

## PROBLÈME DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

### Spin électronique de radicaux dans un champ magnétique

Un électron “célibataire” (délocalisé sur toute la molécule) peut exister dans certaines espèces moléculaires appelées radicaux. L'étude des résonances de spin d'un tel électron dans un champ magnétique extérieur permet d'obtenir des informations sur la structure des radicaux. Les variables de translation [position et impulsion] sont complètement indépendantes des degrés de liberté de spin. **On ne s'intéressera qu'aux degrés de liberté de spin** (on travaillera donc uniquement dans l'espace de *Hilbert* associé).

1. Considérons une espèce moléculaire dont on néglige pour l'instant le spin du/des noyau(x). Ainsi, l'hamiltonien de l'électron délocalisé comporte uniquement <sup>1</sup> le terme d'effet *Zeeman* décrivant l'interaction de son moment magnétique de spin avec le champ magnétique  $\vec{B}$  imposé :

$$\hat{H}_0 = -\gamma_e \hat{S}_e \cdot \vec{B}$$

où  $\gamma_e$  est le facteur gyromagnétique de l'électron. Le spin de l'électron est 1/2 et  $\hat{S}_e$  est son opérateur vectoriel de spin.  $\vec{B} = B\vec{u}_z$  est porté par le vecteur unitaire  $\vec{u}_z$ .

- a) Exprimer  $\hat{H}_0$  en fonction de  $\omega_e = -\gamma_e B$  et de l'observable de projection de spin électronique selon la direction  $z$  :  $\hat{S}_{e_z}$ .
- b) Quels sont les états propres et vecteurs propres [en fonction de  $\omega_e$ ] de  $\hat{H}_0$  ? Donner également la valeur propre de l'observable  $\hat{S}_e^2 = \hat{S}_{e_x}^2 + \hat{S}_{e_y}^2 + \hat{S}_{e_z}^2$  associée à l'électron.
- c) Dédurre de la différence entre les niveaux d'énergie, la fréquence d'onde électromagnétique susceptible d'exciter ce système. Faire l'application numérique pour un champ  $B = 1\text{T}$  ( $\text{T} \equiv \text{Tesla}$ ),  $\gamma_e/2\pi = -28,024\text{GHz/T}$  ( $\text{Hz} \equiv \text{Hertz}$ ).

2. Considérons à présent un radical à noyau unique (par exemple le proton d'un atome d'hydrogène) de spin 1/2. De même que  $|+\rangle$  et  $|-\rangle$  représentent la Base OrthoNormée (B.O.N.) constituée des vecteurs propres de  $\hat{S}_{e_z}$ ,  $\{|\sigma_n\rangle\}$  [avec  $\sigma_n = \pm 1$ ] représente la B.O.N. des vecteurs propres de l'observable projection de spin du noyau sur l'axe  $z$  :  $\hat{I}_z$ . Ainsi, l'espace de *Hilbert*  $\mathcal{H}_s$  associé à l'état global de spin a une B.O.N. qui s'écrit à partir du produit tensoriel :  $\{|\sigma_e\rangle \otimes |\sigma_n\rangle\}$  [avec  $\sigma_e = \pm 1$ ].

a) Dans  $\mathcal{H}_s$ , le hamiltonien comporte alors les termes d'effet *Zeeman* pour l'électron et le noyau ainsi que le terme d'interaction hyperfine entre ceux-ci :

$$\hat{H}_1 = \hat{H}_0 - \gamma_n \hat{I} \cdot \vec{B} + \frac{A}{\hbar^2} \hat{S}_e \cdot \hat{I}$$

<sup>1</sup>Les termes cinétique et de couplages coulombiens ne seront pas traités ici.

où  $\hat{I}$  est le spin du noyau et la constante hyperfine  $A$  est caractéristique du noyau considéré. Exprimer  $\hat{H}_1$  en fonction de  $\hbar, \omega_e, \omega_n = -\gamma_n B, a \hat{=} A/\hbar, \hat{S}_{e_z}, \hat{I}_z, \hat{S}_e$  et  $\hat{I}$ . Quelle est la dimension de  $\mathcal{H}_s$  ?

**b)** Calculer l'action des opérateurs  $\hat{S}_{e_x}, \hat{S}_{e_y}$  et  $\hat{S}_{e_z}$  sur les 2 états  $|\sigma_e\rangle$  (voir le rappel). En déduire l'action de  $\hat{S}_e \cdot \hat{I}$  sur chacun des 4 éléments de la base  $\{|\sigma_e\rangle \otimes |\sigma_n\rangle\}$ , notée de manière plus compacte  $\{|\sigma_e \sigma_n\rangle\}^2$ .

**c)** Calculer l'action de l'hamiltonien  $\hat{H}_1$  sur chacun des états de la B.O.N.  $\{|\sigma_e \sigma_n\rangle\}$ . En déduire la matrice représentant  $\hat{H}_1$  dans cette B.O.N.  $\{|+\rangle, |-\rangle, |-\rangle, |-\rangle\}$  (respecter l'ordre). On posera  $\alpha \hat{=} (\omega_e + \omega_n)/2$  et  $\beta \hat{=} (\omega_e - \omega_n)/2$ .

**d)** Déterminer les valeurs propres exactes de  $\hat{H}_1$  en fonction de  $a, \alpha, \beta$  et  $\hbar$ . On travaille à champ  $B$  fort avec un paramètre d'expansion réel et sans dimension  $|a/\beta| \ll 1$  : calculer alors les vecteurs propres associés à l'ordre non nul le plus bas en  $a/\beta$  et donner une expression exactement normée pour ces vecteurs en terme des états de la base  $\{|\sigma_e \sigma_n\rangle\}$ .

**e)** Montrer que les valeurs propres de  $\hat{H}_1$ , à l'ordre 1 en  $a/\beta$ , et les vecteurs propres associés, pris eux dans la limite  $a/\beta \rightarrow 0$ , sont

$$\begin{aligned} \hbar (\alpha + a/4) &\leftrightarrow |++\rangle \\ \hbar (\beta - a/4) &\leftrightarrow |+-\rangle \\ \hbar (-\beta - a/4) &\leftrightarrow |-+\rangle \\ \hbar (-\alpha + a/4) &\leftrightarrow |--\rangle \end{aligned}$$

**f)** Toutes les transitions entre niveaux d'énergie ne sont pas permises. On admettra ici les règles de sélection suivantes. Seules les transitions entre niveaux d'énergie de même état de spin pour l'électron, **ou** pour le noyau, sont possibles (par exemple  $|+-\rangle \leftrightarrow |-\rangle$  est interdit) et peuvent émettre des radiations. Dans ces conditions, lister, à partir de la question précédente, les transitions observables et les classer en transitions de spin électronique **ou** nucléaire.

**g)** Calculer numériquement les fréquences associées aux radiations mentionnées à la question précédente pour un noyau de type proton d'un atome d'hydrogène ( $\gamma_n/2\pi = +43\text{MHz/T}$  et  $a/2\pi = 1420\text{MHz}$ ) dans un champ magnétique de 1T. Utiliser les résultats de la question **2.e**.

**3.** Nous considérons maintenant un radical à double noyau (par exemple les 2 protons de 2 atomes d'hydrogène), chacun de spin 1/2. L'espace  $\mathcal{H}_s$  de tous les degrés de liberté de spin est donc engendré par une B.O.N. étendue  $\{|\sigma_e\rangle \otimes |\sigma_1\rangle \otimes |\sigma_2\rangle\}, \{|\sigma_1\rangle\}$  et  $\{|\sigma_2\rangle\}$  [avec  $\sigma_1, \sigma_2 = \pm 1$ ] étant respectivement les vecteurs propres de l'observable de spin du premier et second noyau :  $\hat{I}_{1_z}$  et  $\hat{I}_{2_z}$ .

**a)** Le hamiltonien s'étend à <sup>3</sup>,

$$\hat{H}_2 = \hat{H}_0 + \hat{H}_p, \text{ avec } \hat{H}_p = -\gamma_n \hat{I}_1 \cdot \vec{B} - \gamma_n \hat{I}_2 \cdot \vec{B} + \frac{1}{\hbar^2} \hat{S}_e \cdot (A_1 \hat{I}_1 + A_2 \hat{I}_2).$$

Exprimer  $\hat{H}_2$  en fonction de  $\hbar, \omega_e, \omega_n, a_{1,2} \hat{=} A_{1,2}/\hbar, \hat{S}_{e_z}, \hat{I}_{1_z,2_z}, \hat{S}_e$  et  $\hat{I}_{1,2}$ . Quelle est la dimension de  $\mathcal{H}_s$  ?

<sup>2</sup>Par exemple, l'opérateur  $\hat{S}_{e_x} \hat{I}_x$  s'écrit rigoureusement dans  $\mathcal{H}_s$  :  $\hat{S}_{e_x} \otimes \hat{I}_x$ .

<sup>3</sup>Les interactions de type noyau-noyau sont négligées.

**b)** Quels sont les valeurs et vecteurs propres de  $\hat{H}_0$  dans  $\mathcal{H}_s$  ? Noter que dans  $\mathcal{H}_s$ ,  $\hat{S}_{e_z}$  s'écrit rigoureusement  $\hat{S}_{e_z} \otimes \mathbf{1} \otimes \mathbf{1}$  (où  $\mathbf{1}$  représente l'opérateur identité  $2 \times 2$ ). Donner les dégénérescences.

**c)** Étudions l'état de spin positif pour l'électron. Comment agit  $\hat{H}_p$  sur les 4 états notés par simplicité :  $|+\sigma_1\sigma_2\rangle$  (appartenant à la B.O.N. de  $\mathcal{H}_s$ ) ? Partir de la forme de  $\hat{H}_p$  obtenue en **3.a** et s'aider de **2.b**<sup>4</sup>.

**d)** En déduire la matrice  $\mathcal{M}_p$  représentant  $\hat{H}_p$  dans le sous-espace engendré par l'ensemble des 4 vecteurs

$$\{|++\rangle, |+-\rangle, |+-\rangle, |--\rangle\}$$

(respecter l'ordre), en fonction de  $\hbar$ ,  $\omega_n$  et  $a_{1,2}$ .

**e)** La méthode approchée dite des perturbations [ici induites par  $\hat{H}_p$ ] nous apprend, et nous l'admettrons ici, que les valeurs propres de  $\mathcal{M}_p$  sont les 4 corrections  $\delta E_{1,\dots,4}^+$  au premier ordre à l'énergie propre  $E^+ = \hbar\omega_e/2$  de  $\hat{H}_0$ . Quelles sont ces valeurs propres ? Comment la présence de  $\hat{H}_p$  modifie-t-elle la dégénérescence de  $E^+$  ?

**f)** La méthode des perturbations au premier ordre prédit aussi que les vecteurs propres  $|V_{1,\dots,4}^+\rangle$  de  $\mathcal{M}_p$  sont les 4 vecteurs propres de  $\hat{H}_2$  associés aux valeurs propres  $E^+ + \delta E_{1,\dots,4}^+$ . Donner les  $|V_{1,\dots,4}^+\rangle$ .

**4.** Généralisons l'étude à un radical à N noyaux du genre proton d'hydrogène (système à N+1 particules). L'espace  $\mathcal{H}_s$  est alors engendré par une B.O.N.  $\{|\sigma_e\sigma_1\sigma_2\dots\sigma_N\rangle\}$ . L'hamiltonien vaut

$$\hat{H}_N = \hat{H}_0 - \gamma_n \sum_{k=1}^N \hat{I}_k \cdot \vec{B} + \frac{1}{\hbar^2} \sum_{k=1}^N A_k \hat{S}_e \cdot \hat{I}_k$$

et le résultat de la question **3.f** se généralise comme suit : la méthode des perturbations au premier ordre conclue que les  $2^{N+1}$  valeurs propres de  $\hat{H}_N$  et leur vecteur associé sont [posant  $\sigma_k = \pm 1$  et  $\sigma'_k = \pm 1$ ] :

$$\hbar \left( +\frac{\omega_e}{2} + \frac{\omega_n}{2} \sum_{k=1}^N \sigma_k + \frac{1}{4} \sum_{k=1}^N a_k \sigma_k \right) \leftrightarrow |+\sigma_1\sigma_2\dots\sigma_N\rangle$$

$$\hbar \left( -\frac{\omega_e}{2} + \frac{\omega_n}{2} \sum_{k=1}^N \sigma'_k - \frac{1}{4} \sum_{k=1}^N a_k \sigma'_k \right) \leftrightarrow |-\sigma'_1\sigma'_2\dots\sigma'_N\rangle$$

**a)** Quelles sont les transitions de spin électronique [où seul le spin électronique varie] possibles ? Quel est leur nombre ? Donner les différences d'énergie  $\Delta E$  entre les niveaux associés, en fonction de  $\hbar$ ,  $\omega_e$ ,  $a_k$  et  $\sigma_k$ .

**b)** Donner les pulsations  $\omega$  des raies d'émission associées à ces transitions de spin électronique dans le cas où tous les protons sont équivalents (tous les  $a_k$  sont égaux à  $a$ ). Combien de raies d'émission effectivement différentes observe-t-on dans un tel spectre ? Montrer que ces raies sont équidistantes en donnant l'écart entre deux pulsations consécutives.

**c)** Donner les pulsations  $\omega$  des raies associées aux transitions électroniques dans le cas où il existe

<sup>4</sup>On donne la partie de la réponse à **2.b** qui est utile ici :  $\hat{S}_e \cdot \hat{I}|++\rangle = \frac{\hbar^2}{4}|++\rangle$  et  $\hat{S}_e \cdot \hat{I}|+-\rangle = \frac{\hbar^2}{4}(2|+-\rangle - |+-\rangle)$ .

deux ensembles de protons dans le radical : l'un d'un nombre  $p$  de protons avec une constante hyperfine  $a_1$  et l'autre de  $q = N - p$  protons caractérisés par une constante  $a_2$ . Combien de raies d'émission (à des pulsations différentes) observe-t-on alors ?

**d)** Dans une expérience de résonance de spin électronique, on étudie la manière dont une substance absorbe le rayonnement électromagnétique de pulsation  $\omega$  fixée. On mesure donc à certaines positions de pulsations  $\omega$  des pics d'intensité  $\alpha(\omega)$  plutôt de raies d'absorption. La hauteur d'un pic est proportionnelle aux nombres de transitions électroniques ayant lieu à cette même raie/pulsation. En pratique, on fait varier le champ magnétique  $B$  plutôt que la pulsation  $\omega$ , mais la distribution obtenue présente les mêmes propriétés (nombre, positions et hauteurs des pics).

La Figure 1 donne ce résultat pour le radical organique  $\bullet\text{CH}_3$  (Méthyl). Le noyau de carbone n'a pas de moment magnétique ni d'interaction hyperfine avec l'électron. Interpréter le spectre de la Figure 1 : le nombre des raies, leur position relative et leur hauteur.

**e)** Même question pour le spectre de la Figure 2 (ni le noyau de carbone, ni celui d'oxygène n'ont de moment magnétique ou d'interaction hyperfine).

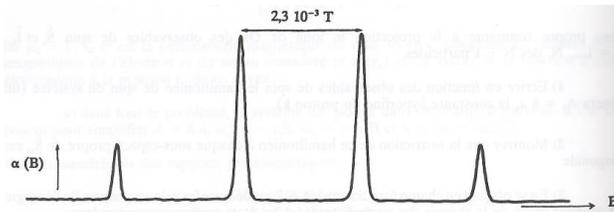


Figure 1: Spectre d'absorption du radical Méthyl [ $\bullet\text{CH}_3$ ] en fonction du champ magnétique  $B$ .

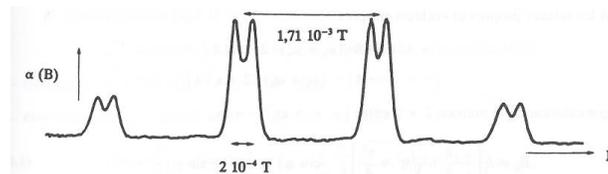


Figure 2: Spectre de l'ion radical de l'acide lactique [ $\text{CH}_3 - \bullet\text{COH} - \text{COO}^-$ ] en fonction de  $B$ .

Rappel :

On donne les matrices représentant les opérateurs de projection de spin 1/2 dans la base canonique  $\{|+\rangle, |-\rangle\}$  des états propres de l'observable  $\hat{S}_z$  :

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$