

Chapitre 11

LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE : ASPECTS MACROSCOPIQUES, CLASSIQUES

11.0.1 Théorème de Larmor

Considérons l'atome précédent soumis au champ magnétique \vec{B} , dirigé suivant Oz . Dans le repère galiléen, $\{O, \vec{i}, \vec{j}, \vec{k}\}$, la fonction d'onde de l'électron de valence est $\psi(x, y, z, t)$. Considérons un repère orthonormé, $\{O; \vec{I}, \vec{J}, \vec{K}\}$ tournant autour de Oz avec la vitesse angulaire $\vec{\Omega} = \Omega \vec{k}$ (N.B. $\vec{k} = \vec{K}$).

On pose $\vec{r} = x \vec{i} + y \vec{j} + z \vec{k} = X \vec{I} + Y \vec{J} + Z \vec{K} = \vec{R}$. Il vient :

$$\begin{aligned} x &= X \cos \Omega t - Y \sin \Omega t, & y &= X \sin \Omega t + Y \cos \Omega t, & z &= Z \Leftrightarrow \\ X &= x \cos \Omega t + y \sin \Omega t, & Y &= -x \sin \Omega t + y \cos \Omega t, & Z &= z \end{aligned}$$

ainsi que $\sqrt{X^2 + Y^2 + Z^2} := R = r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$.

La fonction d'onde peut être considérée comme une fonction $\Psi(X, Y, Z, t)$ telle que $\Psi(X, Y, Z, t) = \psi(x, y, z, t)$. Le produit scalaire de deux états s'écrit :

$$\langle a | b \rangle = \iiint \psi_a^\dagger \psi_b dx dy dz = \iiint \Psi_a^\dagger \Psi_b dX dY dZ$$

On introduit l'opérateur $\vec{P} = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial X}, \frac{\partial}{\partial Y}, \frac{\partial}{\partial Z} \right)$ qui agit sur les fonctions Ψ ainsi que les opérateurs $\vec{L}_R = \vec{R} \wedge \vec{P}$ et $\Delta_R = \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}$. On considère alors l'équation d'évolution $i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H \psi$ où H est donné par la relation 5.1. Compte tenu des ordres de grandeurs, on néglige le dernier terme de 5.1 et plus généralement les termes quadratiques relativement à B ; c'est donc l'hamiltonien 5.2 que l'on considère. On démontre alors que l'équation d'évolution s'écrit :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_R + V(R) - \left(\frac{q_e}{2m_e} \vec{B} \cdot \vec{L}_R + \vec{\Omega} \cdot \vec{L}_R \right) - q_e \vec{R} \cdot \vec{E} \right] \Psi$$

Pour simplifier cette équation, on pose :

$$\vec{\Omega} = \vec{\Omega}_{\text{Larmor}} := -\frac{q_e}{2m_e} \vec{B}$$

Dès lors, l'équation d'évolution est identique à l'équation d'évolution dans le repère galiléen, en l'absence de champ magnétique. Cette propriété très générale (sous réserve que \vec{B} soit assez petit pour que les termes en \vec{B}^2 soient négligeables) constitue le "théorème de Larmor".

11.0.2 Évolution d'un moment magnétique

Dans un repère galiléen, en l'absence de champ magnétique, le moment magnétique moyen, $\langle \vec{\mu} \rangle = g_L \frac{q_e}{2m_e} \langle \vec{L} \rangle$, reste constant. Il en va donc de même dans le repère tournant lorsque le champ magnétique est appliqué. Ainsi, $\langle \vec{\mu} \rangle$ étant constant par rapport au repère tournant, il tourne par rapport au repère galiléen, fixe, avec la vitesse angulaire $\vec{\Omega}_{\text{Larmor}}$. L'équation de son mouvement est donc :

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{\mu} \rangle = \vec{\Omega}_{\text{Larmor}} \wedge \langle \vec{\mu} \rangle = -\frac{q_e}{2m_e} \vec{B} \wedge \langle \vec{\mu} \rangle$$

Ce résultat peut être également obtenu en utilisant le théorème d'Ehrenfest.

11.0.3 La route vers l'équilibre

Considérons l'hamiltonien $H_B = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\gamma \vec{J} \cdot \vec{B}$ et appliquons le théorème d'Ehrenfest :

$$\frac{d \langle \gamma J_x \rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \langle [\gamma J_x, H_B] \rangle = \frac{-\gamma}{i\hbar} \langle [\gamma J_x, \vec{J} \cdot \vec{B}] \rangle$$

En utilisant les relations de commutations qui définissent le moment cinétique on trouve

$$\frac{d \langle \mu_x \rangle}{dt} = \left(-\gamma \vec{B} \wedge \langle \vec{\mu} \rangle \right)_x$$

ainsi que des relations analogues concernant $\langle \mu_y \rangle$ et $\langle \mu_z \rangle$. De façon synthétique on écrit

$$\frac{d \langle \vec{\mu} \rangle}{dt} = \vec{\Omega} \wedge \langle \vec{\mu} \rangle \quad \text{avec} \quad \vec{\Omega} = -\gamma \vec{B}$$

Ces équations d'évolutions concernent un moment magnétique qui serait isolé (ce sont celles déjà obtenues au paragraphe 11.0.2). Ce n'est généralement pas le cas.

A l'équilibre thermodynamique, deux phénomènes sont en compétition.

1. Le premier des deux phénomènes en présence, est une tendance à l'orientation de $\langle \vec{\mu} \rangle$ parallèlement à \vec{B} , et de même sens, pour atteindre un équilibre stable dans lequel l'énergie moyenne, $-\langle \vec{\mu} \rangle \cdot \vec{B}$, serait minimale.
2. Les collisions diverses donnent lieu à des mécanismes d'isotropisation tendant à annuler $\langle \vec{\mu} \rangle$. Le champ \vec{B} étant donné, ce phénomène devient prépondérant à haute température ; le moment magnétique décroît lorsque T croît. Cependant, quelle que soit la température, la composante de $\langle \vec{\mu} \rangle$ orthogonale à \vec{B} est nulle.

L'isotropisation se produit par l'intermédiaire de "collisions déphasantes" et de "collisions désorientantes".

Les collisions déphasantes conduisent à une répartition isotrope de la projection des moments magnétiques dans le plan perpendiculaire à \vec{B} . Ce mécanisme tend à annuler la projection de $\langle \vec{\mu} \rangle$ dans ce plan.

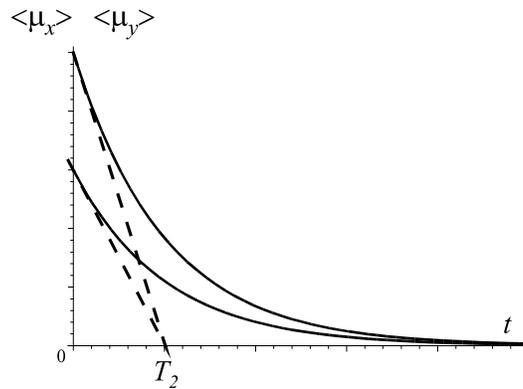
Les collisions désorientantes ont tendance à faire basculer les moments magnétiques pour répartir uniformément, entre 0 et π , l'angle qu'ils font avec \vec{B} . Ce phénomène entre en compétition avec le premier des deux phénomènes mentionnés ci-dessus.

On admet que ces phénomènes sont décrits par des équations de relaxation.

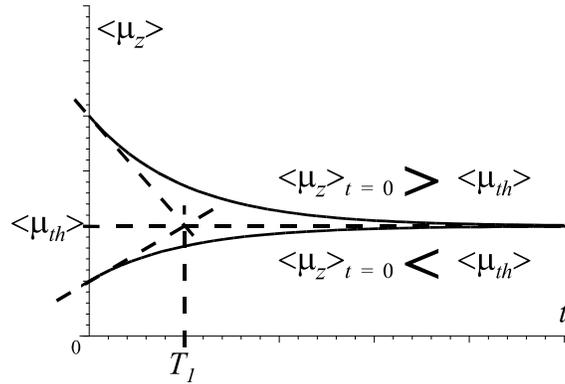
Admettons que \vec{B} est orienté suivant l'axe Oz . Ces équations s'écrivent

$$\begin{aligned} \frac{d\langle\mu_x\rangle}{dt} &= -\frac{\langle\mu_x\rangle}{T_2} \\ \frac{d\langle\mu_y\rangle}{dt} &= -\frac{\langle\mu_y\rangle}{T_2} \\ \frac{d\langle\mu_z\rangle}{dt} &= -\frac{\langle\mu_z\rangle - \mu_{th}}{T_1} \end{aligned}$$

où μ_{th} est la valeur obtenue ci-dessus à l'équilibre thermodynamique.



Relaxation transversale



Relaxation longitudinale

T_1 est le temps de relaxation longitudinal ($T_1 \sim (1 \text{ à } 3) \cdot T_2$)

T_2 est le temps de relaxation transversal, il est très variable suivant le système étudié et son environnement (de 10^{-10} s à plusieurs jours pour les moments magnétiques nucléaires).

Typiquement on prendra $T_2 \sim 10^{-2}$ s à 10^{-3} s.

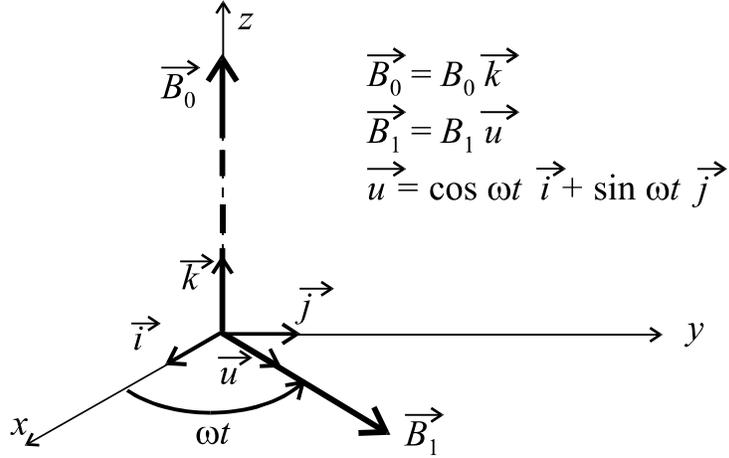
11.1 Résonance magnétique

On distingue la RMN, résonance magnétique nucléaire, et la RPE, résonance paramagnétique électronique. Dans tous les cas

$$\vec{m} := \langle \vec{\mu} \rangle = \gamma \langle \vec{J} \rangle$$

où la moyenne est prise sur l'état quantique du système.

Le principe expérimental est décrit ci-dessous où B_0 et B_1 sont des champ magnétiques constants.



\vec{B}_1 est un champ magnétique tournant avec la vitesse angulaire ω , tandis que \vec{B}_0 est constant ($\|\vec{B}_1\| \ll \|\vec{B}_0\|$).

Nous posons $\omega_0 := -\gamma B_0$ et $\omega_1 := -\gamma B_1$. Nous choisissons les orientations des axes et du vecteur \vec{u} de telle sorte que B_0 et B_1 soient positifs.

Le champ magnétique total est $\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1$. Les équations d'évolution du moment magnétique isolé sont

$$\frac{d\vec{m}}{dt} = \vec{\Omega} \wedge \vec{m} \text{ avec } \vec{\Omega} = -\gamma \vec{B}$$

Les composantes de $\vec{\Omega}$ sont $\{\omega_1 \cos(\omega t), \omega_1 \sin(\omega t), \omega_0\}$. Lorsque γ est négatif (RPE), compte tenu des orientations choisies, il vient $B_1 > 0$ et $\omega_1 > 0$ ainsi que $B_0 > 0$ et $\omega_0 > 0$.

Des équations du mouvement de \vec{m} on déduit $\vec{m} \cdot \frac{d\vec{m}}{dt} = 0$, soit $\|\vec{m}\| = cte$. Les composantes m_x , m_y et m_z satisfont les équations

$$\begin{aligned} \frac{dm_x}{dt} &= -\omega_0 m_y + \omega_1 m_z \sin(\omega t) \\ \frac{dm_y}{dt} &= \omega_0 m_x - \omega_1 m_z \cos(\omega t) \\ \frac{dm_z}{dt} &= -\omega_1 m_x \sin(\omega t) + \omega_1 m_y \cos(\omega t) \end{aligned}$$

On considère le référentiel tournant autour de Oz , solidaire de \vec{B}_1 , dont l'axe OX admet \vec{u} comme vecteur unitaire. Dans ce référentiel, les composantes de \vec{m} sont $m_X =$

$m_x \cos(\omega t) + m_y \sin(\omega t)$, $m_Y = -m_x \sin(\omega t) + m_y \cos(\omega t)$ et $m_Z = m_z$. On en déduit les équations du mouvement sous la forme

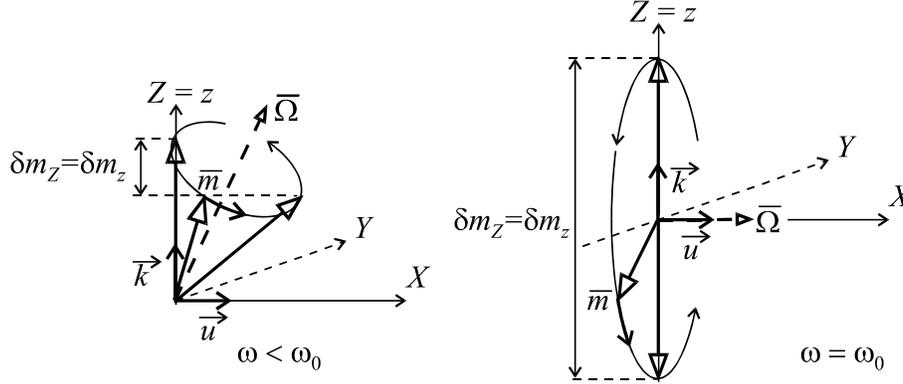
$$\frac{dm_X}{dt} = (\omega - \omega_0) m_Y, \quad \frac{dm_Y}{dt} = -(\omega - \omega_0) m_X - \omega_1 m_Z, \quad \frac{dm_Z}{dt} = \omega_1 m_Y$$

En introduisant des notations matricielles convenables il vient :

$$\bar{m} := \{m_X, m_Y, m_Z\}, \quad \bar{\Omega} := \{\omega_1, 0, \omega_0 - \omega\}$$

$$\boxed{\frac{d\bar{m}}{dt} = \bar{\Omega} \wedge \bar{m}}$$

Cette dernière équation est l'équation du mouvement de \bar{m} dans le repère tournant. Par rapport au repère tournant, le moment magnétique, \bar{m} subit une rotation de vitesse constante, $\bar{\Omega}$. La projection de \bar{m} sur le vecteur $\bar{\Omega}$ est constante (car $\bar{\Omega} \cdot \frac{d\bar{m}}{dt} = \frac{d}{dt} (\bar{\Omega} \cdot \bar{m}) = 0$), tandis que $\|\bar{m}\| = \|\vec{m}\| = cte.$



La figure ci-dessus représente le mouvement de \bar{m} dans le cas non résonant ($\omega \neq \omega_0$) et résonant ($\omega = \omega_0$). L'amplitude des oscillations de $m_z = m_Z$ est notée $\delta m_Z = \delta m_z$; elle est maximale dans ce dernier cas (*N.B.* Nous avons supposé que \vec{m} est initialement parallèle à \vec{B}_0).

11.2 Évolution de l'aimantation

Nous considérons un petit volume macroscopique, δV , qui entoure un point donné de l'espace. En ce "site", nous définissons la densité de systèmes atomiques, $N = \text{nombre de systèmes} / \delta V$. Les systèmes atomiques peuvent être dans divers états quantiques, $|\psi_k\rangle$, dont la densité est N_k et le moment magnétique moyen \vec{m}_k . Nous supposons que ces systèmes sont très nombreux ($N_k \delta V \gg 1$). L'aimantation sur le site est $\vec{\mathcal{M}} = N \langle \vec{m} \rangle$ où la moyenne est prise sur l'ensemble des systèmes atomiques situés sur le site. En tenant compte du phénomène de relaxation il vient

$$\frac{d\vec{\mathcal{M}}}{dt} = -\gamma \vec{B} \wedge \vec{\mathcal{M}} + \left(\frac{d\vec{\mathcal{M}}}{dt} \right)_{relax}$$

En l'absence de champ tournant, sous l'effet de la relaxation, l'aimantation évoluerait vers la valeur $\mathcal{M}_0 \vec{k}$. Les temps de relaxation longitudinal et transversal sont T_1 et T_2 . En présence du champ tournant, on peut admettre que la valeur asymptotique, \mathcal{M}_0 , reste inchangée dans deux cas :

• quand la fréquence de \vec{B}_1 est très supérieure aux inverses des temps de relaxation (l'effet de relaxation le long de \vec{B}_1 s'est à peine fait sentir que déjà \vec{B}_1 a changé de signe et qu'un effet opposé annule le précédent),

• quand l'effet de \vec{B}_1 est négligeable ($|B_1| \ll |B_0|$).

Dans ce cas les équations s'explicitent sous la forme

$\frac{d\mathcal{M}_x}{dt}$	$=$	$\omega_1 \mathcal{M}_z \sin \omega t$	$- \omega_0 \mathcal{M}_y$	$-\frac{\mathcal{M}_x}{T_2}$
$\frac{d\mathcal{M}_y}{dt}$	$=$	$-\omega_1 \mathcal{M}_z \cos \omega t$	$\omega_0 \mathcal{M}_x$	$-\frac{\mathcal{M}_y}{T_2}$
$\frac{d\mathcal{M}_z}{dt}$	$=$	$-\omega_1 \mathcal{M}_x \sin \omega t + \omega_1 \mathcal{M}_y \cos \omega t$	$+0$	$-\frac{\mathcal{M}_z - \mathcal{M}_0}{T_1}$
		"excitation" (\vec{B}_1) \uparrow	évolution libre (B_0) \uparrow	relaxation \uparrow

Dans le repère tournant on obtient les **équations de Bloch** :

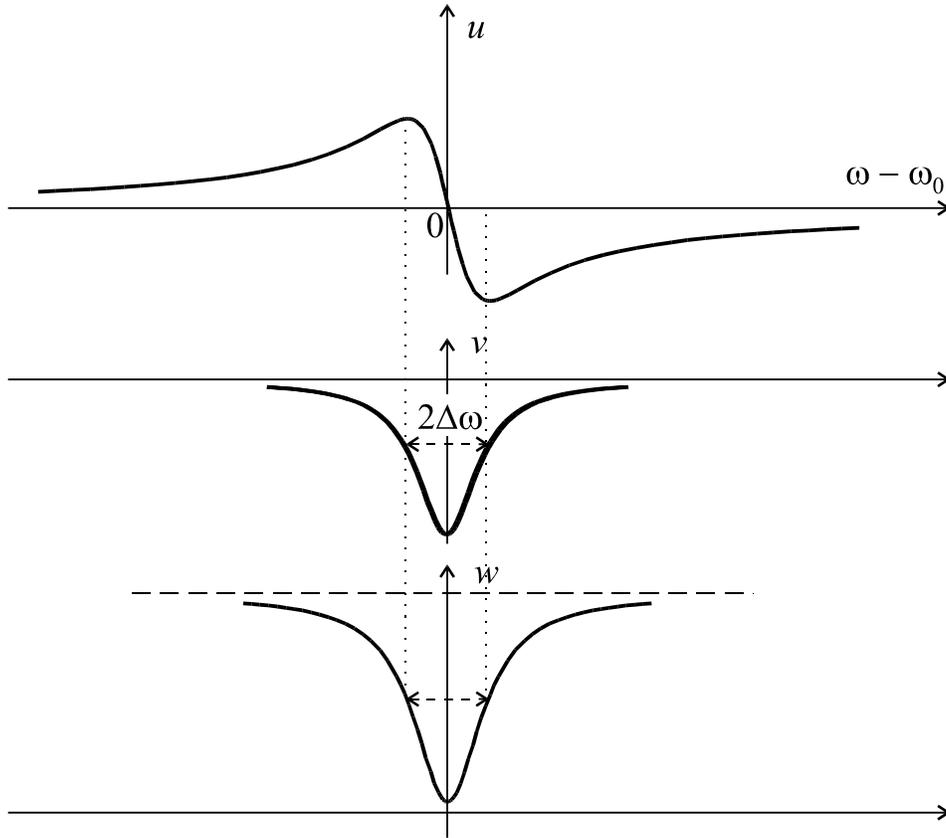
$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{M}_X}{dt} &= (\omega - \omega_0) \mathcal{M}_Y - \frac{\mathcal{M}_X}{T_2} \\ \frac{d\mathcal{M}_Y}{dt} &= -(\omega - \omega_0) \mathcal{M}_X - \omega_1 \mathcal{M}_Z - \frac{\mathcal{M}_Y}{T_2} \\ \frac{d\mathcal{M}_Z}{dt} &= \omega_1 \mathcal{M}_Y - \frac{\mathcal{M}_Z - \mathcal{M}_0}{T_1} \end{aligned}$$

11.3 Régime permanent

En régime permanent ($t \gg T_1 \gtrsim T_2$) on pose $\mathcal{M}_X = u$, $\mathcal{M}_Y = v$, $\mathcal{M}_Z = w$. Ces diverses quantités sont constantes ; le moment magnétique accompagne le repère tournant dans sa rotation. Les équations de Bloch donnent alors

$$\begin{aligned} u &= \mathcal{M}_0 \frac{-\omega_1 (\omega - \omega_0)}{(\omega - \omega_0)^2 + (1/T_2)^2 + (T_1/T_2) \omega_1^2} \\ v &= \mathcal{M}_0 \frac{-\omega_1/T_2}{(\omega - \omega_0)^2 + (1/T_2)^2 + (T_1/T_2) \omega_1^2} \\ w &= \mathcal{M}_0 \left(1 - \frac{\omega_1^2 (T_1/T_2)}{(\omega - \omega_0)^2 + (1/T_2)^2 + (T_1/T_2) \omega_1^2} \right) \end{aligned} \quad (11.1)$$

L'allure du graphe des diverses fonctions u , v , w est représenté ci-dessous.



La demi-largeur (à mi-hauteur) de la courbe représentant v est $\Delta\omega = \sqrt{\left(\frac{1}{T_2}\right)^2 + \frac{T_1}{T_2}\omega_1^2}$,

tandis que $\omega_0 \pm \Delta\omega$ sont les valeurs de ω pour lesquelles u est extremum.

Les courbes étant obtenues expérimentalement, la valeur de ω_0 est déterminée avec précision lorsque les maxima de $|u|$, de $|v|$ et de $|\mathcal{M}_0 - w|$ sont aussi grands que possibles et $\Delta\omega$ aussi petit que possible. Un compromis est réalisé pour $\omega_1\sqrt{T_1T_2} \sim 1$, soit $B_1 \sim (|\gamma|\sqrt{T_1T_2})^{-1}$. La résonance se produit pour $\omega = \omega_0$; elle est alors clairement identifiable.

11.4 Ordres de grandeur

Bien que les valeurs des diverses grandeurs physiques soient très variables, on donne les ordres de grandeurs suivants à titre d'exemple.

RPE : Physique du solide, chimie

$$|\gamma| \sim \left| \frac{q_e}{2m_e} \right| \sim 10^{11} \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1} = 10^7 \text{ s}^{-1} / \text{G}, \quad T_1 \sim T_2 \sim 10^{-4} \text{ s}$$

$$B_0 \sim 0,1 \text{ T} = 10^3 \text{ G}, \quad \omega_0 \sim 10^{10} \text{ s}^{-1}, \quad \nu_0 \sim 1 \text{ GHz}$$

$$B_1 \sim 10^{-7} \text{ T} = 10^{-3} \text{ G} \ll B_0, \quad \omega_1 \sim 10^4 \text{ s}^{-1}$$

$$\omega \sim \omega_0 \sim 10^{10} \text{ s}^{-1}, \quad \nu \sim \nu_0 \sim 1 \text{ GHz}, \quad \Delta\omega \sim \frac{1}{T_2} \sim 10^4 \text{ s}^{-1}, \quad \frac{\Delta\omega}{\omega_0} \sim 10^{-6}$$

RMN : Chimie, médecine

$$\begin{aligned}\gamma &\sim \frac{e}{2m_P} \sim 5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1} = 5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} / \text{G}, \quad T_1 \sim T_2 \sim 1 \text{ s} \\ B_0 &\sim 1 \text{ T} = 10^4 \text{ G}, \quad \omega_0 \sim 5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}, \quad \nu_0 \sim 10 \text{ MHz} \\ B_1 &\sim 2 \cdot 10^{-8} \text{ T} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ G} \ll B_0, \quad \omega_1 \sim 1 \text{ s}^{-1} \\ \omega &\sim \omega_0 \sim 5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}, \quad \nu \sim \nu_0 \sim 10 \text{ MHz}, \quad \Delta\omega \sim \frac{1}{T_2} \sim 1 \text{ s}^{-1}, \quad \frac{\Delta\omega}{\omega_0} \sim 2 \cdot 10^{-8}\end{aligned}$$

Les raies sont plus fines qu'en RPE.

11.5 Principe des mesures de γ , T_1 et T_2

La mesure de γ caractérise le système étudié, tandis que les mesures de T_1 et T_2 caractérisent son environnement. En général γ ne prend pas exactement la même valeur pour le système étudié dans son environnement et lorsqu'il est isolé. La différence caractérise également le milieu étudiés. L'étude des raies de résonance magnétique est un moyen non destructif permettant l'analyse constitutive ou l'imagerie selon les cas.

11.5.1 Mesure de γ

On crée un champ de radiofréquence linéaire : $\vec{B}'_1 = 2B_1 \cos \omega t \vec{i}$. Ce champ est la résultante de deux champs tournants en sens contraires $\vec{B}_1^{(+)}$ et $\vec{B}_1^{(-)}$:

$$\begin{aligned}\vec{B}_1^{(+)} &= B_1 \left(\cos \omega t \vec{i} + \sin \omega t \vec{j} \right) \text{ et} \\ \vec{B}_1^{(-)} &= B_1 \left(\cos \omega t \vec{i} - \sin \omega t \vec{j} \right) = B_1 \left(\cos(-\omega t) \vec{i} + \sin(-\omega t) \vec{j} \right)\end{aligned}$$

Seul $\vec{B}_1^{(+)}$ tourne dans le sens convenable pour provoquer la résonance.

On effectue un "balayage" en faisant varier B_0 .

1- Dans la méthode de Purcell la bobine qui crée le champ de radiofréquence entoure l'échantillon à analyser. On mesure le facteur de qualité (surtension) de cette bobine. La puissance dissipée par le champ de radiofréquence (par unité de volume) est $\mathcal{P} = \vec{\Gamma}_1 \cdot \vec{\omega}$ où $\vec{\Gamma}_1 = \vec{\mathcal{M}} \wedge \vec{B}'_1$ est le couple (par unité de volume) qu'exerce le champ de radiofréquence sur le moment magnétique (par unité de volume), $\vec{\mathcal{M}}$, tandis que $\vec{\omega}$ est la vitesse de rotation des moments magnétiques dans le milieu étudié, c'est à dire la pulsation du champ de radiofréquence \vec{B}'_1 . Un calcul sans difficultés donne

$$\mathcal{P} = -B_1 \omega v - B_1 \omega (u \sin(2\omega t) + v \cos(2\omega t))$$

La puissance moyenne fournie par le champ de radiofréquence au cours du temps est

$$\langle \mathcal{P} \rangle = -B_1 \omega v = B_1 \omega \frac{\omega_1}{T_2} \frac{\mathcal{M}_0}{(\omega - \omega_0)^2 + (1/T_2)^2 + (T_1/T_2) \omega_1^2}$$

On peut vérifier ici que seul le champ $\vec{B}_1^{(+)}$ contribue à $\langle \mathcal{P} \rangle$.

Fixons la valeur de ω . Faisons varier B_0 au voisinage de la résonance ($B_0 \sim -\omega/\gamma$) dans une plage de valeurs dont l'amplitude est quelques $\Delta\omega/\gamma$. La relation $|\Delta\omega/\gamma| \ll B_0$ implique que \mathcal{M}_0 reste pratiquement constante. Les pertes dans la bobine sont alors maximales à résonance. Dans ces conditions le facteur de qualité, Q , du circuit électrique qui alimente la bobine est minimal. La mesure de Q en fonction de B_0 permet de mesurer γ .

2- Dans la méthode de Bloch on mesure \mathcal{M}_y au moyen d'une bobine auxiliaire dont l'axe est perpendiculaire à celui de la bobine qui produit le champ de radiofréquence.

Le champ magnétique total est $\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}'_1 + \mu_0 \vec{\mathcal{M}}$ (ici, μ_0 est la perméabilité magnétique du vide : $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{S.I.}$). La composante du champ magnétique suivant \vec{j} est $B_y = \mu_0 \mathcal{M}_y = \mu_0 (u \sin \omega t + v \cos \omega t)$. La variation de B_y au cours du temps produit une force électromotrice, U , dans la bobine auxiliaire, proportionnelle à $\frac{dB_y}{dt}$: $U \propto u \cos \omega t - v \sin \omega t$. On mesure la composante de U qui est en phase avec B'_1 (ce qui fournit u) ainsi que la composante en quadrature. Il est alors possible de tracer les courbes représentant u et v en fonction de ω , ce qui permet de déterminer les conditions de résonance. B_0 étant connu, on en déduit la valeur de γ .

Remarquons que dans un appareil de résonance magnétique où l'échantillon connu (*i.e.* γ est connu), la détermination de la fréquence de résonance, ω_0 , permet de connaître $B_0 = -\omega_0/\gamma$. Un tel appareil est un magnétomètre à résonance magnétique.

11.5.2 Mesure des temps de relaxation

1- Supposons que γ est connu. Sur les courbes de résonance magnétique, on mesure $\Delta\omega$ pour diverses valeurs de ω_1 . Le graphe de la fonction $\omega_1^2 \mapsto \Delta\omega^2$ est une droite de pente T_1/T_2 et d'ordonnée à l'origine $(1/T_2)^2$. On peut donc déterminer T_1 et T_2 . Cependant la valeur de T_2 ainsi obtenue n'est pas fiable car l'hétérogénéité de B_0 provoque des précessions différentes des moments magnétiques aux points voisins d'un même site. Ce phénomène brouille le mécanisme de déphasage qui devient apparemment plus rapide. Ce biais est surtout sensible en RMN où les temps de relaxation sont grands. La technique des échos de spins permet de s'en affranchir.

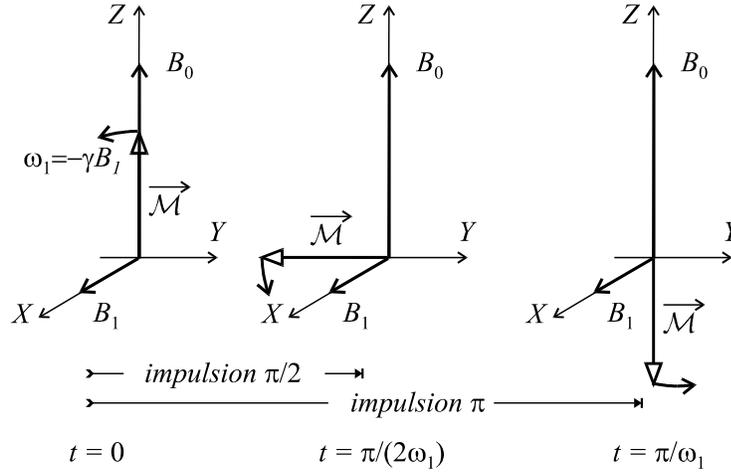
2- Appliquons \vec{B}_0 seul ; le moment magnétique $\vec{\mathcal{M}}$ s'oriente alors suivant \vec{B}_0 et prend la valeur $\vec{\mathcal{M}} = \mathcal{M}_0 \vec{k}$. Appliquons alors pendant un temps, τ , très bref un champ magnétique \vec{B}_1 résonnant ($\omega = \omega_0$). Le temps τ étant très inférieur à T_1 et à T_2 , nous négligeons la relaxation. Les équations de Bloch s'écrivent

$$\frac{d\mathcal{M}_X}{dt} = 0, \quad \frac{d\mathcal{M}_Y}{dt} = -\omega_1 \mathcal{M}_Z, \quad \frac{d\mathcal{M}_Z}{dt} = \omega_1 \mathcal{M}_Y \quad (11.2)$$

Compte tenu des conditions initiales il vient

$$\mathcal{M}_X = 0, \quad \mathcal{M}_Y = -\mathcal{M}_0 \sin \omega_1 \tau, \quad \mathcal{M}_Z = \mathcal{M}_0 \cos \omega_1 \tau$$

On provoque ainsi la rotation de $\vec{\mathcal{M}}$ autour de OX , d'un angle $\pi/2$ pour $\tau = \frac{\pi}{2\omega_1}$ ("impulsion $\frac{\pi}{2}$ ") et d'un angle π pour $\tau = \frac{\pi}{\omega_1}$ ("impulsion π ").



Appliquons une impulsion $\pi/2$. Après le basculement de \vec{M} , le champ \vec{B}_1 est coupé. Le repère tournant cesse de tourner ! L'instant où nous coupons le champ le champ \vec{B}_1 est choisi comme origine des temps pour décrire le mouvement ultérieur. Le moment magnétique évolue suivant les équations de Bloch (avec $\omega = 0$ et $B_1 = 0$) :

$$\mathcal{M}_X = \mathcal{M}_x, \quad \mathcal{M}_Y = \mathcal{M}_y, \quad \mathcal{M}_Z = \mathcal{M}_z$$

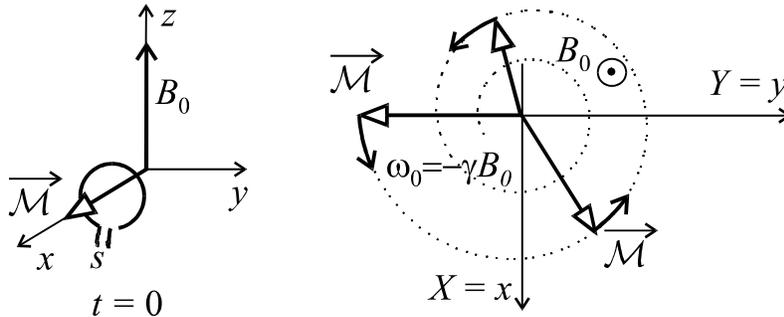
$$\frac{d\mathcal{M}_x}{dt} = -\omega_0 \mathcal{M}_y - \frac{\mathcal{M}_x}{T_2}, \quad \frac{d\mathcal{M}_y}{dt} = \omega_0 \mathcal{M}_x - \frac{\mathcal{M}_y}{T_2}, \quad \frac{d\mathcal{M}_z}{dt} = -\frac{\mathcal{M}_z - \mathcal{M}_0}{T_1}$$

La condition initiale est $\mathcal{M}_x = -\mathcal{M}_0, \mathcal{M}_y = 0, \mathcal{M}_z = 0$, à l'instant $t = 0$.

On déduit \mathcal{M}_x et \mathcal{M}_y des équations précédentes. En posant $\mathcal{Z} = \mathcal{M}_x + i\mathcal{M}_y$ il

vient

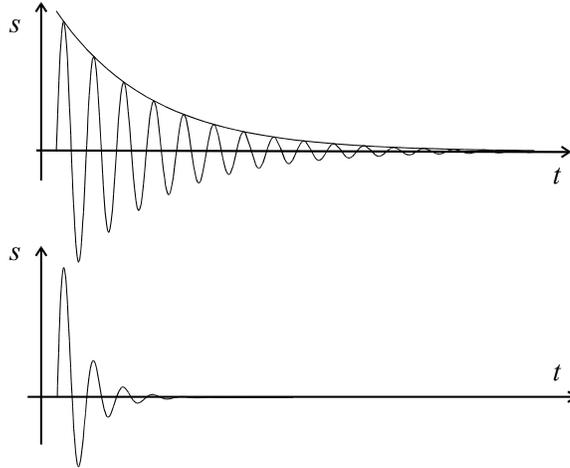
$$\mathcal{Z} = \mathcal{M}_0 e^{-t/T_2} e^{i\omega_0 t}$$



Disposons une bobine d'axe Ox . Cette bobine fournit un signal, s , proportionnel à $d\mathcal{M}_x/dt$. Pour $T_2\omega_0 \gg 1$, il vient

$$s \propto s_0 e^{-t/T_2} \sin \omega_0 t$$

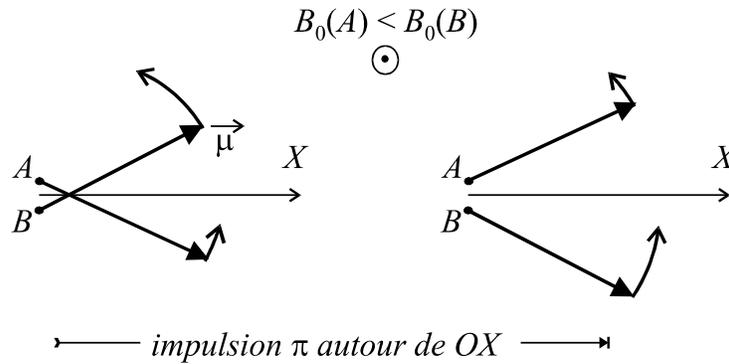
Le signal est représenté en fonction du temps par la première des deux courbes ci-dessous. l'obtention de cette courbe permettrait de déterminer T_2 .



En réalité l'hétérogénéité de B_0 provoque une décroissance plus rapide que celle prévue (deuxième courbe).

Là où B_0 est le plus grand, les moments magnétiques tournent plus vite que les autres ce qui contribue au déphasage des divers moments et à l'annulation de la projection de \vec{M} dans le plan xOy , perpendiculaire à \vec{B}_0 .

3- Lorsque le signal a disparu, on applique une impulsion π autour d'un axe OX du plan Oxy .



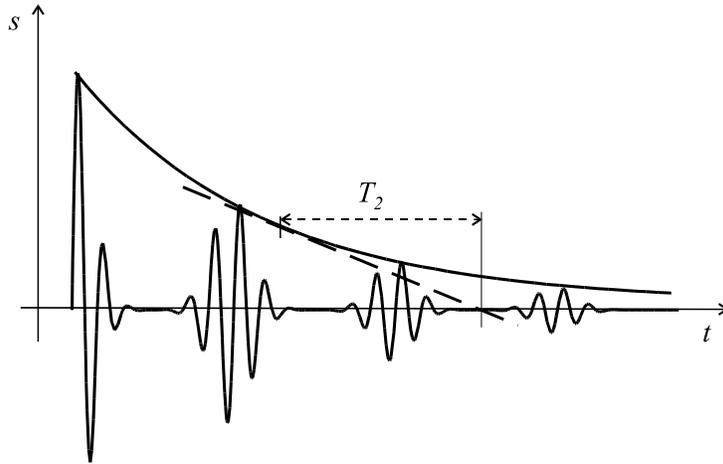
Soit $\vec{\mu}$ le moment magnétique en un point. Dans le repère tournant, $\vec{\mu}$ satisfait les équations 11.2 où l'on effectue la substitution $\vec{M} \rightarrow \vec{\mu}$. Avec des conditions initiales arbitraires, $\vec{\mu}_{t=0} = (\mu_{0X}, \mu_{0Y}, \mu_{0Z})$, la solution est

$$\mu_X = \mu_{0X}, \quad \mu_Y = \mu_{0Y} \cos \omega_1 t - \mu_{0Z} \sin \omega_1 t, \quad \mu_Z = \mu_{0Z} \cos \omega_1 t + \mu_{0Y} \sin \omega_1 t$$

Pour $\omega_1 t = \pi$, l'ensemble des moments magnétiques a été retourné "comme une crêpe" autour de l'axe OX qui porte B_1 .

Les moments qui étaient en avance sont maintenant les derniers. Ce sont encore les plus rapides car ils sont restés au même point, là où B_0 est le plus intense. Ils vont donc rattraper les autres.

Le signal se reconstitue (écho de spin) puis disparaît de nouveau. On recommence.



Les divers échos ont une amplitude qui décroît avec la constante de temps T_2 que l'on peut ainsi déterminer en s'affranchissant des hétérogénéités de B_0 . Le type de signal correspondant est donné ci-dessus.

11.6 Principe de l'imagerie

On peut étudier la RMN du proton et ainsi localiser les régions où les protons (hydrogène) de l'eau sont en grande quantité. Dans ce cas γ est connu. Leurs signaux sont légèrement décalés en fréquence des signaux de l'hydrogène situé dans les autres molécules organiques du fait que chaque molécule crée un champ magnétique local qui perturbe la mesure. Chaque liaison chimique implique un "déplacement chimique" de la résonance caractéristique de la liaison.

On crée des champs \vec{B}_0 qui dépendent de la position d'une manière connue. Les signaux de pulsation ω sont donc principalement les signaux de résonance émis par le site où $B_0 = -\omega/\gamma$; leur intensité caractérise la densité de protons en ce site. Une image peut être ainsi reconstituée. La technique des échos de spin permet d'effectuer la mesure des temps de relaxation des protons. Cette mesure donne la proportion de molécules d'eau libres par rapport à celles liées à des macromolécules (incluses dans les tissus ou dans des tumeurs) dont les valeurs de temps de relaxation sont différents ($T_{\text{libre}} \approx 3$ s et $T_{\text{liée}} \approx 0,5$ s).

Chapitre 12

LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE : ASPECTS QUANTIQUES

12.1 Particule de spin 1/2 : indépendance du spin et de la position

Voir la représentation d'une particule à spin sections 3.4 et 4.3.

La résonance paramagnétique électronique porte assez naturellement sur des particules de spin 1/2, les électrons. En ce qui concerne la résonance magnétique nucléaire, les noyaux usuellement utilisés ont aussi des spins 1/2. On peut toutefois remarquer qu'il existe des noyaux de spin entier nul, par exemple le ^{12}C ou le ^{16}O (où les nombres de protons et de neutrons sont tous deux pairs, auquel cas il n'y a pas de résonance) ou non nul qui correspondent à des valeurs de résonance bien différentes des cas de spin demi-entier. C'est le cas notamment du deutérium qui peut servir de solvant pour certaines manipulations effectuant des mesures sur les protons de l'hydrogène de l'eau.

élément	^1H	^{13}C	^{31}P	^{19}F	^{23}Na	^2D	^{14}N
spin	1/2	1/2	1/2	1/2	3/2	1	1
rapport gyromagnétique en MHz/T	42,57	10,70	17,24	40,08	11,26	6,54	3,08

Nous allons donc considérer dans ce chapitre le cas le plus courant : celui des particules de spin 1/2.

12.1.1 Spin et moment cinétique associé

Dans une représentation convenable, la fonction d'ondes matricielle d'une particule de spin 1/2 est $\begin{pmatrix} \psi_+(\vec{r}, t) \\ \psi_-(\vec{r}, t) \end{pmatrix}$, tandis que l'opérateur de spin, \vec{S} , admet la représentation

$$\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \{ \sigma_x, \sigma_y, \sigma_z \}, \text{ avec}$$

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Le produit scalaire des kets $|\psi\rangle$ et $|\varphi\rangle$ représentés par les matrices $\begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix}$ et $\begin{pmatrix} \varphi_+ \\ \varphi_- \end{pmatrix}$ est

$$\langle \psi | \varphi \rangle = \iiint (\psi_+^\dagger \varphi_+ + \psi_-^\dagger \varphi_-) d^3r$$

Le moment magnétique associé au spin est l'opérateur $\vec{\mu} = \gamma \vec{S}$, avec

$$\gamma = \frac{q_e}{m_e} \quad \text{pour un électron}$$

$$|\gamma| \sim \frac{e}{m_p} \quad \text{pour un nucléon}$$

Cependant, électrons et nucléons ne sont pas les seules particules de spin 1/2. Certains atomes peuvent être assimilés à des particules neutres de spin 1/2 et de moment magnétique $\vec{\mu} = \gamma \vec{S}$ avec $\gamma = g \frac{q_e}{2m_e} \sim \frac{q_e}{m_e}$.

Nous considérons par la suite des systèmes atomiques de spin 1/2.

12.1.2 Spin et position

Considérons l'état $|\psi\rangle$, représenté par la matrice $\begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix}$.

On détermine la position de la particule. Soit δP la probabilité de la trouver dans le volume infinitesimal δV au voisinage de la position \vec{r} :

$$\delta P = \frac{(|\psi_+|^2 + |\psi_-|^2)}{\langle \psi | \psi \rangle} \delta V$$

On mesure la composante S_z du spin. Soit P_{\pm} la probabilité de trouver $\pm \frac{\hbar}{2}$:

$$P_{\pm} = \frac{\iiint |\psi_{\pm}|^2 d^3r}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

Considérons la probabilité, δP_{\pm} pour que la particule soit dans le volume δV , et que la composante, S_z , de son spin soit $\pm \frac{\hbar}{2}$. La théorie de la mesure donne

$$\delta P_{\pm} = \frac{|\psi_{\pm}|^2}{\langle \psi | \psi \rangle} \delta V$$

De façon générale il vient $\delta P_{\pm} \neq \delta P \times P_{\pm}$, ce qui signifie que la position et le spin ne sont pas deux variables indépendantes mais deux variables corrélées. Considérons cependant le cas de l'état représenté par la matrice ci-dessous

$$\begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix} = \Phi(\vec{r}) \cdot \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

où a et b sont des nombres indépendants de la position \vec{r} . On vérifie aisément la relation $\delta P_{\pm} = \delta P \times P_{\pm}$. Les variables de position et de spin sont stochastiquement indépendantes dans ce cas.

12.1.3 Indépendance de la position et du spin

Supposons que l'hamiltonien H soit de la forme $H = H_{\vec{r}} + H_s$ où $H_{\vec{r}}$ agit sur les seules variables de position tandis que H_s agit dans l'espace du spin. L'équation d'évolution s'écrit

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix} = H \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix} \quad (12.1)$$

Nous admettons les conditions initiales suivantes, satisfaites à l'instant t_0 :

$$\begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix}_{t_0} = \Phi_0(\vec{r}) \cdot \begin{pmatrix} a_0 \\ b_0 \end{pmatrix} \quad (12.2)$$

Les variables de position et de spin sont donc initialement indépendantes.

Considérons la fonction $\Phi(\vec{r}, t)$ telle que

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\vec{r}, t) = H_{\vec{r}} \Phi(\vec{r}, t) \quad \text{avec} \quad \Phi(\vec{r}, 0) = \Phi_0(\vec{r})$$

ainsi que la matrice $\begin{pmatrix} a(t) \\ b(t) \end{pmatrix}$, définie par les relations

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} a(t) \\ b(t) \end{pmatrix} = H_s \begin{pmatrix} a(t) \\ b(t) \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad \begin{pmatrix} a(t_0) \\ b(t_0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_0 \\ b_0 \end{pmatrix}$$

On vérifie aisément que $\begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix} = \Phi(\vec{r}) \cdot \begin{pmatrix} a(t) \\ b(t) \end{pmatrix}$ satisfait les conditions initiales 12.2 et l'équation d'évolution 12.1. L'équation d'évolution 12.1 étant du premier ordre, les conditions initiales en déterminent la solution.

Par conséquent, $\begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix} = \Phi(\vec{r}) \cdot \begin{pmatrix} a(t) \\ b(t) \end{pmatrix}$ est la solution qui décrit à chaque instant l'état du système considéré. Ainsi pour l'hamiltonien considéré, les évolutions de la position et du spin sont indépendantes.

12.1.4 Introduction d'un champ magnétique

Nous considérons ici l'hamiltonien $H = H_{\vec{r}} - \vec{\mu} \cdot \vec{B}$ où $\vec{\mu} = \gamma \vec{S}$ est le moment magnétique tandis que \vec{B} est le champ magnétique qui agit sur le système.

Nous supposons que \vec{B} est fonction éventuellement du temps t , mais n'est pas fonction de \vec{r} . Le champ magnétique est donc uniforme (mais pas nécessairement constant). Dans ces conditions, $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ est un opérateur qui agit seulement sur l'espace du spin. Les résultats obtenus ci-dessus sont valides. Position et spin évoluent en toute indépendance.

Considérons le système classique correspondant. On vérifie qu'aucune force, due au champ magnétique, n'est présente (en effet, ici, le gradient de \vec{B} est nul). La trajectoire de la particule ne dépend donc pas du champ \vec{B} . De plus, \vec{B} étant uniforme, le couple qui agit sur le moment magnétique, $\vec{\mu}$, est indépendant de la position du système. Dès lors, le spin étant proportionnel au moment magnétique, il est clair que l'évolution de la position est indépendante de celle du spin. Cette propriété est également satisfaite au niveau quantique. C'est le sens des résultats obtenus aux paragraphes précédents.

Le modèle précédent est généralement acceptable lorsque le champ magnétique peut être considéré comme uniforme. Dans ce cas, l'état du système est représenté dans l'espace du spin par un ket de dimension 2 que nous notons $|\psi\rangle$.

On choisit une base orthonormée, $\{|+\rangle, |-\rangle\}$, de l'espace des états, formé des vecteurs propres de S_z . Il vient :

$$|\psi\rangle = a(t) |+\rangle + b(t) |-\rangle \quad \text{avec} \quad S_z |\pm\rangle = \pm \frac{\hbar}{2} |\pm\rangle$$

C'est ce ket $|\psi\rangle$ dont nous avons donné précédemment la représentation matricielle $\begin{pmatrix} a(t) \\ b(t) \end{pmatrix}$.

L'équation d'évolution satisfaite par $|\psi\rangle$ s'écrit

$$i\hbar \frac{d|\psi\rangle}{dt} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}(t) |\psi\rangle \quad \text{avec} \quad \vec{\mu} = \gamma \vec{S}$$

Dans les milieux dilués, une bonne approximation consiste souvent à considérer que \vec{B} prend la valeur du champ extérieur imposée. Par contre, dans les milieux condensés, les solides ferromagnétiques en particulier, le champ \vec{B} est la somme du champ extérieur imposé et du champ créé (au site considéré) par les moments magnétiques voisins.

N.B. L'hypothèse d'uniformité de \vec{B} que nous adoptons constitue une approximation (cf. ci-dessus les "échos de spin" paragraphe 11.5.2).

12.2 Résonance magnétique : évolution dans l'espace du spin

Nous considérons la configuration de champs magnétiques utilisée pour mettre en évidence la résonance magnétique et décrite au paragraphe 11.1 :

$$\vec{B} = \{B_1 \cos \omega t, B_1 \sin \omega t, B_0\}$$

L'hamiltonien dans l'espace du spin est

$$\begin{aligned} H_s &= -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = \omega_0 S_z + \omega_1 \cos \omega t \cdot S_x + \omega_1 \sin \omega t \cdot S_y \\ &= \omega_0 S_z + \frac{\omega_1}{2} (e^{-i\omega t} \cdot S_+ + e^{i\omega t} \cdot S_-) \end{aligned}$$

avec $\omega_0 = -\gamma B_0 > 0$, $\omega_1 = -\gamma B_1 > 0$ et $S_{\pm} = S_x \pm i S_y$.

Nous décomposons $|\psi\rangle$ sous la forme

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

L'équation d'évolution s'écrit

$$i\hbar \frac{d|\psi\rangle}{dt} = H_s |\psi\rangle$$

où H_s est donné ci-dessus.

Nous utilisons les relations 3.1 :

$$S_+ |+\rangle = 0 = S_- |-\rangle, \quad S_+ |-\rangle = \hbar |+\rangle, \quad S_- |+\rangle = \hbar |-\rangle$$

Il vient

$$i \frac{d\alpha}{dt} = \frac{\omega_0 - \omega}{2} \alpha + \frac{\omega_1}{2} \beta, \quad i \frac{d\beta}{dt} = \frac{\omega - \omega_0}{2} \beta + \frac{\omega_1}{2} \alpha$$

La solution générale de ces équations est

$$\begin{aligned} \alpha &= A \omega_1 e^{-i\Omega t/2} + B \omega_1 e^{i\Omega t/2} \\ \beta &= A (\delta + \Omega) e^{-i\Omega t/2} + B (\delta - \Omega) e^{i\Omega t/2} \end{aligned}$$

avec, par définition,

$$\delta := \omega - \omega_0, \quad \Omega := \sqrt{\delta^2 + \omega_1^2}$$

tandis que A et B sont des constantes d'intégration qui dépendent des conditions initiales.

Considérons les conditions initiales pour lesquelles $|\psi\rangle_{t=0} = |+\rangle$, c'est à dire telles que $\alpha(0) = 1$ et $\beta(0) = 0$.

Les résultats précédents donnent

$$A = \frac{\Omega - \delta}{2\omega_1\Omega}, \quad B = \frac{\Omega + \delta}{2\omega_1\Omega}$$

$$\alpha = \cos(\Omega t/2) + i \frac{\delta}{\Omega} \sin(\Omega t/2), \quad \beta = -i \frac{\omega_1}{\Omega} \sin(\Omega t/2)$$

On en déduit

$$|\psi\rangle = \left[\cos(\Omega t/2) + i \frac{\delta}{\Omega} \sin(\Omega t/2) \right] e^{-i\omega t/2} |+\rangle - i \frac{\omega_1}{\Omega} \sin(\Omega t/2) e^{i\omega t/2} |-\rangle$$

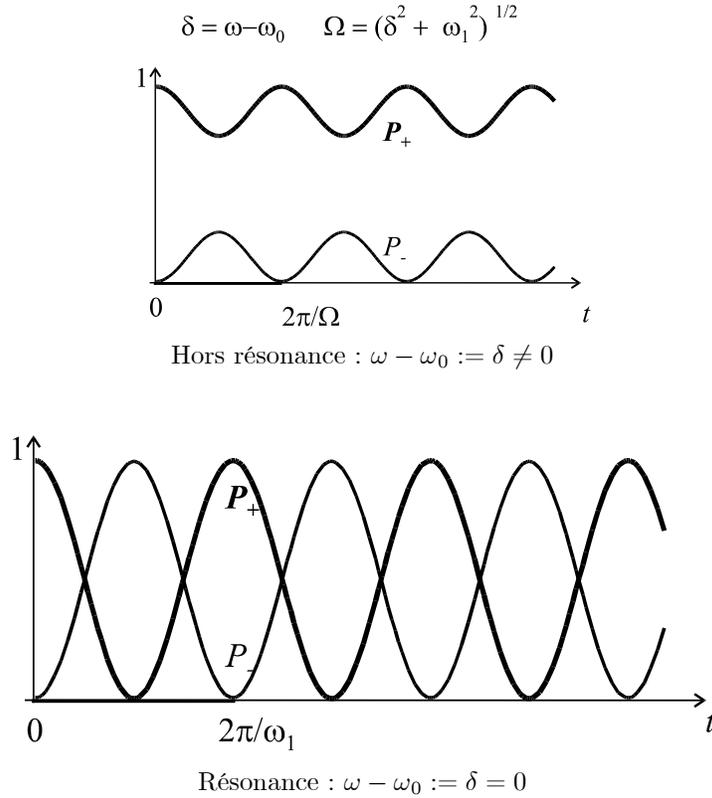
12.3 Interprétation des résultats

Nous sondons le système à l'instant t . La probabilité de le trouver dans l'état $|\pm\rangle$ est notée P_{\pm} . Compte tenu de la relation $\langle\psi|\psi\rangle = |\alpha(t)|^2 + |\beta(t)|^2 = 1$ que l'on peut vérifier aisément, il vient

$$\begin{aligned} P_+ &= |\alpha(t)|^2 = \cos^2(\Omega t/2) + \left(\frac{\delta}{\Omega}\right)^2 \sin^2(\Omega t/2) \\ P_- &= |\beta(t)|^2 = \left(\frac{\omega_1}{\Omega}\right)^2 \sin^2(\Omega t/2) \end{aligned}$$

La quantité $P_- = |\beta(t)|^2$ est donc la probabilité pour que le système soit passé de l'état $|+\rangle$ à l'instant $t = 0$ à l'état $|-\rangle$, à l'instant t .

La résonance est caractérisée par la relation $\omega = \omega_0 \Leftrightarrow \delta = 0$. Nous représentons ci-dessous les fonctions $P_{\pm}(t)$.



A la résonance ($\delta = 0$), les oscillations de m_z décrites chapitre précédent (section 11.1) s'expliquent ici par l'évolution du système qui passe de l'état quantique $|+\rangle$ à l'état $|-\rangle$ puis de l'état $|-\rangle$ à l'état $|+\rangle$ et recommence sans cesse avec la période $2\pi/\Omega = 2\pi/\omega_1$.

Nous admettons la relation $\omega_1 \ll \omega_0$ et nous considérons l'intervalle de temps $\pi/\omega_0 \ll t \lesssim \pi/\omega_1$. On vérifie alors la relation

$$P_- = \left(\frac{\omega_1 t}{2}\right)^2 \times \left(\frac{\sin(\Omega t/2)}{\Omega t/2}\right)^2 = t \frac{\omega_1^2}{2} \pi f_t(\omega) \quad (12.3)$$

où $f_t(\omega)$ est une fonction (*) dont le maximum se situe en $\omega = \omega_0$, dont la largeur est petite devant ω_0 et qui satisfait la relation $\int_{-\infty}^{+\infty} f_t(\omega) d\omega = 1$. Bien que la fonction $f_t(\omega)$ dépende de t , les propriétés précédentes n'en dépendent pas. Ces propriétés, identiques à celles qui caractérisent la fonction de Dirac généralisée, suffisent pour effectuer tous les calculs qui se présentent pour autant que l'on admette l'approximation $\omega_0 \pm \omega_1 \simeq \omega_0$. Bien que f dépende de t , nous lui substituons donc la fonction généralisée $\delta(\omega - \omega_0)$ qui est indépendante de t .

Dès lors se dégage le concept très utile de probabilité de transition par unité de temps, W :

$$W = \frac{\omega_1^2}{2} \pi \delta(\omega - \omega_0)$$

En considérant les conditions initiales $|\psi\rangle_{t=0} = |-\rangle$ on peut vérifier que la probabilité par unité de temps des transitions $|+\rangle \rightarrow |-\rangle$ et $|-\rangle \rightarrow |+\rangle$ sont égales.

Il est possible d'exprimer W en fonction de la fréquence $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ de l'excitation, plutôt que de sa pulsation ω :

$$W = \frac{\omega_1^2}{4} \delta(\nu - \nu_0)$$

12.4 Facteur de forme

Dans la discussion précédente, nous n'avons pas considéré le phénomène de relaxation. La prise en compte de ce phénomène conduit à deux modifications importantes.

1- En présence de relaxation, les oscillations disparaissent en régime permanent tandis que la notion de probabilité de transition par unité de temps subsiste pour tout t .

2- La présence de la fonction de Dirac $\delta(\omega - \omega_0)$ dans l'expression de W signifie que les transitions se produisent pour $\omega = \omega_0$. En réalité, en présence de relaxation, les transitions se produisent également pour ω voisin de ω_0 . Les transitions sont caractérisées par la **"forme de la raie"**, c'est à dire par une fonction $f(\omega)$, indépendante de t , centrée sur la valeur ω_0 , satisfaisant les relations

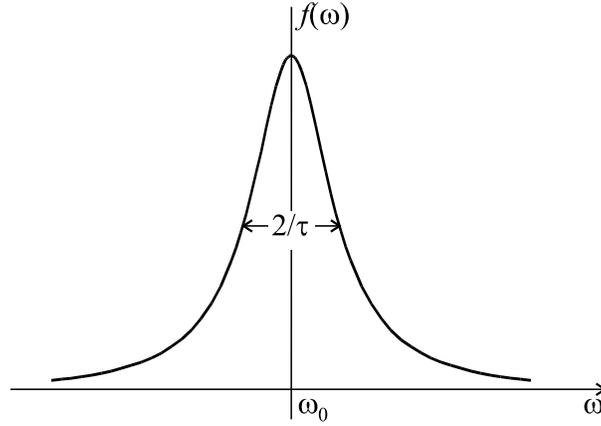
$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega) d\omega = 1, \quad f(\omega) \geq 0$$

$$W = \frac{\omega_1^2}{2} \pi f(\omega)$$

Le graphe ci-dessous représente l'allure de la fonction $f(\omega)$ lorsque la forme de la raie est une lorentzienne :

$$f(\omega) = \frac{1}{\pi\tau} \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + (1/\tau)^2}$$

*



Profil lorentzien.

Les valeurs négatives de ω correspondent à un champ, \vec{B}_1 , tournant dans le "mauvais" sens (sens anti-résonant). La fonction $f(\omega)$ est négligeable pour $\omega < 0$, si bien que

$$W = \frac{\omega_1^2}{2} \pi f(\omega) \quad \text{avec} \quad f(\omega) \geq 0 \quad \text{et} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega) d\omega \simeq \int_0^{+\infty} f(\omega) d\omega = 1$$

12.5 Bilan des variations de population

L'hamiltonien dans l'espace du spin est $H_s = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$. En choisissant l'axe Oz de telle sorte que $\vec{B} = B_0 \vec{k}$ où \vec{k} est le vecteur unitaire suivant Oz , il vient

$$H_s = -\gamma B_0 S_z := \omega_0 S_z$$

La relation $S_z |\pm\rangle = \pm \frac{\hbar}{2} |\pm\rangle$ conduit à l'existence de deux niveaux d'énergie pour l'hamiltonien H_s :

Etat	Énergie	Moment magnétique / Oz
$ +\rangle$	$E_+ = \frac{\hbar\omega_0}{2}$	$\mu_+ = \gamma \frac{\hbar}{2} = \frac{gq_e}{2m_e} \frac{\hbar}{2}$
$ -\rangle$	$E_- = -\frac{\hbar\omega_0}{2}$	$\mu_- = -\gamma \frac{\hbar}{2} = -\frac{gq_e}{2m_e} \frac{\hbar}{2}$

La densité des systèmes quantiques est N_{\pm} dans le niveau E_{\pm} . La densité totale de systèmes quantiques est $N = N_+ + N_-$; c'est une constante. Pendant le temps dt , la densité N_+ augmente de $WN_- dt$ sous l'effet des transitions $|-\rangle \rightarrow |+\rangle$, mais elle diminue de $WN_+ dt$ sous l'effet des transitions $|+\rangle \rightarrow |-\rangle$. Le bilan global pour N_+ et N_- conduit aux équations

$$\frac{dN_+}{dt} = W(N_- - N_+) , \quad \frac{dN_-}{dt} = W(N_+ - N_-)$$

On retrouve la relation $\frac{dN}{dt} = 0$, ce qui implique $N = N_+ + N_- = cte$.

L'aimantation \mathcal{M}_z s'exprime en fonction de N_+ et N_- :

$$\mathcal{M}_z = \gamma \frac{\hbar}{2} N_+ - \gamma \frac{\hbar}{2} N_-$$

L'équation d'évolution de \mathcal{M}_z est alors

$$\frac{d\mathcal{M}_z}{dt} = \gamma \frac{\hbar}{2} \frac{d}{dt} N_+ - \gamma \frac{\hbar}{2} \frac{d}{dt} N_- = \gamma \hbar W (N_- - N_+) = -2W \mathcal{M}_z$$

Pour tenir compte de la relaxation, il convient d'ajouter au membre de droite de l'équation obtenue, le terme correspondant. Pour simplifier, nous supposons $T_1 = T_2 = T$. Nous obtenons l'équation d'évolution

$$\frac{d\mathcal{M}_z}{dt} = -2W \mathcal{M}_z - \frac{\mathcal{M}_z - \mathcal{M}_0}{T}$$

En régime permanent il vient $\frac{d\mathcal{M}_z}{dt} = 0$, soit

$$\mathcal{M}_z = \mathcal{M}_0 \frac{1}{1 + 2WT}$$

Cette expression peut être identifiée à la solution permanente des équations de Bloch 11.1 :

$$\mathcal{M}_z = \mathcal{M}_Z = w = \mathcal{M}_0 \left(1 - \frac{\omega_1^2}{(\omega - \omega_0)^2 + (1/T)^2 + \omega_1^2} \right)$$

On en déduit l'expression de W ainsi que celle du facteur de forme :

$$\begin{aligned} W &= \frac{\omega_1^2}{2T} \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + (1/T)^2} = \frac{\omega_1^2}{2} \pi f(\omega) \\ f(\omega) &= \frac{1}{\pi T} \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + (1/T)^2} \end{aligned}$$

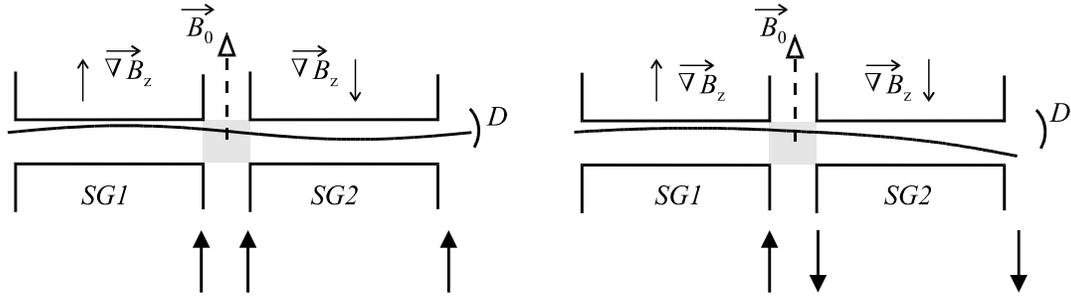
La forme de la raie est donnée ici par la lorentzienne déjà représentée précédemment.

On remarquera que la demi-largeur à mi-hauteur de la fonction $f(\omega)$ est l'inverse du temps de relaxation.

12.6 Mesure de γ par la méthode de Rabi

Considérons deux aimants de Stern et Gerlach qui engendrent des champs magnétiques de gradients opposés (cf. la figure ci-dessous). Ces aimants sont séparés par une région où règne un champ magnétique uniforme et constant \vec{B}_0 , superposé à un champ tournant \vec{B}_1 qui lui est orthogonal, dont la vitesse angulaire est ω .

Des atomes traversent l'appareil ; celui-ci est réglé de telle sorte que seuls les atomes dans l'état $|+\rangle$ sortent du premier appareil de Stern et Gerlach. Ces atomes restent le temps $\tau = \pi/\omega_1$ dans la zone intermédiaire (avec $\omega_1 = -\gamma B_1$).



Hors résonance :

μ_z est pratiquement inchangé

A résonance :

μ_z est retourné (impulsion π)

Loins de la résonance, la proportion P_+ d'atomes qui restent dans l'état $|+\rangle$ est élevée (voir ci-dessus la fonction $P_+(t)$). Le détecteur D récolte alors un certain nombre de particules.

Lorsque les conditions de résonance sont satisfaites ($\omega = \omega_0$), le moment magnétique de l'atome reçoit une impulsion π dans la zone intermédiaire. Il sort du premier aimant de Stern et Gerlach dans l'état $|+\rangle$, il se trouve alors dans l'état $|-\rangle$ à l'entrée du second aimant. La trajectoire est déviée comme nous l'indiquons sur la figure ci-dessus ; le détecteur ne détecte plus rien. Ainsi, lorsque la pulsation ω du champ de radiofréquence varie, on constate une brusque chute d'intensité sur le détecteur D pour $\omega = \omega_0$, ce qui permet de mesurer ω_0 et, connaissant B_0 , d'en déduire γ .

N.B. Dans l'expérience originale de Rabi (prix Nobel en 1944), c'est B_1 ainsi que la pulsation ω qui étaient fixés tandis que B_0 variait.