

PROGRAMMES POUR LES APPLICATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DE LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE

CLAUDE CHACHATY

claude.chachaty@wanadoo.fr

Un ensemble de programmes de simulation a été écrit en langage APL pour de multiples applications de la résonance magnétique à la physico-chimie de la matière condensée : phase liquide, milieux vitreux ou polycristallins et cristaux liquides. Ils concernent la résonance paramagnétique électronique (RPE)^(1,2) ainsi que la résonance et la relaxation magnétique nucléaires (RMN)^(1,3,4) dans les domaines où ces techniques sont complémentaires de la RPE. Les programmes sont répartis en plusieurs zones de travail (workspaces) spécialisées dont le contenu est résumé ici avec des exemples d'application.

Ces programmes ont pour but d'aider à l'analyse des spectres et de déterminer les paramètres spectroscopiques (tenseurs magnétiques) et dynamiques (temps de corrélation de réorientation) que l'on peut en extraire. Ils s'appliquent aux domaines suivants

- Spectres de radicaux, états triplets et biradicaux, ions paramagnétiques de spin électronique 1/2 (RPE) ou de n'importe quel noyau (RMN) en matrices rigides pour déterminer les paramètres spectroscopiques.

- Spectres de radicaux et biradicaux en phase liquide avec calcul des largeurs de raies en fonction des temps de corrélation de réorientation ainsi que de l'échange entre spins électroniques.

- Temps de relaxation T_1 et T_2 nucléaires en fonction des temps de corrélation de réorientation et des mouvements intramoléculaires dans les liquides et les cristaux liquides.

- Spectres RPE de sondes paramagnétiques nitroxydes et spectres de RMN de ^2H , ^{13}C et ^{31}P dans les cristaux liquides et les membranes biologiques, avec calcul des largeurs de raies en fonction des paramètres dynamiques. Les programmes correspondants s'appliquent en particulier aux radicaux ou molécules flexibles présentant un grand nombre de conformères.

Pour la plupart ces programmes présentent deux options :

- Simple simulation pour étudier l'effet de différents paramètres sur la forme d'un spectre et faire une évaluation préliminaire de leurs valeurs par comparaison avec le spectre expérimental.

- Optimisation des paramètres avec ajustement automatisé du spectre simulé au spectre expérimental en utilisant l'algorithme de Levenberg-Marquardt⁽⁵⁾.

Il existe plusieurs zones non décrites ici comportant des programmes utilitaires : fonctions graphiques, transformée de Fourier, déconvolution de spectres, échange de fichiers avec d'autres applications Windows etc...

Toutes les zones de travail existent en deux versions : APL2 (IBM) et APL+WIN (APL2000) et sont disponibles sur demande auprès de l'auteur qui assure l'aide scientifique et technique en particulier pour modifier un programme en vue d'une nouvelle application. Le logiciel APL lui-même ne peut être fourni avec les logiciels de RPE et de RMN. On peut se le procurer auprès d'IBM (www.ibm.com/software/ad/apl), d'APL2000 (www.apl2000.com) ou d'un fournisseur local.

Le choix d'APL comme langage de programmation est motivé par les raisons suivantes :

- Bien adapté à l'algèbre matricielle (APL = Array Programming Language) très utilisée en résonance magnétique.

- Programmation simplifiée par l'existence d'une variété d'opérateurs.

- Fonctionne en mode interactif permettant une comparaison rapide entre les données expérimentales et les données calculées avec un accès facile aux paramètres à modifier.

- Messages d'erreur très explicites permettant de poursuivre un calcul après correction.

L'utilisation des programmes nécessite seulement de connaître quelques symboles APL.

1 – Résonance Paramagnétique Electronique.

HRESOL - Spectres à haute résolution de radicaux en milieu fluide avec couplage hyperfin (CHF) de plusieurs noyaux de spin quelconque, avec prise en compte du déplacement de second ordre des raies de résonance et de la dépendance de leur largeur en fonction du nombre quantique magnétique M_I du noyau présentant le plus grand couplage hyperfin.

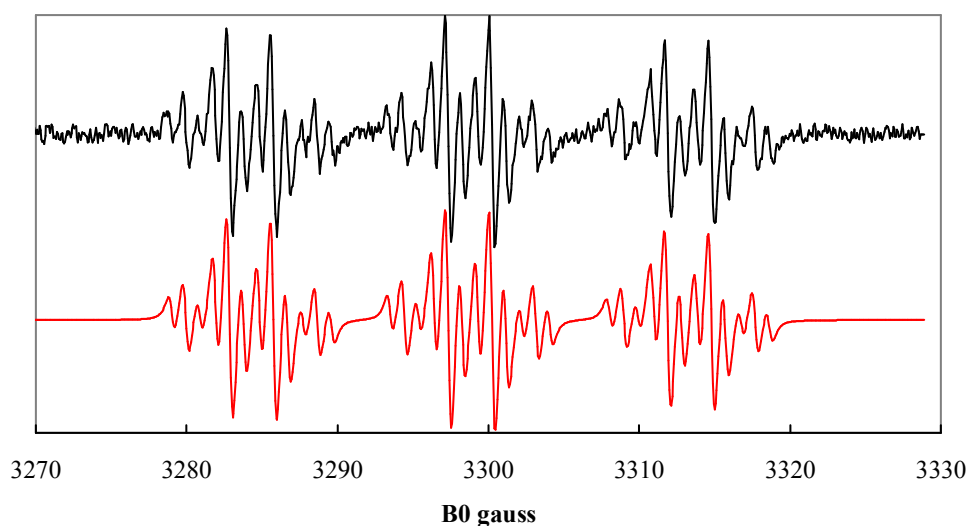


Figure 1. Spectres expérimental et simulé du radical $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{N}}\text{O}_2\text{H}$ dans le méthyltétrahydrofuranne irradié par γ à 77 K puis réchauffé à 295 K. Les valeurs optimisées des constantes de couplage hyperfin sont $a_{\text{N}} = 14.51 \text{ G}$, $a_{\text{H}}^{\text{O,P}} = 2.90 \text{ G}$, $a_{\text{H}}^{\text{m}} = -0.935 \text{ G}$.

RIGMAT- Concerne les spectres de radicaux ou ions de spin électronique $S = 1/2$ en matrice rigide vitreuse ou polycristalline dans les cas suivants:

- 1 – Anisotropie du tenseur spectroscopique \mathbf{g} sans couplage hyperfin.
- 2 – Anisotropie du tenseur \mathbf{g} et du ou des tenseur(s) de couplage hyperfin \mathbf{A} de 1 ou 2 noyaux avec déplacement du second ordre des raies de résonance, les axes principaux de ces tenseurs étant supposés communs.

Dans ces deux cas les valeurs principales optimisées des tenseurs \mathbf{g} et \mathbf{A} peuvent être obtenues par simulation automatisée des spectres.

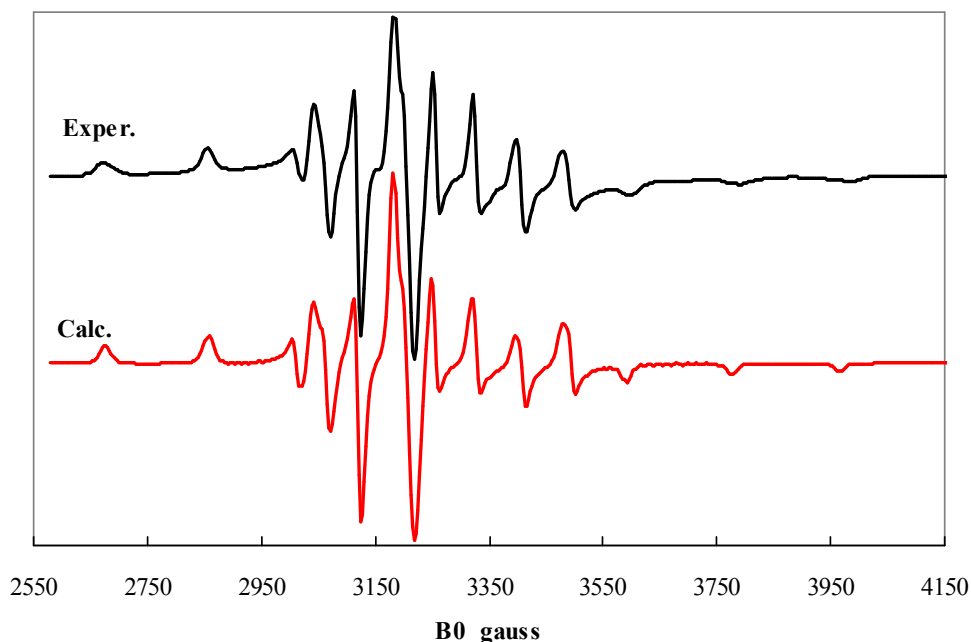


Figure 2. Spectre de l'ion VO_2^+ dans un gel réticulé de poly(4-vinyl pyridine) à 250 K.

Valeurs principales optimisées des tenseurs \mathbf{A} et \mathbf{g} :

$$a_{zz} = 184.1 \text{ G}, a_{yy} = 69.0 \text{ G}, a_{xx} = 64.5 \text{ G}, g_{zz} = 1.9377 \text{ G}, g_{yy} = 1.9730, g_{xx} = 1.9738.$$

L'axe Z est dirigé selon la liaison V-O.

- 3 – Orientations quelconques dans un référentiel moléculaire du tenseur \mathbf{g} et des tenseurs de couplage

hyperfin de plusieurs noyaux de spins quelconques. Pour les noyaux de spin $I = 1/2$ on prend en compte les raies satellites résultant des transitions " interdites " $\Delta M_S = \pm 1$, $\Delta M_I = \pm 1$. Les simulations de spectres sont basées sur le traitement par perturbation du second ordre de l'Hamiltonien de spin par Iwasaki (6).

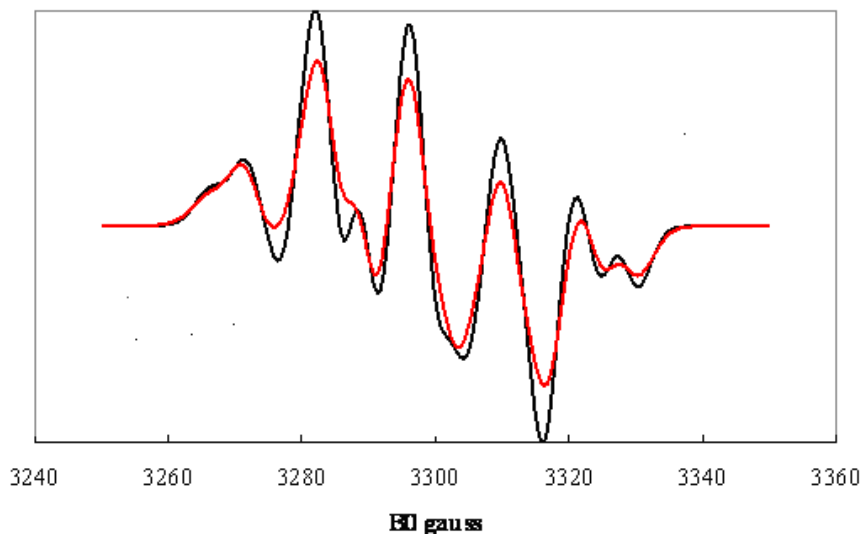


Figure 3. Spectre du radical allyle $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2^\bullet$ polyorienté

— : transitions $\Delta M_S = \pm 1$, $\Delta M_I = 0, \pm 1$

— : transitions $\Delta M_S = \pm 1$, $\Delta M_I = 0$ seulement.

Valeurs principales des tenseurs de couplage hyperfin des protons :

	a_{xx}	a_{yy}	a_{zz} (G)
$H_{\text{CHcentral}}$	2.5	6.1	4.3
H_{CHtrans}	-6.4	-18.9	-12.5
H_{CHcis}	-5.8	-17.8	-13.0

Provenant de C. Heller et T. Cole, J. Chem. Phys. 33, 243 (1962).

.Pour chaque proton l'axe principal Z de ces tenseurs est perpendiculaire au plan du radical, l'axe X étant dirigé selon la liaison C-H.

DISTRIB. Correspond aux options 1 et 2 de RIGMAT, mais pour des systèmes partiellement orientés :

-Distribution Gaussienne des angles polaire et azimuthal de \vec{B}_0 .

dans le système XYZ des axes principaux des tenseurs a et g

-Distribution gaussienne d'orientations autour d'un axe quelconque.

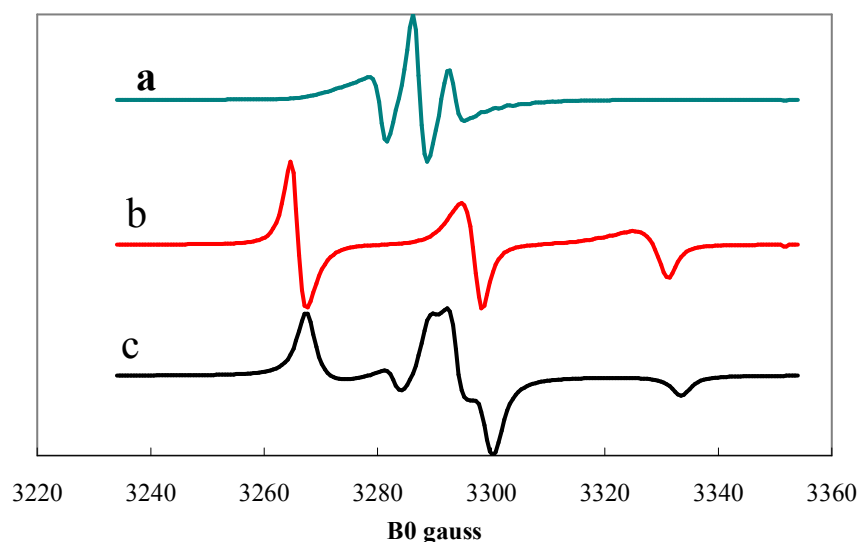


Figure 4. Spectres calculés pour un radical nitroxyde :
 a et b : distribution Gaussiennes des angles polaire et azimuthal θ et φ de \vec{B}_0 dans le référentiel XYZ centrées sur $\theta = 90^\circ$, $\varphi = 0^\circ$ (a), $\theta = \varphi = 0^\circ$ (b) pour un écart-type $\Delta\theta = \Delta\varphi = 15^\circ$.
 c : distribution sphérique (isotrope) d'orientations.

MULTIP- Spectres d'états triplets, biradicaux et paires de radicaux ou d'ions en matrice rigide pour les transitions $\Delta M_S = \pm 1$ et $\Delta M_S = \pm 2$. Différents programmes sont utilisables selon la symétrie du système et l'existence ou non de couplages hyperfins. Dans le cas où le tenseur \mathbf{g} , le tenseur d'interaction dipolaire, et les tenseurs de couplage hyperfin n'ont pas les mêmes orientations le spectre est calculé suivant le traitement par perturbation du second ordre d'Iwasaki.⁽⁶⁾

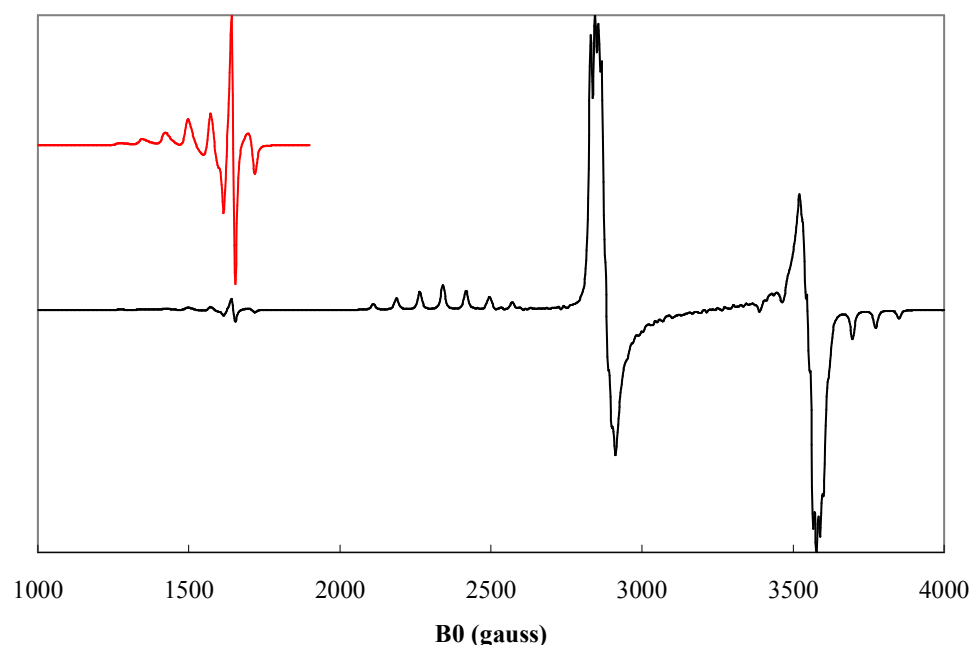


Figure 5. Spectre d'une paire d'ions Cu^{2+} dans l'oxyde CuCe calculé pour les transitions $\Delta M_S = \pm 1$, ± 2 , $\Delta M_I = 0$ avec les paramètres de dégénérescence en champ nul $D = 708$ G et $E = 0$, $g_{//} = 2.2171$, $g_{\perp} = 2.0425$, $a_{//} = 85$ G, $a_{\perp} = 12$ G (A.Aboukais, E. Abi-Aad, A. Bennani, C. Chachaty, J-P. Bonnelle, J. Chem.Soc. Faraday Trans. 91, 3299 (1995))

BIRAD- Spectre d'un biradical dont les groupes radicalaires sont reliés par une chaîne alkyle. L'interaction d'échange entre les deux spins électroniques varie rapidement avec leur distance et dépend du

recouvrement des orbitales dans lesquelles ils sont localisés. Cette interaction modulée par l'isomérisation *trans* \longleftrightarrow *gauche* autour des liaisons de la chaîne provoque une alternance des largeurs de raies. La simulation optimisée des spectres expérimentaux complétée par des mesures des temps de relaxation T_1 des ^{13}C de la chaîne permet de déterminer la dynamique des mouvements intramoléculaires et de la réorientation globale du biradical qui peut être utilisé comme sonde paramagnétique.

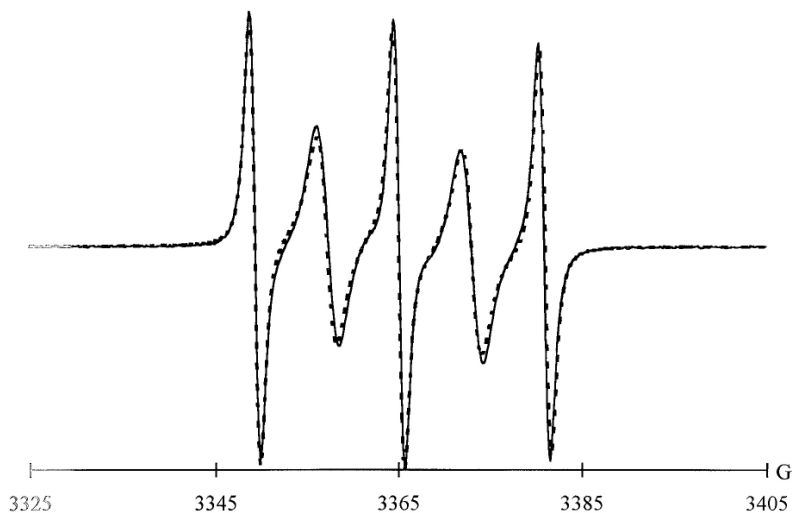
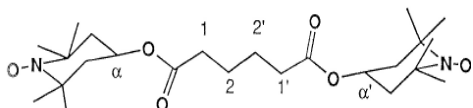


Figure 6. Spectres expérimental (—) et calculé (- - -) du biradical



dans le tétrahydrofurane à 353 K (C. Chachaty, S. Gambarelli et A. Rassat, Magn. Res. in Chem 33, S174 (1995)).

HMLT- Lorsque le couplage hyperfin d'un noyau ou le couplage dipolaire entre deux spins électroniques dépasse environ 10% de l'intensité du champ magnétique directeur, le calcul de la position des raies de résonance par la méthode de perturbation du second ordre manque de précision. Les valeurs précises de la position des raies de résonance sont données par les transitions entre les niveaux d'énergie du système de spins calculés en fonction de l'intensité du champ magnétique par diagonalisation de la matrice de l'Hamiltonien de spin. Cette méthode est appliquée ici aux spectres de radicaux libres en phase liquide et aux états triplets ou aux biradicaux.

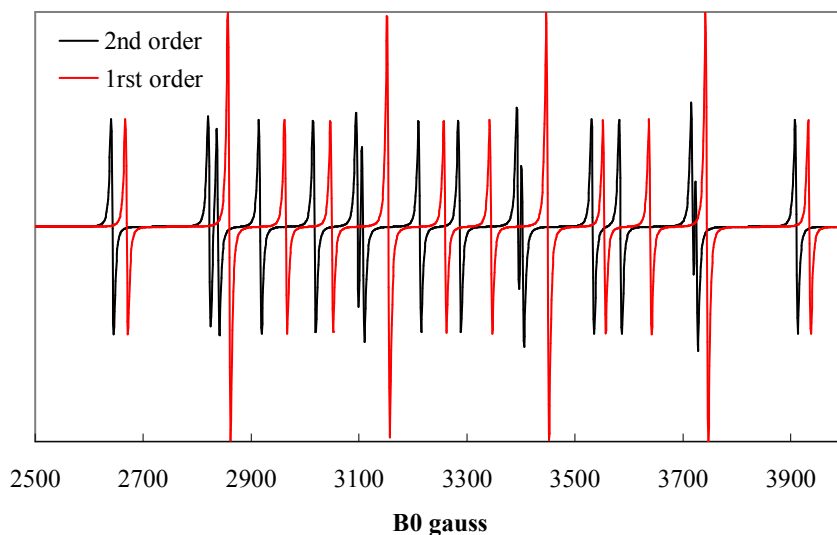


Figure 7. Spectres de 1^{er} et 2^{ième} ordre de $^{11}\text{BF}_2$ calculés avec $a_B = 295 \text{ G}$, $a_F = 190 \text{ G}$, constantes de couplages provenant de W. Nelson et W. Gordy, J. Chem. Phys. 51, 4710, (1969).

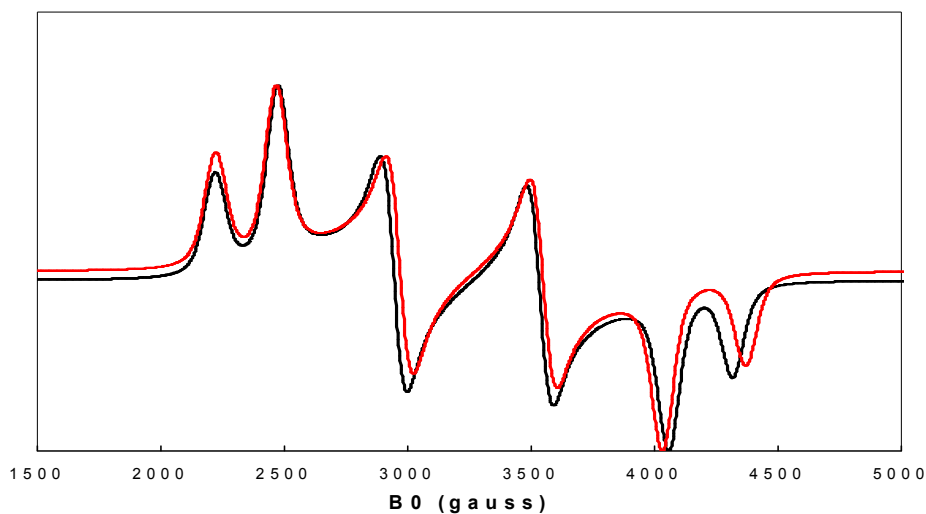
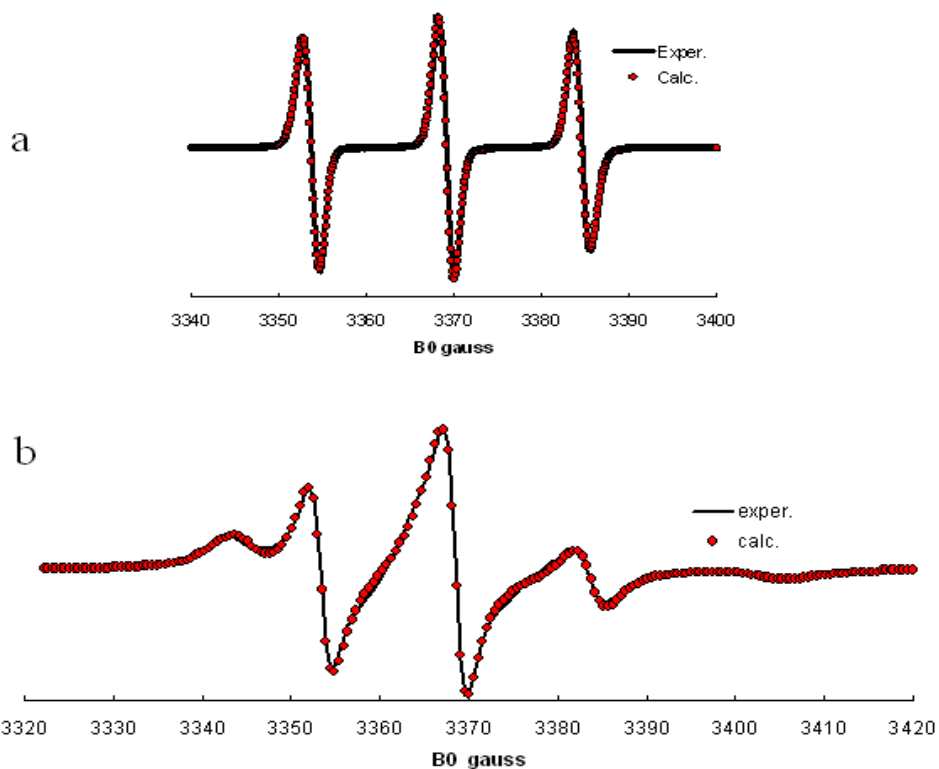


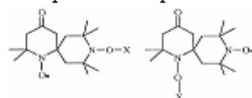
Figure 8. Spectres de l'état triplet du naphthalène polyorienté, transition $\Delta M = \pm 1$ calculés avec $D = 1074 \text{ G}$, $E = -164 \text{ G}$, paramètres de C.A. Hutchison, B.W. Mangum, J. Chem. Phys. **34**, 908 (1961).
 — : Diagonalisation de la matrice de l'Hamiltonien de spin, — : perturbation du second ordre de l'Hamiltonien de spin⁽⁶⁾.

BRNDF-Spectres de sondes paramagnétiques (radicaux nitroxydes, ions Cu^{2+} , VO^{2+}) en milieux isotropes pour les cas suivants :

- Réorientation rapide.
 - Réorientation lente (diffusion brownienne) selon le modèle d'échange multisites de McConnell et coll.⁽⁷⁾.
 - Réorientation lente avec distribution de temps de corrélation, pour les polymères par exemple.
 - Echange d'une sonde paramagnétique entre un milieu fluide et un milieu visqueux ou semi-rigide.
- La simulation optimisée de spectres expérimentaux donne en particulier les temps de corrélation de réorientation, la vitesse d'échange et la population des sites.



Spectres expérimentaux et calculés du mélange équimoléculaire des radicaux isomères :



provenant de la dissociation thermique de

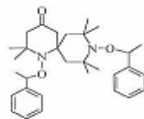


Figure 9. a – Spectre initial des radicaux isomères dans le styrène à 293 K, simulé pour $a_{N1} = 15.21 \text{ G}$, $a_{N2} = 15.88 \text{ G}$ et $\tau = 0.07 \text{ ns}$. X désigne le groupe styryle.

b – En cours de polymérisation. Le groupe X est alors la chaîne de polystyrène. La simulation du spectre indique l'existence de deux fractions de temps de corrélation de réorientation respectifs $\tau = 0.51 \text{ ns}$ (18%) et $\tau = 22.2 \text{ ns}$ (C. Chachaty, Wenli Huang, L. Marx, B. Charleux, A. Rassat, *Polymer*, **44**, 397 (2003)).

FNJP

- Réorientation d'un radical par sauts d'amplitudes finies.
- Echange d'un radical entre 2 ou 3 conformations.

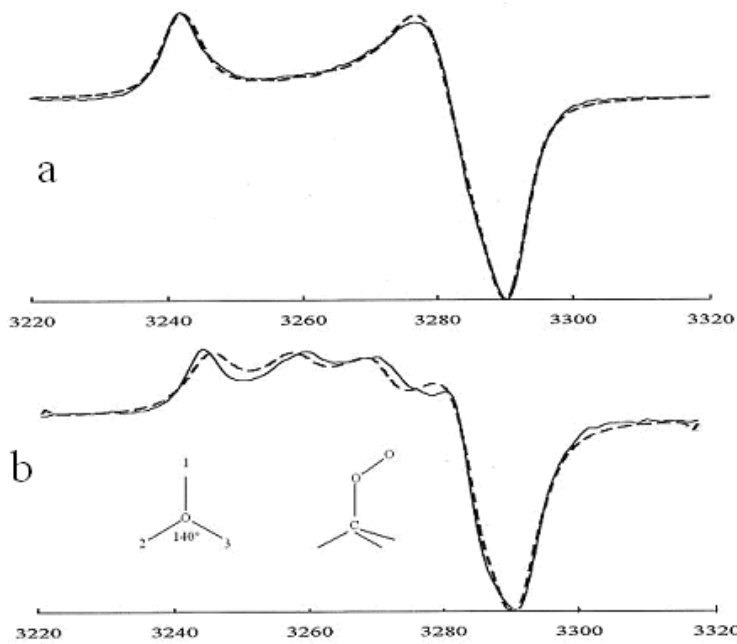


Figure 10. Spectres expérimentaux (—) et calculés (- - - -) du radical peroxy dans le polypropylène.

a – Vitesses de saut du groupe O-O entre 3 orientations $W < 10^6 \text{ s}^{-1}$

b – “ “ “ “ $W_{12} = W_{13} = 2.8 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, $W_{21} = W_{31} = 1.3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$,

$W_{23} = W_{32} = 7.5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$.

LQCR- RPE de sonde paramagnétiques dans les phases cristallines liquides anisotropes^(1,2) pour les cas suivants:

- Phase unique nématique, lamellaire ou hexagonale.
- Echange d'une sonde entre une phase anisotrope et une phase isotrope (liquide isotrope ou phase cubique).
- Echange entre deux sites anisotropes.

Pour une réorientation rapide de la sonde, la simulation automatisée des spectres expérimentaux donne principalement le paramètre d'ordre moléculaire et les temps de corrélation de réorientation de la sonde. Dans le cas d'un échange, on obtient également la vitesse d'échange et la population des sites. Lorsque la réorientation est lente on détermine seulement les largeurs de raies et le paramètre d'ordre moléculaire que l'on peut utiliser comme paramètres initiaux pour déterminer les temps de corrélation en simulant les spectres avec le programme NLSL de Freed et coll.⁽⁸⁾ accessible depuis cette zone de travail dans la version APL+WIN.

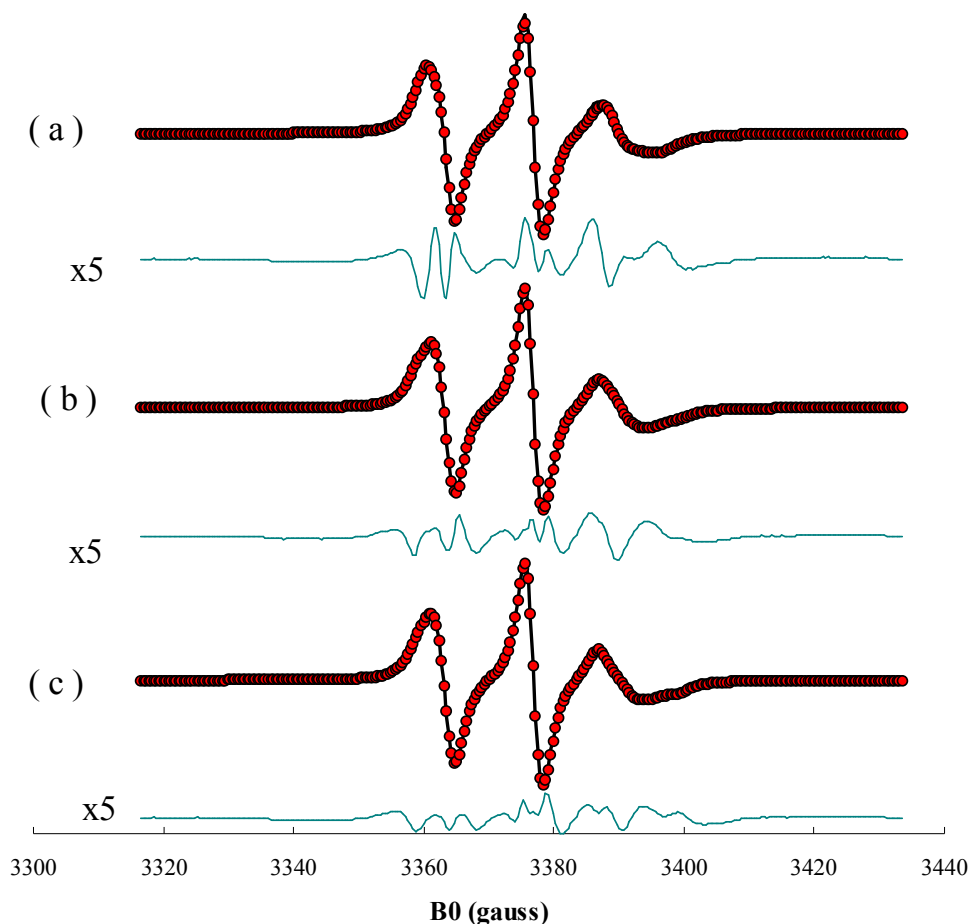


Figure 11-Spectres expérimentaux (—), simulés (◦ ◦ ◦ ◦) et leurs différences amplifiées 5 fois (x5) de la sonde de phosphatidylcholine marquée par un radical doxyle en position 14 de la chaîne *sn2* (PC14) dans une bicouche de sphingomyéline contenant 17mol% de cholestérol à 37°C⁽⁹⁾ Les valeurs optimisées du paramètre d'ordre S_{zz} et du temps de corrélation de réorientation $\bar{\tau}$ sont :

(a) Dans l'hypothèse d'un seul site: $S_{zz} = 0.21$, $\bar{\tau} = 0.95$ ns.

(b) Pour 2 sites sans échange : fraction site I : 0.34, site I: $S_{zz} = 0.33$, $\bar{\tau} = 0.59$ ns, site II: $S_{zz} = 0.14$, $\bar{\tau} = 1.0$ ns

(c) Pour 2 sites avec échange : fraction site I 0.52, vitesse d'échange I↔II $v_{ex} = 6 \times 10^6$ s⁻¹, site I : $S_{zz} = 0.36$, $\bar{\tau} = 0.45$ ns, site II: $S_{zz} = 0.14$, $\bar{\tau} = 1.2$ ns.

L'écart-type entre le spectre expérimental et les spectres simulés sont (a) $\sigma = 1\%$, (b) $\sigma = 0.65\%$, (c) $\sigma = 0.35\%$.

DOXYL- Simulation des spectres du radical doxyle lié en différentes position d'une chaîne flexible, par exemple la chaîne *sn2* d'un phospholipide dans la phase lamellaire d'une membrane⁽⁹⁾.

Les paramètres ajustables sont le paramètre d'ordre moléculaire et les temps de corrélation de réorientation globale de la sonde, les populations du rotamère *trans* autour des liaisons C-C et les vitesses des mouvements segmentaires. Tous ces paramètres peuvent être obtenus par simulation optimisée des spectres prenant en compte les conformères les plus probables représentant au moins 90% de leur population totale. Les programmes fonctionnent selon les mêmes principes que ceux de la zone **CHAÎNE** décrite plus loin.

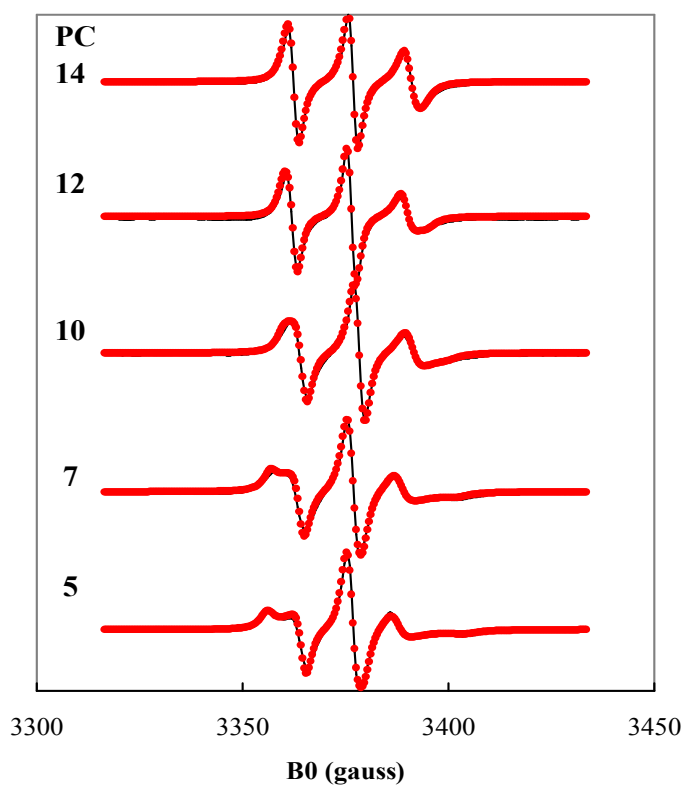


Figure 12. Spectres expérimentaux (—) et simulés (•••••) de la phosphatidylcholine (PC) marquée par un groupe doxyle en positions 5 à 14 de la chaîne *sn2* dans une bicouche de sphingomyéline à 326 K (9).

2- Résonance et relaxation nucléaires

RMN1-Spectre RMN d'un noyau de spin quelconque en matrice rigide ou dans un cristal liquide. Les largeurs de raies sont ajustées empiriquement ou calculées en fonction des temps de corrélation de réorientation moléculaire⁽¹⁾.

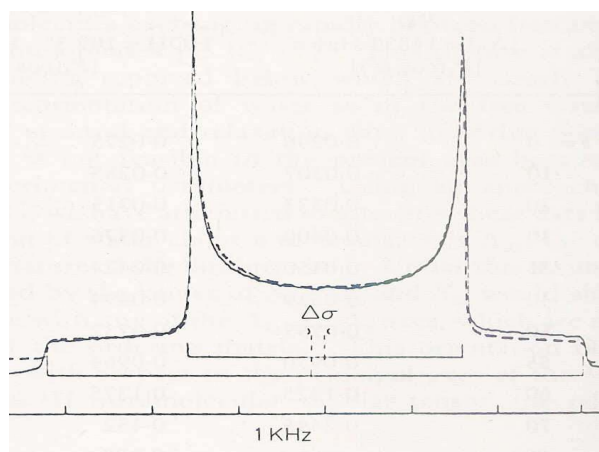


Figure 13. Spectres expérimental (—) et simulé (- - - -) de ^2H de l'eau dans un cristal liquide de dibutylphosphate/ $^2\text{H}_2\text{O}$ à 230 K. Paramètre d'ordre moléculaire : 0.049, anisotropie de déplacement chimique de ^2H : $\Delta\sigma = -1.37$ ppm (C. Chachaty, J.P. Quaegebeur, Mol. Phys. **52**, 1081 (1984)).

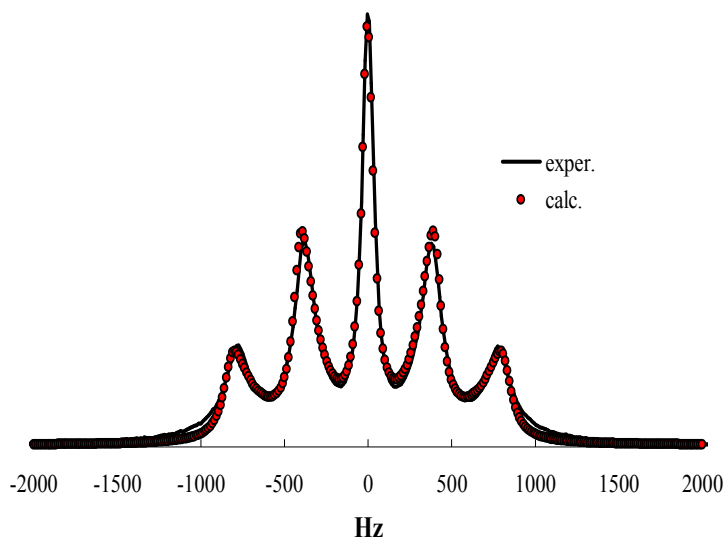


Figure 14. Spectre de l'oxygène 17 de $^2\text{H}_2^{17}\text{O}$ adsorbé sur le DNA à 333 K. Le spectre expérimental provient de A. Catta, Université de Cagliari, Italie. Les paramètres optimisés par simulation de ce spectre sont $S_{\text{mol}} = 0.024$ pour l'axe de symétrie moléculaire dont le temps de corrélation de réorientation est $\tau = 0.0048$ ns.

RMN2- Spectre RMN d'un noyau de spin 1/2 ou 1 pour une réorientation moléculaire lente en milieu isotrope. On utilise le modèle de diffusion brownienne ou de sauts aléatoires d'amplitudes finies comme pour les programmes des zones **BRNDF** et **FNJP**.

RELAX- Calcul des temps de relaxation T_1 et T_2 d'un noyau de spin 1/2 ou 1 dans une molécule rigide en réorientation dans un liquide ou dans un segment de macromolécule flexible. Dans ce dernier cas, on peut choisir différentes fonctions de distribution des temps de corrélation de réorientation.

CHAINE- Relaxation dipolaire ou quadrupolaire des carbones 13, des protons ou des deutérons d'une chaîne alkyle liée à une tête polaire (par ex. groupes COO^- , PO_4^- ou NH_3^+) en réorientation dans un liquide ou dans un cristal liquide^(4,10).

- Ecart dipolaire ou quadrupolaire des raies de ces mêmes noyaux dans un cristal liquide⁽¹⁰⁾.
- Relaxation dipolaire ou déplacement de pseudocontact des carbones 13 ou des protons de la chaîne induits par un ion paramagnétique fixé à la tête polaire^(3, 11).
- Relaxation dipolaire d'un noyau de spin 1/2 de la tête polaire (par ex. phosphore ou azote 15) par les protons de la chaîne alkyle.

Les calculs de ces observables sont basés sur le modèle de l'isomérisation *trans* \longleftrightarrow *gauche* autour de chaque liaison C-C de la chaîne.

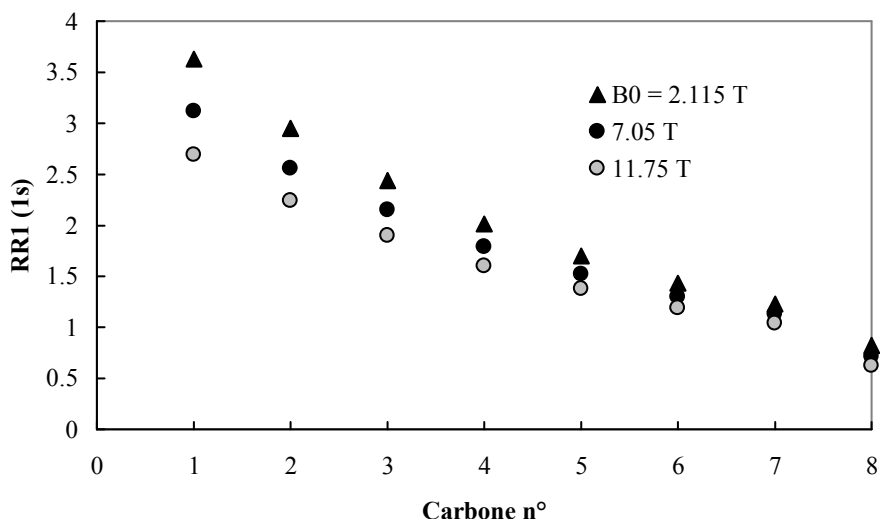


Figure 15. Vitesses de relaxation longitudinale des carbones 13 de la chaîne alkyle de l'octylphosphate de pyridinium en phase lamellaire à 300 K. Ces vitesses sont calculées d'après les données de la réf. (10) avec un paramètre d'ordre $S_{\text{mol}} = 0.345$ et des temps de corrélation de réorientation moléculaire $\tau_{\perp} = 0.36$ ns, $\tau_{\parallel} = 0.025$ ns. La population du rotamère *trans* autour des liaisons C-C est 0.9 et la probabilité par unité de temps de la transition *gauche*→*trans* est $3 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$.

3-Exécution d'un programme.

- Charger la zone de travail correspondant au problème à traiter
- Entrer en minuscules le nom de la zone pour avoir la liste des programmes avec leurs caractéristiques. Ceux-ci existent généralement sous deux formes : simple simulation pour étudier l'influence des paramètres spectroscopiques et/ou dynamiques sur la forme des spectres ou détermination des valeurs optimisées de ces paramètres par simulation automatisée d'un spectre expérimental.
- Entrer le nom du programme choisi. Celui-ci appelle généralement un sous-programme pour introduire ou modifier les paramètres, autrement cela est effectué par étapes au cours de l'exécution du programme principal.

Exemple :

(les commentaires non inclus dans le programme sont inscrits en rouge entre crochets.)

```

)LOAD RIGMAT          [Charger la zone (workspace)]
SAVED 2005-12-23 13.58.02 (GMT-5)

NONAX1F [Afficher le nom du programme choisi puis ↓ Entrée]

Is the spectrum a DOS file ? [1]
□:
    0
Name of the spectrum :
□:
    RTM125 [le tableau XY correspondant existe déjà dans la zone]

Number of points : 528
Baseline correction ? [1]
□:
    0 [ligne de base déjà rectifiée]
Normalized spectrum : XY, integral : IXY
Second moment (M2) : 60048.8
Hm for g = g0 : 3248 [Hm donne approx.le centroïde du spectre]
Spectral range about Hm : -669 912
NONAX1F_IN [cliquer sur ce nom pour éditer les paramètres
initiaux et les modifier éventuellement]

```

```

[0] NONAX1F_IN
[1] 'gZZ, gYY, gXX : ',g-1.9375 1.973 1.974
[2] 'g0 : ',g0-+/g+3
[3] 'Field H0 g = 2.00232 : ',H0-Hm×g0-ge
[4] 'Frequency : ',(FH0×Ge×1E-9),' GHz'
[5] 'Correction to H0? : DH0≠0 ',DH0-35
[6] 'Field Hc for g0 = ',(Fg0),' : ',Hc-H0×2.00232+g0
[7] 'Total nuclear spin : ',SN-3.5
[8] 'Relative line intensities : ',pond-,pond-8p1
[9] 'aZZ,aYY,aXX (a,gauss) : ',a-,185 71 66
[10] 'a0 = ',a0-+/a+3
[11] 'Second order ? [1] ',SEC-1
[12] 'Angular range of  $\theta$  : ',angth-0 90
[13] 'Uneven number of orientations ',NP-91
[14] 'Standard dev. of Gaussian distrib. of  $\theta$  (dth≠0) : ',dth-0
[15] 'Lorentzian [1] or Gaussian [2] lineshape ? ',LOR-1
[16] 'Linewidths  $\Delta HR_{zz}$ ,  $\Delta HR_{yy}$ ,  $\Delta H_{xx}$  : ', $\Delta HR$ -3p5
[17] 'Stand. dev. of the Gaussian broadening'
[18] 'or half width of the Lorentz. broadening ( $\Delta HGL$ ) : ', $\Delta HGL$ -3
[19] 'Integral ? [1] : ',intg-0

```

[Terminer l'édition/correction des données par ↓ clé F4 puis ↓
Entrée. Les données initiales sont récapitulées ci-dessous]

```

gZZ, gYY, gXX : 1.9375 1.973 1.974
g0 : 1.9615
Field H0 g = 2.00232 : 3181.78
Frequency : 8.91681 GHz
Correction to H0? : DH0≠0 : 35
Field Hc for g0 = 1.9615 : 3248
Total nuclear spin : 3.5
Relative line intensities : 1 1 1 1 1 1 1 1
aZZ,aYY,aXX (a,gauss) : 185 71 66
a0 = 107.333
Second order ? [1] : 1
Angular range of  $\theta$ : 0 90
Uneven number of orientations 91
Standard dev. of Gaussian distrib. of  $\theta$  (dth≠0) : 0
Lorentzian [1] or Gaussian [2] lineshape ? 1
Linewidths  $\Delta HR_{zz}$ ,  $\Delta HR_{yy}$ ,  $\Delta H_{xx}$  : 5 5 5
Stand. dev. of the Gaussian broadening
or half width of the Lorentz. broadening ( $\Delta HGL$ ) : 3
Integral ? [1] : 0

```

Automated fit?[1] [si 0 simulation préalable du spectre pour bien
centrer le spectre calculé/spectre expérimental et vérifier la validité
des données initiales]

:

1

Iteration max. number :

:

120

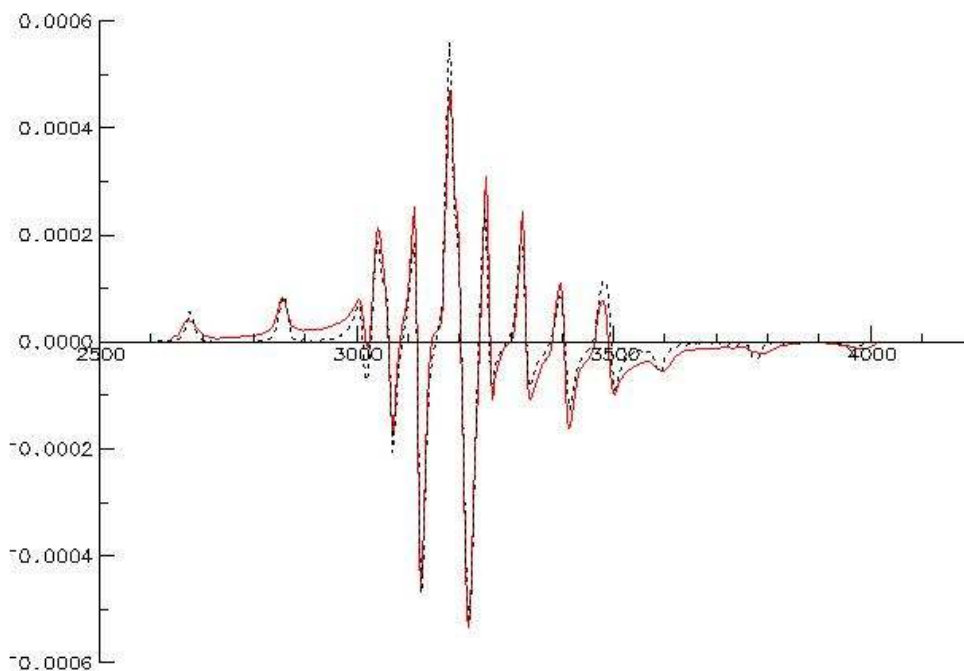
[Ecart-type normalisé entre spectre exper. et spectre calc., vs
nombre d'itérations]

```

10 13.6243
20 12.6999
30 9.84888
40 3.92905
50 3.94236
60 2.44939
70 2.30148
80 2.27829
90 2.28054

```

100 2.26737
110 2.26128
120 2.25777
130 2.25776



More iterations ? :

:
0 [si l'optimisation ne progresse plus significativement]

Name of the XY1..N table

SP1 [donner un nom aux spectres exp. et calc. pour les
conserver dans la zone ou les tracer ultérieurement sur Excel]

Iteration number : 131

Calc. time (s) : 399.593

Input parameters [1], manual→automated fit [2]

Optimized parameters [3], replot [4], Excel [5]

:
3

Title?

RTM125

NONAX1F * RTM125 * 23 12 2005

Standard deviation_x100 : 2.2556

H0 (g = 2.0023) : 3216.8

gzz, gyy, gxx and g0 : 1.9377 1.9732 1.9742 1.9617

Nuclear spin : 3.5

azz, ayy, axx and a0 : 184.19 68.856 64.368 105.8

Spectral window and resolution : 2579 4160 3

ΔH_{Rzz} , ΔH_{Ryy} , ΔH_{Rxx} Lorentz. : 6.9886 3.2892 7.936

Gaussian broadening : 3.7668 [convolution du spectre calculé par
une Gaussienne]

Input parameters [1], manual→automated fit [2]

Optimized parameters [3], replot [4], Excel [5]

:
0

Another spectrum ? [1]

:
0

4 – Références

1. C. Chachaty, J. Chim. Phys., **82**, 621 (1985).
2. C. Chachaty, E. Soulié. J. Phys. III, **5**, 1927 (1995).
3. C. Chachaty, G. Langlet, J. Chim. Phys., **82**, 613 (1985).
4. J.Ph Caniparoli, A. Grassi, C. Chachaty.. Mol.. Phys. **63**, 419 (1988).
- 5 a. K. Levenberg, Appl. Math. **2**, 164 (1944).
b. D.W. Marquardt, J. Soc. Ind. Appl. Math. **11**, 431 (1963).
- 6 M. Iwasaki, J. Mag. Res. **16**, 417 (1974).
7. R.C. McCalley, E.J. Shimshick, H.M. McConnell, Chem. Phys. Letters, **13**, 115 (1972).
8. D.E. Budil, S. Lee, S. Saxena, J.H. Freed. J. Magn. Res. Series A. **120**,: 155 (1996).
9. C. Chachaty, D.Rainteau, C.Tessier, P.J. Quinn, C.Wolf. Biophys. J., **88**, 4032 (2005).
10. C. Chachaty, Th. Bredel, J. Phys. Chem., **95**, 5335 (1991).
11. C.Chachaty, B. Perly, G. Langlet, J. Mag. Res., **50**, 125 (1982).