

**Zeitschrift:** Archives des sciences et compte rendu des séances de la Société  
**Band:** 38 (1985)  
**Heft:** 2

**Artikel:** Quelle mécanique quantique pour la résonance magnétique nucléaire ?  
**Autor:** Lenk, Rudolf  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-740473>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 06.10.2024

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

Arch. Sc. Genève	Vol. 38	Fasc. 2	pp. 203-214	1985
------------------	---------	---------	-------------	------

**Séance du 9 mai 1985**

# QUELLE MÉCANIQUE QUANTIQUE † POUR LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE ?

PAR

**Rudolf LENK \***

## ABSTRACT

The recent development of the Nuclear Magnetic Resonance (N.M.R.) domain has obliged the theoretical physics to elaborate new methods for the study of transitory states and irreversibility.

In order to illustrate this kind of problems, we introduce in this paper first the spin Hamiltonian and the quantum operators. The application of the latter is demonstrated by the procedure of the spectral line narrowing.

Next, the quantum theory of irreversibility and spin relaxation is developed using the non-equilibrium density operators.

Finally, the application of the quantum projectors and the memory function method is also presented.

## 1. INTRODUCTION

Avant 1945, la Mécanique Quantique était orientée vers l'étude des états stationnaires et des mouvements réversibles, ignorant l'existence des régimes transitoires et des phénomènes stochastiques et irréversibles. Plus tard, les résultats expérimentaux concernant la relaxation des spins nucléaires et le développement récent de la Biophysique ont orienté la microphysique dans de nouvelles directions.

Notons que la Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N.) en régime pulsé représente un moyen efficace pour créer facilement les états « hors d'équilibre », dont le retour vers l'équilibre (la relaxation) est détectable de façon très précise.

\* Laboratoire de Physiologie Végétale, Pavillon des Isotopes de l'Université, CH-1211 Genève 4.

† Félix BLOCH (1905-1983) Memorial Lecture.

La théorie de la relaxation nucléaire a été élaborée à la suite de différentes approches [1-6]. Il faut souligner que la méthode de la « réponse linéaire » de KUBO et TOMITA [2], originalement développée pour la R.M.N. a été finalement appliquée à d'autres phénomènes irréversibles.

La R.M.N. concerne le spin des noyaux atomiques qui est un phénomène relativiste. Pour éviter l'application de l'équation de Dirac, on peut se placer selon le point de vue de Pauli, qui traite le spin comme un moment cinétique, sans s'interroger sur son origine. L'introduction du spin revient à ajouter à une particule élémentaire un quatrième degré de liberté [7] et l'état du système sera caractérisé par les valeurs propres de quatre observables indépendantes.

L'interprétation théorique des résultats expérimentaux en R.M.N. est élaborée à un niveau plus élevé que dans tout autre domaine de la physique moderne. Un lien étroit existe entre la théorie et l'expérience du fait d'un développement très approfondi des procédures théoriques concernant le moment cinétique [8-10].

La première étape de la théorie de la R.M.N. est la dérivation de l'Hamiltonien de spin [11]. Dans cette approche, l'Hamiltonien total,  $\hat{H}$ , est déterminé à l'aide de quatre contributions principales :

$$\hat{H} = \hat{H}_Z + \hat{H}_{rf} + \hat{H}_o + \hat{H}_{in} \quad (1)$$

où  $\hat{H}_Z$  concerne l'effet de Zeeman,  $\hat{H}_{rf}$  la source des radiofréquences excitantes,  $\hat{H}_o$  le réservoir thermique (le réseau) et  $\hat{H}_{in}$  concerne l'interaction du système des spins avec son réservoir,  $\hat{H}_{in} = \hat{H}'_{in} + \hat{H}''_{in}$ .

Généralement, l'Hamiltonien de spin est déterminé par le produit scalaire :

$$\hat{H} = \sum_{k=-2}^{k=2} (-1)^k \hat{A}_k^{(2)} F_{-k}^{(2)}(t) \quad (2)$$

où  $\hat{A}$  est un opérateur tensoriel irréductible d'ordre 2, agissant sur les coordonnées du spin et  $F(t)$  est une fonction tensorielle, dépendante du temps.

## 2. ÉTATS TRANSITOIRES DES SPINS

2.1. *Equation de Liouville-v. Neumann.* Puisque les états transitoires sont dépendants du temps, la dynamique des spins est gouvernée par l'équation de Liouville-v. Neumann (LN) dans la représentation de Heisenberg :

$$\hbar \partial_t \hat{H}_Z = i [\hat{H}, \hat{H}_Z] \quad (3)$$

Cette équation est encore réversible par rapport au temps. En utilisant l'Hamiltonien total, donné par (1), l'équation (3) devient :

$$\hbar \partial_t \hat{H}_Z = i [\hat{H}_{rf}, \hat{H}_Z] + i [\hat{H}''_{in}, \hat{H}_Z] \quad (4)$$

où  $\hat{H}''_{in}$  est la contribution non-séculaire de l'Hamiltonien de l'interaction, déterminée par (2), pour  $k = \pm 2$  et  $\pm 1$ .

Le premier commutateur de (4) correspond à l'absorption d'énergie des radio-fréquences (RF) dans le système des spins et le second détermine la relaxation. D'autre part,  $[\hat{H}_z, \hat{H}_o] = 0$ , parce que le système des spins et le réservoir thermique possèdent un système de base commun.

Le cas le plus simple de la dynamique des spins représente la précession de Larmor. Elle est décrite par l'équation suivante:

$$\hbar \partial_t \hat{I}_z = i [\hat{H}, \hat{I}_z] \tag{5}$$

En résolvant les commutateurs, on obtient finalement:

$$\partial_t \hat{I}_z = \gamma (\hat{I}_x B_y - \hat{I}_y B_x) = \gamma (\hat{I} \times \vec{B})_z \tag{6}$$

Cette relation représente une description quantique de la précession de Larmor autour de l'axe z. Ceci est un exemple d'un phénomène réversible et conservatif.

2.2. *Opérateur densité.* Ce formalisme a été introduit en Mécanique Quantique par v. Neumann et appliqué à la théorie de la R.M.N. par BLOCH [1]. L'opérateur densité sert à déterminer les moyennes des opérateurs quantiques:

$$\langle \hat{A} \rangle = Tr \hat{\rho} \hat{A} \tag{7}$$

Dans la théorie quantique de la relaxation des spins il y a en principe trois catégories d'opérateur densité:

a) Avant l'application de l'impulsion d'excitation (fig. 1), le système des spins se trouve à la température du réservoir thermique,  $T_o$ . L'opérateur densité d'équilibre  $\hat{\rho}_{eq}$  est alors déterminé par la distribution de Boltzmann:

$$\hat{\rho}_{eq} = Z^{-1} \exp(-\beta_o \hat{H}_z) \tag{8}$$

où  $Z$  est la fonction de partition et  $\beta_o = 1/kT_o$ .

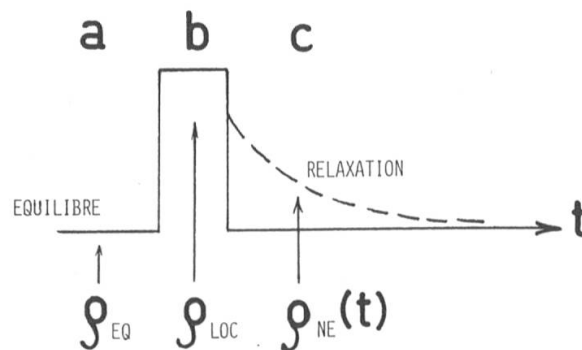


FIG. 1. — Trois catégories d'opérateur densité, appliqué dans la théorie de la relaxation, concernant a: état de l'équilibre ( $\rho_{eq}$ ); b: l'équilibre « local » ( $\rho_{loc}$ ); c: état de non-équilibre ( $\rho_{ne}$ ).

Dans ce langage, la moyenne de l'aimantation dans la direction  $z$  est déterminée par

$$M_z = \gamma \hbar \langle \hat{I}_z \rangle = \gamma \hbar \text{Tr} \hat{\rho}_{eq} \hat{I}_z \quad (9)$$

Le calcul de la trace de (9) donne finalement :

$$M_z = C_u B_o / T_o \quad (10)$$

où  $B_o$  est le champ magnétique dans la direction de l'axe  $z$  et  $C_u = \gamma^2 \hbar^2 I(I+1)/3k$  (constante de Curie).

b) L'impulsion d'énergie conduit à l'augmentation de la température de spin et le système se trouve dans l'état d'équilibre « local » [3], décrit par :

$$\rho_{loc} = Z^{-1} \exp(-\beta_s \hat{H}_z - \beta_o \hat{H}_o - \beta_o \hat{H}_{in}) \quad (11)$$

avec  $\beta_s < \beta_o$ .

Ceci détermine une « moyenne locale » :

$$\langle \hat{A} \rangle_{loc} = \text{Tr} \hat{\rho}_{loc} \hat{A} \quad (12)$$

c) Après la fin d'excitation pulsée, les spins relaxent. L'état de non-équilibre est donc caractérisé par un opérateur de non-équilibre,  $\hat{\rho}_{ne}(t)$  (fig. 1). Par conséquent, la moyenne d'une observable relaxante s'écrit :

$$\langle \hat{A} \rangle_{ne}(t) = \text{Tr} \hat{\rho}_{ne}(t) \hat{A} \quad (13)$$

L'évolution temporelle de l'opérateur densité est déterminée par l'équation de LN dans la représentation de Schrödinger :

$$\partial_t \hat{\rho}(t) = -i [\hat{H}, \hat{\rho}] / \hbar \quad (14)$$

avec la solution :

$$\hat{\rho}(t) = \hat{U}(t_o, t) \hat{\rho}(t_o) \hat{U}^\dagger(t_o, t) \quad (15)$$

où  $\hat{U}(t_o, t)$  est l'opérateur unitaire d'évolution dans le temps, avec  $\hat{U} \hat{U}^{-1} = \hat{U} \hat{U}^\dagger = 1$ , [7] déterminé par :

$$\hat{U}(t_o, t) = \exp(-i \hat{H} t / \hbar) \quad (16)$$

Dans cette relation, l'Hamiltonien  $\hat{H}$  est indépendant du temps.

2.3. *Opérateur d'entropie.* Dans ce langage on peut aussi définir l'opérateur d'entropie. En utilisant l'expression « classique » pour l'entropie statistique on obtient :

$$S = \langle \hat{\eta} \rangle = \text{Tr} \hat{\eta} \hat{\rho} = -k \text{Tr} \hat{\rho} \ln \hat{\rho} \quad (17)$$

L'opérateur d'entropie est donné par:  $\hat{\eta} = -k \ln \hat{\rho}$ . Ajoutons que l'opérateur d'entropie obéit à l'équation de LN dans la représentation de Schrödinger.

2.4. *Superopérateurs (tétradiques)*. L'équation de LN (14) peut être réécrite à l'aide de « superopérateur de Liouville »:

$$\partial_t \hat{\rho} = -i \hat{L} \hat{\rho} \tag{18}$$

où  $\hat{L}$  ordonne la commutation des opérateurs:  $\hat{L} \equiv [\hat{H}, \dots]/\hbar$ .

La solution formelle de (18) détermine les superopérateurs d'évolution dans le temps,  $\hat{U}(t_o, t)$ , par:

$$\hat{\rho}(t) = \hat{U}(t_o, t) \hat{\rho}(t_o) \tag{19}$$

avec  $\hat{U}(t_o, t) = \exp(-i\hat{L}(t-t_o))$ .

2.5. *Propagateurs*. En R.M.N., le système des spins est irradié par des impulsions courtes de radiofréquences. En Mécanique Quantique, cette irradiation se traduit par la rotation du vecteur d'aimantation autour de l'axe défini par la bobine d'excitation (fig. 2). Ainsi, l'opérateur de rotation autour de l'axe x avec l'angle  $\vartheta$ ,  $\hat{R}_x(\vartheta)$ , est déterminé par:

$$\hat{R}_x(\vartheta) = \exp(-i\vartheta \hat{I}_x) \tag{20}$$

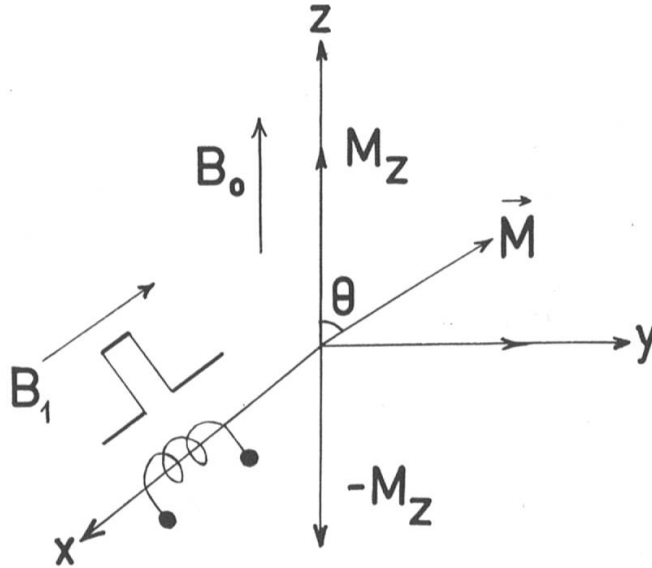


FIG. 2. — Rotation quantique du spin par une excitation pulsée.  
 $M_z$ : vecteur aimantation à l'équilibre;  $B_o$ : champ magnétique directeur;  
 $B_1$ : champ magnétique de l'excitation pulsée.

Souvent, le système des spins est irradié par une séquence d'impulsions. Chaque impulsion est définie par une rotation et la pause entre les impulsions est caractérisée par un opérateur d'évolution dans le temps,  $\hat{U}(t)$ . Par exemple « l'écho de spin »

(refocalisation de l'aimantation) est produit par une séquence de deux impulsions: la première bascule l'aimantation dans le plan de  $x/y$ :  $M_z \rightarrow M_y$ , et la seconde tourne le spin d'un angle de  $180^\circ$ . L'évolution totale du système des spins est déterminée par un produit des opérateurs, qu'on appelle « le propagateur »,  $\hat{P}(t)$ , donné dans ce cas par :

$$\hat{P}(t) = \hat{U}_2(t-\tau) \hat{R}_2(180^\circ) \hat{U}_1(\tau) \hat{R}_1(90^\circ) \tag{21}$$

où  $\tau$  est l'intervalle entre la première et la seconde impulsion.

En utilisant les procédures habituelles, l'aimantation nucléaire dans le plan  $x/y$ , après la seconde impulsion, est décrite par :

$$M''_{xy}(t) = \gamma \hbar \langle \hat{I}_{xy}(t) \rangle = \gamma \hbar \text{Tr} \hat{P}(t) \hat{\rho}_o \hat{P}^+(t) \hat{I}_{xy} \tag{22}$$

2.6. « Rétrécissement artificiel » des raies spectrales. Comme on le sait, l'interaction dipolaire, caractérisée par l'Hamiltonien  $\hat{H}_d$  [11], est souvent plus forte que les autres champs locaux qui présentent parfois davantage d'intérêt. Par conséquent, il faut chercher une méthode éliminant cette interaction troublante. Mathématiquement, ceci se traduit par l'annulation de la moyenne temporelle de l'Hamiltonien dipolaire:  $\overline{H_d}^t = 0$ . Cette procédure est automatiquement réalisée dans les liquides, où  $F(t)$  dans (2) représente une fonction aléatoire, avec une moyenne nulle:  $\overline{F(t)}^t = 0$ . Dans les solides ou dans les systèmes moléculaires avec des mouvements ralentis, la fonction  $F(t)$  ne peut pas être annulée pendant un intervalle du temps. Mais, en irradiant l'échantillon par une séquence d'impulsions judicieusement sélectionnées, on peut introduire la dépendance du temps dans l'opérateur tensoriel  $\hat{A}_k^{(2)}$  et procéder à son annulation pendant un certain intervalle.

Pratiquement, ceci peut être réalisé à l'aide de quatre impulsions (fig. 3), représentant quatre rotations de  $90^\circ$  de l'aimantation nucléaire dans l'espace [13]. La première impulsion bascule les spins autour de l'axe  $x$  dans la direction  $y$ :  $M_z \rightarrow M_y$  (opérateur  $\hat{R}_x$ ). Ensuite, après un intervalle  $2\tau$ , la deuxième impulsion, caractérisée

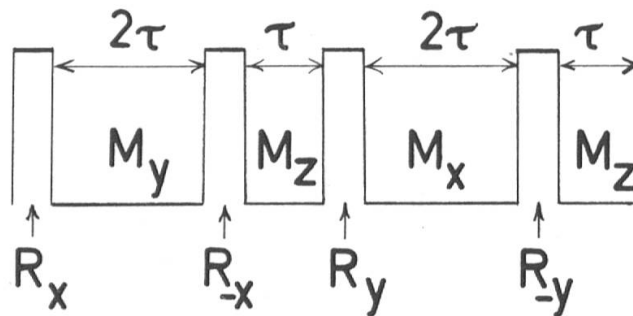


FIG. 3. — Schéma de la procédure du « rétrécissement artificiel » des raies spectrales en R.M.N. Il s'agit de quatre rotations quantiques autour des axes  $\pm x$ , et  $\pm y$ , pendant l'intervalle  $t_c = 6\tau$ .

par l'opérateur  $R_{-x}$ , rétablit l'orientation  $M_z$ . La troisième impulsion (opérateur  $\hat{R}_{-y}$ ) tourne l'aimantation dans la direction  $x$  et finalement la quatrième (opérateur  $\hat{R}_y$ ) rétablit à nouveau l'orientation originale  $M_z$ .

Ceci se déroule pendant l'intervalle « cyclique »,  $t_c = 6\tau$ . Le propagateur correspondant est donné par :

$$\hat{P}(t) = \hat{U}_4(\tau) \hat{R}_y \hat{U}_3(2\tau) \hat{R}_{-y} \hat{U}_2(\tau) \hat{R}_{-x} \hat{U}_1(2\tau) \hat{R}_x \quad (23)$$

Démontrons l'application du propagateur  $\hat{P}(t)$  sur la composante séculaire de l'opérateur tensoriel  $\hat{A}_o^{(2)} = (\hat{I}_1\hat{I}_2 - 3\hat{I}_{z1}\hat{I}_{z2})$ . Il est clair que le propagateur laisse le produit opératoirel  $\hat{I}_1\hat{I}_2$  inchangé :  $\hat{P}(t)\hat{I}_1\hat{I}_2\hat{P}^+(t) = \hat{I}_1\hat{I}_2$ . Par contre, l'application des quatre impulsions pendant le cycle :  $t_c = 6\tau$ , conduit au résultat suivant

$$\hat{P}(t)\hat{I}_{z1}\hat{I}_{z2}\hat{P}^+(t) = \frac{1}{3}(\hat{I}_{x1}\hat{I}_{x2} + \hat{I}_{y1}\hat{I}_{y2} + \hat{I}_{z1}\hat{I}_{z2}) = \frac{1}{3}\hat{I}_1\hat{I}_2 \quad (24)$$

L'application du résultat (24) à l'opérateur tensoriel  $\hat{A}_o^{(2)}$  donne finalement

$$\overline{\hat{A}_o^{(2)}}^{t_c} = \hat{P}(t)\hat{A}_o^{(2)}\hat{P}^+(t) = 0.$$

Il faut ajouter que le changement de l'axe de rotation, exigé par (23) est expérimentalement réalisable par le changement de phase de l'irradiation pour chaque impulsion individuelle [13].

### 3. THÉORIE QUANTIQUE DE LA RELAXATION DES SPINS

3.1. *Théorème « fluctuation-dissipation »*. En R.M.N., tout est déterminé par l'action des champs « locaux ». Le déplacement chimique, l'interaction spin-spin et le flux laminaire des liquides contribuent à la création de champs locaux « déterministes ». Par contre, la rotation fluctuante et la diffusion (translation fluctuante) contribuent à la modulation aléatoire (stochastique) des interactions diverses, notamment de l'interaction dipolaire.

Les champs locaux *déterministes* sont à l'origine de la multiplicité spectrale en R.M.N., créant ainsi l'effet *conservatif*. D'autre part, les champs locaux *stochastiques* créent l'effet *dissipatif* à cause de la dissipation d'énergie dans le système des spins. Ce phénomène définit la *relaxation thermique* des spins.

La relation entre les phénomènes fluctuants et la dissipation d'énergie est déterminée par le théorème *fluctuation-dissipation*, originalement formulé par CALLEN et WELTON [14]. La signification de ce théorème peut être démontrée de façon très simple, dans le cas où le système *conservatif* est représenté par une fonction périodique :  $f(\phi) = \cos\phi$  ( $\phi$  étant un angle dépendant du temps par la relation :  $\phi(t) = \omega t$ ).



Dans un système *dissipatif*, l'angle  $\phi(t)$  est une variable aléatoire, dépendante du temps. On a ici le cas d'une modulation stochastique d'une fonction périodique ou d'un « rotateur ». En utilisant la méthode de corrélation [12], on obtient :

$$C(t) = \langle \cos\phi(0) \cos\phi(t) \rangle = \int \cos\phi_o P(\phi, t) \cos\phi d\phi \quad (25)$$

Dans cette formule, la fonction de corrélation,  $C(t)$ , caractérise le processus stochastique en question. Supposons que la variable aléatoire  $\phi(t)$  obéit à la distribution gaussienne :  $P(\phi, t) = (4\pi Dt)^{-\frac{1}{2}} \exp(-\phi^2/4Dt)$ , on a finalement :

$$C(t) = (4\pi Dt)^{-\frac{1}{2}} \int \exp(-\phi^2/4Dt) \cos\phi d\phi = \exp(-Dt) \quad (26)$$

Ce résultat démontre que le passage d'un système *conservatif* à un système *dissipatif* transforme une fonction périodique en une fonction exponentielle décroissante.

3.2. *Opérateur densité de non-équilibre.* Dans le paragraphe 2.2. de cet article, nous avons introduit trois catégories d'opérateur densité hermitique qui décrivent successivement les états différents d'équilibre et non-équilibre (fig. 1).

Pour dériver la relation concernant l'opérateur densité de non-équilibre, l'équation (11) sera réécrite de la façon suivante :

$$\hat{\rho}_{loc} = Z^{-1} \exp(-\beta_o(\hat{H} + \hat{A})) \quad (27)$$

où le nouvel opérateur quantique :

$$\hat{A} = \hat{H}_Z(\beta_s - \beta_o)/\beta_o \quad (28)$$

caractérise la déviation hors de l'équilibre.

Selon la théorie « classique » des processus irréversibles [12, 15], le facteur  $(\beta_s - \beta_o)/\beta_o$  détermine la « force thermodynamique »,  $F_{th}$ , responsable de la relaxation. Il est clair que pour  $\beta_s = \beta_o$ ,  $F_{th} = 0$ .

Les phénomènes irréversibles (relaxants) sont dépendants du temps. Par conséquent, la température inverse des spins,  $\beta_s$ , et la force thermodynamique,  $F_{th}$ , sont aussi dépendantes du temps. Selon la procédure, développée par ZUBAREV [4], l'opérateur densité de non-équilibre est décrit par :

$$\hat{\rho}_{ne}(t) = \beta_o \rho_{loc} F_{th}(t) \int_{-\infty}^{\infty} \hat{J}(t') dt' \quad (29)$$

où  $\hat{J}$  est l'opérateur quantique de flux thermique.

D'autre part, on prend en considération la relation irréversible suivante :

$$J = L F_{th} \quad (30)$$

Cette relation révèle que le flux de chaleur ou de matière est proportionnel à la force thermodynamique  $F_{th}$ . Alternativement, on peut dériver la relation pour la variation de la composante de l'aimantation nucléaire en fonction du temps [16]:

$$\partial_t M_z(t) = (M_o - M_z(t))/T_1 \quad (31)$$

où  $M_o$  est l'aimantation de l'équilibre.

D'autre part, la vitesse de relaxation longitudinale  $1/T_1$ , est déterminée par [12]:

$$1/T_1 = Z L / (\beta_o Tr \hat{H}_o^2) \quad (32)$$

Pour trouver l'expression « moléculaire » de la constante de proportionnalité,  $L$ , il faut calculer une moyenne de non-équilibre sur l'opérateur de flux,  $\hat{J}$ . L'application de la formule (29) donne immédiatement:

$$J(t) = Tr \hat{J} \hat{\rho}_{ne}(t) = \beta_o F_{th}(t) \int_{-\infty}^{\infty} \langle \hat{J} \hat{J}(t') \rangle_{loc} dt' \quad (33)$$

La comparaison de cette relation avec (30) conduit à l'expression moléculaire de la constante  $L$ :

$$L = \beta_o \int_{-\infty}^{\infty} \langle \hat{J} \hat{J}(t') \rangle_{loc} dt' \quad (34)$$

En introduisant (34) dans (32) on a finalement:

$$1/T_1 = Z (Tr \hat{H}_o^2)^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \hat{J} \hat{J}(t') \rangle_{loc} dt' \quad (35)$$

Cette relation représente la version moléculaire du théorème « fluctuation-dissipation », disant que la vitesse de relaxation est proportionnelle à l'intégrale sur la fonction de corrélation quantique, concernant le flux d'énergie, déterminé par  $\hat{J} = \partial_t \hat{H}_Z$ .

3.3. *Application des projecteurs et de la méthode de « mémoire ».* Les procédures de BLOCH [1], KUBO et TOMITA [2] et ZUBAREV [4] sont approximatives. Par conséquent, elles sont limitées dans un certain intervalle du temps. L'introduction des projecteurs dans la Mécanique Statistique par ZWANZIG [17] et MORI [18] a permis d'obtenir les équations irréversibles généralisées, valables en tout temps.

Dans ce formalisme, le projecteur  $p$ , et le projecteur complémentaire  $(1-p)$ , séparent l'opérateur densité ou l'opérateur d'une observable en deux composantes (sous-espaces) [7].

Dans le cas de la théorie généralisée de la relaxation, le projecteur  $p$  sépare la composante « systématique »,  $M_s$ , et son projecteur complémentaire sépare la composante aléatoire,  $M_a$ , de l'aimantation [18]. L'application de cette procédure à l'équation de LN donne dans l'espace de Liouville l'équation irréversible suivante:

$$\partial_t | M_s(t) \rangle = i\Omega M_s(t) - \int_0^t K(t-s) | M_s(s) \rangle ds \quad (36)$$

Cette équation est *exacte*. Elle représente d'une part une généralisation des équations quantiques de Bloch, d'autre part, elle généralise aussi l'équation de Langevin, bien connue dans la théorie du mouvement Brownien [19]. Ici, la contribution conservative est définie par le terme:  $i\Omega M(t)$ , où  $\Omega$  représente la matrice des oscillations:

$$i\Omega = (\dot{M} | M) \quad (37)$$

Le second terme du membre de droite de (36) caractérise la dissipation dans le système étudié. La propriété importante de (36) est que l'atténuation est maintenant *dépendante* du temps. C'est-à-dire que cette expression a une forme *non-markovienne*, parce qu'elle reflète le passé du système [17, 18, 20].

Dans ce domaine, le noyau (kernel) de (36),  $K(t)$ , est appelé la fonction « mémoire », déterminé par:

$$K(t) = (\dot{M}_a | \hat{G}(-t) | \dot{M}_a) \quad (38)$$

où  $| M_a \rangle = (1-p) | M \rangle$ , est le sous-espace aléatoire de l'aimantation nucléaire, et  $\hat{G} = \exp(i(1-p)\hat{L})$ .

Compte tenu de son caractère non-markovien, (36) représente aussi le second théorème « fluctuation-dissipation ». On peut aussi démontrer que la fonction mémoire  $K(t)$  détermine la fonction de corrélation sur la force aléatoire,  $F_a(t)$ , figurant dans l'équation de Langevin:  $m \cdot dv/dt = -\zeta v + F_a(t)$  [19]. La fonction mémoire a des valeurs finies dans le cas de l'interaction forte. Si l'interaction dans le système est faible, le spectre de la force aléatoire,  $F_a(t)$ , ressemble au « bruit blanc » et  $K(t)$  est donnée par la fonction delta. Par conséquent, la dissipation devient indépendante du temps et on obtient de nouveau une équation irréversible markovienne.

Supposons que la fonction mémoire a une forme exponentielle:  $K(t) = \exp(-at)$ . Dans ce cas, en utilisant la transformation de Laplace, on trouve facilement la relation irréversible non-markovienne suivante:

$$A(t) = \exp(-at/2) (\cos bt + (a/2b) \sin bt) \quad (39)$$

où  $A(t)$  est une observable relaxante et  $b = (1 - a^2/4)^{1/2}$ .

L'interaction forte, conduisant à la mémoire finie, existe par exemple dans les systèmes macromoléculaires à cause de la coopérativité des chaînes [20]. D'autre part, la présence des phénomènes non-markoviens en R.M.N., avec un caractère oscillatoire (voir (39)) a été révélée par plusieurs auteurs [5, 6, 21-26].

#### 4. CONCLUSION

Dans cette contribution nous avons essayé de souligner l'importance de la R.M.N. pour le développement de certains domaines de la Physique théorique. Pour éviter les équations relativistes, on travaille avec l'Hamiltonien de spin simple, qui est applicable d'une part au régime permanent en R.M.N. et d'autre part, aux phénomènes transitoires et irréversibles. En outre, la théorie de la R.M.N. utilise souvent le formalisme de l'opérateur densité à cause de sa transparence mathématique.

L'irradiation pulsée de spins nucléaires est représentée sur le plan quantique par les opérateurs de rotation. Pour simplifier les calculs, on utilise aussi le langage des super-opérateurs et l'espace de Liouville.

Le but principal de la théorie quantique de l'irréversibilité est la création de l'opérateur densité de non-équilibre. L'application des projecteurs conduit à l'équation irréversible généralisée (non-markovienne) [27]. Cette dernière offre un degré de raffinement supplémentaire, permettant de rendre compte d'une dépendance du temps plus complexe. De plus, l'incorporation d'effets de mémoire revient à reconnaître l'existence d'une durée finie d'une autocorrélation des forces aléatoires: c'est une structuration dans le temps des impulsions, des couples et des entraînements d'ensemble exercés par l'environnement.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] BLOCH, F. (1957). *Phys. Rev.*, 105, 1206.
- [2] KUBO, R. & K. TOMITA (1954). *J. Phys. Soc. Jap.*, 9, 888.
- [3] MORI, H. (1956). *J. Phys. Soc. Jap.*, 11, 29.
- [4] ZUBAREV, D. N. (1962). *Soviet-Phys. Doklady*, 6, 76.
- [5] ARGYRES, P. & P. L. KELLEY (1964). *Phys. Rev.*, 134, A 98.
- [6] DEMCO, D. E., J. TEGENFELD & J. S. WAUGH (1975). *Phys. Rev.*, 11, B 4133.
- [7] MESSIAH, A. (1969). *Mécanique Quantique*. Dunod, Paris.
- [8] ROSE, M. E. (1957). *Theory of Angular Momentum*. Willey, London.
- [9] BRINK, D. M. & G. R. SATCHLER (1968). *Angular Momentum*. Clarendon, Oxford.
- [10] EDMONTS, A. R. (1957). *Angular Momentum in Quantum Mechanics*. Princeton University Press. Princeton N.J.
- [11] SLICHTER, C. P. (1963). *Principle of Magnetic Resonance*. Harper & Row, New York.
- [12] LENK, R. (1977). *Brownian Motion and Spin Relaxation*. Elsevier, Amsterdam.
- [13] WAUGH, J. S. & U. HAEBERLEN (1968). *Phys. Rev.*, 175, 453.
- [14] CALLEN, H. & T. A. WELTON (1951). *Phys. Rev.*, 83, 34.
- [15] ONSAGER, L. (1931). *Phys. Rev.*, 37, 405; 38, 2265.
- [16] BLOCH, F. (1946). *Phys. Rev.*, 70, 460.
- [17] ZWANZIG, R. (1964). *Physica*, 30, 1109.
- [18] MORI, H. (1965). *Progr. Theor. Phys.*, 33, 423.
- [19] WANG, M. C. & G. E. UHLENBECK (1945). *Rev. Mod. Phys.*, 17, 323.
- [20] LENK, R. (1972). *Physica*, 60, 159.
- [21] TJON, J. A. (1966). *Phys. Rev.*, 143, 259.
- [22] PHILIPPOT, J. & D. WALGRAEF (1966). *Physica*, 32, 1283.
- [23] LADO, F., J. D. MEMORY & G. W. PARKER (1971). *Phys. Rev.*, 84, 1406.
- [24] YOON, B., J. M. DEUTCH & J. H. FREED (1975). *J. Chem. Phys.*, 62, 4687.
- [25] DEININGHAUS, U. & M. MEHRING (1981). *Phys. Rev.*, B 24, 4945.
- [26] GRIGOLINI, P. (1981). *Nuovo Cimento*, 63 B, 174.
- [27] CORTES, E., B. J. WEST & K. LINDENBERG (1985). *J. Chem. Phys.*, 82, 2705.