

Travaux Pratiques de Résonance Magnétique Nucléaire



P. Zeeman (Nobel 1902) I. Rabi (Nobel 1944)



Expérience de RMN à aimant supraconducteur



Imagerie par résonance
Magnétique

Table des matières

1	RMN : approche classique	2
2	RMN d'un spin 1/2 : approche quantique	4
2.1	Evolution d'un spin 1/2 dans un champ magnétique statique	4
2.2	Effet d'un champ tournant et résonance	7
2.3	Etude d'un système de deux spins 1/2 couplés	12
2.4	Relation avec les états propres du spin total	16
3	Technique de détection du signal	17
4	Annexes	20
4.1	RMN et optique	20
4.2	La condition de résonance en pratique	21
4.3	Opérateur de rotation	22
5	Travail expérimental	23
5.1	1ère séance : RMN de l'eau	23
5.2	2ème séance : RMN du gypse	24

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique très largement utilisée dans les laboratoires et dans l'industrie pour déterminer la structure et la composition des molécules ou des matériaux, mais c'est aussi une technique d'imagerie bien connue du grand public sous le nom d'imagerie par résonance magnétique (IRM). La RMN connaît encore à ce jour des développements très pointus dans chacun de ces domaines avec des enjeux économiques importants. Au final, pas moins de 4 prix nobel (1952,1991,2002,2003) ont couronnés les avancées en RMN depuis sa découverte à ses applications, un record pour une technique ! A la base de cette technique des phénomènes quantiques fondamentaux sont en jeu ; la notion de moment magnétique de spin (ici nucléaire), l'effet Zeeman (Prix Nobel 1902), la résonance entre 2 niveaux quantiques (oscillations de Rabi, Prix Nobel 1944). Le but de ces travaux pratiques est d'observer expérimentalement ces phénomènes qui illustrent le cours de mécanique quantique. Dans une première séance, on se familiarisera avec le spectromètre RMN et son principe de fonctionnement afin d'observer un premier signal : la résonance magnétique nucléaire du proton de l'eau. Au cours de la seconde séance on étudiera une situation un peu plus complexe, la molécule d'eau dans le gypse qui permet d'illustrer le cas d'un système quantique formé par 2 spins couplés.

Le polycopié est organisé de la manière suivante. Le premier chapitre présente une approche simple "semi-classique" du phénomène de résonance qui permet déjà d'appréhender le principe de la RMN et facilite la compréhension du traitement rigoureux en mécanique quantique qui fait l'objet du deuxième chapitre. Quelques notions de traitement du signal qui seront utiles pour comprendre le fonctionnement du spectromètre sont données dans le chapitre 3. Le chapitre 5 présente les expériences proposées au cours des deux séances. On s'est attaché à réduire au maximum le formalisme quantique en se limitant aux notions vues en cours. Néanmoins la lecture du chapitre 2 demande un certain investissement pour tirer pleinement parti du TP. Aussi ce polycopié contient des questions auxquelles nous vous demandons de répondre par écrit avant le TP et de le rendre à l'enseignant au début de chaque séance (c'est un travail individuel). Cet exercice de préparation comptera dans l'évaluation finale du TP.

Voici la répartition du travail de préparation :

- 1^{ère} séance :
sections 1, 2.1, 2.2, 3
questions 2.1-2.6, 3.1-3.4

- 2^{ème} séance :
sections 2.3, 2.4
questions 2.7, 2.8

Les comptes rendus

Rédigez un CR par binôme, un seul document pour les deux séances. A déposer au secrétariat la semaine suivant la deuxième séance de TP. La partie théorique du travail se faisant essentiellement en amont, dans ce TP on ne demande qu'une rédaction succincte (pas besoin d'introduire la RMN etc.). Tâchez de répondre avec précision à toutes les questions (voir section 5). Il est inutile de recopier les résultats du polycopié sauf quand vous devez citer une formule pour justifier vos raisonnements ou calculs. Soyez concis mais précis - quelque soit le volume du texte on vous jugera d'abord sur la compréhension du sujet ou du moins l'impression qu'en donne votre rédaction. Privilégiez un langage simple et évitez les formulations que vous ne comprenez pas parfaitement vous-mêmes (le correcteur s'en apercevra lui aussi). Attention aux termes techniques qui doivent être utilisés dans le bon contexte (exemple : une "rotation de $\pi/2$ " n'est pas tout à fait la même chose qu'un "déphasage de $\pi/2$ "). Relisez votre texte en vous assurant que toutes les phrases sont complètes et ont un sens.

N'oubliez pas que lorsque vous vous servez d'une ressource trouvée sur internet (valeurs, formules, graphiques etc.) il est impératif de citer la référence.

Les encadrants ne fournissent pas de service de reprographie : vous êtes priés de rendre une copie papier même si vous utilisez un support informatique pour la rédaction.

1 RMN : approche classique

Dans une expérience de résonance magnétique nucléaire, l'échantillon à étudier est plongé dans un induction magnétique statique \vec{B}_0 intense (quelques Teslas) et très uniforme afin de polariser les moments nucléaires individuels. Il en résulte un moment macroscopique nucléaire \vec{M} initialement orienté suivant \vec{B}_0 mais que l'on peut "manipuler" à souhait en utilisant une petite induction $\vec{B}_1(t)$ à condition que celle-ci oscille précisément à la fréquence de résonance du système nucléaire. Dans ce paragraphe nous décrivons brièvement en termes purement classiques, c'est à dire en considérant que les moments magnétiques sont de simples vecteurs, l'action de ces champs. L'approche quantique, complète et rigoureuse, du principe de la RMN est présentée au chapitre suivant.

Considérons tout d'abord l'action du seul champ statique supposé orienté suivant un axe Oz , $\vec{B}_0 = B_0 \vec{z}$. Ce champ exerce un couple sur le moment magnétique $\vec{M} \wedge \vec{B}_0$ responsable d'une évolution du moment cinétique \vec{I}^1 :

$$\frac{d\vec{I}}{dt} = \vec{M} \wedge \vec{B}_0. \quad (1)$$

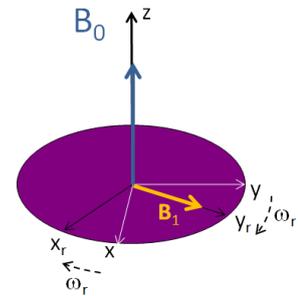
1. par application du théorème du moment cinétique

Le moment cinétique introduit ici est le spin (nucléaire) de nature quantique, sans équivalent classique, mais que l'on traite dans la suite de cette approche "semi-classique" comme un objet classique, un vecteur. Il est proportionnel au moment magnétique $\vec{M} = \gamma \vec{I}$ et le rapport de proportionnalité γ est le rapport gyromagnétique caractéristique du noyau considéré. Par exemple pour le proton² $\gamma = 267.519 \times 10^6 \text{ rad.T}^{-1}\text{s}^{-1}$. L'évolution du moment magnétique est finalement donnée par

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{B}_0 \quad (2)$$

qui traduit un mouvement de précession de \vec{M} autour de \vec{B}_0 à la pulsation, dite de "Larmor", $\omega_N = \gamma B_0$. Il s'agit de la fréquence propre de l'aimantation nucléaire dans le champ B_0 . Ce mouvement s'amortira et au bout d'un certain temps l'aimantation s'alignera avec \vec{B}_0 . Dans la suite on ne considérera pas ces phénomènes de relaxation, lents à l'échelle de $1/\omega_N$ et qui influencent peu les mesures spectrales de RMN qui font l'objet de ce TP.

Combinons à présent ce champ statique avec un champ transverse tournant autour de \vec{z} à la pulsation ω_r comme représenté sur la figure suivante.



L'équation du mouvement du moment magnétique s'écrit à présent

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge (\vec{B}_0 + \vec{B}_1(t)) \quad (3)$$

ou encore dans le référentiel tournant $R_r = (x_r, y_r, z)$ attaché à $\vec{B}_1 = B_1 \vec{y}_r$

$$\left. \frac{d\vec{M}}{dt} \right|_{R_r} = \gamma \vec{M} \wedge (\vec{B}_0 + \vec{B}_1) + \omega_r \vec{z} \wedge \vec{M} \quad (4)$$

soit

$$\left. \frac{d\vec{M}}{dt} \right|_{R_r} = \gamma \vec{M} \wedge \left(\vec{B}_0 - \frac{\omega_r}{\gamma} \vec{z} + \vec{B}_1 \right). \quad (5)$$

Il apparaît que dans le cas très particulier où l'induction \vec{B}_1 est "à la résonance", $\omega_r = \omega_N$, le mouvement de \vec{M} dans R_r est une simple rotation autour de \vec{B}_1 à la pulsation γB_1 . Ainsi si l'induction \vec{B}_1 est appliquée sous forme d'un pulse de durée t , son effet est de faire tourner l'aimantation d'un angle $\gamma B_1 t$. On peut donc manipuler l'aimantation nucléaire pour l'amener perpendiculairement à \vec{B}_0 ou encore l'inverser en jouant simplement sur la durée du pulse, aussi petite que soit l'induction B_1 , à condition que cette dernière oscille à la fréquence de résonance.

2. on trouvera ces valeurs pour tous les éléments de la table périodique par exemple sur le site <http://www.bruker-nmr.de/guide/eNMR/chem/NMRnuclei.html>

2 RMN d'un spin 1/2 : approche quantique

Nous décrivons à présent de manière rigoureuse³ l'évolution d'un spin 1/2 (cas du proton étudié au cours de ce TP) dans un champ magnétique statique seul puis en présence d'un champ additionnel alternatif qui constitue la situation expérimentale de la RMN.

2.1 Evolution d'un spin 1/2 dans un champ magnétique statique

On considère un spin $I = 1/2$ dans un champ $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$ parallèle à l'axe z . On définit le moment magnétique \vec{M} du spin comme

$$\vec{M} = \gamma \vec{I}$$

où γ est le rapport gyromagnétique déjà introduit dans la section précédente. Le hamiltonien de Zeeman s'écrit :

$$\mathcal{H}_Z = -\vec{M} \cdot \vec{B}_0 = -\gamma B_0 I_z \quad (6)$$

Les états propres de \mathcal{H} sont ceux de I_z donc $|+\rangle$ et $|-\rangle$.

Question 2.1 Donner les énergies des états propres. Exprimer ces énergies en fonction de ω_N ("pulsation de Larmor") définie comme

$$\omega_N = \gamma B_0$$

On veut calculer l'évolution temporelle d'un état de spin $|\Psi\rangle$ sous l'effet du hamiltonien \mathcal{H}_Z . Dans la base $(|+\rangle, |-\rangle)$ on définit :

$$|\Psi(t)\rangle = a(t)|+\rangle + b(t)|-\rangle$$

Pour trouver l'évolution de $|\Psi(t)\rangle$ il faut résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$i\hbar \frac{d|\Psi(t)\rangle}{dt} = \mathcal{H}_Z |\Psi(t)\rangle \quad (7)$$

3. La présentation donnée ici est un peu différente de celle des livres standards sur la RMN afin de se restreindre au formalisme compatible avec le cours de S5. Dans la section 4.3, on donne un aperçu du formalisme "standard".

Question 2.2

Insérer la définition de $|\Psi(t)\rangle$ dans l'équation (7), ensuite, en utilisant l'orthogonalité de la base ($|+\rangle$, $|-\rangle$) déduire les équations différentielles pour $a(t)$ et $b(t)$. Résoudre ces équations pour montrer que

$$\begin{aligned} a(t) &= a(0)e^{\frac{1}{2}i\omega_N t} \\ b(t) &= b(0)e^{-\frac{1}{2}i\omega_N t} \end{aligned} \quad (8)$$

L'évolution de cet état s'écrit donc :

$$|\Psi(t)\rangle = a_0 e^{\frac{1}{2}i\omega_N t} |+\rangle + b_0 e^{-\frac{1}{2}i\omega_N t} |-\rangle \quad (9)$$

avec la notation $a_0 \equiv a(0)$, $b_0 \equiv b(0)$.

Que représente physiquement cette évolution ? Pour répondre à cette question il faut calculer les expressions des valeurs moyennes des opérateurs I_x , I_y et I_z dans l'état $|\Psi(t)\rangle$. Comme ce genre de question apparaîtra plusieurs fois au cours de l'exposé on propose de démontrer d'abord une formule générale :

Question 2.3

Montrer que pour un état

$$|\Psi\rangle = a|+\rangle + b|-\rangle$$

on a :

$$\begin{aligned} \langle \Psi | I_x | \Psi \rangle &= \frac{1}{2} \hbar (ab^* + a^*b) \\ \langle \Psi | I_y | \Psi \rangle &= \frac{1}{2i} \hbar (-ab^* + a^*b) \\ \langle \Psi | I_z | \Psi \rangle &= \frac{1}{2} \hbar (|a|^2 - |b|^2) \end{aligned} \quad (10)$$

Méthode de calcul conseillée : exprimer I_x et I_y à l'aide des opérateurs $I^+ = I_x + iI_y$ et $I^- = I_x - iI_y$, utiliser les propriétés de ces opérateurs.

On s'intéressera d'abord à l'évolution (9) à partir d'un état initial $|\Psi(t=0)\rangle$ qui correspond à un spin orienté selon l'axe x , appelons-le $|\Psi_x\rangle$. Il faut donc trouver a_0 et b_0 correspondant à $|\Psi(t=0)\rangle = |\Psi_x\rangle$. Cet état est un état propre de l'opérateur I_x^4 , on cherche donc un état $|\Psi_x\rangle$ tel que $I_x |\Psi_x\rangle = m\hbar |\Psi_x\rangle$ avec $m=1/2$ ou $-1/2$.

4. Pour trouver cet état propre on peut diagonaliser la matrice de Pauli qui lui correspond, ici on propose une méthode équivalente qui consiste à exprimer cet état dans la base habituelle et chercher les coefficients.

Question 2.4

Soit

$$|\Psi_x\rangle = a_x|+\rangle + b_x|-\rangle$$

Insérer cette définition dans l'équation propre $I_x|\Psi_x\rangle = m\hbar|\Psi_x\rangle$ et montrer que cette équation implique $a_x = b_x$ lorsque $m = 1/2$ et $a_x = -b_x$ lorsque $m = -1/2$ (ici encore on utilisera les relations : $I_x = 1/2(I^+ + I^-)$ et $I_y = -i/2(I^+ - I^-)$)

Prenons l'état propre normé $|\Psi_x\rangle$ correspondant à $m = -1/2$ comme état initial $|\Psi(t=0)\rangle$:

$$|\Psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle - |-\rangle)$$

autrement dit $a_0 = -b_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}$. L'évolution de cet état est donnée par l'équation (9).

Question 2.5

Montrer, à l'aide des formules démontrées dans la question 2.3, que cette évolution correspond à une rotation du spin dans le plan Oxy .

Vous venez donc de montrer qu'une fonction d'onde

$$|\Psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(e^{\frac{1}{2}i\omega_N t}|+\rangle - e^{-\frac{1}{2}i\omega_N t}|-\rangle) \quad (11)$$

représente un spin tournant autour de l'axe z dans le plan Oxy .

Généralisation.

Il est utile de généraliser le résultat de la question 2.5 à une situation où le spin n'est pas dans le plan Oxy car cette situation nous intéressera particulièrement dans la première séance de TP. On peut reformuler l'équation (9) avec a_0 et b_0 paramétrés différemment. Avec la condition de normalisation

$$|a_0|^2 + |b_0|^2 = 1$$

on peut les écrire de manière tout à fait générale comme

$$a_0 = \cos\theta e^{i\phi_a} \text{ et } b_0 = \sin\theta e^{i\phi_b}$$

(deux complexes a_0, b_0 avec une contrainte peuvent être définis par trois coefficients réels θ, ϕ_a, ϕ_b). Dans ce qui nous intéresse la phase globale de la fonction d'onde est sans importance (seule la différence de phase entre a_0 et b_0 est importante) on peut donc simplifier :

$$a_0 = \cos\theta \text{ et } b_0 = \sin\theta e^{i\phi} \quad (12)$$

La signification des paramètres θ et ϕ devient évidente si l'on calcule les moyennes (10) avec $a(t)$ et $b(t)$ données par (9) et (12), après un peu d'algebre on obtient :

$$\begin{aligned} \langle \Psi(t) | I_x | \Psi(t) \rangle &= \frac{1}{2} \hbar \sin 2\theta \cos(\omega_N t - \phi) \\ \langle \Psi(t) | I_y | \Psi(t) \rangle &= -\frac{1}{2} \hbar \sin 2\theta \sin(\omega_N t - \phi) \\ \langle \Psi(t) | I_z | \Psi(t) \rangle &= \frac{1}{2} \hbar \cos 2\theta \end{aligned} \quad (13)$$

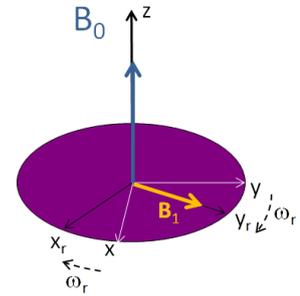
La fonction d'onde (9) représente donc une rotation autour de l'axe z sur un cône dont le demi-angle d'ouverture vaut 2θ (dans la question 2.5 vous avez traité le cas particulier $\theta = \pi/4, \phi=0$). Remarquons que ce résultat est compatible avec celui trouvé par le traitement classique, équation (2) dans la section précédente (rappelons que l'axe z est défini par la direction de \vec{B}_0). On constate donc que pour un spin 1/2 isolé la théorie classique est en accord avec la mécanique quantique.

2.2 Effet d'un champ tournant et résonance

On considère maintenant l'action de deux champs : le champ statique $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$ et un champ tournant dans le plan xy

$$\vec{B}_1 = (B_1 \sin \omega_r t, B_1 \cos \omega_r t, 0)$$

\vec{B}_1 est donc orienté suivant l'axe y à $t = 0$ et on a choisi le même sens de rotation que celui qu'on a trouvé pour les composantes du spin sous l'action de B_0 .



Le hamiltonien de Zeeman comporte maintenant deux termes :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_Z &= \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 \\ \mathcal{H}_0 &= -\gamma B_0 I_z \\ \mathcal{H}_1(t) &= -\gamma(B_1 I_x \sin \omega_r t + B_1 I_y \cos \omega_r t) \end{aligned} \quad (14)$$

La méthode de résolution suit en principe les mêmes étapes que dans la section précédente : on pourrait injecter une fonction $|\Psi(t)\rangle = a(t)|+\rangle + b(t)|-\rangle$ dans l'équation de Schrödinger (7) et résoudre les équations qui en résultent pour a et b . Cependant, dans le chapitre sur la description classique on a vu qu'on peut simplifier le problème en passant dans un référentiel tournant défini par le champ B_1 ⁵. La question est comment définir un tel "référentiel" en terme d'états de base.

5. On peut traiter le problème sans passer dans le référentiel tournant (dans ce cas la solution des équations différentielles sera un peu plus fastidieuse), voir Cohen-Tannoudji, Tome I, Complément F-IV.

On peut deviner la réponse en regardant de plus près l'équation (9) : celle-ci donne l'évolution de $|\Psi(t)\rangle$ que vous avez identifiée (Question 2.4) comme un état de spin tournant dans le plan xy . Si l'on exprime un tel état dans une base "tournante" à la même fréquence, les coefficients devraient être indépendants du temps, de la même manière que les composantes d'un vecteur tournant exprimées dans une base qui tourne avec lui sont indépendantes du temps. On voit bien que les coefficients a et b deviendront fixes si l'on incorpore les termes de phase $e^{\pm\frac{1}{2}i\omega_N t}$ dans les kets correspondants.

On définit donc une nouvelle base ($|+_r\rangle, |-_r\rangle$) représentant un référentiel tournant à la même fréquence que \vec{B}_1 :

$$\begin{aligned} |+_r\rangle &= e^{\frac{1}{2}i\omega_r t}|+\rangle \\ |-_r\rangle &= e^{-\frac{1}{2}i\omega_r t}|-\rangle \end{aligned} \quad (15)$$

Cet changement de base ne change pas les valeurs propres de I_z et donc de \mathcal{H}_0 (il est facile de voir par exemple que $I_z|+_r\rangle = \frac{1}{2}\hbar|+_r\rangle$), en revanche il simplifiera l'expression de \mathcal{H}_1 . On vérifie aussi aisément que

$$\begin{aligned} I^-|+_r\rangle &= \hbar e^{i\omega_r t}|-_r\rangle \\ I^+|-_r\rangle &= \hbar e^{-i\omega_r t}|+_r\rangle \end{aligned} \quad (16)$$

Le calcul de l'évolution temporelle d'un état de spin sous le hamiltonien (14) suit le chemin habituel (solution de l'équation de Schrodinger), sauf qu'on travaille maintenant dans la nouvelle base ($|+_r\rangle, |-_r\rangle$). Soit $|\Psi_1(t)\rangle$ la fonction d'onde cherchée (l'indice 1 pour indiquer qu'il s'agit de l'évolution sous l'hamiltonien (14) comprenant le terme $\mathcal{H}_1(t)$), on va donc chercher cette fonction sous la forme

$$|\Psi_1(t)\rangle = a_r(t)|+_r\rangle + b_r(t)|-_r\rangle \quad (17)$$

(l'indice "r" indique les quantités relatives à la base tournante). Pour dériver les équations différentielles pour $a_r(t)$ et $b_r(t)$ on insère cette définition de $|\Psi_1(t)\rangle$ dans l'équation (7). Le calcul est un petit peu plus fastidieux que celui de la question 2.2, on montre ici les grandes étapes :

1) Dans le calcul de la dérivée temporelle de $|\Psi_1(t)\rangle$ il faut maintenant tenir compte du fait que $|+_r\rangle$ et $|-_r\rangle$ dépendent du temps eux aussi. D'après la définition (15) on a

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}|+_r\rangle &= \frac{1}{2}i\omega_r|+_r\rangle \\ \frac{d}{dt}|-_r\rangle &= -\frac{1}{2}i\omega_r|-_r\rangle \end{aligned}$$

donc

$$\frac{d}{dt}|\Psi_1(t)\rangle = \left(\frac{da_r}{dt} + \frac{1}{2}i\omega_r a_r(t) \right) |+_r\rangle + \left(\frac{db_r}{dt} - \frac{1}{2}i\omega_r b_r(t) \right) |-_r\rangle$$

2) On exprime \mathcal{H}_1 en fonction des opérateurs I^+ et I^-

$$\mathcal{H}_1(t) = \frac{i}{2}\gamma B_1(I^+ e^{-i\omega_r t} - I^- e^{i\omega_r t})$$

ensuite en utilisant (16) on obtient :

$$\mathcal{H}_1(t)|\Psi_1(t)\rangle = i\frac{\hbar}{2}\gamma B_1 (b_r(t)|+_r\rangle - a_r(t)|-_r\rangle)$$

3) En combinant ces résultats dans l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d|\Psi_1(t)\rangle}{dt} = (\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(t))|\Psi_1(t)\rangle$$

et en utilisant l'orthogonalité de la base ($|+_r\rangle, |-_r\rangle$), après quelques manipulations on arrive aux équations suivantes :

$$\begin{aligned} i\frac{da_r}{dt} - \frac{1}{2}(\omega_r - \omega_N)a_r &= \frac{1}{2}i\gamma B_1 b_r \\ i\frac{db_r}{dt} + \frac{1}{2}(\omega_r - \omega_N)b_r &= -\frac{1}{2}i\gamma B_1 a_r \end{aligned} \quad (18)$$

Ces équations n'ont pas de coefficients dépendant explicitement du temps : le passage dans la base tournante a donc bien caché la dépendance en temps de \vec{B}_1 , ce qui était attendu (comme dans le traitement classique, voir le passage de l'éq.(3) à (4)).

La condition de résonance s'écrit $\omega_r = \omega_N$ c'est à dire que le champ \vec{B}_1 tourne à la même fréquence et dans le même sens que le spin sous l'action de B_0 . Dans ce cas les équations se simplifient :

$$\begin{aligned} \frac{da_r}{dt} &= \frac{1}{2}\gamma B_1 b_r \\ \frac{db_r}{dt} &= -\frac{1}{2}\gamma B_1 a_r \end{aligned} \quad (19)$$

Ce système d'équations couplées peut être converti en une équation du second ordre, par exemple en dérivant la première et en y substituant $\frac{db_r}{dt}$ de la seconde on obtient

$$\frac{d^2 a_r}{dt^2} = -(\frac{1}{2}\gamma B_1)^2 a_r$$

ce qui montre que $a_r(t)$ et $b_r(t)$ ont une variation sinusoïdale.

Dans la suite on s'intéressera à une situation expérimentale où le champ tournant à la résonance est appliqué à un spin initialement à l'équilibre, c'est-à-dire que l'on pose comme condition initiale $|\Psi_1(0)\rangle = |+\rangle$. La solution de (19) qui satisfait à cette condition est $a_r(t) = \cos(\frac{1}{2}\gamma B_1 t)$ et

$b_r = -\sin(\frac{1}{2}\gamma B_1 t)$. En revenant à la base d'origine, l'expression finale de $|\Psi_1(t)\rangle$ dans les conditions de résonance $\omega_r = \omega_N$ devient alors

$$|\Psi_1(t)\rangle = \cos(\frac{1}{2}\gamma B_1 t)e^{\frac{1}{2}i\omega_N t}|+\rangle - \sin(\frac{1}{2}\gamma B_1 t)e^{-\frac{1}{2}i\omega_N t}|-\rangle \quad (20)$$

Question 2.6 a) A l'aide des formules établies dans la question 2.3 montrer que les valeurs moyennes des opérateurs I_x , I_y et I_z dans l'état $|\Psi_1(t)\rangle$ dans (20) sont :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_1(t) | I_x | \Psi_1(t) \rangle &= -\frac{1}{2}\hbar \sin(\gamma B_1 t) \cos(\omega_N t) \\ \langle \Psi_1(t) | I_y | \Psi_1(t) \rangle &= \frac{1}{2}\hbar \sin(\gamma B_1 t) \sin(\omega_N t) \\ \langle \Psi_1(t) | I_z | \Psi_1(t) \rangle &= \frac{1}{2}\hbar \cos(\gamma B_1 t) \end{aligned} \quad (21)$$

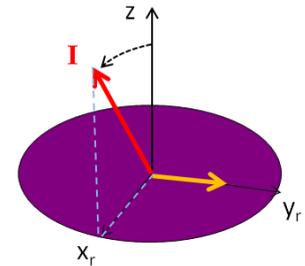
NB. formules utiles : $\cos 2\alpha = \cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha$; $\sin 2\alpha = 2 \cos \alpha \sin \alpha$

Que représente cette évolution ? Donnez une représentation graphique. (On se place dans la limite $B_1 \ll B_0$ donc $\gamma B_1 \ll \omega_N$)

Vérifier que lorsque $\gamma B_1 t = \pi/2$ (et plus généralement $\gamma B_1 t = n\pi/2$, $n \in \mathbb{Z}$) l'état $|\Psi_1(t)\rangle$ correspond à la situation du spin nucléaire couché dans le plan xy perpendiculaire à \vec{B}_0 .

b) Montrer brièvement que l'on retrouve le même comportement du spin avec la description classique, à l'aide de l'équation (5) appliquée dans les conditions de résonance c.à.d. $\omega_r = \omega_N$ (considérer d'abord le mouvement vu du référentiel tournant).

Remarquons que dans le mouvement que vous avez décrit $|\Psi_1(t)\rangle$ passe périodiquement par les états $|+\rangle$ et $|-\rangle$ (ici à un facteur de phase global près selon (20) mais celui-ci n'a pas d'importance). L'oscillation périodique entre les états $|+\rangle$ et $|-\rangle$ sous l'effet du champ tournant B_1 est appelée oscillation de Rabi. Il est remarquable qu'à la résonance, un champ B_1 aussi faible soit-il permet d'inverser totalement l'état des spins.



Pour inverser les spins de $|+\rangle$ à $|-\rangle$ il faut leur fournir de l'énergie, cette énergie provient du champ tournant B_1 . Inversement, le passage de $|-\rangle$ à $|+\rangle$ transfère l'énergie du spin au champ tournant. En fait ces transitions peuvent être interprétés en terme d'absorption et d'émission stimulée de photon. Il y a en effet une (presque) parfaite analogie entre les transitions entre les états de spin et les transitions entre niveaux électroniques observées en optique, en particulier les oscillations de Rabi sont analogues aux transitions électroniques qui sont à la base du fonctionnement des lasers. On détaille un peu plus cet aspect dans la section 4.1.

RMN par impulsion

Nous avons montré que, lorsque le spin est préparé dans un état initial dans le plan xy (par exemple $|\Psi_x\rangle$ qui correspond à un spin orienté selon l'axe x), il tourne dans ce plan à la fréquence de

Larmor ω_N sous l'effet du champ B_0 . L'expérience de base en RMN consiste à mesurer cette fréquence de Larmor, en plaçant l'échantillon dans une bobine qui mesurera la f.e.m. induite par le moment magnétique tournant.

Une telle expérience comporte donc deux étapes : (1) préparation, à partir de l'état d'équilibre thermique, de l'état initial du spin dans le plan xy ; (2) mesure du signal induit par la précession du spin.

L'équation (20) et la question 2.6 montrent comment préparer un état initial dans le plan xy à partir d'un état initialement suivant Oz : il suffit d'appliquer le champ B_1 "résonant" (tournant à la pulsation $\omega_r = \omega_N$) pendant un temps τ tel que $\gamma B_1 \tau = \pi/2$. Comme vous l'avez montré une telle "impulsion" de B_1 bascule le spin de l'axe z dans le plan Oxy , et plus précisément sur l'axe x_r du référentiel tournant d'après la question 2.6(b). Une telle impulsion est appelée "impulsion $\pi/2$ " et constitue l'outil de base en RMN.

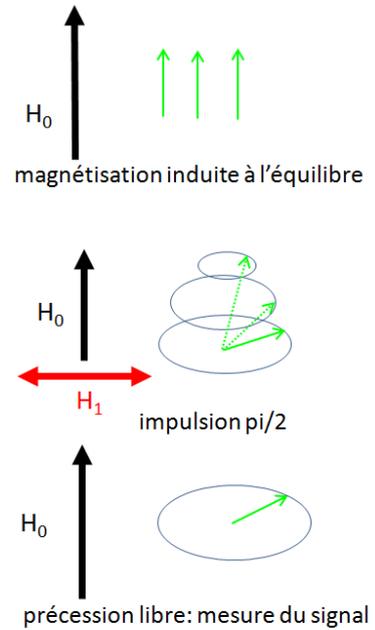
Après l'impulsion ($t > \tau$) le spin continue à évoluer sous l'action du champ B_0 selon l'équation de précession libre (9), c'est la phase (2) pendant laquelle on mesurera le signal RMN. Un tel spin représente un dipôle magnétique tournant (selon les équations 13) qui induit une f.e.m. si l'échantillon est placé dans une bobine. Cette f.e.m induite est appelée "signal de précession libre" (ou "Free Induction Decay", en abréviation FID).

Le traitement et l'interprétation du signal FID seront présentés dans la section 3. Ici, avant d'aborder ces questions précisons l'évolution de l'état quantique du spin pendant la phase de la mesure pour les conditions qui seront utilisés lors du TP. Dans la première séance du TP, afin d'illustrer les concepts exposés ici, on étudiera les signaux RMN pour différentes valeurs de la durée d'impulsion, il est donc utile d'avoir l'expression de la fonction d'onde du spin pendant la phase de mesure en fonction de la durée d'impulsion qui la précède, autrement dit l'évolution de l'état du spin suivant $|\Psi_1(t)\rangle$ pour des temps $t > \tau$. Pour cela il suffit de "recoller" les évolutions temporelles pendant (eq. 20) et après impulsion (eq.9). A la fin de l'impulsion d'une durée τ l'état du spin est donné par (20) avec $t = \tau$ donc

$$|\Psi_1(\tau)\rangle = \cos\left(\frac{1}{2}\gamma B_1 \tau\right) e^{\frac{1}{2}i\omega_N \tau} |+\rangle - \sin\left(\frac{1}{2}\gamma B_1 \tau\right) e^{-\frac{1}{2}i\omega_N \tau} |-\rangle \quad (22)$$

Pour $t > \tau$ on a une évolution "libre" décrite par l'équation (9), il reste à choisir les coefficients a_0 et b_0 pour que les deux solutions concordent en $t = \tau$. Ainsi on obtient pour l'état de précession libre (Free Induction Decay) pendant la mesure :

$$|\Psi_{FID}(t)\rangle = \cos\left(\frac{1}{2}\gamma B_1 \tau\right) e^{\frac{1}{2}i\omega_N t} |+\rangle - \sin\left(\frac{1}{2}\gamma B_1 \tau\right) e^{-\frac{1}{2}i\omega_N t} |-\rangle \quad (\text{pour } t > \tau) \quad (23)$$



Cette dernière équation n'est évidemment valable que pour $t > \tau$.

Spectre RMN et états propres

Quelles informations nous fournit la mesure du signal RMN ? Dans le cas le plus simple d'un ensemble de spins équivalents et indépendants décrits par le hamiltonien de Zeeman (eq. 6) cette mesure nous donne essentiellement la valeur du champ B_0 vu par le noyau. Le champ local au niveau du noyau diffère légèrement du champ externe appliqué et cette différence ("déplacement RMN") nous renseigne sur l'environnement local (courants orbitaux, polarisation des spins électroniques etc.). Un spectre RMN, qui donne l'ensemble des fréquences détectées dans un échantillon donné, contient les informations sur les différents environnements présents.

Cependant, cette interprétation utilisant la notion du "champ local au niveau du noyau" est moins claire lorsqu'on a affaire à un hamiltonien plus compliqué que celui de l'éq. (6). C'est notamment le cas lorsqu'il y a une interaction mutuelle entre les spins voisins. Dans l'esprit de la discussion du traitement quantique ci-dessus, on peut formuler une interprétation plus générale : chaque fréquence RMN mesurée correspond à une transition entre deux niveaux d'énergie du système de spins. La section suivante propose de découvrir une des applications de RMN à travers de l'étude de l'interaction spin-spin dipolaire (sujet du TP n° 2).

2.3 Etude d'un système de deux spins 1/2 couplés

Dans cette section on étudiera la RMN d'un système de deux spins 1/2 couplés par l'interaction dipolaire. Comme vous avez peut-être remarqué, il n'y a pas de section "classique" correspondante. En effet, les descriptions classique et quantique sont équivalentes uniquement pour le cas d'un spin 1/2 isolé décrit par l'interaction de Zeeman (6) et pour tout autre système (spin > 1/2 ou ensemble de spins en interaction) une telle analogie classique-quantique ne fonctionne plus, il n'y a que le modèle quantique qui est valable.

L'objet des calculs qui suivent est d'obtenir le spectre RMN d'un tel système. Comme chaque fréquence du spectre RMN correspond à une transition entre deux niveaux d'énergie du système de spins, il suffit en principe de trouver les niveaux d'énergies du hamiltonien. Cependant certaines transitions ne sont pas visibles en RMN, ainsi pour prédire correctement le spectre il faudra aussi considérer les règles de sélection.

Considérons deux moments magnétiques \vec{M}_1 placé en \vec{r}_1 et \vec{M}_2 placé en \vec{r}_2 . L'énergie d'interaction électromagnétique dipole-dipole s'écrit :

$$E_{dip} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{\vec{M}_1 \cdot \vec{M}_2}{|r_{12}|^3} - \frac{(\vec{M}_1 \cdot \vec{r}_{12})(\vec{M}_2 \cdot \vec{r}_{12})}{|r_{12}|^5} \right)$$

où $\vec{r}_{12} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$ et donc $|r_{12}|$ est la distance entre les deux dipôles. Lorsque les moments magnétiques sont portés par les spins on a $\vec{M}_1 = \gamma_1 \vec{I}_1$ et $\vec{M}_2 = \gamma_2 \vec{I}_2$ et donc le hamiltonien d'interaction dipolaire correspondant s'écrit

$$\mathcal{H}_{dip} = \frac{\mu_0 \gamma_1 \gamma_2}{4\pi} \left(\frac{\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2}{|r_{12}|^3} - \frac{(\vec{I}_1 \cdot \vec{r}_{12})(\vec{I}_2 \cdot \vec{r}_{12})}{|r_{12}|^5} \right) \quad (24)$$

Pour étudier la RMN d'un tel système on le place dans un champ magnétique B_0 , ainsi le hamiltonien total contient un terme de Zeeman et un terme d'interaction :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{dip} \\ \mathcal{H}_Z &= -\gamma_1 B_0 I_{1z} - \gamma_2 B_0 I_{2z} \end{aligned} \quad (25)$$

Notre étude va se restreindre au cas qui nous intéresse dans ce TP, l'interaction entre les noyaux de deux protons.

(a) on considère donc deux spins équivalents c.à.d $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$

(b) le champ B_0 est suffisamment fort pour que l'énergie d'interaction E_{dip} soit très petite devant l'énergie Zeeman c.à.d devant la séparation des deux niveaux Zeeman $\hbar\omega_N = \hbar\gamma B_0$ (on définit $\omega_N = \gamma B_0$ comme dans la section précédente). Dans ce cas on peut traiter \mathcal{H}_{dip} comme une perturbation du hamiltonien principal \mathcal{H}_Z .

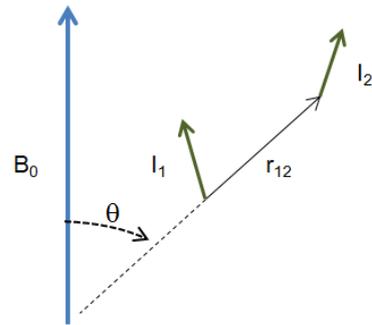
Dans ces conditions, le calcul de perturbation au premier ordre⁶ permet d'approximer \mathcal{H}_{dip} par :

$$\mathcal{H}_{dip} = \frac{\omega_d}{\hbar} \left(3I_{1z}I_{2z} - \vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2 \right) \quad (26)$$

où l'on a défini une constante représentant l'intensité du couplage :

$$\omega_d = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\hbar\gamma^2}{2|r_{12}|^3} (1 - 3\cos^2\theta) \quad (27)$$

θ étant l'angle entre les vecteurs B_0 et \vec{r}_{12} . Cette approximation est valable lorsque $\omega_d \ll \omega_N$.



Question 2.7

Calculer la valeur numérique du coefficient $\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma^2 \hbar}{2|r_{12}|^3}$ pour deux protons à 1 Å de distance. Vérifier que la condition (b) c.à.d. $\omega_d \ll \omega_N$ est remplie pour des champs B_0 de l'ordre du Tesla. On rappelle : $\gamma = 267.51 \times 10^6 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$ (ou $\gamma/2\pi = 42.576 \text{ MHz/T}$)

6. voir Cohen-Tannoudji, complément BXI

Etats et valeurs propres du système de 2 spins couplés

Pour diagonaliser le hamiltonien (25) on écrira d'abord ses éléments de matrice dans la base définie par le produit tensoriel des bases ($|+\rangle, |-\rangle$) des deux spins :

$$(|++\rangle, |+-\rangle, |-+\rangle, |--\rangle) = (|+\rangle, |-\rangle)_{spin1} \otimes (|+\rangle, |-\rangle)_{spin2} \quad (28)$$

Pour exprimer le terme d'interaction (26) dans cette base on utilisera la relation

$$\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2 = I_{1z}I_{2z} + \frac{1}{2}(I_{1+}I_{2-} + I_{1-}I_{2+})$$

et donc le hamiltonien complet s'écrit :

$$\mathcal{H} = -\omega_N(I_{1z} + I_{2z}) + \frac{\omega_d}{\hbar} (2I_{1z}I_{2z} - \frac{1}{2}(I_{1+}I_{2-} + I_{1-}I_{2+})) \quad (29)$$

Question 2.8 Calculer l'action du hamiltonien (29) sur les états de base (28) et montrer que :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}|++\rangle &= (-\hbar\omega_N + \frac{1}{2}\hbar\omega_d)|++\rangle \\ \mathcal{H}|+-\rangle &= -\frac{1}{2}\hbar\omega_d(|+-\rangle + |-+\rangle) \\ \mathcal{H}|-+\rangle &= -\frac{1}{2}\hbar\omega_d(|+-\rangle + |-+\rangle) \\ \mathcal{H} |--\rangle &= (\hbar\omega_N + \frac{1}{2}\hbar\omega_d)|--\rangle \end{aligned}$$

On voit que les états $|++\rangle$ et $|--\rangle$ sont déjà les vecteurs propres de \mathcal{H} , il suffit donc de le diagonaliser dans le sous-espace restant ($|+-\rangle, |-+\rangle$). Dans ce sous-espace les éléments de matrice sont

$$-\frac{1}{2}\hbar\omega_d \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$$

On voit immédiatement que les combinaisons $|+-\rangle + |-+\rangle$ et $|+-\rangle - |-+\rangle$ sont les vecteurs propres avec les valeurs propres $-\hbar\omega_d$ et 0 respectivement.

Le hamiltonien (29) possède donc quatre états propres avec des niveaux d'énergie différents :

$$\begin{aligned} |++\rangle & E = -\hbar\omega_N + \frac{1}{2}\hbar\omega_d \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle + |-+\rangle) & E = -\hbar\omega_d \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle - |-+\rangle) & E = 0 \\ |--\rangle & E = \hbar\omega_N + \frac{1}{2}\hbar\omega_d \end{aligned} \quad (30)$$

A priori, en considérant toutes les combinaisons possibles on peut avoir 6 transitions de fréquences différentes. Cependant, toutes ces transitions ne sont pas forcément observables dans cette expérience de RMN : seules les transitions induites par le champ oscillant (ou tournant) B_1 seront visibles⁷. L'effet de ce champ oscillant est représenté par le hamiltonien

$$\mathcal{H}_1(t) = -\gamma B_1(I_{1x} + I_{2x}) \sin \omega_r t$$

réécrit à partir de (40) mais ici pour le système de 2 spins.

En mécanique quantique, une transition entre deux états $|a\rangle$ et $|b\rangle$ peut être induite par $\mathcal{H}_1(t)$ seulement si l'élément de matrice $\langle b|\mathcal{H}_1|a\rangle$ est non nul⁸. Calculons l'action de l'opérateur $I_{1x} + I_{2x}$ sur les différents états de base par exemple :

$$\begin{aligned}(I_{1x} + I_{2x})|++\rangle &= \frac{1}{2}(|+-\rangle + |-+\rangle) \\ (I_{1x} + I_{2x})|--\rangle &= \frac{1}{2}(|+-\rangle + |-+\rangle) \\ (I_{1x} + I_{2x})(|+-\rangle - |-+\rangle) &= 0\end{aligned}$$

La dernière équation montre que le hamiltonien \mathcal{H}_1 n'a pas d'éléments de matrice non nuls entre $|+-\rangle - |-+\rangle$ et les autres états. Il ne reste donc que deux transitions observables :

$$\begin{aligned}|++\rangle &\iff \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle + |-+\rangle) & \Delta E &= \hbar\omega_N - \frac{3}{2}\hbar\omega_d \\ |--\rangle &\iff \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle + |-+\rangle) & \Delta E &= \hbar\omega_N + \frac{3}{2}\hbar\omega_d\end{aligned}\quad (31)$$

Le spectre RMN comporte donc deux raies centrées sur ω_N séparées de $3\omega_d$.

Note : Ce résultat particulier est valable seulement pour le cas de deux spins strictement équivalents (la condition $\gamma_1 = \gamma_2$ et même champ B_0), dans le cas plus général (par exemple spins ayant des environnements différents) les états propres (30) sont modifiés et on observe quatre transitions.

Le signification des règles de sélection des transitions observables en RMN devient beaucoup plus claire et plus générale si l'on exprime les états propres (30) en fonction des états du spin total (voir eq.36 dans la section suivante).

7. Ceci est vrai pour un état initial préparé à l'aide d'une impulsion, on peut néanmoins exciter ces transitions à l'aide des séquences de plusieurs impulsions convenablement choisies, techniques appelées RMN multi-quanta

8. Ce résultat général s'établit par la théorie de perturbations, voir Cohen-Tannoudji, chapitre XIII

2.4 Relation avec les états propres du spin total

Pour comprendre un peu mieux le sens des règles de sélection (31) il est utile de faire le lien entre les états propres (30) et les états du spin total défini comme

$$\vec{I} = \vec{I}_1 + \vec{I}_2$$

Premièrement, observons que certains termes de l'hamiltonien peuvent s'exprimer en fonction de \vec{I} par exemple $I_{1z} + I_{2z} = I_z$ et

$$\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2 = \frac{1}{2}(\vec{I}^2 - \vec{I}_1^2 - \vec{I}_2^2)$$

Avec cette dernière relation on peut aussi montrer que $[\mathcal{H}_Z, \mathcal{H}_{dip}] = 0$. Comme les deux parties commutent on peut trouver une base commune. Ici on s'intéressera à la base formée par les états propres communs de \vec{I}^2 et I_z . On adopte pour ces états la notation standard $|I, M\rangle$ où I est le nombre quantique du spin total (la valeur propre de \vec{I}^2 est $I(I+1)\hbar$) et M le nombre quantique lié à la valeur propre de I_z (la valeur propre de I_z est $M\hbar$).

Selon les règles de composition du moment cinétique, pour deux spins $1/2$ I peut prendre les valeurs 0 ($I_1 - I_2 = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$) et 1 ($I_1 + I_2 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$). Pour trouver les états propres correspondants il faut normalement diagonaliser \vec{I}^2 , ici pour simplifier les calculs on se contentera de montrer que la base (30) est déjà la bonne solution. On utilisera

$$\begin{aligned} \vec{I}^2 &= \vec{I}_1^2 + \vec{I}_2^2 + 2\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2 \\ &= \vec{I}_1^2 + \vec{I}_2^2 + 2I_{1z}I_{2z} + I_{1+}I_{2-} + I_{1-}I_{2+} \end{aligned} \quad (32)$$

et donc

$$\begin{aligned} \vec{I}^2 |++\rangle &= \left(\frac{3}{4}\hbar^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 + \frac{1}{2}\hbar^2\right) |++\rangle = 2\hbar^2 |++\rangle \\ \vec{I}^2 |--\rangle &= \left(\frac{3}{4}\hbar^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 + \frac{1}{2}\hbar^2\right) |--\rangle = 2\hbar^2 |--\rangle \\ \vec{I}^2 |+-\rangle &= \left(\frac{3}{4}\hbar^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 - \frac{1}{2}\hbar^2\right) |+-\rangle + \hbar^2 | - + \rangle = \hbar^2 (|+-\rangle + | - + \rangle) \\ \vec{I}^2 |-+\rangle &= \left(\frac{3}{4}\hbar^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 - \frac{1}{2}\hbar^2\right) |-+\rangle + \hbar^2 | + - \rangle = \hbar^2 (|+-\rangle + | - + \rangle) \end{aligned} \quad (33)$$

où les deux dernières équations donnent

$$\begin{aligned} \vec{I}^2 (|+-\rangle + |-+\rangle) &= 2\hbar^2 (|+-\rangle + |-+\rangle) \\ \vec{I}^2 (|+-\rangle - |-+\rangle) &= 0 \end{aligned} \quad (34)$$

Puisque les valeur propres de \vec{I}^2 sont $I(I+1)\hbar$ donc 0 pour $I = 0$ et $2\hbar$ pour $I = 1$, ces calculs nous permettent d'identifier les quatre états comme :

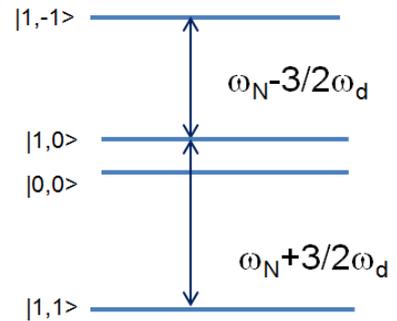
$$\begin{aligned}
 |1, 1\rangle &= |++\rangle \\
 |1, 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle + |-+\rangle) \\
 |1, -1\rangle &= |--\rangle \\
 |0, 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle - |-+\rangle)
 \end{aligned}
 \tag{35}$$

Les trois premiers états, avec $I = 1$, appartiennent au "triplet" ($M = -1, 0, 1$) et le dernier état, de spin nul est appelé "singulet".

Les règles de sélection (31) peuvent maintenant se formuler simplement :

$$\Delta I = 0 \quad \Delta M = \pm 1
 \tag{36}$$

Attention : cette forme simple s'applique seulement si I et M sont de bons nombres quantiques, ce qui ne serait pas le cas, par exemple, si les deux spins n'étaient pas équivalents ($\gamma_1 \neq \gamma_2$).



3 Technique de détection du signal

Dans cette section on décrit la technique de mesure du signal induit par la précession du spin. La tension induite aux bornes de la bobine de détection est proportionnelle à la vitesse de variation du flux magnétique dû aux spins ($V = -Ld\Phi/dt$), ce flux est proportionnel à la composante du vecteur d'aimantation nucléaire $\vec{M} = \gamma\vec{I}$ parallèle à l'axe de la bobine. Supposons la bobine parallèle à l'axe Ox , le signal RMN sera alors proportionnel à la vitesse de variation de la valeur moyenne de I_x

$$V_{RMN}(t) \propto \frac{d\langle I_x \rangle}{dt}$$

On s'intéresse au signal obtenu après une impulsion de durée τ (éq.23).

Question 3.1 Calculer $\frac{d\langle I_x \rangle}{dt}$ pour l'état de précession libre donné par l'équation (23), montrer qu'il s'agit d'un signal sinusoïdal à la fréquence ω_N .

Comment varie l'amplitude de ce signal avec la durée de l'impulsion τ ? Pouvez-vous donner une interprétation qualitative de ce résultat basée sur un raisonnement classique?

Comme l'équation (23) n'est valable que pour $t > \tau$ (où τ est la durée de l'impulsion) il en est de même pour la formule que vous avez obtenue pour $V_{RMN}(t)$, c'est à dire le signal commence à

$t = \tau$ ⁹. Ceci dit, comme on explique dans la section 4.2, on s'arrange en général pour que τ soit le plus court possible. Pour cette raison dans la suite on négligera la durée de l'impulsion, notamment dans le calcul de la transformée de Fourier (question 3.3) où les intégrales seront calculées à partir de $t = 0$ (ce qui est équivalent à la limite $\tau \rightarrow 0$ avec $B_1\tau = \text{const}$).

Dû à la faiblesse des moments nucléaires (γ très petit) les signaux RMN sont eux aussi très faibles (rarement au dessus du microvolt) et nécessitent donc une forte amplification. Mais l'amplification seule ne suffit pas, l'observation d'un si petit signal nécessite en effet d'appliquer un filtre passe-bande très étroit centré sur ω_N (et dont la largeur correspond à la largeur du spectre qu'on veut observer) pour le sortir du bruit. Cependant il est difficile de faire des filtres très étroits et accordables. En fait le problème est exactement le même que celui du filtrage dans un récepteur radio : comment filtrer le signal d'une seule station tout en pouvant accorder rapidement le récepteur sur n'importe quelle station ? Ce problème technique a été résolu par l'invention (par Edwin Armstrong en 1918) de la détection dite "superhétérodyne" utilisant le principe du mélange de fréquences. Il sera nécessaire d'en comprendre le principe pour comprendre la signification du signal obtenu dans les mesures RMN.

On écrira la tension mesurée aux bornes de la bobine de détection sous la forme¹⁰

$$V_{RMN}(t) = V_0 \cos(\omega_N t + \phi)$$

Notons que la phase ϕ est en général un paramètre mal maîtrisé car elle dépend du déphasage de l'électronique qui varie fortement avec les réglages du spectromètre, on l'ajuste à posteriori pendant le traitement informatique du signal.

La technique de détection superhétérodyne consiste à générer un signal sinusoïdal de "référence" à une fréquence ω_{ref} très proche de ω_N et de traiter ensuite le produit $V_{ref}V_{RMN}$. En RMN on souhaite garder l'information sur la phase du signal V_{RMN} , ainsi on utilise deux signaux de référence en quadrature engendrant deux produits :

$$V_C(t) = V_{RMN}(t) \cos(\omega_{ref}t)$$

$$V_S(t) = V_{RMN}(t) \sin(-\omega_{ref}t)$$

Question 3.2 Montrer que $V_C(t)$ et $V_S(t)$ se décomposent chacun en deux composantes, une à la fréquence $\omega_N - \omega_{ref}$ et une autre $\omega_N + \omega_{ref}$.

9. On peut se demander pourquoi continuer à utiliser une variable temps t mesurée à partir du début de l'impulsion alors que le signal FID débute à la fin de l'impulsion. Il se trouve qu'une telle définition est nécessaire en vue du traitement de signal qui sera présenté dans ce qui suit : la phase du signal de référence V_{ref} qui sera utilisé pour démoduler le signal FID n'a aucune raison d'être corrélée avec la durée de l'impulsion, comme ce signal de référence est plutôt synchrone avec $B_1(t)$ il est nécessaire d'exprimer l'état du spin ainsi que le signal en fonction de la variable t de l'hamiltonien (14), où $t = 0$ coïncide avec le début de l'impulsion, comme dans (20) et (23).

10. Pour simplifier on considère le cas où le spectre ne contient qu'une seule fréquence ω_N .

Ensuite on applique aux signaux $V_C(t)$ et $V_S(t)$ un filtre passe bas réglé pour laisser passer seulement la première composante de basse fréquence (qu'on notera $V_{Cbf}(t)$ et $V_{Sbf}(t)$) et filtrer toutes les fréquences supérieures. On récupère ainsi un signal de différence filtré :

$$\begin{aligned} V_{Cbf}(t) &= \frac{1}{2}V_0 \cos((\omega_N - \omega_{ref})t + \phi) \\ V_{Sbf}(t) &= \frac{1}{2}V_0 \sin((\omega_N - \omega_{ref})t + \phi) \end{aligned} \quad (37)$$

Le signal mesuré est donc à la fréquence $(\omega_N - \omega_{ref})$, tout se passe en fait comme si on avait décalé la fréquence du signal d'origine $V_{RMN}(t)$ de ω_{ref} . Ce décalage permet d'appliquer un filtrage aussi étroit qu'on veut en choisissant ω_{ref} très proche de ω_N (si les deux fréquences sont égales on obtient un signal continu, en pratique il n'y a pas qu'une seule fréquence dans le signal RMN, on choisit alors ω_{ref} au milieu du spectre).

En pratique ω_{ref} est le plus souvent égale à la fréquence ω_r du champ B_1 , dans le but de simplifier le spectromètre (un seul synthétiseur suffit alors). Dans ce cas le décalage de fréquence (de ω_N à $\omega_N - \omega_r$) est en quelque sorte équivalent au passage dans le référentiel tournant avec B_1 introduit dans la section précédente, par exemple les signaux (37) sont ceux qu'on aurait "mesuré" en se plaçant dans ce référentiel tournant.

L'équation (37) représente le signal RMN qui est digitalisé et qui sera traité sur PC. Ce signal sera en fait considéré comme un signal complexe :

$$V_{bf}(t) = V_{Cbf}(t) + iV_{Sbf}(t) \quad (38)$$

La transformée de Fourier de ce signal représente le spectre RMN. On retrouve évidemment le spectre du signal d'origine $V_{RMN}(t)$ si l'on considère que le zéro sur l'axe des fréquences correspond à ω_{ref} . En jargon RMN ω_{ref} est appelée "fréquence d'observation" ou encore "fréquence d'irradiation" (puisque c'est aussi la fréquence du champ B_1).

Pour voir l'allure du spectre de $V_{bf}(t)$ on considérera un signal "réel" qui, contrairement à l'éq.(38), ne dure pas indéfiniment à cause des phénomènes de relaxation qui détruisent progressivement l'aimantation tournante et ramènent le système à l'équilibre. Dans beaucoup de cas un simple facteur d'amortissement exponentiel $\exp(-t/\tau_r)$, où τ_r est le temps de relaxation caractéristique, est une bonne approximation pour simuler cet effet. On posant $\omega_{bf} = \omega_N - \omega_{ref}$ on a :

$$\begin{aligned} V_{bf}(t) &= (V_{Cbf}(t) + iV_{Sbf}(t))e^{-t/\tau_r} \\ &= \frac{1}{2}V_0 e^{i\omega_{bf}t + \phi} e^{-t/\tau_r} \\ &= \frac{1}{2}V_0 e^{(i\omega_{bf} - 1/\tau_r)t} e^{i\phi} \end{aligned} \quad (39)$$

Question 3.3 Calculer la transformée de Fourier de $V_{bf}(t)$ pour $\phi = 0$. On considère que le signal commence à $t = 0$ c.à.d. il est nul pour $t < 0$. Donner l'expression et l'allure qualitative des parties réelle et imaginaire (un tracé à main levée, sans échelles).

En général $\phi \neq 0$ mais le facteur de phase $\exp(i\phi)$ peut être introduit après la transformée de Fourier (car c'est une opération linéaire). Cette dernière opération de traitement informatique, appelée "correction de phase" a pour but de supprimer le déphasage introduit par l'électronique pour présenter les spectres tels qu'ils seraient enregistrés si $\phi = 0$.

Quelques aspects pratiques.

De manière pratique, pour créer un champ tournant tel qu'il a été défini dans (14) on peut utiliser deux bobines à 90° alimentées avec un décalage de phase de $\pi/2$. Toutefois, si l'on peut admettre une petite perte d'efficacité on peut utiliser une seule bobine créant un champ oscillant suivant un axe, par exemple

$$\vec{B}_1(t) = B_1 \sin(\omega_r t) \vec{x} \quad (40)$$

En effet :

Question 3.4 Montrer que le champ oscillant (40) peut être vu comme une superposition de deux champs tournant en sens opposés.

Dans cette superposition une seule composante est en résonance, celle qui tourne dans le même sens que le spin, et l'action de la composante hors-résonance peut être négligée. En pratique tous les systèmes RMN commerciaux utilisent cette simplification, sauf là où l'efficacité du champ B_1 et la sensibilité sont vitales, par exemple en IRM. En effet les installations IRM utilisent des bobines "en cage" qui sont équivalentes à deux bobines croisées, ainsi un vrai champ tournant peut être créé en introduisant un déphasage de $\pi/2$ entre les courants des deux bobines.

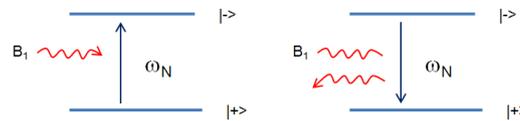
Le plus souvent c'est aussi la même bobine qui sert à créer le champ B_1 et à détecter le signal. Le spectromètre comporte un circuit de commutation rapide qui permet d'alimenter la bobine pendant la phase de l'impulsion et de la connecter au récepteur pendant la mesure.

4 Annexes

4.1 RMN et optique

A la fin de la section 2 on a mentionné l'analogie entre la RMN et l'optique. Dans cette interprétation, le passage de l'état $|+\rangle$ vers l'état $|-\rangle$ de plus haute énergie correspond à une absorption d'un photon par le spin et le passage inverse par une émission d'un photon stimulée

par le champ B_1 . Notons que, pour les champs B_0 accessibles au laboratoire, les fréquences des photons absorbés ou émis qui sont les fréquences de Larmor des spins sont dans le domaine des radiofréquences.



Dans les calculs de la section 2 on a utilisé une formulation classique pour représenter le champ tournant mais on aurait pu aussi bien considérer un système composé d'un spin placé dans le champ B_0 interagissant avec un "bain" de photons convenablement polarisés représentant le champ tournant B_1 . Le champ B_1 étant cohérent (phase bien définie) et comportant un grand nombre de photons, il peut être traité comme un champ classique c'est pourquoi la description en terme de photons n'est pas nécessaire. Ce traitement, appelé "semi-classique", où le champ électromagnétique est traité classiquement est souvent utilisé en optique pour décrire les transitions photoniques entre les niveaux électroniques. Dans ces systèmes, lorsque le rayonnement est monochromatique (suffisamment cohérent, typiquement dans un laser), on peut en fait écrire une équation équivalente à (20) qui détaille en quelque sorte le "déroulement" du saut d'un électron entre deux orbites à la suite d'une absorption ou émission de photon (à une différence près que l'interaction principale en jeu est celle de la charge de l'électron avec le champ *électrique* tournant du photon, l'interaction Zeeman due au moment orbital étant en général plus faible). En fait le principe de l'amplification laser repose sur les oscillations de Rabi qui sont maintenues cohérentes entre les différents électrons en utilisant un résonateur optique. L'amplification est obtenue grâce au *pompage* qui produit une inversion de populations : comme il y a plus de "spins" $|->$ que de $|+>$, ce sont les transitions stimulées de $|->$ à $|+>$ qui dominent, le système fournit ainsi de l'énergie au champ B_1 et entretient les oscillations du résonateur.

Ceci étant il faut ajouter que l'analogie avec l'optique n'est pas parfaite car, contrairement aux phénomènes observés dans l'optique, l'émission *spontanée* n'est pratiquement jamais observée en RMN car son taux est très faible. La *relaxation* naturelle des spins vers l'équilibre thermique, même si elle ressemble dans ses effets à une émission spontanée, est en fait dominée par l'émission stimulée par des fluctuations du champ magnétique local, ces fluctuations étant dues par exemple aux vibrations moléculaires, fluctuations de densité électronique etc. De ce fait la mesure des temps de relaxation nous renseigne sur la dynamique de l'environnement des spins et constitue une des techniques standard en RMN, le temps de relaxation est également utilisé comme paramètre de contraste en IRM.

4.2 La condition de résonance en pratique

Tous les résultats ont été obtenus on supposant la condition de résonance $\omega_r = \omega_N$. En fait en réalité cette condition n'est presque jamais strictement vérifiée. Comme on le verra lors du TP,

dans un échantillon les différents spins ne voient pas tous exactement le même champ B_0 et donc n'ont pas exactement la même fréquence de Larmor. C'est cette distribution de fréquences qui constitue le spectre RMN, rares sont les situations où le spectre ne contient qu'une seule raie. Il est donc impossible de satisfaire à la condition de résonance exacte pour tous les spins. On ne va pas étudier ici les artefacts dus aux écarts à la résonance, ce qui nous intéresse ce sont les conditions dans lesquelles ces écarts peuvent être considérés comme négligeables.

Le sens physique de la condition de résonance est que le champ B_1 (fréquence ω_r) et le spins (fréquence ω_N) doivent tourner de manière synchrone c.à.d. en gardant une différence de phase constante pendant la durée de l'impulsion. Lorsque ces deux fréquences sont différentes, un écart de phase croissant entre les deux va apparaître au cours de l'impulsion. Soit $\Delta\omega \equiv \omega_r - \omega_N$, cet écart de phase va croître comme

$$\Delta\phi(t) = \Delta\omega t$$

La condition de résonance n'est plus valide lorsque $\Delta\phi$ atteint une valeur appréciable avant la fin de l'impulsion. Si on veut par exemple que $\Delta\phi$ reste largement inférieur à 1 radian, la condition sur la longueur de l'impulsion τ est :

$$\tau \ll \frac{1}{\Delta\omega} \quad (41)$$

Donc plus le spectre à observer est large (grands écarts entre les fréquences de Larmor des différents spins) plus on a intérêt à utiliser des impulsions courtes¹¹. On a vu que la longueur τ de l'impulsion $\pi/2$ qui sert à basculer les spins dans le plan Oxy est donnée par la condition $\gamma B_1 \tau = \pi/2$, il faudra donc augmenter B_1 si l'on veut raccourcir τ . Il est courant d'utiliser des champs B_1 de quelques dizaines de Gauss ce qui peut nécessiter des tensions de quelques milliers de volts aux bornes de la bobine.

4.3 Opérateur de rotation

La formulation donnée dans ce polycopié est un peu différente de celle qu'on peut trouver dans les livres standards sur la RMN. Dans les textes standards on fait notamment usage des opérateurs de rotation de spin (comme $\exp(i\phi I_z)$ etc.) qui n'ont pas été introduit en cours de mécanique quantique de S5. Ce formalisme permet une approche élégante et valable pour un spin quelconque (plus grand que 1/2), simplifie les calculs, mais demande une certaine dextérité dans la manipulation de tels opérateurs.

Ainsi, l'équation 9 peut être aussi écrite formellement comme

$$|\Psi(t)\rangle = e^{\frac{i}{\hbar}\omega_N t I_z} |\Psi_x\rangle \quad (42)$$

11. La condition (41) a une interprétation équivalente dans le domaine des fréquences : la largeur spectrale de l'impulsion doit être beaucoup plus grande que la largeur du spectre qu'on veut observer.

L'opérateur $e^{\frac{i}{\hbar}\omega_N t I_z}$ "tourne" l'état de spin $|\Psi_x\rangle$ de l'angle $\omega_N t$ autour de l'axe z ¹². Pour s'en convaincre il suffit de considérer l'action de cet opérateur sur les états $|+\rangle$ et $|-\rangle$, par exemple :

$$\begin{aligned} e^{\frac{i}{\hbar}\omega_N t I_z} |+\rangle &= \left(1 + \frac{\frac{i}{\hbar}\omega_N t I_z}{1!} + \frac{(\frac{i}{\hbar}\omega_N t I_z)^2}{2!} + \dots \right) |+\rangle \\ &= \left(1 + \frac{\frac{i}{2}\omega_N t}{1!} + \frac{(\frac{i}{2}\omega_N t)^2}{2!} + \dots \right) |+\rangle \\ &= e^{\frac{i}{2}\omega_N t} |+\rangle \end{aligned}$$

5 Travail expérimental

5.1 1ère séance : RMN de l'eau

Au cours de cette première séance, on s'intéresse à la RMN du proton dans l'eau H_2O liquide qui constitue une bonne réalisation d'un système de spins 1/2 sans interaction.

1) Enregistrer le signal au borne de la bobine de détection en fonction du temps $V_{bf}(t)$ (signal dit FID pour Free Induction Decay).

a) Comparer (qualitativement) ce signal avec la formule théorique introduite dans la section précédente - observez-vous des écarts entre les deux ?

b) Faire la transformée de Fourier de ce signal pour obtenir le spectre RMN de l'eau. Quelle est la fréquence de résonance ($\omega_N/2\pi$) des protons ? En déduire la valeur du champ extérieur statique. On prendra soit d'évaluer la précision de cette mesure, en tenant compte de toutes les sources d'erreur : précision de votre détermination de ω_{bf} ainsi que celle du facteur gyromagnétique.

NB. Attention aux unités de fréquences ! Les "fréquences" notées ω sont en fait des pulsations exprimées en rad/s, alors que expérimentalement on mesurera les fréquences en Hz (les fréquences affichées sur la console sont en Hz ou en MHz) il faudra donc tenir compte du facteur 2π dans l'analyse de vos résultats. De même il faut faire attention aux unités du rapport gyromagnétique : suivant la définition $\omega_N = \gamma B_0$ celui-ci est bien exprimé en $\text{rad s}^{-1}\text{T}^{-1}$, cependant dans certaines tables RMN on donne plutôt le rapport fréquence/champ (égal donc à $\gamma/2\pi$) exprimé en Hz T^{-1} .

c) D'après vos calculs (question 3.3) quelle est la relation attendue (approximativement) entre la durée du signal FID (temps τ_r) et la largeur de raie RMN ? Vos valeur expérimentales vérifient-elles cette relation ?

12. L'exponentielle d'un opérateur est formellement définie par son développement en série de puissances.

- d) Vérifier si la condition (41) est respectée (lire la section correspondante).
- 2) Reprendre l'expérience avec une ou deux fréquences d'observation ω_{ref} légèrement différentes (décalées de quelques kHz). Vérifier que toutes ces mesures conduisent toujours à la même fréquence de Larmor ω_N à l'incertitude expérimentale près.
- 3) Enregistrer une série de FID pour différentes valeurs de la durée τ_{pw} de l'impulsion radiofréquence comprises entre $0.5 \mu s$ et $10 \mu s$.
- a) Faire les transformées de Fourier en gardant le même facteur de phase, déterminé à partir du premier spectre. Tracer l'amplitude du signal obtenue en intégrant les spectres en fonction de τ_{pw} .
- Quelle est la loi de variation attendue pour l'amplitude du signal en fonction de la durée d'impulsion ? (Citer la formule que vous avez obtenue.) Ajuster vos résultats avec une telle loi. Quelle durée τ_{pw} correspond à une "impulsion $\pi/2$ " ? En déduire l'amplitude du champ tournant B_1 .
- b) Comparez les FID obtenues pour les impulsions $\pi/2$ et $3\pi/2$ ainsi que les valeurs des intégrales des spectres correspondants. Interpréter la différence : considérer les états du spin après l'impulsion dans les deux cas ainsi que leur signaux "vus du référentiel tournant" d'après (37) avec $\omega_{ref} = \omega_r$.
- 3) Mesurer le spectre d'un échantillon de méthanol CH_3OH . Décrire le spectre observé : nombre de pics, intensités relatives. Associer les différents pics aux différents protons de la molécule. Pourquoi selon vous les différents protons ne résonnent-ils pas à la même fréquence ?

5.2 2ème séance : RMN du gypse

Les protons dans un cristal de gypse $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ se couplent deux à deux par couplage dipolaire. Ce système constitue donc un bon modèle pour illustrer les concepts introduits au chapitre 2.3, ce qui fait l'objet de cette seconde séance de travaux pratiques.

Rappel : attention aux unités de fréquences dans vos calculs, voir note page 23.

- 1) Enregistrer le spectre RMN d'un cristal de gypse.
- a) Comparer au cas de l'eau étudié précédemment, quelles sont les différences notables ?
- b) Estimer ω_d et en déduire l'ordre de grandeur (en négligeant le facteur géométrique et en utilisant juste le coefficient calculé dans la question 2.7) de la distance entre les protons.
- 2) Enregistrer à présent une série de spectres en faisant varier de manière systématique l'angle de l'échantillon de gypse par rapport au champ extérieur, qu'on notera Φ (faire les mesures tous les 15° sur un intervalle d'angles couvrant une période de variation attendue pour ω_d).

a) Combien de paires de protons non-équivalentes peut-on identifier ?

b) Justifier à partir de (27) qu'il existe un angle θ particulier pour lequel ω_d s'annule. Calculer cet angle. Retrouver le/les spectres correspondant à cette situation.

c) Tracer les valeurs de ω_d en fonction de l'angle Φ pour chacune des paires de protons identifiées dans les spectres. Attention : il faudra vous aider de la variation théorique attendue pour attribuer correctement chaque valeur à une des courbes - c'est un petit puzzle à résoudre !

Pour trouver la loi théorique attendue il faut d'abord exprimer l'angle θ dans (27) en fonction de l'angle Φ . Trouver une expression générale pour $\cos \theta$, elle fait forcément intervenir deux autres angles inconnus puisqu'on ne connaît pas l'orientation des axes du cristal, ces deux angles seront déterminés par l'ajustement de la courbe expérimentale.

Ajuster finalement vos résultats par la formule théorique. En déduire une détermination précise de la distance entre les protons de chaque paire dans le gypse. Comparer ces valeurs à la distance entre les protons d'une molécule d'eau.

3) La molécule d'eau possède deux protons à une distance fixe l'un de l'autre. On s'attendrait donc aussi à l'existence d'un couplage dipolaire. Cependant, contrairement au gypse solide, dans un liquide les molécules d'eau tournent très vite et prennent toutes les orientations possibles. Si ce mouvement est suffisamment rapide - plus rapide que le mouvement des spins engendré par leur interaction dipolaire - la RMN ne verra que l'interaction dipolaire moyennée sur toutes les orientations. Montrer que, pour une rotation isotrope, la valeur moyenne de la constante du couplage ω_d est nulle, autrement dit que l'intégrale sur les angles solides

$$\int (1 - 3 \cos^2 \theta) d\Omega = 0 \quad (43)$$

Donc, dans la phase liquide où les fréquences typiques de rotation sont d'au moins $10^{12} \text{ Hz} \gg \omega_d$ l'interaction dipolaire "disparaît". La mesure RMN de l'eau peut donc s'apparenter à la RMN d'un ensemble de spins indépendants, tous équivalents - la RMN d'un spin donc. C'est ce que l'on a supposé au cours de la première séance.

Que peut-on déduire alors du spectre du gypse ? (Comparez-le avec celui de l'eau, il peut être utile de prendre un spectre de l'eau dans les mêmes conditions de champ et fréquence que les mesures que vous venez de faire sur le gypse).