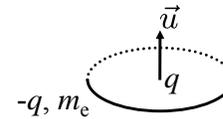


# Le formalisme du spin $\frac{1}{2}$ et la résonance magnétique nucléaire

Chapitre 12

## Relation entre moment cinétique et moment magnétique

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



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

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

Dans un sous-espace propre de  $\hat{J}^2$ , on a :

$$\hat{\mu} = \gamma \hat{J}$$

## Une impasse intellectuelle ?

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

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

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

$$\mu_z \propto L_z / \hbar \in \{-l, -l+1, \dots, l\} \quad 2l+1 \text{ (nombre impair) valeurs possibles}$$

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

1.

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



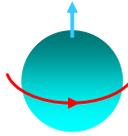
George Uhlenbeck

Samuel Goudsmit



## Si l'électron était une charge étendue...

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



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

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

$$\alpha = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137}$$

Vitesse équatoriale :

$$v_{\text{equat}} = r_c \omega \approx \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar c}{q^2} c = \frac{c}{\alpha} \quad v_{\text{equat}} \approx 137 c \quad !!!$$

2.

## La description complète d'une particule quantique

### Particule de spin 0

exemple : méson  $\pi$

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

### Particule de spin 1/2

exemples : électron, proton, neutron

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

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

### Particule de spin $s$ quelconque

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

## Un cas particulier important : états non corrélés

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

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

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

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

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

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

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

**3.**  
**Le moment magnétique de spin  
et la précession de Larmor**

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

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

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

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

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

Cet état reste non corrélé lors de l'évolution:

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

**Evolution de l'état de spin si**  $\vec{B} = B_0 \vec{e}_z$

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

Couplage magnétique :

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

On pose  $\omega_0 = -\gamma B_0 \longrightarrow \hat{H}_{\text{spin}} = \frac{\hbar\omega_0}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$

$$i\dot{a}_+ = \frac{\omega_0}{2} a_+ \quad i\dot{a}_- = -\frac{\omega_0}{2} a_-$$

**La précession de Larmor**

Evolution du spin :

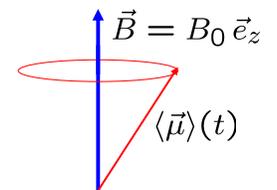
$$\begin{cases} i\dot{a}_+ = \frac{\omega_0}{2} a_+ \\ i\dot{a}_- = -\frac{\omega_0}{2} a_- \end{cases} \longrightarrow \begin{cases} a_+(t) = \alpha e^{-i\omega_0 t/2} \\ a_-(t) = \beta e^{+i\omega_0 t/2} \end{cases}$$

Moment magnétique moyen :  $\langle \mu_i \rangle(t) = \langle \psi_{\text{spin}}(t) | \hat{\mu}_i | \psi_{\text{spin}}(t) \rangle$

$$\langle \mu_x \rangle(t) = \hbar\gamma \Re(\alpha^* \beta e^{i\omega_0 t})$$

$$\langle \mu_y \rangle(t) = \hbar\gamma \Im(\alpha^* \beta e^{i\omega_0 t})$$

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{\hbar\gamma}{2} (|\alpha|^2 - |\beta|^2)$$



## Le cas particulier de l'électron

Hypothèse d'Uhlenbeck & Goudsmit :

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

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

et pas comme on le penserait classiquement :

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

## Le cas particulier de l'électron (2)

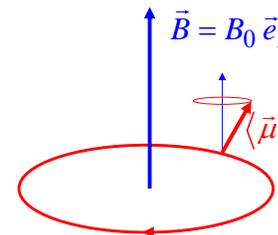
**Précession de Larmor du moment magnétique :**

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

**Mouvement dans un champ magnétique :**

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

mouvement circulaire uniforme dans le plan  $xy$  à la fréquence cyclotron :  $\omega_c = \frac{qB_0}{m_e}$



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

## Le synchronisme du mouvement cyclotron et de Larmor

Mesure expérimentale très précise :  $\frac{\omega_0}{\omega_c} = 1,001\,159\,652\,193\ (10)$

Prédiction théorique, prenant en compte le couplage de l'électron au champ électromagnétique quantifié :  $\frac{\omega_0}{\omega_c} = 1,001\,159\,652\,200\ (40)$

$$\gamma = \frac{-q}{m_e} (1+a) \quad \text{avec} \quad a = 0,001\,159 \dots \approx \frac{\alpha}{2\pi}$$

## Le cas du proton et du neutron

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

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

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

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

*ce sont des particules composites ...*

4.

## La résonance magnétique nucléaire

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

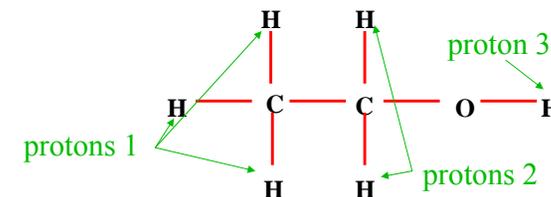
## Buts d'une expérience de R.M.N.

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

$\gamma$  (proton)  $\neq$   $\gamma$  (phosphore)  $\neq$   $\gamma$  (sodium)

Déterminer la molécule dans laquelle le noyau intervient

$\gamma$  (proton 1)  $\neq$   $\gamma$  (proton 2)  
 $\neq$   $\gamma$  (proton 3)



Mesurer la position du noyau dans l'échantillon : imagerie

## La RMN en pratique

Champ  $B_0$  important : de 1 à 10 Teslas

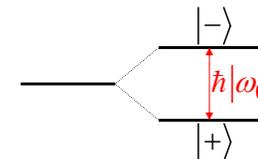
	Noyau	$\omega_0 / 2\pi$
Pour 1 Tesla :	H	42,57 MHz
	$^{31}\text{P}$	17,24 MHz
	$^{23}\text{Na}$	11,26 MHz

## Préparation de l'état initial

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

L'équilibre thermique entraîne une légère différence de population :

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



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

## Deux expériences historiques

Bloch 1945



Proton de H<sub>2</sub>O

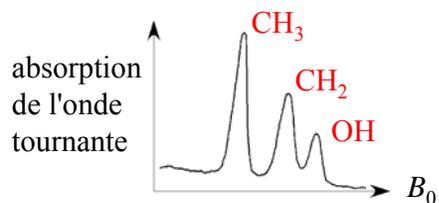


Purcell 1945

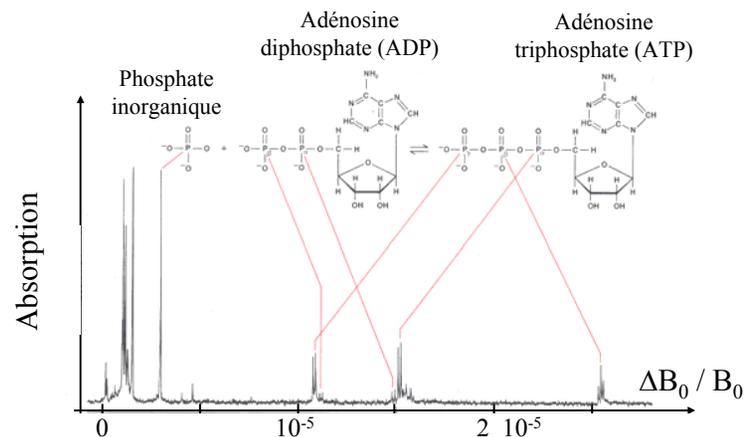


molécule d'éthanol CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH

détection du proton de H



## La RMN en biologie : détection du phosphore

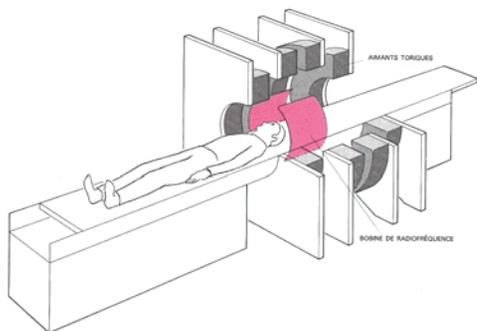


Contrainte importante : si la RMN est utilisée à des fins d'analyse, il faut que le champ  $B_0$  soit homogène sur toute l'étendue de l'échantillon

## La RMN en médecine

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

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



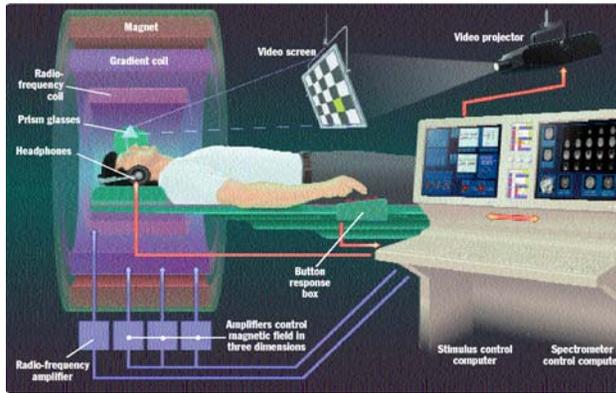
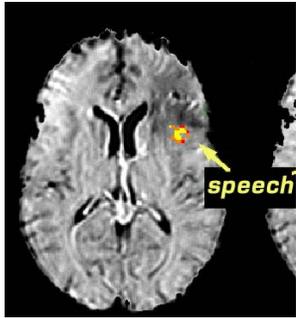
Appareils chers : 3 M€



Prix Nobel pour la RMN

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

## Imagerie fonctionnelle



## Films à l'adresse :

<http://white.stanford.edu/~heeger/fmri-demos/V1MTmovie.html>

<http://www.news.wisc.edu/packages/emotion/index.msql?get=media>

