

Mécanique quantique – Corrigé du TD 3

Chayma Bouazza – Antoine Bourget – Sébastien Laurent

1 Spin 1/2 et sphère de Bloch

Soit $\widehat{\mathbf{S}}$ un spin 1/2 et \mathbf{u} un vecteur unitaire de \mathbb{R}^3 . On pose $\widehat{S}_{\mathbf{u}} = u_x \widehat{S}_x + u_y \widehat{S}_y + u_z \widehat{S}_z$.

1. $\widehat{S}_{\mathbf{u}}$ peut se réécrire $\widehat{S}_{\mathbf{u}} = \widehat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{u}$ où $\widehat{\mathbf{S}} = (\widehat{S}_x, \widehat{S}_y, \widehat{S}_z)$ est l'observable associée au vecteur spin. $\widehat{S}_{\mathbf{u}}$ apparaît donc comme l'opérateur associé à la projection du spin sur la direction \mathbf{u} .
2. À l'aide de l'expression des matrices de Pauli, on obtient

$$\widehat{S}_{\mathbf{u}} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta e^{-i\phi} \\ \sin \theta e^{i\phi} & \cos \theta \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \widehat{\sigma}_{\mathbf{u}}$$

dans la base $|\pm\rangle_z$. Le polynôme caractéristique de $\widehat{\sigma}_{\mathbf{u}}$ est alors :

$$\chi(X) = X^2 - X \text{Tr} \widehat{\sigma}_{\mathbf{u}} + \det \widehat{\sigma}_{\mathbf{u}} = X^2 - 1$$

d'où les spectres de $\widehat{\sigma}_{\mathbf{u}}$ et $\widehat{S}_{\mathbf{u}}$: $\text{sp} \widehat{\sigma}_{\mathbf{u}} = \{\pm 1\}$, $\text{sp} \widehat{S}_{\mathbf{u}} = \{\pm \frac{\hbar}{2}\}$ Les valeurs propres sont indépendantes de la direction de projection, ce qui est attendu pour la description du spin $\frac{1}{2}$ (penser à l'expérience de Stern-Gerlach, cf TD1), et cohérent avec les cas particuliers que sont $\widehat{S}_x, \widehat{S}_y, \widehat{S}_z$. On cherche ensuite les vecteurs propres de $\widehat{S}_{\mathbf{u}}$ sous la forme $|+\rangle_{\mathbf{u}} = \alpha|+\rangle_z + \beta|-\rangle_z$. Pour $|+\rangle_{\mathbf{u}}$ par exemple, le système d'équation à résoudre est :

$$\begin{cases} \alpha(\cos \theta - 1) + \beta \sin \theta e^{-i\phi} = 0 \\ \alpha \sin \theta e^{+i\phi} + \beta(\cos \theta + 1) = 0. \end{cases}$$
$$\Rightarrow -\alpha \sin \frac{\theta}{2} + \beta \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\phi} = 0$$

Il faut de plus que $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ pour que $|+\rangle_{\mathbf{u}}$ soit normé, mais il subsiste une indétermination dans la phase globale de ce vecteur. Le choix usuel est le suivant :

$$|+\rangle_{\mathbf{u}} = \cos \frac{\theta}{2} |+\rangle_z + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi} |-\rangle_z$$

Les calculs sont analogues pour le second vecteur propre $|-\rangle_{\mathbf{u}}$, et l'on retient souvent l'écriture suivante :

$$|-\rangle_{\mathbf{u}} = -\sin \frac{\theta}{2} |+\rangle_z + \cos \frac{\theta}{2} e^{i\phi} |-\rangle_z$$

3. Lorsque θ parcourt l'intervalle $[0, \pi[$ et ϕ l'intervalle $[0, 2\pi[$, l'état $|+\rangle_{\mathbf{u}}$ associé au vecteur $\mathbf{u} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$ parcourt l'ensemble des vecteurs normés $\alpha|+\rangle_z + \beta|-\rangle_z$ avec la restriction que $\alpha \in \mathbb{R}$. Cependant tout état d'un spin $\frac{1}{2}$ peut

se ramener par le choix d'une phase globale (qui n'influe pas sur les prédictions physiques) sous la forme précédente. Tout état physique peut donc être représenté par un vecteur $|+\rangle_{\mathbf{u}}$ pour \mathbf{u} bien choisi.

De plus, $|+\rangle_{\mathbf{u}}$ peut être représenté par le vecteur u lui correspondant sur un sphère de norme 1 appelée *sphère de Bloch* (cf. figure 1). Les pôles Nord et Sud sont respectivement $|+\rangle_z$ et $|-\rangle_z$, tandis que les axes x et y coupent la sphère en $|\pm\rangle_x$ et $|\pm\rangle_y$. La sphère de Bloch présente l'avantage d'offrir une représentation visuelle de tout état d'un spin $\frac{1}{2}$, et plus généralement de tout état d'un système à deux niveaux (par exemple un qubit). Toute manipulation de cet état peut alors être décomposé en rotations sur la sphère de Bloch, c'est particulièrement commode dans la manipulation de qubits, où les portes logiques élémentaires sont des rotations selon les trois axes x, y ou z .

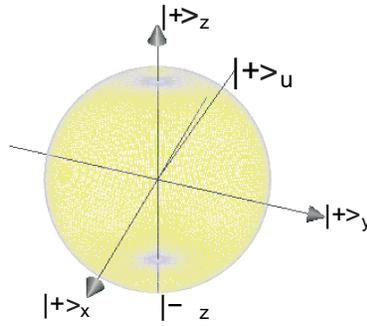


FIGURE 1 – Schéma de la sphère de Bloch : les états $|\pm\rangle_{x,y,z}$ sont représentés par les vecteurs unitaires selon les axes x, y, z . Tout état du système peut s'écrire $|+\rangle_{\mathbf{u}}$, pour \mathbf{u} bien choisi.

2 Résonance magnétique d'un spin

2.1 Interaction entre un spin et un champ magnétique

1. On fait le calcul pas à pas à partir du hamiltonien :

$$\begin{aligned}\widehat{H} &= -\widehat{\boldsymbol{\mu}}_S \cdot \mathbf{B} = -\widehat{\boldsymbol{\mu}}_S \cdot \mathbf{u}B \\ &= -\gamma_s \frac{\hbar}{2} \widehat{\boldsymbol{\sigma}}_{\mathbf{u}} B = \frac{\hbar \omega_L}{2} \widehat{\boldsymbol{\sigma}}_{\mathbf{u}}\end{aligned}$$

- 2.

$$\widehat{U}(t, 0) = \exp\left(-i \frac{t \widehat{H}}{\hbar}\right) = \exp\left(-i \frac{\omega_L}{2} t \widehat{\boldsymbol{\sigma}}_{\mathbf{u}}\right)$$

On remarque que $\hat{\sigma}_{\mathbf{u}}^2 = 1$, donc

$$\begin{aligned}\hat{U}(t, 0) &= \sum_n \frac{1}{n!} \left(-i \frac{\omega_L t}{2} \hat{\sigma}_{\mathbf{u}}\right)^n \\ &= \sum_n \frac{(-1)^n}{(2n)!} \left(\frac{\omega_L t}{2}\right)^{2n} - i \sum_n \frac{(-1)^n}{(2n+1)!} \left(\frac{\omega_L t}{2}\right)^{2n+1} \hat{\sigma}_{\mathbf{u}} \\ &= \cos\left(\frac{\omega_L t}{2}\right) - i \sin\left(\frac{\omega_L t}{2}\right) \hat{\sigma}_{\mathbf{u}}\end{aligned}$$

3. On a :

$$U(t) = \begin{pmatrix} \cos(\omega_L t/2) - i \sin(\omega_L t/2) \cos(\theta) & -i \sin(\omega_L t/2) \sin(\theta) \\ -i \sin(\omega_L t/2) \sin(\theta) & -\cos(\omega_L t/2) \end{pmatrix}$$

2.2 Passage dans le référentiel tournant

4.

$$\hat{H}(t) = \frac{\hbar \omega_0}{2} \hat{\sigma}_z + \frac{\hbar \omega_1}{2} (\cos \omega t \hat{\sigma}_x + \sin \omega t \hat{\sigma}_y)$$

5. L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$i\hbar \partial_t |\psi_t\rangle = H(t) |\psi_t\rangle$$

Soit :

$$\begin{cases} i\hbar \partial_t a = \frac{\hbar}{2} \omega_0 a + \frac{\hbar}{2} \omega_1 e^{-i\omega t} b \\ i\hbar \partial_t b = -\frac{\hbar}{2} \omega_0 b + \frac{\hbar}{2} \omega_1 e^{i\omega t} a \end{cases} \quad (1)$$

6. On exprime a et b en fonction de \tilde{a} et \tilde{b} qu'on réinjecte dans l'expression précédente pour trouver :

$$\begin{cases} i\hbar \partial_t \tilde{a} = \frac{\hbar}{2} \left((\omega_0 - \omega) \tilde{a} + \omega_1 \tilde{b} \right) \\ i\hbar \partial_t \tilde{b} = \frac{\hbar}{2} \left(-(\omega_0 - \omega) \tilde{b} + \omega_1 \tilde{a} \right) \end{cases}$$

soit :

$$i\hbar \partial_t |\tilde{\psi}_t\rangle = H_{eff} |\tilde{\psi}_t\rangle$$

avec :

$$H_{eff} = \frac{\hbar}{2} [(\omega_0 - \omega) \sigma_z + \omega_1 \sigma_x]$$

2.3 Champ magnétique effectif

7. Avec l'expression de H_{eff} précédemment trouvée on a :

$$i \hbar \partial_t |\widetilde{\psi}(t)\rangle = (-\widehat{\boldsymbol{\mu}}_S \cdot \mathbf{B}) |\widetilde{\psi}(t)\rangle$$

avec $B_x = \frac{\omega_1}{\gamma_s}$, $B_y = 0$ et $B_z = \frac{\omega_0 - \omega}{\gamma_s}$. Le champ a bien l'amplitude $-\gamma_s B_{eff} = \sqrt{(\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2}$. Par ailleurs, $\tan \theta = \frac{\omega_1}{\omega_0 - \omega}$.

8. Dans la base tournante, on trouve $|\widetilde{\psi}(t)\rangle = \widehat{U}(t) |\widetilde{\psi}(0)\rangle$ avec :

$$\begin{aligned} \widehat{U}(t) &= \exp\left(-i \frac{\omega_0 - \omega}{2} t \widehat{\sigma}_z - i \frac{\omega_1}{2} t \widehat{\sigma}_x\right) \\ &= \cos\left(\frac{\omega_e t}{2}\right) - i \sin\left(\frac{\omega_e t}{2}\right) \left(\frac{\omega_0 - \omega}{\omega_e} \widehat{\sigma}_z + \frac{\omega_1}{\omega_e} \widehat{\sigma}_x\right) \\ &= \cos\left(\frac{\omega_e t}{2}\right) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} - i \sin\left(\frac{\omega_e t}{2}\right) \begin{pmatrix} \frac{\omega_0 - \omega}{\omega_e} & \frac{\omega_1}{\omega_e} \\ \frac{\omega_1}{\omega_e} & \frac{\omega_0 - \omega}{\omega_e} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Le passage dans la base initiale s'écrit :

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= U(t, 0) |\psi(0)\rangle \\ &= \widehat{U}_0(t) |\widetilde{\psi}(t)\rangle = \widehat{U}_0(t) \widehat{U}(t) |\widetilde{\psi}(0)\rangle \\ &= \widehat{U}_0(t) \widehat{U}(t) \widehat{U}_0^\dagger(0) |\psi(0)\rangle = \widehat{U}_0(t) \widehat{U}(t) |\psi(0)\rangle \end{aligned}$$

On a donc pour opérateur d'évolution dans la base initiale :

$$\begin{aligned} U(t, 0) &= \widehat{U}_0(t) \widehat{U}(t) \\ &= \cos\left(\frac{\omega_e t}{2}\right) \widehat{U}_0(t) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} - i \sin\left(\frac{\omega_e t}{2}\right) \widehat{U}_0(t) \begin{pmatrix} \frac{\omega_0 - \omega}{\omega_e} & \frac{\omega_1}{\omega_e} \\ \frac{\omega_1}{\omega_e} & \frac{\omega_0 - \omega}{\omega_e} \end{pmatrix} \\ &= \cos\left(\frac{\omega_e t}{2}\right) \begin{pmatrix} e^{-i\omega t/2} & 0 \\ 0 & e^{i\omega t/2} \end{pmatrix} - i \sin\left(\frac{\omega_e t}{2}\right) \begin{pmatrix} \frac{\omega_0 - \omega}{\omega_e} e^{-i\omega t/2} & \frac{\omega_1}{\omega_e} e^{-i\omega t/2} \\ \frac{\omega_1}{\omega_e} e^{i\omega t/2} & \frac{\omega_0 - \omega}{\omega_e} e^{i\omega t/2} \end{pmatrix} \\ &= \cos\left(\frac{\omega_e t}{2}\right) \begin{pmatrix} e^{-i\omega t/2} & 0 \\ 0 & e^{i\omega t/2} \end{pmatrix} - i \sin\left(\frac{\omega_e t}{2}\right) \begin{pmatrix} \cos \theta e^{-i\omega t/2} & \sin \theta e^{-i\omega t/2} \\ \sin \theta e^{i\omega t/2} & -\cos \theta e^{i\omega t/2} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

2.4 Résonance exacte - Oscillation de Rabi

9. Si on a $\omega = \omega_0$, alors $\theta = \pi/2$. Dans ce cas :

$$U(t, 0) = \cos\left(\frac{\omega_1 t}{2}\right) \begin{pmatrix} e^{-i\omega t/2} & 0 \\ 0 & e^{i\omega t/2} \end{pmatrix} - i \sin\left(\frac{\omega_1 t}{2}\right) \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\omega t/2} \\ e^{i\omega t/2} & 0 \end{pmatrix}$$

10.

$$P_-(t) = |\langle - |_z U(t, 0) |+_z\rangle|^2 = \sin^2\left(\frac{\omega_1 t}{2}\right)$$

Le champ \mathbf{B}_0 est compensé par l'utilisation du champ tournant, il reste la précession de Larmor du spin autour du champ \mathbf{B}_1 .

11.

$$\begin{aligned} |\psi(\tau)\rangle &= U(t, 0) |+\rangle_z \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (e^{-i\omega\tau/2} |+\rangle_z - i e^{i\omega\tau/2} |-\rangle_z) \end{aligned}$$

On a une superposition à poids égaux des deux états de spin.

2.5 Excitation du spin hors résonance

12. Comme dans la partie précédente, on trouve :

$$\begin{aligned} P_-(t) &= |\langle - |_z U(t, 0) |+\rangle_z|^2 \\ &= \sin^2 \left(\frac{\omega_e t}{2} \right) \frac{\omega_1^2}{\omega_e^2} \\ &= \sin^2 \left(\frac{\omega_e t}{2} \right) \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega_0 - \omega}{\omega_1} \right)^2} \end{aligned}$$

13. Le contraste des oscillations de Rabi a une dépendance lorentzienne en ω , centrée en ω_0 et de largeur ω_1 . Lorsque le champ d'excitation n'oscille pas à la bonne pulsation, le contraste des oscillations de Rabi diminue. Plus le champ magnétique B_1 est élevé, plus la résonance est fine : on cherche donc à atteindre des champs élevés pour améliorer la résolution des mesures.

Utilisation de la RMN en chimie : La résonance magnétique est utilisée en chimie pour identifier la configuration de molécules organiques. Le moment magnétique du noyau (les noyaux les plus souvent étudiés sont l' 1H , le ^{13}C , le ^{31}P et le ^{19}F de spin nucléaire égal à $1/2$) est soumis à un champ extérieur constant \mathbf{B}_0 et au champ tournant \mathbf{B}_1 comme étudié dans le TD. Le champ localement ressenti par le noyau est cependant modifié par l'environnement électronique du spin : selon les configurations électroniques, le champ effectif $B_{eff} = B_0(1 - \sigma)$ est plus grand que B_0 (contribution paramagnétique, $\sigma < 0$), ou au contraire plus petit (contribution diamagnétique, $\sigma > 0$). En comparant les déplacements de la fréquence de résonance $\omega_{eff} = \omega_0(1 - \sigma)$ par rapport à des cas de références (ex : le TMS ou tétraméthylsilane), il est possible d'identifier les fonctions (alcool, cétone,...) d'une molécule organique, ainsi que l'agencement des différentes fonctions les unes par rapport aux autres.