

# Energie Magnétique

Pour un système de deux spins couplés en solvant isotrope classique, l'opérateur énergie contient trois termes :

- le terme Zeeman décrivant l'interaction entre les moments magnétiques et le champ  $B_0$ ,
- le terme d'écran électronique à l'origine du déplacement chimique,
- le terme de couplage spin-spin, appelé aussi couplage scalaire.

Les autres interactions magnétiques, le couplage dipolaire et l'éclatement quadrupolaires pour les noyaux de spin supérieur à 1/2, ne sont pas pris en compte pour le calcul des spectres puisque ces termes sont en moyenne nuls en milieu isotrope. Notons quand même que ces termes devront être pris en compte si on travaille dans un milieu non isotrope (solide, cristaux liquides etc...).

Exprimons ces différents termes :

## Terme Zeeman

Classiquement l'énergie d'un moment magnétique dans un champ est donnée par le produit scalaire :  $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$ . En utilisant le principe de correspondance, c'est-à-dire en remplaçant les termes de l'équation classique par leur équivalent quantique, on obtient l'opérateur énergie ou Hamiltonien :

$H_z = -h\gamma \vec{I} \cdot \vec{B}_0$ , où  $\vec{I}$  est maintenant le vecteur opérateur spin. Nous simplifions cette équation en admettant que l'on sait réaliser un champ infiniment homogène dans la direction z du laboratoire, c'est-à-dire que nous supposons que les composantes du champ sont  $B_x=B_y=0$  et  $B_z=B_0$ . Le produit scalaire devient alors :

$$H_z = -h\gamma B_0 I_z$$

Ici l'unité d'énergie est le joule. Comme dans notre système nous avons deux noyaux, il convient d'ajouter les termes Zeeman des deux spins :

$$H_z = -h\gamma_1 B_0 I_{z1} - h\gamma_2 B_0 I_{z2}$$

## Terme d'écran électronique

Il s'agit d'un champ magnétique, dû à l'effet de  $B_0$  sur les électrons de l'environnement immédiat des noyaux. Ce champ,  $b_i$ , s'oppose à  $B_0$ , il est donc dirigé selon  $-z$ , et il est proportionnel à  $B_0$  au travers d'une constante,  $\sigma_i$ , appelée constante d'écran du noyau considéré qui est en fait la moyenne isotrope du tenseur d'écran électronique :

$$H_\sigma = h\gamma \sigma_i B_0 I_{zi}$$

Pour deux spins, cette interaction s'écrit :

$$H_\sigma = h\gamma \sigma_1 B_0 I_{z1} + h\gamma \sigma_2 B_0 I_{z2}$$

Les termes Zeeman et écran électronique peuvent être regroupés puisqu'ils mettent en jeu les même opérateurs de spin :

$$H_\delta = H_z + H_\sigma = -h\gamma_1 B_0 (1 - \sigma_1) I_{z1} - h\gamma_2 B_0 (1 - \sigma_2) I_{z2}$$

Ici l'énergie est toujours en joules. En se rappelant en plus que la fréquence de résonance RMN d'un noyau est égale à  $\nu_i = \gamma_i B_0 (1 - \sigma_i) / 2\pi$ , on peut écrire :

$$H_\delta = -h\nu_1 I_{z1} - h\nu_2 I_{z2}$$

relation dans laquelle  $\nu_1$  et  $\nu_2$  sont les fréquences de résonance de nos deux noyaux.

Lorsqu'on voudra exprimer l'énergie en terme de fréquence on écrira bien sûr:

$$H'_\delta = -\nu_1 I_{z1} - \nu_2 I_{z2}$$

et si l'énergie doit être exprimée en radians par secondes :

$$H''_\delta = -\omega_1 I_{z1} - \omega_2 I_{z2} \quad \text{ou} \quad \omega_1 I_{z1} + \omega_2 I_{z2}$$

le signe dépendra ici de la convention de signe choisie pour les rotations : négatif avec la convention des physiciens et positif avec la convention des mathématiciens (sens inverse des aiguilles d'une montre). En RMN c'est en général la seconde option qui est choisie.

## Terme de couplage scalaire

Ce terme est beaucoup plus complexe et nous n'en avons pas de représentation classique. Il fait intervenir deux opérateurs de spin puisque ce couplage correspond à l'interaction, via les électrons de liaison, entre les deux moments magnétiques que sont nos noyaux :

$$\mathbf{H}_J = h\tilde{\mathbf{I}}_1\tilde{\mathbf{J}}_{12}\tilde{\mathbf{I}}_2$$

Dans cette relation très générale,  $J_{12}$  surmonté d'un  $\sim$  n'est pas un nombre, mais un tenseur de rang deux. Heureusement diverses simplifications peuvent être faites. Tout d'abord, cette interaction étant toute petite par rapport à l'énergie Zeeman, elle est traitée comme une simple perturbation. En conséquence, dans l'expression générale du terme de couplage scalaire, seuls les termes qui commutent avec  $\mathbf{H}_z$  sont conservés, car ce sont les seuls que l'on puisse mesurer en même temps que cette interaction, les autres étant indéfinis au sens de l'incertitude d'Eisenberg. Par ailleurs, on doit tenir compte du fait que nous opérons en solvant isotrope et que les molécules bougent aléatoirement selon un mouvement Brownien. Tous calculs faits, le terme de couplage est égal à :

$$\mathbf{H}_J = hJ_{12}(\mathbf{I}_{z1}\mathbf{I}_{z2} + \mathbf{I}_{x1}\mathbf{I}_{x2} + \mathbf{I}_{y1}\mathbf{I}_{y2})$$

Dans cette équation  $J_{12}$  est cette fois un nombre, la valeur moyenne isotrope du couplage spin-spin, c'est-à-dire le tiers de la trace du tenseur de couplage.  $J_{12}$  s'appelle la constante de couplage entre les noyaux 1 et 2. Elle est exprimée en hertz.

## Energie totale

L'opérateur énergie totale correspond à la somme des différents termes. On l'exprime généralement en unité de fréquence, en hertz, en divisant par la constante de Planck :

$$\mathbf{H}'_T = \mathbf{H}'_\delta + \mathbf{H}'_J = -\nu_1\mathbf{I}_{z1} - \nu_2\mathbf{I}_{z2} + J_{12}(\mathbf{I}_{z1}\mathbf{I}_{z2} + \mathbf{I}_{x1}\mathbf{I}_{x2} + \mathbf{I}_{y1}\mathbf{I}_{y2})$$

Par la suite on omettra le prime, mais on se rappellera que l'on travaille en hertz.

C'est cet opérateur énergie dont nous recherchons les valeurs propres suivant l'équation :  $\mathbf{H}_T|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$  ou, ce qui revient au même,  $\langle\Psi|\mathbf{H}_T|\Psi\rangle = E$ . Dans cette équation très condensée,  $|\Psi\rangle$  représente l'ensemble des vecteurs propres de  $\mathbf{H}_T$  et  $E$  l'ensemble des valeurs propres associées de l'opérateur énergie.

Pour notre système à deux spins nous disposons d'une base de l'espace des états, la base construite dans le paragraphe précédent à partir du produit direct des deux bases des spins individuels  $|\alpha\alpha\rangle, |\alpha\beta\rangle, |\beta\alpha\rangle, |\beta\beta\rangle$ . Il est important de remarquer que nous ne savons pas pour l'instant si cette base est la base propre de l'opérateur énergie pour deux spins  $\mathbf{H}_T$ . Pour le savoir exprimons l'opérateur énergie dans cette base, ce qui est simple puisque nous connaissons tous les opérateurs dans celle-ci :

$$\mathbf{H}_T \begin{pmatrix} |\alpha\alpha\rangle \\ |\alpha\beta\rangle \\ |\beta\alpha\rangle \\ |\beta\beta\rangle \end{pmatrix} = \left( -\frac{\nu_1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} - \frac{\nu_2}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} + \frac{J_{12}}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \right) \begin{pmatrix} |\alpha\alpha\rangle \\ |\alpha\beta\rangle \\ |\beta\alpha\rangle \\ |\beta\beta\rangle \end{pmatrix}$$

soit, en additionnant les termes :

$$\mathbf{H}_T \begin{pmatrix} |\alpha\alpha\rangle \\ |\alpha\beta\rangle \\ |\beta\alpha\rangle \\ |\beta\beta\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{-\nu_1 - \nu_2}{2} + \frac{J_{12}}{4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-\nu_1 + \nu_2}{2} - \frac{J_{12}}{4} & \frac{J_{12}}{2} & 0 \\ 0 & \frac{J_{12}}{2} & \frac{+\nu_1 - \nu_2}{2} - \frac{J_{12}}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{+\nu_1 + \nu_2}{2} + \frac{J_{12}}{4} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\alpha\alpha\rangle \\ |\alpha\beta\rangle \\ |\beta\alpha\rangle \\ |\beta\beta\rangle \end{pmatrix}$$

On s'aperçoit immédiatement que, dans cette base, la matrice représentative de l'énergie n'est pas diagonale. En particulier les vecteurs  $|\alpha\beta\rangle$  et  $|\beta\alpha\rangle$  ne sont pas vecteurs propres de l'opérateur énergie puisque  $\mathbf{H}_T|\alpha\beta\rangle = k|\alpha\beta\rangle + k'|\beta\alpha\rangle$ . Pour être vecteur propre de l'opérateur énergie, un vecteur doit avoir la propriété :  $\mathbf{H}_T|\varphi\rangle = k|\varphi\rangle$ . Ce n'est pas le cas ici parce que la matrice ci-dessus n'est pas diagonale dans la base choisie.

Deux cas vont se présenter à nous. Soit les termes non diagonaux peuvent être négligés, et nous allons tomber sur les lois d'approximation dites du premier ordre. Soit nous ne pouvons pas négliger les termes non diagonaux, et il faut alors diagonaliser la matrice pour obtenir les valeurs propres de l'énergie, puis rechercher la base des vecteurs propres dans laquelle l'opérateur énergie est diagonal. Ces vecteurs propres serviront à calculer les intensités relatives des transitions.

## Spectres du premier ordre : Système AX

Quelles sont les conditions à remplir pour que les éléments non diagonaux de la matrice ci-dessus soient négligeables ? Il suffit que ces éléments soient petits devant les éléments diagonaux en valeur absolue :

$$\left| \frac{-\nu_1 + \nu_2}{2} - \frac{J_{12}}{4} \right| \gg \left| \frac{J_{12}}{2} \right| \quad \text{et} \quad \left| \frac{+\nu_1 - \nu_2}{2} - \frac{J_{12}}{4} \right| \gg \left| \frac{J_{12}}{2} \right|$$

ce qui peut se résumer en une seule inégalité :

$$|\nu_1 - \nu_2| \gg |J_{12}|$$

On admettra que cette condition est remplie s'il y a un facteur 10 ou supérieur entre ces deux quantités.

Dans ces conditions la matrice ci-dessus est considérée comme quasi diagonale. Tout devient simple puisque dans ces conditions on peut admettre avec une bonne approximation que les éléments diagonaux sont les valeurs propres de l'énergie :

$$E_{\alpha\alpha} = \frac{-\nu_1 - \nu_2}{2} + \frac{J_{12}}{4}$$

$$E_{\alpha\beta} = \frac{-\nu_1 + \nu_2}{2} - \frac{J_{12}}{4}$$

$$E_{\beta\alpha} = \frac{+\nu_1 - \nu_2}{2} - \frac{J_{12}}{4}$$

$$E_{\beta\beta} = \frac{+\nu_1 + \nu_2}{2} + \frac{J_{12}}{4}$$

Les fréquences des transitions sont obtenues par différence entre les énergies des niveaux représentés par des vecteurs propres qui ne diffèrent que d'un spin, c'est-à-dire les transitions à un quantum :

$$E_{\alpha\beta} - E_{\alpha\alpha} = \nu_2 - \frac{J_{12}}{2}$$

$$E_{\beta\alpha} - E_{\alpha\alpha} = \nu_1 - \frac{J_{12}}{2}$$

$$E_{\beta\beta} - E_{\alpha\beta} = \nu_1 + \frac{J_{12}}{2}$$

$$E_{\beta\beta} - E_{\beta\alpha} = \nu_2 + \frac{J_{12}}{2}$$

On voit ici apparaître les lois de dédoublement classique de la RMN, avec deux doublets centrés sur les deux fréquences de résonance et séparés par la constante de couplage. C'est le système du premier ordre noté AX. Un tel spectre, simulé pour les valeurs  $(\nu_1 - \nu_2) = 100$  Hz et  $J_{12} = 2$  Hz est présenté à la fin du paragraphe.

## Calcul des intensités

Nous avons les positions des raies de résonance, mais quelle est l'intensité relative de ces raies ? Pour répondre à cette question, nous sommes obligés de revenir aux postulats de la mécanique quantique. Pour effectuer une mesure sur un système, nous sommes obligés de le perturber. En fait toute mesure est une perturbation d'un système et cette remarque est fondamentale. Imaginons que la perturbation associée à une mesure corresponde à une énergie représentée par un opérateur  $\mathbf{H}_p$ . Lorsque  $\mathbf{H}_p$  est indépendant du temps, la mécanique quantique, jointe à la théorie des perturbations, postule que la probabilité de transition entre deux états propres est donnée par la relation :

$$W_{ij} \propto \left| \langle \Psi_i | \mathbf{H}_p | \Psi_j \rangle \right|^2$$

Dans cette relation  $W_{ij}$  est la probabilité de la transition entre les états représentés par les vecteurs propres  $|\Psi_i\rangle$  et  $|\Psi_j\rangle$ . Un calcul des intensités relatives des raies de résonance, c'est-à-dire des

probabilités de transitions relatives, nécessite donc la connaissance de  $\mathbf{H}_p$  et des vecteurs propres. Dans l'hypothèse du premier ordre, les vecteurs propres sont :  $|\alpha\alpha\rangle, |\alpha\beta\rangle, |\beta\alpha\rangle, |\beta\beta\rangle$ .

Cherchons l'opérateur représentant la perturbation énergétique associée à l'excitation RMN,  $\mathbf{H}_p$ .

Pendant l'excitation RMN, en plus du champ statique  $B_0$ , nous créons un champ magnétique  $B_1$ , perpendiculaire à  $B_0$  et tournant à la fréquence de Larmor des spins excités. Le champ total  $B_T$  auquel sont soumis les spins a donc pour composantes :

$$\begin{matrix} \mathbf{r} \\ \mathbf{B}_T \end{matrix} \left| \begin{array}{l} B_x = B_1 \cos(\omega_i t) \\ B_y = B_1 \sin(\omega_i t) \\ B_z = B_0 \end{array} \right.$$

où  $\omega_i$  est la fréquence de Larmor du noyau considéré en radians par secondes. L'énergie magnétique d'interaction entre un moment et un champ est toujours le produit scalaire entre le moment magnétique et le champ avec le signe moins :  $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ . Donc l'opérateur associé est :

$$\mathbf{H}_p = -\hbar\gamma_i \vec{\mathbf{I}}_i \cdot \vec{B}_T$$

$\mathbf{H}_p$  dépend donc du temps, puisque les composantes de  $B_T$  dépendent du temps. Dans ces conditions le calcul des probabilités de transitions va être très compliqué et la relation ci-dessus ne peut pas être utilisée. Ce calcul serait beaucoup plus simple si on pouvait trouver un moyen de rendre  $\mathbf{H}_p$  indépendant du temps. Ceci est possible en se plaçant dans le repère tournant à la fréquence de Larmor du spin. En effet dans ce repère, les moments magnétiques et le champ  $B_1$  sont fixes et le champ effectif le long de z est nul. Donc  $B'_T$  dans le repère tournant a pour composantes :

$$\begin{matrix} \mathbf{r} \\ \mathbf{B}'_T \end{matrix} \left| \begin{array}{l} B'_x = B_1 \\ B'_y = 0 \\ B'_z = 0 \end{array} \right.$$

Du coup, dans le repère tournant, l'opérateur  $\mathbf{H}'_p$  représentant l'énergie pendant la perturbation de mesure est indépendant du temps :

$$\mathbf{H}'_p = -\hbar\gamma B_1 \mathbf{I}_x$$

Notons qu'il n'y a aucune contre-indication à faire ce calcul dans le repère tournant dans la mesure où on ne recherche que les intensités relatives des raies de RMN. Le calcul dans ce repère conduit aux mêmes résultats que si on l'avait fait dans le repère fixe.

Dans le cas du système à deux spins, les deux noyaux sont excités en même temps et donc l'opérateur excitation pendant la mesure est la somme :

$$\mathbf{H}'_p = -\hbar\gamma B_1 (\mathbf{I}_{x1} + \mathbf{I}_{x2})$$

La probabilité de transition RMN s'écrira donc :

$$W_{ij} \propto \left| \langle \Psi_i | \mathbf{I}_{x1} + \mathbf{I}_{x2} | \Psi_j \rangle \right|^2$$

Dans cette expression, les termes constants dans  $\mathbf{H}'_p$  ont été intégrés dans le coefficient de proportionnalité puisque, encore une fois, nous ne nous intéressons qu'aux intensités relatives.

Utiliser cette formule est simple si on se rappelle que  $\mathbf{I}_x |\alpha\rangle = |\beta\rangle/2$  et  $\mathbf{I}_x |\beta\rangle = |\alpha\rangle/2$ . Par exemple, pour la probabilité de transition  $W_{12}$  de  $|\alpha\alpha\rangle$  vers  $|\alpha\beta\rangle$  on obtient :

$$W_{12} \propto \left( \langle \alpha\alpha | \mathbf{I}_{x1} + \mathbf{I}_{x2} | \alpha\beta \rangle \right)^2 = \left( \langle \alpha\alpha | \mathbf{I}_{x1} | \alpha\beta \rangle + \langle \alpha\alpha | \mathbf{I}_{x2} | \alpha\beta \rangle \right)^2 = \left( \frac{1}{2} \langle \alpha\alpha | \beta\beta \rangle + \frac{1}{2} \langle \alpha\alpha | \alpha\alpha \rangle \right)^2 = \frac{1}{4}$$

les vecteurs propres étant orthonormés. On trouverait de même :

$$W_{13} \propto \left( \langle \alpha\alpha | \mathbf{I}_{x1} + \mathbf{I}_{x2} | \beta\alpha \rangle \right)^2 = \frac{1}{4}$$

$$W_{24} \propto \left( \langle \alpha\beta | \mathbf{I}_{x1} + \mathbf{I}_{x2} | \beta\beta \rangle \right)^2 = \frac{1}{4}$$

$$W_{34} \propto \left( \langle \beta\alpha | \mathbf{I}_{x1} + \mathbf{I}_{x2} | \beta\beta \rangle \right)^2 = \frac{1}{4}$$

Pour les autres probabilités de transitions,  $W_{14}$  ou  $W_{23}$ , on trouve zéro. Les probabilités des quatre transitions calculées ci-dessus, et donc les intensités des 4 raies du spectre, sont égales. On retrouve bien les lois du premier ordre et le spectre associé pour deux spins couplés au premier ordre.

Examinons maintenant le cas où l'approximation du premier ordre n'est plus acceptable.

## Spectres du second ordre : Système AB.

Lorsque la condition  $|v_1 - v_2| \gg |J_{12}|$  n'est plus satisfaite, les éléments non diagonaux de  $\mathbf{H}_T$  ne sont pas négligeables devant les éléments diagonaux et nous devons en tenir compte.

$$\mathbf{H}_T \begin{pmatrix} |\alpha\alpha\rangle \\ |\alpha\beta\rangle \\ |\beta\alpha\rangle \\ |\beta\beta\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{-v_1 - v_2}{2} + \frac{J_{12}}{4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-v_1 + v_2}{2} - \frac{J_{12}}{4} & \frac{J_{12}}{2} & 0 \\ 0 & \frac{J_{12}}{2} & \frac{+v_1 - v_2}{2} - \frac{J_{12}}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{+v_1 + v_2}{2} + \frac{J_{12}}{4} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\alpha\alpha\rangle \\ |\alpha\beta\rangle \\ |\beta\alpha\rangle \\ |\beta\beta\rangle \end{pmatrix}$$

Dans cette équation, on peut s'apercevoir que les vecteurs  $|\alpha\alpha\rangle$  et  $|\beta\beta\rangle$  sont toujours vecteurs propres puisque il n'y a pas d'éléments non diagonaux sur la ligne qui leur correspond. Par contre  $|\alpha\beta\rangle$  et  $|\beta\alpha\rangle$  ne le sont pas. Pour calculer les valeurs propres et les vecteurs propres on procède de la manière suivante.

### Valeurs propres de l'énergie

Les valeurs propres sont les solutions en E qui annulent le déterminant de la matrice :

$$\begin{vmatrix} \left( \frac{-v_1 + v_2}{2} - \frac{J_{12}}{4} \right) - E & \frac{J_{12}}{2} \\ \frac{J_{12}}{2} & \left( \frac{+v_1 - v_2}{2} - \frac{J_{12}}{4} \right) - E \end{vmatrix} = 0$$

En faisant les produits croisés cela revient à la recherche des racines de l'équation du second degré :

$$\left\{ \left( \frac{-v_1 + v_2}{2} - \frac{J_{12}}{4} \right) - E \right\} \left\{ \left( \frac{+v_1 - v_2}{2} - \frac{J_{12}}{4} \right) - E \right\} - \frac{J_{12}^2}{4} = 0$$

soit :

$$E^2 + E \left( \frac{J_{12}}{2} \right) - \frac{1}{4} \left[ (v_1 - v_2)^2 + \frac{3J_{12}^2}{4} \right] = 0$$

Cette équation, de la forme  $ax^2 + bx + c = 0$ , admet toujours deux racines  $E_2$  et  $E_3$  car  $\Delta > 0$  :

$$E_2 = -\frac{J_{12}}{4} + \frac{\sqrt{(v_1 - v_2)^2 + J_{12}^2}}{2}$$

$$E_3 = -\frac{J_{12}}{4} - \frac{\sqrt{(v_1 - v_2)^2 + J_{12}^2}}{2}$$

$E_2$  et  $E_3$  sont les valeurs propres de l'énergie dans les conditions du second ordre. Nous pouvons alors calculer les fréquences des transitions à 1 quantum :

$$E_2 - E_{|\alpha\alpha\rangle} = \frac{1}{2}(v_1 + v_2) + \frac{\sqrt{(v_1 - v_2)^2 + J_{12}^2}}{2} - \frac{J_{12}}{2}$$

$$E_3 - E_{|\alpha\alpha\rangle} = \frac{1}{2}(v_1 + v_2) - \frac{\sqrt{(v_1 - v_2)^2 + J_{12}^2}}{2} - \frac{J_{12}}{2}$$

$$E_{|\beta\beta\rangle} - E_2 = \frac{1}{2}(v_1 + v_2) - \frac{\sqrt{(v_1 - v_2)^2 + J_{12}^2}}{2} + \frac{J_{12}}{2}$$

$$E_{|\beta\beta\rangle} - E_3 = \frac{1}{2}(v_1 + v_2) + \frac{\sqrt{(v_1 - v_2)^2 + J_{12}^2}}{2} + \frac{J_{12}}{2}$$

Il y a toujours quatre transitions possibles, mais leurs positions ne sont plus exprimées de manière aussi simple que dans l'approximation du premier ordre. Notons quand même que si  $|\nu_1 - \nu_2| \gg |J_{12}|$  on pourra négliger le carré de  $J_{12}$  devant  $(\nu_1 - \nu_2)^2$  sous la racine, et on retrouve alors les résultats de l'approximation du premier ordre.

## Vecteurs propres

Pour calculer les probabilités de transition, nous avons besoin des vecteurs propres. Dans la situation du second ordre  $|\alpha\beta\rangle$  et  $|\beta\alpha\rangle$  ne sont pas vecteurs propres de l'opérateur énergie. Un peu à la manière de deux formes résonantes en chimie, ni  $|\alpha\beta\rangle$  ni  $|\beta\alpha\rangle$  ne représentent bien la réalité, laquelle doit se trouver entre ces deux formes limites. Une forme générale des vecteurs propres intermédiaires recherchés est fournie par une combinaison linéaire de ces deux vecteurs

$$|\Psi_i\rangle = c_1|\alpha\beta\rangle + c_2|\beta\alpha\rangle$$

Dans cette expression, les nombres  $c_1$  et  $c_2$  sont tels que  $c_1^2 + c_2^2 = 1$ , de manière à ce que ces nouveaux vecteurs soient normalisés à 1. Nous devons maintenant écrire que le vecteur noté  $|\Psi_2\rangle$  est vecteur propre pour la valeur propre  $E_2$ . Si  $|\Psi_2\rangle$  est vecteur propre de l'énergie avec pour valeur propre  $E_2$ , alors :

$$\mathbf{H}_T|\Psi_2\rangle = E_2|\Psi_2\rangle$$

Développons cette expression en remplaçant  $|\Psi_2\rangle$  par sa valeur et nous obtiendrons une équation qui nous permettra de calculer  $c_1$  et  $c_2$ .

$$\mathbf{H}_T(c_1|\alpha\beta\rangle + c_2|\beta\alpha\rangle) = E_2(c_1|\alpha\beta\rangle + c_2|\beta\alpha\rangle) \text{ avec } c_1^2 + c_2^2 = 1$$

Ce système de deux équations nous permet de calculer  $c_1$  et  $c_2$  en fonction de  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  et  $J_{12}$ . Pour le faire sans trop de mal, il est commode de poser  $c_1 = \cos\theta$  et  $c_2 = \sin\theta$ , ce qui est légitime puisque  $\cos^2\theta + \sin^2\theta = 1$ . C'est une façon astucieuse de transformer ces deux équations en une seule où l'inconnue est maintenant  $\theta$  :

$$\mathbf{H}_T(\cos\theta|\alpha\beta\rangle + \sin\theta|\beta\alpha\rangle) = E_2(\cos\theta|\alpha\beta\rangle + \sin\theta|\beta\alpha\rangle)$$

Soit :

$$\cos\theta\mathbf{H}_T|\alpha\beta\rangle + \sin\theta\mathbf{H}_T|\beta\alpha\rangle = \cos\theta E_2|\alpha\beta\rangle + \sin\theta E_2|\beta\alpha\rangle$$

Développons le premier terme :

$$\cos\theta \cdot \left[ \left( \frac{-\nu_1 + \nu_2}{2} - \frac{J_{12}}{4} \right) |\alpha\beta\rangle + \frac{J_{12}}{2} |\beta\alpha\rangle \right] + \sin\theta \cdot \left[ \left( \frac{+\nu_1 - \nu_2}{2} - \frac{J_{12}}{4} \right) |\beta\alpha\rangle + \frac{J_{12}}{2} |\alpha\beta\rangle \right]$$

Rassemblons les termes coefficients des vecteurs  $|\alpha\beta\rangle$  et  $|\beta\alpha\rangle$  :

$$\left[ \left( \frac{-\nu_1 + \nu_2}{2} - \frac{J_{12}}{4} \right) \cos\theta + \frac{J_{12}}{2} \sin\theta \right] |\alpha\beta\rangle + \left[ \left( \frac{+\nu_1 - \nu_2}{2} - \frac{J_{12}}{4} \right) \sin\theta + \frac{J_{12}}{2} \cos\theta \right] |\beta\alpha\rangle$$

Le premier et le second membre de l'équation seront égaux si les coefficients des vecteurs sont égaux, c'est-à-dire si :

$$\left( \frac{-\nu_1 + \nu_2}{2} - \frac{J_{12}}{4} \right) \cos\theta + \frac{J_{12}}{2} \sin\theta = E_2 \cos\theta$$

$$\text{et} \quad \left( \frac{+\nu_1 - \nu_2}{2} - \frac{J_{12}}{4} \right) \sin\theta + \frac{J_{12}}{2} \cos\theta = E_2 \sin\theta$$

Retrouver  $\cos\theta$  et  $\sin\theta$  en fonction de  $J_{12}$ ,  $\nu_1$  et  $\nu_2$  n'est plus que de l'algèbre élémentaire et peut se faire de mille et une façons différentes. On peut par exemple multiplier la première équation par  $\cos\theta$  et la deuxième par  $\sin\theta$ . Après réarrangement on obtient :

$$\left( \frac{-\nu_1 + \nu_2}{2} - \frac{J_{12}}{4} \right) \cos^2\theta + \frac{J_{12}}{2} \sin\theta \cos\theta - E_2 \cos^2\theta = 0$$

$$\left( \frac{+\nu_1 - \nu_2}{2} - \frac{J_{12}}{4} \right) \sin^2\theta + \frac{J_{12}}{2} \sin\theta \cos\theta - E_2 \sin^2\theta = 0$$

Si l'on soustrait ces deux équations on obtient :

$$\left( \frac{-\nu_1 + \nu_2}{2} - \frac{J_{12}}{4} \right) \cos^2\theta - \left( \frac{+\nu_1 - \nu_2}{2} - \frac{J_{12}}{4} \right) \sin^2\theta - E_2 (\cos^2\theta - \sin^2\theta) = 0$$

ou encore :

$$\left( \cos^2\theta + \sin^2\theta \right) \left( \frac{-\nu_1 + \nu_2}{2} \right) - \left( \cos^2\theta - \sin^2\theta \right) \frac{J_{12}}{4} - E_2 (\cos^2\theta - \sin^2\theta) = 0$$

En se rappelant que  $\cos 2\theta = \cos^2\theta - \sin^2\theta$  on obtient :

$$\left(\frac{-v_1 + v_2}{2}\right) - \cos 2\theta \frac{J_{12}}{4} - E_2 \cos 2\theta = 0$$

équation que l'on peut résoudre en  $\cos 2\theta$  :

$$\cos 2\theta = \frac{v_2 - v_1}{\sqrt{(v_2 - v_1)^2 + J_{12}^2}}$$

Et sachant que  $\sin^2 2\theta = 1 - \cos^2 2\theta$ :

$$\sin 2\theta = \frac{J_{12}}{\sqrt{(v_2 - v_1)^2 + J_{12}^2}}$$

Ces deux dernières relations sont importantes puisqu'elles permettent de calculer l'angle  $\theta$  connaissant  $v_2 - v_1$  et  $J_{12}$  et donc d'écrire le vecteur propre associée à la valeur propre  $E_2$  :

$$|\Psi_2\rangle = \cos\theta|\alpha\beta\rangle + \sin\theta|\beta\alpha\rangle$$

$\cos\theta$  et  $\sin\theta$  étant calculés à partir des relations ci-dessus.

En procédant de même pour  $E_3$  on trouverait l'autre vecteur propre  $|\Psi_3\rangle$  :

$$|\Psi_3\rangle = -\sin\theta|\alpha\beta\rangle + \cos\theta|\beta\alpha\rangle$$

En guise d'exercice on pourra contrôler que les quatre vecteurs propres  $|\alpha\alpha\rangle$ ,  $|\Psi_2\rangle$ ,  $|\Psi_3\rangle$ ,  $|\beta\beta\rangle$  sont bien orthonormés.

### Calcul des intensités relatives

Maintenant que nous avons les vecteurs propres  $|\alpha\alpha\rangle$ ,  $|\Psi_2\rangle$ ,  $|\Psi_3\rangle$ ,  $|\beta\beta\rangle$  nous pouvons calculer les intensités relatives de la même façon que dans le cas du premier ordre. Par exemple, pour la transition  $|\Psi_2\rangle$  vers  $|\alpha\alpha\rangle$  :

$$W_{12} \propto \left(\langle\Psi_2|\mathbf{I}_{x1} + \mathbf{I}_{x2}|\alpha\alpha\rangle\right)^2 = \left[\left(\cos\theta\langle\alpha\beta| + \sin\theta\langle\beta\alpha|\right)\left(|\beta\alpha\rangle + |\alpha\beta\rangle\right)/2\right]^2 = \left(\frac{\cos\theta + \sin\theta}{2}\right)^2$$

soit finalement en se rappelant que  $2\sin\theta\cos\theta = \sin 2\theta$  :

$$W_{12} \propto (1 + \sin 2\theta)/4$$

où  $\sin 2\theta$  est égal au rapport calculé plus haut. On trouverait de même :

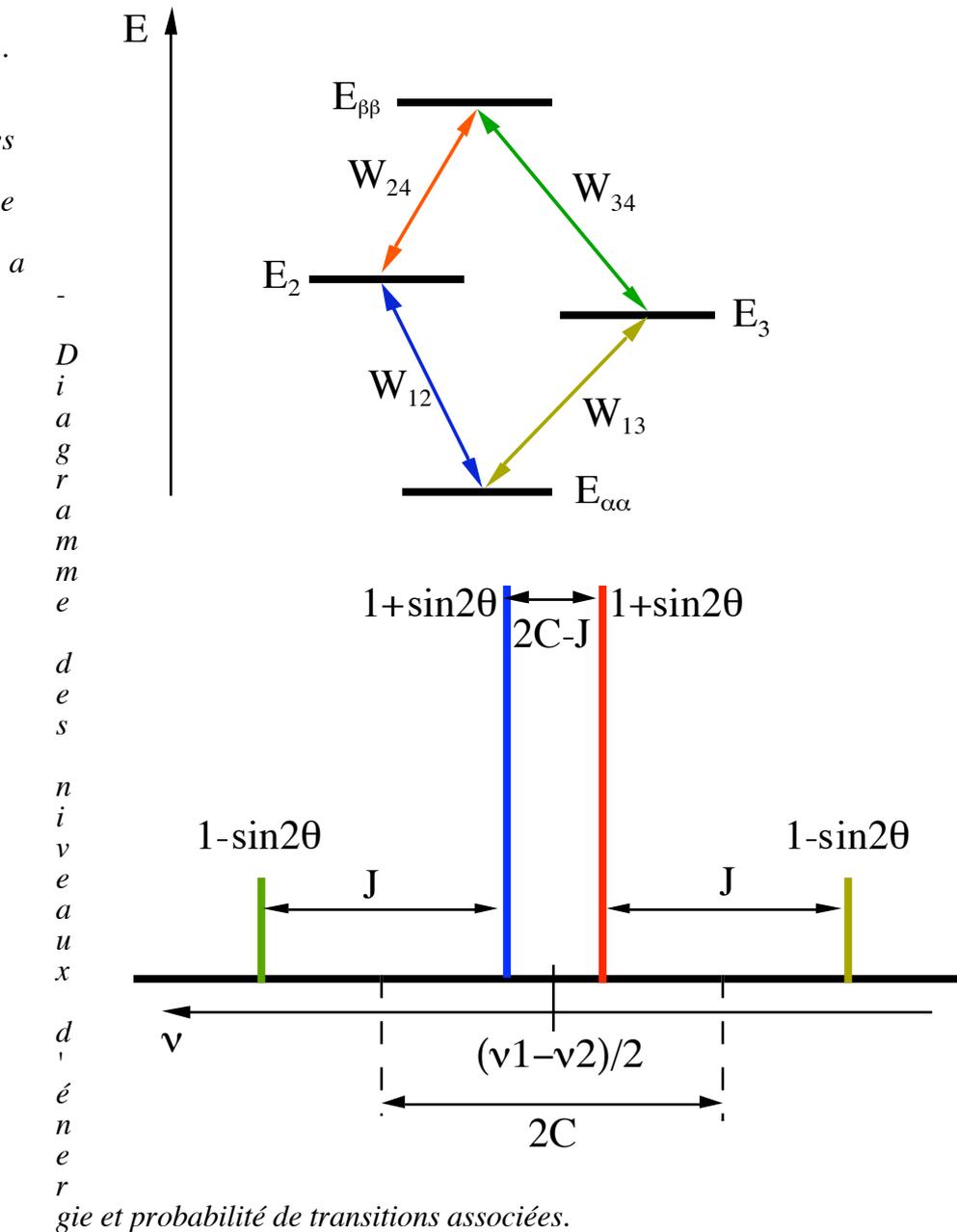
$$W_{13} \propto \left(\langle\Psi_3|\mathbf{I}_{x1} + \mathbf{I}_{x2}|\alpha\alpha\rangle\right)^2 = (1 - \sin 2\theta)/4$$

$$W_{24} \propto \left(\langle\Psi_2|\mathbf{I}_{x1} + \mathbf{I}_{x2}|\beta\beta\rangle\right)^2 = (1 - \sin 2\theta)/4$$

$$W_{34} \propto \left(\langle\Psi_3|\mathbf{I}_{x1} + \mathbf{I}_{x2}|\beta\beta\rangle\right)^2 = (1 + \sin 2\theta)/4$$

Le système à deux spins couplés au second ordre, appelé système AB, comporte donc 4 raies d'intensités maintenant inégales contrairement à ce qui avait été obtenu dans l'approximation du premier ordre. Les deux raies extérieures sont d'intensité plus faible que les raies internes. L'ensemble des résultats est schématisé ci-après.

**Figure 1.**  
Schéma récapitulatif de l'ensemble des résultats concernant le système AB.



b- Spectre théorique. Dans ce schéma la quantité  $2C = \sqrt{(\nu_1 - \nu_2)^2 + J_{12}^2}$  et  $J = J_{12}$ .

$$\sin 2\theta = \frac{J_{12}}{2C}, \quad \cos 2\theta = \frac{(\nu_1 - \nu_2)}{2C}$$

Remarquons ici encore que si le carré de  $J_{12}$  devient négligeable par rapport à  $(\nu_2 - \nu_1)^2$ ,  $\sin 2\theta$  tend vers 0 et on retrouve le résultat du premier ordre avec 4 raies d'intensités égales. De même, lorsque  $\sin 2\theta$  tend vers 0,  $\theta$  tend vers 0, et donc  $\sin \theta$  tend vers 0 et  $\cos \theta$  tend vers 1. Donc, à la limite, le vecteur propre  $|\Psi_2\rangle$  tend vers  $|\alpha\beta\rangle$  et  $|\Psi_3\rangle$  tend vers  $|\beta\alpha\rangle$  ce qui correspond encore au premier ordre. Ces deux remarques permettent de réaliser que le traitement ci-dessus est complètement général et englobe aussi bien le premier que le second ordre. En fait on passe continûment du premier au second ordre en fonction des valeurs relatives de  $(\nu_2 - \nu_1)$  et  $J_{12}$ .

### Spectre de deux noyaux équivalents : Système $A_2$

Un cas particulier intéressant, et important, concerne le cas de noyaux équivalents où les fréquences de résonances sont égales :  $\nu_2 = \nu_1$ . Dans ces conditions  $\sin 2\theta = 1$  et  $\cos 2\theta = 0$ . Donc  $2\theta = 90^\circ$  et  $\theta = 45^\circ$ , soit  $\cos\theta = \sin\theta = \sqrt{2}/2$ . Le spectre devient donc :

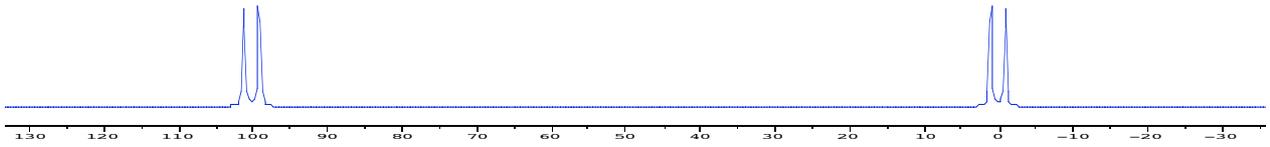
$$\begin{aligned} E_2 - E_{|\alpha\alpha\rangle} &= \nu_1 & W_{12} &= 1/2 \\ E_3 - E_{|\alpha\alpha\rangle} &= \nu_1 - J_{12} & W_{13} &= 0 \\ E_{|\beta\beta\rangle} - E_2 &= \nu_1 & W_{24} &= 1/2 \\ E_{|\beta\beta\rangle} - E_3 &= \nu_1 + J_{12} & W_{34} &= 0 \end{aligned}$$

On s'aperçoit que sur les quatre raies du système de deux spins équivalents, deux sont maintenant d'intensités nulles, et les deux autres d'intensités identiques sont à la même fréquence. Il y a là une sorte de dégénérescence spectrale. On ne verra plus qu'une seule raie centrée sur le déplacement chimique identique des deux noyaux. En plus on ne pourra plus mesurer le couplage scalaire entre ces deux noyaux puisque les raies qui pourraient le permettre sont d'intensités nulles.

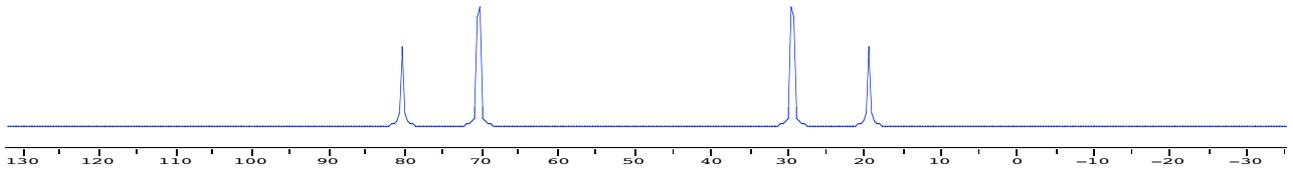
En fait les deux transitions d'intensité égale à zéro sont devenues interdites de symétrie. Ceci peut se constater en examinant les vecteurs propres quand  $\nu_2 = \nu_1$ .

$$\begin{array}{l} |\alpha\alpha\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle) \\ |\beta\beta\rangle \end{array} \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle)$$

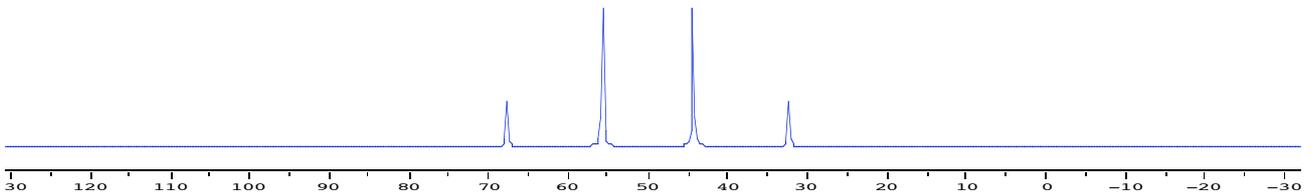
On reconnaît ici les trois vecteurs, appartenant à une représentation symétrique, caractéristiques des états triplets et le vecteur, appartenant à une représentation antisymétrique, caractéristique de l'état singulet. Cette terminologie, triplet-singulet, est celle qui est employée lorsqu'on traite ce même problème avec deux spins électroniques identiques en spectroscopie. Le résultat est le même ici car fondamentalement le problème est identique, que l'on considère des spins 1/2 nucléaires ou électroniques.



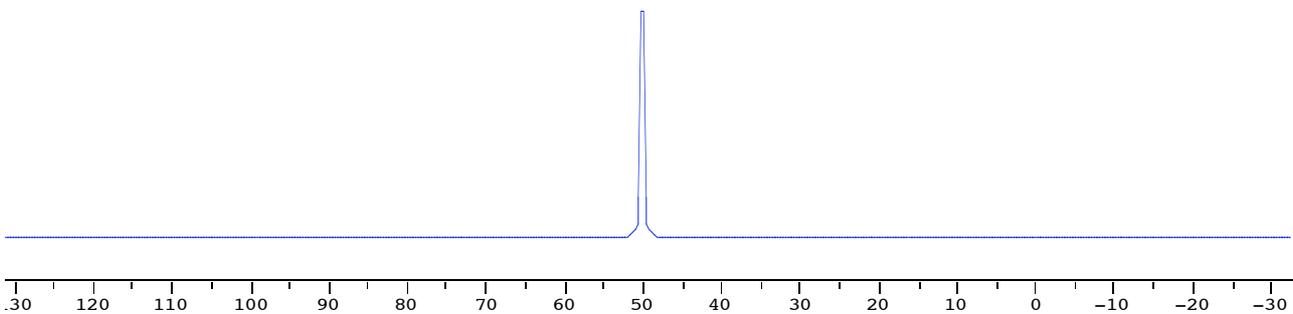
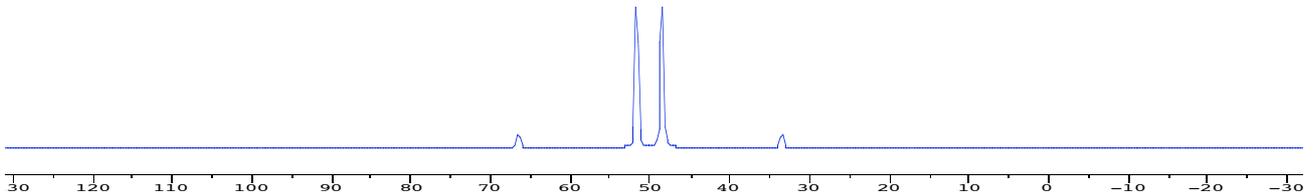
Système AX :  $\nu_1 - \nu_2 = 100$  Hz,  $J_{12} = 2$  Hz.



Système AB :  $\nu_1 - \nu_2 = 50$  Hz,  $J_{12} = 10$  Hz.



Système AB :  $\nu_1 - \nu_2 = 20$  Hz,  $J_{12} = 12$  Hz (notez que ce spectre ressemble à un quadruplet 1/3/3/1 que l'on peut confondre avec deux protons équivalents couplés à un  $\text{CH}_3$ ).



Système AB :  $\nu_1 - \nu_2 = 10$  Hz,  $J_{12} = 15$  Hz. Attention, quand le système est fortement du second ordre, les raies externes peuvent avoir une intensité très faible.

Système  $A_2$  :  $\nu_1 - \nu_2 = 0$  Hz,  $J_{12} = 15$  Hz. Le système est dégénéré. On ne voit plus le couplage entre les deux spins magnétiquement équivalents.