

Systèmes à deux niveaux de spin et résonance magnétique nucléaire

Niveau : L3

Prérequis : systèmes à deux niveaux, opérateurs en mécanique quantique, hamiltonien, notion de spin, théorème d'Ehrenfest, équation de Schrödinger

Introduction

La résonance magnétique nucléaire (RMN) repose sur les propriétés magnétiques des atomes de spin non nul, et qui possèdent des moments magnétiques. On se limitera aux spins $\frac{1}{2}$.

I Spin dans un champ magnétique constant

1) Précession de Larmor

Le moment magnétique d'un spin $\frac{1}{2}$ est donné par : $\vec{\mu} = \gamma \vec{S} = \frac{1}{2} \gamma \hbar \vec{\sigma}$, γ est le rapport gyromagnétique et \vec{S} est l'opérateur de spin, $\gamma = \frac{ge}{2m_e}$, g est le facteur de Landé, m_e est la masse de l'électron.

Ordre de grandeur de γ sur diapo selon l'atome.

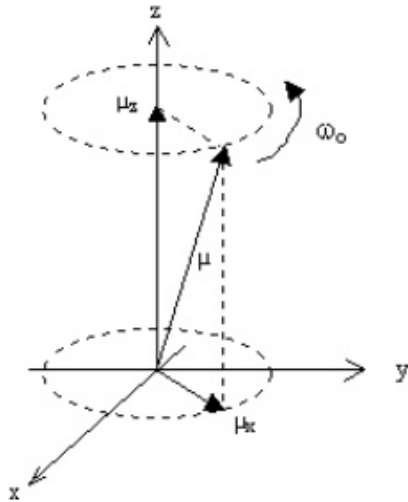
Le spin est placé dans un champ magnétique constant $\vec{B}_0 = B_0 \vec{e}_z$

Le Hamiltonien s'écrit : $H_0 = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\frac{1}{2} \gamma \hbar B_0 \sigma_z$, σ_z est la matrice de Pauli.

D'après le théorème d'Ehrenfest, $\frac{d\langle \vec{\mu} \rangle}{dt} = \langle \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial t} \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle [\vec{\mu}, H_0] \rangle = -\gamma \vec{B}_0 \wedge \langle \vec{\mu} \rangle$

On identifie une vitesse de rotation : $\omega_0 = -\gamma B_0$, appelée fréquence de Larmor

$\frac{d\langle \vec{\mu} \rangle}{dt} = \vec{\omega}_0 \wedge \langle \vec{\mu} \rangle$ est l'équation d'un mouvement de précession du moment magnétique autour de l'axe défini par $\vec{\omega}_0$, il s'agit de la précession de Larmor.



En physique classique, le moment magnétique est soumis à un couple $\vec{\Gamma} = \vec{\mu} \wedge \vec{B}_0$. Si on applique le théorème du moment cinétique, on obtient la même équation.

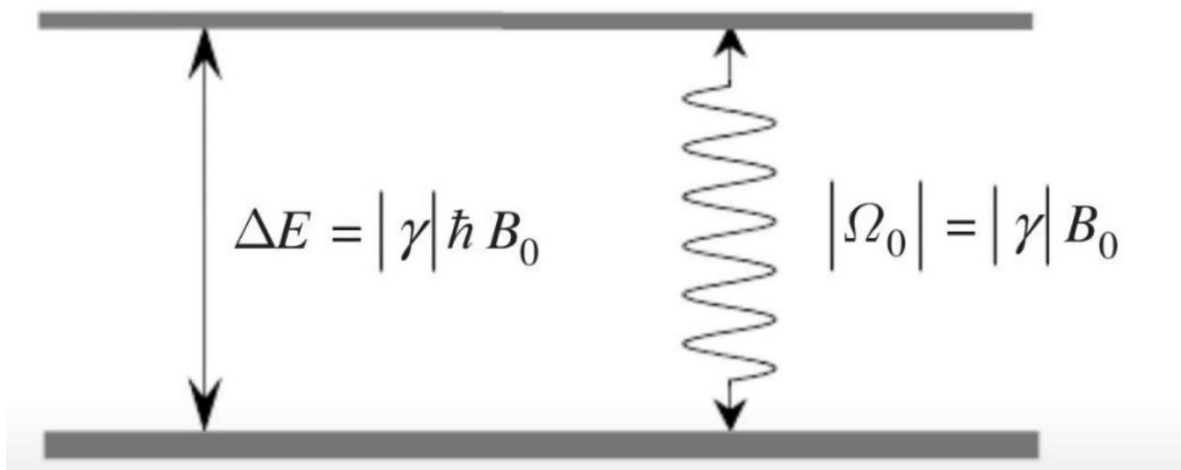
2) Effet Zeeman

L'effet Zeeman désigne la séparation d'un niveau d'énergie d'un atome/d'une molécule en plusieurs sous-niveaux d'énergies distinctes sous l'effet d'un champ magnétique externe. Il y a donc une levée de dégénérescence.

$$H_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Les vecteurs propres sont $|+\rangle = \frac{1}{2} \hbar \omega_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ et $|-\rangle = -\frac{1}{2} \hbar \omega_0 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

$$\Delta E = \hbar \omega_0$$



II Résonance magnétique nucléaire

1) Spin ½ dans un champ tournant

On considère le champ \vec{B}_0 précédent. On ajoute un champ \vec{B}_1 tournant dans le plan Oxy à la vitesse ω : $\vec{B}_1 = B_1 \cos(\omega t) \vec{e}_x + B_1 \sin(\omega t) \vec{e}_y$

Le champ total est donc $\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1$

Le Hamiltonien total s'écrit : $\hat{H} = -\hat{\mu} \cdot \vec{B}$

Sous forme matricielle : $\hat{H} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \omega_0 & \omega_1 e^{-i\omega t} \\ \omega_1 e^{i\omega t} & -\omega_0 \end{pmatrix}$, avec $\omega_1 = \gamma B_1$ la pulsation de Rabi.

Cette fois le Hamiltonien dépend du temps, il n'y a donc plus d'états stationnaires.

On pose : $|\psi(t)\rangle = a_+(t)|+\rangle + a_-(t)|-\rangle$

On injecte $|\psi(t)\rangle$ dans l'équation de Schrödinger : $\hat{H}|\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t}$

On obtient le système suivant :
$$\begin{cases} i\dot{a}_+ = \frac{\omega_0}{2} a_+ + \frac{\omega_1}{2} e^{-i\omega t} a_- \\ i\dot{a}_- = \frac{\omega_1}{2} e^{i\omega t} a_+ - \frac{\omega_0}{2} a_- \end{cases}$$

Pour passer dans le référentiel tournant, on pose : $b_{\pm} = e^{\pm i\frac{\omega t}{2}} a_{\pm}$

Le système précédent devient :
$$\begin{cases} i\dot{b}_+ = -\frac{\delta}{2} b_+ + \frac{\omega_1}{2} b_- \\ i\dot{b}_- = \frac{\omega_1}{2} b_+ + \frac{\delta}{2} b_- \end{cases} \text{ avec } \delta = \omega - \omega_0 \text{ le désaccord}$$

Dans le référentiel tournant, le Hamiltonien, indépendant du temps, s'écrit : $\widehat{H}_{ind} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} -\delta & \omega_1 \\ \omega_1 & \delta \end{pmatrix}$

En dérivant les deux équations précédentes, on obtient : $\ddot{b}_{\pm} + \frac{\Omega^2}{4} b_{\pm} = 0$, $\Omega^2 = (\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2$

On considère qu'initialement, $|\psi(0)\rangle = |+\rangle \rightarrow b_-(0) = 0$

On trouve : $b_+(t) = \cos\left(\frac{\Omega t}{2}\right) + i\frac{\delta}{\Omega} \sin\left(\frac{\Omega t}{2}\right)$ et $b_-(t) = -i\frac{\omega_1}{\Omega} \sin\left(\frac{\Omega t}{2}\right)$

La probabilité de transition de $|+\rangle$ vers $|-\rangle$ s'écrit :

$$P_{+\rightarrow-}(t) = |\langle -|\psi(t)\rangle|^2 = |b_-(t)|^2 = \frac{\omega_1^2}{\Omega^2} \sin^2\left(\frac{\Omega t}{2}\right)$$

On reconnaît les oscillations de Rabi.

Si $\delta = 0$ (résonance), la probabilité est de 1 pour $t_n = \frac{(2n+1)\pi}{\omega_1}$, n est un entier naturel.

Si on choisit ω de manière à ce qu'il corresponde à la fréquence de l'écart énergétique entre les deux niveaux dégénérés, il y a un retournement de tous les spins. Puis il y a un retour à l'équilibre par un mouvement de précession, c'est ce signal, mesuré par induction, qui va nous intéresser en RMN.

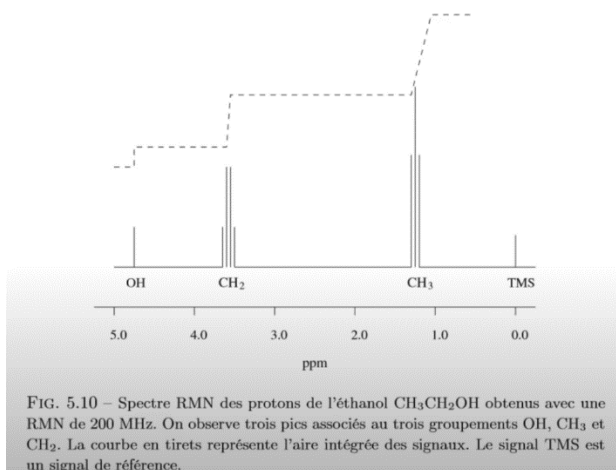
2) Applications de la RMN

a) Spectres RMN

On plonge un échantillon dans un champ magnétique constant et on le soumet à un champ oscillant pendant une durée $\Delta t = \frac{2\pi}{\omega_1}$. Si on coupe le champ oscillant, il y a un retour à l'équilibre par un mouvement de précession, mesuré par induction. La valeur de la pulsation de résonance dépend de l'environnement chimique des noyaux étudiés. En chimie on s'intéresse notamment au proton.

Le champ perçu est $B' = (1 - \sigma)B_0$, σ est le déplacement chimique.

Ex : spectre RMN de l'éthanol



Pour un proton dans un champ $B = 1 \text{ T}$, $f_{\text{rés}} = 42,5 \text{ MHz}$.

b) Imagerie par résonance magnétique (IRM)

Il s'agit d'un examen médical sans danger utilisé pour détecter des tumeurs. On applique un gradient de champ magnétique constant par paliers. La précision est de l'ordre du mm avec cette technique.

Conclusion

Nous avons étudié les systèmes à deux niveaux de spin, nous permettant d'expliquer le phénomène de RMN, utilisé dans plusieurs domaines.

Bibliographie

- Physique quantique, fondements, tome I
- Mécanique quantique, Le Bellac, tome I
- Mécanique quantique, Jean-Louis Basdevant
- Imagerie de résonance magnétique : bases physiques et méthodes, Michel Décorps

-animation :

https://www.youtube.com/redirect?event=video_description&redir_token=QUFFLUhqbeE5meDRRUV9kajRoSktuRnlhdlhKwKZVRINEZ3xBQ3Jtc0tuSGhqam1pUllYdi1WMkdaSTdTeHlzcWRZRzlfefg4MHBTSy1FRWFRWxp2bHBFX1RHM2hxcy0zZVU3S0JhVjBJM25CdVYwaXpXbDNUa20wd292bUcwWWJOMXJQWVZUZ0VZTGR1SFYta0FsTTJZZG9YOA&q=https%3A%2F%2Fphet.colorado.edu%2Fen%2Fsimulation%2Flegacy%2Fmri