CALCUL DE SPECTRE (Suite 1)

Les principes du calcul des spectres RMN sont classiques. Il s'agit d'écrire l'opérateur énergie dans sa forme matricielle, puis d'en chercher les valeurs propres et les vecteurs propres. Les vecteurs propres permettent ensuite de calculer les probabilités de transition, lesquelles fournissent les intensités relatives des raies.

Pour effectuer ces calculs nous avons besoin des vecteurs représentant les différents états de spin, de l'opérateur énergie et de l'opérateur associé à l'excitation RMN. Passons en revue ces trois éléments.

Vecteurs d'état et opérateurs.

Les expériences fondamentales de Stern et Guerlarch et de Rabi démontrent expérimentalement qu'un spin I=1/2 placé dans un champ magnétique ne peut être que dans deux états dans lesquels la composante z le long du champ magnétique est bien définie et égale à +1/2 ou à –1/2. Comme en Mécanique Quantique (MQ) on représente un état par un vecteur, par définition, nous représenterons les spins de composante égale à +1/2 par le vecteur $|\alpha>$ et les spins de composante égale à –1/2 par le vecteur $|\beta>$ dans la notation de Dirac.

Ce que sont réellement ces vecteurs n'a pas vraiment d'importance pour nous puisque nous connaissons, d'après Stern et Guerlach, le résultat d'une mesure de la composante $\mathbf{I}_z$ du spin le long de B_0 que l'on exprimera dans le jargon quantique par les équations aux valeurs propres :

$$\mathbf{I}_z|\alpha\rangle = \frac{1}{2}|\alpha\rangle \quad \text{et} \quad \mathbf{I}_z|\beta\rangle = -\frac{1}{2}|\beta\rangle$$

relations que nous devrions lire de la manière suivante afin de leur donner leur sens physique : "si l'on fait une mesure de la composante du spin le long de z quand les spins sont dans l'état $|\alpha>$ on mesure 1/2. Par contre si l'on fait une mesure de la composante du spin le long de z quand les spins sont dans l'état $|\beta>$, on mesure -1/2". Dans ces expressions, qui, encore une fois, ne traduisent que l'expérience de Stern et Guerlarch dans le langage de la MQ, +1/2 et –1/2 apparaissent comme les valeurs propres de l'opérateur $\mathbf{I}_z$ pour les états $|\alpha>$ et $|\beta>$ qui sont donc vecteurs propres de l'opérateur $\mathbf{I}_z$. Ces deux vecteurs forment par conséquent une base orthonormée de l'espace à 1 spin, lequel est a deux dimensions :

$$\langle\alpha|\alpha\rangle = \langle\beta|\beta\rangle = 1 \quad \text{et} \quad \langle\alpha|\beta\rangle = \langle\beta|\alpha\rangle = 0$$

Si l'on cherche une représentation matricielle de l'opérateur $\mathbf{I}_z$, on commence par écrire les deux équations ci-dessus en une seule sous la forme :

$$\mathbf{I}_z\begin{pmatrix}|\alpha\rangle\\|\beta\rangle\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}a & b\\c & d\end{pmatrix}\begin{pmatrix}|\alpha\rangle\\|\beta\rangle\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}+\frac{1}{2}|\alpha\rangle\\-\frac{1}{2}|\beta\rangle\end{pmatrix}$$

Clairement, a=1/2, b=0, c=0 et d=-1/2 sont les valeurs vérifiant cette équation et on en déduit la représentation matricielle de $\mathbf{I}_z$:

$$\mathbf{I}_z = \frac{1}{2}\begin{pmatrix}1 & 0\\0 & -1\end{pmatrix}$$

Un autre opérateur important peut être évalué d'une manière analogue en exprimant la conservation du moment angulaire. L'opérateur $\mathbf{I}^2$ représente le carré du module du spin. S'il y a conservation du moment angulaire, il faut exprimer que si l'on fait une mesure du carré du module du spin on doit mesurer la même chose quel que soit l'état du spin, soit :

$$\mathbf{I}^2|\alpha\rangle = k|\alpha\rangle \quad \text{et} \quad \mathbf{I}^2|\beta\rangle = k|\beta\rangle$$

Nous lirons ces équations avec leur sens physique : "si on fait une mesure du carré du module du vecteur **I** quand les spins sont dans l'état $|\alpha>$ on obtient une quantité k, et si on fait la même mesure quand les spins sont dans l'état $|\beta>$ on mesure le même module k."
On peut encore écrire ces deux équations sous forme matricielle :

$$\mathbf{I}^2 \begin{pmatrix} |\alpha\rangle \\ |\beta\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\alpha\rangle \\ |\beta\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k|\alpha\rangle \\ k|\beta\rangle \end{pmatrix}$$

et on en déduit l'expression de l'opérateur $\mathbf{I}^2$:

$$\mathbf{I}^2 = k \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Pour des raisons de commodité on pose en général : k=I(I+1) avec k>0. Ici I est un nombre, introduit par Pauli, que l'on appelle le nombre quantique de spin (il n'est pas écrit en gras). Celui-ci ne doit pas être confondu ni avec le vecteur spin, lequel est défini par ces composantes $\mathbf{I}_x$, $\mathbf{I}_y$ et $\mathbf{I}_z$ qui sont des opérateurs puisqu'ils représentent des quantités physiquement mesurables, ni avec l'opérateur $\mathbf{I}^2$ qui représente le carré du module du vecteur spin. Ce nombre I peut être entier ou demi-entier 1/2, 1, 3/2, 2 etc, cela dépend du noyau considéré. Les toutes premières utilisations de la RMN, après sa découverte en 1945, ont été consacrées à la mesure du nombre quantique de spin des différents isotopes des éléments du tableau de Mendeleev, nombre qu'on ne sait pas calculer à priori. La connaissance de ce seul nombre I permet immédiatement de connaître le carré du module du vecteur spin, I(I+1), et en plus les différentes valeurs propres, m, de $\mathbf{I}_z$: m=I, I-1, …, -I qui traduisent le comportement de ce noyau dans une expérience de Stern-Guerlach. Ce nombre m est appelé le nombre quantique magnétique.
Pour de nombreux noyaux importants en chimie, comme le proton et le carbone 13, le nombre I est égal à 1/2. Cela veut dire que le carré du module du vecteur spin prend la valeur propre (1+1/2)/2=3/4 quel que soit l'état de spin et m ne peut prendre que les deux valeurs propres +1/2 et –1/2, soit :

$$\mathbf{I}^2 = \frac{3}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ et } \mathbf{I}_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

A ce stade il est important de réaliser que les opérateurs $\mathbf{I}_x$ et $\mathbf{I}_y$ qui représentent les autres composantes du vecteur spin sont déjà déterminées. En mécanique classique, un vecteur est défini par trois nombres, ses trois composantes. Ici, pour le spin en MQ, la connaissance de $\mathbf{I}^2$ et de $\mathbf{I}_z$ est suffisante. Ceci vient de la définition d'un moment angulaire en mécanique quantique, laquelle est contenue dans les célèbres relations de commutation. Si le vecteur spin est un moment angulaire, alors :

$$\mathbf{I}_x\mathbf{I}_y - \mathbf{I}_y\mathbf{I}_x = i\mathbf{I}_z$$
$$\mathbf{I}_y\mathbf{I}_z - \mathbf{I}_z\mathbf{I}_y = i\mathbf{I}_x$$
$$\mathbf{I}_z\mathbf{I}_x - \mathbf{I}_x\mathbf{I}_z = i\mathbf{I}_y$$

Ces trois relations fournissent trois équations qui, jointes à la connaissance de $\mathbf{I}_z$ et $\mathbf{I}^2$ permettent de calculer $\mathbf{I}_x$ et $\mathbf{I}_y$. Ce calcul, un peu long et pas très drôle, fournit :

$$\mathbf{I}_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \mathbf{I}_y = \frac{i}{2} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Avant d'examiner ce que représentent ces opérateurs, rappelons la signification de ces règles de commutation. On se rappelle que si deux opérateurs ne commutent pas les deux propriétés physiques qu'ils représentent ne peuvent pas être mesurées simultanément. Elles sont soumises au phénomène d'incertitude de Heisenberg, élément fondamental de la MQ. Par conséquent, ces règles de commutation traduisent le fait que l'on ne peut pas connaître avec précision toutes les composantes du vecteur spin en même temps. En particulier, en présence d'un champ magnétique dans la direction z, les composantes selon z étant définies comme le montre l'expérience de Stern-Guerlach, 1/2 ou –1/2, les composantes sur x et y sont indéterminées.

Revenons à ces opérateurs $\mathbf{I}_x$ et $\mathbf{I}_y$ que nous avons obtenus par un calcul à partir de $\mathbf{I}_z$, $\mathbf{I}^2$ et des relations de commutation. Pour voir leur sens physique il faut regarder l'action de ces opérateurs sur les états de spin en suivant une méthode inverse de celle que nous avons employée pour $\mathbf{I}_z$.

$$\mathbf{I}_x\begin{pmatrix}|\alpha\rangle\\|\beta\rangle\end{pmatrix}=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}|\alpha\rangle\\|\beta\rangle\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\frac{1}{2}|\beta\rangle\\\frac{1}{2}|\alpha\rangle\end{pmatrix}$$

ou encore, en séparant les équations :

$$\mathbf{I}_x|\alpha\rangle=\tfrac{1}{2}|\beta\rangle \quad \text{et} \quad \mathbf{I}_x|\alpha\rangle=\tfrac{1}{2}|\beta\rangle$$

Ces équations se "lisent" de la manière suivante : si l'on fait une mesure de la composante x du spin quand ceux-ci sont dans l'état $|\alpha>$, cette mesure perturbe les spins et cette perturbation les fait changer d'état. De même si les spins sont dans l'état $|\beta>$, la mesure de la composante x du spin s'accompagne d'un changement d'état. Cet opérateur est donc un opérateur représentant les transitions RMN. Notons également que les deux états $|\alpha>$ et $|\beta>$ qui sont vecteurs propres de l'opérateur $\mathbf{I}_z$, ne sont pas vecteurs propres de $\mathbf{I}_x$.

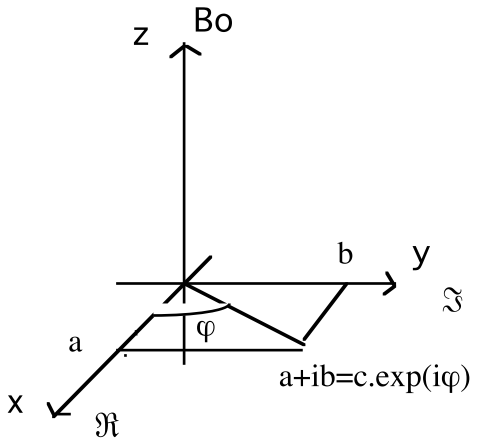
Pour $\mathbf{I}_y$ c'est pratiquement la même chose à un facteur i près, où i est le nombre imaginaire :

$$\mathbf{I}_y\begin{pmatrix}|\alpha\rangle\\|\beta\rangle\end{pmatrix}=\frac{i}{2}\begin{pmatrix}0&-1\\1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}|\alpha\rangle\\|\beta\rangle\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\frac{-i}{2}|\beta\rangle\\\frac{i}{2}|\alpha\rangle\end{pmatrix}$$

c'est à dire : $\mathbf{I}_y|\alpha\rangle=\frac{-i}{2}|\beta\rangle$ et $\mathbf{I}_y|\alpha\rangle=\frac{i}{2}|\beta\rangle$

ou encore, si l'on fait une mesure de la composante y du spin cette mesure s'accompagne à nouveau d'un changement de l'état du spin, ce qui traduit que la mesure influe sur le système que l'on observe.

Dans ces dernières équations apparaît le nombre imaginaire i. Celui-ci ne traduit rien d'autre que la différence de phase de 90° existant entre l'axe x et l'axe y du repère de l'espace physique dans lequel nous nous plaçons. Cette façon de faire a été introduite en MQ en relation avec la notion d'axe de quantification. Dans notre problème, le champ magnétique est dans la direction z par hypothèse. L'expérience de Stern-Guerlach et l'expérience de Rabi nous enseignent que la composante z du spin est quantifiée et bien définie. Pour cette raison, l'axe z est appelé axe de quantification du système. Il faut alors comprendre que les deux composantes, x et y, jouent essentiellement le même rôle, car le problème possède une symétrie de révolution autour de l'axe z. La seule différence tient en ce que les directions x et y sont perpendiculaires, c'est à dire ont une différence de phase de 90°. Du coup il est commode d'assimiler le plan perpendiculaire au champ (ou à l'axe de quantification si l'on préfère) à un plan complexe où x est l'axe des réels et y l'axe des imaginaires. Dans ces conditions un quelconque vecteur du plan perpendiculaire à z sera représenté par un nombre complexe dont la partie réelle sera la composante selon x et la partie imaginaire la composante selon y. C'est tout ce qu'il y a derrière ce nombre i en RMN.



Enfin pour finir le tour des opérateurs utiles en RMN il faut encore définir les opérateurs élévateurs et abaisseurs de spin, $\mathbf{I}^+$ et $\mathbf{I}^-$, qui sont souvent utilisés. Ils sont définis par les relations :

$$\mathbf{I}^+ = \mathbf{I}_x + i\mathbf{I}_y = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \mathbf{I}^- = \mathbf{I}_x - i\mathbf{I}_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

qui ont les propriétés suivantes :

$$\mathbf{I}^+|\alpha\rangle = |\beta\rangle \quad \text{et} \quad \mathbf{I}^+|\beta\rangle = 0$$

$$\mathbf{I}^-|\alpha\rangle = 0 \quad \text{et} \quad \mathbf{I}^-|\beta\rangle = |\alpha\rangle$$

Donc, $\mathbf{I}^+$ fait passer le spin de l'état de plus basse énergie dans l'état de plus haute énergie d'où son nom de "raising" opérateur et $\mathbf{I}^-$, fait l'opération inverse d'où le nom de "lowering" opérateur.