Equations du mouvement de l'aimantation nucléaire

Formulation mécanique quantique :

Soit une observable quelconque *A*. Sa valeur moyenne dans l'état $\Psi(t)$ est donnée par :

$$\langle A\rangle(t) = \langle \Psi(t)|A|\Psi(t)\rangle$$

Note : la valeur moyenne dépend de t à travers la dépendance de $\Psi(t)$ *au temps, même si (l'opérateur) A n'en dépend pas explicitement.*

L'équation du mouvement de *A* s'obtient par le calcul de $\frac{d}{dt}\langle A\rangle$, soit :

$$\frac{d}{dt}\langle \Psi(t)|A|\Psi(t)\rangle = \left[\frac{d}{dt}\langle \Psi(t)|\right]A|\Psi(t)\rangle + \langle \Psi(t)|A\left[\frac{d}{dt}|\Psi(t)\rangle\right] + \langle \Psi(t)|\frac{\partial A}{\partial t}|\Psi(t)\rangle$$

(le dernier terme étant ajouté si A dépend explicitement du temps).

$\Psi(t)$ est donnée par l'équation de Schrödinger :

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

d'où

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

et, en prenant les conjugués hermitiques :

$$\frac{d}{dt}\langle \Psi(t)| = \frac{i}{\hbar}\langle \Psi(t)|\mathcal{H}^{\dagger} = \frac{i}{\hbar}\langle \Psi(t)|\mathcal{H}$$

(la dernière égalité résulte du fait que $\mathcal{H}$ est hermitique).

En reportant dans l'équation du mouvement les dérivées des bra et ket par rapport au temps calculées ci-dessus, on obtient :

$$\frac{d}{dt}\langle \Psi(t)|A|\Psi(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar}\langle \Psi(t)|[A\mathcal{H} - \mathcal{H}A]|\Psi(t)\rangle + \left\langle\frac{\partial A}{\partial t}\right\rangle$$

On reconnait, entre crochets, le commutateur de *A* avec $\mathcal{H}$, d'où l'équation (générale), dite équation de Liouville :

$$i\hbar\frac{d}{dt}\langle A\rangle = \langle [A, \mathcal{H}]\rangle$$

(on suppose que A ne dépend pas explicitement du temps)

…. cqfd

Formulation mécanique classique :

L'équation classique du mouvement se déduit aussi facilement de l'équation en mécanique quantique. Il suffit de calculer l'évolution dans le temps de la valeur moyenne de l'observable qui n'est autre que les composantes de l'aimantation.

L'opérateur moment magnétique $\hat{\mu}$ est relié à l'opérateur de spin $\hat{S}$ par :

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

où γ est le rapport gyromagnétique. L'opérateur $\hat{\mu}$ ne dépend pas explicitement du temps, mais les composantes du moment magnétique (valeur « moyenne » des opérateurs $\hat{\mu}_{x,y,z}$) en dépendront.

L'Hamiltonien d'interaction (Zeeman) du moment magnétique avec le champ magnétique statique $\vec{B}_0$ s'écrit :

$$\mathcal{H} = -\hat{\mu} \bullet \vec{B}_0 = -\left(\hat{\mu}_x B_x + \hat{\mu}_y B_y + \hat{\mu}_z B_z\right)$$

où $B_{x,y,z}$ sont des nombres ($\in \mathbb{R}$) et $\hat{\mu}_{x,y,z}$ sont les composantes de l'opérateur $\hat{\mu}$ selon *x*, *y* et *z*. Elles sont reliées aux composantes de l'opérateur $\hat{S}$ par :

$$\hat{\mu}_{x,y,z} = \gamma \hat{S}_{x,y,z}$$

L'équation du mouvement des composantes de l'aimantation nucléaire s'écrit (par exemple pour la composante selon *x*) :

$$i\hbar \frac{d}{dt}\langle \hat{\mu}_x \rangle = \langle [\hat{\mu}_x, \mathcal{H}] \rangle$$

En développant le commutateur $[\hat{\mu}_x, \mathcal{H}]$ en fonction des opérateurs $\hat{S}_{x,y,z}$ et des nombres réels $B_{x,y,z}$, on obtient :

$$[\mu_x, \mathcal{H}] = -\gamma^2 \left[\hat{S}_x, \left(\hat{S}_x B_x + \hat{S}_y B_y + \hat{S}_z B_z\right)\right] = -\gamma^2 B_y \left[\hat{S}_x, \hat{S}_y\right] - \gamma^2 B_z \left[\hat{S}_x, \hat{S}_z\right]$$

où on a utilisé la propriété triviale que $\hat{S}_x$ commute avec lui-même.

Les relations de commutations des opérateurs $\hat{S}_{x,y,z}$:

$$\left[\hat{S}_x, \hat{S}_y\right] = i\hbar \hat{S}_z$$
$$\left[\hat{S}_y, \hat{S}_z\right] = i\hbar \hat{S}_x$$
$$\left[\hat{S}_z, \hat{S}_x\right] = i\hbar \hat{S}_y$$

permettent d'obtenir finalement :

$$\left[\hat{\mu}_x, \mathcal{H}\right] = i\hbar\gamma^2\left(B_z\hat{S}_y - B_y\hat{S}_z\right) = i\hbar\gamma\left(B_z\hat{\mu}_y - B_y\hat{\mu}_z\right)$$

et des équations similaires, par permutation circulaire :

$$\left[\hat{\mu}_y, \mathcal{H}\right] = i\hbar\gamma\left(B_x\hat{\mu}_z - B_z\hat{\mu}_x\right)$$
$$\left[\hat{\mu}_z, \mathcal{H}\right] = i\hbar\gamma\left(B_y\hat{\mu}_x - B_x\hat{\mu}_y\right)$$

L'équation du mouvement des valeurs moyennes des opérateurs $\hat{\mu}_{x,y,z}$ s'obtient donc comme :

$$i\hbar\frac{d}{dt}\langle\hat{\mu}_x\rangle = \langle\left[\hat{\mu}_x, \mathcal{H}\right]\rangle = i\hbar\gamma\left(B_z\langle\hat{\mu}_y\rangle - B_y\langle\hat{\mu}_z\rangle\right)$$

et par permutation circulaire.

En identifiant les valeurs moyennes des opérateurs $\hat{\mu}_{x,y,z}$ aux composantes *x*, *y* et *z* du vecteur d'aimantation $\vec{\mu}$, on obtient finalement :

$$\frac{d\mu_x}{dt} = \gamma\left(\mu_y B_z - \mu_z B_y\right)$$

et par permutation circulaire, que l'on peut résumer comme :

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma\vec{\mu}\times\vec{B}$$

… cqfd

Limites de la formulation « classique »:

Noter que l'équation ci-dessus s'obtient si et seulement si l'Hamiltonian $\mathcal{H}$ ne contient pas de termes « croisés » impliquant le produit de composantes d'opérateurs de spin, autrement dit en l'absence d'interaction supplémentaire comme, par exemple le « couplage » spin-spin.
De même, la relation $\hat{\mu} = \gamma\hat{S}$, à la base de la démonstration, n'est valide que pour un spin ½.

L'équation du mouvement « classique » (équation de Bloch) n'est donc valable que pour des spins ½ et en absence de couplage.

Dans tous les autres cas, l'ensemble des spins ne pourra plus être simplement représenté par un vecteur aimantation. Les propriétés physiques (valeur moyenne d'une observable *A*) de l'ensemble statistique de systèmes de spin sont alors décrites par :

$$\langle A\rangle = Tr\langle\sigma A\rangle$$

où on introduit la matrice densité σ qui est une représentation de « l'opérateur densité » $\hat{\sigma}$ dans la base des fonctions propres de $\mathcal{H}$. Dans l'équation ci-dessus, *A* est la représentation matricielle de l'opérateur $\hat{A}$ dans la même base.
L'évolution de la matrice densité est décrite par une équation qui s'apparente à l'équation de Liouville donnée plus haut, l'équation de Liouville – von Neuman:

$$\frac{d\sigma}{dt} = -i\left[\mathcal{H}, \sigma\right]$$

Noter que σ dépend explicitement du temps.

Précession de Larmor.

La précession de Larmor découle directement de l'équation du mouvement $\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma\vec{\mu} \times \vec{B}$ où $\vec{B}$ est supposé indépendant du temps (champ statique).

Cette équation exprime que le moment magnétique, placé dans un champ $\vec{B}$, est soumis à un couple $\vec{\Gamma} = \vec{\mu} \times \vec{B}$ perpendiculaire à $\vec{\mu}$ et $\vec{B}$.

On rappelle que l'équation du mouvement a pour conséquence immédiate que :

- le module de $\vec{\mu}$ est constant = μ_0
- l'angle θ, formé par $\vec{\mu}$ et $\vec{B}$ ($\vec{\mu} \bullet \vec{B} = \cos(\theta)$), est constant.

Le moment magnétique $\vec{\mu}$ ne pourra donc, sous l'effet du couple Γ, que décrire un mouvement de rotation « autour » de la direction de $\vec{B}$, la précession de Larmor.

La précession d'un vecteur $\vec{\mu}$ quelconque est décrite en mécanique par l'équation :

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\omega} \times \vec{\mu}$$

où $\vec{\omega}$ est un vecteur dont le module représente la vitesse angulaire (en rd/s) et dont la direction détermine le sens et l'axe de rotation.

Noter que le déplacement élémentaire de $\vec{\mu}$ ($d\vec{\mu}$) est bien perpendiculaire à $\vec{\mu}$ et $\vec{\omega}$.

En identifiant cette équation avec l'équation du mouvement, on en déduit immédiatement :

$$\vec{\omega} = -\gamma\vec{B}$$

… cqfd