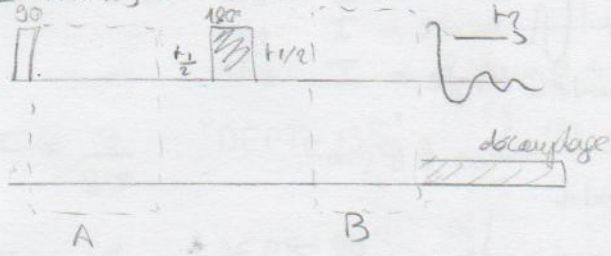
Comment découpler en dimension indirecte ?

couplage J refocalisé au moment (large).

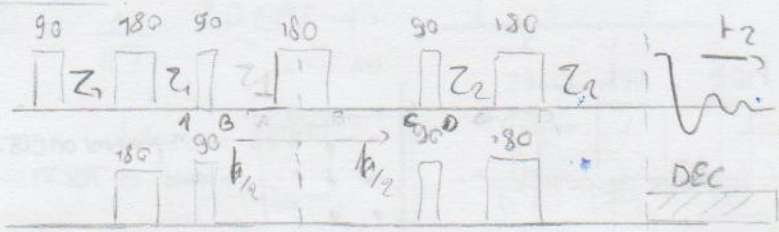


(dans une dimension sachant pas de découplage des H.)

En realité, détect en inverse: "H plus sensible"



HSQC:



Ω_S
 Ω_I } dépl. X.

en A: $\cos(2\pi J Z_1) I_y - \sin(2\pi J Z_1) I_x S_z$

en B: l'imp. ant. phase $\rightarrow -\sin(2\pi J Z_1) 2 I_z S_x$

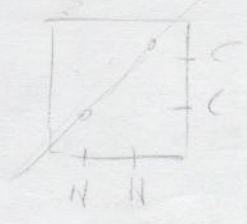
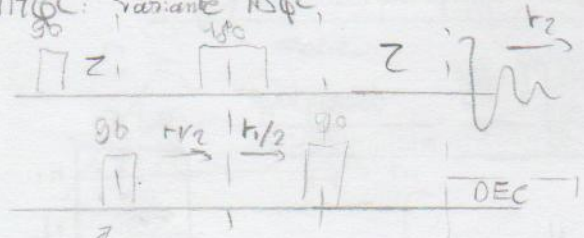
↳ pdt $t_1 \rightarrow$ pas d'évolution selon J (refocaliser)

en C: $\cos(\Omega_S t) \sin(2\pi J Z_1) 2 I_z S_y - \sin(\Omega_S t) \sin(2\pi J Z_1) 2 I_z S_x$

en D: $-\cos(\Omega_S t) \sin(2\pi J Z_1) 2 I_y S_z$

donnée intermédiaire pour récupérer le signal

HMQC: variante HSQC



création de cohérence à double quanta.

éléments de base: Echo de spin INEPT, antiphase
DEC pdt éval \rightarrow indirect
DEC pdt acq \rightarrow direct

Détecter e^- dans des complexes paramagnétiques (radicaux et métaux de transition) au sens de spin d'où \rightarrow pour mes RPE.

I Introduction

II Hamiltonien de spin élec.

1. Moment magn. de spin
 e^- spin 1/2 $m_s = \pm 1/2$ $\vec{p}_s = \frac{-e\hbar}{2m_e} \vec{S}$ m.m. de spin

expérimentalement, $\vec{\mu}_s = -\frac{g\mu_B}{\hbar} \vec{S}$ ($\vec{\mu}_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$)
 Bohr

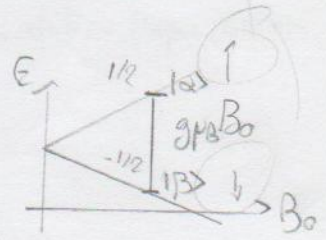
$g = 2,0023193$ pour l' e^- libre
 facteur de Landé, correction de l'anomalie magn. de l' e^- .

2. Effet Zeeman e^-

$\mathcal{H} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_0$ $\vec{B}_0 \parallel \vec{e}_z$

$\mathcal{H} = g\mu_B m_s B_0$ avec $S_z = m_s \hbar$.

équivalents possible \rightarrow bien bas, 2 en haut.



3. RPE vs RMN.

$|g\mu_B| > 680 |\mu_N|$ (\leftarrow rapport m/q)

$|X_{el}| = \frac{g_e \mu_B}{\hbar}$

	RMN	RPE	
freq	MHz \rightarrow	GHz (pandas)	
pulse	μ \rightarrow	ms	
champ	qT \rightarrow	kG	(1T = 10^4 G) (unités CGS)

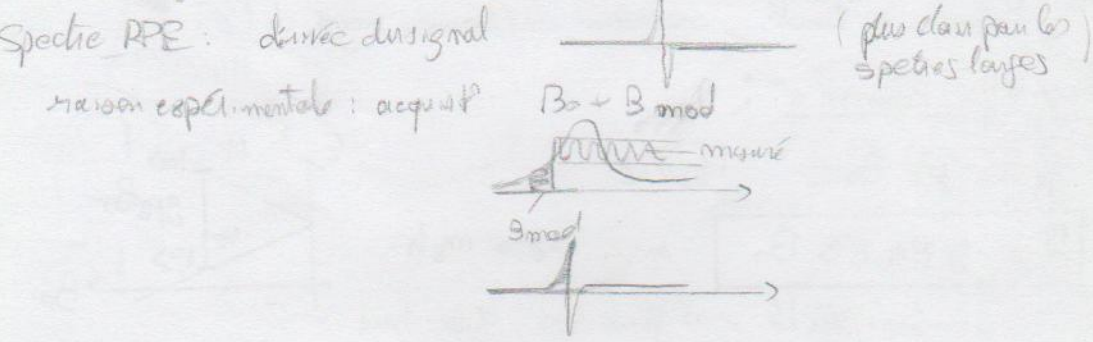
Rmq: $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e C}$ unités CGS ou $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ en SI

RPE acquisition en mode CW (continu)
 mais se fait de plus en plus en pulsé (contrôle des pulses en ns à partir des années 2000)

Paramètre	NT	bas champ		
Relevés en: $\frac{\Delta\eta}{\eta}$	à 300K	9 GHz	0,0008	(RPE)
		14,5 MHz	$4,2 \cdot 10^{-6}$	(RMN)
	BT	à 4,5K	263 GHz	0,99996
			400 GHz	$6,3989 \cdot 10^{-3}$

Détails expérimentaux: voir et dépend en fait de haut champ.

Rmq: RPE à balayage (continu):
 on travaille à fréquence fixe (expérimental limite, car résonance)
 or balayage en champ (inverse de la RMN balayage (plus utilisée)).



4) Couplage hyperfin

analyse tensorielle moyenne de la dérive

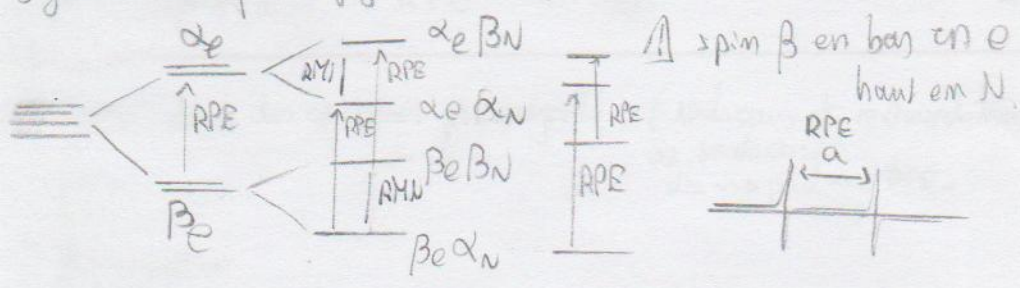
$$\mathcal{H} = g\mu_B B_0 S_z - g_N \mu_N B_0 I_z + \underbrace{a}_{\text{intr. hyperfine}} \hat{I} \cdot \hat{S}$$

Zeeman e^- Zeeman nucléaire lié au contact de Fermi
 est en RPE

$(a = 4,46 \text{ GHz pour } 1 \text{ H})$
 → densité de spins e^- non nulle au milieu du noyau (orbitales S)

méthode SORTO des Gr. Comp. Annam

Diagramme: identy a cause entre 2 spins.



\exists 2 autres interactions

anisotrope de g

ZFS

int entre plus spins e-

van poly/sl. des pour compléter.