TD 5: Systèmes à deux niveaux – Résonance magnétique nucléaire

1 Systèmes quantiques à deux états

De nombreux problèmes de physique quantique peuvent se ramener à l'étude d'un système à deux niveaux. C'est exactement le cas de la dynamique d'un spin 1/2 par exemple, mais aussi des approximations de systèmes à plus de degré de liberté.

On considère par exemple deux atomes isolés (H et Cl pour fixer les idées). On suppose qu'une seule orbitale ϕ_i d'énergie ε_i est accessible pour chacun des atomes. Lorsqu'on rapproche les deux atomes, un couplage entre les deux états s'établit. Dans la base $\{|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle\}$, le hamiltonien du système possède alors des termes croisés non nuls $\left\langle \phi_2 \middle| \hat{H} \middle| \phi_1 \right\rangle = \left\langle \phi_1 \middle| \hat{H} \middle| \phi_2 \right\rangle^\star = W$.

1. Écrire le hamiltonien total du problème sous forme matricielle et calculer ses énergies propres E_+ et E_-. Si on avait $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$, justifier l'appellation de *levée de dégénerescence*.

Correction

La matrice du hamiltonien s'écrit dans la base e des états propres des atomes isolés :

$$\mathrm{Mat}_e H = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & W^\star \\ W & \varepsilon_2 \end{pmatrix}$$

et résoudre l'équation aux valeurs propres $\det(E\mathbb{1} - H) = 0$ donne l'équation du second degré

$$E^2 - (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)E + \varepsilon_1\varepsilon_2 - |W|^2 = 0 \qquad \text{d'où} \qquad E_\pm = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2 + 4|W|^2}$$

Dans le cas $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$, les énergies propres se réduisent à $E_\pm = \varepsilon \pm |W|$. Les deux niveaux d'énergie initialement superposés ont donc été séparés.

On pose $\Delta = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$ (le *désaccord*) et $\overline{E} = \frac{1}{2}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)$. De façon similaire à l'étude du spin 1/2 [1], les états propres d'un tel système peuvent s'écrire sous la forme

$$\begin{cases} |\psi_+\rangle = +\cos\frac{\theta}{2}\,\mathrm{e}^{-i\frac{\varphi}{2}}\,|\phi_1\rangle + \sin\frac{\theta}{2}\,\mathrm{e}^{i\frac{\varphi}{2}}\,|\phi_2\rangle \\ |\psi_-\rangle = -\sin\frac{\theta}{2}\,\mathrm{e}^{-i\frac{\varphi}{2}}\,|\phi_1\rangle + \cos\frac{\theta}{2}\,\mathrm{e}^{i\frac{\varphi}{2}}\,|\phi_2\rangle \end{cases} \qquad \text{avec } \sin^2\theta = \frac{4|W|^2}{4|W|^2 + \Delta^2} \text{ et } W = |W|\,\mathrm{e}^{i\varphi}\,. \tag{1}$$

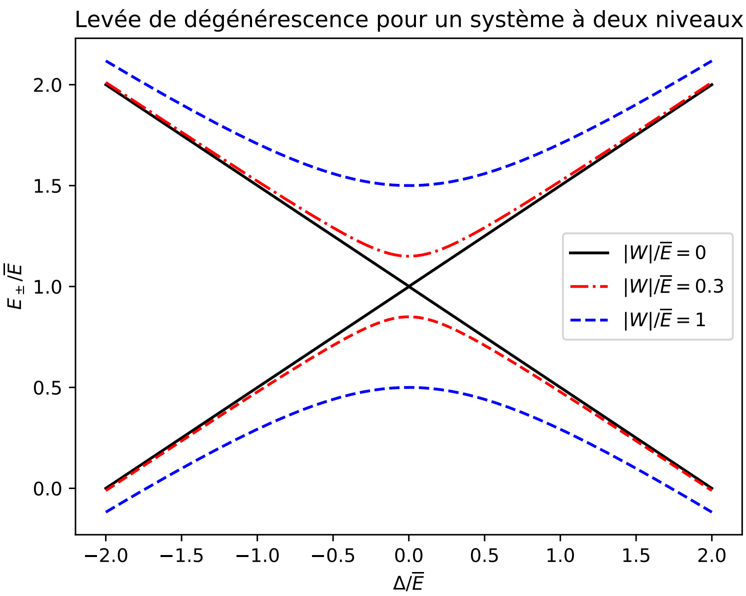
2. Réécrire les énergies propres en fonction de $\overline{E}$ et Δ, et les tracer en fonction de Δ en maintenant $\overline{E}$ constant, pour plusieurs valeurs de $|W|$ (dont $W = 0$).

Correction

On a

$$E_\pm = \overline{E} \pm \frac{1}{2}\sqrt{\Delta^2 + 4|W|^2}$$

1. L'analogie avec le spin peut être poussée très loin, tout système à deux degrés de liberté peut s'écrire sous la forme d'un spin fictif.



3. Supposons que l'on prépare le système dans l'état $|\phi_1\rangle$ à $t < 0$, puis qu'on branche subitement le couplage W entre les atomes. Exprimer l'état $|\psi(t)\rangle$ du système en fonction du temps.

Correction

Comme d'habitude dans ce genre de situation : 1) on exprime $|\psi(t=0)\rangle$ en fonction des états propres du hamiltonien, 2) on les fait évoluer en temps, 3) et on revient potentiellement dans la base initiale. Pour 1), il faut inverser le système (1) :

$$|\phi_1\rangle = \mathrm{e}^{i\varphi/2}\left(\cos\frac{\theta}{2}\,|\psi_+\rangle - \sin\frac{\theta}{2}\,|\psi_-\rangle\right)$$

Pour 2), les états $|\psi_\pm\rangle$ étant dans états propres, leur dynamique est immédiate. Ainsi :

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

4. Calculer la probabilité qu'il soit après un temps t dans l'état $|\phi_2\rangle$, et la tracer en fonction du temps. On choisira différentes valeurs de Δ.

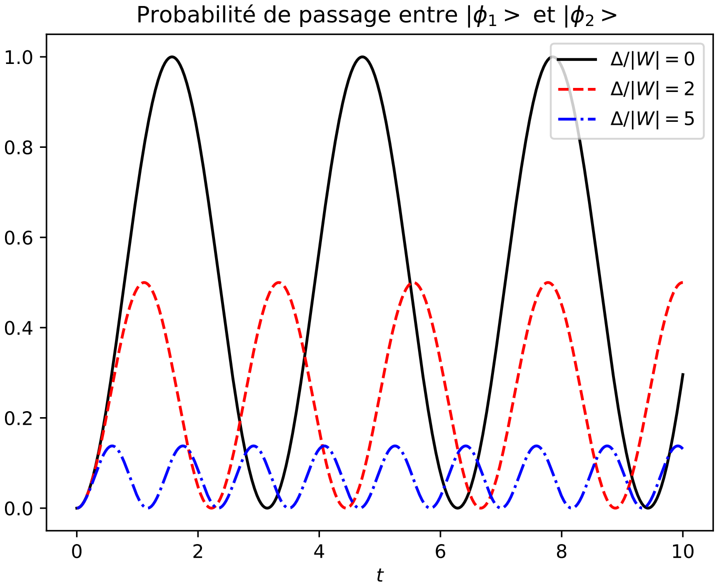
Correction

On cherche à calculer $\mathcal{P}_{12}(t) = |\langle\phi_2|\psi(t)\rangle|^2$. D'après la question précédente, et en utilisant (1) :

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}_{12}(t) = |\langle\phi_2|\psi(t)\rangle|^2 &= \left|\cos\frac{\theta}{2}\,\mathrm{e}^{-iE_+t/\hbar}\,\langle\phi_2|\psi_+\rangle - \sin\frac{\theta}{2}\,\mathrm{e}^{-iE_-t/\hbar}\,\langle\phi_2|\psi_-\rangle\right|^2 \\
&= \left|\cos\frac{\theta}{2}\sin\frac{\theta}{2}\,\mathrm{e}^{i\varphi/2}\,\mathrm{e}^{-iE_+t/\hbar} - \sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2}\,\mathrm{e}^{i\varphi/2}\,\mathrm{e}^{-iE_-t/\hbar}\right|^2 \\
&= \frac{\sin^2\theta}{4}\left(2 - 2\cos\left(\frac{E_+ - E_-}{\hbar}t\right)\right)
\end{aligned}$$

Ainsi :

$$\mathcal{P}_{12}(t) = \sin^2\theta\,\sin^2\left(\sqrt{\Delta^2 + 4|W|^2}\,\frac{t}{2\hbar}\right) = \frac{4|W|^2}{4|W|^2 + \Delta^2}\sin^2\left(\sqrt{\Delta^2 + 4|W|^2}\,\frac{t}{2\hbar}\right)$$



Sur le graphique ci-dessus, on remarque que la fréquence de transition augmente si le désaccord Δ augmente. Cependant, le maximum de la probabilité diminue lorsque Δ s'éloigne de 0. On en déduit donc que le couplage le plus fort a lieu pour des niveaux d'énergie égaux.

Ce résultat est connu sous d'autres formes : en chimie par exemple « seules les orbitales proches en énergie peuvent interagir ». C'est un résultat conforme à celui du couplage de deux oscillateurs en mécanique classique.

2 Résonance magnétique nucléaire

L'objectif de cet exercice est de décrire le mouvement d'un moment magnétique dans un champ magnétique composé d'une partie statique et d'une partie oscillante. C'est le principe de la RMN, à la base de nombreuses applications dont une technique de caractérisation en chimie et de l'imagerie (IRM) en médecine.

On considère un champ magnétique $\vec{B} = B_0\vec{e_z} + \vec{B_1}(t)$ où B_0 est un fort champ statique (quelques teslas) et $\vec{B_1}(t)$ est un champ magnétique tournant à la pulsation Ω (typiquement dans les radio-fréquences) dans le plan xOy. La force du champ B_1 est plusieurs ordres de grandeur en-dessous de B_0.

Approche classique

Afin de résoudre l'équation d'évolution du moment $\vec{\mu}(t)$, on se place dans un référentiel $\mathcal{R}'$ tournant à Ω selon l'axe Oz. Soit $(\vec{e_X}, \vec{e_Y}, \vec{e_z})$ une base orthonormée du référentiel $\mathcal{R}'$ superposée à la base cartésienne $(\vec{e_x}, \vec{e_y}, \vec{e_z})$ de $\mathcal{R}$ à $t = 0$. On pose $\omega_1 = -\gamma B_1$ et $\omega_0 = -\gamma B_0$. On rappelle que

$$\left.\frac{\mathrm{d}\vec{\mu}}{\mathrm{d}t}\right|_{\mathcal{R}'} = \left.\frac{\mathrm{d}\vec{\mu}}{\mathrm{d}t}\right|_{\mathcal{R}} - \Omega\vec{e_z} \wedge \vec{\mu}(t). \tag{2}$$

1. Déduire de Eq. (2) l'équation du mouvement de $\vec{\mu}(t)$ dans le référentiel tournant. Montrer que cela revient à étudier le mouvement d'un moment dans un champ magnétique effectif *statique* $\vec{B}_{\text{eff}}$ dont on donnera l'expression en fonction de γ, $\Delta\omega = \Omega - \omega_0$ et ω_1.

Correction

On applique le TMC dans le référentiel galiléen $\mathcal{R}$ pour remplacer la dérivée de droite dans Eq. (2) :

$$\begin{aligned}
\left.\frac{\mathrm{d}\vec{\mu}}{\mathrm{d}t}\right|_{\mathcal{R}'} &= \gamma\vec{\mu}\wedge(B_0\vec{e_z}+\vec{B_1}(t))-\Omega\vec{e_z}\wedge\vec{\mu}(t)\\
&= \gamma\vec{\mu}\wedge[(B_0+\Omega/\gamma)\vec{e_z}+B_1\vec{e_X}]\\
&= \gamma\vec{\mu}\wedge[(-\omega_0/\gamma+\Omega/\gamma)\vec{e_z}-\omega_1/\gamma\,\vec{e_X}]\\
&= \gamma\vec{\mu}\wedge\overrightarrow{B_{\text{eff}}}
\end{aligned}$$

avec le champ effectif

$$\overrightarrow{B_{\text{eff}}}=\frac{1}{\gamma}\left(\Delta\omega\,\vec{e_z}-\omega_1\,\vec{e_X}\right)$$

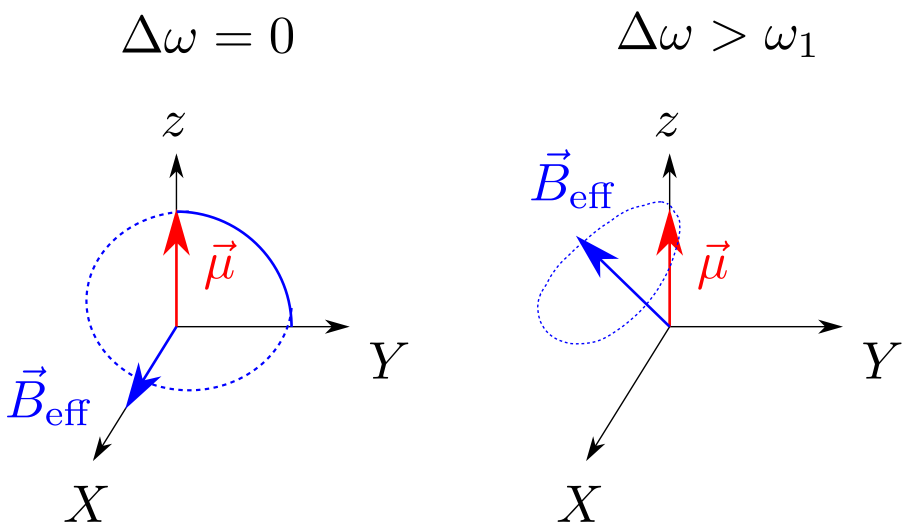
Trois fréquences apparaissent donc dans ce problème : les fréquences de Larmor relatives aux champs B_0 et B_1, ainsi que la fréquence de rotation de B_1. Cette dernière apparaît avec ω_0 ; dans le référentiel $\mathcal{R}'$, en choisissant $\Omega=\omega_0$, il est possible de compenser l'effet de précession dû à B_0 (le référentiel tourne à la même vitesse que le moment).

2. Commenter le mouvement du moment dans le référentiel $\mathcal{R}'$ en fonction des valeurs de $\Delta\omega$ et ω_1. Tracer son évolution temporelle.

Correction

Si la fréquence Ω du champ B_1 est telle que $\Delta\omega=0$, alors le champ effectif $\overrightarrow{B_{\text{eff}}}$ est selon $\vec{e_X}$. Le moment va tourner autour de ce champ dans le référentiel $\mathcal{R}'$, donc passer successivement par $\vec{e_Y}$, $-\vec{e_z}$ et $-\vec{e_Y}$, puis revient à $\vec{e_z}$. Le moment sera en particulier selon $-\vec{e_z}$ périodiquement.

Si la fréquence Ω est trop éloignée de ω_0, typiquement telle que $\Delta\omega>\omega_1$, le moment précessera autour d'un champ effectif comme sur la figure ci-dessous. Ainsi le moment ne passera jamais selon $-\vec{e_z}$.



Approche quantique

1. Rappeler l'expression des matrices des opérateurs de moment cinétique propre $\hat{S}_x$, $\hat{S}_y$ et $\hat{S}_z$ dans la base $e=\{|+\rangle,|-\rangle\}$ des états propres de $\hat{S}_z$. Montrer que la matrice du hamiltonien peut s'écrire

$$\mathrm{Mat}_e H=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}\omega_0 & \omega_1\,\mathrm{e}^{-i\Omega t}\\ \omega_1\,\mathrm{e}^{i\Omega t} & -\omega_0\end{pmatrix} \tag{3}$$

Correction

Les opérateurs de spin sont donnés par $\hat{S}_i=\frac{\hbar}{2}\sigma_i$ où les σ_i sont les matrices de Pauli. De plus, le

hamiltonien est donné par $\hat{H} = -g\gamma\vec{S}\cdot\vec{B}$.
Dans notre situation, le champ $\vec{B}$ s'écrit $\vec{B} = B_0\vec{e_z} + B_1\cos(\Omega t)\vec{e_x} + B_1\sin(\Omega t)\vec{e_y}$, donc :

$$\hat{H} = -g\gamma(B_1\cos(\Omega t)\hat{S}_x + B_1\sin(\Omega t)\hat{S}_y + B_0\hat{S}_z$$

et donc représenté par la matrice :

$$\mathrm{Mat}_e H = -g\gamma\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} B_0 & B_1\,\mathrm{e}^{-i\Omega t} \\ B_1\,\mathrm{e}^{i\Omega t} & -B_0\end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} \omega_0 & \omega_1\,\mathrm{e}^{-i\Omega t} \\ \omega_1\,\mathrm{e}^{i\Omega t} & -\omega_0\end{pmatrix}$$

où $\omega_0 = -g\gamma B_0$ et $\omega_1 = -g\gamma B_1$ incluent cette fois le facteur de Landé (qui n'existe pas en mécanique classique).

On s'intéresse à la dynamique d'un état $|\psi\rangle$ qu'on décompose sur la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ en :

$$|\psi(t)\rangle = a_+(t)\,|+\rangle + a_-(t)\,|-\rangle \tag{4}$$

1. Soit l'état quantique $|\phi(t)\rangle = b_+(t)\,|+\rangle + b_-(t)\,|-\rangle$ tels que $b_\pm(t) = \mathrm{e}^{\pm i\frac{\Omega t}{2}}\,a_\pm(t)$. Écrire les équations vérifiées par les coefficients $b_\pm(t)$. Quel est l'équivalent classique de ce changement de variables ? En déduire que cela revient à résoudre l'équation matricielle

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}\,|\phi\rangle}{\mathrm{d}t} = M\,|\phi\rangle \tag{5}$$

avec M une matrice 2×2 indépendante du temps que l'on exprimera.

Correction

Écrivons d'abord les équations vérifiées par les coefficients $a_\pm(t)$. L'équation de Schrödinger $i\hbar\frac{\mathrm{d}|\psi\rangle}{\mathrm{d}t} = \hat{H}\,|\psi\rangle$ s'écrit

$$\begin{cases} i\hbar\dot{a}_+ = \frac{\hbar}{2}(\omega_0 a_+ + \omega_1\,\mathrm{e}^{-i\Omega t}\,a_-) \\ i\hbar\dot{a}_- = \frac{\hbar}{2}(\omega_1\,\mathrm{e}^{i\Omega t}\,a_+ - \omega_0 a_-) \end{cases}$$

On peut alors calculer les équations vérifiées par les nouveaux coefficients. Par exemple pour $b_+(t)$:

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{b}_+ &= i\hbar\,\mathrm{e}^{i\Omega t/2}\,\dot{a}_+ - \hbar\frac{\Omega t}{2}\,\mathrm{e}^{i\Omega t/2}\,a_+ \\ &= \mathrm{e}^{i\Omega t/2}\,\frac{\hbar}{2}(\omega_0 a_+ + \omega_1\,\mathrm{e}^{-i\Omega t}\,a_-) - \hbar\frac{\Omega}{2}\,\mathrm{e}^{i\Omega t/2}\,a_+ \\ &= \frac{\hbar}{2}\left(-\Delta\omega\,\mathrm{e}^{i\Omega t/2}\,a_+ + \omega_1\,\mathrm{e}^{-i\Omega t/2}\,a_-\right) \\ &= \frac{\hbar}{2}\left(-\Delta\omega b_+ + \omega_1 b_-\right) \end{aligned}$$

Avec le même raisonnement sur b_-, on obtient deux équations couplées que l'on peut écrire sous forme matricielle :

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\begin{pmatrix} b_+ \\ b_-\end{pmatrix} = M\begin{pmatrix} b_+ \\ b_-\end{pmatrix} \qquad \text{avec} \qquad M = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} -\Delta\omega & \omega_1 \\ \omega_1 & \Delta\omega\end{pmatrix}$$

2. En utilisant les résultats du premier exercice, calculer les valeurs propres et les vecteurs propres de M.

Correction

On remplace $\varepsilon_1 = -\varepsilon_2 = -\Delta\omega$ et $W = \omega_1$, on a alors les valeurs propres :

$$E_\pm = \pm\sqrt{\Delta\omega^2 + \omega_1^2}$$

W étant réel, $\varphi = 0$ dans les notations de l'exercice 1, d'où

$$\begin{cases} |\phi_+\rangle = +\cos\frac{\theta}{2}|+\rangle + \sin\frac{\theta}{2}|-\rangle \\ |\phi_-\rangle = -\sin\frac{\theta}{2}|+\rangle + \cos\frac{\theta}{2}|-\rangle \end{cases} \qquad \text{avec } \sin^2\theta = \frac{\omega_1^2}{\Delta\omega^2 + \omega_1^2} \tag{6}$$

3. On suppose que $|\psi(t=0)\rangle = |+\rangle$. Montrer que $\mathcal{P}_{+-} = |\langle -|\phi(t)\rangle|^2 = |\langle -|\psi(t)\rangle|^2$. En déduire l'expression de $\mathcal{P}_{+-}(t)$ en fonction de ω_1 et $\Delta\omega$.

Correction

Par définition, on a

$$|\langle -|\phi(t)\rangle|^2 = |b_-(t)|^2 = |a_-(t)|^2 = |\langle -|\psi(t)\rangle|^2$$

Ainsi pour trouver l'expression de $\mathcal{P}_{+-}(t)$, il suffit d'utiliser les résultats de l'exercice précédent :

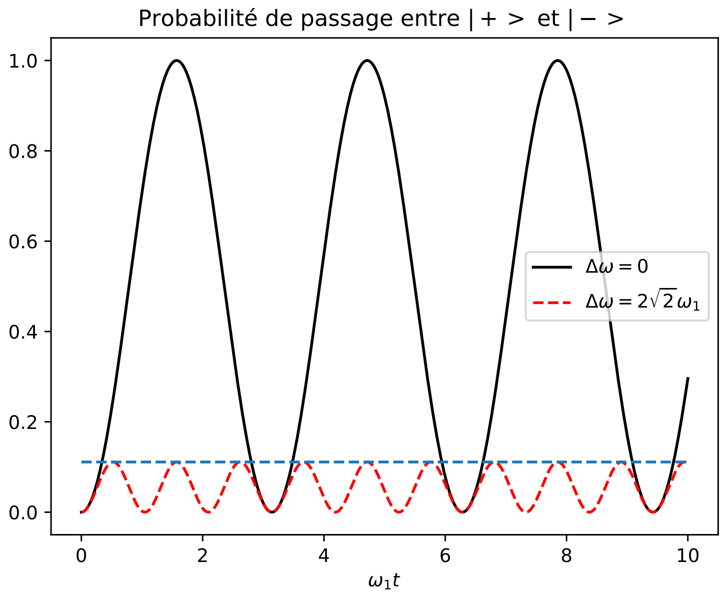
$$\mathcal{P}_{+-}(t) = \frac{\omega_1^2}{\Delta\omega^2 + \omega_1^2}\sin^2\left(\sqrt{\Delta\omega^2 + \omega_1^2}\,t\right)$$

4. Tracer et discuter ce résultat pour $\Delta\omega = 0$ et $2\sqrt{2}\omega_1$. Justifier la dénomination de « résonance » magnétique.

Correction

Pour les deux choix de $\Delta\omega$, les expressions sont très simples :

$$\mathcal{P}_{+-}(t) = \sin^2(\omega_1 t) \qquad \text{et} \qquad \mathcal{P}_{+-}(t) = \frac{1}{9}\sin^2(3\omega_1 t)$$



La « résonance » est obtenue pour $\Delta\omega = 0$, c'est lorsque la probabilité de passage dans l'état $|-\rangle$ est maximale. Si on trace cette probabilité maximale en fonction de $\Delta\omega$, on retrouve une courbe typique de résonance.