

Mécanique quantique – L3 FIP

Correction du TD 3 - Résonance Magnétique Nucléaire

1 Exercice préliminaire : spin $\frac{1}{2}$ et sphère de Bloch

Soit $\hat{\mathbf{S}}$ un spin $\frac{1}{2}$ et \mathbf{u} un vecteur unitaire de \mathbb{R}^3 . On pose $\hat{S}_{\mathbf{u}} = u_x \hat{S}_x + u_y \hat{S}_y + u_z \hat{S}_z$.

1. $\hat{S}_{\mathbf{u}}$ peut se réécrire $\hat{S}_{\mathbf{u}} = \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{u}$ où $\hat{\mathbf{S}} = (\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z)$ est l'observable associée au vecteur spin. $\hat{S}_{\mathbf{u}}$ apparaît donc comme **l'opérateur associé à la projection du spin sur \mathbf{u}** .
2. À l'aide de l'expression des matrices de Pauli, on obtient :

$$\hat{S}_{\mathbf{u}} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta e^{-i\phi} \\ \sin \theta e^{i\phi} & -\cos \theta \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_{\mathbf{u}}, \quad (1)$$

exprimé dans la base $|\pm\rangle_z$. Le polynôme caractéristique de $\hat{\sigma}_{\mathbf{u}}$ est alors :

$$\chi(X) = X^2 - X \text{Tr} \hat{\sigma}_{\mathbf{u}} + \det \hat{\sigma}_{\mathbf{u}} = X^2 - 1, \quad (2)$$

d'où les spectres de $\hat{\sigma}_{\mathbf{u}}$ et $\hat{S}_{\mathbf{u}}$: $\text{sp} \hat{\sigma}_{\mathbf{u}} = \{\pm 1\}$ et $\text{sp} \hat{S}_{\mathbf{u}} = \{\pm \frac{\hbar}{2}\}$.

Les valeurs propres sont indépendantes de la direction de projection, ce qui est attendu pour la description du spin $\frac{1}{2}$, et cohérent avec les cas particuliers que sont \hat{S}_x, \hat{S}_y et \hat{S}_z .

On cherche ensuite les vecteurs propres de $\hat{S}_{\mathbf{u}}$ sous la forme $|+\rangle_{\mathbf{u}} = \alpha|+\rangle_z + \beta|-\rangle_z$.

Pour $|+\rangle_{\mathbf{u}}$ par exemple, le système d'équations à résoudre est :

$$\hat{\sigma}_{\mathbf{u}} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta e^{-i\phi} \\ \sin \theta e^{i\phi} & -\cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \quad (3)$$

L'égalité de gauche traduit l'effet de $\hat{\sigma}_{\mathbf{u}}$ sur le ket $|+\rangle_{\mathbf{u}}$, la seconde traduit le fait que c'est un état propre avec la valeur propre +1. On obtient les deux équations équivalentes (parce qu'on est parti d'une des valeurs propres déterminées ci-dessus : ça marcherait aussi pour -1, mais pour aucune autre valeur) :

$$\begin{cases} \alpha(\cos \theta - 1) + \beta \sin \theta e^{-i\phi} = 0 \\ \alpha \sin \theta e^{i\phi} + \beta(\cos \theta + 1) = 0. \end{cases} \quad (4)$$

$$\Rightarrow \alpha \sin \frac{\theta}{2} = \beta \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\phi}. \quad (5)$$

Le ket $|+\rangle_{\mathbf{u}}$ est donc déterminé à une constante multiplicative près (c'est de l'algèbre **linéaire**!). On impose habituellement $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ pour que $|+\rangle_{\mathbf{u}}$ soit normé (c'est plus simple à utiliser par la suite), mais il subsiste une indétermination dans la phase globale de ce vecteur. Le choix usuel est le suivant :

$$|+\rangle_{\mathbf{u}} = \cos \frac{\theta}{2} |+\rangle_z + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi} |-\rangle_z. \quad (6)$$

On rencontre aussi une écriture plus symétrique :

$$|+\rangle_{\mathbf{u}} = e^{-i\phi/2} \cos \frac{\theta}{2} |+\rangle_z + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} |-\rangle_z. \quad (7)$$

Les calculs sont analogues pour le second vecteur propre $|-\rangle_{\mathbf{u}}$, et l'on retient souvent l'écriture suivante :

$$|-\rangle_{\mathbf{u}} = -\sin \frac{\theta}{2} |+\rangle_z + \cos \frac{\theta}{2} e^{i\phi} |-\rangle_z. \quad (8)$$

3. Lorsque θ parcourt l'intervalle $[0, \pi[$ et ϕ l'intervalle $[0, 2\pi[$, l'état $|+\rangle_{\mathbf{u}}$ associé au vecteur $\mathbf{u} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$ parcourt l'ensemble des vecteurs normés $\alpha |+\rangle_z + \beta |-\rangle_z$ avec la restriction que $\alpha \in \mathbb{R}$. Cependant, tout état d'un spin $\frac{1}{2}$ peut se ramener par le choix d'une phase globale (qui n'influe pas sur les prédictions physiques) sous la forme précédente. Tout état physique peut donc bien être représenté par un ket $|+\rangle_{\mathbf{u}}$.

$|+\rangle_{\mathbf{u}}$ peut alors être représenté par le vecteur \mathbf{u} qui lui correspond à la surface d'une sphère de norme 1, appelée **sphère de Bloch** (cf. figure 1). Les pôles Nord et Sud sont respectivement $|+\rangle_z$ et $|-\rangle_z$, tandis que les axes (Ox) et (Oy) coupent la sphère sur l'équateur, en $|\pm\rangle_x$ et $|\pm\rangle_y$.

La sphère de Bloch présente l'avantage d'offrir une représentation visuelle de tout état quantique d'un spin $\frac{1}{2}$, et plus généralement de tout état d'un système à deux niveaux (par exemple un qubit). Toute manipulation de cet état peut alors être décomposée en rotations sur la sphère de Bloch, c'est particulièrement commode dans la manipulation de qubits, où les portes logiques élémentaires sont des rotations selon les trois axes (Ox) , (Oy) ou (Oz) .

Un mélange statistique d'états sera lui représenté par un vecteur de norme inférieure à un, contenu à l'intérieur de la sphère.

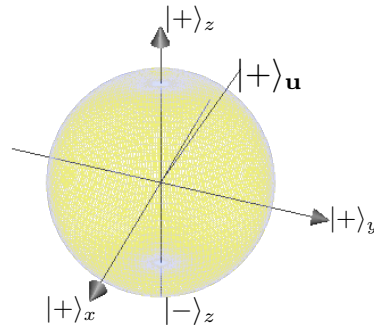


FIGURE 1 – Schéma de la sphère de Bloch : les états $|\pm\rangle_{x,y,z}$ sont représentés par les vecteurs unitaires selon les axes (Ox) , (Oy) , (Oz) . Tout état du système peut s'écrire $|+\rangle_{\mathbf{u}}$, pour \mathbf{u} bien choisi.

2 Résonance magnétique d'un spin $\frac{1}{2}$

2.1 Interaction entre un spin et un champ magnétique

1. On fait le calcul pas-à-pas à partir du hamiltonien :

$$\hat{H} = -\hat{\boldsymbol{\mu}}_s \cdot \mathbf{B} = -\hat{\boldsymbol{\mu}}_s \cdot \mathbf{u}B \quad (9)$$

$$\hat{H} = -\gamma_s \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_{\mathbf{u}} B = \frac{\hbar \omega_L}{2} \hat{\sigma}_{\mathbf{u}}, \quad (10)$$

avec ω_L la **pulsation de Larmor**.

2. L'opérateur d'évolution $\hat{U}(t, 0)$ a une expression simple dans le cas où l'hamiltonien \hat{H} ne dépend pas du temps :

$$\hat{U}(t, 0) = \exp \left(-i \frac{\hat{H}t}{\hbar} \right) = \exp \left(-i \frac{\omega_L t}{2} \hat{\sigma}_{\mathbf{u}} \right). \quad (11)$$

On remarque que $\hat{\sigma}_{\mathbf{u}}^2 = 1$, donc on sépare l'exponentielle en deux séries distinctes :

$$\hat{U}(t, 0) = \sum_n \frac{1}{n!} \left(-i \frac{\omega_L t}{2} \hat{\sigma}_{\mathbf{u}} \right)^n \quad (12)$$

$$\hat{U}(t, 0) = \sum_n \frac{(-1)^n}{(2n)!} \left(\frac{\omega_L t}{2} \right)^{2n} - i \sum_n \frac{(-1)^n}{(2n+1)!} \left(\frac{\omega_L t}{2} \right)^{2n+1} \hat{\sigma}_{\mathbf{u}} \quad (13)$$

$$\hat{U}(t, 0) = \cos \left(\frac{\omega_L t}{2} \right) - i \sin \left(\frac{\omega_L t}{2} \right) \hat{\sigma}_{\mathbf{u}}. \quad (14)$$

On peut donc calculer facilement l'opérateur $\hat{U}(t, 0)$ sans passer par ses états propres (un peu comme on l'a fait au TD 2, en calculant l'évolution temporelle d'un système après l'avoir décomposé sur les états propres).

3. Dans le cas proposé, on trouve :

$$\hat{U}(t, 0) = \begin{pmatrix} \cos(\omega_L t/2) - i \sin(\omega_L t/2) \cos \theta & -i \sin(\omega_L t/2) \sin \theta \\ -i \sin(\omega_L t/2) \sin \theta & \cos(\omega_L t/2) + i \sin(\omega_L t/2) \cos \theta \end{pmatrix}. \quad (15)$$

2.2 Interaction avec un champ tournant

4. L'écriture de $\hat{H}(t)$ se fait exactement de la même façon qu'à la question 2, en séparant les champs statique et tournant :

$$\hat{H}(t) = \frac{\hbar \omega_0}{2} \hat{\sigma}_z + \frac{\hbar \omega_1}{2} (\cos \omega t \hat{\sigma}_x + \sin \omega t \hat{\sigma}_y). \quad (16)$$

5. L'équation de Schrödinger est toujours valable si le hamiltonien $\hat{H}(t)$ dépend du temps. On a donc :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle, \quad (17)$$

qui s'écrit dans la base $\{|+\rangle_z, |+\rangle_z\}$:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} a(t) \\ b(t) \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \omega_0 & \omega_1 e^{-i\omega t} \\ \omega_1 e^{i\omega t} & -\omega_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a(t) \\ b(t) \end{pmatrix}. \quad (18)$$

On a donc deux équations couplées :

$$\begin{cases} i\hbar \dot{a}(t) &= +\frac{\hbar\omega_0}{2} a(t) + \frac{\hbar\omega_1}{2} e^{-i\omega t} b(t) \\ i\hbar \dot{b}(t) &= -\frac{\hbar\omega_0}{2} b(t) + \frac{\hbar\omega_1}{2} e^{+i\omega t} a(t). \end{cases} \quad (19)$$

6. Si on fait le changement de variables proposé, on trouve ainsi par exemple :

$$i\hbar \dot{\tilde{a}} = i\hbar \frac{d}{dt} (a(t)e^{+i\omega t/2}) \quad (20)$$

$$i\hbar \dot{\tilde{a}} = i\hbar (\dot{a}(t) + i\omega/2 a(t)) e^{+i\omega t/2}. \quad (21)$$

En insérant (19), on trouve :

$$i\hbar \dot{\tilde{a}} = \left(\frac{\hbar\omega_0}{2} a(t) + \frac{\hbar\omega_1}{2} e^{-i\omega t} b(t) - \frac{\hbar\omega}{2} a(t) \right) e^{+i\omega t/2} \quad (22)$$

$$i\hbar \dot{\tilde{a}} = \frac{\hbar}{2} (\omega_0 - \omega) \tilde{a}(t) + \frac{\hbar\omega_1}{2} \tilde{b}(t). \quad (23)$$

On trouve de même :

$$i\hbar \dot{\tilde{b}} = \frac{\hbar}{2} (\omega - \omega_0) \tilde{b}(t) + \frac{\hbar\omega_1}{2} \tilde{a}(t). \quad (24)$$

En incluant la dépendance temporelle liée au champ statique dans la définition des nouveaux coefficients \tilde{a} et \tilde{b} , on s'est donc ramené à un hamiltonien effectif indépendant dans la base tournante :

$$\hat{H}_{\text{eff}} = \frac{\hbar}{2} ((\omega_0 - \omega)\hat{\sigma}_z + \omega_1\hat{\sigma}_x). \quad (25)$$

2.3 Champ magnétique effectif

7. Par analogie avec la section 2.1, on voit que cet hamiltonien correspond à l'évolution d'une spin $\frac{1}{2}$ en présence d'un champ magnétique effectif \mathbf{B}_e indépendant du temps, avec des composantes :

$$B_x = \frac{\omega_1}{\gamma_s} \text{ et } B_z = \frac{\omega_0 - \omega}{\gamma_s}, \quad (26)$$

soit une amplitude B_e et un angle θ avec (Oz) qui vérifient :

$$\omega_e^2 = \omega_1^2 + (\omega_0 - \omega)^2 \quad (27)$$

$$\tan \theta = \frac{\omega_1}{\omega_0 - \omega}. \quad (28)$$

8. L'opérateur $\tilde{U}(t, 0)$ associé à l'évolution du système fictif décrit par \tilde{a} et \tilde{b} s'écrit alors simplement à partir de (14) :

$$\tilde{U}(t, 0) = \cos\left(\frac{\omega_e t}{2}\right) - i \sin\left(\frac{\omega_e t}{2}\right) \left(\frac{\omega_0 - \omega}{\omega_e} \hat{\sigma}_z + \frac{\omega_1}{\omega_e} \hat{\sigma}_x \right). \quad (29)$$

Pour décrire l'évolution dans la base initiale, il faut faire 3 étapes :

$$\begin{pmatrix} a(0) \\ b(0) \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} \tilde{a}(0) \\ \tilde{b}(0) \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} \tilde{a}(t) \\ \tilde{b}(t) \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} a(t) \\ b(t) \end{pmatrix}. \quad (30)$$

Si on note $\hat{\mathbb{P}}$ la matrice de passage entre $\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$ et $\begin{pmatrix} \tilde{a} \\ \tilde{b} \end{pmatrix}$:

$$\hat{U}(t, 0) = \hat{\mathbb{P}}^{-1}(t) \tilde{U}(t, 0) \hat{\mathbb{P}}(0), \quad (31)$$

qui s'écrit (avec $\hat{\mathbb{P}}(0) = \mathbb{I}$) :

$$\hat{U} = \cos\left(\frac{\omega_e t}{2}\right) \begin{pmatrix} e^{-i\omega t/2} & 0 \\ 0 & e^{i\omega t/2} \end{pmatrix} - i \sin\left(\frac{\omega_e t}{2}\right) \begin{pmatrix} e^{-i\omega t/2} & 0 \\ 0 & e^{i\omega t/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\omega_0 - \omega}{\omega_e} & \frac{\omega_1}{\omega_e} \\ \frac{\omega_1}{\omega_e} & \frac{\omega - \omega_0}{\omega_e} \end{pmatrix} \quad (32)$$

$$\hat{U} = \cos\left(\frac{\omega_e t}{2}\right) \begin{pmatrix} e^{-i\omega t/2} & 0 \\ 0 & e^{i\omega t/2} \end{pmatrix} - i \sin\left(\frac{\omega_e t}{2}\right) \begin{pmatrix} \cos \theta e^{-i\omega t/2} & \sin \theta e^{-i\omega t/2} \\ \sin \theta e^{i\omega t/2} & -\cos \theta e^{i\omega t/2} \end{pmatrix} \quad (33)$$

2.4 Résonance exacte - Oscillation de Rabi

9. Le champ magnétique $\mathbf{B} = B_0 \mathbf{e}_z$ lève la dégénérescence entre les états $|+\rangle$ et $|-\rangle$, qui ont alors des évolutions temporelles différentes. Cela entraîne une précession du spin, que l'on voit sur ses composantes transverses \hat{S}_x et \hat{S}_y , à la pulsation ω_0 .

Si $\omega = \omega_0$, le champ tournant tourne à la même pulsation que la précession et va avoir un impact maximal sur le basculement du spin. On a alors $\omega_e = \omega_1$ et $\theta = \pi/2$. Le champ effectif est dans le plan (xOy) et on peut calculer :

$$\hat{U}(t, 0) = \cos(\omega_1 t/2) \begin{pmatrix} e^{-i\omega t/2} & 0 \\ 0 & e^{i\omega t/2} \end{pmatrix} - i \sin(\omega_1 t/2) \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\omega t/2} \\ e^{i\omega t/2} & 0 \end{pmatrix}. \quad (34)$$

10. Si le spin est initialement préparé dans l'état $|+\rangle$ (notation qui correspond à $|+\rangle_z$ si on ne précise pas l'axe de quantification), l'état devient :

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, 0)|+\rangle = \cos(\omega_1 t/2)e^{-i\omega t/2}|+\rangle - i \sin(\omega_1 t/2)e^{i\omega t/2}|-\rangle. \quad (35)$$

On retrouve l'oscillation de Rabi (complète) entre les états $|+\rangle$ et $|-\rangle$, avec la probabilité $P_-(t)$ demandée :

$$P_-(t) = \sin^2(\omega_1 t/2). \quad (36)$$

11. Dans le cas particulier où $\omega_1 \tau = \pi/2$, on obtient :

$$|\psi(\tau)\rangle = \hat{U}(\tau, 0)|+\rangle_z \quad (37)$$

$$|\psi(\tau)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (e^{-i\omega \tau/2}|+\rangle_z - i e^{i\omega \tau/2}|-\rangle_z). \quad (38)$$

On obtient donc une **superposition cohérente à poids égaux des deux états de spin** : on parle d'**impulsion** $\pi/2$.

2.5 Excitation du spin hors résonance

12. Comme dans la partie précédente, on trouve :

$$P_{-}(t) = |\langle - |_z \hat{U}(t, 0) | + \rangle_z|^2 \quad (39)$$

$$P_{-}(t) = \sin^2 \left(\frac{\omega_e t}{2} \right) \frac{\omega_1^2}{\omega_e^2} \quad (40)$$

$$P_{-}(t) = \sin^2 \left(\frac{\omega_e t}{2} \right) \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega_0 - \omega}{\omega_1} \right)^2}. \quad (41)$$

Si $\omega \neq \omega_0$, le champ effectif et donc l'axe autour duquel se fait la précession ne sont plus dans le plan (xOy) . L'oscillation de Rabi n'est plus complète : $P_{-}(t) < 1$ à tout temps, et d'autant plus qu'on est loin de la résonance : pour $|\omega - \omega_0| \gg \omega_1$, la valeur maximale de P_{-} (atteinte pour $\sin^2(\omega_e t/2) = 1$) tend vers 0. Pour $|\omega - \omega_0| \gg \omega_1$ par exemple, on comprend que le champ tournant \mathbf{B}_1 oscille beaucoup trop vite par rapport à la fréquence naturelle ω_0 d'évolution du spin $\frac{1}{2}$ et sa **valeur moyenne effective** pour faire basculer le spin tend vers 0.

13. L'amplitude des oscillations de Rabi a une dépendance lorentzienne en ω , centrée en ω_0 et de largeur ω_1 .

Utilisation de la RMN en chimie :

La résonance magnétique est très utilisée en chimie pour identifier la configuration de molécules organiques. Le moment magnétique du noyau (les noyaux les plus souvent étudiés sont 1H , ^{13}C , ^{31}P et ^{19}F de spin nucléaire égal à $\frac{1}{2}$) est soumis à un champ extérieur constant \mathbf{B}_0 et au champ tournant \mathbf{B}_1 comme étudié dans le TD.

Le champ localement ressenti par le noyau est cependant modifié par l'environnement électronique du spin : selon les configurations électroniques, le champ effectif $B_{\text{eff}} = B_0(1 - \chi)$ est plus grand que B_0 (contribution paramagnétique, $\chi < 0$), ou au contraire plus petit (contribution diamagnétique, $\chi > 0$). En comparant les déplacements de la fréquence de résonance $\omega_{\text{eff}} = \omega_0(1 - \chi)$ par rapport à des cas de références, il est possible d'identifier les fonctions (alcool, cétone...) d'une molécule organique, ainsi que l'agencement des différentes fonctions les unes par rapport aux autres.

En pratique, on ne trace pas l'ensemble des courbes (41) en faisant varier ω (pour obtenir la fréquence de résonance ω_0) puis B_0 (pour vérifier que cette fréquence ω_0 est bien proportionnelle à B_0), ce serait beaucoup trop long. On envoie des séquences pulsées et on étudie leur effet sur l'aimantation du milieu.