



HAL
open science

La relaxation dans les liquides et les gaz

Claude Cohen-Tannoudji

► **To cite this version:**

| Claude Cohen-Tannoudji. La relaxation dans les liquides et les gaz. DEA. ENS, 1960. cel-00457001

HAL Id: cel-00457001

<https://cel.hal.science/cel-00457001>

Submitted on 2 Mar 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Claude Cohen-Tannoudji

Relaxation dans les liquides et les gaz

(1961)

P L A N

I - INTRODUCTION

- Position du problème
- Description du réseau
- Description de l'ensemble des spins

II - EQUATIONS DE RELAXATION

- Représentation Interaction
- Etablissement de l'équation d'évolution
 - Evolution de chaque spin
 - Evolution de l'ensemble des spins
- Equations de relaxation
- Résumé des conditions de validité

III - INTERPRETATION PHYSIQUE DES EQUATIONS DE RELAXATION

- Evolution des éléments diagonaux
- Evolution des éléments non diagonaux
 - Cas d'une raie simple.
 - Interprétation de B
 - Interprétation de A
 - Comparaison du shift et de la largeur
 - Cas d'une raie multiple.

APPENDICE I - Fonctions aléatoires

APPENDICE II - Représentation interaction

BIBLIOGRAPHIE.

- A. ABRAGAM : Cours de résonance magnétique nucléaire (CEA, Saclay)
.Principles of nuclear magnetism (Oxford press, ch. 8)
- Y. AYANT : Journ. Phys. Rad., 16, 1955, 411.

I - INTRODUCTION

Position du Problème.

- Le problème de la relaxation peut se poser comme suit :

Un ensemble de spins plongés dans un champ extérieur est couplé à un réseau de grande capacité thermique.

Nous partons d'un certain état initial. Quelle va être l'évolution de cet ensemble de spins sous l'influence du couplage avec le réseau ? Vers quel état d'équilibre va-t-il tendre ? Avec quelle vitesse cet état sera-t-il atteint ?

Description du réseau.

- La première chose à étudier est évidemment le réseau et le couplage avec le réseau.

Nous étudions le cas des liquides et des gaz, où les spins sont animés de mouvements rapides et désordonnés.

Nous supposons que l'interaction entre les différents spins est petite devant l'interaction d'un spin avec le réseau. Nous pouvons donc considérer chaque spin comme indépendant des autres.

- Nous utiliserons dans cet exposé le modèle suivant :

Le spin i est soumis à l'Hamiltonien $H_0 + H^{(i)}(t)$. H_0 est l'Hamiltonien d'interaction du spin avec le champ extérieur appliqué (champ magnétique statique). H_0 est le même pour tous les spins et ne dépend que des variables de spin. $H^{(i)}(t)$ représente l'interaction du spin (i) avec le réseau. $H^{(i)}(t)$ dépend à la fois des variables de spin et du réseau. Nous ne quantifierons

pas les variables du réseau; nous les considérerons comme des variables classiques. $H^{(i)}(t)$ ne dépend du temps que par l'intermédiaire de ces variables.

Par suite du mouvement rapide et désordonné régnant dans un liquide ou un gaz, les variables du réseau seront considérées comme des variables aléatoires. Les éléments de matrice de $H^{(i)}(t)$ seront donc des fonctions de variable/aléatoire.

Les définitions et propriétés essentielles des fonctions de variables aléatoires servant dans cet exposé sont données en appendice (appendice 1).

Donnons un exemple précis de "réseau" pour fixer les idées.

Le spin I est porté par le noyau de l'atome A d'une molécule AB d'un liquide.



Le noyau de A possède également un moment quadrupolaire Q .

Le couplage de I au réseau se fait par l'interaction entre le quadrupole Q et le gradient de champ électrique régnant

au niveau du noyau de A et dû à l'atome B.

L'Hamiltonien $H^{(i)}(t)$ s'écrit :

$$H^{(i)} = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{\substack{jK \\ (jK=x,y,z)}} \frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \left[\frac{3}{2} (I_j I_k + I_k I_j) - \delta_{jk} I(I+1) \right]$$

Les variables du réseau interviennent dans $\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k}$.

$\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k}$ est en effet une quantité classique qui va dépendre des angles polaires θ et φ de l'axe de la molécule.

$H^{(i)}(t)$ va dépendre du temps par l'intermédiaire de θ et φ qui vont changer aléatoirement à chaque choc.

- Le modèle "classique" de réseau utilisé dans cet exposé peut être justifié et amélioré à partir d'une description quantique du réseau. Nous ne le ferons pas ici pour ne pas alourdir l'exposé.

Signalons cependant les conditions de validité d'une telle approximation :

- . Le réseau est en équilibre thermique à la température T.
- . Sa capacité thermique est très grande devant celle du système des spins. Autrement dit, l'échange d'énergie entre le réseau et les spins ne modifie pas l'état d'équilibre du réseau.
- . L'écart $h \nu_0$ des niveaux d'énergie des spins est très petit devant kT : $\frac{h \nu_0}{kT} \ll 1$. (approximation de température infinie . En fait, dans cet exposé, nous supposons qu'à l'équilibre thermique, les populations des différents niveaux d'énergie des spins sont toutes égales).

Description de l'ensemble des spins.

- Nous avons vu dans un précédent exposé que la seule description correcte d'un ensemble de systèmes indépendants était une description par matrice densité.

Mathématiquement parlant, le problème de la relaxation consiste à étudier l'effet du couplage avec le réseau sur l'évolution des

éléments diagonaux et non diagonaux de cette matrice densité.

Physiquement, l'évolution des éléments diagonaux représentera l'évolution des populations vers les populations d'équilibre thermique; l'évolution des éléments non diagonaux représentera la destruction de la cohérence entre les niveaux par interaction avec le réseau.

Souvent, on se borne à étudier la probabilité de transition d'un spin d'un niveau d'énergie à un autre sous l'effet du couplage avec le réseau. Ceci revient à étudier l'effet de ce couplage uniquement sur les éléments diagonaux et en ignorant les éléments non diagonaux.

Cette description n'est correcte que si l'expérience que l'on cherche à interpréter est une expérience où la cohérence n'intervient à aucun moment (Expériences de Franzen, Transitoires sans RF de Gagnac...).

Les éléments non diagonaux dans ce cas sont toujours nuls et on peut les ignorer.

Mais il n'en est pas toujours ainsi. Dans une expérience de résonance magnétique par exemple, la cohérence est introduite par le champ de radiofréquence. Et la valeur des éléments non diagonaux à l'équilibre dynamique sera déterminée par la compétition entre la radiofréquence qui introduit la cohérence et la relaxation qui la détruit.

L'étude complète de la relaxation est donc nécessaire. Elle nous servira ensuite à interpréter les formes de raies et à relier ces formes directement aux interactions microscopiques $H^{(i)}(t)$ sans avoir recours à des constantes phénoménologiques comme T_1 , T_2 ...

II - EQUATIONS DE RELAXATION

Représentation Interaction.

- Il faut commencer par se débarrasser de la variation des éléments de la matrice densité due uniquement à l'Hamiltonien statique H_0 . Cette variation est décrite par l'équation :

$$i \frac{d\rho}{dt} = [H_0, \rho] \quad (\hbar = 1 \text{ dans tout cet exposé})$$

$$- H_0 \text{ est diagonal} \quad \langle n | H_0 | m \rangle = \delta_{mn} E_m$$

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{mm}}{dt} &= [H_0, \rho]_{mm} - [\rho, H_0]_{mm} \\ &= \sum_K \langle m | H_0 | K \rangle \rho_{Km} - \sum_l \rho_{ml} \langle l | H_0 | m \rangle \\ &= E_m \rho_{mm} - \rho_{mm} E_m = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{mn}}{dt} &= [H_0, \rho]_{mn} - (\rho, H_0)_{mn} \\ &= \sum_K \langle m | H_0 | K \rangle \rho_{Kn} - \sum_l \rho_{ml} \langle l | H_0 | n \rangle \\ &= \langle m | H_0 | m \rangle \rho_{mn} - \rho_{mn} \langle n | H_0 | n \rangle \\ &= (E_m - E_n) \rho_{mn} \end{aligned}$$

D'où l'on tire

(1)

$$\begin{aligned} \rho_{mm}(t) &= \rho_{mm}(0) \\ \rho_{mn}(t) &= \rho_{mn}(0) e^{-i(E_m - E_n)t} \end{aligned}$$

Donc, s'il y avait uniquement H_0 , les éléments diagonaux resteraient constants; les éléments non diagonaux seraient modulés à la fréquence $E_m - E_n$.

- Pour nous débarrasser de cette variation rapide des éléments non diagonaux qui nous masquerait la variation due à la relaxation, considérons la nouvelle matrice densité

$$\tilde{\rho}_{mn}(t) = \rho_{mn}(t) e^{i(E_m - E_n)t} \quad (2)$$

Avec les relations (1), on tire :

$$\begin{cases} \tilde{\rho}_{mn}(t) = \tilde{\rho}_{mn}(0) \\ \tilde{\rho}_{mm}(t) = \tilde{\rho}_{mm}(0) \end{cases} \quad (3)$$

- La matrice $\tilde{\rho}$ reste donc constante au cours du temps.

Si maintenant nous introduisons $H(t)$, cette matrice va varier et sa variation sera due uniquement à l'Hamiltonien $H(t)$.

Un calcul simple (appendice 2) montre que l'évolution de $\tilde{\rho}(t)$ est décrite par :

$$i \frac{d\tilde{\rho}}{dt} = [\tilde{H}(t), \tilde{\rho}(t)] \quad (4)$$

où $\tilde{H}(t)$ est un opérateur lié à $H(t)$ très simplement :

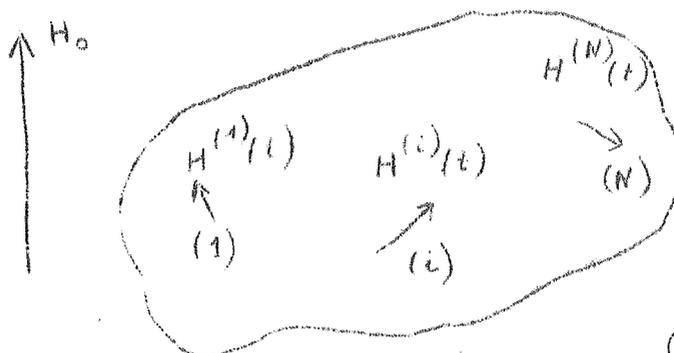
$$\tilde{H}_{mn}(t) = H_{mn}(t) e^{i(E_m - E_n)t} \quad (5)$$

- Ce que nous venons de faire : passage en représentation interaction, est simplement un passage dans un référentiel mobile pour mieux mettre en évidence le mouvement dû à l'une des 2 causes seules $H(t)$.

Donnons une image : Un voyageur se déplace dans un train animé lui-même d'un certain mouvement par rapport à la voie. Dans le mouvement du voyageur par rapport à la voie, il est difficile de distinguer le mouvement propre du voyageur. Mais si on repère ce mouvement par rapport à un système se déplaçant avec le train, il n'y a aucune difficulté.

Etablissement de l'équation d'évolution.

1) Evolution de chaque spin.



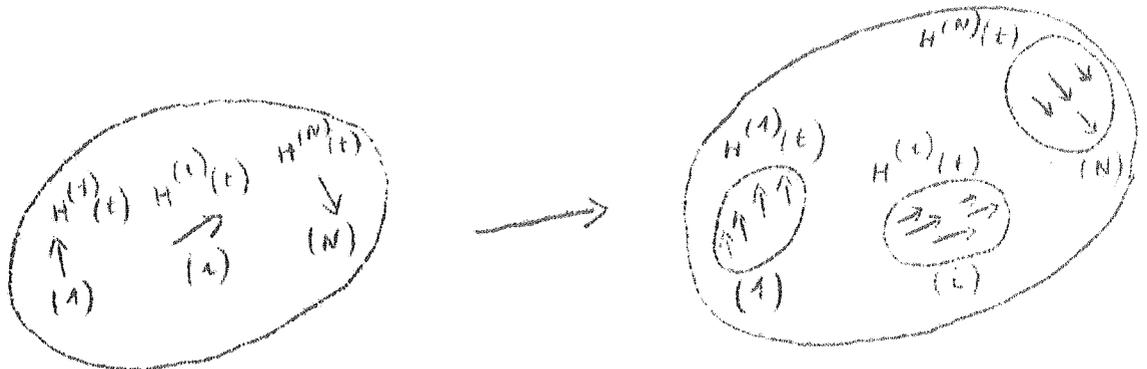
- Le spin (i) est soumis à H_0 et à $H^{(i)}(t)$. $H^{(i)}(t)$ n'a aucune raison à l'instant t d'avoir la même valeur que $H^{(j)}(t)$ où $j \neq i$.

Ceci complique un peu le problème, car nous ne sommes pas dans le cas étudié au chapitre III du précédent exposé où nous avons un ensemble de spins indépendants soumis tous à la même perturbation.

Il faut donc étudier l'évolution de chaque spin individuellement, puis moyenner sur l'ensemble des spins.

- L'état initial du spin (i) est représenté par une matrice densité $\rho^{(i)}(0)$. Cette matrice est-elle la matrice associée à un état bien défini du spin, ou à un mélange statistique d'états. (Exposé précédent, chapitre IV).

Vu le très grand nombre des spins, il est impossible de connaître exactement l'état initial réel de chacun d'entre eux. Nous les représenterons donc chacun par un mélange statistique d'états. C'est-à-dire qu'à chaque spin (i), nous associons un ensemble de spins se trouvant chacun dans un état bien défini et satisfaisant à toutes les données que l'on connaît sur le spin (i). Les propriétés et l'évolution moyenne de cet ensemble statistique associé au spin (i), représenteront le maximum d'informations que l'on peut avoir sur le spin (i). Ce procédé est très général en mécanique statistique.



- L'évolution de l'ensemble statistique (j) sous l'influence de la perturbation $H^{(j)}(t)$ est décrite par

$$i \frac{d \tilde{\rho}^{(j)}}{dt} = \left[H^{(j)}(t), \tilde{\rho}^{(j)}(t) \right] \quad (6)$$

Nous allons intégrer l'équation (6) par approximations successives.

Ordre 0 $\tilde{\rho}^{(j)}(t) = \tilde{\rho}^{(j)}(0) + \dots$

Ordre 1 On remplace dans le 2e membre de (6), $\tilde{\rho}^{(j)}(t)$ par

l'approximation d'ordre 0
 (7) $\tilde{\rho}^{(j)}(t) = \tilde{\rho}^{(j)}(0) - i \int_0^t [\tilde{H}^{(j)}(t'), \tilde{\rho}^{(j)}(0)] dt' + \dots$

Ordre 2 On remplace dans le 2e membre de (6) $\tilde{\rho}^{(j)}(t)$ par

l'approximation d'ordre 1 (7). Il vient

(8)
$$\begin{aligned} \tilde{\rho}^{(j)}(t) = & \tilde{\rho}^{(j)}(0) - i \int_0^t [\tilde{H}^{(j)}(t'), \tilde{\rho}^{(j)}(0)] dt' \\ & - \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' [\tilde{H}^{(j)}(t'), [\tilde{H}^{(j)}(t''), \tilde{\rho}^{(j)}(0)]] \\ & + \dots \end{aligned}$$

Décrivons (8) par rapport à t ; il vient

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{\rho}^{(j)}}{dt} = & -i [\tilde{H}^{(j)}(t), \tilde{\rho}^{(j)}(0)] \\ & - \int_0^t dt' [\tilde{H}^{(j)}(t), [\tilde{H}^{(j)}(t'), \tilde{\rho}^{(j)}(0)]] + \dots \end{aligned}$$

Faisons le changement de variables $\tau = t - t'$

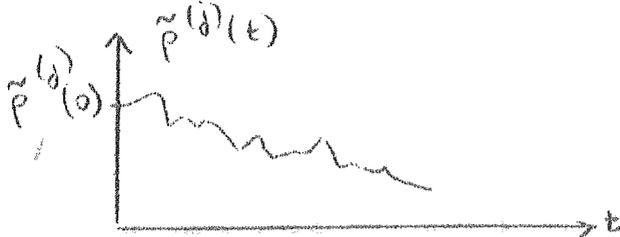
dans la 2e intégrale. Il vient finalement

(9)
$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{\rho}^{(j)}}{dt} = & -i [\tilde{H}^{(j)}(t), \tilde{\rho}^{(j)}(0)] \\ & - \int_0^t d\tau [\tilde{H}^{(j)}(t), [\tilde{H}^{(j)}(t-\tau), \tilde{\rho}^{(j)}(0)]] + \dots \end{aligned}$$

2) Evolution de l'ensemble des spins.

- $\tilde{H}^{(j)}(t)$ étant un Hamiltonien aléatoire, $\tilde{P}^{(j)}(t)$ va

être une matrice aléatoire.



- Ce que l'on observe en fait, ce n'est pas $\tilde{P}^{(j)}(t)$,

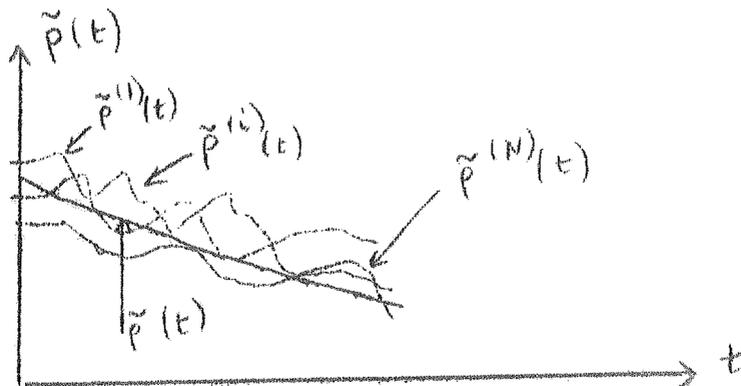
mais la moyenne des $\tilde{P}^{(j)}(t)$ que nous désignerons par $\tilde{P}(t)$

$$\tilde{P}(0) = \frac{1}{N} \left[\tilde{P}^{(1)}(0) + \dots + \tilde{P}^{(N)}(0) \right] \quad (10)$$

$$\tilde{P}(t) = \frac{1}{N} \left[\tilde{P}^{(1)}(t) + \dots + \tilde{P}^{(N)}(t) \right]$$

Le problème est de déterminer $\tilde{P}(t)$ en fonction de

$\tilde{P}(0)$.



Il faut donc moyenner les 2 membres de l'expression (9)

par rapport à l'indice j .

- Au 2e membre de cette expression, nous avons des produits de la forme

$$\tilde{\rho}^{(i)}(0) \tilde{H}^{(i)}(t) \quad \text{ou} \quad \tilde{\rho}^{(i)}(0) \tilde{H}^{(i)}(t) \tilde{H}^{(i)}(t - \tau)$$

Aussi, nous allons commencer par établir la propriété suivante relative à la moyenne du produit de 2 quantités.

Théorème.

Si 2 grandeurs A⁽ⁱ⁾ et B⁽ⁱ⁾ sont indépendantes.
Moyenne de A⁽ⁱ⁾ B⁽ⁱ⁾ = Moyenne de A⁽ⁱ⁾ x Moyenne de B⁽ⁱ⁾

Soient en effet p(a,b) la probabilité pour que les grandeurs A et B aient les valeurs a et b. Comme ces grandeurs sont indépendantes, p(a,b) est égal au produit de p(a) par π(b) où p(a) est la probabilité pour que A ait la valeur a et π(b) pour que B ait la valeur b.

La valeur moyenne de AB est donc

$$\int ab p(a) \pi(b) da db = \int a p(a) da \times \int b \pi(b) db = \bar{A} \times \bar{B}$$

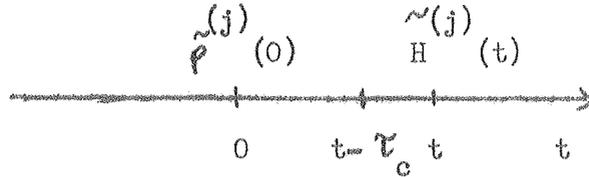
ce qui démontre le résultat.

- Pour pouvoir donc moyenner le 2e membre de (9) indépendamment par rapport aux $\tilde{\rho}^{(i)}(0)$ et $\tilde{H}^{(i)}(0)$ et $\tilde{H}^{(i)}(t)$ et faire apparaître ainsi $\tilde{\rho}^{(j)}(0)$ dans ce 2e membre. Il faudrait que les $\tilde{\rho}^{(j)}(0)$ et les $\tilde{H}^{(j)}(t)$ soient indépendants.

Nous allons montrer qu'il en est bien ainsi si $t \gg \tau_c$, où τ_c est le temps de corrélation de $\tilde{H}^{(j)}(t)$.

En effet $\tilde{\rho}^{(j)}(0)$ dépend des valeurs de $H^{(j)}(\theta)$ où $\theta \leq 0$, puisque c'est $H^{(j)}(\theta)$ où $\theta \leq 0$ qui a déterminé son évolution.

Mais d'après la définition de τ_c , $H^{(j)}(t)$ ne se souvient plus de $H^{(j)}(t-\tau)$ dès que $\tau \geq \tau_c$.



Donc dès que t sera grand devant τ_c , $H^{(j)}(t)$ ne se souviendra plus de $H^{(j)}(0)$ et à fortiori de $H^{(j)}(\theta)$ où $\theta \leq 0$.
Donc, dès que $t \geq \tau_c$, $H^{(j)}(t)$ et $\tilde{\rho}^{(j)}(0)$ sont indépendants.

Nous nous supposons placés dans ce cas. On peut donc moyenner indépendamment par rapport à $\tilde{\rho}^{(j)}(0)$ et $H^{(j)}(t)$, ce qui donne

$$(11) \quad \frac{d\tilde{\rho}^{(j)}(t)}{dt} = -i \left[\overline{H(t)}, \tilde{\rho}^{(j)}(0) \right] - \int_0^t d\tau \left[\overline{H(t)}, \left[\overline{H(t-\tau)}, \tilde{\rho}^{(j)}(0) \right] \right] + \dots$$

Le symbole $\overline{\quad}$ signifie moyenne sur les $H^{(j)}$ seulement

$$\overline{H} = \frac{1}{N} \left[H^{(1)} + \dots + H^{(N)} \right]$$

$$\overline{H(t) H(t-\tau)} = \frac{1}{N} \left[H^{(1)}(t) H^{(1)}(t-\tau) + \dots + H^{(N)}(t) H^{(N)}(t-\tau) \right]$$

- On peut toujours supposer que $\overline{H}(t)$ est nul, c'est-à-dire que la moyenne de tous les éléments de matrice de $\overline{H}(t)$ est nulle. Si cette moyenne n'était pas nulle, on peut toujours la réintroduire dans l'Hamiltonien principal H (voir appendice 1).

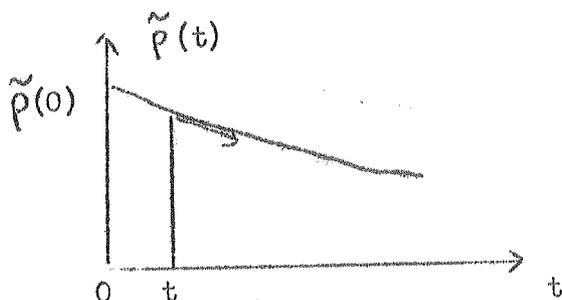
(11) devient alors

$$\frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = - \int_0^t d\tau \left[\tilde{H}(t), [\tilde{H}(t-\tau), \tilde{\rho}(0)] \right] + \dots \quad (12)$$

$t \gg \tau_c$

L'effet de la perturbation $\tilde{H}(t)$ est donc un effet du 2e ordre.

- Nous allons encore transformer l'équation (12). Cette équation donne en principe l'évolution de la matrice densité $\tilde{\rho}(t)$ représentant l'ensemble des spins en fonction du temps et de $\tilde{\rho}(0)$.



Si t est suffisamment voisin de 0, $\tilde{\rho}(t)$ sera très voisin de $\tilde{\rho}(0)$ et la vitesse d'évolution $\frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt}$ ne sera pas considérablement changée si dans le 2e membre de (12) on change $\tilde{\rho}(0)$ par $\tilde{\rho}(t)$.

Encore faut-il que la condition t suffisamment voisin de 0 pour que $\tilde{\rho}(t)$ soit très voisin de $\tilde{\rho}(0)$ ne soit pas contradictoire avec la condition $t \gg \tau_c$, condition de validité de (12).

Calculons d'après (12) un ordre de grandeur de

$$\frac{\tilde{\rho}(t) - \tilde{\rho}(0)}{\tilde{\rho}(0)}$$

$$\frac{d \tilde{p}(t)}{dt} \sim \tilde{p}(0) \int_0^t \overline{\tilde{H}(t) \tilde{H}(t-\tau)} d\tau$$

$\tilde{H}(t)$ n'a aucun souvenir de $\tilde{H}(t-\tau)$ si $\tau \gg \tau_c$.

Donc $\overline{\tilde{H}(t) \tilde{H}(t-\tau)} = 0$ si $\tau \gg \tau_c$. Donc l'ordre de grandeur de $\int_0^t \overline{\tilde{H}(t) \tilde{H}(t-\tau)} d\tau$ est $\overline{H^2} \tau_c$ où $\overline{H^2}$ est la valeur quadratique moyenne de la perturbation H .

$$\text{Donc } \frac{d \tilde{p}(t)}{dt} \sim \tilde{p}(0) \cdot \overline{H^2} \tau_c \text{ et}$$

$$\frac{\tilde{p}(t) - \tilde{p}(0)}{\tilde{p}(0)} \sim \overline{H^2} \tau_c t$$

La condition $\tilde{p}(t)$ voisin de $\tilde{p}(0)$ s'écrit donc

$$t \ll \frac{1}{\overline{H^2} \tau_c}$$

Comme d'autre part, $t \gg \tau_c$, pour que les 2 conditions ne soient pas incompatibles, il faut que

$$\frac{1}{\overline{H^2} \tau_c} \gg \tau_c \quad \text{c'est-à-dire encore}$$

$$\boxed{\overline{H^2} \tau_c^2 \ll 1} \quad (13)$$

La condition (13) sera supposée toujours réalisée dans la suite. Cette condition porte le nom de condition de "retrécissement par le mouvement". Sa signification physique exacte sera donnée plus loin.

(12) s'écrit donc :

$$\frac{d \tilde{\rho}(t)}{dt} = - \int_0^t \left[\tilde{H}(t), \left[\tilde{H}(t-\tau), \tilde{\rho}(t) \right] \right] d\tau + \dots \quad (14)$$

$t \gg \tau_c \quad \overline{H^2 \tau_c^2} \ll 1 \quad t \ll \frac{1}{H^2 \tau_c}$

- L'argument utilisé plus haut selon lequel $\tilde{H}(t) \tilde{H}(t-\tau)$ était nul si $\tau \geq \tau_c$, peut être utilisé encore pour transformer (14).

En effet, quand la variable d'intégration τ parcourt l'intervalle d'intégration $0 - t$, l'intégrant est toujours nul sauf dans l'intervalle $0 - \tau_c$. Donc si $t \gg \tau_c$, on peut remplacer la limite supérieure de l'intégrale t par $+\infty$.

$$\frac{d \tilde{\rho}(t)}{dt} = - \int_0^{\infty} \left[\tilde{H}(t), \left[\tilde{H}(t-\tau), \tilde{\rho}(t) \right] \right] d\tau + \dots \quad (15)$$

- Enfin on peut montrer que dans (15), le terme du 3e ordre est, en ordre de grandeur, $\sqrt{H^2 \tau_c}$ fois plus petit que le terme du 2e ordre et ainsi de suite $A_n \sim \sqrt{H^2 \tau_c} A_{n-1}$

La condition (13) étant supposée réalisée, nous limiterons donc le développement (15) au 1er terme, non nul, c'est-à-dire le terme du 2e ordre.

En résumé, l'équation d'évolution de l'ensemble des spins sous l'influence de la relaxation est :

$$\frac{d \tilde{\rho}(t)}{dt} = - \int_0^{\infty} \left[\tilde{H}(t), \left[\tilde{H}(t-\tau), \tilde{\rho}(t) \right] \right] d\tau$$

$t \gg \tau_c \quad t \ll \frac{1}{H^2 \tau_c}$
 $\overline{H^2 \tau_c^2} \ll 1$

(16)

(Rappelons encore que le symbole \sim représente une moyenne sur les \tilde{H}^i et non sur $\tilde{\rho}$)

Remarque :

Nous avons transformé l'équation (6) en l'équation (9) de façon à faire apparaître $\tilde{\rho}^{(j)}(0)$ plutôt que $\tilde{\rho}^{(j)}(t)$ au 2e membre. Puis, nous avons fait des moyennes sur l'équation (9), ce qui nous a conduit à l'équation (12). Enfin, dans (12), nous avons remplacé $\tilde{\rho}^{(j)}(0)$ par $\tilde{\rho}^{(j)}(t)$ ce qui nous a conduit à l'équation (14).

Ce procédé peut paraître bizarre. Pourquoi ne pas opérer directement sur l'équation (6); c'est-à-dire effectuer toutes les opérations à l'instant t sans passer au préalable par l'instant $t = 0$?

Ceci provient de ce que $\tilde{H}^{(j)}(t)$ et $\tilde{\rho}^{(j)}(t)$ n'étant pas indépendants, on ne peut pas moyennner le 2e membre de (6) indépendamment par rapport à $\tilde{H}^{(j)}(t)$ et $\tilde{\rho}^{(j)}(t)$ et donc faire apparaître $\tilde{\rho}^{(j)}(t)$ au 2e membre de (6). (Si l'on pouvait faire un tel moyennage, on arriverait d'ailleurs à un résultat absurde

$$\frac{d\tilde{\rho}^{(j)}(t)}{dt} = \left[\tilde{H}^{(j)}(t), \tilde{\rho}^{(j)}(t) \right] = 0 \quad \text{car } \overline{\tilde{H}^{(j)}(t)} = 0$$

Equations de relaxation.

- Nous allons maintenant expliciter davantage l'équation condensée (16).

En développant le double commutateur, il vient :

$$\frac{d\tilde{\rho}}{dt} = \int_0^\infty d\tau \left[\frac{\tilde{H}(t) \tilde{H}(t-\tau) \tilde{\rho}(t) - \tilde{H}(t) \tilde{\rho}(t) \tilde{H}(t-\tau)}{\tilde{H}(t-\tau) \tilde{\rho}(t) \tilde{H}(t) + \tilde{\rho}(t) \tilde{H}(t-\tau) \tilde{H}(t)} \right] \quad (17)$$

- Prenons les éléments de matrice des 2 membres de (17) entre les états m et n. Il vient en utilisant la règle de multiplication des matrices

$$\frac{d\tilde{\rho}_{mn}}{dt} = \int_0^\infty d\tau \sum_{Kl} \left[\frac{\tilde{H}_{mK}(t) \tilde{H}_{Kl}(t-\tau) \tilde{\rho}_{ln}(t) - \tilde{H}_{mK}(t) \tilde{\rho}_{Kl}(t) \tilde{H}_{ln}(t-\tau)}{\tilde{H}_{mK}(t-\tau) \tilde{\rho}_{Kl}(t) \tilde{H}_{ln}(t) + \tilde{\rho}_{mK}(t) \tilde{H}_{Kl}(t-\tau) \tilde{H}_{ln}(t)} \right]$$

Les moyennes ne portent que sur les H. Il vient donc

$$\frac{d\tilde{\rho}_{mn}}{dt} = \sum_{Kl} \left[\tilde{\rho}_{ln}(t) \int_0^\infty d\tau \frac{\tilde{H}_{mK}(t) \tilde{H}_{Kl}(t-\tau)}{mK \quad Kl} - \tilde{\rho}_{Kl}(t) \int_0^\infty d\tau \frac{\tilde{H}_{mK}(t) \tilde{H}_{ln}(t-\tau)}{mK \quad ln} \right. \\ \left. + \tilde{\rho}_{mK}(t) \int_0^\infty d\tau \frac{\tilde{H}_{Kl}(t-\tau) \tilde{H}_{ln}(t)}{Kl \quad ln} + \tilde{\rho}_{Kl}(t) \int_0^\infty d\tau \frac{\tilde{H}_{mK}(t-\tau) \tilde{H}_{ln}(t)}{mK \quad Kl} \right] \quad (18)$$

- Toutes les intégrales de l'expression (18) sont de la forme

$$J_{rsuv}(t) = \int_0^\infty d\tau \frac{\tilde{H}_{rs}(t) \tilde{H}_{uv}(t-\tau)}{rs \quad uv}$$

Quelle est la dépendance en t d'une telle intégrale ?

Nous avons vu à propos de la représentation interaction que

$$\begin{cases} \tilde{H}_{rs}(t) = H_{rs}(t) e^{i(E_r - E_s)t} \\ \tilde{H}_{uv}(t) = H_{uv}(t) e^{i(E_u - E_v)t} \end{cases}$$

Donc $J_{rsuv}(t)$ s'écrit

$$J_{rsuv}(t) = e^{i(E_r - E_s + E_u - E_v)t} \int_0^\infty d\tilde{t} e^{-i(E_u - E_v)\tilde{t}} \frac{H_{rs}(t) H_{uv}(t-\tilde{t})}{rs \quad uv} \quad (19)$$

Or d'après les hypothèses faites sur H (fonction de variable aléatoire stationnaire, voir appendice 1) $H_{rs}(t) H_{uv}(t-\tilde{t})$

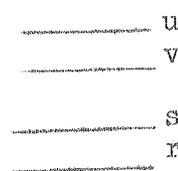
ne dépend que de $t - (t - \tilde{t})$ c'est-à-dire de \tilde{t} . Donc, la seule dépendance

en t de $J_{rsuv}(t)$ est

$$e^{i(E_r - E_s + E_u - E_v)t}$$

- Si $E_r - E_s + E_u - E_v = 0$, c'est-à-dire si les niveaux r et s et v et u sont séparés par la même énergie, J_{rsuv} ne dépend pas de t .

Un tel terme est dit séculaire.



- Si dans le système (13), on ne tenait compte que des termes séculaires, on aurait un système différentiel linéaire à coefficients constants.

Les $\tilde{p}_{mn}(t)$ solutions de ce système seraient alors des superpositions d'exponentielles (physiquement décroissantes) avec des constantes de temps T d'ordre de grandeur $\frac{1}{T} = H^2 \tau_c$

La correction à la variation dans le temps de $\tilde{p}_{mn}(t)$: $\frac{d\tilde{p}_{mn}}{dt}$, due aux termes non séculaires va être de l'ordre de grandeur

du produit d'un terme oscillant $e^{i(E_r - E_s + E_u - E_v)t}$, par une des fonctions $\tilde{\rho}_{KL}(t)$ déterminée en ne tenant compte que des termes séculaires et variant donc avec une constante de temps de l'ordre de

$$T = \frac{1}{H^2 \tau_c} .$$

Si cette constante de temps est grande devant la période de l'exponentielle $\frac{1}{E_r - E_s + E_u - E_v}$, l'exponentielle aura oscillé un grand nombre de fois alors que $\tilde{\rho}_{KL}(t)$ aura peu varié. Le produit des 2 quantités sera donc nul en moyenne et l'effet des termes non séculaires sera négligeable.

- Nous supposons que les niveaux d'énergie sont tels que toutes les quantités $E_r - E_s + E_u - E_v$ quand elles ne sont pas nulles, sont grandes devant $H^2 \tau_c$. Dans ce cas, l'effet des termes non séculaires sera négligeable et on pourra réécrire le système (18) en ne tenant compte que des termes séculaires.

Interprétation physique de la condition précédente.

- Portons les niveaux d'énergie $E_r, E_s, E_u, E_v \dots$ du spin. Nous supposons qu'aucun de ces niveaux n'est dégénéré.



En l'absence de toute interaction avec le réseau, chacun de ces niveaux d'énergie a une largeur infiniment fine.

Un spectre de résonance magnétique à niveau de radiofréquence extrêmement bas donnerait une série de raies infiniment fines situées à des fréquences égales aux différences d'énergie des niveaux pris 2 à 2.

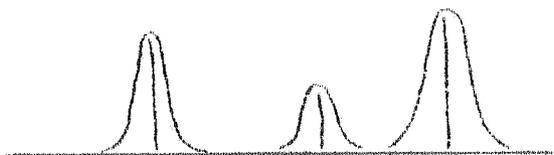
Etant donné un couple de 2 niveaux r et s , il lui correspond une raie à la fréquence $E_r - E_s$. S'il n'y a pas d'autres couples de niveaux u, v tels que $E_u - E_v = E_s - E_r$, la raie est dite simple.

S'il existe plusieurs couples de niveaux tels que $E_u - E_v = E_s - E_r$, la raie est dite multiple, le degré de multiplicité étant égal au nombre de couples de niveaux.

L'interaction avec le réseau va donner une certaine largeur à chaque niveau, donc à chaque raie simple ou multiple.

Nous verrons plus loin que l'ordre de grandeur de cette largeur est l'inverse du temps de décroissance des éléments de la matrice densité, c'est-à-dire $H^2 \tau_c$.

La condition énoncée plus haut revient donc à dire que les écarts entre les différentes raies du spectre sont grands devant la largeur des raies. 2 raies différentes n'empiètent pas l'une sur l'autre. Dans ce cas, on n'a pas à étudier l'effet sur une raie (simple ou multiple) des ailes d'une autre.



Forme séculaire du système des équations de relaxation.

- Le système (18) s'écrit en utilisant la définition des J_{rsuv} .

$$\frac{d\tilde{P}_{mn}}{dt} = \sum_{K\ell} \left[J_{mKK\ell} \tilde{P}_{\ell n} - J_{mK\ell n} \tilde{P}_{K\ell} - J_{\ell n m K} \tilde{P}_{K\ell} + J_{\ell n K \ell} \tilde{P}_{mK} \right]$$

Nous allons réécrire ce système en ne tenant compte que des termes séculaires.

Terme $J_{mKK\ell}$

$$E_m - E_K + E_K - E_\ell = 0 \quad \text{Donc } E_\ell = E_m$$

Donc l'indice ℓ est confondu avec m puisque nous supposons les niveaux d'énergie non dégénérés.

$$J_{mKK\ell} \longrightarrow J_{mKKm}$$

Ecrivons symboliquement $K = m + p$



Cette expression voulant dire que le niveau K est séparé du niveau m par l'énergie p .

$$\begin{aligned} J_{mKKm} &= J_{m \ m+p \ m+p \ m} \\ &= \int_0^\infty d\tau \frac{H(t) H(t-\tau)}{m \ m+p \ m+p \ m} e^{ip\tau} \\ &= \int_0^\infty d\tau \frac{\langle m | H(t) | m+p \rangle \langle m+p | H(t-\tau) | m \rangle}{m \ m+p \ m+p \ m} e^{ip\tau} \end{aligned}$$

$\langle m | H(t) | m+p \rangle \langle m+p | H(t-\tau) | m \rangle$ est la fonction de corrélation de l'élément de matrice $\langle m | H(t) | m+p \rangle$. D'après les hypothèses faites sur H , c'est une fonction réelle et paire de τ . L'intégrale écrite plus haut peut donc se mettre sous la forme (en séparant partie réelle et imaginaire) :

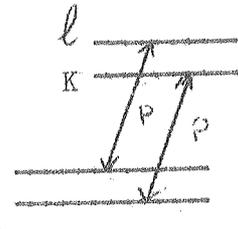
$$J_{m \ m+p \ m+p \ m} = \Gamma_{mn}^p + i I_{mn}^p$$

$$\Gamma_{mn}^p = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle m | H(t) | m+p \rangle \langle m+p | H(t-\tau) | m \rangle e^{ip\tau} d\tau$$

$$I_{mn}^p = \int_0^{\infty} \langle m | H(t) | m+p \rangle \langle m+p | H(t-\tau) | m \rangle \sin p\tau d\tau$$
(20)

Terme $J_{mK \ell n}$.

$$\frac{E_K - E_m}{\hbar} = \frac{E_\ell - E_n}{\hbar}$$



Si nous posons donc comme plus haut $n = m$

$K = m+p$, nous avons aussi $\ell = n+p$

Le terme séculaire $J_{mK \ell n}$ s'écrit donc

$$J_{m \ m+p \ n+p \ n} = \int_0^{\infty} \langle m | H(t) | m+p \rangle \langle n+p | H(t-\tau) | n \rangle e^{ip\tau} d\tau$$

$\langle m | H(t) | m+p \rangle \langle n+p | H(t-\tau) | n \rangle$ étant une fonction paire et réelle de τ , on peut effectuer la même transformation que plus haut et écrire

$$J_{m \ m+p \ n+p \ n} = \Gamma_{mn}^p + i I_{mn}^p$$

$$\Gamma_{mn}^p = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle m | H(t) | m+p \rangle \langle n+p | H(t-\tau) | n \rangle e^{ip\tau} d\tau$$

$$I_{mn}^p = \int_0^{\infty} \langle m | H(t) | m+p \rangle \langle n+p | H(t-\tau) | n \rangle \sin p\tau d\tau$$
(21)

Terme J l_{nmK}

$$E_n - E_l = E_m - E_K \quad \begin{matrix} l = n+p \\ K = m+p \end{matrix}$$

Le terme J l_{nmK} s'écrit donc

$$J_{n+p \ n \ m \ m+p} = \int_0^{\infty} \frac{\langle n+p | H(t) | n \rangle \langle m | H(t-\tau) | m+p \rangle e^{-ip\tau}}{d\tau}$$

Par la même transformation que plus haut, ceci peut se mettre sous la forme d'une somme de 2 intégrales

$$\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\langle n+p | H(t) | n \rangle \langle m | H(t-\tau) | m+p \rangle e^{-ip\tau}}{d\tau} - i \int_0^{\infty} \frac{\langle n+p | H(t) | n \rangle \langle m | H(t-\tau) | m+p \rangle \sin p\tau}{d\tau}$$

La 2e intégrale est égale à $-I_{mn}^p$.

Dans la 1ère, si on change τ en $-\tau$, puis que dans $\langle \rangle \langle \rangle$ on remplace dans les 2 crochets t par $t-\tau$, ce qui ne change rien à la valeur de $\langle \rangle \langle \rangle$ on retrouve Γ_{mn}^p .

Donc le terme J l_{nmK} est égal à

$$\boxed{J_{n+p \ n \ m \ m+p} = \Gamma_{mn}^p - i I_{mn}^p} \quad (22)$$

où Γ_{mn}^p et I_{mn}^p sont donnés par les équations (21).

Terme J l_{nKl}

Même transformation que pour le terme J l_{mKl} .

$$K = n \quad l = n+q$$

$$J_{n+q \ n \ n \ n+q} = \int_0^{\infty} \frac{\langle n+q | H(t) | n \rangle \langle n | H(t-\tau) | n+q \rangle e^{-iq\tau}}{d\tau}$$

$$\begin{aligned}
 J_{n+q, n, n, n+q} &= \Gamma_{mn}^q - i I_{mn}^q \\
 \Gamma_{mn}^q &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\langle n | H(t) | n+q \rangle \langle n+q | H(t-\tau) | n \rangle}{e^{iq\tau}} d\tau \\
 I_{mn}^q &= \int_0^{\infty} \frac{\langle n | H(t) | n+q \rangle \langle n+q | H(t-\tau) | n \rangle}{\sin q\tau} d\tau
 \end{aligned} \tag{23}$$

Finalment, en ne tenant compte que des termes séculaires, ce qui est valable si la séparation des raies est grande devant leur largeur, le système (18) s'écrit :

$$\begin{aligned}
 \frac{d\tilde{\rho}_{mn}}{dt} &= -\tilde{\rho}_{mn} \left[\left(\sum_p \Gamma_{mm}^p + \sum_q \Gamma_{mn}^q \right) + i \left(\sum_p I_{mm}^p - \sum_q I_{mn}^q \right) \right] \\
 &\quad + 2 \sum_p \Gamma_{mn}^p \tilde{\rho}_{m+p, n+p} \\
 \Gamma_{mm}^p &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\langle m | H(t) | m+p \rangle \langle m+p | H(t-\tau) | m \rangle}{e^{ip\tau}} d\tau \\
 \Gamma_{mn}^p &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\langle m | H(t) | m+p \rangle \langle n+p | H(t-\tau) | n \rangle}{e^{ip\tau}} d\tau \\
 I_{mm}^p &= \int_0^{\infty} \frac{\langle m | H(t) | m+p \rangle \langle m+p | H(t-\tau) | m \rangle}{\sin p\tau} d\tau
 \end{aligned} \tag{24}$$

Les Γ_{mm}^p , Γ_{mn}^p , I_{mm}^p ... sont des quantités réelles

indépendantes du temps.

Le système 24 est un système différentiel linéaire du 1er degré à coefficients constants.

Résumé des conditions de validité du système 24.

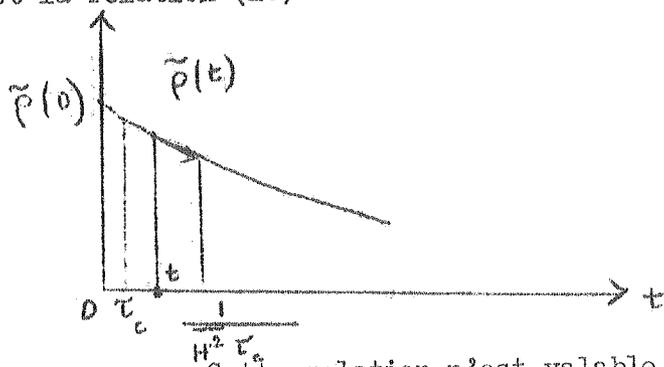
Résumons ce que nous avons fait dans ce paragraphe en rappelant les conditions de validité.

- Nous avons supposé réalisée la condition de rétrécissement par le mouvement

$$\overline{H^2 \tau_c^2} \ll 1$$

Ceci nous a permis d'établir une relation entre la vitesse de variation de $\tilde{\rho}(t)$ à l'instant t : $\frac{d\tilde{\rho}}{dt}$ et $\tilde{\rho}(t)$.

C'est la relation (16)



Cette relation n'est valable que pour

$$\tau_c < t < \frac{1}{H^2 \tau_c}$$

- Puis nous avons supposé que les écarts des différentes raies du spectre étaient grands devant la quantité $\overline{H^2 \tau_c}$ (que nous verrons plus tard être l'ordre de grandeur de la largeur de raie). Ce qui nous a permis d'obtenir le système (24) où les coefficients sont des quantités indépendantes du temps.

Cette 2^e condition entraîne donc que la relation entre $\frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt}$ et $\tilde{\rho}(t)$ est une relation indépendante du temps.

Il n'y a donc plus besoin d'imposer à t la condition $\tau_c < t < \frac{1}{H^2 \tau_c}$. En effet, si t ne satisfait pas à cette condition,

on peut choisir une nouvelle origine des temps tels que la relation

$\tau_c < t' < \frac{1}{H^2 \tau_c}$ soit satisfaite et on pourra alors établir les relations (24) qui ne seront pas changées puisque les coefficients ne dépendent pas du temps.

- Les seules conditions de validité de (24) sont donc au nombre de 2

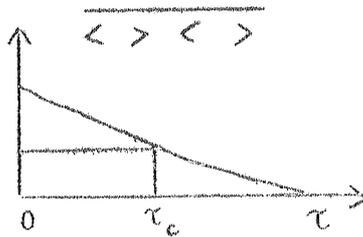
1) $H^2 \tau_c^2 \ll 1$
2) Ecart des raies $\gg H^2 \tau_c$

(25)

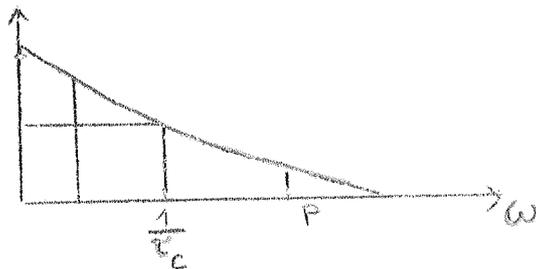
Nous avons donc le résultat suivant :

La probabilité de transition par unité de temps, sous l'influence de l'Hamiltonien aléatoire $H(t)$, entre 2 niveaux m et $m+p$ séparés par l'énergie p , est égale à la valeur de la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de l'élément de matrice de H entre les 2 niveaux, transformée de Fourier prise à la fréquence correspondant à la différence d'énergie des 2 niveaux.

- Ce résultat est satisfaisant physiquement : D'après la définition du temps de corrélation τ_c , la fonction de corrélation $\overline{\langle m|H(t)|m+p \rangle \langle m+p|H(t-\tau)|m \rangle}$ a pour largeur τ_c .



Sa transformée de Fourier a pour largeur $\frac{1}{\tau_c}$



La probabilité de transition par unité de temps étant égale à la transformée de Fourier prise à la fréquence p de la transition, on voit que cette probabilité de transition sera grande ou petite suivant que p est petit ou grand devant $\frac{1}{\tau_c}$.

Ceci est bien conforme à la 4^{ème} relation d'incertitude de Heisenberg : l'interaction du spin avec l'Hamiltonien durant un temps de l'ordre de τ_c , la conservation de l'énergie pour le spin n'est assurée qu'à $\frac{1}{\tau_c}$ près. Autrement dit, l'énergie du spin peut varier d'une quantité qui peut valoir jusqu'à $\frac{1}{\tau_c}$. Ainsi les transitions de fréquence p ne pourront devenir possibles que lorsque $\frac{1}{\tau_c}$ sera égal ou supérieur à p .

Evolution des éléments non diagonaux.

- Avant tout, faisons la remarque suivante : Les éléments non diagonaux ne sont couplés par les équations (24) qu'aux éléments non diagonaux. De même, les éléments diagonaux ne sont couplés qu'aux éléments diagonaux.

Donc si la matrice densité à l'instant initial est diagonale, elle le restera constamment au cours du temps.

Autrement dit, s'il n'y a pas de cohérence au début, ce n'est pas l'interaction avec le réseau, interaction aléatoire et sans corrélation d'un spin à l'autre qui va l'introduire ensuite. Ce résultat est satisfaisant.

- Nous allons maintenant distinguer le cas d'une raie simple et d'une raie multiple.

Cas d'une raie simple.

- Etant donné le couple de niveaux m, n , ayant la différence d'énergie $m-n$, il n'y a pas d'autres couples de niveaux $m+p, n+p$ ayant la même différence d'énergie.

Dans l'équation (24), l'expression $2 \sum_p \tilde{\rho}_{m+p, n+p} \Gamma_{mn}^p$ se réduit au terme $p = 0$

-(24) devient alors

$$\frac{d \tilde{\rho}_{mn}}{dt} = -\tilde{\rho}_{mn} \left[\Gamma_{mm}^0 + \Gamma_{nn}^0 - 2 \Gamma_{mn}^0 + \sum_{p \neq 0} \Gamma_{mm}^p + \sum_{q \neq 0} \Gamma_{nn}^q \right] - i \tilde{\rho}_{mn} \left[\sum_p I_{mm}^p - \sum_q I_{nn}^q \right]$$

Posons

(27)

$$\left\{ \begin{array}{l} A = \Gamma_{mm}^0 + \Gamma_{nn}^0 - 2 \Gamma_{mn}^0 + \sum_{p \neq 0} \Gamma_{mm}^p + \sum_{q \neq 0} \Gamma_{nn}^q \\ B = \sum_p I_{mm}^p - \sum_q I_{nn}^q \end{array} \right.$$

Avec ces définitions de A et B, on a :

$$\frac{d \tilde{\rho}_{mn}}{dt} = - (A + iB) \tilde{\rho}_{mn}$$

L'intégration de cette équation est immédiate et donne

$$\tilde{\rho}_{mn}(t) = \tilde{\rho}_{mn}(0) e^{-(A + iB)t}$$

Interprétation de B.

- B représente un shift de la raie mn.

En effet, $\tilde{\rho}_{mn}(t)$ représente la matrice densité en représentation interaction, c'est-à-dire la matrice densité une fois que le mouvement dû à l'Hamiltonien statique H_0 est éliminé.

Revenons à $\rho_{mn}(t)$. Nous avons vu plus haut (équation (2)) que :

$$\rho_{mn}(t) = \tilde{\rho}_{mn}(t) e^{-i(E_m - E_n)t}$$

- En l'absence d'interaction avec le réseau,

$$\tilde{\rho}_{mn}(t) = \tilde{\rho}_{mn}(0)$$

Donc

$$\rho_{mn}(t) = \rho_{mn}(0) e^{-i(E_m - E_n)t}$$

Le facteur oscillant de $\rho_{mn}(t)$ représente le déphasage dû à la différence d'énergie entre m et n. Le module de ρ_{mn} ne change pas au cours du temps.

- En présence d'interaction avec le réseau,

$$\tilde{\rho}_{mn}(t) = \tilde{\rho}_{mn}(0) e^{-(A + iB)t}$$

Donc

$$\rho_{mn}(t) = \rho_{mn}(0) e^{-At} e^{-i(E_m - E_n + B)t}$$

L'exposant de l'exponentielle représente la nouvelle différence d'énergie entre m et n qui est shiftée de B.

Le module de $\rho_{mn}(t)$ décroît dans le temps avec la constante de temps $\frac{1}{A}$.

D'après l'expression de B : $B = \sum_p I_{mm}^p - \sum_q I_{nn}^q$, on voit que le niveau m est shifté de $\sum_p I_{mm}^p$, le niveau n de I_{nn}^q .

Remarquons que I_{mm}^0 et I_{nn}^0 sont nuls car dans les relations de définition (20) $\sin p\tau$ est nul si $p = 0$. Les déplacements d'énergie sont donc

(28)

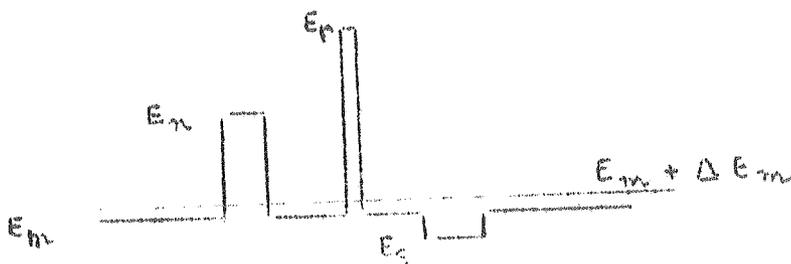
$$\Delta E_m = \sum_{p \neq 0} \int_0^\infty \langle m | H(t) | m+p \rangle \langle m+p | H(t-\tau) | m \rangle \sin p\tau d\tau$$

et une expression analogue pour ΔE_n .

- L'explication physique de ce shift est la suivante :

Il représente la self-énergie du niveau m en présence de l'interaction avec le réseau. Ce phénomène est analogue au déplacement d'un niveau atomique excité par interaction avec le champ électromagnétique du vide, déplacement dû à l'émission et à l'absorption par l'atome de photons virtuels.

Une image physique simple est la suivante :



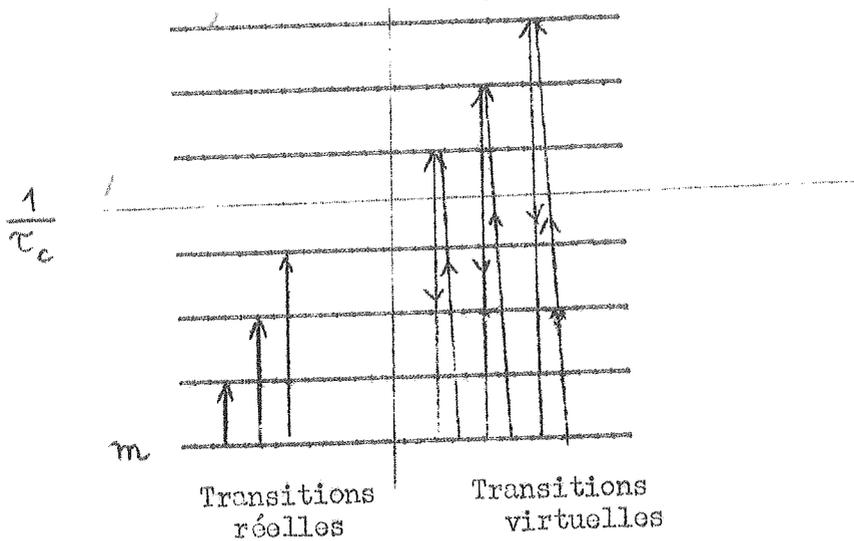
Le spin étant dans l'état E_m peut effectuer des transitions virtuelles vers d'autres états, c'est-à-dire qu'il peut brusquement, à instant donné, partir dans un autre état E_n , y rester un temps qui en vertu de la 4^{ème} relation d'incertitude ne peut dépasser $\frac{1}{E_n - E_m}$ puis retomber dans l'état E_m .

Par suite de ces transitions virtuelles, l'énergie moyenne de l'état m aura varié de ΔE_m .

Comme d'autre part le spin peut effectuer des transitions réelles à partir du niveau m , il importe de bien distinguer entre les transitions virtuelles et les transitions réelles.

D'après l'étude précédente faite sur les probabilités de transitions, les transitions réelles à partir du niveau m ne sont possibles que pour les niveaux distants de m d'au plus $\frac{1}{\tau_c}$. Donc

les transitions virtuelles à considérer pour le shift ΔE_m sont les transitions vers des niveaux distants de m de plus de $\frac{1}{\tau_c}$.



- Vérifions cette manière de voir les choses sur l'équation (28).

Prenons un modèle pour représenter la fonction de corrélation $\langle m|H(t)|m+p\rangle \langle m+p|H(t-\tau)|m\rangle$. (voir appendice 1).
 $\langle m|H(t)|m+p\rangle \langle m+p|H(t-\tau)|m\rangle = \langle m|H(t)|m+p\rangle \langle m+p|H(t)|m\rangle e^{-\frac{t}{\tau_c}}$

L'intégrale en τ de (28) est alors simplement $\int_0^\infty e^{-\frac{\tau}{\tau_c}} \sin p\tau d\tau$ que l'on calcule aisément et qui vaut :

$$\frac{p \tau_c^2}{1 + p^2 \tau_c^2} = \frac{1}{p} \left[1 - \frac{1}{1 + p^2 \tau_c^2} \right]$$

L'expression de ΔE_m devient alors

(28 bis)
$$\Delta E_m = \sum_{p \neq 0} \frac{\langle m|H(t)|m+p\rangle \langle m+p|H(t)|m\rangle}{p} \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + p^2 \tau_c^2} \right)$$

Si τ_c est très grand devant $1/p$, nous retrouvons la formule classique des perturbations du 2e ordre classique. Toutes les transitions sont virtuelles puisque un Hamiltonien statique ne peut induire de transitions réelles.

Si τ_c est fini, nous voyons que le terme $1 - \frac{1}{1 - p^2 \tau_c^2}$ va différencier 2 sortes de transition, celles pour lesquelles $p \tau_c \ll 1$ auquel cas ce terme vaudra 0; et celles pour lesquelles $p \tau_c \gg 1$ pour lesquels ce terme vaudra 1.

Nous voyons donc bien que la seule contribution à ΔE_m est celle des transitions virtuelles telles que nous les avons définies plus haut, c'est-à-dire les transitions $p \gg \frac{1}{\tau_c}$.

- Nous comparerons le shift B à la largeur de la raie une fois que nous aurons étudié A. Nous verrons que ce shift est en général très petit devant la largeur.

Nous avons développé en détail l'étude de B pour étudier la notion de transition virtuelle lorsque des transitions réelles existent.

Interprétation de A.

$$A = \Gamma_{mm}^0 + \Gamma_{nn}^0 - 2\Gamma_{mn}^0 + \sum_{p \neq 0} \Gamma_{mm}^p + \sum_{q \neq 0} \Gamma_{nn}^q$$

A représente l'inverse de la constante de temps avec laquelle disparaît la cohérence entre 2 niveaux par suite de la relaxation.

- L'interprétation de $2 \Gamma_{mm}^p$ donnée plus haut : probabilité par unité de temps d'une transition entre m et m+p, montre que l'expression $\sum_{p \neq 0} \Gamma_{mm}^p + \sum_{q \neq 0} \Gamma_{nn}^q$ représente la moitié de probabilité qu'un atome situé dans le niveau m ou n quitte ce niveau sous l'influence de la relaxation.

Cette quantité peut s'écrire $\frac{1}{2} \left(\frac{1}{T_m} + \frac{1}{T_n} \right)$ où T_m et T_n sont les durées de vie des niveaux m et n.

Ce nombre représente la probabilité par unité de temps d'arrachement à la superposition cohérente mn.

- Reste le terme $\Gamma_{mm}^0 + \Gamma_{nn}^0 - 2 \Gamma_{mn}^0$. Pour l'interpréter nous allons le mettre d'abord sous une autre forme. Il s'écrit :

$$\int_0^{\infty} d\tau \left[\overline{\langle m | H(t) | m \rangle \langle m | H(t-\tau) | m \rangle} + \overline{\langle n | H(t) | n \rangle \langle n | H(t-\tau) | n \rangle} - 2 \overline{\langle m | H(t) | m \rangle \langle n | H(t-\tau) | n \rangle} \right]$$

Mais $2 \overline{\langle m | H(t) | m \rangle \langle n | H(t-\tau) | n \rangle}$ peut s'écrire aussi

$$\overline{\langle m | H(t) | m \rangle \langle n | H(t-\tau) | n \rangle} + \overline{\langle m | H(t-\tau) | m \rangle \langle n | H(t) | n \rangle}$$

puisque ces 2 quantités ne dépendent que de τ .

Ceci nous permet alors de mettre $\Gamma_{mm}^0 + \Gamma_{nn}^0 - 2 \Gamma_{mn}^0$

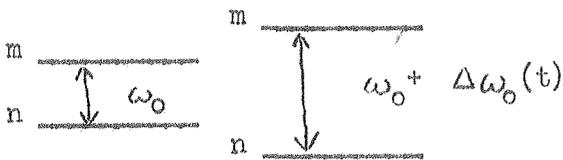
sous la forme :

$$\int_0^{\infty} d\tau \overline{\Delta\omega_0(t) \Delta\omega_0(t-\tau)} \quad \text{avec :}$$

$$\Delta\omega_0(t) = \langle m | H(t) | m \rangle - \langle n | H(t) | n \rangle$$

(29)

- $\Delta\omega_0(t)$ a l'interprétation suivante :



Soit ω_0 la différence d'énergie entre les états propres m et n de l'Hamiltonien statique H_0 .

A l'instant t le système est soumis à l'Hamiltonien $H_0 + H(t)$.

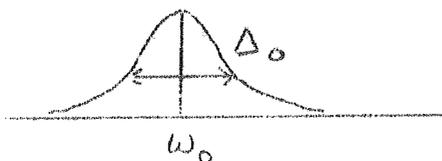
Figeons le système à cet instant, c'est-à-dire que nous considérons la perturbation H comme une perturbation statique conservant la valeur $H(t)$ qu'elle a au moment où l'on fige le système.

$\langle m|H(t)|m \rangle$ et $\langle n|H(t)|n \rangle$ représentent les déplacements au 1er ordre des niveaux m et n sous l'effet de cette perturbation statique et $\Delta\omega_0(t)$ la variation correspondante de ω_0 .

Le système étant figé, on peut utiliser l'image du champ local. Chaque spin voit, en plus du champ statique H_0 un champ local qui déplace sa fréquence de résonance.

Si on moyenne ces déplacements de fréquence sur l'ensemble des spins, on trouve 0 : $\overline{\Delta\omega_0(t)} = 0$ d'après les hypothèses faites sur $H(t)$.

Si l'on trace en fonction de la fréquence, le nombre de spins résonnants, on a une courbe dont le barycentre est en ω_0 .



La largeur de cette courbe peut être définie comme la racine carrée de la valeur moyenne du carré de $\Delta\omega_0(t)$.

$$\Delta_0 = \sqrt{\overline{\Delta\omega_0(t)^2}}$$

L'ordre de grandeur de Δ_0 est $\sqrt{H^2}$

Par suite du mouvement, le spin ne va pas voir une perturbation statique mais une perturbation variable $H(t)$.

Si cette perturbation a une variation très lente, le spin aura le temps de suivre. Il suivra par continuité l'état propre de $H_0 + H(t)$, déterminé en considérant à chaque t , $H(t)$ comme statique.

Si la perturbation a une variation très rapide, le spin ne pourra pas suivre. Il restera donc dans un état propre de H_0 .

La vitesse de variation de la perturbation est caractérisée par Δ_0 et τ_c . En effet la perturbation a changé entièrement au bout d'un temps qui est de l'ordre de τ_c et l'amplitude de ce changement est de l'ordre de Δ_0 , c'est-à-dire de $\sqrt{H^2}$.

La condition de passage rapide sera donc $\Delta_0 \tau_c \ll 1$ ou encore $\sqrt{H^2} \tau_c \ll 1$.

Nous interprétons donc physiquement la condition de "rétrécissement par le mouvement", condition de validité du calcul du chapitre II.

Cette condition exprime que l'interaction du spin avec le réseau fluctue assez rapidement pour que le spin n'ait pas le temps de suivre. (Insistons bien sur le fait que pour exprimer cette condition, il faut comparer τ_c à $\sqrt{H^2}$, qui est l'amplitude moyenne de la

variation de la perturbation et non à la fréquence ω_0 séparant les niveaux d'énergie du spin).

- La condition de rétrécissement par le mouvement étant supposée réalisée dans cette étude, il s'ensuit que les niveaux m et n vont varier très peu. L'étalement en fréquence pour l'ensemble des spins sera plus petit que Δ_0 .

D'après l'expression (29) établie plus haut, cet étalement vaut

$$\Delta = \int_0^{\infty} d\tau \overline{\Delta\omega_0(t) \Delta\omega_0(t-\tau)}$$

Le temps de corrélation étant τ_c , $\overline{\Delta\omega_0(t) \Delta\omega_0(t-\tau)}$

est nul dès que $\tau \gg \tau_c$. Prenons un modèle raisonnable.

$$\begin{aligned} \overline{\Delta\omega_0(t) \Delta\omega_0(t-\tau)} &= \overline{\Delta\omega_0(t) \Delta\omega_0(t) e^{-\frac{\tau}{\tau_c}}} \\ &= \Delta_0^2 e^{-\frac{\tau}{\tau_c}} \end{aligned}$$

Il vient pour Δ

$$\Delta = \Delta_0^2 \int_0^{\infty} e^{-\frac{\tau}{\tau_c}} d\tau = \Delta_0^2 \tau_c$$

$$\Delta = \Delta_0 \cdot \Delta_0 \tau_c$$

L'étalement des niveaux est donc considérablement réduit puisque $\Delta_0 \tau_c \ll 1$, par rapport à l'étalement que l'on calculerait en supposant figé le système. C'est le rétrécissement par le mouvement.

Résumons l'étude du terme A.

- A décrit la disparition de la cohérence entre m et n par suite de la relaxation. On pose souvent $A = \frac{1}{T_2}$.

L'étude précédente nous a permis de distinguer dans $\frac{1}{T_2}$

2 termes :

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{T_m} + \frac{1}{T_n} \right) + \Delta$$

- Le 1er terme $\frac{1}{2} \left(\frac{1}{T_m} + \frac{1}{T_n} \right)$ représente la dispari-

tion de la cohérence, due à la durée de vie finie des niveaux m et n. (C'est la contribution au temps de relaxation transversal du temps de relaxation longitudinal).

- Le 2e terme représente la disparition de la cohérence pour les spins qui n'ont pas effectué de transition. (Il est appelé pour cette raison terme adiabatique).

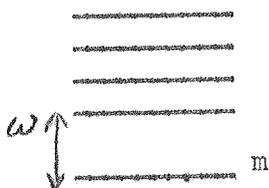
Cette disparition de cohérence est due au fait que par suite de la relaxation, la fréquence de résonance n'est pas la même pour tous les spins mais présente un étalement Δ .

Au bout d'un temps $T_2 = \frac{1}{\Delta}$ les phases se seront brouillées et la cohérence aura disparu.

Δ n'est pas égal à l'étalement Δ_0 en réseau rigide. Il y a rétrécissement par le mouvement $\Delta = \Delta_0^2 \tau_c$.

Comparaison du shift et de la largeur.

- Nous allons montrer que le shift est en général petit devant la largeur.



Appelons ω la distance de m au niveau le plus voisin de m.

- Si $\omega \ll \frac{1}{\tau_c}$, la plupart des transitions partant de m seront réelles. Il n'y aura donc pas de transitions virtuelles et le shift qui est déterminé par les transitions virtuelles sera petit devant la largeur qui renferme une part due aux transitions réelles (terme $\frac{1}{2} \left(\frac{1}{T_m} + \frac{1}{T_n} \right)$).

- Si $\omega \gg \frac{1}{\tau_c}$, toutes les transitions seront virtuelles. L'ordre de grandeur de ΔE_m est d'après (28 bis) $\Delta E_m \sim \frac{\overline{H^2}}{\omega}$.

Mais A se réduit alors au terme adiabatique Δ et l'ordre de grandeur de la largeur est $\Delta \simeq \Delta_0^2 \tau_c \simeq \overline{H^2} \tau_c$.

La largeur est donc $\omega \tau_c$ fois plus grande que le shift dans ce 2e cas ($\omega \tau_c \gg 1$).

- Si $\omega \tau_c$ est de l'ordre de 1, le shift peut être de l'ordre de grandeur de la largeur.

Cas d'une raie multiple.

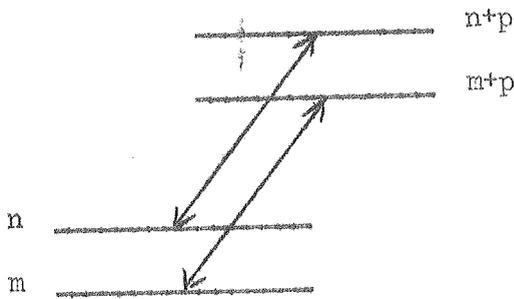
- Le système (24) s'écrit alors

$$\frac{d\tilde{p}_{mn}}{dt} = - (\Lambda_{mn} + iB_{mn}) \tilde{p}_{mn} + 2 \sum_{p \neq 0} \Gamma_{mn}^p \tilde{p}_{m+p, n+p} \quad (30)$$

$$\Lambda_{mn} = \Gamma_{mm}^0 + \Gamma_{nn}^0 - 2 \Gamma_{mn}^0 + \sum_{p \neq 0} \Gamma_{mm}^p + \sum_{q \neq 0} \Gamma_{nn}^q$$

$$B_{mn} = \sum_p I_{mm}^p - \sum_q I_{nn}^q$$

$$2 \Gamma_{mn}^p = \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau e^{ip\tau} \frac{\langle m | H(t) | m+p \rangle \langle n+p | H(t-\tau) | n \rangle}{\tau}$$



- A_{mn} et B_{mn} ont la même forme que plus haut dans le cas d'une raie simple.

Nous négligeons les termes $i \tilde{B}_{mn}$ qui vont introduire des shifts qui, comme nous l'avons vu plus haut, sont en général toujours petits devant la largeur.

- Quant à A_{mn} , on ne peut plus l'interpréter comme la constante de décroissance de $\tilde{\rho}_{mn}$, car les $\tilde{\rho}_{mn}$ sont liés en plus par le terme $2 \rho_{mn}^P$ aux termes $\tilde{\rho}_{m+p, n+p}$.

Comment interpréter ce nouveau terme :

Il représente le fait qu'un atome dans une superposition cohérente des états $m+p$ et $n+p$ peut, par interaction avec le réseau effectuer une transition vers une superposition cohérente des états m et n , ce qui va modifier le bilan de disparition de cohérence entre les états m et n .

Un atome dans une ~~super~~superposition cohérente de $m+p$ et $n+p$, et arraché à cette superposition cohérente, n'est pas forcément perdu pour la cohérence. Il peut se retrouver dans une superposition cohérente de m et n , en gardant le souvenir de la précédente.

Comme la différence d'énergie ω_0 entre m et n est égale à la différence d'énergie entre m+p et n+p, une expérience de résonance magnétique à la fréquence ω_0 sera sensible à ce phénomène.

Ce phénomène rappelle un peu celui de la diffusion multiple cohérente.

Dans ce dernier en effet, la cohérence passe de l'état excité d'un atome A à l'état excité d'un atome B par l'intermédiaire du champ de rayonnement.

Ici, par contre la cohérence passe d'un couple de niveaux de l'atome A à un autre couple de niveaux du même atome séparé par la même énergie.

- Désignons par μ le couple mn. Il y a autant de μ différents qu'il y a de couples différents ayant la même différence d'énergie que mn. Le nombre de ces couples est égal à la multiplicité de la raie.

Le système (30) peut s'écrire en posant

$$\begin{aligned} \tilde{P}_{mn} &= \tilde{P}_\mu & \tilde{P}_{m+p, n+p} &= \tilde{P}_\nu \\ A_{mn} &= A_{\mu\mu} & 2 \Gamma_{mn}^p &= A_{\mu\nu} \end{aligned}$$

$$\frac{d\tilde{P}_\mu}{dt} = A_{\mu\mu} \tilde{P}_\mu + \sum_{\nu \neq \mu} A_{\mu\nu} \tilde{P}_\nu$$

$$= \sum_{\nu} A_{\mu\nu} \tilde{P}_\nu$$

$$\boxed{\frac{d\tilde{P}_\mu}{dt} = \sum_{\nu} A_{\mu\nu} \tilde{P}_\nu}$$

(31)

(31) n'est rien d'autre que (30) avec des notations différentes . Mais cette présentation montre que les constantes de temps de décroissance des $\tilde{\rho}_\mu$ ne sont pas uniques. Ce sont les valeurs propres de la matrice $A_{\mu\nu}$.

La matrice $A_{\mu\nu}$, appelée encore matrice d'élargissement a été introduite par Ayant (Journal de Physique 16, 1955, 411) qui a démontré que toutes ses valeurs propres étaient négatives, ce qui est satisfaisant physiquement .

Chaque $\tilde{\rho}_\mu$, c'est-à-dire chaque $\tilde{\rho}_{mn}$ est donc une superposition d'exponentielles décroissantes, le nombre de ces exponentielles étant égal à la multiplicité de la raie et les constantes de temps étant égales aux valeurs propres de la matrice d'élargissement.

APPENDICE I

FONCTIONS ALÉATOIRES (Cours Abragam,
chapitre 6)

Fonction aléatoire.

- Soit $y(t)$ cette fonction aléatoire dépendant du temps.

La valeur y qu'elle prend à un instant t est définie par une loi de probabilité $p(y, t)$.

$p(y, t)$ est la probabilité pour que la fonction aléatoire prenne la valeur y à l'instant t .

- Valeur moyenne de $y(t)$ à l'instant t :

$$\overline{y(t)} = \int y p(y, t) dy.$$

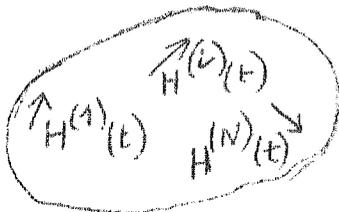
Fonction de fonction aléatoire.

- C'est une fonction de $y(t)$: $f[y(t)]$

C'est une fonction de t par l'intermédiaire de y :

$$\overline{f(t)} = \int f(y) p(y, t) dy$$

Exemple :



Les éléments de matrice de $H^{(i)}(t)$ hamiltonien d'interaction du spin (i) avec le réseau, sont fonction des angles polaires θ et φ de l'axe de la molécule si on prend l'exemple donné page 2 .

Par suite des chocs, ces angles polaires sont des fonctions aléatoires du temps. La valeur de ces angles polaires pour chacun des spins (1) (2)... (N) sera différente à l'instant t et la répartition de ces valeurs sera justement la loi de probabilité de θ ou de φ

à l'instant t , si le nombre N des spins est très grand.

On peut, par exemple, supposer que toutes les valeurs de θ et φ sont également probables.

Les éléments de matrice de $H^{(i)}(t)$ étant fonction de θ et φ sont aussi des fonctions aléatoires. La valeur moyenne de ces éléments de matrice est égale à la moyenne prise sur l'ensemble des spins :

$$\langle n | H(t) | m \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle n | H^{(i)}(t) | m \rangle$$

Notions de corrélation.

- Si $y(t)$ a pris la valeur y , à l'instant t , cela aura une répercussion sur les valeurs qu'elle prendra aux instants ultérieurs.

Ainsi dans l'exemple précédent, si l'axe de la molécule a une certaine orientation à l'instant t , θ, φ , il faudra attendre un certain temps pour que cette direction ait notablement changé. (Dans l'exemple considéré, ce temps est de l'ordre du temps séparant 2 collisions).

- On exprime ce fait en disant que les valeurs $y(t)$ de la fonction aléatoire correspondant à des instants t différents, ne sont pas en général des variables aléatoires indépendantes mais présentent une corrélation et on définit cette corrélation par $p(y_1 t_1; y_2 t_2)$ qui est la probabilité pour que y prenne la valeur y_1 à l'instant t_1 et y_2 à l'instant t_2 .

S'il n'y avait pas de corrélation, la probabilité pour que y prenne la valeur y_1 à l'instant t_1 et y_2 à l'instant t_2 serait simplement le produit de la probabilité pour que y prenne la valeur y_1 à

l'instant t_1 par la probabilité qu'il prenne la valeur y_2 à l'instant t_2 .

On aurait dans ce cas de non corrélation :

$$p(y_1, t_1; y_2, t_2) = p(y_1, t_1) \cdot p(y_2, t_2)$$

Fonctions aléatoires stationnaires.

- Ce sont des fonctions invariantes par un changement de l'origine des temps. Autrement dit, encore :

$$\left\{ \begin{array}{l} p(y, t) \text{ est indépendant du temps.} \\ p(y_1, t_1, y_2, t_2) \text{ ne dépend de } t_1 \text{ et de } t_2 \text{ que par la différence} \\ t_2 - t_1 = \tau \text{ et s'écrit donc} \\ p(y_1, y_2, \tau) \end{array} \right.$$

- On suppose en plus qu'il y a symétrie entre le passé et l'avenir, c'est-à-dire que

$$p(y_1, y_2; \tau) = p(y_1, y_2; -\tau) = p(y_2, y_1; \tau)$$

- Ces conditions sont supposées remplies dans tout l'exposé.

Autrement dit, si l'interaction d'un spin avec le réseau varie avec le temps et varie d'un spin à l'autre, la loi de probabilité et les valeurs moyennes sont les mêmes tout au long du temps et il y a symétrie entre le passé et l'avenir.

Ainsi donc, $\langle n | H(t) | n \rangle$ ne dépend pas du temps. On peut toujours supposer que cette moyenne est nulle. Si ce n'était pas le cas, comme c'est une quantité indépendante du temps, on peut la réintroduire dans l'hamiltonien principal et retrancher à $H(t)$ cette moyenne constante.

Fonction de corrélation.

- Etant donnée la fonction aléatoire $f(y)$, on appelle fonction de corrélation relative aux instants t_1 et t_2 de $f(y)$

$$G(t_1, t_2) = \overline{f(t_1) f^*(t_2)} = \iint p(y_1, t_1; y_2, t_2) f(y_1) f^*(y_2) dy_1 dy_2$$

La fonction aléatoire étant stationnaire, $G(t_1, t_2)$ ne dépend que de $t_1 - t_2 = \tau$: $G(\tau)$.

Le fait que

$$p(y_1, y_2, \tau) = p(y_1, y_2 - \tau) = p(y_2, y_1, \tau)$$

entraîne que la fonction de corrélation est une fonction paire et réelle de τ , ce que l'on voit en changeant τ en $-\tau$, y_1 en y_2 dans la relation de définition de $G(t_1, t_2)$.

- Reprenons l'exemple pris plus haut. Quelle est la fonction

de corrélation de l'élément de matrice de H. C'est

$$\langle n | H(t) | n \rangle \langle n | H(t-\tau) | n \rangle = \sum_{i=1}^N \langle n | H^{(i)}(t) | n \rangle \langle n | H^{(i)}(t-\tau) | n \rangle$$

C'est une fonction paire et réelle de τ (elle ne dépend pas de t).

Si τ est suffisamment grand pour qu'il n'y ait plus de corrélation entre $H^{(i)}(t)$ et $H^{(i)}(t-\tau)$ alors la moyenne du produit est égale au produit des moyennes. (voir théorème démontré page 11).

Comme $\langle n | H(t) | n \rangle = 0$, la fonction de corrélation est alors nulle.

Le temps de corrélation est le temps τ_c au delà duquel il n'y a plus de corrélation entre $H(t)$ et $H(t-\tau)$. Autrement dit encore $H(t)$ change complètement au bout d'un temps de l'ordre de τ_c .

APPENDICE II

REPRESENTATION INTERACTION

- Sachant que l'équation d'évolution de ρ est

$$\boxed{\frac{i}{dt} \frac{d\rho}{dt} = [H_0 + H, \rho]} \quad (1)$$

Quelle est l'équation d'évolution de $\tilde{\rho}$ où $\tilde{\rho}$ est la matrice reliée à ρ par

$$\boxed{\tilde{\rho}_{mn}(t) = \rho_{mn}(t) e^{i(E_m - E_n)t}} \quad (2)$$

- D'après (1), on a :

$$i \frac{d\rho_{mn}}{dt} = (H_0 \rho)_{mn} - (\rho H_0)_{mn} + (H \rho)_{mn} - (\rho H)_{mn}$$

Nous avons vu page 5 que

$$(H_0 \rho)_{mn} - (\rho H_0)_{mn} = (E_m - E_n) \rho_{mn}$$

On a donc

$$\boxed{i \frac{d\rho_{mn}}{dt} - (E_m - E_n) \rho_{mn} = \sum_K H_{mK} \rho_{Kn} - \sum_l \rho_{ml} H_{ln}} \quad (3)$$

- Mais d'après (2)

$$\frac{d\tilde{\rho}_{mn}}{dt} = e^{i(E_m - E_n)t} \left[\frac{d\rho_{mn}}{dt} + i(E_m - E_n) \rho_{mn} \right]$$

L'équation (3) s'écrit donc :

$$i \frac{d\tilde{\rho}_{mn}}{dt} = e^{i(E_m - E_n)t} \left[\sum_K H_{mK} \rho_{Kn} - \sum_l \rho_{ml} H_{ln} \right]$$

$$= \sum_K e^{iE_m t} H_{mK} e^{-iE_K t} e^{iE_K t} \rho_{Kn} e^{-iE_n t} - \sum_l e^{iE_m t} \rho_{ml} e^{-iE_l t} e^{iE_l t} H_{ln} e^{-iE_n t}$$

En posant

$$\begin{cases} \tilde{H}_{mK} = H_{mK} e^{i(E_n - E_K)t} \\ \tilde{\rho}_{Kn} = \rho_{Kn} e^{i(E_K - E_n)t} \\ \tilde{H}_{ln} = H_{ln} e^{i(E_l - E_n)t} \\ \tilde{\rho}_{ml} = \rho_{ml} e^{i(E_m - E_l)t} \end{cases}$$

il vient :

$$\frac{i d \tilde{\rho}_{mn}}{dt} = \sum_K \tilde{H}_{mK} \tilde{\rho}_{Kn} - \sum_l \tilde{\rho}_{ml} \tilde{H}_{ln}$$

$$\boxed{i \frac{d \tilde{\rho}}{dt} = [\tilde{H}, \tilde{\rho}]}$$

Ce qui démontre le résultat.