Calcul de spectre RMN

Comme dans toute spectroscopie le calcul *a priori* des spectres de RMN à partir des fréquences de résonance et des couplages spin-spin nécessite un calcul quantique des valeurs propres de l'énergie, des états propres et des probabilités de transition, ces dernières donnant les intensités relatives des raies du spectre.

Prétendant que tout le monde n'est pas à l'aise avec la méthode, nous nous proposons de le faire *in extenso* pour un spin 1/2 unique et pour un système à deux spins couplés. Nous commencerons par un bref rappel de mécanique quantique.

Rappel de Mécanique Quantique

En mécanique quantique, l'état d'un système peut être représenté par un vecteur dans un espace aux propriétés particulières, appelé espace de Hilbert.

Les propriétés physiques mesurables sont, elles, représentées par des opérateurs linéaires agissant dans ce même espace. Ces opérateurs transforment un vecteur en un autre vecteur du même espace.

Dirac a introduit une notation, finalement assez commode, dans laquelle il distingue deux espèces de vecteurs : les vecteurs "ket", notés $|\varphi\rangle$, et les vecteurs "bra", notés $\langle\varphi|$, qui sont les complexes conjugués des précédents.

Le produit scalaire d'un vecteur, $|\varphi\rangle$, par un autre vecteur, $|\psi\rangle$, dans cet ordre, est écrit sous la forme : $\langle\varphi|\psi\rangle$. Ce produit scalaire est un nombre qui peut être complexe.

Le produit scalaire d'un vecteur $|\varphi\rangle$ par lui-même, $\langle\varphi|\varphi\rangle$, est un nombre réel et positif, dont la racine carrée est appelée la norme de $|\varphi\rangle$.

Un opérateur **A** (les opérateurs sont traditionnellement écrits en gras) agissant sur un ket, ou un bra, fournit un autre ket ou un autre bra respectivement :

$$\mathbf{A}|\psi\rangle=|\psi'\rangle \quad , \quad \langle\varphi|\mathbf{A}=\langle\varphi'|$$

Par définition les produits scalaires de φ avec ψ' et de φ'avec ψ sont égaux et on les écrit de la manière suivante :

$$\langle\varphi|\psi'\rangle=\langle\varphi'|\psi\rangle=\langle\varphi|\mathbf{A}|\psi\rangle$$

Dans cet espace où nous travaillons, l'espace de Hilbert, on peut définir comme dans tout espace un ensemble complet de vecteurs unités orthogonaux, notés $|1\rangle,|2\rangle,|3\rangle,...,|i\rangle,...|n\rangle$, que l'on appelle une base orthonormée de l'espace : $\langle i|j\rangle=\delta_{ij}$, où δ_{ij} s'appelle le symbole de Kronecker, lequel est égal à 1 si i=j, et à 0 si i≠j. Un quelconque vecteur $|\varphi\rangle$ peut être écrit dans cette base comme une combinaison linéaire des vecteurs unités selon l'expression :

$$|\varphi\rangle = \sum_1^n C_i|i\rangle = C_1|1\rangle + C_2|2\rangle + C_3|3\rangle ... + C_n|n\rangle$$

Ici les coefficients C_i apparaissent comme les composantes de $|\varphi\rangle$ dans la base $|i\rangle$. On peut donc exprimer aussi ces coefficients comme le produit scalaire de i par φ :

$$\langle i|\varphi\rangle = C_i$$

En manipulant ces deux dernière relations on peut écrire :

$$|\varphi\rangle = \sum_i \langle i|\varphi\rangle|i\rangle = \sum_i |i\rangle\langle i|\varphi\rangle$$

De cette manipulation ressort un nouvel objet, $|i\rangle\langle i|$. Cet objet peut être vu comme un opérateur puisqu'il agit sur φ pour redonner un vecteur de la manière suivante :

$$|i\rangle\langle i|\varphi\rangle = \langle i|\varphi\rangle|i\rangle = C_i|i\rangle$$

Cet opérateur, agissant sur $|\varphi\rangle$, fournit comme valeur propre la composante du vecteur $|\varphi\rangle$ le long du vecteur unité i de la base. On l'appellera donc opérateur de projection sur i. On peut démontrer que la somme des différents opérateurs de projection est égale à la matrice unité, propriété qui porte le nom de théorème de fermeture :

$$\sum_i |i\rangle\langle i| = \mathbf{1}$$

où **1**, écrit ainsi en gras, est là l'opérateur unité dont les propriétés sont :

$$\mathbf{1}|\varphi\rangle = |\varphi\rangle \quad \text{et} \quad \mathbf{A}.\mathbf{1} = \mathbf{1}.\mathbf{A} = \mathbf{A}$$

Dans une base orthonormée donnée, les nombres $\langle i|\mathbf{A}|j\rangle$ sont appelés les éléments matriciels de l'opérateur **A** dans cette base.

Quand un ket $|\varphi\rangle$ est tel que $\mathbf{A}|\varphi\rangle = a|\varphi\rangle$ ou a est un nombre, $|\varphi\rangle$ est dit être un vecteur propre de l'opérateur **A**, et a est appelé la valeur propre de **A** pour $|\varphi\rangle$.

Les opérateurs associés aux propriétés physiques, opérateurs dits hermitiques, ont des propriétés particulières en ce qui concerne les valeurs propres et les vecteurs propres :

1- Les différentes valeurs propres d'un opérateur hermitique sont réelles.
2- Les vecteurs propres correspondant à des valeurs propres distinctes sont orthogonaux.
3- Il est toujours possible de trouver une base orthonormée complète constituée de l'ensemble des vecteurs propres d'un tel opérateur.

Lorsque l'état d'un système est décrit par un vecteur propre $|i\rangle$ de l'opérateur **A**, la mesure de la propriété physique correspondante prend une valeur bien définie égale à la valeur propre a_i de **A** : $\langle i|\mathbf{A}|i\rangle = a_i$. Dans un cas plus général où le système est dans un état représenté par un ket $|\varphi\rangle$, la valeur moyenne mesurée pour la propriété **A** correspondra à $\langle\varphi|\mathbf{A}|\varphi\rangle$.

Un opérateur hermitique particulièrement important est l'opérateur énergie, ou Hamiltonien $\hbar\mathbf{H}$. Non seulement cet opérateur permet de calculer les valeurs propres de l'énergie, mais il permet aussi de calculer l'évolution de l'état d'un système (d'un ket) en fonction du temps en utilisant les équations de Schrödinger :

$$\hbar\mathbf{H}|\varphi\rangle = E|\varphi\rangle$$

et

$$d|\varphi\rangle/dt = -i\mathbf{H}|\varphi\rangle$$

Lorsque **H** est indépendant du temps cette dernière équation s'intègre facilement :

$$|\varphi(t)\rangle = \exp(-i\mathbf{H}t)|\varphi(0)\rangle$$

L'opérateur $\exp[-i\mathbf{H}t]$ a une propriété importante : il ne change pas la norme du vecteur sur lequel il agit. Ceci peut s'exprimer en comparant les normes :

$$\langle\varphi(t)|\varphi(t)\rangle = \langle\varphi(0)|\varphi(0)\rangle$$

Les opérateurs possédant cette propriété sont dits unitaires. Si $|\varphi(0)\rangle$ est un vecteur propre de **H** avec pour valeur propre ω, l'équation d'évolution ci-dessus devient :

$$|\varphi(t)\rangle=\exp(-i\omega t)|\varphi(0)\rangle$$

de tels états sont dit stationnaires. Ils correspondent à une énergie bien définie, $E = \hbar\omega$.

Quand **H** dépend du temps, l'énergie du système est mal définie. Un ket donné varie alors selon une loi : $|\varphi(t)\rangle=U(t)|\varphi(0)\rangle$, où $U(t)$ est encore un opérateur unitaire mais dont la forme peut être extrêmement compliquée.