



HAL
open science

La théorie des temps de relaxation en résonance quadrupolaire

Yves Ayant

► **To cite this version:**

Yves Ayant. La théorie des temps de relaxation en résonance quadrupolaire. Journal de Physique et le Radium, 1956, 17 (4), pp.338-342. <10.1051/jphysrad:01956001704033800>. <jpa-00235375>

HAL Id: jpa-00235375

<https://hal.science/jpa-00235375v1>

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.



HAL Authorization

LA THÉORIE DES TEMPS DE RELAXATION EN RÉSONANCE QUADRUPOLAIRE

Institut Fourier, Faculté des Sciences, Grenoble.

par Yves AYANT,

Sommaire. — On développe une théorie quantitative des temps de relaxation en Résonance Quadrupolaire, en supposant un modèle mécanique simple des vibrations moléculaires responsables du couplage spin-milieu. Tout est déduit à partir des constantes de force et de couplage de ce modèle, déjà plus ou moins accessibles par l'effet Raman.

Introduction. — On sait que la cause prépondérante de relaxation en résonance quadrupolaire réside dans les fluctuations du gradient dues à des mouvements de libration de la liaison chimique [1]. Par exemple, dans le p-dichlorobenzène, les molécules sont animées de deux sortes de librations, l'une dans le plan moyen de la molécule, l'autre perpendiculairement à ce plan [2].

Si on désigne par θ l'angle d'écart de la liaison avec sa position moyenne, $1/T_1$ contient les densités spectrales de θ , soit $\mathcal{J}_1(\omega)$, et de $\theta^2 - \bar{\theta}^2$, soit $\mathcal{J}_2(\omega)$, prises pour la (ou les) fréquences cycliques de résonance quadrupolaires (1). En fait, ces fréquences doivent être considérées comme très petites devant les fréquences mises en jeu par les mouvements moléculaires, et il est donc légitime de prendre les densités spectrales à la fréquence 0. Par exemple, pour un spin nucléaire $I = 3/2$, on a : [3]

$$1/T_1 = 3\pi\omega^2 \left[\mathcal{J}_1(0) + \frac{1}{4} \mathcal{J}_2(0) \right]. \quad (1)$$

(ω_0 = fréquence cyclique quadrupolaire).

Dans cet article, nous montrerons qu'il est possible de calculer $\mathcal{J}_1(0)$ et $\mathcal{J}_2(0)$, dans le cas où le modèle suivant est valable : les librateurs moléculaires sont tous identiques, formant donc une file homogène, ou un réseau homogène à deux ou trois dimensions ; chaque librateur n'est couplé qu'avec les librateurs voisins de la file, ou du réseau. (On néglige par exemple un couplage éventuel avec les ondes de Debye).

1. Théorie générale (non quantique). — Nous avons à faire à un système d'oscillateurs harmoniquement couplés, donc en prenant les notations habituelles :

$$2\tau = I \sum_i \dot{q}_i^2 \quad (\text{force vive})$$

$$2V = \sum_{ij} A_{ij} q_i q_j \quad (2 \times \text{énergie potentielle})$$

On fait une transformation unitaire réelle sur les

(1) La somme de deux fréquences de résonance consécutives intervient aussi, car θ^2 est couplé avec $(I_{\pm})^2$, ayant la règle de sélection $\Delta m = \pm 2$.

q pour diagonaliser la matrice A , c'est-à-dire :

$$q_i = \sum_r S_{ir} \xi_r$$

de telle sorte que :

$$(S^{-1}AS)_{rs} = A'_r \delta_{rs}.$$

Les ξ_r correspondent aux modes fondamentaux, ξ_r se meut comme le fait un oscillateur de fréquence propre :

$$\omega_r = (A'_r/I)^{1/2}$$

Ces fréquences propres forment un spectre très serré, et l'on introduira une densité $D(\omega)$, telle que :

$$\int_0^\infty d\omega D(\omega) = 1;$$

$ND(\omega) d\omega$ est le nombre de fréquences cycliques propres contenues dans $d\omega$, si N est le nombre total de degrés de liberté.

On tire de là la fonction de corrélation de q_i , soit :

$$K_{ii}(\tau) = \sum_{rs} \overline{S_{ir} \xi_i(t) S_{is} \xi_s(t+\tau)} \quad (2)$$

Il est clair que ξ_r et ξ_s sont totalement indépendants ($r \neq s$) et par suite, les termes rectangles disparaissent dans (2). Pour évaluer les termes carrés, c'est-à-dire les fonctions de corrélation des ξ_r ; notons que :

$$\xi_r(t) = a \cos(\omega_r t + \theta)$$

$$\begin{aligned} \overline{\xi_r(t) \xi_r(t+\tau)} &= \overline{a^2 \cos(\omega_r t + \theta) \cos(\omega_r t + \theta + \omega_r \tau)} \\ &= \frac{1}{2} \overline{a^2 \cos \omega_r \tau} = \overline{\xi_r^2} \cos \omega_r \tau. \end{aligned}$$

On sait que :

$$A'_r \overline{\xi_r^2} = kT,$$

d'où finalement :

$$\overline{\xi_r(t) \xi_r(t+\tau)} = \frac{kT}{I\omega_r^2} \cos \omega_r \tau$$

$$K_{ii}(\tau) = \frac{kT}{I} \sum_r (S_{ir})^2 \frac{\cos \omega_r \tau}{\omega_r^2}$$

θ est l'un des q_i ; sa fonction de corrélation, soit

$K_1(\tau)$ est l'une des K_{ii} , et l'identité de tous les oscillateurs nous permet d'écrire :

$$K_1(\tau) = \frac{1}{N} \sum_i K_{ii}(\tau) = \frac{kT}{I} \frac{1}{N} \sum_r \frac{\cos \omega_r \tau}{\omega_r^2} \quad (3)$$

parce que : $\sum_i (S_{ir})^2 = 1$ (S unitaire).

On exprimera (3) sous une forme intégrale, en faisant intervenir le densité des fréquences propres :

$$K_1(\tau) = \frac{kT}{I} \int_0^\infty d\omega D(\omega) \frac{\cos \omega \tau}{\omega^2} \quad (4)$$

Comme $K_1(\tau)$ est lié à la densité spectrale $J_1(\omega)$ par :

$$K_1(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega J_1(\omega) e^{i\omega\tau}$$

on déduit de (4) :

$$J_1(\omega) = \frac{kT}{2I} \frac{D(|\omega|)}{\omega^2} \quad (5)$$

Pour calculer $J_2(\omega)$, on pourra passer par l'intermédiaire de $K_2(\tau)$, fonction de corrélation de $\theta^2 - \bar{\theta}^2$; on démontre que :

$$K_2(\tau) = 2 (K_1(\tau))^2 \quad (6)$$

(On sait que (6) est valable pour les fonctions aléatoires du type Laplace-Gauss, c'est-à-dire celles dont toutes les fonctionnelles linéaires ont des fonctions de distribution gaussienne ; or, c'est bien évidemment le cas des q_i , toute fonctionnelle linéaire des q_i en est une des ξ_r , et ces derniers, coordonnées d'oscillateurs harmoniques isolés, ont chacun une fonction de distribution gaussienne, fait bien connu).

2. Cas d'une file. — Nous n'introduirons que les couplages entre voisins immédiats, c'est-à-dire que :

$$A_{n,n} = A ; \quad A_{n,n \pm 1} = A \alpha$$

les autres éléments sont nuls. On vérifie sans peine que $e^{in\vartheta}$ constitue un vecteur propre possible de A , et on tire de là les fréquences propres :

$$\omega^2 = \frac{A}{I} (1 + 2\alpha \cos \vartheta) \quad (7)$$

Pour avoir la répartition de ces fréquences, il suffit de savoir que ϑ est uniformément réparti de 0 à 2π .

Il faut que $|\alpha| < 1/2$. En effet le cas $|\alpha| > 1/2$ est visiblement exclu, mais même le cas $|\alpha| = 1/2$ (qui se présente lorsqu'on développe une théorie analogue pour les ondes de Debye) est également exclu ici, car il ne peut pas y avoir une combinaison linéaire des q_i susceptible de croître indéfiniment dans l'équilibre statistique.

Une conclusion importante est que, d'après (5) et (7) :

$$J_1(0) = 0.$$

Ceci se retrouvera évidemment pour les réseaux à 2 ou 3 dimensions. Pour trouver $J_1(0)$ non nul, il faudrait introduire d'autres mécanismes, par exemple coupler nos librateurs avec les ondes de Debye, qui, elles, ont un spectre allant jusqu'à 0.

CALCUL DE $J_2(0)$. — En prenant comme paramètre ϑ , on a, d'après (3) :

$$K_1(\tau) = \frac{kT}{I} \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\vartheta \frac{\cos \omega \tau}{\omega^2}$$

Nous ne pouvons effectuer cela qu'en faisant l'approximation $|\alpha| \ll 1$ et alors :

$$\omega = \omega_0 (1 + \alpha \cos \vartheta), \quad \omega_0 = (A/I)^{1/2}$$

$$\begin{aligned} K_1(\tau) &= \frac{kT}{I} \frac{1}{2\pi \omega_0^2} \int_0^{2\pi} d\vartheta \cos [\omega_0 (1 + \alpha \cos \vartheta) \tau] \\ &= \frac{kT}{I} \frac{\cos \omega_0 \tau}{2\pi \omega_0^2} \int_0^{2\pi} d\vartheta \cos (\omega_0 \alpha \tau \cos \vartheta) \\ &= \frac{kT}{I \omega_0^2} \cos \omega_0 \tau \cdot J_0(\omega_0 \alpha \tau) \end{aligned}$$

(J_0 est la fonction de Bessel d'ordre 0).

$$K_2(\tau) = 2 \left(\frac{kT}{I \omega_0^2} \right)^2 \cos^2 \omega_0 \tau \cdot J_0^2(\omega_0 \alpha \tau) \quad (8)$$

qui au loin se comporte comme $1/\tau$. Donc :

$$J_2(0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} K_2(\tau) d\tau = \infty.$$

Le modèle de la file unidimensionnelle donne un T_1 nul. Certes, si on calculait $J_2(\omega_0)$, on trouverait un résultat fini, mais trop élevé, pour $1/T_1$; de plus, $1/T_2$ fait intervenir en toute rigueur $J_2(0)$, autrement dit les raies quadrupolaires devraient être inobservables. En fait, cela prouve simplement qu'il faut faire intervenir les couplages négligés jusqu'ici, dont le rôle sera prépondérant. Notamment, les files qui interviennent dans les problèmes réels sont certainement couplées entre elles, il faut donc examiner le réseau à 2 ou 3 dimensions.

3. Cas d'un réseau à deux dimensions. — On repère chaque oscillateur par deux indices m et n . Les seuls éléments que nous donnerons à la matrice A seront :

$$A_{m,n ; m,n} = A ; \quad A_{m,n ; m \pm 1, n} = A \alpha ; \quad A_{m,n ; m, n \pm 1} = A \beta.$$

On trouvera des vecteurs propres du type : $e^{i(m\vartheta + n\chi)}$, et les fréquences propres seront données par :

$$\omega^2 = \omega_0^2 (1 + 2\alpha \cos \vartheta + 2\beta \cos \chi) \quad (9)$$

On a la condition : $|\alpha| + |\beta| < 1/2$.

Pour obtenir le spectre de ω , on notera que ϑ et χ sont distribués indépendamment et uniformément, chacun entre 0 et 2π . Pour pousser les calculs il faudra encore supposer : $\alpha, \beta \ll 1$.

On tire de là :

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_2(0) &= \frac{2}{\pi} \int_0^\infty [K_1(\tau)]^2 d\tau \\ &= \frac{2}{\pi} \left(\frac{kT}{I\omega_0^2} \right)^2 \int_0^\infty d\tau \cos^2 \omega_0 \tau J_0^2(\omega_0 \alpha \tau) J_0^2(\omega_0 \beta \tau). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K_1(\tau) &= \frac{kT}{I} \frac{1}{4\pi^2 \omega_0^2} \int_0^{2\pi} d\vartheta \int_0^{2\pi} d\chi \cos \omega_0 (1 + \alpha \cos \vartheta + \beta \cos \chi) \tau \\ &= \frac{kT}{I} \frac{1}{4\pi^2 \omega_0^2} \int_0^{2\pi} d\vartheta \int_0^{2\pi} d\chi \cos \omega_0 \tau \cdot \cos(\omega_0 \alpha \tau \cos \vartheta) \cdot \cos(\omega_0 \beta \tau \cos \chi) \\ &= \frac{kT}{I\omega_0^2} \cos \omega_0 \tau \cdot J_0(\omega_0 \alpha \tau) \cdot J_0(\omega_0 \beta \tau). \end{aligned}$$

Ceci converge, parce que l'intégrant se comporte au loin comme $1/\tau^2$; l'approximation concernant α et β permet de remplacer $\cos^2 \omega_0 \tau$ par $1/2$ et d'écrire :

$$\mathcal{J}_2(0) = \frac{1}{\pi} (kT/I\omega_0^2)^2 \int_0^\infty d\tau J_0^2(\omega_0 \alpha \tau) J_0^2(\omega_0 \beta \tau) \quad (10)$$

Introduisons la fonction :

$$I(\lambda) = \int_0^\infty dx J_0^2(x) J_0^2(\lambda x).$$

On peut donner à (10) la forme (10a) :

$$\mathcal{J}_2(0) = (kT/I\omega_0^2)^2 (\pi \omega_0 \alpha)^{-1} I(\beta/\alpha) \quad (18a)$$

On a intérêt à supposer, ce qui est loisible, $\alpha > \beta$; en effet, la fonction $I(\lambda)$ ne varie guère, pour $\lambda < 1$; on peut prendre $I(\lambda) \sim 1,5$ pour $1/20 < \lambda < 1$, $2\omega_0 \alpha$ est voisin de la largeur de la bande de fréquence, soit $2\omega_1$, et finalement :

$$\mathcal{J}_2(0) \sim 0,5 (kT/I\omega_0^2)^2 / \omega_1 \quad (11)$$

4) Calcul approché, dans le cas de bandes larges.

— Nous calculerons $\mathcal{J}_2(0)$ à partir de $\mathcal{J}_1(\omega)$ par :

$$\mathcal{J}_2(0) = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} |\mathcal{J}_1(\omega)|^2 d\omega = 4 \int_0^\infty |\mathcal{J}_1(\omega)|^2 d\omega \quad (12)$$

qu'on démontrera à l'aide de (6). Compte tenu de (5) :

$$\mathcal{J}_2(0) = (kT/I)^2 \int d\omega (D(\omega)/\omega^2)^2.$$

Nous essaierons pour $D(\omega)$ une forme $D(\omega) = a + b\omega$, nous ajusterons a et b pour que les moments d'ordre 0 et 2 aient les valeurs correctes, à savoir 1 et ω_0^2 . En effet :

$$\bar{\omega}^2 = \frac{1}{4\pi^2} \int_0^{2\pi} d\vartheta \int_0^{2\pi} d\chi \omega_0^2 (1 + 2\alpha \cos \vartheta + 2\beta \cos \chi) = \omega_0^2$$

Tout calcul fait, en désignant par ω' et ω'' les pulsations limites du spectre, on trouve que :

$$D(\omega) = 2\omega / (\omega''^2 - \omega'^2) \quad (\omega' < \omega < \omega'') \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_2(0) &= (kT/I)^2 \frac{4}{(\omega''^2 - \omega'^2)^2} \int_{\omega'}^{\omega''} d\omega / \omega^2 \\ &= (kT/I)^2 \frac{4}{(\omega'' + \omega')^2 (\omega'' - \omega') \omega' \omega''} \quad (14) \end{aligned}$$

Pour un spectre étroit : $\omega' + \omega'' = 2\omega_0$; $\omega' \omega'' = \omega_0^2$; $\omega'' - \omega' = 2\omega_1$.

$$\mathcal{J}_2(0) = 0,5 (kT/I)^2 \cdot 1/\omega_1^2 \omega_0. \quad (15)$$

(11) et (15) sont en bon accord, cela permet d'espérer que (14) est satisfaisant dans le cas général. (sauf, évidemment si le rapport β/α avait des valeurs trop éloignées de 1).

5) **Théorie quantique.** — Il nous faut employer les fonctions de corrélations et densité spectrales quantiques [4].

La densité spectrale de la coordonnées ξ_r est nécessairement du type suivant, à cause des règles de sélection de l'oscillateur :

$$\mathcal{J}^{(r)}(\omega) = A\delta(\omega - \omega_r) + B\delta(\omega + \omega_r),$$

avec :

$$A + B = \bar{\xi}^2;$$

$$I\omega_0^2 \bar{\xi}^2 = A_r \bar{\xi}^2 = \text{énergie moyenne} = \frac{\hbar\omega_r}{2} \coth(\beta\hbar\omega_r/2)$$

$$(\beta = 1/kT).$$

D'autre part :

$$\mathcal{J}^{(r)}(-\omega) = \mathcal{J}^{(r)}(\omega) e^{-\beta\hbar\omega}$$

d'où :

$$B = A e^{-\beta\hbar\omega_r},$$

ce qui permet d'évaluer A et B trouvés égaux à :

$$A \text{ ou } B = \frac{\hbar}{4I\omega_r} e^{\pm\beta\hbar\omega_r/2} / \text{sh}(\beta\hbar\omega_r/2)$$

Comme :

$$\mathcal{J}_1(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{ir} \mathcal{J}^{(r)}(\omega) (S_{ir})^2 = \frac{1}{N} \sum_r \mathcal{J}^{(r)}(\omega) \quad (16)$$

(On démontrerait (16) en transposant (2) dans le domaine quantique, et en passant aux transformées de Fourier),

$$\mathcal{J}_1(\omega) = \frac{\hbar}{4I\omega} D(|\omega|) e^{\beta\hbar\omega/2} / \text{sh}(\beta\hbar\omega/2) \quad (17)$$

(valable pour $\omega \geq 0$).

Pour en tirer $J_2(0)$, il faut faire attention à la non-parité des densités spectrales, et ne plus employer (12) ; la formule exacte, valable d'ailleurs pour les fonctions aléatoires du type de Laplace-Gauss est la suivante :

$$\begin{aligned}
 J_2(\omega) &= 2 \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' J_1(\omega') J_1(\omega - \omega') \\
 J_2(0) &= 4 \int_0^{\infty} d\omega J_1(\omega) J_1(-\omega) \\
 &= 4 \int_0^{\infty} d\omega |J_1(\omega)|^2 e^{-\beta \hbar \omega} \\
 &= (\hbar/2I)^2 \int_0^{\infty} d\omega \frac{(D(\omega))^2}{\omega^2 \text{sh}^2(\beta \hbar \omega/2)} \quad (18)
 \end{aligned}$$

Si le spectre peut être considéré comme étroit, on voit sur (18) que :

$$J_2(0) = \text{Cte.} / \text{sh}^2(\beta \hbar \omega_0/2) \quad (17)$$

la constante se déterminerait par la théorie classique, puisque, pour $\beta \hbar \omega_0 \ll 1$;

$$J_2(0) = \text{Cte.} / 4 (kT)^2 / (\hbar \omega_0)^2 \quad (20)$$

Si cette approximation est justifiée, nous obtenons donc une loi en $\text{sh}^2(\hbar \omega_0/2kT)$ pour le temps T_1 , c'est-à-dire essentiellement, une loi en $1/T^2$, aux hautes températures, et une loi en $\exp(\hbar \omega_0/kT)$, aux basses températures.

Calcul approché pour une bande large. — Nous utiliserons l'approximation (13) pour $D(\omega)$, ce qui nous donne :

$$\begin{aligned}
 J_2(0) &= (\hbar/I)^2 (\omega''^2 - \omega'^2)^{-2} \int_{\omega'}^{\omega''} d\omega / \text{sh}^2(\beta \hbar \omega/2) \\
 &= (\hbar/I)^2 (\omega''^2 - \omega'^2)^{-2} \frac{2}{\beta \hbar} \left(\coth \frac{\beta \hbar \omega'}{2} - \coth \frac{\beta \hbar \omega''}{2} \right) \\
 &= \frac{2\hbar}{I^2 (\omega''^2 - \omega'^2)^2} \frac{\text{sh}(\beta \hbar (\omega'' - \omega')/2)}{\text{sh}(\beta \hbar \omega'/2) \text{sh}(\beta \hbar \omega''/2)} \quad (21)
 \end{aligned}$$

Conclusion. — Nous n'avons pas détaillé dans cet article le cas du réseau à 3 dimensions, il semble que les diverses relations rencontrées concernant le réseau à 2 dimensions doivent s'appliquer avec une bonne approximation. Si l'on connaissait tous les éléments de la matrice A , on serait ramené au calcul d'une fonction étendant $I(\lambda)$ au problème à 3 dimensions ; si l'on ne connaît que les fréquences limites du spectre, il faut utiliser les mêmes formules approchées que pour le réseau à 2 dimensions.

Appendice I. — Étude de la fonction $I(\lambda)$.

$$I(\lambda) = \int_0^{\infty} dx f(x) f(\lambda x) \quad (22)$$

avec :

$$f(x) = J_{3/2}(x)$$

On démontre facilement que la forme (22) entraîne les propriétés suivantes :

$$\lambda I(\lambda) = I(1/\lambda) \quad (23)$$

$$I'(1) = -\frac{1}{2} I(1)$$

L'intégration numérique fournit : $I(1) = 0,901$ (à 10^{-6}).

Comportement au loin. — Pour $\lambda \rightarrow \infty$, on écrit :

$$I(\lambda) = \int_0^{a/\lambda} + \int_{a/\lambda}^a + \int_a^{\infty}$$

en choisissant a tel que : $1 \ll a \ll \lambda$. En profitant des propriétés asymptotiques de J_0 , cela peut s'écrire :

$$I(\lambda) = \frac{1}{\lambda} \int_0^a dx J_0^2(x) + \int_{a/\lambda}^a dx J_0^2(x) / \pi \lambda x + 1/\pi^2 \lambda a$$

$$\lambda I(\lambda) = \int_0^a dx \left(J_0^2(x) - \frac{1 - J_0^2(x)}{\pi x} \right) + (\log \lambda) / \pi + 1/\pi^2 \lambda a$$

$$= \int_0^{\infty} dx \left(J_0^2(x) - \frac{1 - J_0^2(x)}{\pi x} \right) + \frac{1}{\pi} \log \lambda$$

$$= 0,888 + \frac{1}{\pi} \log \lambda = 0,888 + 0,733 \log_{10} \lambda$$

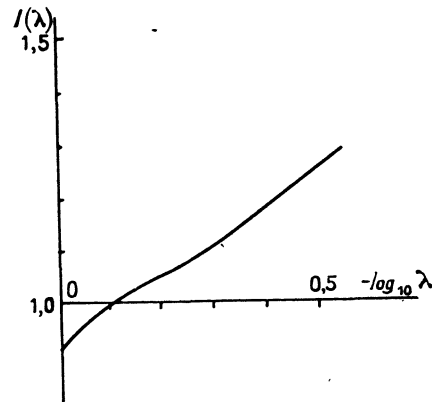


FIG. 1.

En fait cette formule donne de bonnes valeurs, même pour λ pas très grand. Ci-contre, le graphique de I en fonction de $-\log \lambda$ ($\lambda < 1$). On vérifie bien que $I(\lambda)$ varie très lentement. (Par ex. $I(1) = 0,901$; $I(1/2) = 1,11$; $I(1/3) = 1,24$.)

Appendice II. — DÉMONSTRATION DE (6) DANS LE CAS QUANTIQUE :

Considérons d'abord un oscillateur harmonique, de pulsation propre ω_0 et de constante de force A , ayant les niveaux $\hbar \omega_0 (n + 1/2)$. Rappelons que :

$$n = e^{-\frac{\alpha}{2}} / 2 \text{sh} \alpha ; \quad \bar{n} = e^{-\frac{\alpha}{2}} \text{ch}(\alpha/2) / 2 \text{sh}^2 \frac{\alpha}{2} \quad (24)$$

$$(\alpha = \hbar \omega_0 / kT).$$

Soient $K_1(\tau)$ et $K_2(\tau)$ les fonctions de corrélations de q et q^2 . Le calcul du paragraphe 5 nous donne K_1 :

$$k_1(\tau) = (\hbar\omega_0/4A) \left[\exp\left(\frac{\alpha}{2} + i\omega_2\tau\right) + \exp\left(-\frac{\alpha}{2} - i\omega_0\tau\right) \right] \text{sh}\frac{\alpha}{2}$$

D'après les règles de sélection pour q^2 on peut poser :

$$K_2(\tau) = a + d e^{2i\omega_0\tau} + c e^{-2i\omega_0\tau}$$

avec :

$$a + b + c = \overline{q^4} = 3 (\overline{q^2})^2 \quad (25)$$

cela parce que q a une fonction de distribution gaussienne,

$$b = c e^{-2\alpha} \quad (26)$$

On calcule a par sa définition :

$$a = \overline{(n|q^2|n)^2} = (\hbar\omega_0/A)^2 \overline{(n+1/2)^2}$$

En utilisant (24), on trouve :

$$a = (\hbar\omega_0/2A)^2 (3 + \text{ch}\alpha)/2 \text{sh}^2(\alpha/2)$$

On calcule ensuite b et c , à l'aide de (25, 26), d'où :

$$K_2(\tau) = (\hbar\omega_0/2A)^2 (\text{ch}\alpha + 3 + e^{\alpha+2i\omega_0\tau} + e^{-\alpha-2i\omega_0\tau})/2 \text{sh}^2\left(\frac{\alpha}{2}\right)$$

On vérifie facilement que :

$$K_2(\tau) = 2 k_1(\tau)^2 + (k_1(0))^2 \quad (27)$$

On examine ensuite le cas d'une fonction linéaire de coordonnées d'oscillateurs, et on démontre simplement que (27) est encore valable. Or, (27) n'est autre que (6). L'absence du terme constant dans (6) provenant du fait que l'on y considère la fonction de corrélation de $\theta^2 - \overline{\theta^2}$, et non celle de θ^2 .

Manuscrit reçu le 7 novembre 1955.

BIBLIOGRAPHIE

[1] BAYER (H.), *Z. Physik*, 1951, **130**, 227.

[2] ROUSSET (A.), LOCHET (R.), *J. Physique Rad.*, 1942, **3**, 146.

[3] AYANT (Y.), Thèse, *Ann. Physique*, 1955.

[4] AYANT (Y.), *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 411.