MÉCANIQUE QUANTIQUE

COURS 10 – RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE

QUENTIN GLORIEUX

3P001 – UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE 2015-2016

QUIZZ

On considère une particule de spin 1/2 (comme l'électron) dont l'état de spin est décrit par le ket $|\psi\rangle$. On appelle $\langle S_z\rangle = \langle\psi|\hat{S}_z|\psi\rangle$la valeur moyenne de Sz dans l'état $|\psi\rangle$ et $\mathcal{P}_+$ la probabilité que la mesure de Sz donne le résultat +h/2.

Quelles sont les 2 expressions correctes ?

A. $\langle S_z\rangle = \mathcal{P}_+\frac{\hbar}{2} - (1-\mathcal{P}_+)\frac{\hbar}{2}$

B. $\langle S_z\rangle = \mathcal{P}_+\frac{\hbar}{2} + (1-\mathcal{P}_+)\frac{\hbar}{2}$

C. $\mathcal{P}_+ = \langle S_z\rangle/\hbar$

D. $\mathcal{P}_+ = 1/2 + \langle S_z\rangle/\hbar$

E. $\mathcal{P}_+ = 1 + \langle S_z\rangle/\hbar$

RÉSUMÉ

- L'électron possède un degré de liberté supplémentaire associé à son moment cinétique intrinsèque, le **spin**, objet quantique sans équivalent classique.
- L'expérience de Stern et Gerlach permet de mesurer la projection du spin selon un axe. Celle-ci ne peut prendre que deux valeurs possibles : $\pm\hbar/2$.
- L'analyse de l'expérience de Stern et Gerlach nous a permis de construire, dans un espace de Hilbert de dimension **deux**, les observables associées aux composantes cartésiennes du spin:

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \qquad \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

- Ces observables ne commutent pas entre elles et leurs relations de commutation ont la même forme que pour le moment cinétique orbital.

$$\left[\hat{S}_x, \hat{S}_y\right] = i\hbar\hat{S}_z \qquad \left[\hat{S}_y, \hat{S}_z\right] = i\hbar\hat{S}_x \qquad \left[\hat{S}_z, \hat{S}_x\right] = i\hbar\hat{S}_y$$

MOMENT MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE

- On a vu que l'électron porte un moment magnétique intrinsèque

$$\vec{\mu}_e = \gamma_e\vec{S}_e \qquad \gamma_e \simeq 2\frac{q_e}{2m_e} = -2\frac{q_p}{2m_e}$$

- Qu'en est il pour le noyau ?
  - Le proton porte un spin : $S_{pz} = \pm\frac{\hbar}{2}$

Mais ce spin est négligeable devant celui de l'électron :

$$m_p \gg m_e \qquad |\gamma_p| \ll |\gamma_e| \qquad |\mu_{pz}| \ll |\mu_{ez}|$$

- On a : $\gamma_p \simeq 5.59\frac{q_p}{2m_p}$ et $\gamma_n \simeq -3.83\frac{q_p}{2m_p}$

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE

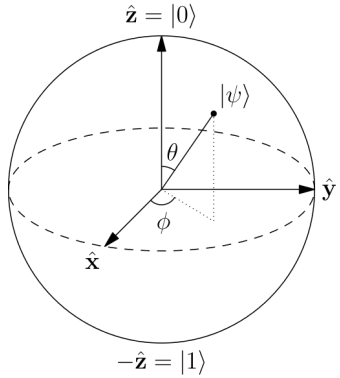
1. Sphère de Bloch
2. Opérateur rotation
3. Principe de la RMN
4. Applications de la RMN

SYSTEME A DEUX ETATS ET SUPERPOSITION

En dimension deux, on a de façon générale :

$$|\psi\rangle = \cos\left(\tfrac{\theta}{2}\right)|0\rangle + e^{i\phi}\sin\left(\tfrac{\theta}{2}\right)|1\rangle$$

Pour décrire cet état, on utilise une représentation géométrique : la sphère de Bloch :



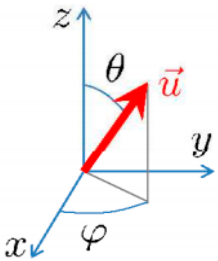
SPIN 1/2

Dans la base $\{|+\rangle_z, |-\rangle_z\}$ les matrices de Pauli sont :

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \qquad \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Quelle est la projection de $\hat{\vec{S}}$ sur le vecteur $\vec{u}$?

$$\hat{\vec{S}}.\vec{u} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} \cos\theta & e^{-i\varphi}\sin\theta \\ e^{i\varphi}\sin\theta & -\cos\theta \end{pmatrix}$$



$|+\rangle_{\vec{u}}, |-\rangle_{\vec{u}}$ sont vecteurs propres de $\hat{\vec{S}}.\vec{u}$ de valeurs propres $\pm\hbar/2$

On a $|+\rangle_{\vec{u}} = e^{-i\varphi/2}\cos\frac{\theta}{2}|+\rangle + e^{i\varphi/2}\sin\frac{\theta}{2}|-\rangle$

et $\quad {}_{\vec{u}}\langle +|\hat{\vec{S}}|+\rangle_{\vec{u}} = \frac{\hbar}{2}\vec{u} = \frac{\hbar}{2}\left|\begin{matrix} \sin\theta\cos\varphi \\ \sin\theta\sin\varphi \\ \cos\theta \end{matrix}\right.$

UTILITÉ DE LA SPHERE DE BLOCH

On peut toujours décrire l'état quantique d'un spin 1/2 par un point sur la sphère de Bloch :

$$|\psi\rangle = a_+|+\rangle + a_-|-\rangle$$
$$= |a_+|e^{i\phi_+}|+\rangle + |a_-|e^{i\phi_-}|-\rangle$$

$$|a_+|^2 + |a_-|^2 = 1$$

$$\exists\, \theta \in [0,\pi] \qquad |a_+| = \cos\frac{\theta}{2} \qquad |a_-| = \sin\frac{\theta}{2}$$

A une phase globale pres, on peut ecrire : $\phi_+ + \phi_- = 0.$

$$\varphi = 2\phi_-. \qquad |\psi\rangle = e^{-i\varphi/2}\cos\frac{\theta}{2}|+\rangle + e^{i\varphi/2}\sin\frac{\theta}{2}|-\rangle = |+\rangle_{\vec{u}}$$

L'état est entierement déterminé par (à une phase globale près) par la connaissance de $\langle\vec{S}\rangle = (\langle S_x\rangle, \langle S_y\rangle, \langle S_z\rangle)$

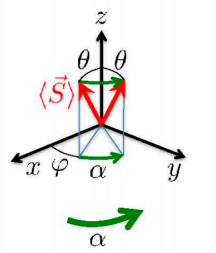
SPHERE DE BLOCH

On considère deux vecteurs unitaires diamétralement opposés sur la sphère de Bloch ($\vec{u}' = -\vec{u}$). On appelle respectivement $|\psi\rangle = |+\rangle_{\vec{u}}$ et $|\psi'\rangle = |-\rangle_{\vec{u}'}$, les vecteurs d'états associés. Quelle est la valeur du produit scalaire hermitien entre les deux vecteurs d'état ?

A. $\langle\psi'|\psi\rangle = -1$
B. $\langle\psi'|\psi\rangle = 0$
C. $\langle\psi'|\psi\rangle = 1/\sqrt(2)$
D. $\langle\psi'|\psi\rangle = 1$

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE

1. Sphère de Bloch
2. Opérateur rotation
3. Principe de la RMN
4. Applications de la RMN



$\theta \mapsto \theta$
$\varphi \mapsto \varphi + \alpha$

OPÉRATEUR ROTATION

Soit une rotation d'angle α autour de l'axe z. $|\psi\rangle \mapsto \hat{R}_\alpha|\psi\rangle$

Opérateur rotation

Etat initial : $|\psi\rangle = e^{-i\varphi/2}\cos\frac{\theta}{2}|+\rangle + e^{i\varphi/2}\sin\frac{\theta}{2}|-\rangle$

$$\hat{R}_\alpha|\psi\rangle = e^{-i(\varphi+\alpha)/2}\cos\frac{\theta}{2}|+\rangle + e^{i(\varphi+\alpha)/2}\sin\frac{\theta}{2}|-\rangle$$

$$= e^{-i\varphi/2}\cos\frac{\theta}{2}e^{-i\alpha/2}|+\rangle + e^{i\varphi/2}\sin\frac{\theta}{2}e^{i\alpha/2}|-\rangle$$

$$\hat{R}_\alpha|+\rangle = e^{-i\alpha/2}|+\rangle \qquad \hat{R}_\alpha|-\rangle = e^{i\alpha/2}|-\rangle$$

On en déduit la forme matricielle :

$$\hat{R}_\alpha = \begin{pmatrix} e^{-i\alpha/2} & 0 \\ 0 & e^{i\alpha/2} \end{pmatrix} = \exp\left(-i\frac{\alpha}{\hbar}\hat{S}_z\right)$$

On peut vérifier l'unitarité de $\hat{R}_\alpha$.

ROTATION D'UN SPIN 1/2

On applique une rotation d'un angle 2pi à un spin 1/2 intialement dans l'état $|\psi\rangle$ avec $\langle S\rangle = \langle\psi|\hat{S}|\psi\rangle$. On appelle $|\psi'\rangle$ et $\langle\hat{S}'\rangle$ l'état du systeme et sa valeur moyenne après la rotation de 2pi.
Quelles sont les 2 propositions correctes ?

A. $|\psi'\rangle = |\psi\rangle$
B $|\psi'\rangle = -|\psi\rangle$

C. $\langle\hat{S}'\rangle = \langle\hat{S}\rangle$
D. $\langle\hat{S}'\rangle = -\langle\hat{S}\rangle$

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE

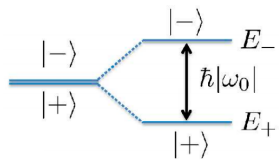
1. Sphère de Bloch
2. Opérateur rotation
3. **Principe de la RMN**
4. Applications de la RMN

SPIN ½ DANS UN CHAMP UNIFORME

On a vu l'effet de précession de Larmor.
Le Hamiltonien s'écrit : $\hat{H}_0 = -B_0\hat{\mu}_z = -\gamma B_0 \hat{S}_z = \omega_0 \hat{S}_z$

Pour le proton : $-\gamma B_0 \hat{S}_z = \omega_0 < 0$

$$\hat{H}_0 = \frac{\hbar\omega_0}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$



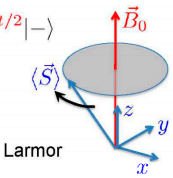
L'effet d'un champ magnétique sur un proton est de lever la dégénerescence des états + et –

$$|\psi(0)\rangle = e^{-i\varphi/2}\cos\frac{\theta}{2}|+\rangle + e^{i\varphi/2}\sin\frac{\theta}{2}|-\rangle$$

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\varphi/2}\cos\frac{\theta}{2}e^{-iE_+t/\hbar}|+\rangle + e^{i\varphi/2}\sin\frac{\theta}{2}e^{-iE_-t/\hbar}|-\rangle$$

$$= e^{-i\varphi/2}\cos\frac{\theta}{2}e^{-i\omega_0 t/2}|+\rangle + e^{i\varphi/2}\sin\frac{\theta}{2}e^{i\omega_0 t/2}|-\rangle$$

$$= \hat{R}_{\omega_0 t}|\psi(0)\rangle$$

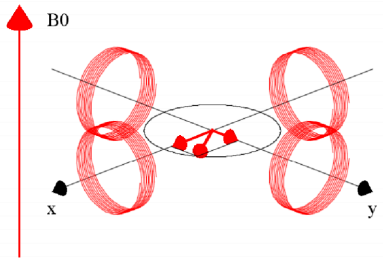


➡ Précession de Larmor

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

- Création d'un champ magnétique B0
- Ajout d'une petite composante oscillante B1(t) l'aide de bobines en configuration de Helmholtz

$$\vec{B}_0 = \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ B_0 \end{vmatrix} \qquad \vec{B}_1(t) = B_1\vec{w}(t) = B_1 \begin{vmatrix} \cos\omega t \\ \\ \\ \end{vmatrix}$$



$|\omega_1| \ll |\omega_0|$ et $\omega \sim \omega_0$

HAMILTONIEN DU PROBLEME

$$\hat{H}(t) = -\hat{\vec{\mu}}\cdot\vec{B}(t) = \hat{H}_0 + \hat{W}(t)$$

$$\hat{H}_0 = -\hat{\vec{\mu}}\cdot\vec{B}_0 = \omega_0\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} \omega_0 & 0 \\ 0 & -\omega_0 \end{pmatrix}$$

$$\hat{W}(t) = -\hat{\vec{\mu}}\cdot\vec{B}_1(t) = \omega_1\hat{\vec{S}}\cdot\vec{w}(t) \qquad \text{où } \vec{w}(t) = \begin{vmatrix} \cos\omega t \\ \sin\omega t \\ 0 \end{vmatrix}$$

$$\hat{\vec{S}}\cdot\vec{w}(t) = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} \cos\theta & e^{-i\varphi}\sin\theta \\ e^{i\varphi}\sin\theta & -\cos\theta \end{pmatrix} \qquad \text{avec } \theta = \frac{\pi}{2}, \varphi = \omega t$$

$$= \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & e^{-i\omega t} \\ e^{i\omega t} & 0 \end{pmatrix}$$

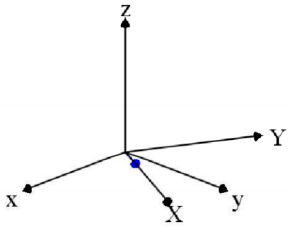
$$\boxed{\hat{H}(t) = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} \omega_0 & \omega_1 e^{-i\omega t} \\ \omega_1 e^{i\omega t} & -\omega_0 \end{pmatrix}}$$

RÉFÉRENTIEL TOURNANT

On se place dans un référentiel tournant autour de l'axe z à la fréquence ω

Dans ce référentiel, le champ B1 tournant sera fixe.

Quelle est la rotation que l'on doit faire subir à l'état $|\psi(t)\rangle$ pour faire cette transformation ?



$$\hat{R}(t) = \hat{R}_{-\omega t} = \begin{pmatrix} e^{i\omega t/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\omega t/2} \end{pmatrix} \qquad \hat{R}(t)|\pm\rangle = \exp\left(\pm i\frac{\omega t}{2}\right)|\pm\rangle$$

Dans le référentiel fixe : $|\psi(t)\rangle = a_+(t)|+\rangle + a_-(t)|-\rangle$

Dans le référentiel tournant : $|\tilde{\psi}(t)\rangle = \hat{R}(t)|\psi(t)\rangle$

$$= a_+(t)e^{i\omega t/2}|+\rangle + a_-(t)e^{-i\omega t/2}|-\rangle$$

EQUATION DE SCHRODINGER DANS LE REFERENTIEL TOURNANT

On a : $|\tilde{\psi}(t)\rangle = \hat{R}(t)|\psi(t)\rangle$

On cherche une équation de la forme : $i\hbar\dfrac{d|\tilde{\psi}(t)\rangle}{dt} = \hat{H}_{eff}(t)|\tilde{\psi}(t)\rangle$

avec un Hamiltonien effectif indépendant du temps.

$$\hat{H}_{eff}(t) = \hat{R}(t)\hat{H}(t)\hat{R}^\dagger(t) + i\hbar\frac{d\hat{R}(t)}{dt}\hat{R}^\dagger(t)$$

$$\hat{H}(t) = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} \omega_0 & \omega_1 e^{-i\omega t} \\ \omega_1 e^{i\omega t} & -\omega_0 \end{pmatrix}$$

$$\hat{R}(t)\hat{H}(t)\hat{R}(t)^\dagger = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} \omega_0 & \omega_1 \\ \omega_1 & -\omega_0 \end{pmatrix}$$

$$\hat{H}_{eff} = = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} \omega_0 - \omega & \omega_1 \\ \omega_1 & -(\omega_0 - \omega) \end{pmatrix} = (\omega_0 - \omega)\hat{S}_z + \omega_1\hat{S}_x$$

INTERPRETATION DU HAMILTONIEN EFFECTIF

On aurait pu trouver ce résultat immédiatement à l'aide d'un raisonement géométrique :

$$\hat{H}_{eff} = = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} \omega_0 - \omega & \omega_1 \\ \omega_1 & -(\omega_0 - \omega) \end{pmatrix} = (\omega_0 - \omega)\hat{S}_z + \omega_1\hat{S}_x$$

Dans le référentiel tournant la fréquence de précession de Larmor autour de B0 n'est plus ω_0 mais $\omega_0 - \omega$

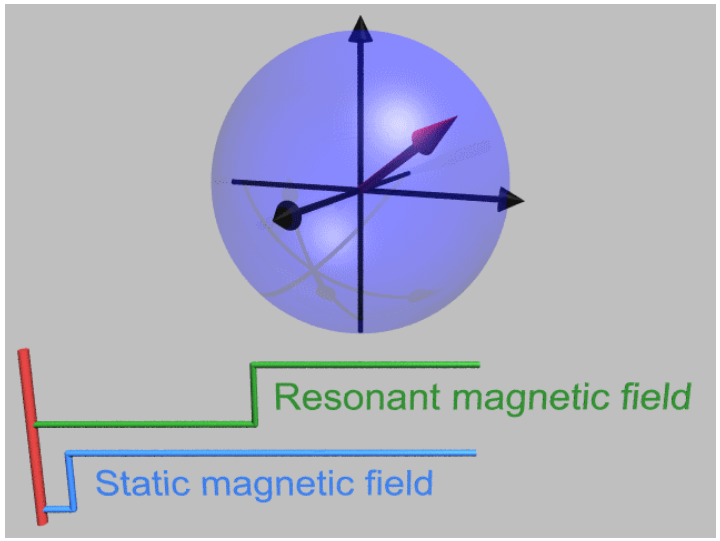
Dans le référentiel tournant, le champ B1 est fixe et reste aligné selon l'axe x

Le Hamiltonien effectif donne naissance à un champ magnétique effectif

$$\hat{H}_{eff} = -\gamma\hat{\vec{S}}.\vec{B}_{eff} \qquad \text{avec } \vec{B}_{\text{eff}} = \left| \begin{array}{l} -\omega_1/\gamma \\ 0 \\ -(\omega_0 - \omega)/\gamma \end{array} \right. \qquad \begin{array}{l} |\vec{B}_{eff}| = |\Omega/\gamma| \\ \Omega = \sqrt{(\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2} \end{array}$$

<u>Précession de Larmor autour de Beff à la fréquence Ω (fréquence de Rabi)</u>

ANIMATION



PROBABILITÉ DE TRANSITION

On cherche à résoudre $i\hbar \dfrac{d|\psi\rangle}{dt} = H|\psi\rangle$

avec $\hat{H}_{eff} = \dfrac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} \omega_0 - \omega & \omega_1 \\ \omega_1 & -(\omega_0 - \omega) \end{pmatrix}$

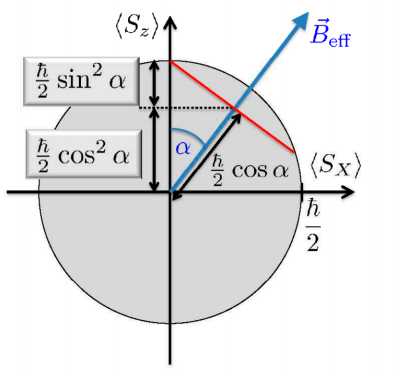
On pose $|\psi\rangle = b_+(t)|+\rangle + b_-(t)|-\rangle$

On a alors
$$\begin{aligned} i\,\dot{b}_+ &= -\frac{\omega-\omega_0}{2}\,b_+ + \frac{\omega_1}{2}\,b_- \\ i\,\dot{b}_- &= \frac{\omega_1}{2}\,b_+ + \frac{\omega-\omega_0}{2}\,b_- \,. \end{aligned}$$
puis
$$\ddot{b}_\pm + (\Omega/2)^2\, b_\pm = 0$$
$$\Omega^2 = (\omega-\omega_0)^2 + \omega_1^2 \,.$$

On en déduit $|\psi(t)\rangle$:
$$\begin{aligned} b_-(t) &= -\frac{i\omega_1}{\Omega}\sin\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \\ b_+(t) &= \cos\left(\frac{\Omega t}{2}\right) + i\frac{\omega-\omega_0}{\Omega}\sin\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \quad . \end{aligned}$$

Proba de mesurer –h/2 sur Sz :
$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{+\to-}(t) &= |\langle -|\psi(t)\rangle|^2 = |a_-(t)|^2 = |b_-(t)|^2 \\ &= \left(\frac{\omega_1}{\Omega}\right)^2 \sin^2\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \quad . \end{aligned}$$

GÉOMÉTRIE DANS LA SPHERE DE BLOCH



$$\langle S_z\rangle = \frac{\hbar}{2}\cos^2\alpha + \frac{\hbar}{2}\sin^2\alpha\cos\Omega t$$

$$\vec{B}_{\text{eff}} = \frac{\Omega}{\gamma}\left|\begin{matrix} \sin\alpha \\ 0 \\ \cos\alpha \end{matrix}\right.$$

$$\sin\alpha = \frac{|\omega_1|}{\Omega}$$

$$\vec{B}_{\text{eff}} = \left|\begin{matrix} -\omega_1/\gamma \\ 0 \\ -(\omega_0-\omega)/\gamma \end{matrix}\right.$$

$$||\vec{B}_{\text{eff}}|| = |\Omega/\gamma|$$

$$\boxed{\Omega = \sqrt{(\omega_0-\omega)^2 + \omega_1^2}}$$

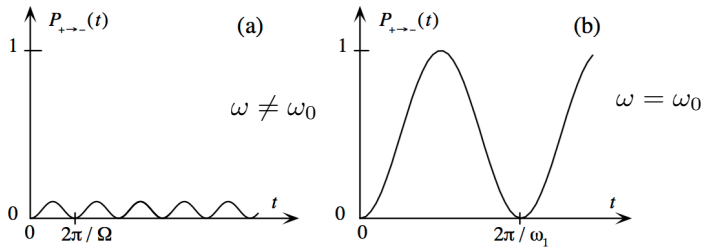
➡ Précession de Larmor autour de $\vec{B}_{\text{eff}}$ à la fréquence Ω, appelée **fréquence de Rabi**.

OSCILLATIONS DE RABI

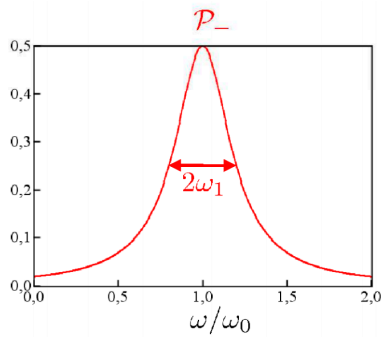
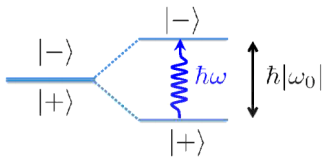
On a vu : $\langle S_z\rangle = \dfrac{\hbar}{2}\left(1 - \sin^2\alpha\,(1-\cos\Omega t)\right)$ $\qquad \sin\alpha = \dfrac{|\omega_1|}{\Omega}$

Or (cf quizz) : $\mathcal{P}_-(t) = \dfrac{1}{2} - \dfrac{\langle S_z\rangle}{\hbar}$ $\qquad \Omega = \sqrt{(\omega_0-\omega)^2 + \omega_1^2}$

On a donc $\mathcal{P}_-(t) = \dfrac{\omega_1^2}{\Omega^2}\sin^2\Omega t/2$



SPECTROSCOPIE PAR RMN

On a vu : $\mathcal{P}_-(t) = \dfrac{\omega_1^2}{\Omega^2}\sin^2\Omega t/2$ $\qquad \Omega = \sqrt{(\omega_0-\omega)^2 + \omega_1^2}$

En moyenne temporelle : $\mathcal{P} = \overline{\mathcal{P}_-(t)} = \dfrac{1}{2}\dfrac{\omega_1^2}{(\omega_0-\omega)^2 + \omega_1^2}$