HAL
open science

Méthodes quasi classiques pour particules avec spin

M. Mirkovitch, G.C. Summerfield

► **To cite this version:**

M. Mirkovitch, G.C. Summerfield. Méthodes quasi classiques pour particules avec spin. Journal de Physique, 1973, 34 (7), pp.499-509. 10.1051/jphys:01973003407049900 . jpa-00207412

HAL Id: jpa-00207412

<https://hal.science/jpa-00207412>

Submitted on 4 Feb 2008

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.

Classification
Physics Abstracts
02.30

MÉTHODES QUASI CLASSIQUES POUR PARTICULES AVEC SPIN

M. MIRKOVITCH (*) et G. C. SUMMERFIELD (**)

Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique,
Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, BP n° 2, 91190 Gif-sur-Yvette, France

(Reçu juin 1972, révisé le 29 janvier 1973)

Résumé. — La théorie quasi classique de Wigner est passée en revue. On présente les concepts de la fonction de distribution de Wigner et des fonctions équivalentes de Wigner pour les opérateurs de position et de spin. L'emploi de la règle de multiplication de Groenewold est appliqué aux équations pour les opérateurs d'Heisenberg et les fonctions de corrélation. Finalement, ces concepts sont appliqués au problème général des corrélations des spins et à l'interaction des spins des positions.

Abstract. — The key concepts of the quasi-classical theory of Wigner are reviewed. In particular, the concepts of the Wigner distribution and the Wigner equivalents for operators of position and spin are presented. Then, the Groenewold multiplication rule is applied to the Heisenberg equation of motion and to certain correlation functions. Finally, these concepts are applied to the general problem of spin correlations and the spin position interaction.

1. **Introduction.** — Le traitement quasi classique des opérateurs quantiques de position a été introduit par Wigner en 1932 [1]. Il a donné une expression pour une généralisation quantique de la distribution dans l'espace des phases. Cette fonction, la fonction de distribution de Wigner, permet de calculer les valeurs moyennes d'opérateurs quantiques dépendants des positions et des quantités de mouvement sous une forme similaire au cas classique. Le calcul se fait en remplaçant l'opérateur considéré par une fonction équivalente au sens de Wigner.

Le travail de Wigner a été développé par Groenewold [2] et Moyal [3]. Leurs contributions à la théorie de Wigner seront étudiées dans ce qui suit. Récemment, Imre *et al.* [4] ont passé le sujet en revue, traitant de façon complète les caractéristiques mathématiques de la théorie. Dans cet article, nous nous bornerons à présenter les éléments nécessaires à la compréhension de ce qui suit.

Dernièrement [5], les concepts quasi classiques ont été étendus au traitement des opérateurs de spin. Dans ce cas, il faut aussi introduire une fonction de distribution de Wigner, dépendant de l'orientation des spins, ainsi que l'analogie de la loi de composition de Groenewold pour le produit de deux opérateurs.

Le but de notre étude est de combiner la théorie

quasi classique dans l'espace des coordonnées avec la théorie dans l'espace des spins, afin de traiter de façon unifiée les particules avec spin. Ce formalisme est appliqué aux problèmes généraux de la résonance magnétique et de la diffusion des neutrons.

Remarquons ici que l'emploi des concepts quasi classiques de Wigner nous paraît justifié dans la mesure où ceux-ci nous offrent une autre méthode de calcul pour une certaine classe de problèmes physiques. De plus, cette méthode donne des aperçus utiles sur la transition du régime quantique au régime classique. En fait, plusieurs auteurs ont analysé les problèmes de la physique des solides et des liquides du point de vue de la mécanique classique [6]-[11]. Ces calculs sont conformes aux résultats expérimentaux, même lorsqu'on ne s'attend guère à un tel accord.

Rahman [6], [7] a fait le calcul classique pour l'argon liquide. Ce genre de calculs, poursuivis par d'autres auteurs [8], a aussi été appliqué aux liquides moléculaires, par exemple, à l'eau [9]. On a de même analysé la dynamique des spins. On notera en particulier le travail de Windsor traitant des cristaux paramagnétiques à une, deux et trois dimensions [10], ainsi que plusieurs autres auteurs [11]. (Les travaux se poursuivent activement ; nous ne prétendons donc pas donner une bibliographie complète.) Finalement, des calculs de relaxation entre spin et réseau ont déjà commencé [9]. Il semblerait qu'on aurait besoin d'une méthode permettant de comparer les résultats de calculs basés sur la dynamique classique à ceux exacts donnés par la théorie quantique. C'est justement la

(*) Department of Nuclear Engineering, The University of Michigan, Ann Arbor 48 105 (USA).

(**) Adresse permanente : Department of Nuclear Engineering, University of Michigan.

méthode de Wigner qui va nous permettre d'effectuer cette comparaison.

2. Positions et impulsions. — Rappelons les données de la théorie quasi classique. Nous allons établir tout d'abord une généralisation quantique de la distribution statistique classique. On désigne les opérateurs de position et d'impulsion de la particule, j , par $\mathbf{r}_j$ et $\mathbf{p}_j$. On définit aussi les variables continues $\mathbf{R}_j$ et $\mathbf{P}_j$ qui correspondent aux variables dans l'espace classique des phases. La densité classique dans l'espace des phases serait un produit des distributions delta de Dirac, de $\mathbf{R}_j$ et $\mathbf{P}_j$. Bien entendu, la généralisation quantique de cette densité doit être un opérateur hermitique.

Il n'existe pas de définition unique pour la densité quantique, parce que la multiplication des opérateurs $\mathbf{r}_j$ et $\mathbf{p}_j$ n'est pas commutative. L'effet de cette ambiguïté du choix pour la densité a fait le sujet de plusieurs articles [12]-[14]. Nous faisons ici le choix qui nous conduit à la distribution de Wigner. On définit la généralisation du produit des distributions delta de Dirac en utilisant la représentation de Fourier,

$$\frac{1}{(2\pi)^6} \int d\tau \int d\theta e^{i\{\tau \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_j) + \theta \cdot (\mathbf{p}_j - \mathbf{P}_j)\}}. \quad (1)$$

Cette quantité serait la représentation de Fourier du produit des distributions delta, si la multiplication de $\mathbf{r}_j$ et $\mathbf{p}_j$ était commutative. Or, elle ne l'est pas, et il faut employer (1) pour définir la généralisation quantique.

Nous obtenons la distribution de Wigner comme la valeur moyenne de l'opérateur donné par (1)

$$\rho_w(\mathbf{R}_j, \mathbf{P}_j) = \frac{1}{(2\pi)^6} \int d\tau \int d\theta \text{Trace } D e^{i\{\tau \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_j) + \theta \cdot (\mathbf{p}_j - \mathbf{P}_j)\}} \quad (2)$$

D est la matrice densité quantique. L'équation du mouvement de ρ_w découle de l'équation pour D :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} D = \mathcal{H}D - D\mathcal{H}, \quad (3)$$

où $\mathcal{H}$ est l'hamiltonien du système. Pour compléter la théorie, il nous faut obtenir une expression pour la valeur moyenne d'une fonction générale $F(\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j)$ des opérateurs $\mathbf{r}_j$ et $\mathbf{p}_j$. On la calcule comme suit : Représentons l'opérateur $F(\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j)$ par une intégrale de Fourier

$$F(\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j) = \frac{1}{(2\pi)^6} \int d\sigma \int d\alpha e^{i(\sigma \cdot \mathbf{r}_j + \alpha \cdot \mathbf{p}_j)} f(\sigma, \alpha). \quad (4)$$

L'équivalent de Wigner pour cet opérateur est :

$$F_w(\mathbf{R}_j, \mathbf{P}_j) = \frac{1}{(2\pi)^6} \int d\sigma' \int d\alpha' f(\sigma', \alpha') e^{i(\sigma' \cdot \mathbf{R}_j + \alpha' \cdot \mathbf{P}_j)}. \quad (5)$$

La justification de (4), la représentation de Fourier pour $F(\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j)$, se trouvent dans [4].

Ayant obtenu l'expression pour la fonction équivalente de Wigner, nous pouvons écrire l'expression pour la valeur moyenne utilisant cette fonction. La valeur moyenne est définie comme Trace $\{DF(\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j)\}$. Un calcul très simple conduit à l'expression suivante :

$$\text{Trace } DF(\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j) = \int d\mathbf{R}_j \int d\mathbf{P}_j F_w(\mathbf{R}_j, \mathbf{P}_j) \rho_w(\mathbf{R}_j, \mathbf{P}_j). \quad (6)$$

La façon de calculer la valeur moyenne (6) semble classique. Cependant, les expressions pour ρ_w et F_w sont trop compliquées pour être utiles. Il nous faut découvrir des expressions plus simples et pour cela la règle de composition de Groenewold est très utile.

Les fonctions de $\mathbf{r}_j$ seulement, soit $G(\mathbf{r}_j)$, ou bien les fonctions de $\mathbf{p}_j$ seulement, soit $K(\mathbf{p}_j)$, ont les équivalentes de Wigner suivantes :

$$G_w(\mathbf{R}_j) = G(\mathbf{R}_j), \quad (7a)$$

et

$$K_w(\mathbf{P}_j) = K(\mathbf{P}_j). \quad (7b)$$

Généralement, une fonction de $\mathbf{r}_j$ et $\mathbf{p}_j$ s'exprime en série de produits de fonctions dépendant seulement de $\mathbf{r}_j$ et $\mathbf{p}_j$. Un terme caractéristique serait :

$$G_1(\mathbf{r}_j) K_1(\mathbf{p}_j) \dots G_N(\mathbf{r}_j) K_N(\mathbf{p}_j). \quad (8)$$

On voit que, si l'on peut écrire l'équivalent de Wigner d'un produit de deux fonctions, en utilisant seulement les équivalents de Wigner de chaque fonction, on peut facilement trouver l'équivalent de Wigner d'une fonction de la forme de (8). La règle de Groenewold donne l'équivalent de Wigner d'un produit des fonctions en termes des équivalents de Wigner des fonctions. Elle s'écrit [2], [4]

$$\{A(\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j) B(\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j)\}_w = A_w(\mathbf{R}_j, \mathbf{P}_j) \exp\left[\left(\frac{\hbar}{2i}\right) \Lambda_j\right] B_w(\mathbf{R}_j, \mathbf{P}_j), \quad (9)$$

où Λ est un opérateur dans l'espace des phases

$$\Lambda_j = \overleftarrow{\nabla}_{\mathbf{P}_j} \cdot \overrightarrow{\nabla}_{\mathbf{R}_j} - \overleftarrow{\nabla}_{\mathbf{R}_j} \cdot \overrightarrow{\nabla}_{\mathbf{P}_j}. \quad (10)$$

Les flèches au-dessus de $\nabla_{\mathbf{P}_j}$ et $\nabla_{\mathbf{R}_j}$ indiquent les directions de leur opération, $A_w \Lambda_j B_w$ est le crochet de Poisson de A_w et B_w . A_w et B_w sont les équivalents de Wigner de $A(\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j)$ et $B(\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j)$. Nous allons considérer les opérateurs d'Heisenberg. Ces opérateurs dépendent du temps selon

$$A(\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j, t) = \exp\left(\frac{i\mathcal{H}t}{\hbar}\right) A(\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j) \exp\left(-\frac{i\mathcal{H}t}{\hbar}\right). \quad (11a)$$

Leur équation de mouvement est l'équation d'Heisenberg

$$\frac{\partial}{\partial t} A(t) = \frac{i}{\hbar} \{ \mathcal{H}A(t) - A(t) \mathcal{H} \}. \quad (11b)$$

Désignons l'équivalent de Wigner de l'opérateur d'Heisenberg par $A_w(\mathbf{R}_j, \mathbf{P}_j, t)$. L'équation de mou-

vement pour cet équivalent s'obtient en utilisant (11b) et la règle de Groenewold

$$\frac{\partial}{\partial t} A_w(\mathbf{R}_j, \mathbf{P}_j, t) = \frac{i}{\hbar} \left\{ \mathcal{H}_w \exp \left[\left(\frac{\hbar}{2i} \right) A_j \right] A_w(\mathbf{R}_j, \mathbf{P}_j, t) - A_w(\mathbf{R}_j, \mathbf{P}_j, t) \exp \left[\left(\frac{\hbar}{2i} \right) A_j \right] \mathcal{H}_w \right\} \quad (12a)$$

$$= \frac{2}{\hbar} \mathcal{H}_w \sin \left(\frac{\hbar A_j}{2} \right) A_w(\mathbf{R}_j, \mathbf{P}_j, t). \quad (12b)$$

On voit qu'au premier ordre en $\hbar$, l'équation pour $A_w(\mathbf{R}_j, \mathbf{P}_j, t)$ est simplement l'équation classique en termes du crochet de Poisson de la fonction $A_w(\mathbf{R}_j, \mathbf{P}_j, t)$ avec l'équivalent de Wigner de l'hamiltonien.

Enfin, nous allons avoir besoin de l'équation de mouvement de ρ_w . Commençons par examiner la relation entre la matrice densité et la distribution de Wigner. La matrice densité possède l'équivalent de

Wigner qui peut être obtenu en utilisant l'équation pour $f(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\alpha})$ dans (4). Dans la référence [4] il est prouvé que $f(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\alpha})$ est donné par

$$f(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\alpha}) = (2\pi\hbar)^3 \text{Trace } F(\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j) e^{-i\{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{r}_j + \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p}_j\}}. \quad (13)$$

Si on applique ce résultat pour déterminer l'équivalent de Wigner de la matrice densité, on trouve

$$D_w(\mathbf{R}_j, \mathbf{P}_j) = \frac{\hbar^3}{(2\pi)^3} \int d\boldsymbol{\tau} \int d\boldsymbol{\theta} \text{Trace } D e^{i\{\boldsymbol{\tau} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_j) + \boldsymbol{\theta} \cdot (\mathbf{p}_j - \mathbf{P}_j)\}} \quad (14a)$$

$$= (2\pi\hbar)^3 \rho_w(\mathbf{R}_j, \mathbf{P}_j). \quad (14b)$$

Puisque ρ_w est proportionnel à D_w , on peut obtenir l'équation de mouvement pour ρ_w à partir de l'équation (3),

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_w = - \frac{2}{\hbar} \mathcal{H}_w \sin \left(\frac{\hbar A}{2} \right) \rho_w. \quad (15)$$

Ici, l'équation pour ρ_w est, à la puissance la plus petite de $\hbar$, l'équation classique de Liouville. Ces résultats nous permettent d'obtenir facilement la limite classique des valeurs moyennes ; ils constituent aussi une méthode naturelle pour déterminer les corrections quantiques à la limite classique.

Dans ce qui précède, nous nous sommes bornés à considérer une particule isolée. Pour le cas de plusieurs particules identiques, l'espace des vecteurs d'états se restreint à la portion (anti-) symétrique. Cependant, cette symétrisation n'apparaît que dans la matrice densité de l'ensemble. Elle n'entraîne aucun changement dans la forme des équations précédentes,

bien que rendant compliquée l'évaluation de la valeur initiale de D_w . De toute façon, il est à noter qu'un formalisme quasi classique ne serait pas utile dans une situation où la symétrisation des fonctions d'onde joue un rôle important.

3. Spins. — On dénote l'opérateur du moment cinétique de spin de la particule j par $\hbar \mathbf{S}_j$. Nous allons définir une variable continue $s\boldsymbol{\Omega}_j$ qui correspond à la variable classique. Ici s est la valeur du spin et $\boldsymbol{\Omega}_j$ est un vecteur unitaire. La densité classique dans l'espace du moment cinétique serait encore une distribution delta de Dirac, mais de $\boldsymbol{\Omega}_j$. La généralisation quantique de cette distribution n'est pas unique, de même que pour le cas de positions et d'impulsions. Cependant, pour le cas du spin s , on ne trouve que $(2s+1)^2$ opérateurs qui sont linéairement indépendants. Ces opérateurs s'écrivent d'habitude en termes des tenseurs sphériques irréductibles. Par exemple, les seize premiers tenseurs sont [15] :

$$T_{00}(\mathbf{S}_j) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (16a)$$

$$T_{10}(\mathbf{S}_j) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{S_{jz}}{s} \quad (16b)$$

$$T_{1\pm 1}(\mathbf{S}_j) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \frac{S_j^\pm}{s} \quad (16c)$$

$$T_{20}(\mathbf{S}_j) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{2(s+1)}{2s-1} \left\{ \frac{3}{s(s+1)} S_{jz}^2 - 1 \right\} \quad (16d)$$

$$T_{2\pm 1}(\mathbf{S}_j) = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \frac{\{S_{jz} S_j^\pm + S_j^\pm S_{jz}\}}{s(2s-1)} \quad (16e)$$

$$T_{2\pm 2}(\mathbf{S}_j) = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \frac{(S_j^\pm)^2}{s(2s-1)} \quad (16f)$$

$$T_{30}(\mathbf{S}_j) = \sqrt{\frac{28}{16\pi}} \frac{\{5S_{jz}^3 - (3s^2 + 3s - 1)S_{jz}\}}{\{2s^3 - 3s^2 + s\}} \quad (16g)$$

$$T_{3\pm 1}(\mathbf{S}_j) = \mp \sqrt{\frac{21}{64\pi}} \frac{\{5(S_{jz}^2 S_j^\pm + S_j^\pm S_{jz}^2) - (2s^2 + 2s + 1)S_j^\pm\}}{\{2s^3 - 3s^2 + s\}} \quad (16h)$$

$$T_{3\pm 2}(\mathbf{S}_j) = \sqrt{\frac{105}{32\pi}} \frac{\{(S_j^\pm)^2 S_{jz} + S_{jz}(S_j^\pm)^2\}}{\{2s^3 - 3s^2 + s\}} \quad (16i)$$

$$T_{3\pm 3}(\mathbf{S}_j) = \mp \sqrt{\frac{35}{16\pi}} \frac{(S_j^\pm)^3}{\{2s^3 - 3s^2 + s\}}. \quad (16j)$$

Bien entendu, (16d)-(16j) ne s'appliquent que pour $s > \frac{1}{2}$ et (16g)-(16j) pour $s > 1$. On remarque ici que les tenseurs irréductibles sont orthogonaux par trace. C'est-à-dire

$$\text{Trace } T_{lm}(\mathbf{S}_j) T_{l'-m}(\mathbf{S}_j) = 0, \quad l \neq l', \quad m \neq m', \quad 2s + 1 \leq l. \quad (17)$$

La normalisation des T_{lm} paraît arbitraire. En fait, nous avons choisi la normalisation particulière qui nous permettra d'obtenir une règle de Groenewold. Nous n'avons pas donné la forme générale de T_{lm} , car celle-ci exigerait la connaissance d'expressions pour des traces de produits, $\text{Trace}(S_{j\nu}, S_{j\mu}, \dots, S_{j\nu})$, d'ordre arbitraire. Il n'existe pas, autant que nous sachions, d'expression analytique pour ces facteurs. De toute façon, avec la règle de Groenewold, nous n'aurons pas besoin de T_{lm} d'ordre élevé. Nous verrons plus tard qu'on peut démontrer facilement l'existence des T_{lm} appropriés en utilisant la règle de Groenewold.

Toute fonction des opérateurs $\mathbf{S}_j$ s'exprime en termes des tenseurs irréductibles selon :

$$F(\mathbf{S}_j) = \sum_{l=0}^{2s+1} \sum_{m=-l}^l f_{lm} T_{lm}(\mathbf{S}_j). \quad (18)$$

Nous allons utiliser ces tenseurs pour définir la généralisation de la distribution delta de Dirac comme suit

$$\sum_{l=0}^{2s+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\boldsymbol{\Omega}_j) T_{lm}(\mathbf{S}_j), \quad (19)$$

où $Y_{lm}(\boldsymbol{\Omega}_j)$ est l'harmonique sphérique [15]. Si on interprète T_{lm} comme la fonction quantique pour Y_{lm} de $\mathbf{S}_j$, on trouve que (19) ressemble à la série des harmoniques sphériques pour la distribution delta de Dirac. Evidemment, la série (19) se termine au terme $l = 2s + 1$, parce qu'il n'y a que $(2s + 1)^2$ tenseurs

T_{lm} . Pour obtenir la distribution de Wigner des spins, nous prenons la valeur moyenne de (19)

$$\rho_w(\boldsymbol{\Omega}_j) = \sum_{l=0}^{2s+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\boldsymbol{\Omega}_j) \text{Trace } DT_{lm}(\mathbf{S}_j). \quad (20)$$

Le choix de (20) pour $\rho_w(\boldsymbol{\Omega}_j)$ nous conduit à la fonction suivante pour l'équivalent de Wigner de $F(\mathbf{S}_j)$,

$$F_w(\boldsymbol{\Omega}_j) = \sum_{l=0}^{2s+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\boldsymbol{\Omega}_j) f_{lm}. \quad (21)$$

Cette expression nous permet d'obtenir une relation simple pour la valeur moyenne de $F(\mathbf{S}_j)$

$$\text{Trace } DF(\mathbf{S}_j) = \int d\boldsymbol{\Omega}_j \rho_w(\boldsymbol{\Omega}_j) F_w(\boldsymbol{\Omega}_j). \quad (22)$$

Considérons le produit de deux opérateurs $S_{j\alpha} S_{j\beta}$. Au deuxième ordre des tenseurs irréductibles, nous pouvons écrire (α, β et γ dénotent les composantes)

$$S_{j\alpha} S_{j\beta} = \frac{s(s+1)}{3} \delta_{\alpha\beta} + \frac{i}{2} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} S_{j\gamma} + \dots, \quad (23)$$

où $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ est le tenseur totalement antisymétrique avec $\varepsilon_{XYZ} = 1$. La règle de Groenewold doit donner (23) si on l'applique à la composition de $\boldsymbol{\Omega}_{j\alpha} \boldsymbol{\Omega}_{j\beta}$. Les premiers termes de (23) suffisent pour déterminer les premiers termes de la règle de Groenewold

$$\{A(\mathbf{S}_j) B(\mathbf{S}_j)\}_w = A_w(\boldsymbol{\Omega}_j) G_j B_w(\boldsymbol{\Omega}_j) \quad (24)$$

où [16]

$$G_j = 1 - \frac{1}{2s} \overleftarrow{\mathbf{L}}_j \cdot \overrightarrow{\mathbf{L}}_j + \frac{i}{2s} \overleftarrow{\mathbf{L}}_j \cdot \boldsymbol{\Omega}_j \wedge \overrightarrow{\mathbf{L}}_j + \dots \quad (25a)$$

$$= 1 - \frac{1}{2s} \sum_{\mu} \overleftarrow{\mathbf{L}}_{j\mu} \overrightarrow{\mathbf{L}}_{j\mu} + \frac{i}{2s} \sum_{\mu\nu\alpha} \varepsilon_{\mu\nu\alpha} \overleftarrow{\mathbf{L}}_{j\mu} \boldsymbol{\Omega}_{j\nu} \overrightarrow{\mathbf{L}}_{j\alpha} + \dots \quad (25b)$$

Ici $\mathbf{L}_j$ a la forme de l'opérateur du moment cinétique dans l'espace de Ω_j . C'est-à-dire

$$\mathbf{L}_j = -i\omega_j \wedge \nabla\omega_j \quad (26a)$$

où

$$\Omega_j = \frac{\omega_j}{\omega_j}.$$

Les flèches au-dessus de $\mathbf{L}_j$ indiquent la direction de l'opération. On peut facilement vérifier que (25) donne l'équivalent de Wigner de (23), en notant que $L_{j\mu} \Omega_{j\nu} = i\varepsilon_{\mu\nu\alpha} \Omega_{j\alpha}$. On trouve en fait que

$$\begin{aligned} & \Omega_{j\alpha} G_j \Omega_{j\beta} = \\ & = \frac{s+1}{3s} \delta_{\alpha\beta} + \frac{i}{2s} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \Omega_{j\gamma} + \frac{2s-1}{2s} \left\{ \Omega_{j\alpha} \Omega_{j\beta} - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{3} \right\} \end{aligned} \quad (27a)$$

$$= \frac{1}{2s} \left\{ \delta_{\alpha\beta} + i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \Omega_{j\gamma} + (2s-1) \Omega_{j\alpha} \Omega_{j\beta} \right\}. \quad (27b)$$

Notons que le troisième terme de (27a) est proportionnel à Y_{20} pour $\alpha = \beta = Z$; il est en général proportionnel à une série de Y_{2m} .

Remarquons que les termes en puissances élevées de $\mathbf{L}_j$ dans la série (25) sont multipliés par des puissances plus grandes que $1/s$ [16].

Calculons maintenant Trace DF pour le cas particulier $D = 1$. Bien entendu, nous devons d'abord obtenir l'expression de ρ_w pour $D = 1$. C'est-à-dire :

$$\rho_w = \frac{1}{4\pi} \text{Trace } 1 = \frac{(2s+1)}{4\pi}.$$

Nous avons donc :

$$\text{Trace } F(\mathbf{S}_j) = \frac{2s+1}{4\pi} \int d\Omega_j F_w(\Omega_j). \quad (28a)$$

L'équation (28a) est valable pour toute fonction de l'opérateur de spin. Appliquons-la à l'opérateur $DF(\mathbf{S}_j)$,

$$\text{Trace } DF(\mathbf{S}_j) = \frac{2s+1}{4\pi} \int d\Omega_j \{ DF(\mathbf{S}_j) \}_w. \quad (28b)$$

En portant (24) dans (28b), on obtient

$$\text{Trace } DF(\mathbf{S}_j) = \frac{2s+1}{4\pi} \int d\Omega_j D_w(\Omega_j) G_j \cdot F_w(\Omega_j). \quad (28c)$$

Nous allons utiliser (28c) plutôt que (22), car nous pouvons déterminer D_w plus facilement que ρ_w . Notons qu'il n'existe aucune relation simple entre D_w et ρ_w analogue à celle trouvée pour le cas des opérateurs de position et d'impulsion dans (14b). Indiquons maintenant comment construire le T_{lm} d'ordre arbitraire. Notons que $T_{lm}(\mathbf{S}_j)$ est un polynôme en $\mathbf{S}_j$ d'ordre $(2l+1)$, dont il faut déterminer les $(3)^{2l+1}$ coefficients. En utilisant la règle de Groenewold pour

le polynôme T_{lm} et comparant le polynôme en Ω_j qui en résulte à Y_{lm} , on obtient $(3)^{2l+1}$ équations linéaires pour ces coefficients et donc le T_{lm} complet.

En utilisant (3) pour obtenir l'équation du mouvement pour D_w , on trouve

$$\frac{\partial}{\partial T} D_w = -\frac{i}{\hbar} \{ \mathcal{H}_w G_j D_w - D_w G_j \mathcal{H}_w \}. \quad (29a)$$

En portant (25a) dans (29a), on obtient

$$\frac{\partial}{\partial t} D_w = \frac{1}{\hbar s} \mathcal{H}_w \overleftarrow{\mathbf{L}}_j \cdot \Omega_j \wedge \overrightarrow{\mathbf{L}}_j D_w + \dots \quad (29b)$$

On ne connaît pas d'équation pour la densité classique dans l'espace du moment cinétique de spin, qu'on puisse comparer avec (29b). Pour l'opérateur d'Heisenberg, on peut utiliser (11b) pour obtenir l'équation du mouvement de l'équivalent de Wigner

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} A_w(\Omega_j, t) = \\ & = \frac{i}{\hbar} \{ \mathcal{H}_w G_j A_w(\Omega_j, t) - A_w(\Omega_j, t) G_j \mathcal{H}_w \} \end{aligned} \quad (30a)$$

ou bien

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} A_w(\Omega_j, t) = \\ & = -\frac{1}{\hbar s} \mathcal{H}_w \overleftarrow{\mathbf{L}}_j \cdot \Omega_j \wedge \overrightarrow{\mathbf{L}}_j A_w(\Omega_j, t) + \dots \end{aligned} \quad (30b)$$

Afin d'examiner les propriétés de $A_w(\Omega_j, t)$, considérons l'hamiltonien $\mathcal{H} = -\mu \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{B}$, où $\mathbf{B}$ est le champ magnétique. L'équation pour l'équivalent de Wigner de l'opérateur $\mathbf{S}_j(t)$ découle de (30b). Désignons l'équivalent de $\mathbf{S}_j(t)$ par $s\Omega_j(t)$. Nous avons donc l'équation suivante pour $\Omega_j(t)$

$$\frac{\partial}{\partial t} \Omega_j(t) = \mu \Omega_j(t) \wedge \mathbf{B}. \quad (31)$$

Cette équation est évidemment une équation pour un moment cinétique classique et conduit à la conclusion, qu'au plus petit ordre de $1/s$, (29b) et (30b) donnent les équations classiques.

Nous voyons de nouveau que, comme pour le cas des positions, ces résultats donnent une méthode pour déterminer les corrections quantiques à la théorie classique.

La généralisation au cas de plusieurs particules est, encore une fois, immédiate.

4. Fonctions de corrélation. — L'étude de la résonance magnétique et la diffusion des neutrons se réduisent à l'étude de la fonction de corrélation de la densité de spin

$$\Gamma_{vv'}(\mathbf{K}, t) = \sum_{j,j'} \text{Trace } D \frac{\{ e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j} S_{j\nu} S_{j'\nu'}(t) e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_{j'}(t)} + e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_{j'}(t)} S_{j'\nu'}(t) S_{j\nu} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j} \}}{2} \quad (32)$$

ou sa transformée de Fourier [17]-[20]. Pour la diffusion des neutrons, il faut connaître cette fonction sur une échelle où $K \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$ et $t \sim 10^{-12}$ s, car le vecteur d'onde et le temps d'interaction des neutrons lents ont ces ordres de grandeur. Dans le cas de la résonance magnétique, l'ordre de grandeur du vecteur d'onde et du temps d'interaction des photons est $K \gtrsim 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ et $t \gtrsim 10^{-7}$ s. Donc, Γ_{vv} , décrit la résonance magnétique sur une échelle de K et t tout à fait différente de l'échelle applicable aux neutrons.

Nous avons remarqué dans l'introduction qu'il existe des calculs des fonctions de corrélation dans l'approximation classique [6]-[11]. Ces calculs se sont bornés aux fonctions de corrélation classiques du deuxième ordre.

Nous nous proposons donc deux buts dans cette section ; premièrement, nous allons exprimer la fonction de corrélation en termes des équivalents de Wigner, qui obéissent les équations classiques, en utilisant les résultats des sections précédentes. Ensuite, nous allons utiliser ces résultats pour obtenir la fonction de corrélation quantique Γ_{vv} , comme une série des fonctions de corrélation classiques. Les premiers termes de cette série seront des fonctions de corrélation des premier et deuxième ordres. Les autres seront d'ordre plus élevé. Puisque les calculs classiques n'ont été faits que pour les fonctions du deuxième ordre, nous ne garderons que les premiers termes dans la série :

Commençons par examiner la structure des termes d'interaction, puisque nos résultats vont dépendre de la forme de ces termes.

Considérons un système composé de plusieurs particules dans un champ magnétique $\mathbf{B}$. L'hamiltonien peut s'écrire [17], [18]

$$\mathcal{H} = \sum_j \frac{p_j^2}{2m} + \sum_{j < j'} V(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}) + \sum_{j < j'} U(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_{j'}, \mathbf{S}_j, \mathbf{S}_{j'}) - \sum_j \mu_m \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{B}. \quad (33)$$

Le terme $U(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_{j'}, \mathbf{S}_j, \mathbf{S}_{j'})$ rend compte des interactions entre les spins et entre les positions et les spins [19]. En premier lieu écrivons l'interaction entre les dipôles magnétiques. C'est-à-dire

$$U_d = \frac{\mu_m^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|^3} \left\{ \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{S}_{j'} - \frac{3}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|^2} \times (\mathbf{S}_j \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})) (\mathbf{S}_{j'} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})) \right\}. \quad (34a)$$

Cette interaction est très importante parce qu'elle donne la relaxation entre les spins pour le cas des spins nucléaires. Une autre interaction, importante pour des spins atomiques, est l'interaction entre les moments quadrupolaires [17], [18],

$$U_Q = \frac{C_{jj'}}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|^5} \left\{ 6 T_{20}(\mathbf{S}_j) T_{20}(\mathbf{S}_{j'}) + 4(T_{21}(\mathbf{S}_j) T_{2-1}(\mathbf{S}_{j'}) + T_{2-1}(\mathbf{S}_j) T_{21}(\mathbf{S}_{j'})) + (T_{22}(\mathbf{S}_j) T_{2-2}(\mathbf{S}_{j'}) + T_{2-2}(\mathbf{S}_j) T_{22}(\mathbf{S}_{j'})) \right\}. \quad (34b)$$

Pour les spins atomiques, l'existence de l'effet d'échange conduit à un potentiel effectif qu'on peut représenter par

$$U_E = J_{jj'} \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{S}_{j'} + \mathbf{D}_{jj'} \cdot (\mathbf{S}_j \wedge \mathbf{S}_{j'}). \quad (34c)$$

Les coefficients $J_{jj'}$ de la partie isotrope et $\mathbf{D}_{jj'}$ de la partie anisotrope sont, en général, des fonctions très compliquées des positions $\mathbf{r}_j$ et $\mathbf{r}_{j'}$. D'autres contributions au potentiel sont traitées dans [19].

On peut écrire le potentiel $U(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_{j'}, \mathbf{S}_j, \mathbf{S}_{j'})$ sous la forme suivante, si on néglige les interactions quadrupolaires,

$$U(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_{j'}, \mathbf{S}_j, \mathbf{S}_{j'}) = \sum_{v-v'} U_{vv'}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_{j'}) S_{jv} S_{j'v'}. \quad (34d)$$

Au préalable, il nous faut justifier

$$\int d\mathbf{R}_j \int d\mathbf{P}_j A(\mathbf{R}_j, \mathbf{P}_j) B(\mathbf{R}_j, \mathbf{P}_j) = \int d\mathbf{R}_j \int d\mathbf{P}_j A(\mathbf{R}_j, \mathbf{P}_j) \exp\left(\frac{\hbar A_j}{2i}\right) B(\mathbf{R}_j, \mathbf{P}_j). \quad (35)$$

Pour obtenir ce résultat, on peut intégrer par parties pour changer, par exemple, les flèches gauches de A_j en flèches droites. On voit facilement à partir de (10) que A_j devient nul sous ce changement.

Considérons N particules en interaction. Nous pouvons combiner les expressions des parties 2 et 3 et obtenir ainsi un résultat pour la valeur moyenne d'un opérateur général

$$\text{Trace } DF(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{S}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N, \mathbf{S}_N) = \left\{ \frac{s + \frac{1}{2}}{(2\pi)^4} \right\}^N \int d\mathbf{R}_1 \int d\mathbf{P}_1 \int d\Omega_1 \dots \int d\Omega_N D_W G_T F_W \quad (36)$$

où :

$$G_T = G_1 \dots G_N \exp\left(\frac{\hbar}{2i} \sum_{j=1}^N A_j\right). \quad (37)$$

Il nous faut alors déterminer les équivalents de Wigner des facteurs D et

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} S_{jv} S_{j'v'}(t) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{j'}(t)}.$$

D s'écrira, pour un système en équilibre thermodynamique,

$$D = \frac{e^{-\beta \mathcal{H}}}{\text{Trace } e^{-\beta \mathcal{H}}}, \quad (38)$$

où β^{-1} est un produit de la température et de la constante de Boltzmann. Notons que, pour le cas des hautes températures, $e^{-\beta \mathcal{H}}$ sera une fonction linéaire de $\mathcal{H}$. On pourrait écrire alors l'équivalent de Wigner de $e^{-\beta \mathcal{H}}$ comme une fonction exponentielle de $\mathcal{H}_W$ plus des termes d'ordre plus élevé en développant $e^{-\beta \mathcal{H}}$ en puissances de β , calculant les équivalents de Wigner

de chaque terme et faisant la somme des termes qui en résultent, on obtient

$$a_3 = -\frac{1}{6} \{ (\mathcal{H}^3)_W - \mathcal{H}_W^3 \} + a_2 \mathcal{H}_W. \quad (39c)$$

$$(e^{-\beta \mathcal{H}})_W = e^{A(\beta)} = \exp \left(-\beta \mathcal{H}_W + \sum_{n=2}^{\infty} a_n \beta^n \right) \quad (39a)$$

Nous trouvons, donc, pour l'équivalent de Wigner de D [21]

$$D_W = \frac{e^{A(\beta)}}{\left\{ \frac{s + \frac{1}{2}}{(2\pi)^4} \right\}^N \int d\mathbf{R}_1 \dots \int d\Omega_N e^{A(\beta)}}. \quad (39d)$$

où

$$a_2 = \frac{1}{2} \{ (\mathcal{H}^2)_W - \mathcal{H}_W^2 \} \quad (39b)$$

Considérons le cas où l'interaction entre les spins est donnée par (33d). L'équivalent de Wigner de l'hamiltonien peut s'écrire

$$\mathcal{H}_W = \sum_j \frac{p_j^2}{2m} + \sum_{j < j'} \{ V(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}) + s^2 \Omega_j \cdot \mathbf{U}(\mathbf{R}_j, \mathbf{R}_{j'}) \cdot \Omega_{j'} \} - s\mu_m \sum_j \Omega_j \cdot \mathbf{B}. \quad (40)$$

Selon (33d), $\mathbf{U}(\mathbf{R}_j, \mathbf{R}_{j'})$ est une matrice dont les éléments sont $U_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_j, \mathbf{R}_{j'})$.

Nous nous bornerons à examiner la correction qui vient du terme linéaire en β dans l'éq. (39c). Le coefficient a_2 donné par (39d) s'écrit

$$a_2 = \frac{1}{2} \mathcal{H}_W (G_T - 1) H_W. \quad (41a)$$

L'application de (27b) nous donne, après un calcul insipide, le coefficient a_2 pour N particules

$$\begin{aligned} a_2 = & \frac{s\mu_m^2 B^2 N}{4} - \frac{s\mu_m^2}{4} \sum_j (\Omega_j \cdot \mathbf{B})^2 - \frac{s^2 \mu_m}{2} \sum_{j \neq j'} (\Omega_j \cdot \mathbf{U}^{jj'} \cdot \Omega_{j'}) (\Omega_j \cdot \mathbf{B}) - \frac{s^2 \mu_m}{2} \sum_{j \neq j'} (\mathbf{B} \cdot \mathbf{U}^{jj'} \cdot \Omega_{j'}) - \\ & - \frac{s^2}{16} \sum_{j \neq j'} \left\{ \sum_{\substack{\alpha, \beta, \gamma \\ \alpha', \beta', \gamma'}} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha'\beta'\gamma'} \Omega_{j\gamma} \Omega_{j'\gamma'} U_{\alpha\alpha'}^{jj'} U_{\beta\beta'}^{jj'} - \right. \\ & \left. - \sum_{\alpha, \alpha'} (U_{\alpha\alpha'}^{jj'})^2 - [(2s-1)^2 - 4s^2] (\Omega_j \cdot \mathbf{U}^{jj'} \cdot \Omega_{j'})^2 - 2(2s-1) (\Omega_j \cdot \mathbf{U}^{jj'} \cdot \Omega_{j'}) \right\} \\ & + \frac{s^3}{4} \sum_{j \neq j' \neq l} \{ \Omega_j \cdot \mathbf{U}^{jj'} \cdot \mathbf{U}^{j'l} \cdot \Omega_l - (\Omega_j \cdot \mathbf{U}^{jj'} \cdot \Omega_{j'}) (\Omega_j \cdot \mathbf{U}^{j'l} \cdot \Omega_l) \} \end{aligned} \quad (41b)$$

où nous avons écrit $\mathbf{U}^{jj'}$ pour $\mathbf{U}(\mathbf{R}_j, \mathbf{R}_{j'})$. Remarquons que dans (41b) nous avons $\sum_{j \neq j'}$ plutôt que $\sum_{j < j'}$ qui se trouve dans (40). L'équation (41b) a une structure très complexe. (Due à la généralité des systèmes auxquels elle s'applique, on ne peut guère s'attendre à exhiber les corrections quantiques sous une forme simple.) Si nous passons à un cas particulier, par exemple $U_{\alpha\alpha'}^{jj'} = J_{jj'} \delta_{\alpha\alpha'}$ et $s = \frac{1}{2}$, nous obtenons

$$\begin{aligned} a_2 = & \frac{\mu_m^2 B^2 N}{8} - \frac{\mu_m^2}{8} \sum_j (\Omega_j \cdot \mathbf{B})^2 - \frac{\mu_m}{8} \sum_{j \neq j'} J_{jj'} (\Omega_j \cdot \mathbf{B}) (1 + \Omega_j \cdot \Omega_{j'}) + \\ & + \frac{3}{64} \sum_{j \neq j'} J_{jj'}^2 - \frac{1}{64} \sum_{j \neq j'} J_{jj'}^2 (2 \Omega_j \cdot \Omega_{j'} + (\Omega_j \cdot \Omega_{j'})^2) \\ & + \frac{1}{32} \sum_{j \neq j' \neq l} J_{jj'} J_{j'l} (\Omega_j \cdot \Omega_l - (\Omega_j \cdot \Omega_{j'}) (\Omega_j \cdot \Omega_l)). \end{aligned} \quad (42)$$

Remarquons que le premier et le quatrième terme, étant proportionnels à N , tendent vers l'infini dans la limite thermodynamique. Cela ne cause cependant aucune difficulté puisque ces termes s'éliminent entre le numérateur et le dénominateur dans (39f).

Revenons maintenant à la fonction de corrélation (34a). Dans le formalisme quasi classique, cette fonction s'écrit

$$\Gamma_{vv}(\mathbf{K}, t) = \sum_{jj'} \int d\mathbf{R}_1 \dots \int d\Omega_N D_W G_T \{ e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_j} s\Omega_{jv} (ReG_T) (S_{j'v}(t) e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_{j'}(t)})_W \}, \quad (43a)$$

où nous avons utilisé le résultat $(e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j} S_{jv})_W = e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_j} s\Omega_{jv}$, que l'on démontre facilement. Le facteur ReG_T apparaît dans (43a) parce qu'on a fait le choix de la forme symétrique dans (34) pour définir $\Gamma_{vv}(\mathbf{K}, t)$. En effectuant les intégrations par parties dans (43a), on obtient pour (43a) la forme suivante

$$\Gamma_{vv}(\mathbf{K}, t) = \sum_{jj'} \int d\mathbf{R}_1 \dots \int d\Omega_N (\overline{GD}_W) \{ e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_j} s\Omega_{jv} (ReG_T) (S_{j'v}(t) e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_{j'}(t)})_W \}, \quad (43b)$$

où un examen de (26) et (35) nous convaincra que $\bar{G}$ est donné par

$$\bar{G} = \bar{G}_1 \bar{G}_2 \dots \bar{G}_N \quad (44a)$$

et

$$\bar{G}_j = 1 + \frac{1}{2s} \mathbf{L}_j^2 + \dots \quad (44b)$$

Finalement, en utilisant les éq. (39c) et (39f), on obtient

$$(\bar{G}D_W) = \frac{e^{A(\beta)}}{Z_W} \left\{ 1 + \sum_j \frac{1}{2s} \left(\mathbf{L}_j^2 A(\beta) + \frac{1}{2} \mathbf{L}_j^2 A^2(\beta) - A(\beta) \mathbf{L}_j^2 A(\beta) \right) + \dots \right\} \quad (44c)$$

où Z_W est donné par

$$Z_W = \left\{ \frac{s + \frac{1}{2}}{(2\pi)^4} \right\}^N \int d\mathbf{R}_1 \dots \int d\mathbf{\Omega}_N e^{A(\beta)}. \quad (44d)$$

Le facteur $e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_j} s\Omega_{j\nu}(ReG_T)$ peut être évalué directement, au premier ordre de $\mathbf{L}_j$,

$$e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_j} s\Omega_{j\nu}(ReG_T) = e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_j} s\Omega_{j\nu} \left\{ 1 - \frac{1}{2s} \overleftarrow{\mathbf{L}}_j \cdot \overrightarrow{\mathbf{L}}_j \cos\left(\frac{i\hbar}{2} \mathbf{K} \cdot \overrightarrow{\mathbf{V}}_{\mathbf{P}_j}\right) - \frac{1}{2s} \overleftarrow{\mathbf{L}}_j \cdot \mathbf{\Omega}_j \wedge \overrightarrow{\mathbf{L}}_j \sin\left(\frac{i\hbar}{2} \mathbf{K} \cdot \overrightarrow{\mathbf{V}}_{\mathbf{P}_j}\right) \right\}. \quad (45)$$

En portant (45) dans (43b), et en intégrant de nouveau par parties, on obtient

$$\begin{aligned} \Gamma_{\nu\nu}(\mathbf{K}, t) = & \sum_{jj'} \int d\mathbf{R}_1 \dots \int d\mathbf{\Omega}_N \left\{ (\bar{G}D_W) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_j} s\Omega_{j\nu} + (\bar{G}D_W) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_j} \Omega_{j\nu} \cos\left(\frac{i\hbar}{2} \mathbf{K} \cdot \overrightarrow{\mathbf{V}}_{\mathbf{P}_j}\right) + \right. \\ & + \sum_{\gamma} \frac{1}{2} (L_{j\gamma} \bar{G}D_W) (L_{j\gamma} \Omega_{j\nu}) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_j} \cos\left(\frac{\hbar i}{2} \mathbf{K} \cdot \overrightarrow{\mathbf{V}}_{\mathbf{P}_j}\right) + \sum_{\gamma\alpha\beta} \frac{1}{2} \varepsilon_{\gamma\alpha\beta} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_j} \Omega_{j\alpha} (L_{j\beta} \Omega_{j\nu}) (L_{j\gamma} \bar{G}D_W) \\ & \left. \times \sin\left(\frac{i\hbar}{2} \mathbf{K} \cdot \overrightarrow{\mathbf{V}}_{\mathbf{P}_j}\right) \right\} \{ S_{j\nu}(t) e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j(t)} \}_W. \quad (46) \end{aligned}$$

En ne retenant que le terme où figure la puissance la plus petite en β , on peut écrire comme suit certains des facteurs contenus dans (46)

$$\bar{G}D_W = \frac{e^{-\beta\mathcal{H}_W}}{Z_c} + \dots \quad (47a)$$

$$\sum_{\gamma} \{ L_{j\gamma} \bar{G}D_W \} \{ L_{j\gamma} \Omega_{j\nu} \} = \sum_{\gamma} \frac{e^{-\beta\mathcal{H}_W}}{Z_c} \left(\frac{2}{s} - 1 \right) \beta \{ L_{j\gamma} \mathcal{H}_W \} \{ L_{j\gamma} \Omega_{j\nu} \} + \dots \quad (47b)$$

et

$$\sum_{\alpha\gamma\mu} \varepsilon_{\alpha\gamma\mu} \Omega_{j\gamma} \{ L_{j\mu} \bar{G}D_W \} \{ L_{j\alpha} \Omega_{j\nu} \} = \sum_{\alpha\gamma\mu} \varepsilon_{\alpha\gamma\mu} \Omega_{j\gamma} \frac{e^{-\beta\mathcal{H}_W}}{Z_c} \left(\frac{2}{s} - 1 \right) \beta \{ L_{j\mu} \mathcal{H}_W \} \{ L_{j\alpha} \Omega_{j\nu} \} + \dots \quad (47c)$$

où

$$Z_c = \left\{ \frac{S + \frac{1}{2}}{(2\pi)^4} \right\}^N \int d\mathbf{R}_1 \dots \int d\mathbf{\Omega}_N e^{-\beta\mathcal{H}_W}. \quad (47d)$$

En utilisant la forme explicite pour $\mathcal{H}_W$ (40) et les identités $L_{j\mu} \Omega_{j\nu} = i\varepsilon_{\mu\nu\alpha} \Omega_{j\alpha}$ et

$$\sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta'\gamma'} = \delta_{\beta\beta'} \delta_{\gamma\gamma'} - \delta_{\beta\gamma'} \delta_{\beta'\gamma},$$

nous trouvons que

$$\sum_{\gamma} (L_{j\gamma} \mathcal{H}_W) (L_{j\gamma} \Omega_{j\nu}) = s^2 \sum_{j''} [\{ \mathbf{U}^{jj''} \cdot \mathbf{\Omega}_{j''} \}_\nu - \{ \mathbf{\Omega}_j \cdot \mathbf{U}^{jj''} \cdot \mathbf{\Omega}_{j''} \} \Omega_{j\nu}] + s\mu_m [B_\nu - (\mathbf{\Omega}_j \cdot \mathbf{B}) \Omega_{j\nu}] \quad (48a)$$

où $\{ \}_v$, dénote la composante v , et nous trouvons également

$$\sum_{\alpha\gamma\mu} \varepsilon_{\alpha\gamma\mu} \Omega_{j\gamma} (L_{j\mu} \mathcal{H}_W) (L_{j\alpha} \Omega_{jv}) = -s^2 \sum_{j''} \{ \Omega_j \wedge (\mathbf{U}^{jj''} \cdot \Omega_{j''}) \}_v + s\mu_m (\Omega_j \wedge \mathbf{B})_v. \quad (48b)$$

Si nous utilisons ces résultats dans (46), nous obtenons, jusqu'au deuxième ordre de Ω , ce qui suit

$$\begin{aligned} \Gamma_{vv}(\mathbf{K}, t) &= \\ &= \sum_{jj'} \int d\mathbf{R}_1 \dots \int d\Omega_N \frac{e^{-\beta\mathcal{H}_W}}{Z_c} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_j} \left\{ s\Omega_{jv} + \left[\Omega_{jv} - \frac{s-2}{2} \beta \left(s \sum_{j''} \{ \mathbf{U}^{jj''} \cdot \Omega_{j''} \}_v + \mu_m B_v \right) \right] \cos \left(\frac{i\hbar}{2} \mathbf{K} \cdot \vec{\nabla}_{\mathbf{P}_j} \right) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{s-2}{2} \beta \mu_m \{ \Omega_j \wedge \mathbf{B} \}_v \sin \left(\frac{i\hbar}{2} \mathbf{K} \cdot \vec{\nabla}_{\mathbf{P}_j} \right) \right\} \{ S_{j'v}(t) e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_{j'}(t)} \}_W. \quad (49a) \end{aligned}$$

Notons que les facteurs $\sin \left(\frac{i\hbar}{2} \mathbf{K} \cdot \vec{\nabla}_{\mathbf{P}_j} \right)$ et $\cos \left(\frac{i\hbar}{2} \mathbf{K} \cdot \vec{\nabla}_{\mathbf{P}_j} \right)$ comportent des opérateurs de translation de $\mathbf{P}_j$. Or, si nous intégrons par parties une fois de plus nous trouvons

$$\begin{aligned} \Gamma_{vv}(\mathbf{K}, t) &= \sum_{jj'} \int d\mathbf{R}_1 \dots \int d\Omega_N \frac{e^{-\beta\mathcal{H}_W}}{Z_c} \exp \left(-\frac{\hbar^2 K^2 \beta}{8m} \right) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_j} \left\{ s\Omega_{jv} + \right. \\ &\quad \left. + \left[\Omega_{jv} - \frac{s-2}{2} \beta \left(s \sum_{j''} \{ \mathbf{U}^{jj''} \cdot \Omega_{j''} \}_v + \mu_m B_v \right) \right] \cos \left(\frac{i\hbar}{2m} \beta \mathbf{K} \cdot \mathbf{P}_j \right) \right. \\ &\quad \left. - \frac{s-2}{2} \beta \mu_m \{ \Omega_j \wedge \mathbf{B} \}_v \sin \left(\frac{i\hbar}{2m} \beta \mathbf{K} \cdot \mathbf{P}_j \right) \right\} \{ S_{j'v}(t) e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_{j'}(t)} \}_W. \quad (49b) \end{aligned}$$

Maintenant, considérons l'équation générale d'un opérateur d'Heisenberg. Nous voyons d'après (11b) que

$$\frac{\partial A_W}{\partial t}(t) = -\frac{2}{\hbar} \mathcal{H}_W(ImG_T) A_W(t) \quad (50)$$

et en utilisant (40), nous pouvons préciser le facteur $\mathcal{H}_W(ImG_T)$ au premier ordre de $\mathbf{L}_j$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_W(ImG_T) &= -\sum_j \left(\frac{\mathbf{P}_j^2}{2m} \right) \sin \left(\frac{\hbar A_j}{2} \right) - \sum_{j < j'} V(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}) \sin \left(\frac{\hbar[A_j + A_{j'}]}{2} \right) - s\mu_m \sum_j \frac{\mathbf{B} \cdot \Omega_j \vec{\mathbf{L}}_j \cdot \Omega_j \wedge \vec{\mathbf{L}}_j}{2i} + \\ &\quad + s^2 \sum_{j < j'} \Omega_j \cdot \mathbf{U}(\mathbf{R}_j, \mathbf{R}_{j'}) \cdot \Omega_{j'} \left\{ \frac{1}{2s} (\vec{\mathbf{L}}_j \wedge \Omega_j \cdot \vec{\mathbf{L}}_j + \vec{\mathbf{L}}_{j'} \cdot \Omega_{j'} \wedge \vec{\mathbf{L}}_{j'}) \right. \\ &\quad \left. - \left(1 - \frac{1}{2s} [\vec{\mathbf{L}}_j \cdot \vec{\mathbf{L}}_j + \vec{\mathbf{L}}_{j'} \cdot \vec{\mathbf{L}}_{j'}] \right) \sin \left(\frac{\hbar[A_j + A_{j'}]}{2} \right) \right\} + \dots, \quad (51a) \end{aligned}$$

ou bien à l'ordre le moins élevé en $\mathbf{L}_j$ et A_j

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_W(ImG_T) &= -\sum_j \frac{\hbar}{4m} P_j^2 A_j - \sum_{j < j'} \{ V(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}) + s^2 \Omega_j \cdot \mathbf{U}(\mathbf{R}_j, \mathbf{R}_{j'}) \cdot \Omega_{j'} \} \frac{\hbar}{2} (A_j + A_{j'}) - \\ &\quad - s\mu_m \sum_j \frac{\mathbf{B} \cdot \Omega_j \vec{\mathbf{L}}_j \cdot \Omega_j \wedge \vec{\mathbf{L}}_j}{2s} \\ &\quad + s^2 \sum_{j < j'} \Omega_j \cdot \mathbf{U}(\mathbf{R}_j, \mathbf{R}_{j'}) \cdot \Omega_{j'} \frac{\vec{\mathbf{L}}_j \cdot \Omega_j \wedge \vec{\mathbf{L}}_j + \vec{\mathbf{L}}_{j'} \cdot \Omega_{j'} \wedge \vec{\mathbf{L}}_{j'}}{2s}. \quad (51b) \end{aligned}$$

En utilisant les définitions de A_j et $\mathbf{L}_j$, on obtient

$$\mathcal{H}_W(ImG_T) = -\sum_j \frac{\hbar}{2m} \mathbf{P}_j \cdot \vec{\nabla}_{\mathbf{R}_j} - \sum_{j \neq j'} \frac{\hbar}{2} \mathbf{F}_{jj'} \cdot \vec{\nabla}_{\mathbf{P}_j} - s\mu_m i \sum_j \frac{(\mathbf{B} \wedge \Omega_j) \cdot (\Omega_j \wedge \vec{\mathbf{L}}_j)}{2s} - s\mu_m i \sum_{j \neq j'} \frac{(\mathbf{B}_{jj'} \wedge \Omega_j) \cdot (\Omega_j \wedge \vec{\mathbf{L}}_j)}{2s} \quad (51c)$$

où

$$\mathbf{F}_{jj'} \equiv -\nabla_{\mathbf{R}_j} V(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}) \quad (51d)$$

et

$$\mathbf{B}_{jj'} \equiv -\frac{s}{\mu_m} \mathbf{U}^{jj'} \cdot \boldsymbol{\Omega}_{j'} \quad (51e)$$

Ce résultat nous donne formellement la solution de (50) à l'ordre le moins élevé en L_j et A_j

$$A_{\mathbf{w}}(t) = \exp \left[t \left\{ \sum_j \frac{1}{m} \mathbf{P}_j \cdot \vec{\nabla}_{\mathbf{R}_j} + \sum_{j \neq j'} \mathbf{F}_{jj'} \cdot \vec{\nabla}_{\mathbf{P}_j} + i\hbar \mu_m \sum_j \left(\left(\mathbf{B} + \sum_{j' \neq j} \mathbf{B}_{jj'} \right) \wedge \boldsymbol{\Omega}_j \right) \cdot (\boldsymbol{\Omega}_j \wedge \vec{L}_j) \right\} \right] A_{\mathbf{w}}(0) \quad (52)$$

Notons que $\exp[t\mathbf{P}_j \cdot \vec{\nabla}_{\mathbf{R}_j}/m]$ est un opérateur de translation de $\mathbf{R}_j$, $\exp[t\mathbf{F}_{jj'} \cdot \vec{\nabla}_{\mathbf{P}_j}]$ un opérateur de translation de $\mathbf{P}_j$ et $\exp[i\hbar \mu_m ((\mathbf{B} + \mathbf{B}_{jj'}) \cdot \boldsymbol{\Omega}_j) \cdot (\boldsymbol{\Omega}_j \cdot \vec{L}_j)]$ un opérateur de rotation de $\boldsymbol{\Omega}_j$. La relation (52) nous donne l'évolution de $A_{\mathbf{w}}(t)$ d'une façon classique.

Si nous utilisons (52) dans (49b) pour $\{S_{j'v}(t) e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_{j'}(t)}\}_{\mathbf{w}}$, nous obtenons, avec la définition

$$\begin{aligned} \langle \dots \rangle_c &= \int d\mathbf{R}_1 \dots \int d\boldsymbol{\Omega}_N \frac{e^{-\beta \mathcal{H}_{\mathbf{w}}}}{Z_c} \dots \\ \Gamma_{vv}(\mathbf{K}, t) &= \\ &= \sum_{jj'} \exp \left(-\frac{\hbar^2 K^2 \beta}{8m} \right) \left\langle e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_j} \left[s\Omega_{jv} + \left[\Omega_{jv} - \frac{s-2}{2} \beta \left(s \sum_{j''} \{ \mathbf{U}^{jj''} \cdot \boldsymbol{\Omega}_{j''} \}_v + \mu_m B_v \right) \right] \cos \left(\frac{i\beta \hbar}{2m} \mathbf{K} \cdot \mathbf{P}_j \right) - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{s-2}{2} \beta \{ \boldsymbol{\Omega}_j \wedge \mathbf{B} \}_v \sin \left(\frac{i\hbar \beta}{2m} \mathbf{K} \cdot \mathbf{P}_j \right) \right] s\Omega_{j'v}(t) e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_{j'}(t)} \right\rangle_c \quad (53a) \end{aligned}$$

L'équation (52) n'est valable qu'au plus petit ordre de A_j et L_j . Au même ordre, on remplace

$$\exp \left(-\frac{\hbar^2 K^2 \beta}{8m} \right) \quad \text{et} \quad \cos \left(\frac{i\beta \hbar}{2m} \mathbf{K} \cdot \mathbf{P}_j \right)$$

par un $\sin \left(\frac{i\hbar \beta}{2m} \mathbf{K} \cdot \mathbf{P}_j \right)$ par zéro. Nous trouvons alors à cet ordre

$$\begin{aligned} \Gamma_{vv}(\mathbf{K}, t) &= \sum_{jj'} \left[s(s+1) \langle e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_j} \Omega_{jv} \Omega_{j'v}(t) e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_{j'}(t)} \rangle_c - \right. \\ &\quad \left. - \frac{s^2(s-2)}{2} \beta \sum_{j''} \langle e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_j} \{ \mathbf{U}^{jj''} \cdot \boldsymbol{\Omega}_{j''} \}_v \Omega_{j'v}(t) e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_{j'}(t)} \rangle_c - \right. \\ &\quad \left. - \frac{s(s-2)}{2} \beta \mu_m B_v \langle e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_j} \Omega_{j'v}(t) e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_{j'}(t)} \rangle_c \right] \quad (53b) \end{aligned}$$

Nous voyons en (53b) que le premier terme est la fonction de corrélation du deuxième ordre habituelle, déjà calculée de façon classique dans plusieurs articles [6]-[11]. Le second terme est aussi quadratique; cependant il faut modifier les résultats classiques publiés pour les utiliser en calculant ce terme. Le troisième terme est d'ordre linéaire en Ω et quadratique en $e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_j}$. Ce terme n'a pas encore été calculé, mais il devrait être plus accessible que les fonctions quadratiques. Notons alors que (53a) et (53b) nous donnent les corrections quantiques en termes des fonctions qu'on peut calculer avec des méthodes classiques connues. Plusieurs auteurs ont tenté de déterminer

les termes d'ordre plus élevé pour deux cas particuliers: un pour les particules sans spin [23] et deux autres pour les spins sur un réseau [24], [25].

Les corrections d'ordre plus élevé [23]-[25] sont vraisemblablement trop complexes pour être utilisables. Plutôt que de les employer, il nous semblerait plus simple de faire les calculs quantiques.

Remerciements. — L'un des auteurs (GCS) voudrait remercier M. B. Farnoux et M. G. Jannink pour plusieurs conversations et suggestions sur cet article. This work was supported in part by the National Science Foundation GK 35919.

Bibliographie

[1] WIGNER, E., *Phys. Rev.* **40** (1932) 749.
 [2] GROENEWOLD, H. J., *Physica* **12** (1946) 405.
 [3] MOYAL, J. E., *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **45** (1949) 99.
 [4] IMRE, K., *et al.*, *J. Math. Phys.* **8** (1967) 1097.
 [5] KAPLAN, D. M. et SUMMERFIELD, G. C., *Phys. Rev.* **187** (1969) 639.
 [6] RAHMAN, A., *Phys. Rev.* **136** (1964) A 405.
 [7] RAHMAN, A., *Neutron Inel. Scatt., Copenhagen* (IAEA, Vienna) (1968).
 [8] Par exemple : LOUP VERLET, *Phys. Rev.* **159** (1967) 98 et **165** (1968) 201 ; LEVESQUE, D. et LOUP VERLET, *Op. Cit.* **2A** (1970) 2514.
 [9] RAHMAN, A., Communication privée.
 [10] WINDSOR, C. G., *Neutron Inel. Scatt., Copenhagen* (IAEA, Vienna) (1968).
 [11] Par exemple : WATSON, R. E., *et al.*, *Phys. Rev.* **181** (1969) 811 et **B 2** (1970) 684.
 [12] COHEN, L., *J. Math. Phys.* **7** (1966) 781.
 [13] MISRA, S. P. et SHANKARA, T. S., *J. Math. Phys.* **9** (1968) 299.
 [14] SUMMERFIELD, G. C. et ZWEIFEL, P. F., *J. Math. Phys.* **10** (1969) 233.
 [15] BRINK, D. M. et SATCHLER, G. R., *Angular Momentum* (Clarendon Press, Oxford) (1962). Les opérateurs $S_j^\pm$ sont $S_{jX} \pm S_{jY}$; X, Y et Z sont les composantes d'espace.
 [16] KAPLAN, D. M., *TTSP* **1** (1971) 81. Les expressions

générales se trouvent ici. L'expression pour G_j est :

$$G_j = 1 + \sum_{K=1}^{2s} \frac{(2s-K)!}{(2s)! K!} (\overleftarrow{L}_j \wedge \Omega_j)_{\mu_K} \dots (\overleftarrow{L}_j \wedge \Omega_j)_{\mu_1} \times \left\{ \prod_{i=1}^K (\delta_{\mu_i \nu_i} - \Omega_{\mu_i} \Omega_{\nu_i} + i \varepsilon_{\mu_i \nu_i \alpha_i} \Omega_{j \alpha_i}) \right\} \times (\Omega_j \wedge \overrightarrow{L}_j)_{\nu_1} \dots (\Omega_j \wedge \overrightarrow{L}_j)_{\nu_K} .$$

[17] ABRAGAM, A., *Prin. Nucl. Mag.* (Oxford Univ. Press, Londres) (1961).
 [18] IZUYAMA, T., *et al.*, *J. Phys. Soc. Jap.* **18** (1963) 1025.
 [19] ABRAGAM, A. et BLEANEY, B., *Elec. Para. Res. of Trans. Ions* (Clarendon Press, Oxford) (1970).
 [20] VAN HOVE, L., *Phys. Rev.* **95** (1954) 249.
 [21] Nous utiliserons les notations

$$\int d\mathbf{R}_1 \dots \int d\Omega_1 \equiv \int d\mathbf{R}_1 \int d\mathbf{P}_1 \int d\Omega_1 \dots \times \int d\mathbf{R}_N \int d\mathbf{P}_N \int d\Omega_N \text{ pour simplifier l'écriture.}$$

[22] La forme complète de $\bar{G}_j$ est obtenue dans la référence [16]. Cette forme est

$$\bar{G}_j = 1 + \sum_{n=1}^{2s} \left(\prod_{l=1}^n (L_j^2 - l(l-1)) \frac{(2s-n)!}{(2s)! n!} \right) .$$

[23] ROSENBAUM, M. et ZWEIFEL, P. F., *Phys. Rev.* **B 137** (1965) 271.
 [24] CHANG, Y. I., *et al.*, *Phys. Rev.* **B 3** (1971) 3052.
 [25] CHANG, Y. I. et SUMMERFIELD, G. C., *Phys. Rev.* **B 4** (1971) 4023.