Master de Chemoinformatique M1S1
Examen de mathématiques pour la chimie*

Nom: Prénom:

Décembre 2009

Résumé

Documents autorisés. Durée : 2h. La copie de l'étudiant sera constituée d'un support papier traditionnel et d'un ou plusieurs fichiers de calcul pour Maple. ***Toute réponse doit être motivée ou sera considérée comme nulle.***

Dans ces exercices, les grandeurs scalaires telles que γ, B_0, B_1 doivent être considérées positives à moins que le sujet ne le précise autrement.

Exercice 1

Cet exercice vise à construire un modèle statistique du moment magnétique statique d'un échantillon dans une RMN.

Le proton porte un spin de 1/2 représenté par un vecteur $\vec{S}$ de norme 1/2. Si un champ magnétique externe $\vec{B_0}$, d'intensité B_0 est appliqué, le spin s'oriente parallèlement ou antiparallèlement à ce champ. Il est donc habituel de représenter le phénomène dans un repère orthonormé $\mathfrak{R} = (O, \{\vec{e_1}, \vec{e_2}, \vec{e_3}\})$ centré sur le proton, le vecteur de base $\vec{e_3}$ suivant la direction du champ B_0.

Question 1.1

Que valent les produits scalaires $\langle \vec{e_i}, \vec{B_0} \rangle$ et $\langle \vec{e_i}, \vec{S} \rangle$, $\forall i \in \{1, 2, 3\}$?

L'énergie d'interaction entre le spin et le champ magnétique est :

$$E = -\gamma \hbar \langle \vec{S} \vec{B_0} \rangle \tag{1}$$

le produit scalaire ne pouvant prendre que les valeur $+B_0/2$ et $-B_0/2$ selon que le spin est parallèle ou antiparallèle au champ. La constante de Dirac est représentée par le symblole $\hbar$ et γ est le moment gyromagnétique du proton. Dans la suite, les unités sont choisies pour que $\hbar = 1$. L'orientation du spin d'un proton suit la loi de distribution de Boltzmann ; la probabilité de cette orientation est donnée par :

$$P_+ = \frac{1}{Z} e^{\frac{\gamma B_0}{2 k_B T}} \tag{2}$$
$$P_- = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\gamma B_0}{2 k_B T}} \tag{3}$$
$$\tag{4}$$

avec k_B la constante de Boltzmann, T la température et Z la fonction de partition.

*Enseignants: G. Marcou *Université de Strasbourg, Institut de Chimie, 4, rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg*

Question 1.2

Sachant que $P_+ + P_- = 1$, démontrer que la fonction de partition Z est :

$$Z = e^{\frac{\gamma B_0}{2k_B T}} + e^{-\frac{\gamma B_0}{2k_B T}} \tag{5}$$

Par conséquant un ensemble de N protons indépendants, dans ce champ magnétique se répartiront selon une loi de Bernouilli de N essais et de probabilité de succès :

$$p = \frac{e^{\frac{\gamma B_0}{2k_B T}}}{e^{\frac{\gamma B_0}{2k_B T}} + e^{-\frac{\gamma B_0}{2k_B T}}} \tag{6}$$

A basse température, le terme $e^{-\frac{\gamma B_0}{2k_B T}}$ est considéré comme très petit et à haute température c'est le terme $-\frac{\gamma B_0}{2k_B T}$ qui est considéré comme petit.

Question 1.3

Donnez des expressions simples de la probabilité p à basse température et à haute température.

Il faudra substituer les termes considérés comme petit par un symbole x et faire les développement limités des expressions obtenues pour $x \approx 0$. Dans Maple, les substitution sont faites avec les commandes `subs` et `algsubs`. Les développements limités se manipulent à l'aide de la commande `taylor` et `mtaylor`.

Question 1.4

A quoi servent les commandes `taylor` et `mtaylor` ? Pourquoi choisir l'une plutôt que l'autre ?

Le nombre moyen de spins orientés parallèlement au champ est donc Np et antiparallèlement est $N(1-p)$. Chaque proton contribue de $\frac{\gamma}{2}$ au moment magnétique de l'échantillon. Le moment magnétique moyen $\vec{M}_{eq}$ de l'échantillon est donc un vecteur parallèle au champ magnétique et dont l'intensité est $M_{eq} = \frac{\gamma}{2}(Np - N(1-p))$.

Question 1.5

Donnez une expression pour l'intensité du moment magnétique moyen M_{eq} à haute température et à basse température.

Exercice 2

Cet exercice présente un modèle mécanique du principe de fonctionnement d'une RMN. Vous aurez besoin du paquet `LinearAlgebra`

L'évolution du moment magnétique de l'échantillon suit une équation différentielle ordinaire du premier ordre :

$$\frac{d\vec{M}(t)}{dt} = \gamma \vec{M}(t) \wedge \vec{B}_0 \tag{7}$$

où le symbole $\wedge$ représente le produit vectoriel.

Question 2.1

Qu'est-ce qu'une équation différentielle du premier ordre ?

Question 2.2

Montrez que cette équation se traduit en terme des composantes des vecteurs dans le repère $\mathfrak{R}$ par :

$$\frac{dM^1(t)}{dt} = \gamma M^2(t) B_0 \tag{8}$$

$$\frac{dM^2(t)}{dt} = -\gamma M^1(t) B_0 \tag{9}$$

$$\frac{dM^3(t)}{dt} = 0 \tag{10}$$

La notation suivante est utilisée :
- $\vec{M}(t) = M^1(t)\vec{e}_1 + M^2(t)\vec{e}_2 + M^3(t)\vec{e}_3$
- $\vec{B}_0 = B_0\vec{e}_3$

Le produit vectoriel est réalisé dans Maple à l'aide de la commande `CrossProduct`.

Question 2.3

Résoudre le système d'équations différentielles (8-10) avec les conditions initiales :
- $(M^1(0) = 0, M^2(0) = 0, M^3(0) = M_0)$
- $(M^1(0) = M_0, M^2(0) = 0, M^3(0) = 0)$

Le modèle de Bloch prévoit que le moment magnétique de l'échantillon doit revenir à sa valeur d'équilibre M_{eq}, parallèle au champ magnétique si initiallement il ne l'était pas. Ceci se traduit par l'ajout d'un terme dissipatif $\vec{F}_{T_1,T_2}(\vec{M})$ contrôlé par deux temps de relaxation T_1 et T_2, appelés temps de relaxation axial et longitudinal, respectivement :

$$\frac{d\vec{M}(t)}{dt} = \gamma \vec{M}(t) \wedge \vec{B}_0 + \vec{F}_{T_1,T_2}(\vec{M}) \tag{11}$$

avec :

$$\vec{F}_{T_1,T_2}(\vec{M}) = -\frac{1}{T_2} M^1(t)\vec{e}_1 - \frac{1}{T_2} M^2(t)\vec{e}_2 + \frac{M_{eq} - M^3(t)}{T_1}\vec{e}_3 \tag{12}$$

Question 2.4

Résoudre le système d'équations différentielles (12) avec les conditions initiales :
- $(M^1(0) = 0, M^2(0) = 0, M^3(0) = M_0)$
- $(M^1(0) = M_0, M^2(0) = 0, M^3(0) = 0)$

Représentez sur trois graphiques distincts, l'évolution des trois composantes du moment magnétique pendant 3 secondes. Les paramètres prendront les valeurs numériques : $\gamma = 0.1$, $B_0 = 1000$, $M_0 = M_{eq} = 1$, $T_1 = 10$ et $T_2 = 1$.

Il sera prêté attention à la qualité des gaphiques produits.

Le contrôle sur ce système est transmis au travers d'un champ $\vec{B}_1(t)$ perpendiculaire à $\vec{B}_0$ et tournant autour de l'axe $\vec{e}_3$ à la vitesse ω.

$$\vec{B}_1(t) = \cos(\omega t)\vec{e}_1 + \sin(\omega t)\vec{e}_2 \tag{13}$$

Le nouveau système d'équations différentielle est donc :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{B}_0 + \vec{F}_{T_1,T_2}(\vec{M}) + \vec{B}_1(t) \tag{14}$$

Le système (14) décrit une experience de RMN. Mais il est plus instructif de l'exprimer dans un repère tournant à la vitesse du champ $\vec{B}_1$. Pour cela on applique, à chaque instant, aux composantes des vecteurs de cette équation une matrice de rotation autour de l'axe $\vec{e}_3$ et d'angle ωt :

$$R(\omega t) = \begin{pmatrix} \cos(\omega t) & -\sin(\omega t) & 0 \\ \sin(\omega t) & \cos(\omega t) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{15}$$

Le moment magnétique dans le repère tournant s'exprime en fonction des composantes dans le repère fixe $\mathfrak{R}$ par :

$$\vec{M}_r(t) = R(\omega t)\vec{M}(t) \tag{16}$$

et la différentielle en temps est donc :

$$\frac{d\vec{M}_r(t)}{dt} = \frac{dR(\omega t)}{dt}\vec{M}(t) + R(\omega t)\frac{d\vec{M}(t)}{dt} \tag{17}$$

Question 2.5

Exprimez les composantes du moment magnétique $\vec{M}(t)$ et de sa dérivée en temps $\frac{d\vec{M}(t)}{dt}$ en fonction des composantes dans le repère tournant de ces mêmes vecteurs : $\vec{M}_r(t)$ et $\frac{d\vec{M}_r(t)}{dt}$. La commande `map` peut s'avérer utile.

Question 2.6

Réexprimer le système d'équations différentielles 14 dans le repère tournant. Les égalités précédantes peuvent être utilisées avec la commande `subs`.

Question 2.7

Donnez en quelques mots vos conclusions.

Barême

- Question 1.1 : 1 point
- Question 1.2 : 1 point
- Question 1.3 : 2 points
- Question 1.4 : 2 points
- Question 1.5 : 1.5 points

- Question 2.1 : 1 point
- Question 2.2 : 1.5 points
- Question 2.3 : 2 points
- Question 2.4 : 3 points
- Question 2.5 : 2 points
- Question 2.6 : 2 points
- Question 2.7 : 1 point