

Bun 2020081

50376
1968
175

Abdelmalek

DIPLOME D'ETUDES APPROFONDIES
DE SCIENCES PHYSIQUES

Mention : ELECTRONIQUE



Rapport de stage :

'INTRODUCTION THEORIQUE A UNE ETUDE DES TEMPS
DE RELAXATION DE L'EAU EN FONCTION DE LA TEMPERATURE'

Par : Jacques CITERNE
Licencié es sciences

Jury : Président : M. GABILLARD

Examineurs : MM. LEBRUN
CONSTANT

LILLE, le 2 Juillet 1968

SOMMAIRE

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : ELEMENTS DE MECANIQUE QUANTIQUE UTILES EN R.M.N	3
- A - Théorie quantique des moments cinétiques	3
- B - Formalisme de la matrice den- sité	15
- Bibliographie	17
CHAPITRE II : CALCUL DES TEMPS DE RELAXATION T_1 et T_2	18
- Bibliographie	30
CHAPITRE III : RESULTATS THEORIOUES ET EXPERI- MENTAUX	31
- A - Résultats théoriques	31
- B - Résultats expérimentaux	33
- Bibliographie	34
CONCLUSION	35

APPENDICE A	36
APPENDICE B	40

=====

INTRODUCTION

En résonance magnétique nucléaire (R.M.N), au cours d'une expérience de relaxation des protons de l'eau par exemple, on distingue deux modes d'échanges d'énergie :

a) un mode d'échange d'énergie avec le bain thermique au réseau constitué par l'environnement du système de spins étudié et que l'on caractérise par le temps de relaxation T_1 'spin-réseau'.

b) un mode d'échange d'énergie entre spins caractérisé par un temps de relaxation 'spin-spin' T_2

Ces échanges d'énergie vont dépendre des mouvements des noyaux porteurs de spins au sein du liquide. On conçoit de cette façon très bien que la température de l'eau utilisée dans nos expériences de relaxation, jouera un rôle important, puisqu'elle sera l'un des principaux paramètres dans l'étude des mouvements de diffusion des molécules d'eau dans l'échantillon.

Comme les temps de relaxation et la température sont des grandeurs macroscopiques complémentaires directement accessibles à l'expérience, il sera de ce fait intéressant de connaître les lois de variations de ces temps de relaxation en fonction de la température ambiante.

D'autre part, la connaissance des lois de variation des temps T_1 et T_2 en fonction de la température est nécessaire dans le cadre d'une étude plus vaste comme la relaxation nucléaire par contact avec des surfaces solides. En effet dans une telle étude il faut réussir à séparer la relaxation due à l'agitation moléculaire de l'eau, donc à la température, de celle due aux parois de l'échantillon et enfin de celle due aux phénomènes d'échanges, d'atomes ou de groupe d'atomes d'une molécule à l'autre.

Dans son livre 'Les principes du magnétisme nucléaire A.ABRAGAM expose très schématiquement un des méthodes de calcul des temps de relaxation d'un liquide en fonction du spectre d'agitation moléculaire du liquide, qui est due à REDFIELD et F. BLOCH.

Dans le chapitre II nous nous proposons de rétablir les relations entre T_1 et T_2 et le spectre d'agitation moléculaire du liquide.

L'établissement de ces relations fondamentales fait appel à la théorie quantique des moments cinétiques et au formalisme de la matrice densité. Il nous a paru nécessaire de rappeler dans le chapitre I, ces notions très utiles en R.M.N et d'en expliquer le formalisme.

Enfin dans le chapitre III nous donnerons quelques aspects des résultats théoriques et expérimentaux obtenus par divers auteurs dans ce domaine.

CHAPITRE I

ELEMENTS DE MECANIQUE QUANTIQUE UTILES EN R.M.N

Il est nécessaire de rappeler quelques résultats de la théorie quantique des moments cinétiques dans laquelle nous englobons moments cinétiques orbitaux (j entier positif) et moments cinétiques de spin (j multiple impair de $\frac{1}{2}$) et de justifier l'introduction du formalisme de la matrice densité.

A - THEORIE QUANTIQUE DES MOMENTS CINETIQUES

I) Définition du moment cinétique



Dans un espace rapporté à un trièdre trirectangle le moment cinétique est défini en mécanique classique par le vecteur $\vec{M} = \vec{r} \wedge \vec{p}$ (1-A)

dont les composantes sont :

$$M_1 = x_2 p_3 - x_3 p_2 ; M_2 = x_3 p_1 - x_1 p_3 ; M_3 = x_1 p_2 - x_2 p_1 ; (2-A)$$

Compte tenu des relations de commutation

$$x_i p_j - p_j x_i = i\hbar \delta_{ij} ; \quad \begin{matrix} \delta_{ij} = 0 & \text{si } i \neq j \\ \delta_{ij} = 1 & \text{si } i = j \end{matrix} (3-A)$$

entre les observables de position x_i et les observables de quantité de mouvement p_i il est clair que l'on peut définir trois observables M_1, M_2 et M_3 (1) comme fonction des observables x_i et p_i . Cet ensemble de trois observables constitue l'observable vectorielle \vec{M} que l'on appelle moment cinétique en mécanique quantique.

II) Règles de commutation

Nous allons rappeler les règles de commutation entre ces nouvelles observables M_1, M_2 et M_3 et les anciennes p_i et x_i et entre ces nouvelles observables elles-mêmes. Ces relations sont :

$$[M_i, x_j] = i\hbar \sum_k \epsilon_{ijk} x_k \quad (a; 4; A)$$

$$[M_i, p_j] = i\hbar \sum_k \epsilon_{ijk} p_k \quad (b; 4; A)$$

$$[M_i, M_j] = i\hbar \sum_k \epsilon_{ijk} M_k \quad (c; 4; A)$$

ϵ_{ijk} est le tenseur de LEVI-CIVITTA. Il possède les propriétés suivantes :

- il est nul lorsque deux quelconques des trois indices sont identiques.

- il vaut + 1 lorsque les trois indices sont différents et forment une permutation qui se déduit de l'ordre naturel 1,2,3, par un nombre pair de transpositions.

- il vaut - 1 lorsque les trois indices sont différents et forment une permutation qui se déduit de l'ordre naturel 1,2,3, par un nombre impair de transpositions.

Il nous reste à citer la règle de commutation importante

$$[|\vec{M}|^2, M_i] = 0 \quad (5-A)$$

Ces règles de commutation montrent que l'on peut tirer deux observables compatibles du moment cinétique : le carré de sa longueur $|\vec{M}|^2 = M_1^2 + M_2^2 + M_3^2$ et l'une de ses composantes sur un axe que l'on peut choisir arbitrairement, par exemple M_3 .

III) Spectre de valeurs propres et vecteurs propres du moment cinétique

Comme l'a montré DIRAC (2), les règles de commutation vérifiées par les composantes du moment cinétique suffisent au calcul du spectre des valeurs propres des observables compatibles $|\vec{M}|^2$ et M_3 ainsi qu'à la détermination des matrices des deux autres composantes M_1 et M_2 par rapport à la base de vecteurs propres ainsi définie.

Nous n'énoncerons que les résultats, les démonstrations figurant dans tous les ouvrages généraux (3)

L'observable $|\vec{M}|^2$ possède le spectre de valeurs propres $j(j+1)\hbar^2$ ($j > 0$ entier ou multiple impair de $\frac{1}{2}$) et les vecteurs propres $|j\rangle$ repéré par l'indice j .

L'observable M_3 possède le spectre de valeurs propres $k\hbar$ ($-j < k < +j$) et les vecteurs propres $|k\rangle$ repérés par l'indice k .

	$j=0$	$j=1$	$j=2$		etc
	$ 0,0\rangle$	$ 1,-1\rangle$ $ 1,0\rangle$ $ 1,1\rangle$	$ 2,-2\rangle$ $ 2,-1\rangle$	$ 2,0\rangle$ $ 2,1\rangle$	$ 2,2\rangle$
$\langle 0,0 $	0				
$\langle 1,-1 $		$2\hbar^2$			
$\langle 1,0 $			$2\hbar^2$		0
$\langle 1,1 $				$2\hbar^2$	
$\langle 2,-2 $				$6\hbar^2$	
$\langle 2,-1 $					$6\hbar^2$
$\langle 2,0 $				$6\hbar^2$	
$\langle 2,1 $		0			$6\hbar^2$
$\langle 2,2 $					$6\hbar^2$
etc					

$$|\vec{M}|^2 =$$

Pour construire les opérateurs M_1 et M_2 sur ce même modèle, il nous faut d'abord introduire deux opérateurs conjugués hermitiques qui ne sont pas des observables

$$M_+ = M_1 + iM_2 \quad \text{et} \quad M_- = M_1 - iM_2 \quad (7-A)$$

et examiner les propriétés de ces opérateurs :

$$M_+ M_- = M_1^2 + M_2^2 - i(M_1 M_2 - M_2 M_1)$$

et d'après (c; 4-A)

$$M_+ M_- = |\vec{M}|^2 - M_3^2 + \hbar M_3 \quad (8-A)$$

de même

$$M_- M_+ = |\vec{M}|^2 - M_3^2 - \hbar M_3 \quad (9-A)$$

D'où les commutateurs $M_+ M_- - M_- M_+ = 2\hbar M_3 \quad (10-A)$

$$M_3 M_- - M_- M_3 = -\hbar M_- \quad (11-A)$$

$$M_3 M_+ - M_+ M_3 = \hbar M_+ \quad (12-A)$$

La relation (11-A) appliquée à un vecteur propre $|j k\rangle$ commun à $|\vec{M}|^2$ et à M_3 donne :

$$M_3 M_- |j k\rangle = M_- M_3 |j k\rangle - \hbar M_- |j k\rangle$$

d'où

$$M_3 |M_- |j k\rangle\rangle = (k-1)\hbar |M_- |j k\rangle\rangle \quad (13-A)$$

La relation (13-A) nous montre que $|M_- |j k\rangle\rangle$ est vecteur propre de M_3 correspondant à la valeur propre $(k-1)\hbar$

De la même manière, la règle de commutation (12-A) donne un résultat opposé :

$$M_3 |M_+ |j k\rangle\rangle = (k+1)\hbar |M_+ |j k\rangle\rangle \quad (14-A)$$

On peut tout de suite remarquer que si les vecteurs $|j k\rangle$ sont normés, il n'en est plus de même pour les vecteurs $|M_+ |j k\rangle\rangle$ et $|M_- |j k\rangle\rangle$ qui sont eux aussi des vecteurs propres communs à M_3 et à $|M|^2$

Déterminons les matrices $M_+ M_-$ et $M_- M_+$, en remarquant qu'elles sont diagonales (8-A) et (9-A), et dont les éléments diagonaux sont ;

$$\langle j k | M_+ M_- |j k\rangle = [j(j+1) - k(k-1)]\hbar^2 \langle j k | j k\rangle \quad (15-A)$$

$$\langle j k | M_- M_+ |j k\rangle = [j(j+1) - k(k+1)]\hbar^2 \langle j k | j k\rangle \quad (16-A)$$

Les relations (15-A) et (16-A) montrent que l'on peut normer les vecteurs $|M_+ |j k\rangle\rangle$ et $|M_- |j k\rangle\rangle$, en effet d'après (15-A) ;

$$\langle j k | M_+ M_- |j k\rangle = \langle j k | M_- |M_- |j k\rangle = [j(j+1) - k(k-1)]\hbar^2 \langle j k | j k\rangle$$

en tenant compte du fait, que l'opérateur M_+ agit sur un vecteur 'bra' $\langle j k |$ par son conjugué (4) M_- ;

et on pose :

$$\frac{|M_- |j k\rangle\rangle}{\hbar \sqrt{j(j+1) - k(k-1)}} = |j, k-1\rangle \quad (17-A)$$

Cette fois le vecteur $|j, k-1\rangle$ est normé, c'est un vecteur propre commun à M_3 et à $|M|^2$ correspondant à la valeur propre $(k-1)\hbar$; on s'en rend compte par la relation (13-A)

On peut normer de la même façon les vecteurs $|M_+ |j k\rangle\rangle$ à l'aide de la relation (16-A) et poser :

$$\frac{|M_+ |j k\rangle\rangle}{\hbar \sqrt{j(j+1) - k(k+1)}} = |j, k+1\rangle \quad (18-A)$$

Construisons les éléments de la matrice M_+ on utilise (18-A)

$$M_+ |j k\rangle = |j, k+1\rangle \hbar \sqrt{j(j+1) - k(k+1)}$$

$$\langle j' k' | M_+ |j k\rangle = \langle j' k' | j, k+1\rangle \hbar \sqrt{j(j+1) - k(k+1)}$$

Les éléments non nuls de la matrice M_+ sont tels que

$$M_+ =$$

	$j=0$	$j=1$		$j=2$			etc...			
	$ 0,0\rangle$	$ 1,-1\rangle$	$ 1,0\rangle$	$ 1,1\rangle$	$ 2,-2\rangle$	$ 2,-1\rangle$	$ 2,0\rangle$	$ 2,1\rangle$	$ 2,2\rangle$...
$\langle 0,0 $	0	0								
$\langle 1,-1 $	0	0	0							
$\langle 1,0 $		$\sqrt{2}\hbar$	0	0				0		
$\langle 1,1 $			$\sqrt{2}\hbar$	0	0					
$\langle 2,-2 $					0	0	0			
$\langle 2,-1 $					$2\hbar$	0	0			
$\langle 2,0 $						$\sqrt{6}\hbar$	0	0		
$\langle 2,1 $		0					$\sqrt{6}\hbar$	0	0	
$\langle 2,2 $								$2\hbar$	0	
etc										...

On construit pareillement la matrice M_- en tenant compte de (17-A)

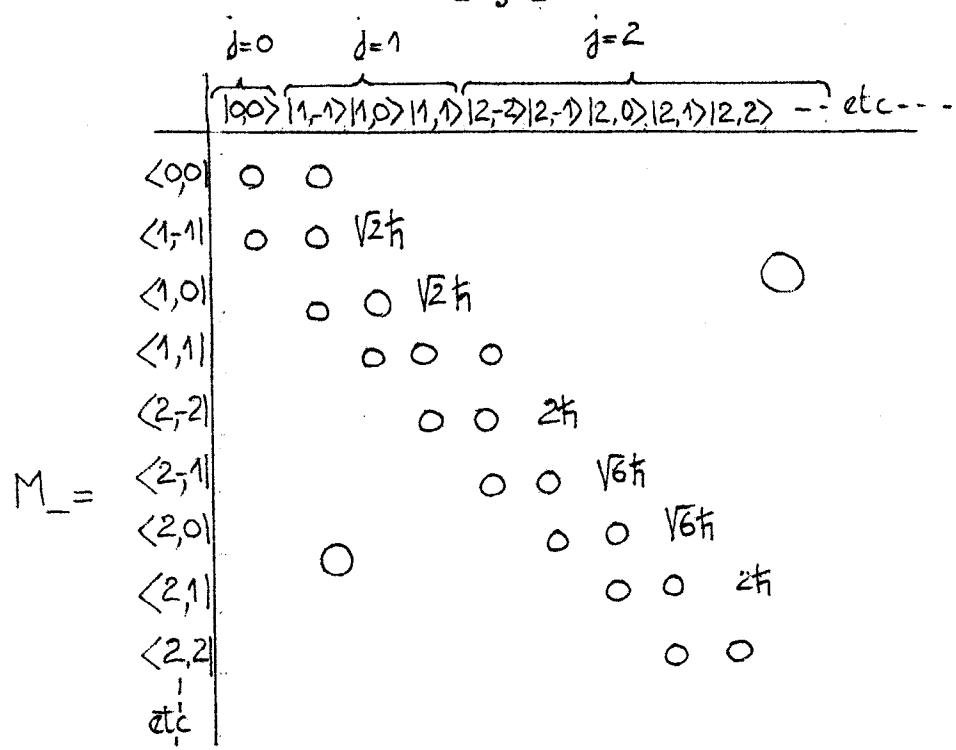
$$M_- |j k\rangle = |j, k-1\rangle \hbar \sqrt{j(j+1) - k(k-1)}$$

d'où $\langle j' k' | M_- |j k\rangle = \langle j' k' | j, k-1\rangle \hbar \sqrt{j(j+1) - k(k-1)}$

Les éléments non nuls de M_- sont donnés par la condition

$$j' = j$$

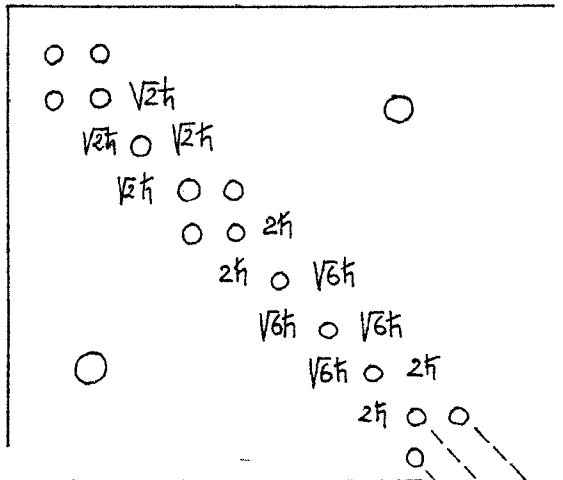
$$k' = k-1$$



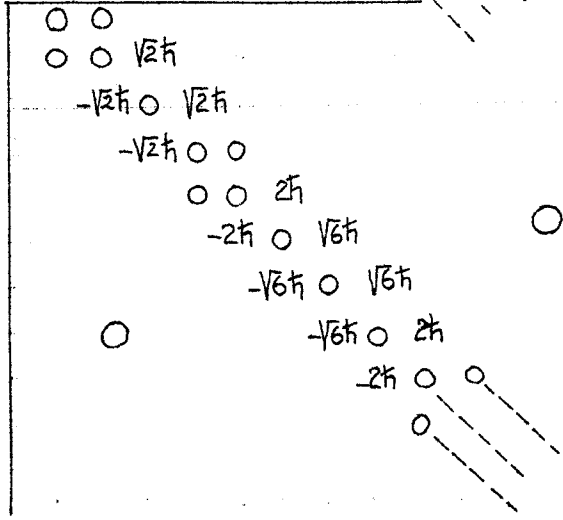
Par somme et par différence on en déduit facilement les éléments des matrices M_+ et M_- puisque :

$$M_+ = \frac{1}{2} [M_+ + M_-] \quad \text{et} \quad M_- = \frac{i}{2} [M_- - M_+]$$

$$M_+ = \frac{1}{2}$$



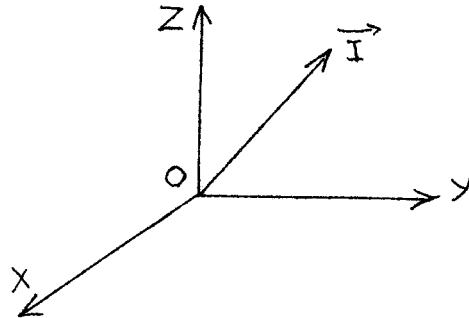
$$M_- = \frac{i}{2}$$



V) Applications

1) Cas d'une particule de spin $\frac{1}{2}$

Notre moment cinétique de spin \vec{I} étant repéré dans le trièdre OXYZ, nous pouvons écrire les matrices des opérateurs $|\vec{I}|^2$, I_z , I_+ , I_- , I_x , et I_y dans la base des vecteurs propres $|j=\frac{1}{2}; k=\frac{1}{2}\rangle \equiv |+\rangle$ et $|j=\frac{1}{2}; k=-\frac{1}{2}\rangle \equiv |-\rangle$ des observables I_z et $|\vec{I}|^2$



$$|\vec{I}|^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$I_z = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$I_+ = \hbar \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

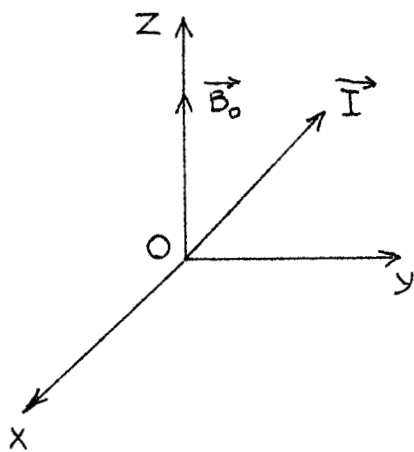
$$I_- = \hbar \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

(18'-A)

$$I_x = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$I_y = \frac{i\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

Les résultats s'appliquent directement au calcul de l'énergie d'orientation d'un proton plongé dans un champ statique \vec{B}_0 dirigé suivant OZ



Cet hamiltonien s'écrit :

$$\hbar H_0 = -\gamma \hbar \vec{B}_0 \cdot \vec{I} \quad (19-A)$$

ou encore

$$\hbar H_0 = -\gamma \hbar B_0 I_z \quad (19'-A)$$

on pose

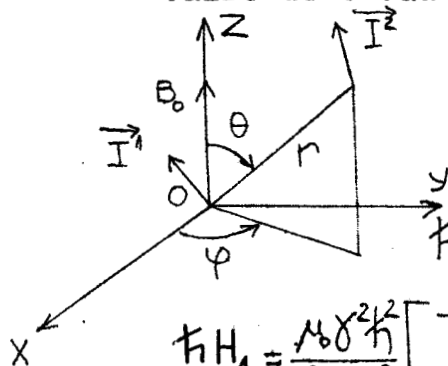
$$\gamma B_0 = \omega_0 \quad (20-A)$$

d'où
$$\hbar H_0 = -\hbar \omega_0 I_z$$

ω_0 a les dimensions d'une pulsation ; c'est la pulsation de LARMOR du proton dans le champ \vec{B}_0 . Il est facile de voir que l'hamiltonien $\hbar H_0$ possède deux valeurs propres $-\hbar \frac{\omega_0}{2}$ et $\hbar \frac{\omega_0}{2}$; Le proton possède alors deux niveaux d'énergie d'orientation équidistant de $\hbar \omega_0$.

2) Cas de deux spins identiques couplés dans le champ statique \vec{B}_0 .

Ce problème est la clé de voûte de notre étude ; Les résultats que nous allons formuler serviront dans le second chapitre puisque c'est avec ce système de deux spins identiques couplés que nous établirons les relations entre T_1 , T_2 et le spectre d'agitation moléculaire de l'eau



L'hamiltonien d'une telle paire s'écrit :

$$\hbar H = \hbar H_0 + \hbar H_1$$

$$\hbar H_0 = -\gamma \hbar B_0 (I_z^1 + I_z^2) \quad \text{Hamiltonien ZEEMAN (23-A)}$$

$$\hbar H_1 = \frac{M_0 \gamma^2 \hbar}{4\pi r^3} \left[\vec{I}^1 \cdot \vec{I}^2 - \frac{(\vec{I}^1 \cdot \vec{r})(\vec{I}^2 \cdot \vec{r})}{r^2} \right] \quad \text{Hamiltonien d'interaction dipolaire (5) (24-A)}$$

On peut exprimer H_1 sous la forme (6)

$$H_1 = \sum_{q=-2}^{q=2} F^{(q)} A^{(q)} \quad (25-A)$$

Les $F^{(q)}$ étant des fonctions des variables r, θ et φ et les $A^{(q)}$ des opérateurs fonctions des opérateurs construits à partir des deux spins \vec{I}^1 et \vec{I}^2 (on notera les expressions des $A^{(q)}$ et des $F^{(q)}$ dans l'appendice A)

Le problème est maintenant de choisir une base de vecteurs propres pour représenter les matrices des divers opérateurs qui interviennent dans l'expression de l'hamiltonien total $\hbar H$. C'est un problème d'addition de deux moments cinétiques dont la théorie occupe une large place dans les ouvrages généraux (7) de mécanique quantique ; Nous ne donnerons ici que des résultats appropriés à notre étude.

Les états propres de l'hamiltonien ZEEMAN

$\hbar H_0 = -\gamma \hbar B_0 (I_z^1 + I_z^2)$ sont les quatre états

$$\begin{aligned} |++\rangle &= |+\rangle_1 \oplus |+\rangle_2 \\ |+-\rangle &= |+\rangle_1 \oplus |-\rangle_2 \\ |-+\rangle &= |-\rangle_1 \oplus |+\rangle_2 \\ |--\rangle &= |-\rangle_1 \oplus |-\rangle_2 \end{aligned} \quad (26-A)$$

Le symbole \oplus signifie que l'on a effectué le produit tensoriel de l'espace des états du spin \vec{I}^1 par l'espace des états du spin \vec{I}^2 et que l'espace produit est rapporté à une base de vecteurs orthonormés obtenus par le produit tensoriel des vecteurs de base de chacun des espaces composants.

Il est commode (8) de remplacer ces vecteurs (26-A) par des combinaisons linéaires de ces vecteurs :

$$\begin{aligned} |1\rangle &= |++\rangle \\ |2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|+-\rangle + |-+\rangle] \\ |3\rangle &= |--\rangle \\ |4\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|+-\rangle - |-+\rangle] \end{aligned} \quad (27-A)$$

On définit ainsi un changement de base. La matrice P de passage de la base $|++\rangle, |+-\rangle, |--\rangle, |-+\rangle$ à la base $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, |4\rangle$ s'obtient par :

$$\begin{bmatrix} |1\rangle \\ |2\rangle \\ |3\rangle \\ |4\rangle \end{bmatrix} = P^{(-1)} \begin{bmatrix} |++\rangle \\ |+-\rangle \\ |--\rangle \\ |-+\rangle \end{bmatrix} ; P^{(-1)} \cdot P = I$$

On vérifie que

$$P^{(-1)} = P = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}$$

Compte tenu des relations : $(j = 1, 2)$

$$I_z^j |\pm\rangle_j = \pm \frac{1}{2} |\pm\rangle_j$$

$$I_{\pm}^j |\mp\rangle_j = |\pm\rangle_j$$

$$I_{\pm}^j |\pm\rangle_j = 0$$

On peut écrire les matrices I_z^j, I_+^j et I_-^j dans la base $|++\rangle, |+-\rangle, |--\rangle, |-+\rangle$;

$$\begin{aligned} I_z^1 = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} & I_+^1 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} & I_-^1 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \\ I_z^2 = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} & I_+^2 = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} & I_-^2 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

On passe à l'écriture de ces matrices dans la base $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, |4\rangle$ grâce aux relations

$$I_z^{j'} = P^{(-1)} \cdot I_z^j \cdot P$$

$$I_{\pm}^{j'} = P^{(-1)} \cdot I_{\pm}^j \cdot P$$

Cela donne :

$$I_{z'}^{1'} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & +1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & +1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad I_{+}^{1'} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad I_{-}^{1'} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$I_{z'}^{2'} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad I_{+}^{2'} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{bmatrix} \quad I_{-}^{2'} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Ces matrices sont écrites en unités \hbar car c'est sous cette forme qu'elles seront exploitées dans l'hamiltonien total $\hbar H$. Terminons par l'écriture matricielle des opérateurs $A^{(q)}$ dans la base $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, |4\rangle$

$$A^{(0)} = \alpha \left\{ -\frac{2}{3} I_{z'}^{1'} I_{z'}^{2'} + \frac{1}{6} (I_{+}^{1'} I_{-}^{2'} + I_{-}^{1'} I_{+}^{2'}) \right\}$$

$$A^{(1)} = \alpha \left\{ I_{z'}^{1'} I_{+}^{2'} + I_{+}^{1'} I_{z'}^{2'} \right\}$$

$$A^{(2)} = \frac{\alpha}{2} I_{+}^{1'} I_{+}^{2'}$$

$$\alpha = -\frac{3}{2} \gamma^2 \hbar \cdot 10^{-7}$$

$$A^{(0)} = \alpha \begin{bmatrix} -\frac{1}{6} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{6} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad A^{(1)} = \frac{\alpha}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad A^{(2)} = \frac{\alpha}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

On déduit $A^{(-q)}$ par la relation $A^{(-q)} = A^{(q)†}$

On voit facilement que l'état $|4\rangle$ n'est jamais couplé aux états $|1\rangle$, $|2\rangle$ et $|3\rangle$ par l'interaction dipolaire (24-A). Autrement dit dans cette nouvelle base les éléments $\langle k | A^{(j)} | l \rangle$ ($j = -2, -1, 0, 1, 2$) d'une matrice $A^{(j)}$ seront nuls si ;

$$k = 4 ; \langle 4 | A^{(j)} | l \rangle = 0 \text{ quel que soit } l$$

$$l = 4 ; \langle k | A^{(j)} | 4 \rangle = 0 \text{ quel que soit } k$$

Les matrices $A^{(j)}$ 4×4 se réduisent donc à des matrices 3×3 .

B - FORMALISME DE LA MATRICE DENSITE

I) Définitions et propriétés

Considérons un système quantique dont l'espace des états est rapporté à une base discrète de n vecteurs orthonormés que l'on notera $|i\rangle$. A un instant t le système est dans l'état $|\phi\rangle$ représenté par :

$$|\phi\rangle = \sum_{i=1}^n \alpha_i |i\rangle \quad (\text{B-1})$$

La valeur moyenne d'une grandeur A de ce système dans un état $|\phi\rangle$ donné, est en écriture 'bra et ket' (1)

$$\bar{A} = \langle \phi | A | \phi \rangle \quad (\text{B-2})$$

où A est l'observable quantique qui correspond à la mesure de la grandeur classique A de ce système.

En remplaçant $|\phi\rangle$ par son développement en série de vecteurs de base orthonormés, il s'en suit que

$$\bar{A} = \sum_{i,j} a_j^* a_i \langle j|A|i\rangle \quad (B-3)$$

Si l'état $|\phi\rangle$ évolue dans le temps, les a_i étant des fonctions du temps et l'élément de matrice $\langle j|A|i\rangle$ restant identique à lui même, il sera commode de considérer les $a_j^* a_i$ comme des éléments de matrice d'un opérateur P hermitique tel que :

$$a_j^* a_i = \langle i|P|j\rangle \quad (B-4)$$

(B-3) s'écrit alors :

$$\bar{A} = \sum_{i,j} \langle i|P|j\rangle \langle j|A|i\rangle \quad (B-5)$$

Or d'après la condition de fermeture (2)

$$\sum_{j=1}^n |j\rangle \langle j| = I \quad (B-6)$$

On a :

$$\bar{A} = \sum_{i=1}^n \langle i|PA|i\rangle = \text{tr}(PA) \quad (B-7)$$

Si maintenant on a affaire à un système macroscopique composé d'un ensemble de systèmes quantiques identiques à celui que nous venons d'étudier, l'élément de matrice $a_j^* a_i$ varie d'un système à l'autre mais l'élément $\langle j|A|i\rangle$ reste le même.

La grandeur $\overline{\langle A \rangle}$ macroscopique moyenne mesurée sera la valeur moyenne sur tous les systèmes de la grandeur \bar{A} d'un seul système ce que l'écrira identiquement à (B-3)

$$\overline{\langle A \rangle} = \sum_{i,j} \overline{a_j^* a_i} \langle j|A|i\rangle \quad (B-8)$$

et l'on définit la matrice densité σ par une relation identique à (B-4)

$$\langle i|\sigma|j\rangle = \overline{a_j^* a_i} \quad (B-9)$$

Il est clair que σ sera un opérateur hermitique et que :

$$\langle \bar{A} \rangle = \text{tr}(\sigma A) \quad (\text{B-10})$$

Terminons ce bref exposé de quelques une des propriétés de l'opérateur densité σ par son équation d'évolution dans le 'point de vue' de Schrodinger (3)

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [H, \sigma] \quad (\text{B-11})$$

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

A -

- (1) A.MESSIAH Mécanique quantique Tome I Ch VII, A, II, 14 page 228
- (2) P.A.M DIRAC Principles of quantum Mechanics (Méthode de factorisation)
- (3) A.MESSIAH Mécanique quantique Tome II
- (4) A.MESSIAH Mécanique quantique Tome I Ch VII, A, II, 7 page 214
- (5) A.ABRAGAM Les principes du magnétisme nucléaire Ch IV, II, A, pages III - II2
- (6) A.ABRAGAM Les principes du magnétisme nucléaire Ch IV, II, A pages III - II2 et Ch VIII II, E, page 291
- (7) A.MESSIAH Mécanique quantique Tome II
- (8) A.ABRAGAM Les principes du magnétisme nucléaire Ch VII, I, A, page 220

B -

- (1) A.MESSIAH Mécanique quantique Tome I, Ch V, I 3, pages 139 - 141
- (2) A.MESSIAH Mécanique quantique Tome I, Ch VII, A 12, pages 224 - 225
- (3) A.MESSIAH Mécanique quantique Tome I, Ch VIII, B IV 22, pages 282 - 283

CHAPITRE II

CALCUL DES TEMPS DE RELAXATION T_1 & T_2

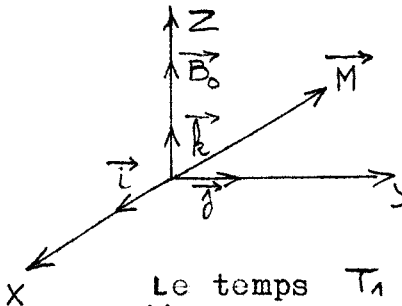
On sait que les temps T_1 et T_2 dans une expérience de relaxation distinguent deux modes d'échanges d'énergie; le temps T_1 caractérise un mode d'échange d'énergie avec le bain thermique et le temps T_2 , un mode d'échange d'énergie entre spins.

Ces temps de relaxation vont dépendre des mouvements moléculaires rapides, de grande amplitude et de nature aléatoire, lorsqu'on utilise des échantillons liquides. Or dans les liquides ces échanges d'énergie sont faibles et comparables ($T_1 \approx T_2$) et on a le droit de considérer deux spins en interaction comme un système séparé, couplé au réseau, et de passer ensuite aux grandeurs moyennes sur tout l'échantillon constitué par une assemblée de tels systèmes identiques (1).

Nous allons calculer les taux de relaxation $\frac{1}{T_1}$ et $\frac{1}{T_2}$ en fonction des densités spectrales $J(\omega)$, $J(\omega_0)$ et $J(\omega_0)$ (*) que nous définirons; Ces densités spectrales caractériseront le spectre d'agitation moléculaire de l'eau.

I) Définitions des temps de relaxation

Choisissons un référentiel $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$, lié au laboratoire. Dans ce référentiel l'équation phénoménologique de BLOCH (2) s'écrit



$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{B}_0 \wedge \vec{M} - \frac{\vec{i} M_x + \vec{j} M_y}{T_1} - \frac{\vec{k} (M_z - M_0)}{T_2} \quad (1)$$

Le temps T_1 caractérise l'évolution de la composante M_z de l'aimantation \vec{M} le long du champ magnétique statique \vec{B}_0 en fonction du temps à partir d'un état hors d'équilibre jusqu'à l'état d'équilibre représenté par $\vec{M}_0 = \chi \vec{B}_0$

où χ est la susceptibilité magnétique de l'eau :

$$\chi = 3,4 \times 4\pi \times 10^{-10} \text{ MKSA}$$

(*) ω_0 ; pulsation de LARMOR

Le temps T_2 caractérise l'évolution de la composante transversale de \vec{M} dans le plan perpendiculaire à la direction du champ magnétique \vec{B}_0 .

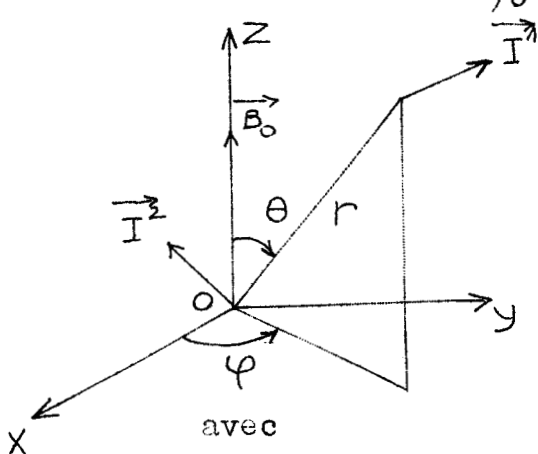
II) Principe du calcul

Le calcul de T_1 et T_2 consiste en la recherche de l'évolution de la matrice densité décrivant le système de deux spins identiques couplés entre eux, en interaction avec le réseau à partir d'un état hors d'équilibre jusqu'à l'état d'équilibre (3).

D'autre part, moyennant quelques précautions, ce problème se traite de façon semi-classique et ce traitement est équivalent au traitement quantique quant aux résultats. Le traitement semi-classique est surtout beaucoup plus simple, car il ne nécessite pas de considérer le bain thermique d'un point de vue quantique (4). Ce mode de calcul est développé dans l'ouvrage : les principes du magnétisme nucléaire de A.ABRAGAM ; mais il nous a semblé utile de le reprendre et d'en éclaircir ici certains points afin d'en faciliter notre compréhension.

III) Position du problème

Pour décrire notre système de deux spins identiques \vec{I}^1 et \vec{I}^2 ($\gamma = \frac{1}{2}$) en interaction et couplé au réseau, nous choisirons le système de coordonnées $OXYZ$ dont l'axe OZ sera suivant la direction du champ \vec{B}_0 (voir chapitre I; §V,2) page 11)



Les deux spins \vec{I}^1 et \vec{I}^2 sont reliés par le vecteur \vec{r} de longueur et d'orientation variables en fonction du temps

On a vu que l'hamiltonien total d'un tel système dans le champ magnétique \vec{B}_0 s'écrirait

$$\hbar H = \hbar H_0 + \hbar H_1(t) \quad (2)$$

$$\hbar H_0 = -\gamma \hbar B_0 (I_1^z + I_2^z) \quad \text{Hamiltonien ZEEMAN} \quad (3)$$

$$\hbar H_1(t) = \frac{\gamma \hbar^2}{4\pi r^3} \left[\vec{I}^1 \cdot \vec{I}^2 - \frac{(\vec{I}^1 \cdot \vec{r})(\vec{I}^2 \cdot \vec{r})}{r^2} \right] \text{Hamiltonien perturbateur}$$

opérateur aléatoire stationnaire (4)

Le coefficient γ figurant dans ces expressions est le rapport gyromagnétique du proton $\gamma = 2\pi \times 4,25 \times 10^{-2} \text{ MKSA}$

Dans le trièdre de référence $H_1(t)$ s'écrit sous la forme

$$H_1(t) = \sum_{q=-2}^{q=+2} F^{(q)}(t) A^{(q)} \quad (5)$$

où les $A^{(q)}$ sont des opérateurs fonctions des opérateurs construits à partir des opérateurs de spins \vec{I}^1 et \vec{I}^2 et les $F^{(q)}(t)$ des fonctions aléatoires stationnaires du temps dépendant du bain thermique par $r(t)$, $\theta(t)$ et $\varphi(t)$

On montre que :

$$F^{(0)} = \frac{1 - 3\cos^2\theta}{r^3} ; F^{(1)} = \frac{\sin\theta \cdot \cos\theta \cdot e^{i\varphi}}{r^3} ; F^{(2)} = \frac{\sin^2\theta \cdot e^{2i\varphi}}{r^3} \quad (6)$$

et que

$$A^{(0)} = \alpha \left\{ -\frac{2}{3} I_z^1 I_z^2 + \frac{1}{6} (I_+^1 I_-^2 + I_-^1 I_+^2) \right\}$$

$$A^{(1)} = \alpha \left\{ I_z^1 I_+^2 + I_+^1 I_z^2 \right\} \quad (7)$$

$$A^{(2)} = \frac{\alpha}{2} (I_+^1 I_+^2) \quad \alpha = -\frac{3}{2} \gamma^2 \hbar^2 \times 10^{-7}$$

avec les relations

$$\begin{aligned} F^{(q)} &= F^{(-q)*} \\ A^{(q)} &= A^{(-q)+} \end{aligned} \quad (8)$$

qu'on déduit de l'hermiticité de l'opérateur $\hbar H_1$

Remarque

La moyenne de $\hbar H_1(t)$ pour toutes les orientations de \vec{R} est nulle ainsi que la moyenne pour toutes les orientations de \vec{I}^1 et \vec{I}^2 . En pratique cela se traduit par une faible largeur de raie de résonance des liquides et en particulier de l'eau

IV) Matrice densité

L'équation d'évolution de la matrice densité pour notre système s'écrit

$$\frac{1}{i} \frac{d\sigma}{dt} = - [H_0 + H_1(t), \sigma(t)] \quad (9)$$

On résoud habituellement cette équation dans la représentation dite d'interaction où l'on définit un opérateur $\sigma^*(t)$ tel que

$$\sigma^*(t) = e^{-iH_0 t} \sigma(t) e^{iH_0 t}$$

Dans notre problème l'opérateur $\sigma(t)$ décrira le mouvement des spins dans le système du laboratoire tandis que $\sigma^*(t)$ rendra compte du même mouvement dans le système tournant autour du champ continu \vec{B}_0 à la fréquence de LARMOR $\omega_0 = \gamma B_0$

Dans la représentation choisie, l'équation d'évolution de l'opérateur $\sigma^*(t)$ s'écrit

$$\frac{1}{i} \frac{d\sigma^*}{dt} = - [e^{iH_0 t} H_1(t) e^{-iH_0 t}, \sigma^*(t)] \quad (10)$$

et en définissant un nouvel opérateur aléatoire stationnaire $H_1^*(t)$ tel que :

$$H_1^* = e^{iH_0 t} H_1(t) e^{-iH_0 t}$$

l'équation (10) devient :

$$\frac{1}{i} \frac{d\sigma^*}{dt} = - [H_1^*(t), \sigma^*(t)] \quad (11)$$

Etant donné le caractère stationnaire de $H_1^*(t)$ on peut mettre $\sigma^*(t)$ sous la forme intégrale : (Appendice B)

$$\sigma^*(t) = \sigma^*(0) - i \left[H_1^*(t), \int_0^t \sigma^*(t') dt' \right] \quad (12)$$

L'équation (12) se résout alors par itération (Appendice B) et on se limite aux deux premiers termes dans le développement de $\sigma^*(t)$ ce qui donne :

$$\sigma^*(t) = \sigma^*(0) - i \int_0^t [H_1^*(t'), \sigma^*(0)] dt' - \int_0^t dt' \int_0^{t'} [H_1^*(t), [H_1^*(t'), \sigma^*(0)]] dt'' \quad (13)$$

Dérivons cette expression (13) par rapport au temps

$$\frac{d\sigma^*}{dt} = -i [H_1^*(t), \sigma^*(0)] - \int_0^t [H_1^*(t), [H_1^*(t'), \sigma^*(0)]] dt' \quad (14)$$

et introduisons la variable $z = t - t'$ dans l'intégrale :

$$\frac{d\sigma^*}{dt} = -i [H_1^*(t), \sigma^*(0)] - \int_0^t [H_1^*(t), [H_1^*(t-z), \sigma^*(0)]] dz \quad (15)$$

Pour un ensemble statistique de systèmes, on observe une évolution dans le système tournant décrit par un opérateur densité moyen $\bar{\sigma}^*$ obéissant à l'équation :

$$\frac{d\bar{\sigma}^*}{dt} = -i \overline{[H_1^*(t), \sigma^*(0)]} - \int_0^t \overline{[H_1^*(t), [H_1^*(t-z), \sigma^*(0)]]} dz$$

V) Hypothèses et précaution importantes

a) Hypothèses (5)

On suppose que :

1) l'on peut négliger la corrélation entre $H_1^*(t)$ et $\sigma^*(0)$ lorsqu'on prend la moyenne sur un ensemble statistique de systèmes

2) l'on peut remplacer $\sigma^*(0)$ par $\sigma^*(t)$

3) l'on peut étendre la limite supérieure de l'intégrale à l'infini

4) l'on peut négliger tous les termes d'ordre supérieurs à ceux écrits dans le développement de $\sigma^*(t)$ (équation 13)

Ces hypothèses seront valables pour des systèmes caractérisés par un temps de corrélation τ_c de $H_1(t)$ très court. Elles seront en particulier vérifiées pour un liquide peu visqueux tel que l'eau.

Le temps de corrélation τ_c représente l'intervalle de temps nécessaire pour qu'une distribution quelconque des noyaux porteurs de spins soit remplacée, grâce à l'agitation moléculaire par une autre configuration complètement indépendante de la première.

b) Précaution (6)

Ce traitement semi classique où le couplage avec le réseau $H_1(t)$ est une perturbation aléatoire doit être corrigé en remplaçant $\sigma^*(t)$ par $\sigma^*(t) - \sigma_0^*$ où

$$\sigma_0^* = \sigma_0 = \frac{e^{-\frac{\hbar(H_0 + H_1(t))}{kT}}}{\text{tr} \left\{ e^{-\frac{\hbar(H_0 + H_1(t))}{kT}} \right\}}$$

avec $\overline{H_1(t)} = 0$ d'après la remarque du paragraphe (III) de ce chapitre.

σ_0^* est la matrice densité de notre système de deux spins en équilibre à la température T du bain thermique. Cela signifie qu'on peut décrire le comportement statistique de notre ensemble de système en attribuant aux trois niveaux d'énergie $\hbar E_i$ d'un système, des populations proportionnelles à

$$e^{-\frac{\hbar E_i}{kT}}$$

Avec les hypothèses précédentes et cette dernière précaution l'équation (16) devient

$$\frac{d\overline{\sigma}^*}{dt} = - \int_0^{\infty} \left[H_1^*(t), \left[H_1^*(t-z), \sigma^*(t) - \sigma_0^* \right] \right] dz \quad (18)$$

VI) EQUATION D'EVOLUTION SOUS FORME OPERATORIELLE

Nous allons dans ce paragraphe, transformer l'équation (18) pour la mettre sous une forme opératoire directement utilisable pour le calcul des temps de relaxation T_1 et T_2

On a vu que $q=+2$

$$H_1(t) = \sum_{q=-2}^{q=+2} F^{(q)}(t) A^{(q)}$$

et que

$$H_1^*(t) = e^{iH_0 t} H_1(t) e^{-iH_0 t}$$

Nous allons calculer

$$H_1^*(t) = \sum_{q=-2}^{q=+2} F^{(q)}(t) e^{iH_0 t} A^{(q)} e^{-iH_0 t} \quad (19)$$

et pour cela, il nous faut écrire les opérateurs $A^{(q)}$
 $(q=-2, -1, 0, 1, 2)$ $e^{iH_0 t}$ et $e^{-iH_0 t}$

$$A^{(0)} = \alpha \begin{bmatrix} -\frac{1}{6} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{6} \end{bmatrix} \quad A^{(1)} = \frac{\alpha}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad A^{(2)} = \frac{\alpha}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad A^{(-1)} = \frac{\alpha}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix} \quad A^{(-2)} = \frac{\alpha}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Pour expliciter sous forme matricielle les opérateurs $e^{iH_0 t}$ et $e^{-iH_0 t}$ il est commode d'écrire, l'hamiltonien ZEEEMAN :

$$\hbar H_0 = -\omega_0 \hbar (I_z^1 + I_z^2)$$

avec $\omega_0 = \gamma B_0$ pulsation de LARMOR

$$e^{iH_0 t} = \begin{bmatrix} e^{-i\omega_0 t} & & \\ & 1 & \\ & & e^{i\omega_0 t} \end{bmatrix} \quad e^{-iH_0 t} = \begin{bmatrix} e^{i\omega_0 t} & & \\ & 1 & \\ & & e^{-i\omega_0 t} \end{bmatrix}$$

En appliquant les règles de multiplication des matrices, on obtient :

$$\begin{aligned} e^{iH_0 t} A^{(0)} e^{-iH_0 t} &= A^{(0)} \\ e^{iH_0 t} A^{(1)} e^{-iH_0 t} &= A^{(1)} e^{-i\omega_0 t} \\ e^{iH_0 t} A^{(2)} e^{-iH_0 t} &= A^{(2)} e^{-2i\omega_0 t} \\ e^{iH_0 t} A^{(-1)} e^{-iH_0 t} &= A^{(-1)} e^{i\omega_0 t} \\ e^{iH_0 t} A^{(-2)} e^{-iH_0 t} &= A^{(-2)} e^{2i\omega_0 t} \end{aligned} \quad (20)$$

Compte tenu des résultats (20), on écrit :

$$H_1^*(t) = \sum_{q=-2}^{q=+2} F^{(q)}(t) A^{(q)} e^{-iq\omega_0 t}$$

et

$$H_1^*(t-z) = \sum_{q'=-2}^{q'=+2} F^{(q')}(t-z) A^{(q')} e^{-iq'\omega_0 t} e^{iq'\omega_0 z}$$

D'après les propriétés de linéarité des commutateurs l'équation (18) devient :

$$\frac{d\bar{\sigma}^*}{dt} = - \sum_{q=-2}^{q=+2} \sum_{q'=-2}^{q'=+2} e^{-i\omega_0(q+q')t} \left[A^{(q)}, [A^{(q')}, \sigma^*(t) - \sigma_0^*] \right] \int_0^{\infty} \frac{F^{(q)}(t) F^{(q')}(t-z) e^{iq'\omega_0 z}}{d\tau} d\tau \quad (21)$$

On suppose un mouvement aléatoire isotrope pour l'orientation du vecteur \vec{r} de telle sorte que :

$$F^{(q)}(t) \cdot F^{*(q')}(t-z) = G^{(q)}(z) \delta_{qq'} \quad (22)$$

Cette relation définit la fonction de corrélation $G^{(q)}(z)$ de la fonction aléatoire de position $F^{(q)}(t)$. La fonction de corrélation est une fonction réelle et paire de la seule variable z

On peut alors mettre (21) sous la forme :

$$\frac{d\bar{\sigma}^*}{dt} = - \sum_{q=-2}^{q=+2} \left[A^{(q)}, [A^{(-q)}, \sigma^*(t) - \sigma_0^*] \right] \int_0^{\infty} \frac{F^{(q)}(t) \cdot F^{(-q)}(t-z) e^{-iq\omega_0 z}}{d\tau} d\tau \quad (23)$$

Introduisons alors les transformées de FOURIER de la fonction de corrélation $G^{(q)}(z)$ que nous appellerons densités spectrales des fonctions aléatoires de position $F^{(q)}(t)$

$$j^{(q)}(q\omega_0) = \int_0^{\infty} G^{(q)}(z) e^{-iq\omega_0 z} dz$$

$$j^{(q)}(q\omega_0) = \frac{1}{2} J^{(q)}(q\omega_0) - i k^{(q)}(q\omega_0)$$

avec

$$J^{(q)}(q\omega_0) = 2 \int_0^{\infty} G^{(q)}(\tau) \cos q\omega_0 \tau d\tau$$

$$k^{(q)}(q\omega_0) = \int_0^{\infty} G^{(q)}(\tau) \sin q\omega_0 \tau d\tau$$

Les quantités $J^{(q)}(q\omega_0)$ et $k^{(q)}(q\omega_0)$ sont réelles et il est à remarquer que :

$$J^{(q)}(q\omega_0) = J^{(-q)}(-q\omega_0)$$

Ces nouvelles définitions nous permettent d'écrire l'équation d'évolution :

$$\frac{d\bar{\sigma}^*}{dt} = -\frac{1}{2} \sum_{q=-2}^{q=+2} \left[A^{(q)}, [A^{(-q)}, \bar{\sigma}^*(t) - \sigma_0^*] \right] j^{(q)}(q\omega_0) \quad (24)$$

A ce moment A. ABRAGAM affirme (7) que le terme imaginaire $i k^{(q)}(q\omega_0)$ de $j^{(q)}(q\omega_0)$ n'intervient pas dans l'équation de relaxation (24) qui devient :

$$\frac{d\bar{\sigma}^*}{dt} = -\frac{1}{2} \sum_{q=-2}^{q=+2} \left[A^{(q)}, [A^{(-q)}, \bar{\sigma}^*(t) - \sigma_0^*] \right] J^{(q)}(q\omega_0) \quad (25)$$

VII) Calcul des taux de relaxation $\frac{1}{T_1}$ et $\frac{1}{T_2}$ (8)

L'équation macroscopique pour l'aimantation \vec{M} dans le référentiel tournant à la fréquence $\frac{\omega_0}{2\pi}$ peut s'écrire

$$\frac{d\langle \vec{M} \rangle}{dt} = -\frac{1}{2} \sum_{q=-2}^{q=+2} J^{(q)}(q\omega_0) \left\{ \langle [A^{(-q)}, [A^{(q)}, \vec{M}]] \rangle - \langle [A^{(q)}, [A^{(-q)}, \vec{M}]] \rangle_0 \right\} \quad (26)$$

ou $\langle \rangle_0$ représente la moyenne à l'équilibre thermique. Cette équation donne :

$$\frac{d\langle M_z \rangle}{dt} = -\frac{1}{T_1} \left\{ \langle M_z \rangle - M_0 \right\} \quad (27)$$

$$\frac{d\langle M_x \rangle}{dt} = -\frac{1}{T_2} \langle M_x \rangle \quad (28)$$

Calculons d'abord le taux de relaxation $\frac{1}{T_1}$. L'équation (27) est identique à :

$$\frac{d}{dt} \left\{ \text{tr} \left[\sigma^* (I_z^1 + I_z^2) \right] \right\} = -\frac{1}{2} \sum_{q=-2}^{q=+2} J^{(q)}(\omega_0) \left\{ \text{tr} \left(\left[A^{(q)}, \left[A^{(-q)}, \sigma^* (I_z^1 + I_z^2) \right] \right] \right) - \text{tr} \left(\left[A^{(q)}, \left[A^{(-q)}, \sigma_0^* (I_z^1 + I_z^2) \right] \right] \right) \right\}$$

ou encore

$$\frac{d}{dt} \left\{ \text{tr} \left[\sigma^* (I_z^1 + I_z^2) \right] \right\} = -\frac{1}{2} \sum_{q=-2}^{q=+2} J^{(q)}(\omega_0) \left\{ \text{tr} (J_z^{(q)} \sigma^*) - \text{tr} (J_z^{(q)} \sigma_0^*) \right\}$$

Les opérateurs $J_z^{(q)}$ sont définis par :

$$J_z^{(q)} = \left[A^{(q)}, \left[A^{(-q)}, I_z^1 + I_z^2 \right] \right] \quad (q = -2, -1, 0, 1, 2)$$

On vérifie aisément que :

$$\left[A^{(0)}, \left[A^{(0)}, I_z^1 + I_z^2 \right] \right] = 0$$

Calculons par exemple $\left[A^{(1)}, \left[A^{(-1)}, I_z^1 + I_z^2 \right] \right]$

$$I_z^1 + I_z^2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$A^{(1)} = \frac{\alpha}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$A^{(-1)} = \frac{\alpha}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\left[A^{(1)}, I_z^1 + I_z^2 \right] = A^{-1} \cdot (I_z^1 + I_z^2) - (I_z^1 + I_z^2) A^{-2} = \frac{\alpha}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix} = B$$

$$\left[A^{(1)}, B \right] = A^{(1)} \cdot B - B A^{(1)} = \frac{\alpha^2}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

On trouve que

$$\mathcal{A}_Z^{(1)} \equiv \frac{\alpha^2}{2} (I_Z^1 + I_Z^2)$$

Le calcul de $[A^{(1)}, [A^{(-1)}, I_Z^1 + I_Z^2]]$ s'effectue de la même façon et on vérifie aisément que :

$$\mathcal{A}_Z^{(-1)} = \mathcal{A}_Z^{(1)}$$

La même méthode de calcul est utilisée pour calculer les opérateurs $\mathcal{A}_Z^{(-2)}$ et $\mathcal{A}_Z^{(2)}$

$$A^{(-2)} = \frac{\alpha}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad A^{(2)} = \frac{\alpha}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

On arrive au résultat

$$\mathcal{A}_Z^{(-2)} = \mathcal{A}_Z^{(2)} \equiv \frac{\alpha^2}{2} (I_Z^1 + I_Z^2)$$

De l'équation (27) et des calculs ci-dessus on déduit facilement :

$$\frac{d}{dt} \langle M_Z \rangle = \alpha^2 \left(J^{(1)}(\omega_0) + J^{(2)}(2\omega_0) \right) \left\{ \langle M_Z \rangle - M_0 \right\}$$

On obtient à partir de cette dernière relation l'expression du temps de relaxation T_1 :

$$\boxed{\frac{1}{T_1} = \frac{10 \times 9}{4} \gamma^4 \hbar^{-2} \left[J^{(1)}(\omega_0) + J^{(2)}(2\omega_0) \right]}$$

Terminons par le calcul du taux de relaxation $\frac{1}{T_2}$.
On part de l'équation (28)

$$\frac{d}{dt} \langle M_x \rangle = -\frac{1}{T_2} \langle M_x \rangle$$

qui est identique à :

$$\frac{d}{dt} \left\{ \text{tr} \left[\overline{\sigma}^* (I_x^1 + I_x^2) \right] \right\} = -\frac{1}{2} \sum_{q=-2}^{q=+2} J^{(q)}(q\omega_0) \left\{ \text{tr} \left(\left[A^{(q)}, \left[A^{(-q)}, \overline{\sigma}^* (I_x^1 + I_x^2) \right] \right] \right) \right\}$$

ou encore :

$$\frac{d}{dt} \left\{ \text{tr} \left[\overline{\sigma}^* (I_x^1 + I_x^2) \right] \right\} = -\frac{1}{2} \sum_{q=-2}^{q=+2} J^{(q)}(q\omega_0) \left\{ \mathcal{A}_X^{(q)} \overline{\sigma}^* \right\}$$

avec l'opérateur $\mathcal{A}_X^{(q)}$ tel que :

$$\mathcal{A}_X^{(q)} = \left[A^{(q)}, \left[A^{(-q)}, I_x^1 + I_x^2 \right] \right] \quad (q = -2, -1, 0, 1, 2)$$

$$I_x^1 + I_x^2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad A^{(2)} = \frac{\alpha}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad A^{(-2)} = \frac{-\alpha}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad A^{(0)} = \alpha \begin{bmatrix} \frac{1}{6} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{6} \end{bmatrix}$$

Après quelques calculs en tous points semblables à faits pour la relaxation le long de l'axe , on trouve :

$$\begin{aligned} \left[A^{(0)}, \left[A^{(0)}, I_x^1 + I_x^2 \right] \right] &= \frac{\alpha^2}{4} (I_x^1 + I_x^2) \\ \left[A^{(1)}, \left[A^{(1)}, I_x^1 + I_x^2 \right] \right] + \left[A^{(-1)}, \left[A^{(-1)}, I_x^1 + I_x^2 \right] \right] &= \frac{5\alpha^2}{2} (I_x^1 + I_x^2) \\ \left[A^{(2)}, \left[A^{(-2)}, I_x^1 + I_x^2 \right] \right] + \left[A^{(-2)}, \left[A^{(2)}, I_x^1 + I_x^2 \right] \right] &= \frac{\alpha^2}{4} (I_x^1 + I_x^2) \end{aligned}$$

et l'équation (28) mise sous la forme

$$\frac{d}{dt} \langle M_x \rangle = -\frac{\alpha^2}{4} \left[\frac{1}{2} J^{(0)}(0) + 5 J^{(1)}(\omega_0) + \frac{1}{2} J^{(2)}(2\omega_0) \right]$$

définit le temps de relaxation T_2 par :

$$\frac{1}{T_2} = 10^{-14} \frac{90^2}{16} \left[\frac{1}{2} J^{(0)}(0) + 5 J^{(1)}(\omega_0) + \frac{1}{2} J^{(2)}(2\omega_0) \right]$$

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- (1) A. ABRAGAM - Les principes du magnétisme nucléaire
Ch. VIII, II page 272
- (2) A. ABRAGAM - Les principes du magnétisme nucléaire
Ch. II, page 42
- (3) A.G REDFIELD IBM J. RESEARCH and Development 1, N 1
1957 et F. BLOCH Phys. Rev., 105, 1206
(1957)
- (4) A. ABRAGAM - Les principes du magnétisme nucléaire
Ch. VIII, II, C pages 275-284
- (5) A. ABRAGAM - Les principes du magnétisme nucléaire
Ch. VIII, II, C page 278
- (6) A. ABRAGAM - Les principes du magnétisme nucléaire
Ch. VIII, II, C page 279
- (7) A. ABRAGAM - Les principes du magnétisme nucléaire
Ch. VIII, II, C page 281
- (8) A. ABRAGAM - Les principes du magnétisme nucléaire
Ch. VIII, II, E page 291-293

CHAPITRE III

RESULTATS THEORIQUES ET EXPERIMENTAUX

A - RESULTATS THEORIQUES

Nous venons d'établir les expressions des taux de relaxation $\frac{1}{T_1}$ et $\frac{1}{T_2}$ en fonction des densités spectrales $J^{(0)}(\omega_0)$, $J^{(0)}(\omega_0)$, $J^{(2)}(2\omega_0)$ qui caractérisent le spectre d'agitation moléculaire de l'eau. Ces densités spectrales sont respectivement les transformées de FOURIER réelles des fonctions de corrélation $G^{(0)}(\tau)$, $G^{(1)}(\tau)$ et $G^{(2)}(\tau)$ qui représentent le mouvement désordonné des noyaux porteurs de spins ($I = \frac{1}{2}$). Certaines fréquences dans ce spectre sont responsables de la relaxation longitudinale T_1 , d'autres et en partie les mêmes, de la relaxation transversale T_2 .

Le calcul des fonctions de corrélation $G^{(0)}(\tau)$, $G^{(1)}(\tau)$ et $G^{(2)}(\tau)$ et ensuite des densités spectrales $J^{(0)}(\omega_0)$, $J^{(0)}(\omega_0)$ et $J^{(2)}(2\omega_0)$ nécessite de distinguer deux mécanismes essentiels de relaxation :

- les interactions intra-moléculaires entre deux spins appartenant à une même molécule;
- les interactions inter-moléculaires entre spins de molécules différentes

I) Interactions intra-moléculaires

Dans ce cas, la relaxation provient de la rotation de la molécule. Diverses méthodes (1) (2) basées sur l'hypothèse du mouvement brownien des molécules correctement décrit par une équation de diffusion, conduisent aux expressions des taux de relaxation dus à la rotation :

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_R = 3 \times 10^{-13} \frac{\hbar^2 \gamma^4}{r^6} \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{4 \tau_c}{1 + 4 \omega^2 \tau_c^2} \right]$$

$$\left(\frac{1}{T_2}\right)_R = 1,5 \times 10^{-13} \frac{\hbar^2 \gamma^4}{r^6} \left[\frac{5 \tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{2 \tau_c}{1 + 4 \omega^2 \tau_c^2} + 3 \tau_c \right]$$

La détermination du temps de corrélation τ_c s'effectue en supposant que le mouvement de rotation de la molécule d'eau peut être assimilé à celui d'une sphère rigide de rayon 'a' dans un milieu de viscosité η (3)

$$\tau_c = \frac{2a^2}{9D}$$

Le coefficient de self-diffusion D de l'eau est donné par la formule de STOCKES

$$D = \frac{kT}{6\pi a\eta}$$

où k est la constante de BOLTZMANN, η la viscosité macroscopique et T la température absolue de l'échantillon.

On voit apparaître ici la liaison entre les contributions $\left(\frac{1}{T_1}\right)_R$ et $\left(\frac{1}{T_2}\right)_R$ aux taux de relaxation globaux $\frac{1}{T_1}$ et $\frac{1}{T_2}$ de l'eau, et la température T par

$$\tau_c = \frac{4\pi a^3}{3k} \frac{\eta(T)}{T}$$

La figure (1) représente la variation $\frac{\eta(T)}{T}$ (4) en fonction de la température ambiante de l'échantillon t°C.

Si le temps τ_c est beaucoup plus court que la période de LARMOR $\frac{\omega_0}{2\pi}$

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_R \neq \left(\frac{1}{T_2}\right)_R \neq 1,5 \times 10^{-14} \frac{h^2 \gamma^4}{r^6} \tau_c$$

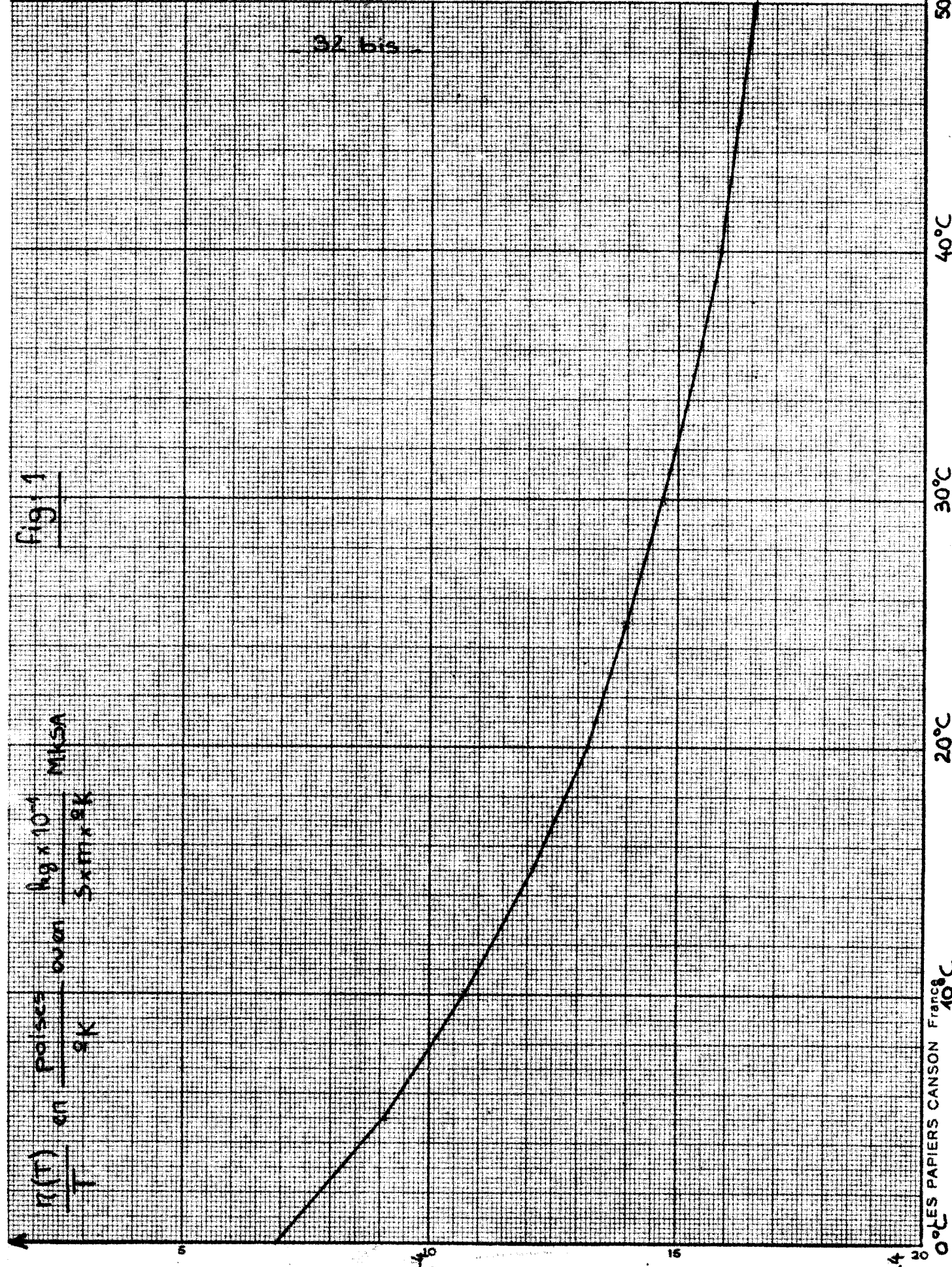
II) Interactions inter-moléculaires

Dans les interactions entre molécules, intervient leur mouvement de translation. Une étude générale élaborée de la relaxation par la diffusion de translation a été faite par TORREY (5) (6). A. ABRAGAM la reprend dans le cas particulier où le spectre de translation moléculaire est blanc.

32 bis

Fig. 1

$$\frac{\eta(T)}{T} \text{ en } \frac{\text{poises}}{\text{gK}} \quad \text{ou en } \frac{\text{kg} \times 10^{-4}}{\text{cm}^2 \times \text{gK}} \quad \text{MKSA}$$



Nous n'entrerons pas dans le détail de ces théories et indiquerons seulement que pour $\frac{1}{T_1}$ la contribution $\left(\frac{1}{T_1}\right)_T$ due au mouvement de translation est à peu près le tiers de celle $\left(\frac{1}{T_1}\right)_R$ due au mouvement de rotation. Ici encore, la liaison des contributions $\left(\frac{1}{T_1}\right)_T$ et $\left(\frac{1}{T_2}\right)_T$ avec la température apparaît par le coefficient de self-diffusion D.

B - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le caractère principal des résultats expérimentaux est leur diversité suivant la nature de l'eau employée (eau désionisée, eau dégazée etc..), la taille de l'échantillon, et les méthodes de mesure. Il apparaît donc nécessaire de rassembler toutes les mesures des temps de relaxation de l'eau faite jusqu'à nos jours avant de les confronter avec nos résultats expérimentaux : c'est le but d'un travail en cours :

Rassemblons sur un graphique fig. (2) les résultats obtenus pour $\frac{1}{T_1}$ par :

I - J.H SIMPSON and H.Y CARR (7)

II - G.B. BENEDEK and E.M PURCELL (8)

III - G. CHIAROTTI, G. CRISTIANI and L. GIULOTTO (9)

-33 bis

fig:2

ΔT_{ren}

8

7

6

5

4

3

2

1

0

0°C

10°C

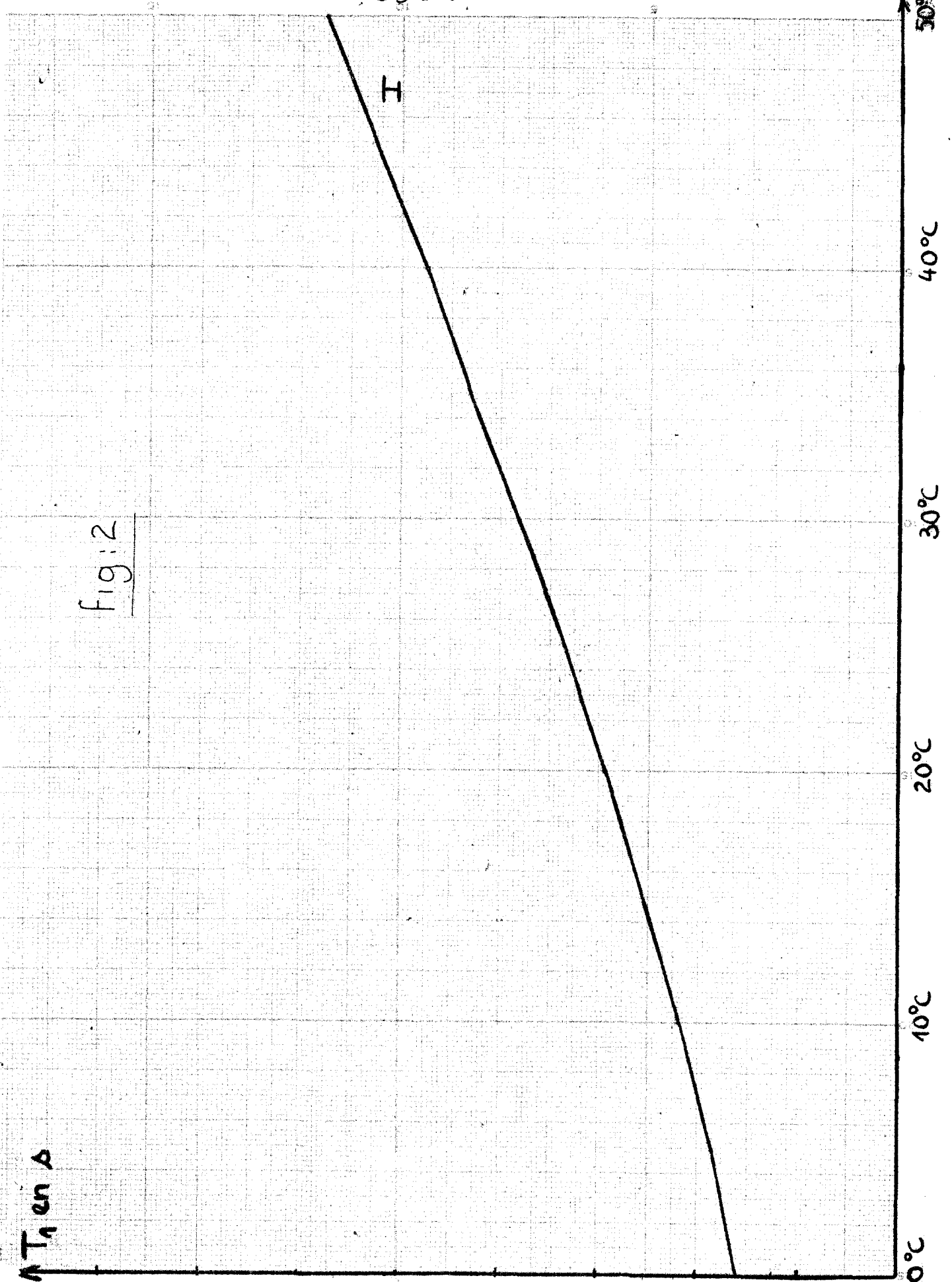
20°C

30°C

40°C

50°C

H



BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- (1) A. ABRAGAM - Les principes du magnétisme nucléaire
Ch. VIII, II, E, C pages 298-306
- (2) I. SOLOMON - Phys. Rev. 99,2, (1955)
- (3) N. BLOEMBERGEN, E.M PURCELL and R.V. POUND, Phy. Rev 73,
679 (1948)
- (4) HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS, 43^e édition, page 2211
- (5) H.C TORREY, Phys. Rev. 92,4,962 (1953)
H.C TORREY, Phys. Rev. 96,3,690 (1954)
- (6) RESING and H.C TORREY, Phys. Rev. 131,3, 1102 (1963)
- (7) J.H SIMPSON and H.Y CARR, Phys. Rev. 111, 1201 (1958)
- (8) G.B BENEDEK and E.M PURCELL J. Chem. Phys., 22, 2003
(1954)
- (9) G. CHIAROTTI, G. CRISTIANI and L. GIULOTTO Nuovo Cimento
1,863 (1955)

CONCLUSION

Selon certains auteurs dans leurs mesures des temps de relaxation de l'eau, les effets relaxateurs des parois de l'échantillon interviennent comme le rapport surface sur volume ; Ces effets expliquent en partie la grande diversité des valeurs expérimentales pour T_1 et T_2 .

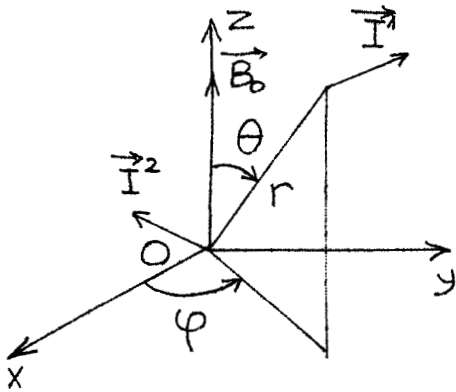
Pour nos mesures, dans le champ magnétique terrestre, avec nos échantillons de grand volume, les effets relaxateurs des parois devraient être minimisés ; Il sera intéressant de ce fait de comparer nos valeurs à celles données précédemment.

Les relations entre les taux de relaxation $\frac{1}{T_1}$ et $\frac{1}{T_2}$ et le spectre d'agitation moléculaire, ont été obtenues avec l'hypothèse d'une grande symétrie dans le processus de diffusion, hypothèse bien adaptée à nos échantillons de grand volume. Ces relations seront le point de départ de notre étude expérimentale

APPENDICE A

Interaction dipolaire

Examinons en détail l'interaction entre deux spins que nous désignerons par \vec{I}^1 et \vec{I}^2 . Soient θ et φ les angles polaires du vecteur \vec{r} qui les joint dans un trièdre trirectangle OXYZ dont l'axe OZ est parallèle au champ extérieur \vec{B}_0 .



$$\begin{aligned} x &= r \sin\theta \cos\varphi \\ y &= r \sin\theta \sin\varphi \\ z &= r \cos\theta \end{aligned} \quad (1)$$

Cette interaction s'écrit :

$$H_{12} = \frac{\hbar\gamma^2 M_0}{r^3 4\pi} \left[\vec{I}^1 \cdot \vec{I}^2 - \frac{3(\vec{I}^1 \cdot \vec{r})(\vec{I}^2 \cdot \vec{r})}{r^2} \right]; \quad \frac{M_0}{4\pi} = 10^{-7}$$

ou en tenant compte des relations (1)

$$H_{12} = \frac{\hbar\gamma^2}{4\pi r^3} \left\{ \vec{I}^1 \cdot \vec{I}^2 - 3 \left[I_z^1 \cos\theta + \sin\theta (I_x^1 \cos\varphi + I_y^1 \sin\varphi) \right] \times \dots \dots \dots \left[I_z^2 \cos\theta + \sin\theta (I_x^2 \cos\varphi + I_y^2 \sin\varphi) \right] \right\} \quad (3)$$

Posons alors :

$$\begin{aligned} I_+^1 &= I_x^1 + i I_y^1 & I_+^2 &= I_x^2 + i I_y^2 \\ I_-^1 &= I_x^1 - i I_y^1 & I_-^2 &= I_x^2 - i I_y^2 \end{aligned}$$

et calculons ($j=1,2$) $I_+^j e^{-i\varphi} + I_-^j e^{i\varphi}$

$$I_+^j e^{-i\varphi} + I_-^j e^{i\varphi} = (I_x^j + iI_y^j)(\cos\varphi - i\sin\varphi) + (I_x^j - iI_y^j) \dots$$

$$\dots (\cos\varphi + i\sin\varphi)$$

$$= 2(I_x^j \cos\varphi + I_y^j \sin\varphi)$$

L'expression (3) devient :

$$H_1 = \frac{\mu_0 \gamma^2 k}{4\pi r^3} \left\{ I_x^1 I_x^2 + I_y^1 I_y^2 + I_z^1 I_z^2 - 3 \left[I_z^1 \cos\theta + \frac{1}{2} \sin\theta (I_+^1 e^{-i\varphi} + I_-^1 e^{i\varphi}) \right] \dots \right.$$

$$\left. \dots \left[I_z^2 \cos\theta + \frac{1}{2} \sin\theta (I_+^2 e^{-i\varphi} + I_-^2 e^{i\varphi}) \right] \right\}$$

$$H_1 = \frac{\mu_0 \gamma^2 k}{4\pi r^3} \left\{ I_x^1 I_x^2 + I_y^1 I_y^2 + I_z^1 I_z^2 - 3 \left[I_z^1 I_z^2 \cos^2\theta + \frac{1}{2} I_+^1 I_z^2 \sin\theta \cos\theta e^{-i\varphi} \dots \right. \right.$$

$$\dots + \frac{1}{2} I_z^1 I_-^2 \sin\theta \cos\theta e^{-i\varphi} + \frac{1}{4} \sin^2\theta I_+^2 I_+^1 e^{-2i\varphi} + \frac{1}{4} \sin^2\theta I_+^2 I_-^1 \dots$$

$$\left. \dots - \frac{1}{2} I_z^1 I_-^2 \cos\theta \sin\theta e^{i\varphi} + \frac{1}{4} \sin^2\theta I_+^1 I_-^2 + \frac{1}{4} I_-^1 I_-^2 \sin^2\theta e^{2i\varphi} \right\}$$

$$H_{1z} = \frac{\mu_0 \gamma^2 k}{4\pi r^3} (A + B + C + D + E + F)$$

où

$$A = I_z^1 I_z^2 (1 - 3\cos^2\theta)$$

$$B = I_x^1 I_x^2 + I_y^1 I_y^2 - \frac{3}{4} \sin^2\theta (I_+^1 I_-^2 + I_-^1 I_+^2)$$

$$C = -\frac{3}{2} \sin\theta \cos\theta e^{-i\varphi} (I_z^1 I_+^2 + I_z^2 I_+^1)$$

$$D = -\frac{3}{2} \sin\theta \cos\theta e^{i\varphi} (I_z^1 I_-^2 + I_z^2 I_-^1)$$

$$E = -\frac{3}{4} \sin^2\theta e^{-2i\varphi} I_+^1 I_+^2$$

$$F = -\frac{3}{4} \sin^2\theta e^{2i\varphi} I_-^1 I_-^2$$

Transformons le terme B

si

$$I_+^1 I_-^2 = I_x^1 I_x^2 + i(I_y^1 I_x^2 - I_x^1 I_y^2) + I_y^1 I_y^2$$

et

$$I_-^1 I_+^2 = I_x^1 I_x^2 - i(I_y^1 I_x^2 + I_y^2 I_x^1) + I_y^1 I_y^2$$

on a

$$I_x^1 I_x^2 + I_y^1 I_y^2 = \frac{1}{2} (I_+^1 I_-^2 + I_-^1 I_+^2)$$

d'où

$$B = -\frac{1}{4} (1 - 3 \cos^2 \theta) (I_+^1 I_-^2 + I_-^1 I_+^2)$$

L'interaction dipolaire entre deux spins \vec{I}^1 et \vec{I}^2 peut s'écrire :

$$H'_{12} = \sum_{q=-2}^{q=+2} F^{(q)} A^{(q)}$$

où les $F^{(q)}$ sont des fonctions aléatoires de la position relative de deux spins et où les $A^{(q)}$ sont des opérateurs construits à partir des opérateurs de spins de \vec{I}^1 et \vec{I}^2 :

$$A^{(0)} = \alpha \left\{ -\frac{2}{3} I_z^1 I_z^2 + \frac{1}{6} (I_+^1 I_-^2 + I_-^1 I_+^2) \right\}$$

$$A^{(1)} = \alpha \left\{ I_z^1 I_+^2 + I_z^2 I_+^1 \right\}$$

$$\alpha = -\frac{3}{2} \gamma^2 \hbar \times 10^{-7}$$

$$A^{(2)} = \frac{1}{2} \alpha I_+ S_+$$

$$F^{(0)} = \frac{1 - 3 \cos^2 \theta}{r^3} ; F^{(1)} = \frac{\sin \theta \cos \theta e^{-i\varphi}}{r^3} ; F^{(2)} = \frac{\sin^2 \theta e^{2i\varphi}}{r^3} ;$$

Les relations

$$F(q) = F(-q)^*$$

$$A(q) = A(-q)^+$$

viennent de la nécessité pour l'hamiltonien dipolaire H_1 d'être un opérateur hermitique :

$$H_1 = H_1^+$$

* signifie : conjugué complexe

+ signifie : transposé conjugué complexe

APPENDICE B

I) Passage de l'équation d'évolution de $\sigma(t)$ à l'équation d'évolution de $\sigma^*(t)$

On a posé

$$\begin{aligned} \sigma^*(t) &= e^{iH_0 t} \cdot \sigma(t) \cdot e^{-iH_0 t} \\ H_1^*(t) &= e^{iH_0 t} \cdot H_1(t) \cdot e^{-iH_0 t} \end{aligned} \quad (1)$$

d'où

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= e^{-iH_0 t} \cdot \sigma^*(t) \cdot e^{iH_0 t} \\ H_1(t) &= e^{-iH_0 t} \cdot H_1^*(t) \cdot e^{iH_0 t} \end{aligned} \quad (2)$$

Voyons l'effet de ces transformations sur l'équation

$$\frac{d\sigma}{dt} = -i [H_0 + H_1(t), \sigma(t)] \quad (3)$$

$$\frac{d\sigma}{dt} = -i H_0 \cdot e^{-iH_0 t} \cdot \sigma^*(t) \cdot e^{iH_0 t} + e^{iH_0 t} \cdot \frac{d\sigma^*}{dt} \cdot e^{-iH_0 t} + e^{-iH_0 t} \cdot \sigma^* \cdot e^{iH_0 t} \cdot i H_0$$

ou

$$\frac{d\sigma}{dt} = -i [H_0, \sigma(t)] + e^{-iH_0 t} \frac{d\sigma^*}{dt} e^{iH_0 t}$$

Or compte tenu de (3)

$$\frac{d\sigma}{dt} = -i [H_0, \sigma(t)] - i [H_1(t), \sigma(t)] \quad (3')$$

En transformant

$$\frac{d\sigma}{dt} = -i [H_0, \sigma(t)] - i \left(e^{-iH_0 t} \cdot H_1^*(t) \cdot e^{iH_0 t} \cdot e^{-iH_0 t} \cdot \sigma^*(t) \cdot e^{iH_0 t} - \dots \dots \dots e^{-iH_0 t} \cdot \sigma^*(t) \cdot e^{iH_0 t} \cdot e^{-iH_0 t} \cdot H_1^*(t) \cdot e^{iH_0 t} \right)$$

Ce qui donne :

$$\frac{d\sigma}{dt} = -i [H_0, \sigma(t)] - i e^{-iH_0 t} [H_1^*(t), \sigma^*(t)] e^{iH_0 t} \quad (3'')$$

On en déduit que

$$e^{-iH_0 t} \frac{d\sigma^*}{dt} e^{iH_0 t} = -i e^{-iH_0 t} [H_1^*(t), \sigma^*(t)] \cdot e^{iH_0 t}$$

d'où on tire l'équation

$$\frac{d\sigma^*}{dt} = - [H_1^*(t), \sigma^*(t)]$$

II) - Forme intégrale de $\sigma^*(t)$

Si l'opérateur aléatoire $H_1^*(t)$ est stationnaire

$$\frac{dH_1^*(t)}{dt} = 0$$

On peut alors mettre $\sigma^*(t)$ sous la forme intégrale

$$\sigma^*(t) = \sigma^*(0) - i \left[H_1^*(t), \int_0^t \sigma^*(t') dt' \right] \quad (4)$$

En mettant (4) sous la forme

$$\sigma^*(t) = \sigma^*(0) - i \left(H_1^*(t) \cdot \int_0^t \sigma^*(t') dt' - \int_0^t \sigma^*(t') dt' \cdot H_1^*(t) \right)$$

et en dérivant par rapport au temps

$$\frac{d\sigma^*}{dt} = -i \left(H_1^*(t) \cdot \sigma^*(t) - \sigma^*(t) H_1^*(t) \right)$$

ou

$$\frac{d\sigma^*}{dt} = -i [H_1^*(t), \sigma^*(t)] \quad (5)$$

III) Résolution de l'équation (5) par itération

On utilise l'expression (4) de $\sigma^*(t)$ sous forme intégrale

$$\sigma^*(t) = \sigma^*(0) - i \left[H_1^*(t), \int_0^t \sigma^*(t') dt' \right] \quad (6)$$

dans laquelle on remplace une première fois $\sigma^*(t')$ par :

$$\sigma^*(t') = \sigma^*(0) - i \left[H_n^*(t'), \int_0^{t'} \sigma^*(t'') dt'' \right]$$

On obtient :

$$\sigma^*(t) = \sigma^*(0) - i \left[H_n^*(t), \int_0^t \sigma^*(0) dt' \right] - \left[H_n^*(t), \int_0^t \left[H_n^*(t'), \int_0^{t'} \sigma^*(t'') dt'' \right] dt' \right]$$

On remplace à nouveau $\sigma^*(t'')$ par une expression analogue à (6) et on se limite aux 3 premiers termes dans le développement de $\sigma^*(t)$

$$\sigma^*(t) = \sigma^*(0) - i \int_0^t \left[H_n^*(t), \sigma^*(0) \right] dt' - \dots \\ - \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \left[H_n^*(t), \left[H_n^*(t''), \sigma^*(0) \right] \right]$$

