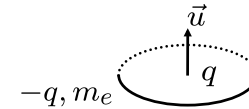


Le spin ½ et la résonance magnétique nucléaire

Chapitre 12

Relation entre moment cinétique et moment magnétique

Un modèle classique d'atome conduit à la relation $\vec{\mu} = \gamma_0 \vec{L}$



$$\gamma_0 = \frac{-q}{2m_e}$$

On peut montrer, en utilisant l'invariance par rotation de la théorie, qu'une relation similaire est valable en mécanique quantique :

dans un sous-espace propre de \hat{J}^2 , on a : $\hat{\mu} = \gamma \hat{J}$

Une impasse intellectuelle ?

➡ Expérience de Stern et Gerlach, mesure de μ_z : deux résultats $\pm\mu_0$

➡ Mesure de μ_z = mesure de J_z si $\hat{\mu} = \gamma \hat{J}$

➡ Si on se limite au moment cinétique orbital $\hat{J} = \hat{L} = \hat{r} \times \hat{p}$
seules les valeurs entières de $j = \ell$ sont permises

$$\mu_z \propto L_z / \hbar \in \{-\ell, -\ell + 1, \dots, \ell\}$$

➡ $2\ell + 1$ (nombre impair) valeurs possibles

Comment comprendre l'existence d'atomes « à deux taches » ?

1.

Le spin de l'électron Uhlenbeck & Goudsmit (1925)



George Uhlenbeck

Samuel Goudsmit

L'hypothèse d'Uhlenbeck et Goudsmit

« L'électron de masse m_e et de charge $-q$ tourne sur lui-même (spin) »

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Moment cinétique : } \frac{\hbar}{2} \\ \text{Moment magnétique : } \frac{-q}{m_e} \times \frac{\hbar}{2} \\ \gamma = -q/m_e \end{array} \right.$$

Spinning electrons and the Structure of Spectra, Nature 117, p. 264-265 (1926)

En termes quantiques, il existe une observable de moment cinétique de spin

$$\hat{S} = \{\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z\} \quad [\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar\hat{S}_z \dots$$

et la mesure d'une composante de ce moment cinétique sur un axe quelconque (S_z par exemple) donne toujours $\pm \hbar/2$

L'espace de Hilbert pour le spin 1/2 : dimension 2

Un spin 1/2 correspond par définition à la réalisation de la valeur $j = s = 1/2$

États propres de \hat{S}^2, \hat{S}_z $\left\{ \begin{array}{l} |s = 1/2, m = +1/2\rangle \longleftrightarrow |+\rangle \\ |s = 1/2, m = -1/2\rangle \longleftrightarrow |-\rangle \end{array} \right.$

Résultats généraux du cours sur le moment cinétique :

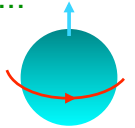
$$\hat{S}^2 |\pm\rangle = \frac{3\hbar^2}{4} |\pm\rangle$$

$$\hat{S}_z |\pm\rangle = \pm \frac{\hbar}{2} |\pm\rangle \xrightarrow[\{ |+\rangle, |-\rangle \}]{\text{dans la base}} \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$



Si l'électron était une charge étendue...

Modèle classique de l'électron : interprétation de l'énergie de masse $m_e c^2$ comme l'énergie électrostatique d'une boule de rayon r_c



$$m_e c^2 \simeq \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_c} \quad \longrightarrow \quad r_c \simeq \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2} \quad (3 \cdot 10^{-15} \text{ m})$$

Moment cinétique : $J \simeq \frac{1}{2} m_e r_c^2 \omega \quad \longleftrightarrow \quad \frac{\hbar}{2}$

Vitesse équatoriale : $v_{\text{equat}} = r_c \omega \simeq \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar c}{q^2} c = \frac{c}{\alpha}$

avec $\alpha = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \simeq \frac{1}{137} \quad \longrightarrow \quad v_{\text{equat}} = 137 c \quad !!!$

Les opérateurs \hat{S}_x, \hat{S}_y et les matrices de Pauli

On utilise les opérateurs auxiliaires $\hat{S}_{\pm} = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y$:

$$\begin{array}{l} \hat{S}_+ |+\rangle = 0 \\ \hat{S}_+ |-\rangle = \hbar |+\rangle \end{array} \longrightarrow \hat{S}_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{S}_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

On en déduit : $\left\{ \begin{array}{l} \hat{S}_x = \frac{1}{2} (\hat{S}_+ + \hat{S}_-) = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ \hat{S}_y = \frac{i}{2} (\hat{S}_- - \hat{S}_+) = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \end{array} \right.$

On pose traditionnellement : $\hat{S}_i = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_i \quad i = x, y, z$

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

La description complète d'une particule quantique

Particule de spin 0

exemple : méson π

$$E = E_{\text{externe}} = L^2(R^3) \quad |\psi\rangle \text{ ou } \psi(\vec{r})$$

Particule de spin 1/2

exemples : électron, proton, neutron

$$E = E_{\text{externe}} \otimes E_{\text{spin}} \quad E_{\text{externe}} = L^2(R^3) \quad E_{\text{spin}} = \{|+\rangle, |-\rangle\}$$

$$|\Psi\rangle = |\psi_+\rangle \otimes |+\rangle + |\psi_-\rangle \otimes |-\rangle \quad \text{ou} \quad \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{r}) \\ \psi_-(\vec{r}) \end{pmatrix} \quad \text{cf. Stern \& Gerlach}$$

Particule de spin s quelconque

$$\text{spin } s=1, 3/2, \dots \quad \longrightarrow \quad E_{\text{spin}} \text{ de dimension } 2s+1$$

2.

Le moment magnétique de spin
et la précession de Larmor

$$\hat{\vec{\mu}} = \gamma \hat{\vec{S}} \quad \gamma : \text{rapport gyromagnétique}$$

Un cas particulier important : états non corrélés

$$|\Psi\rangle = |\psi_{\text{orbital}}\rangle \otimes |\psi_{\text{spin}}\rangle \quad \text{avec} \quad |\psi_{\text{spin}}\rangle = a_+|+\rangle + a_-|-\rangle$$

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

$$\text{autre notation : } \psi_{\text{orbital}}(\vec{r}) \begin{pmatrix} a_+ \\ a_- \end{pmatrix}$$

→ probabilité de trouver la particule dans l'état de spin $|+\rangle$

$$|a_+|^2 \quad \text{indépendant du point } \vec{r}$$

→ densité de probabilité pour trouver la particule en \vec{r}

$$|\psi_{\text{orbital}}(\vec{r})|^2 \quad \text{indépendant de l'état de spin}$$

Spin 1/2 dans un champ magnétique uniforme $\vec{B}_0 = B_0 \vec{e}_z$

$$\text{On cherche } \langle \vec{\mu} \rangle(t) = \langle \Psi(t) | \hat{\vec{\mu}} | \Psi(t) \rangle \quad \text{avec} \quad i\hbar \frac{d|\Psi\rangle}{dt} = \hat{H} |\Psi\rangle$$

On s'intéresse à un état initial non corrélé $|\Psi\rangle = |\psi_{\text{orbital}}\rangle \otimes |\psi_{\text{spin}}\rangle$

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{orbital}} + \hat{H}_{\text{spin}} \quad \begin{array}{l} \hat{H}_{\text{orbital}} : \text{énergies cinétique + potentielle} \\ \hat{H}_{\text{spin}} = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{B}_0 \end{array}$$

1^{ère} étape (à montrer en exercice) : cet état reste non corrélé lors de l'évolution

$$\psi_{\text{orbital}}(\vec{r}, 0) \begin{pmatrix} a_+(0) \\ a_-(0) \end{pmatrix} \longrightarrow \psi_{\text{orbital}}(\vec{r}, t) \begin{pmatrix} a_+(t) \\ a_-(t) \end{pmatrix}$$

Spin ½ dans $\vec{B}_0 = B_0 \vec{e}_z$ (suite)

Hamiltonien décrivant le magnétisme de spin:

$$\hat{H}_{\text{spin}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\hat{\mu}_z B_0 = -\gamma B_0 \hat{S}_z = \frac{\hbar \omega_0}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

où on a introduit la *pulsation de Larmor* : $\omega_0 = -\gamma B_0$

L'équation de Schrödinger pour le spin s'écrit :

$$i\hbar \frac{d|\psi_{\text{spin}}(t)\rangle}{dt} = \hat{H}_{\text{spin}} |\psi_{\text{spin}}(t)\rangle \quad \text{avec} \quad |\psi_{\text{spin}}(t)\rangle = \begin{pmatrix} a_+(t) \\ a_-(t) \end{pmatrix}$$

c'est-à-dire :

$$\begin{cases} i\dot{a}_+ = \frac{\omega_0}{2} a_+ \\ i\dot{a}_- = -\frac{\omega_0}{2} a_- \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} a_+(t) = A_+ e^{-i\omega_0 t/2} \\ a_-(t) = A_- e^{+i\omega_0 t/2} \end{cases}$$

Spin ½ dans $\vec{B}_0 = B_0 \vec{e}_z$: la précession de Larmor

On veut connaître la moyenne du moment magnétique $\langle \vec{\mu} \rangle(t)$

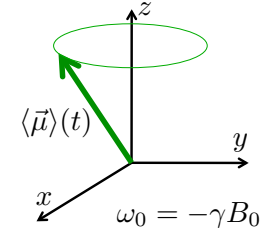
$$|\psi_{\text{spin}}(t)\rangle = \begin{pmatrix} a_+(t) \\ a_-(t) \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} a_+(t) = A_+ e^{-i\omega_0 t/2} \\ a_-(t) = A_- e^{+i\omega_0 t/2} \end{cases}$$

On prend pour simplifier A_+, A_- réels

$$\begin{aligned} \langle \mu_z \rangle &= \langle \psi_{\text{spin}} | \gamma \hat{S}_z | \psi_{\text{spin}} \rangle \\ &= \frac{\hbar \gamma}{2} (A_+ e^{+i\frac{\omega_0 t}{2}}, A_- e^{-i\frac{\omega_0 t}{2}}) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_+ e^{-i\frac{\omega_0 t}{2}} \\ A_- e^{+i\frac{\omega_0 t}{2}} \end{pmatrix} \\ &= \frac{\hbar \gamma}{2} (A_+^2 - A_-^2) \quad \text{constant !} \end{aligned}$$

$$\langle \mu_x \rangle = \hbar \gamma A_+ A_- \cos(\omega_0 t)$$

$$\langle \mu_y \rangle = \hbar \gamma A_+ A_- \sin(\omega_0 t)$$



Le cas particulier de l'électron

Hypothèse d'Uhlenbeck & Goudsmit :

Le moment magnétique $-\frac{q\hbar}{2m_e}$ s'interprète comme

$$\frac{-q}{m_e} \frac{\hbar}{2} \quad \text{soit} \quad \gamma = \frac{-q}{m_e}$$

et pas comme on le penserait classiquement :

$$\frac{-q}{2m_e} \hbar \quad \text{soit} \quad \gamma = \frac{-q}{2m_e}$$

Le cas particulier de l'électron (2)

Précession de Larmor du moment magnétique :

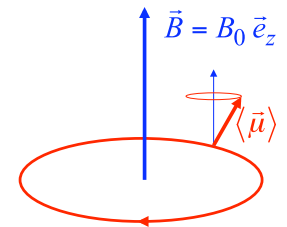
$$\vec{B} = B_0 \vec{e}_z \quad \omega_0 = -\gamma B_0 = \frac{qB_0}{m_e} \quad \text{si on croit U. \& G.}$$

Mouvement dans un champ magnétique :

$$\vec{F} = (-q) \vec{v} \times \vec{B}$$

mouvement circulaire uniforme dans le plan xy à la fréquence cyclotron :

$$\omega_c = \frac{qB_0}{m_e}$$



Synchronisme des deux mouvements : $\omega_c = \omega_0$

Le synchronisme du mouvement cyclotron et de Larmor

Mesure expérimentale très précise (Harvard, 2008) :

$$\frac{\omega_0}{\omega_c} = 1.001\,159\,652\,180\,73 \quad (28)$$

Prédiction théorique, prenant en compte le couplage de l'électron au champ électromagnétique quantifié

$$\gamma = \frac{-q}{m_e} (1 + a) \quad \text{avec} \quad a = 0.001\,159 \dots \simeq \frac{\alpha}{2\pi} + C_2 \alpha^2 + \dots$$

« constante de structure fine » : $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$

$$\alpha^{-1} = 137.035\,999\,084 \quad (51) \quad \text{développement au } 8^{\text{ème}} \text{ ordre...}$$

Feynman : « all good theoretical physicists put this number up their wall and worry about it. »

3.

Le principe de la résonance magnétique nucléaire

Mesure précise du moment magnétique $\hat{\mu} = \gamma \hat{S}$ pour un noyau

Le cas du proton et du neutron

Particules de spin $\frac{1}{2}$

proton : $\vec{\mu}_p = \gamma_p \vec{S}_p$ avec $\gamma_p \simeq 2,79 \frac{q}{m_p}$

neutron : $\vec{\mu}_n = \gamma_n \vec{S}_n$ avec $\gamma_n \simeq -1,91 \frac{q}{m_n}$

Valeurs éloignées de la prédiction $\gamma = \frac{q}{m}$ pour une particule ponctuelle

ce sont des particules composites ...

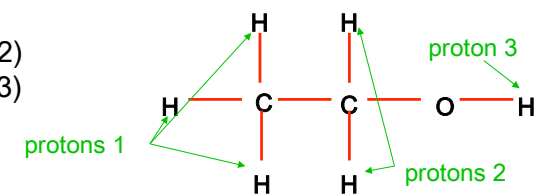
Buts d'une expérience de R.M.N.

➡ Mesurer le nombre de noyaux d'une espèce donnée dans un échantillon

$$\gamma (\text{proton}) \neq \gamma (\text{phosphore}) \neq \gamma (\text{sodium})$$

➡ Déterminer la molécule dans laquelle le noyau intervient

$$\begin{aligned} \gamma (\text{proton 1}) &\neq \gamma (\text{proton 2}) \\ &\neq \gamma (\text{proton 3}) \end{aligned}$$



➡ Mesurer la position du noyau dans l'échantillon : imagerie

Comment mener une expérience de RMN ?

On place le noyau à étudier dans un champ magnétique $\vec{B}_0 = B_0 \vec{u}_z$

$$\begin{array}{c} |-\rangle \\ \hline |+\rangle \end{array} \quad \begin{array}{c} |-\rangle \\ \hline |+\rangle \end{array} \quad \begin{array}{c} \hbar|\omega_0| \\ \hline \end{array}$$

$$\hat{H}_{\text{spin}}^{(0)} = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{B}_0 = -\hat{\mu}_z B_0 = -\gamma B_0 \hat{S}_z$$

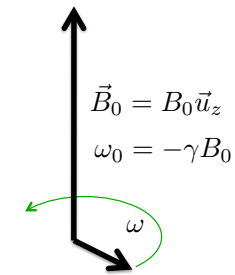
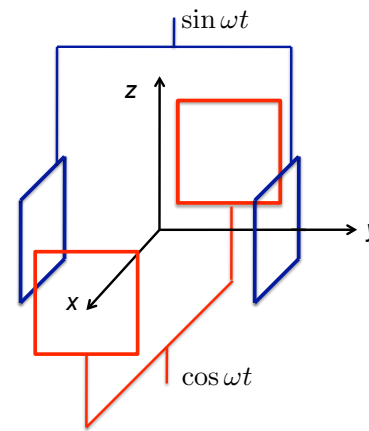
$$\omega_0 = -\gamma B_0$$

proton : $\gamma = 2.79 \frac{q}{m_p}$ $\gamma > 0$
 $\omega_0 < 0$

Pour mesurer ω_0 (et donc γ), on va tirer parti d'un phénomène de résonance

Ajout d'une petite perturbation oscillant en temps à la bonne fréquence, qui fait basculer le noyau de $|+\rangle$ vers $|-\rangle$

La « petite perturbation » : champ magnétique tournant



$$\vec{B}_1 = B_1 \cos(\omega t) \vec{u}_x + B_1 \sin(\omega t) \vec{u}_y$$

$$\omega_1 = -\gamma B_1$$

$$|\omega_1| \ll |\omega_0|$$

$$\omega \sim \omega_0$$

L'hamiltonien du problème

Similaire au traitement de la précession de Larmor

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{spin}}(t) &= -\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{B}(t) \\ &= -\gamma B_0 \hat{S}_z - \gamma B_1 (\hat{S}_x \cos \omega t + \hat{S}_y \sin \omega t) \end{aligned}$$

Forme matricielle :

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{spin}}(t) &= \frac{\hbar \omega_0}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\ &+ \frac{\hbar \omega_1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \cos(\omega t) - i \sin(\omega t) \\ \cos(\omega t) + i \sin(\omega t) & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

ou encore :
$$\hat{H}_{\text{spin}}(t) = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \omega_0 & \omega_1 e^{-i\omega t} \\ \omega_1 e^{+i\omega t} & -\omega_0 \end{pmatrix}$$

Evolution du moment magnétique

On se limite à l'évolution du degré de liberté de spin (état non corrélé)

$$|\psi_{\text{spin}}(t)\rangle = \begin{pmatrix} a_+(t) \\ a_-(t) \end{pmatrix} \quad a_+(0) = 1 \quad a_-(0) = 0$$

Equation de Schrödinger :
$$i\hbar \frac{d|\psi_{\text{spin}}(t)\rangle}{dt} = \hat{H}_{\text{spin}} |\psi_{\text{spin}}(t)\rangle$$

$$\begin{cases} i\dot{a}_+ = \frac{\omega_0}{2} a_+ + \frac{\omega_1}{2} e^{-i\omega t} a_- \\ i\dot{a}_- = -\frac{\omega_0}{2} a_- + \frac{\omega_1}{2} e^{+i\omega t} a_+ \end{cases}$$

Equation avec une dépendance explicite en temps des coefficients

Y a-t-il une solution analytique ???

La solution analytique des équations de la RMN

Changement de fonctions inconnues : $b_{\pm}(t) = a_{\pm}(t) e^{\pm i\omega t/2}$

$$\ddot{b}_{\pm} + \frac{\Omega^2}{4} b_{\pm} = 0 \quad \Omega^2 = (\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2$$

On cherche la probabilité de trouver le spin dans l'état $|-\rangle$ à l'instant t :

$$P_{-}(t) = |a_{-}(t)|^2 = |b_{-}(t)|^2$$

sachant qu'il est par hypothèse dans l'état $|+\rangle$ à l'instant 0 :

$$a_{+}(0) = b_{+}(0) = 1 \quad a_{-}(0) = b_{-}(0) = 0$$

Solution :
$$P_{-}(t) = \frac{\omega_1^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2} \sin^2\left(\frac{\Omega t}{2}\right)$$

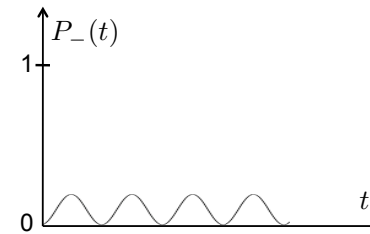
Le phénomène de résonance

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

$$\Omega^2 = (\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2$$

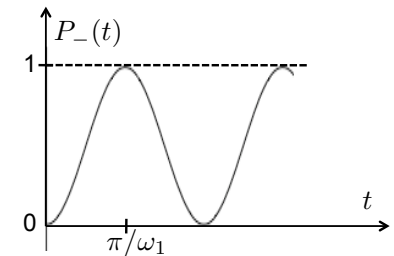
Si l'excitation n'est pas résonnante :

$$|\omega - \omega_0| \gg \omega_1$$



Si l'excitation est résonnante :

$$\omega = \omega_0$$

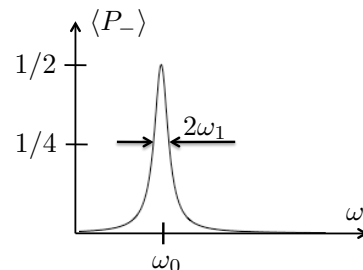


Le phénomène de résonance (2)

Moyenne sur le temps de la probabilité de basculement

$$P_{-}(t) = \frac{\omega_1^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2} \sin^2\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \longrightarrow \langle P_{-} \rangle = \frac{1}{2} \frac{\omega_1^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2}$$

Variation lorentzienne avec la fréquence d'excitation, caractéristique des résonances linéaires (circuit RLC, pendule)



4.

La RMN en pratique

Champ B_0 important : de 1 à 10 Teslas

	Noyau	$\omega_0/(2\pi)$
Pour 1 Tesla :	H	42,57 MHz
	^{31}P	17,24 MHz
	^{23}Na	11,26 MHz

Préparation de l'état initial

Il est en général impossible de préparer tous les noyaux d'un échantillon liquide ou solide dans l'état $|+\rangle$.

L'équilibre thermique entraîne une légère différence de population :

$$\frac{n_-}{n_+} = \exp\left(-\frac{\hbar|\omega_0|}{k_B T}\right)$$


$$\begin{aligned} |\omega_0|/2\pi &= 60 \text{ MHz} \\ T &= 300 \text{ Kelvins} \end{aligned} \Rightarrow \frac{\hbar|\omega_0|}{k_B T} = 10^{-5} \Rightarrow \begin{aligned} &50,00025 \% \text{ dans } |+\rangle \\ &49,99975 \% \text{ dans } |-\rangle \end{aligned}$$

Deux expériences historiques

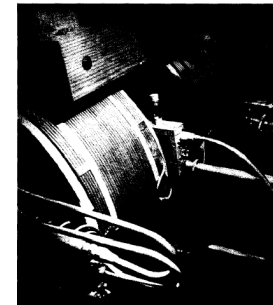
Bloch 1945



Purcell 1945

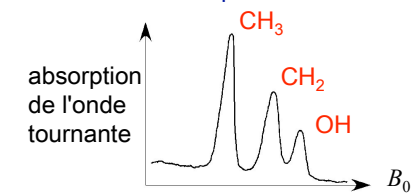


Proton de H_2O

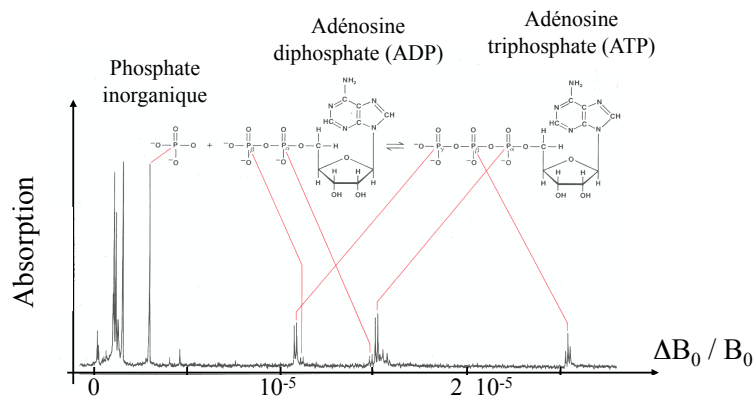


molécule d'éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

détection du proton de H



La RMN en biologie : détection du phosphore

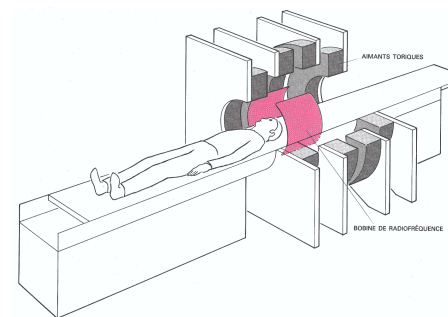


Contrainte importante : si la RMN est utilisée à des fins d'analyse, il faut que le champ B_0 soit uniforme sur toute l'étendue de l'échantillon

La RMN en médecine

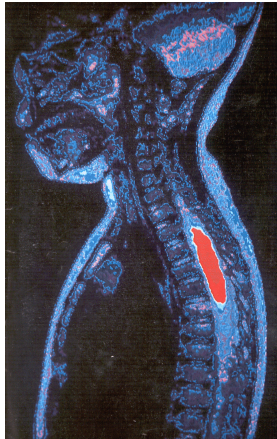
On regarde les protons de l'eau, en utilisant le fait que la teneur en eau d'une cellule malade est différente de celle d'une cellule saine.

On utilise des gradients de champ magnétique B_0 (coupes dans des plans donnés) et on reconstruit par ordinateur des images 3D.



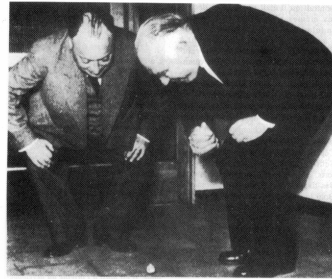
Appareils chers : 3 M€

Prix Nobel pour la RMN

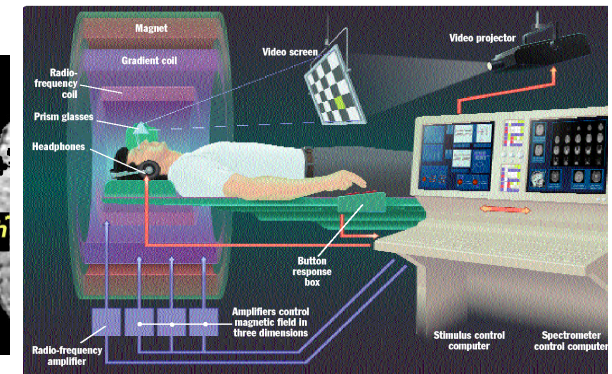
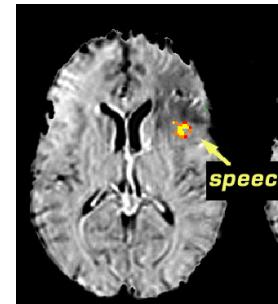


1946 : Bloch & Purcell (physique)
1991 : Ernst (chimie)
2002 : Wüthrich (chimie)
2003 : Lauterbur & Mansfield (médecine)

Pauli et Bohr
jouant à
la toupie...

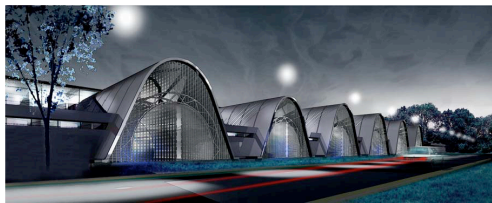


Imagerie fonctionnelle



Neurospin sur le plateau de Saclay

« comprendre le cerveau par l'image »



Inauguration le 24 novembre 2006

En 2011, champ de 11.7 Teslas
homogénéité spatiale 10^{-10}

