Transitions par double irradiation

par Jean HUE et Joseph SEIDEN
Laboratoire d'Electronique et Radioélectricité, Université de Paris

Dans une expérience récente de résonance nucléaire magnétique, Hahn et Kaplan [1] induisent des transitions entre les niveaux Zeeman d'un spin A par interaction indirecte. Un spin B, voisin de A dans le cristal, irradié par un champ radiofréquence H_1, résonne à la fréquence ω_B; on constate une modification importante de la résonance de A pour une valeur déterminée de l'amplitude H_1 du champ radiofréquence.

Dans ce travail, on donne une théorie simple qui permet de retrouver en particulier les principaux résultats ci-dessus. En toute rigueur, cette théorie ne s'applique qu'à des cristaux ioniques (ClNa).

I. Le mouvement de B est traité classiquement à l'aide du modèle vectoriel [2]. Si on nomme H_0 le champ directeur, ω la fréquence de champ radiofréquence, θ l'angle de H_0 avec le champ efficace, a la fréquence de nutation de B, γ_B son rapport gyromagnétique, on a:

$$\cos\theta = \frac{\omega - \omega_B}{a} \quad \sin\theta = \frac{\omega_1}{a} \quad a = -\sqrt{\left(H_0 - \frac{\omega}{\gamma_B}\right)^2 + \omega_1^2} \cdot \frac{\gamma_B}{|\gamma_B|} \quad \omega_1 = -\gamma_B \hat{H}_1 \cdot$$

De plus, pour décrire les « conditions initiales » de I_B, nous introduisons ψ, « angle » du spin avec Oz, u avec OZ, λ avec OX. (Oz, axe fixe; OZ, axe mobile faisant l'angle θ avec Oz; OX, axe dans un plan perpendiculaire à OZ.)

On a alors dans les axes fixes (et pour un des six voisins B_j de A) (spin 3/2):

$$I_1 \begin{cases} I_{xB} = \dfrac{\sqrt{15}}{2}[-\cos\theta \,.\, \cos\omega t \,.\, \sin u \,.\, \cos(at+\lambda) + \\ \qquad + \sin\omega t \,.\, \sin u \,.\, \sin(at+\lambda) + \sin\theta \,.\, \cos\omega t \,.\, \cos u] \,. \\ I_{yB} = \dfrac{\sqrt{15}}{2}[-\cos\theta \,.\, \sin\omega t \,.\, \sin u \,.\, \cos(at+\lambda) - \\ \qquad - \cos\omega t \,.\, \sin u \,.\, \sin(at+\lambda) + \sin\theta \,.\, \sin\omega t \,.\, \cos u] \,. \\ I_{zB} = \dfrac{\sqrt{15}}{2}[\sin\theta \,.\, \sin u \,.\, \cos(at+\lambda) + \cos\theta \,.\, \cos u] \,. \end{cases}$$

A la résonance, ces équations s'écrivent (on a fait apparaître les composantes $I_{\pm B}$):

$$I_2 \left\{ \begin{aligned} I_{+B} &= \frac{\sqrt{15}}{2} e^{i\omega_B t}\left[\cos u - \frac{\sin u}{2}\left(e^{i(at+\lambda)} - e^{-i(at+\lambda)}\right)\right] . \\ I_{-B} &= \frac{\sqrt{15}}{2} e^{-i\omega_B t}\left[\cos u + \frac{\sin u}{2}\left(e^{i(at+\lambda)} - e^{-i(at+\lambda)}\right)\right] . \\ I_{zB} &= \frac{\sqrt{15}}{4} \sin u \left(e^{i(at+\lambda)} + e^{-i(at+\lambda)}\right) . \end{aligned} \right.$$

II. L'hamiltonien du spin A s'écrit:

$$(\mathrm{II}_1) \quad \mathcal{H}_A = \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_p \qquad \text{où} \qquad \mathcal{H}_z = - \gamma_A \hbar \vec{I}_A \cdot \vec{H}_0$$

est l'hamiltonien Zeeman.

$$\mathcal{H}_p = \sum_j \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B \hbar^2}{r^3_{AB_j}} \left[\vec{I}_A \cdot \vec{I}_{B_j} - 3 \frac{\left(\vec{I}_A \cdot \vec{r}_{AB_j}\right)\left(\vec{I}_{B_j} \cdot \vec{r}_{AB_j}\right)}{r^2_{AB_j}} \right]$$

est le couplage dipôle-dipôle considéré comme une perturbation de $\mathcal{H}_z$. Les $I_{\pm A}$, I_{zA} qui apparaissent dans $\mathcal{H}_p$ sont les opérateurs habituels; $I_{\pm B_j}$, I_{zB_j} sont des expressions du type de I_2.

On écrira:

$$\mathcal{H}_p = \sum_j \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B \cdot \hbar^2}{r^3} (\alpha_j I_{+A} + \beta_j I_{-A} + \gamma_j I_{zA})$$

avec,

$$\alpha_j = - \frac{1}{4}\left[I_{-B_j} (1 - 3\cos^2 \nu_j) + 3 I_{zB_j} \sin 2\nu_j e^{-i\varphi_j} + 3 I_{+B_j} \sin^2 \nu_j e^{-2i\varphi_j} \right]$$

$$\beta_j = - \frac{1}{4}\left[I_{+B_j} (1 - 3\cos^2 \nu_j) + 3 I_{zB_j} \sin 2\nu_j e^{+i\varphi_j} + 3 I_{-B_j} \sin^2 \nu_j e^{2i\varphi_j} \right]$$

$$\gamma_j = \left[I_{zB_j} (1 - 3\cos^2 \nu_j) - \frac{3}{4} \sin 2\nu_j \left(I_{+B_j} e^{-i\varphi_j} + I_{-B_j} e^{i\varphi_j} \right) \right] .$$

où r, ν_j, φ_j sont les coordonnées polaires de B_j.

Un calcul du premier ordre par la méthode des perturbations dépendantes du temps conduit à l'expression suivante des coefficients C_s:

$$C_{m+1} = \sum_j \frac{i \cdot \gamma_A \cdot \gamma_B \cdot \hbar}{4 r^3} k_1 \left[a_j \left(I_{-B_j}\right) + b_j \left(I_{+B_j}\right) + c_j \left(I_{zB_j}\right) \right] .$$

$$C_{m-1} = \sum_j \frac{i \cdot \gamma_A \cdot \gamma_B \cdot \hbar}{4\, r^3} k_2 \left[a_j \, I'_{-j} + b_j^* \, I'_{+j} + c_j^* \, I'_{zj} \right] \cdot$$

avec:

$$k_1 = k_2 = [(I - m)\,(I + m + 1)]^{1/2}$$

et:

$$\mathrm{II}_3 \left\{ \begin{aligned} \left(I_{+B_j}\right) &= \frac{\sqrt{15}}{2} \left\{ \frac{\cos u_j}{i\,(w_A + w_B)} \left[e^{i(w_A+w_B)t} - 1 \right] - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\sin u_j}{2} \left[e^{i\lambda_j} \cdot \frac{e^{i(w_A+w_B+a)t} - 1}{i\,(w_A + w_B + a)} - e^{-i\lambda_j} \cdot \frac{e^{i(w_A+w_B-a)t} - 1}{i\,(w_A + w_B - a)} \right] \right\} \\ \left(I_{-B_j}\right) &= \frac{\sqrt{15}}{2} \left\{ \frac{\cos u_j}{i\,(w_A - w_B)} \left[e^{i(w_A-w_B)t} - 1 \right] + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\sin u_j}{2} \left[e^{i\lambda_j} \cdot \frac{e^{i(w_A+a-w_B)t} - 1}{i\,(w_A + a - w_B)} - e^{-i\lambda_j} \cdot \frac{e^{i(w_A-a-w_B)t} - 1}{i\,(w_A - a - w_B)} \right] \right\} \\ \left(I_{zB_j}\right) &= \frac{\sin u_j \cdot \sqrt{15}}{4} \left(e^{i\lambda_j} \cdot \frac{e^{i(w_A+a)t} - 1}{i\,(w_A + a)} + e^{-i\lambda_j} \cdot \frac{e^{i(w_A-a)t} - 1}{i\,(w_A - a)} \right) . \end{aligned} \right.$$

$$a_j = (1 - 3\cos^2 v_j) \cdot b_j = 3 \cdot \sin^2 v_j \cdot e^{-2i\varphi_j} \cdot c_j = 3 \sin 2\, v_j \, e^{-i\varphi_j} .$$

$$I'_- = (I_+)^* \qquad I'_+ = (I_-)^* \qquad I'_z = (I_z)^* \cdot$$

On voit sur ces formules que la composante $I_{zB} \cdot I_{\pm A}$ de l'interaction résonne pour $w_A + a = 0$, soit $w_A = \gamma_B \hat{H}_1$, qui est bien la condition trouvée expérimentalement.

La probabilité de transition est:

$$W_{m+1 \leftarrow m} = \frac{\gamma_A^2 \cdot \gamma_B^2 \, \hbar^2}{16\, r^6} \cdot \left| \frac{e^{i(w_A+a)t} - 1}{2\,i\,(w_A + a)} \right|^2 \left| \sum_j c_j \sin u_j \cdot e^{i\lambda_j} \right|^2 \times \frac{15\, k_1^2}{4} \cdot$$

On voit immédiatement que l'on a:

$$W_{m+1 \leftarrow m} = W_{m+1 \rightarrow m} \cdot$$

Pour terminer le calcul, on doit effectuer différentes moyennes:

1. Sur les conditions initiales qui interviennent par sin u_j;
2. Pour obtenir une probabilité par unité de temps, on suppose l'existence d'un spectre de fréquences de résonance pour les spins A, soit $f\,(w)\,dw$, le nombre de noyaux résonnant à la fréquence w. En définitive, on trouve:

$$W_{m+1\leftarrow m} = W_{m+1\rightarrow m} =$$

$$= \left[\frac{45\,\pi}{128}(3 - 2\,m)\,(5 + 2\,m)\cdot\frac{\gamma_A^2\cdot\gamma_B^2\,\hbar^2}{r^6}\cdot f(w_A)\sum_k \sin^2 2\,w_k\right]\cdot t$$

(w_k = angles de H_0 avec les trois axes du cristal) ($k = 1, 2, 3$).

L'effet dépend donc de l'orientation de H_0, par exemple il doit s'annuler si ce champ est parallèle à l'un de ces axes.

III. Hahn et Kaplan pensent que les transitions dont on vient de calculer les probabilités sont de nature à ramener les noyaux à l'équilibre avec le thermostat (transitions de relaxation). Il est possible que l'irradiation de B puisse modifier légèrement la relaxation de A, mais les transitions examinées précédemment sont provoquées indirectement par un champ radiofréquence, elles tendent donc à égaliser les populations des niveaux de A ($W_{m+1\leftarrow m} = W_{m+1\rightarrow m}$) et non à les ramener à leurs valeurs d'équilibre de Boltzmann. L'expérience réalisée portait sur un cristal de ClO_3 Na, les noyaux se relaxent par l'intermédiaire de leur assez fort couplage quadrupolaire avec le réseau et par conséquent il semble difficile de saturer le signal du chlore par irradiation du Na (on ne dispose pas de l'amplitude de H_1 liée par la condition de résonance $w_A = \gamma_B\,\hat{H}_1$). Il serait intéressant de reprendre l'expérience sur des corps tels que le ClNa où le couplage quadrupolaire de A est plus faible et où la situation serait donc plus favorable à l'observation de cette particularité. Il serait aussi intéressant de reprendre l'expérience à basse température.

1. HAHN et KAPLAN, *Bulletin de l'American Physical Society*, 27 décembre 1956.
2. RABI, SCHWINGER, RAMSAY, *Rev. of Modern Phys.*, *26*, p. 167, avril 1954.