

**CALCUL DES MOMENTS CARACTÉRISANT LA RAIE
D'ABSORPTION EN RMN DE SOLIDES**

par

Caroline Nappert

mémoire présenté au Département de chimie en vue
de l'obtention du grade de maître ès science (M.Sc.)

**FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE**

Sherbrooke, Québec, Canada, août 1997



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-35744-9

Le 19 décembre 1997, le jury suivant a accepté ce mémoire, dans sa version finale.

Président-rapporteur:

M. Paul Rowntree
Département de chimie

Membre:

M. André D. Bandrauk
Département de chimie

Membre:

M. Serge Lacelle
Département de chimie

SOMMAIRE

Des expressions analytiques pour les deuxième, quatrième, sixième et huitième moments de la raie d'absorption de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été obtenues pour un réseau rigide de spins couplés par l'interaction dipolaire. Les équations des moments furent dérivées en effectuant toutes les opérations algébriques nécessaires à l'aide des ressources informatiques disponibles. Les résultats sont identiques à ceux présentés dans la littérature mais sont exprimés sous une forme différente, c'est-à-dire qu'aucune réduction de sommes ne fut appliquée. Sous cette forme non réduite, les expressions peuvent être analysées à l'aide d'une méthode graphique dans laquelle chacune des sommes est représentée par un diagramme illustrant les couplages dipolaires entre les spins. En plus de fournir un portrait physique simple des équations, ce modèle original permet, par l'utilisation de techniques de dénombrement des graphes, de prédire le nombre et la forme des termes apparaissant dans les moments.

Les expressions analytiques ont été utilisées pour dériver des valeurs numériques des moments pour des réseaux cubiques simples de tailles variables. Les calculs se rapportent à des systèmes de spins identiques $I = 1/2$ avec un champ magnétique H_0 appliqué le long de l'axe [100] du réseau. Les sommes furent évaluées de trois manières différentes afin de vérifier la cohérence des résultats et de comparer les méthodes de calcul. Ces études numériques ont démontré que seul un petit nombre de termes contribuent de façon significative à la valeur du moment. Elles ont également permis de comparer avec succès les valeurs théoriques des moments avec des mesures expérimentales sur le fluorure de calcium CaF_2 .

REMERCIEMENTS

Je suis très heureuse d'avoir l'occasion de témoigner ma reconnaissance à toutes les personnes qui m'ont apporté leur appui lors de ce travail. Mes premiers remerciements vont à mon directeur de recherches, Serge Lacelle. Son ouverture d'esprit, sa curiosité scientifique et sa passion m'ont fourni un exemple stimulant. Merci de m'avoir offert un encadrement qui laissait place à l'initiative personnelle et qui a rendu ce travail particulièrement intéressant et agréable.

Je désire exprimer ma sincère gratitude à mon collègue de travail Luc Tremblay que j'ai eu le plaisir de côtoyer chaque jour au laboratoire de RMN. Son aide précieuse et son support moral ont été grandement appréciés. Je tiens également à remercier Franco Cau pour sa patience à me transmettre son expertise en mécanique quantique.

Je ne saurais passer sous silence la gentillesse du Professeur Edward B. Fel'dman dont les conseils judicieux m'ont éclairée sur certains aspects mathématiques de mes travaux.

Un merci tout spécial à ma famille. À mes parents, Roch et Ghislaine qui m'ont toujours encouragée et m'ont apporté leur soutien tout au long de mes études. À mes petits frères Laurence et Frantz, les messages que vous m'avez fait parvenir par courrier électronique ont égayé mes journées de travail. À Stefan, merci d'avoir été là, tout simplement.

En terminant, je voudrais souligner le support financier du CRSNG pour mener à bien ce travail.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE	ii
REMERCIEMENTS	iii
TABLE DES MATIÈRES	iv
LISTE DES TABLEAUX	vii
LISTE DES FIGURES	x
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 - ÉLARGISSEMENT DIPOLAIRE	6
1.1 Formulation du problème	6
1.2 Système de spins sans interaction	6
1.3 Interaction dipolaire	11
CHAPITRE 2 - MÉTHODE DES MOMENTS DE VAN VLECK	19
2.1 Fonction de forme de la raie d'absorption	19
2.2 Méthode des moments	23
CHAPITRE 3 - MATÉRIEL ET MÉTHODE	29
3.1 Calcul des expressions analytiques des moments	29
3.1.1 Matériel	29
3.1.2 Relations utilisées	30
3.1.3 Méthode de calcul	31
3.1.4 Optimisation de la méthode de calcul	37
3.1.5 Taille des expressions et temps de calcul	39
3.1.6 Stratégies de programmation dans Mathematica	41
3.1.6.1 Adopter un style de programmation efficace	42

3.1.6.2 Morceler le calcul	44
3.1.6.3 Supprimer l'information inutile	44
3.1.6.4 Simplifier les expressions à mesure	45
3.2 Calcul numérique des moments	46
3.2.1 Matériel	46
3.2.2 Méthodes de calcul	46
3.2.2.1 Méthode 1: Sommes sur tous les indices	47
3.2.2.2 Méthode 2: Sommes avec un indice fixe	47
3.2.2.3 Méthode 3: Sommes réduites	48
CHAPITRE 4 - RÉSULTATS ET DISCUSSION	49
4.1 Expressions analytiques des moments	49
4.1.1 Analyse de la forme générale des expressions	64
4.1.2 Analyse par diagrammes	68
4.2 Valeurs numériques des moments	74
4.2.1 Méthode 1: Sommes sur tous les indices	75
4.2.2 Méthode 2: Sommes avec un indice fixe	79
4.2.3 Méthode 3: Sommes réduites	82
4.2.4 Comparaison avec la littérature	84
4.2.5 Contributions relatives des sommes	84
4.2.6 Comparaison avec les mesures expérimentales	89
CHAPITRE 5 - ÉNUMÉRATION DES GRAPHERS	91
5.1 Théorème de Polya	91
5.1.1 La série de dénombrement des figures $\phi(x)$	92
5.1.2 Le groupe de configurations G	93
5.1.3 L'indicateur de cycles $Z(G)$	93
5.2 Application au dénombrement des graphes du sixième moment	95

5.3 Énumération des graphes du dixième moment	102
CONCLUSION	127
ANNEXE A - PROGRAMME ÉCRIT DANS <i>MATHEMATICA</i> POUR LE CALCUL DU QUATRIÈME MOMENT	132
ANNEXE B - PROGRAMME ÉCRIT DANS <i>MATHEMATICA</i> POUR DÉTERMINER LES FORMULES DES TRACES	138
ANNEXE C - PROGRAMME POUR LE CALCUL NUMÉRIQUE DES MOMENTS PAR LA MÉTHODE 1	142
ANNEXE D - PROGRAMME POUR LE CALCUL NUMÉRIQUE DES MOMENTS PAR LA MÉTHODE 2	146
ANNEXE E - PROGRAMME POUR LE CALCUL NUMÉRIQUE DES MOMENTS PAR LA MÉTHODE 3	151
ANNEXE F - ÉVALUATION DE L'ERREUR SUR LA VALEUR NUMÉRIQUE DES MOMENTS	158
BIBLIOGRAPHIE	160

LISTE DES TABLEAUX

1. Taille des expressions intermédiaires générées lors du calcul des moments. 39
2. Taille des termes apparaissant dans les expressions intermédiaires lors du calcul des moments. 40
3. Temps de calcul approximatif pour l'évaluation des moments. 41
4. Terme apparaissant dans l'expression du deuxième moment. 50
5. Termes apparaissant dans l'expression du quatrième moment. 51
6. Termes apparaissant dans l'expression du sixième moment. 52
7. Termes apparaissant dans l'expression du huitième moment. 54
8. Nombre de termes dans les expressions analytiques des moments. 64
9. Répartition des termes présents dans les expressions analytiques des moments en fonction du nombre de constantes de couplage et du nombre d'indices apparaissant dans les sommes. 66
10. Forme des coefficients polynomiaux en fonction du nombre d'indices dans les sommes et de l'ordre des moments. 67
11. Valeurs numériques obtenues pour les termes du quatrième moment en sommant

chacun des indices sur le réseau (méthode 1). Les valeurs sont données en unités de $(\gamma^2 \hbar / r_0^3)^4$	75
12. Valeurs numériques des moments obtenues par différentes méthodes de sommation. Les valeurs sont données en unités de $(\gamma^2 \hbar / r_0^3)^{2n}$ pour le moment d'ordre $2n$. Les valeurs littéraires proviennent des références 2 et 7.	78
13. Largeur maximale des réseaux utilisés pour l'évaluation numérique des moments lorsque chacun des indices est sommé sur tout le réseau (méthode 1).	79
14. Largeur maximale des réseaux utilisés pour l'évaluation numérique des moments lorsqu'un des indices est fixé au centre du réseau (méthode 2).	80
15. Valeurs numériques obtenues pour les termes du quatrième moment en fixant un des indices au centre du réseau (méthode 2). Les valeurs sont données en unités de $(\gamma^2 \hbar / r_0^3)^4$	81
16. Largeur maximale des réseaux utilisés pour l'évaluation numérique des moments à partir des sommes réduites (méthode 3).	82
17. Contribution à la valeur numérique des moments selon le nombre de spins en interaction dans les diagrammes.	85
18. Termes qui apportent une contribution dominante à la valeur numérique du quatrième moment.	87
19. Termes qui apportent une contribution dominante à la valeur numérique du sixième moment.	87

20. Termes qui apportent une contribution dominante à la valeur numérique du huitième moment.	88
21. Valeurs théoriques et expérimentales des moments pour la forme de raie de F^{19} dans CaF_2 . Les valeurs expérimentales sont tirées des travaux de Engelsberg et Lowe (10). Les moments théoriques présentés à la troisième colonne proviennent de Canters et Johnson (8) et Jensen et Hansen (2). La dernière colonne contient les moments calculés dans les présents travaux.	90
22. Calcul de l'indicateur de cycle $Z(S_4^{(2)})$	97
23. Classes pour les graphes non étiquetés à quatre sommets.	99
24. Termes prédits par le dénombrement des graphes qui n'ont pas été obtenus dans la solution exacte du huitième moment.	100
25. Termes prédits dans l'expression du dixième moment.	103

LISTE DES FIGURES

1. Niveaux d'énergie Zeeman pour un spin $1/2$ 8
2. Niveaux d'énergie Zeeman pour un système constitué d'un nombre impair N de spins $1/2$. Le nombre quantique magnétique M , l'énergie E et la dégénérescence Ω de chaque niveau sont indiqués. 9
3. Spectre d'absorption RMN d'un système de spins non couplés. 10
4. Niveaux d'énergie Zeeman pour une paire de spins $1/2$ 13
5. Effet des termes A et B de l'Hamiltonien dipolaire sur les niveaux d'énergie Zeeman. 13
6. Élargissement du spectre RMN causé par les termes A et B de l'Hamiltonien dipolaire. 15
7. Effet des termes C, D, E et F de l'Hamiltonien dipolaire sur les niveaux d'énergie Zeeman. 16
8. Raies satellites dues aux termes C, D, E et F de l'Hamiltonien dipolaire. . . . 17
9. Effet du couplage dipolaire sur les niveaux d'énergie Zeeman. La figure de gauche montre deux niveaux d'énergie Zeeman E_a et E_b séparés en énergie par $\hbar\omega_0$. À la figure de droite, l'interaction dipolaire lève la dégénérescence de ces états, produisant un distribution quasi continue de niveaux d'énergie. 20

10. Représentation graphique des produits de constantes de couplage. Les points du diagramme symbolisent les spins et les lignes qui les relient correspondent aux couplages dipolaires.	68
11. Diagrammes composant le quatrième moment.	70
12. Graphe non connexe.	71
13. Graphe avec boucle.	71
14. Graphes qui ne sont pas fermés. Le graphe de gauche possède un sommet isolé (l) tandis que le graphe de droite a un sommet pendant (k).	72
15. Convergence du quatrième moment M_4 avec la largeur du réseau L . Les cercles pleins (●) représentent les valeurs obtenues en sommant chacun des indices sur le réseau. Les carrés vides (□) montrent les valeurs calculées en fixant un des indices au centre du réseau. Les triangles pleins (▲) donnent les résultats obtenus en utilisant les sommes réduites.	76
16. Méthode graphique pour déterminer la valeur des moments sur un réseau infini. La courbe du moment d'ordre $2n$, M_{2n} , en fonction de l'inverse de la largeur du réseau $1/L$ présente une portion linéaire qui peut être extrapolée pour estimer la valeur du moment lorsque $L \rightarrow \infty$. La méthode a été appliquée au deuxième moment (A), au quatrième moment (B), au sixième moment (C) et au huitième moment (D).	77
17. Contribution des différents termes pour les moments (A) quatre, (B) six et (C) huit. Le chiffre 1 en abscisse indique la somme S_1	86

18. Deux graphes non équivalents du dixième moment. 125

INTRODUCTION

Les spectres d'absorption observés en RMN de solides sont caractérisés par des raies de résonance larges et non résolues. Plusieurs facteurs peuvent contribuer à la largeur de raie: le manque d'homogénéité du champ magnétique appliqué, le couplage dipolaire et le couplage électrique quadrupolaire en sont des exemples. La présente étude traite uniquement du couplage dipolaire entre les moments magnétiques nucléaires. Dans le cas de solides cristallins, cette interaction apporte une contribution dominante à la forme de raie. L'élargissement purement dipolaire constitue alors une excellente approximation, en particulier pour des noyaux possédant un spin $1/2$ et par conséquent un moment quadrupolaire nul.

Le calcul de la forme de raie d'absorption dans les solides est un problème fondamental en RMN. À cause de la dépendance spatiale de l'interaction dipolaire, la forme de la courbe de résonance dépend étroitement de la position relative des noyaux à l'intérieur du cristal. Par conséquent, il est possible d'obtenir de l'information sur la structure cristalline d'une substance à partir de son spectre d'absorption. Pour cela, on doit disposer d'une théorie qui relie la forme de l'absorption dipolaire à la distribution spatiale des spins nucléaires. Ce problème a été discuté en premier par Van Vleck (1) qui a démontré qu'il est possible de calculer exactement les moments de la raie d'absorption. En principe, la connaissance de tous les moments détermine complètement la fonction de forme de raie. En pratique, toutefois, la grande quantité d'algèbre impliquée limite le calcul aux quelques premiers moments pairs; les moments impairs étant tous nuls à cause de la symétrie de la raie d'absorption. Dans son papier de 1948, Van Vleck (1) avait réussi à obtenir les deuxième et quatrième moments en effectuant tous les calculs manuellement. Par la suite, en utilisant les capacités

informatiques disponibles en 1973, Jensen et Hansen (2) ont dérivé des expressions pour les sixième et huitième moments. Le calcul de moments d'ordre supérieur pourrait permettre d'améliorer les connaissances sur la forme de la courbe de résonance et, en particulier, sur la vitesse avec laquelle elle tombe à zéro puisque les moments plus élevés dépendent d'avantage des ailes de la courbe. De plus, il existe différentes théories de la fonction du signal de précession libre (FID) qui utilisent des théorèmes d'expansion incluant les quelques moments connus (3, 4). Ces théories pourraient bénéficier du calcul des moments supérieurs. Pour ces raisons, nous avons tenté d'obtenir une expression pour le dixième moment de la raie d'absorption. Les opérations algébriques nécessaires ont été effectuées à l'aide d'un ordinateur et d'un logiciel de calcul symbolique. Afin de mettre au point, d'optimiser et de tester les programmes, les moments deux à huit ont d'abord été recalculés. Cette démarche a permis de prendre conscience de la difficulté croissante de calculer les moments d'ordre supérieur. Parce que le calcul implique la manipulation d'opérateurs qui ne commutent pas entre eux, la taille des expressions, la quantité d'algèbre et le temps de calcul augmentent de façon dramatique lorsqu'on passe d'un ordre au suivant. Le défi du dixième moment consiste donc à accomplir, de la manière la plus efficace possible, un calcul d'une taille monumentale.

Les résultats obtenus dans la poursuite de cet objectif ont permis d'explorer différents aspects du problème qui se sont avérés importants dans notre compréhension du phénomène. En effet, bien qu'ils soient identiques aux résultats précédents (1, 2), les moments deux à huit calculés dans ces travaux sont présentés sous une forme différente: c'est-à-dire qu'aucune des réductions de sommes effectuées par Jensen et Hansen (2) n'a été appliquée. Sous cette forme non réduite, il est possible d'observer des caractéristiques de la solution qui n'étaient pas évidentes dans la forme réduite. Ainsi, on a constaté que l'équation des moments obéit à un motif déterminé et prévisible. Pour analyser ces expressions, on a utilisé une méthode graphique dans

laquelle chaque terme est représenté à l'aide d'un diagramme illustrant les interactions dipolaires entre les spins. Cette approche est identique à celle qui est employée pour décrire la croissance des cohérences en RMN multiphotonique (5). En décomposant la solution en diagrammes, il est possible de démontrer que le moment d'ordre $2n$ contient toutes les configurations de couplage possibles entre 2, 3, ... , $n+1$ spins obéissant à certaines restrictions. Ces restrictions, qui concernent le nombre de spins en interaction et le nombre de couplages les reliant, ont pu être énumérées et expliquées à partir des relations de commutation exécutées lors du calcul des moments. En tenant compte des restrictions, il est possible d'appliquer des techniques de dénombrement des graphes pour prédire les sommes qui apparaissent dans l'expression de n'importe quel moment. Bersohn et Das (6) avaient déjà tenté une approche par diagrammes qui s'apparente à celle-ci. Leur méthode graphique, basée uniquement sur les résultats des deuxième et quatrième moments les avait conduits à prédire dix diagrammes à quatre sommets dans le sixième moment alors que la solution exacte en contient seulement neuf. La méthode présentée ici a été raffinée par les résultats obtenus pour les moments six et huit. Elle permet de prédire correctement toutes les sommes constituant les moments d'ordre deux à huit. Elle a également été employée pour énumérer les sommes qui devraient apparaître dans l'expression du dixième moment et pourrait éventuellement être appliquée aux moments d'ordre supérieur. Le modèle graphique a l'avantage de fournir un portrait physique simple de ce que représentent les moments et ainsi d'améliorer notre compréhension sur le type d'information qu'ils fournissent. De plus, le dénombrement des graphes constitue une manière innovatrice d'obtenir des données sur les moments sans en effectuer explicitement le calcul. Cette approche est particulièrement essentielle pour les moments d'ordre élevé pour lesquels la méthode de Van Vleck ne peut être envisagée en raison de la taille des expressions.

Dans la deuxième partie de ces travaux, les expressions analytiques obtenues ont été

utilisées pour dériver des valeurs numériques des moments. Ces études ont porté sur des réseaux cubiques simples de spins $1/2$ et pour une orientation du champ magnétique parallèle à l'un des axes principaux du cristal. Plusieurs auteurs (1, 2, 7, 8, 9) ont effectué ce type de calcul auparavant en utilisant des méthodes de sommation et des tailles de réseau différentes. Pour des réseaux de petite taille, ces deux paramètres peuvent influencer significativement la valeur numérique obtenue, spécialement dans le cas des moments d'ordre plus élevé. Les calculs ont été repris en utilisant trois méthodes de sommation différentes: d'abord les sommes furent effectuées de façon conventionnelle, c'est-à-dire en sommant chacun des indices sur tout le réseau. Ensuite, un des indices fut fixé au centre du réseau tandis que les autres étaient sommés de la manière conventionnelle. Finalement, on a utilisé la technique proposée par Jensen et Hansen (2) dans laquelle les sommes sont réduites au plus petit nombre d'indices possible. Pour chacune des trois méthodes, les sommes ont été évaluées sur différentes grandeurs de réseau. Ces études visaient d'abord à calculer les sommes sur des réseaux de plus grande taille que dans les travaux précédents. Ceci afin d'obtenir des valeurs numériques plus justes des moments et les comparer aux mesures expérimentales sur le fluorure de calcium CaF_2 (10). En théorie, pour obtenir les valeurs exactes des moments, les sommes devraient être évaluées sur des réseaux infinis. Mais en pratique, on est restreint à des réseaux de dimensions limitées qui permettent d'obtenir des valeurs approximatives des moments. On peut s'assurer de la validité de l'approximation en vérifiant si les sommes convergent vers leur valeur asymptotique. Ceci est possible en observant leur comportement en fonction de la taille du réseau. Une autre façon de vérifier l'exactitude des résultats est de comparer les valeurs obtenues par les différentes méthodes de sommation. Dans le cas d'un réseau infini, on sait que les trois méthodes de calcul employées sont équivalentes. Le fait qu'elles donnent des résultats similaires sur des réseaux finis indique que les valeurs obtenues correspondent aux valeurs asymptotiques. L'utilisation de trois techniques d'évaluation permet également

d'examiner la différence au niveau de la convergence des sommes et de la plus grande taille de réseau qu'il est possible d'atteindre. Ces observations permettent de déterminer si l'une des méthodes est supérieure aux autres lorsqu'on est limité à de petits réseaux. Finalement, en évaluant la contribution relative de chacune des sommes, il est possible de déterminer si la valeur des moments est dominée par certains termes. À partir des résultats pour les moments deux à six, Bersohn et Das (6) avaient conclu qu'à mesure que l'ordre du moment $2n$ augmente, pratiquement toute la contribution provient des interactions à $n+1$ spins, de sorte qu'on pourrait négliger toutes les autres interactions. Toutefois, la valeur qu'ils avaient utilisée pour le sixième moment n'était pas exacte. C'est pourquoi il est intéressant de vérifier si l'affirmation de Bersohn et Das est confirmée pour les valeurs correctes des moments six et huit. C'est donc dans le but de répondre à toutes ces interrogations que les calculs numériques sur les réseaux cubiques simples ont été entrepris.

L'ensemble des travaux de recherches effectués sera présenté dans cet ouvrage selon l'ordre suivant: dans le premier chapitre, l'élargissement dipolaire est expliqué au moyen d'une description de l'interaction dipolaire et de son effet sur les niveaux d'énergie Zeeman. Le chapitre 2 propose une dérivation de la formule des moments de Van Vleck. La manière dont le calcul des moments a été exécuté dans *Mathematica* à partir de cette équation est décrite au chapitre 3. Une section énumérant les stratégies pour optimiser les algorithmes est incluse puisque l'efficacité est un facteur crucial dans un calcul aussi complexe. Les différentes méthodes de sommation utilisées pour les calculs numériques sont également décrites dans ce chapitre. Les résultats analytiques et numériques pour les moments deux à huit sont présentés et discutés au chapitre 4. Finalement, le chapitre 5 est consacré à la méthode graphique développée pour analyser les moments. On y trouve toutes les sommes prédites pour le dixième moment.

CHAPITRE 1

ÉLARGISSEMENT DIPOLAIRE

En RMN de solides, les spectres d'absorption présentent des raies larges et non-résolues. La contribution principale à la largeur de raie provient du couplage dipolaire entre les moments magnétiques nucléaires. Dans ce chapitre, l'effet de l'interaction dipolaire sur la forme de la résonance est expliqué à partir d'une description des niveaux d'énergie d'un système de spins couplés. Cette description est présentée en deux parties correspondant aux deux interactions présentes dans le système. Le couplage Zeeman entre les moments magnétiques nucléaires et le champ externe H_0 est considéré en premier lieu afin d'établir le motif de base des niveaux d'énergie. L'interaction dipolaire entre les spins nucléaires est ensuite traitée par la théorie de perturbation. Il est alors possible de voir de quelle façon le couplage modifie les niveaux d'énergie Zeeman et quel est son effet sur le spectre d'absorption RMN.

1.1 Formulation du problème

Le système étudié est un ensemble de spins nucléaires identiques $I = 1/2$ distribués uniformément sur un réseau rigide cristallin. Deux interactions sont considérées dans ce système: l'interaction Zeeman entre les moments magnétiques nucléaires et le champ H_0 , et l'interaction dipolaire entre les spins. On suppose que les autres interactions sont négligeables, ce qui constitue une approximation raisonnable dans un cristal, où l'interaction dipolaire est dominante (7, 11).

1.2 Système de spins sans interaction

On présente ici la description quantique d'une expérience de RMN sur le système de

spins décrit à la section précédente (11). Seule l'interaction Zeeman entre le champ magnétique appliqué et les moments magnétiques nucléaires est considérée. L'interaction dipolaire sera traitée à la section suivante.

Supposons un système constitué de N spins nucléaires identiques indépendants les uns des autres. Chaque noyau j possède un moment angulaire $\hbar I_j$ et un moment magnétique μ_j colinéaire:

$$\mu_j = \gamma \hbar I_j \quad [1.1]$$

où γ est le rapport gyromagnétique des noyaux, \hbar est la constante de Planck divisée par 2π et I_j est l'opérateur de moment angulaire de spin. Lorsque le système de spins est placé dans le champ magnétique statique H_0 , chaque moment magnétique est couplé au champ. L'énergie d'interaction résultante est donnée par l'Hamiltonien Zeeman:

$$\mathcal{H}_Z = \sum_{j=1}^N -\mu_j \cdot H_0 \quad [1.2]$$

où μ_j est le moment magnétique associé au noyau j . Si le champ H_0 est appliqué le long de l'axe z , on peut écrire:

$$\mathcal{H}_Z = -\gamma \hbar H_0 \sum_{j=1}^N I_{jz} \quad [1.3]$$

où I_{jz} est la composante du moment angulaire I_j parallèle au champ H_0 . Les valeurs propres de cet Hamiltonien donnent les niveaux d'énergie permis pour le système:

$$E_Z = -\gamma \hbar H_0 \sum_{j=1}^N m_j \quad m_j = I, I-1, I-2, \dots, -I \quad [1.4]$$

où le nombre quantique magnétique m_j est une valeur propre de I_{jz} qui peut prendre $2I+1$ valeurs de $+I$ à $-I$. Dans le cas où le nombre quantique de spin est $I = 1/2$, m_j peut prendre les valeurs $+1/2$ et $-1/2$, correspondant à des orientations parallèle et antiparallèle du spin dans le champ H_0 . Chaque orientation possède une énergie différente, de sorte qu'il existe deux niveaux d'énergie possibles pour un spin $1/2$, comme on peut le voir à la figure 1.

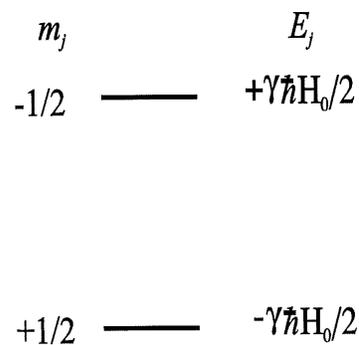


Figure 1. Niveaux d'énergie Zeeman pour un spin $1/2$.

Dans un système composé de N spins $1/2$, chaque spin j peut adopter l'une des deux orientations $m_j = \pm 1/2$, ce qui permet 2^N états différents pour le système. Ces états sont caractérisés par la valeur du nombre quantique magnétique total M :

$$M = \sum_{j=1}^N m_j \quad [1.5]$$

Dans un échantillon typique, N est de l'ordre de 10^{23} spins. Lorsque le nombre de spins est aussi grand, les niveaux d'énergie accessibles au système sont nombreux et fortement dégénérés puisqu'il existe plusieurs façons de combiner les différentes valeurs de m_j pour obtenir une valeur donnée de M (5). Le diagramme d'énergie d'un tel système est représenté à la figure 2.

M	E	Ω
-N/2	_____ $+\gamma\hbar NH_0/2$	1
-N/2+1	_____ $+\gamma\hbar(NH_0/2-1)$	N
-N/2+2	_____ $+\gamma\hbar(NH_0/2-2)$	N(N-1)/2
⋮		
-1/2	_____ $+\gamma\hbar(H_0/2)$	$2^{(N+1/2)}/(\pi N)^{1/2}$
+1/2	_____ $-\gamma\hbar(H_0/2)$	$2^{(N+1/2)}/(\pi N)^{1/2}$
⋮		
+N/2-2	_____ $-\gamma\hbar(NH_0/2-2)$	N(N-1)/2
+N/2-1	_____ $-\gamma\hbar(NH_0/2-1)$	N
+N/2	_____ $-\gamma\hbar NH_0/2$	1

Figure 2. Niveaux d'énergie Zeeman pour un système constitué d'un nombre impair N de spins $1/2$. Le nombre quantique magnétique M , l'énergie E et la dégénérescence Ω de chaque niveau sont indiqués.

En RMN, la présence de ces niveaux d'énergie est détectée grâce à un second champ magnétique oscillant de radiofréquence $H_1(t)$, appliqué perpendiculairement au champ H_0 :

$$H_1(t) = H_x^0 \cos \omega t \quad [1.6]$$

Ce champ est capable d'induire des transitions entre deux niveaux d'énergie du système lorsque sa fréquence angulaire ω correspond à la séparation d'énergie ΔE entre les niveaux. La condition de résonance, qui découle du principe de conservation d'énergie, s'écrit:

$$\hbar\omega = \Delta E \quad [1.7]$$

Le champ $H_1(t)$ crée une perturbation de l'Hamiltonien Zeeman donnée par:

$$\mathcal{H}_{rf} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}_1(t) = -\gamma \hbar H_x^0 I_x \cos \omega t \quad [1.8]$$

où $\boldsymbol{\mu} \equiv \sum_j^N \boldsymbol{\mu}_j$ est le moment magnétique total du système. L'opérateur I_x connecte uniquement les états M et M' pour lesquels $M' = M \pm 1$. Par conséquent, les seules transitions permises dans le système de spins 1/2 sont entre deux niveaux adjacents en énergie. Puisque les niveaux sont également espacés par une énergie $\gamma \hbar H_0$, le système possède une seule fréquence d'absorption:

$$\omega_0 = \gamma H_0 \quad [1.9]$$

Le spectre d'absorption est donc constitué d'une raie unique à la fréquence de Larmor ω_0 , tel qu'on peut le voir à la figure 3.



Figure 3. Spectre d'absorption RMN d'un système de spins non couplés.

Cette description d'un système de spins est valide dans le cas où il n'existe aucun couplage entre les moments magnétiques. La façon dont l'interaction dipolaire modifie

les niveaux d'énergie du système et le spectre d'absorption RMN est décrite dans la section suivante.

1.3 Interaction dipolaire

L'interaction dipolaire est l'interaction directe entre deux dipôles magnétiques (7, 11). L'énergie d'interaction classique entre deux moments magnétiques μ_1 et μ_2 est donnée par:

$$E = \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{r^3} - \frac{3(\mu_1 \cdot r)(\mu_2 \cdot r)}{r^5} \quad [1.10]$$

où r est le vecteur reliant μ_1 et μ_2 . L'Hamiltonien quantique correspondant est obtenu en traitant μ comme un opérateur, tel que défini par l'équation [1.1]. Dans un échantillon composé de plusieurs noyaux, chaque paire de spins peut être connectée par l'interaction dipolaire. L'Hamiltonien dipolaire est donc la somme de tous les couplages dipôle-dipôle dans le système:

$$\mathcal{H}_d = \sum_{k>j}^N \left[\frac{\mu_j \cdot \mu_k}{r_{jk}^3} - \frac{3(\mu_j \cdot r_{jk})(\mu_k \cdot r_{jk})}{r_{jk}^5} \right] \quad [1.11]$$

Le champ local associé à l'interaction dipolaire est de l'ordre de quelques gauss, ce qui est beaucoup plus faible que le champ H_0 dont l'intensité est typiquement de 10^4 gauss ou plus. Aussi on peut traiter le couplage dipolaire comme une perturbation (11). Les états du système non perturbé sont les états Zeeman décrits dans la section précédente. Pour comprendre de quelle façon l'interaction dipolaire modifie ces états, l'Hamiltonien dipolaire est réécrit sous une forme plus appropriée (7, 11). En substituant l'équation [1.1] pour μ dans l'équation [1.11], en exprimant ensuite I_x et I_y en fonction des opérateurs d'échelle I^+ et I^- :

$$I^+ = I_x + iI_y \quad I^- = I_x - iI_y \quad [1.12]$$

et en transformant les coordonnées spatiales x, y, z en coordonnées sphériques r, θ, ϕ , l'Hamiltonien d'interaction dipolaire entre deux spins 1 et 2 peut être écrit de la façon suivante:

$$\mathcal{H}_{12} = \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r^3} (A + B + C + D + E + F) \quad [1.13]$$

où

$$\begin{aligned} A &= I_{1z} I_{2z} (1 - 3 \cos^2 \theta) \\ B &= -\frac{1}{4} (I_1^+ I_2^- + I_1^- I_2^+) (1 - 3 \cos^2 \theta) \\ C &= -\frac{3}{2} (I_1^+ I_{2z} + I_{1z} I_2^+) \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi} \\ D &= -\frac{3}{2} (I_1^- I_{2z} + I_{1z} I_2^-) \sin \theta \cos \theta e^{i\phi} \\ E &= -\frac{3}{4} I_1^+ I_2^+ \sin^2 \theta e^{-2i\phi} \\ F &= -\frac{3}{4} I_1^- I_2^- \sin^2 \theta e^{2i\phi} \end{aligned}$$

Comme le suggère la forme des opérateurs de moment angulaire apparaissant dans l'Hamiltonien de l'équation [1.13], chacun des termes A à F affecte les états Zeeman d'une manière différente. Leurs contributions respectives peuvent être montrées sur une paire de spins identiques $1/2$. Suivant ce qui a été expliqué à la section précédente, il existe quatre états d'énergie Zeeman possibles pour la paire de spins, représentés au diagramme de la figure 4. Ces états sont décrits en fonction des nombres quantiques magnétiques individuels m_1 et m_2 . Sur le diagramme, l'état $m_1 = +1/2, m_2 = -1/2$ est représenté par $|+-\rangle$. La valeur totale du nombre quantique

magnétique $M = m_1 + m_2$ et l'énergie E pour chaque état sont également indiquées.

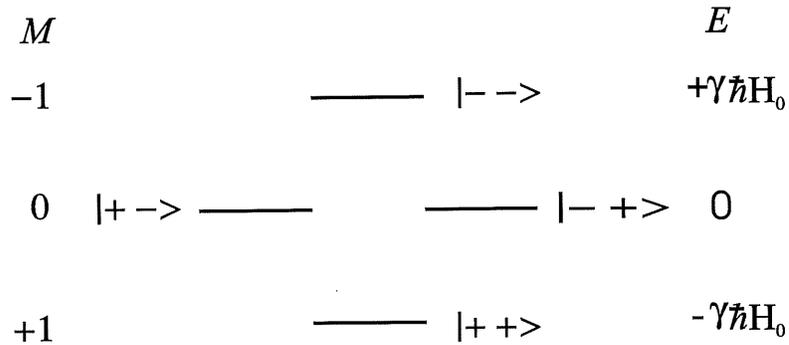


Figure 4. Niveaux d'énergie Zeeman pour une paire de spins 1/2.

L'action des termes A et B sur ces états est illustré à la figure 5. Le terme A connecte l'état $|m_1 m_2\rangle$ avec $\langle m_1 m_2|$, conservant les valeurs de m_1 et m_2 séparément. Le terme B connecte $|m_1 m_2\rangle$ avec les états $\langle m_1+1, m_2-1|$ ou $\langle m_1-1, m_2+1|$, ce qui correspond au renversement simultané de deux spins antiparallèles, un processus familièrement appelé <<flip-flop>>.

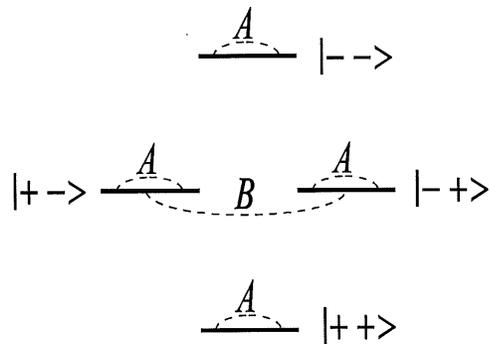


Figure 5. Effet des termes A et B de l'Hamiltonien dipolaire sur les niveaux d'énergie Zeeman.

Puisque le terme B ne conserve pas m_1 et m_2 individuellement, il ne possède pas

d'éléments de matrice diagonaux dans la représentation $m_1 m_2$ et les fonctions $|m_1 m_2\rangle$ ne constituent pas des fonctions propres d'ordre zéro pour un système de spins soumis à l'interaction dipolaire. Toutefois, les termes A et B laissent tous deux le nombre quantique magnétique total M et l'énergie du système inchangés. Par conséquent, les termes A et B donnent lieu à une perturbation séculaire de l'Hamiltonien Zeeman, c'est-à-dire que A et B commutent avec \mathcal{H}_Z (11).

D'un point de vue classique, ces deux termes sont associés à l'effet du champ magnétique H_{12} produit par le moment magnétique μ_1 à l'emplacement d'un moment voisin μ_2 (7, 12). Ce champ peut être séparé en une composante statique parallèle et une composante tournante perpendiculaire à la direction du champ principal H_0 . La composante statique de H_{12} augmente ou diminue le champ H_0 ressenti par μ_2 le long de l'axe z . Dans un système constitué de plusieurs spins, μ_2 est entouré d'un grand nombre de moments magnétiques dont les contributions au champ statique se superposent pour créer le champ local H_{loc} . L'addition du champ local au champ H_0 change la fréquence de résonance de μ_2 , qui devient:

$$\omega = \gamma(H_0 + H_{loc}) \quad [1.14]$$

La grandeur du champ local à l'emplacement d'un spin dépend de la position et de l'orientation de tous les moments magnétiques voisins, de sorte que chaque spin du système ressent un champ local légèrement différent dépendant de son environnement magnétique. Le résultat est une dispersion des fréquences de résonance qui forment un quasi continuum autour de la fréquence de Larmor ω_0 . Sur le spectre d'absorption, cela se traduit par un élargissement de la raie de résonance de l'ordre de $\frac{\mu}{r^3}$ où r est la distance typique entre deux spins, tel qu'illustré à la figure 6. L'effet de la composante statique de H_{12} correspond au terme A de l'Hamiltonien dipolaire. Le

terme B est associé à la composante rotative de H_{12} . Cette composante tourne autour de la direction du champ H_0 à la fréquence de Larmor de μ_1 , qui est également la fréquence de Larmor de μ_2 puisque les deux noyaux sont identiques. Dans ce cas, le champ tournant produit par μ_1 peut induire une transition dans l'état du spin μ_2 par un phénomène de résonance. Dans le processus, les deux spins μ_1 et μ_2 sont renversés simultanément, l'un vers le haut et l'autre vers le bas, assurant ainsi la conservation de l'énergie. Parce qu'ils limitent le temps de vie des états de spin, ces <<flip-flops>> produisent un élargissement de la raie d'absorption qui est du même ordre que l'élargissement dipolaire dû au terme A .

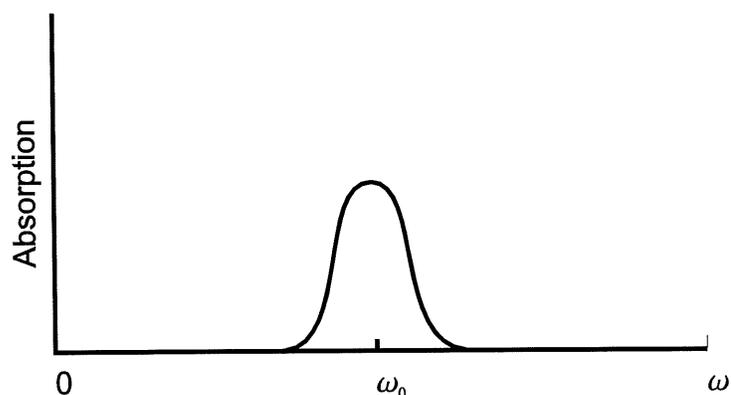


Figure 6. Élargissement du spectre RMN causé par les termes A et B de l'Hamiltonien dipolaire.

L'action des termes C à F sur les niveaux Zeeman est montré à la figure 7. Les termes C et D renversent un seul spin et joignent des états qui diffèrent en énergie par $\gamma\hbar H_0$. Finalement, E et F renversent simultanément deux spins, tous les deux vers le haut ou tous les deux vers le bas, reliant des états séparés en énergie par $2\gamma\hbar H_0$. Les termes C à F donnent lieu à une perturbation non séculaire de l'Hamiltonien Zeeman puisqu'ils ne conservent ni l'énergie ni la magnétisation totale du système de spins (11).

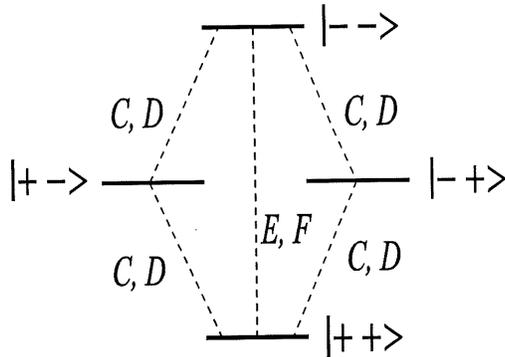


Figure 7. Effet des termes C , D , E et F de l'Hamiltonien dipolaire sur les niveaux d'énergie Zeeman.

Ces quatre termes non-diagonaux mélangent ensemble des états Zeeman dont la valeur du nombre quantique magnétique total M diffère. La quantité de mélange introduit dans les états Zeeman peut être calculé par théorie de perturbation de deuxième ordre. Ce mélange est de l'ordre de $\frac{H_{loc}}{H_0} \sim 10^{-4}$, ce qui est très faible. Par conséquent, seuls les termes A et B , qui contribuent au premier ordre, influencent la forme de raie de façon significative. Laisser tomber les termes C à F de l'Hamiltonien dipolaire constitue alors une très bonne approximation (11). Cette opération ne vise pas seulement à simplifier le calcul. Le principal effet des mélanges produits par les termes C à F est de permettre au champ $H_1(t)$ d'induire des transitions qui n'obéissent pas à la règle de sélection $\Delta M = \pm 1$ et qui seraient normalement interdites. De telles transitions donnent lieu à des raies d'absorption satellites de faible intensité, centrées à 0 et $2\omega_0$ qu'on peut voir à la figure 8.

Puisque le problème qu'on désire résoudre consiste à déterminer la forme de la raie d'absorption principale, pour obtenir un calcul correct, il faut exclure de l'Hamiltonien dipolaire les termes responsables des raies satellites (C , D , E et F) et conserver uniquement ceux qui contribuent à la raie principale (A et B) (1, 11).

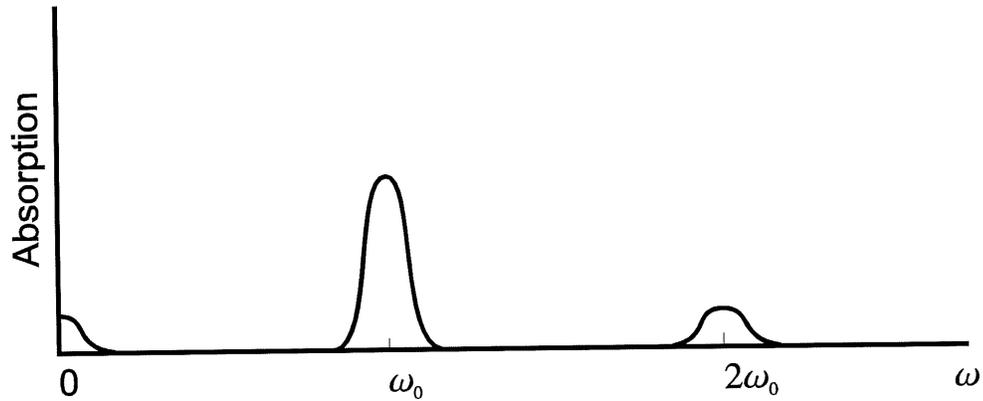


Figure 8. Raies satellites dues aux termes C , D , E et F de l'Hamiltonien dipolaire.

L'Hamiltonien dipolaire tronqué qu'on utilise est donc limité à la partie séculaire de \mathcal{H}_d . On peut l'écrire sous la forme:

$$\mathcal{H}_d^0 = \frac{\gamma^2 \hbar^2}{3} \sum_{k>j}^N B_{jk} (3I_{jz}I_{kz} - \mathbf{I}_j \cdot \mathbf{I}_k) \quad [1.15]$$

où les paramètres structuraux du réseau sont regroupés dans la constante de couplage dipolaire B_{jk} :

$$B_{jk} = \frac{3}{2} \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{jk})}{r_{jk}^3} \quad [1.16]$$

Dans cette équation, r_{jk} est la distance entre les spins j et k et θ_{jk} est l'angle que fait le vecteur internucléaire \mathbf{r}_{jk} avec la direction du champ magnétique \mathbf{H}_0 . L'Hamiltonien total pour le système de spins couplés est alors:

$$\mathcal{H} = -\gamma \hbar H_0 \sum_{j=1}^N I_{jz} + \frac{\gamma^2 \hbar^2}{3} \sum_{k>j}^N B_{jk} (3I_{jz}I_{kz} - \mathbf{I}_j \cdot \mathbf{I}_k) \quad [1.17]$$

où le premier terme à droite de l'équation est l'Hamiltonien Zeeman \mathcal{H}_z et le deuxième

terme est l'Hamiltonien dipolaire tronqué \mathcal{H}_d^0 . Puisque \mathcal{H}_Z et \mathcal{H}_d^0 commutent, il existe des fonctions qui sont simultanément fonctions propres des deux opérateurs. À cause des mélanges produits par le terme B de l'Hamiltonien dipolaire, ces fonctions ne sont pas les fonctions Zeeman $|m_1 m_2 \dots m_N\rangle$, mais plutôt des combinaisons linéaires complexes de celles-ci. En principe, pour résoudre exactement la forme de la raie de résonance, il faut connaître toutes les fonctions propres et les valeurs d'énergie de Hamiltonien total $\mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_d^0$. Ce problème est un problème inextricable pour lequel il n'existe pas de solution exacte. Pour contourner cette difficulté, on utilise la méthode des moments, une technique ingénieuse due à Van Vleck (1) qui permet de calculer les propriétés de la raie de résonance sans déterminer explicitement les états et les valeurs propres du système.

CHAPITRE 2

MÉTHODE DES MOMENTS DE VAN VLECK

Dans le chapitre 1, nous avons vu que l'interaction dipolaire entre les moments magnétiques nucléaires cause un étalement des fréquences de résonance qui résulte en l'élargissement de la raie en RMN de solides. Il est impossible de résoudre exactement la forme de la raie d'absorption pour un ensemble de spins couplés. Le problème peut être abordé autrement en utilisant la méthode des moments. Cette technique, due à Van Vleck (1), consiste à déterminer les différents moments de la raie d'absorption. L'intérêt des moments réside dans le fait qu'on peut les calculer sans connaître les états propres de l'Hamiltonien du système.

Ce chapitre est divisé en deux sections. Dans la première partie, une relation pour la fonction de forme de raie d'absorption est dérivée. Cette relation fait le lien entre l'aspect microscopique du système de spins, c'est-à-dire les niveaux d'énergie quantiques, et l'aspect macroscopique que constitue le spectre d'absorption. Pour résoudre complètement la forme de raie à partir de cette équation, il faut connaître tous les niveaux d'énergie du système. Tel que démontré au chapitre 1, ces niveaux d'énergie sont impossibles à déterminer pour un ensemble de spins couplés. La deuxième partie du chapitre montre comment cette difficulté peut être contournée en utilisant la méthode des moments de Van Vleck (1). L'équation qui permet de calculer les moments est dérivée à partir de la fonction de forme de raie.

2.1 Fonction de forme de la raie d'absorption

Dans cette section, une expression est dérivée pour la forme de la raie d'absorption en terme des niveaux d'énergie du système de spins (11, 12, 13). Au chapitre précédent,

on a vu que l'Hamiltonien d'un ensemble de spins couplés, placés dans le champ magnétique H_0 , est divisé en deux parties:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_d^0 \quad [2.1]$$

où \mathcal{H}_Z est la contribution Zeeman et \mathcal{H}_d^0 la contribution dipolaire séculaire. Les valeurs propres de cet Hamiltonien seront désignées par les énergies E_a , E_b , etc. et les fonctions propres correspondantes par $|a\rangle$, $|b\rangle$, etc. En l'absence d'interaction, les états Zeeman forment un grand nombre de niveaux fortement dégénérés qui sont séparés en énergie par $\hbar\omega_0$. Une paire de ces niveaux est représentée à la figure 9. L'effet du couplage dipolaire est de lever partiellement la dégénérescence, créant une distribution quasi continue de niveaux d'énergie, tel qu'on peut le voir sur la même figure. Par conséquent, au lieu d'une seule fréquence de transition $\hbar\omega_0$ entre les niveaux a et b , les états perturbés qui en proviennent donnent des transitions dont les fréquences sont étalées autour de $\hbar\omega_0$, ce qui cause l'élargissement de la raie d'absorption. Ce processus se produit pour toutes les paires de niveaux initialement séparés par $\hbar\omega_0$. Pour obtenir la largeur totale de la raie de résonance, il faut donc faire la moyenne sur toutes ces paires de niveaux.

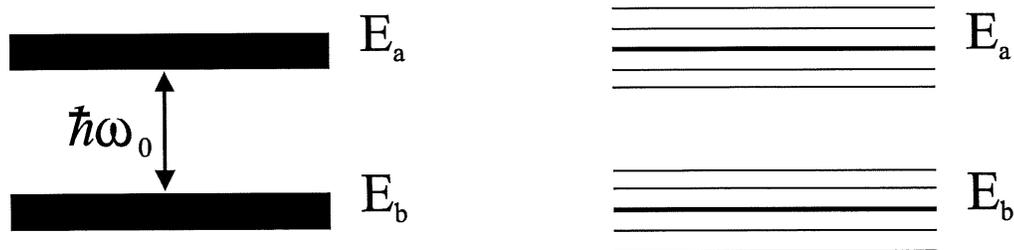


Figure 9. Effet du couplage dipolaire sur les niveaux d'énergie Zeeman. La figure de gauche montre deux niveaux d'énergie Zeeman E_a et E_b séparés en énergie par $\hbar\omega_0$. À la figure de droite, l'interaction dipolaire lève la dégénérescence de ces états, produisant un distribution quasi continue de niveaux d'énergie.

Lorsque le système est à l'équilibre thermique, la probabilité d'occupation d'un état $p(E_a)$ est donnée par le facteur de Boltzmann:

$$p(E_a) = \frac{e^{-E_a/kT}}{\sum_{E_c} e^{-E_c/kT}} \quad [2.2]$$

où le dénominateur est la fonction de partition Z . Nous supposons que le système de spins est initialement à l'équilibre thermique dans le champ H_0 et que le champ de radiofréquence $H_1(t)$ ne modifie pas de façon significative les populations des niveaux, de sorte qu'on peut assumer une distribution de Boltzmann en tous temps (13). Lorsque le champ oscillant de radiofréquence $H_1(t)$ est appliqué, celui-ci se couple au moment magnétique du système μ et on obtient une perturbation dépendante du temps:

$$\mathcal{H}_{rf} = -\mu_x H_x^0 \cos \omega t \quad [2.3]$$

capable d'induire des transitions entre les niveaux d'énergie. La puissance moyenne \bar{P} absorbée lors de ces transitions est reliée à l'intensité du champ oscillant par:

$$\bar{P} = \frac{\omega}{2} \chi'' [H_x^0]^2 V \quad [2.4]$$

où V est le volume de l'échantillon. La variable χ'' représente la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique nucléaire et c'est elle qui donne la forme de la raie d'absorption. Nous utiliserons l'équation [2.4] pour calculer χ'' en fonction des propriétés atomiques du système. Le taux d'absorption \bar{P}_{ab} résultant de transitions RMN entre deux états $|a\rangle$ et $|b\rangle$ peut être évalué par:

$$\bar{P}_{ab} = \hbar\omega W_{ab} [p(E_b) - p(E_a)] \quad [2.5]$$

où $\hbar\omega$ est la séparation d'énergie et $[p(E_a) - p(E_b)]$ est la différence de population entre les deux niveaux. L'absorption nette d'énergie résulte du fait que le niveau inférieur a est plus peuplé que le niveau supérieur b , en accord avec une distribution de Boltzmann. La quantité W_{ab} est la probabilité par seconde qu'une transition soit induite entre $|a\rangle$ et $|b\rangle$ par le champ de radiofréquence. Selon la Règle d'or de Fermi:

$$W_{ab} = \frac{\pi}{2\hbar} (H_x^0)^2 |\langle a | \mu_x | b \rangle|^2 \delta(E_a - E_b - \hbar\omega) \quad [2.6]$$

où la fonction δ assure que la transition obéisse à la conservation d'énergie. En sommant \bar{P}_{ab} sur tous les états d'énergie E_a et E_b entre lesquels des transitions sont possibles, on obtient le taux d'absorption total pour le système:

$$\bar{P} = \frac{\pi}{2\hbar} (H_x^0)^2 \hbar\omega \sum_{E_a, E_b} [p(E_b) - p(E_a)] |\langle a | \mu_x | b \rangle|^2 \delta(E_a - E_b - \hbar\omega) \quad [2.7]$$

À partir de l'équation [2.4], on peut écrire, pour un volume unitaire:

$$\chi''(\omega) = \pi \sum_{E_a, E_b} [p(E_b) - p(E_a)] |\langle a | \mu_x | b \rangle|^2 \delta(E_a - E_b - \hbar\omega) \quad [2.8]$$

Le quantum $\hbar\omega$ qui apparaît dans cette équation correspond grossièrement à l'énergie requise pour renverser un spin dans le champ statique H_0 . Cette énergie est en général beaucoup plus petite que kT . Aussi, on assume que l'approximation de haute température est valide (11):

$$E_a - E_b \ll kT$$

On peut utiliser cette approximation pour transformer $p(E_b) - p(E_a)$ en effectuant un

développement limité des exponentielles de Boltzmann:

$$\begin{aligned}
 p(E_b) - p(E_a) &= \frac{e^{-E_d/kT} [e^{(E_a - E_b)/kT} - 1]}{Z} \\
 &= \frac{e^{-E_d/kT}}{Z} \left(\frac{E_a - E_b}{kT} \right)
 \end{aligned}
 \tag{2.9}$$

En substituant [2.9] dans l'équation [2.8] et en notant que $E_a - E_b = \hbar\omega$ à cause de la fonction δ , on obtient:

$$\chi''(\omega) = \frac{\pi \hbar \omega}{kTZ} \sum_{E_a, E_b} e^{-E_d/kT} |\langle a | \mu_x | b \rangle|^2 \delta(E_a - E_b - \hbar\omega)
 \tag{2.10}$$

Bien que E_a représente l'énergie du système de N spins, il est possible de démontrer que l'approximation de haute température est valide si l'énergie d'un seul spin est petite par rapport à kT (11). Aussi, on peut assumer que $E_a \ll kT$ et remplacer les exponentielles par 1 dans l'équation [2.10]. On obtient finalement:

$$\chi''(\omega) = \frac{\pi \hbar \omega}{kTZ} \sum_{E_a, E_b} |\langle a | \mu_x | b \rangle|^2 \delta(E_a - E_b - \hbar\omega)
 \tag{2.11}$$

Cette expression relie la forme de la courbe d'absorption aux propriétés microscopiques du système. L'évaluation directe de χ'' à partir de l'équation [2.11] requiert la connaissance de toutes les fonctions propres et de tous les niveaux d'énergie du système. Puisqu'il est impossible de posséder cette information, le problème est contourné en calculant les moments de la raie d'absorption (1, 11, 12).

2.2 Méthode des moments

L'équation [2.11] indique que la forme de la raie d'absorption χ'' est donnée par le

produit d'un facteur ω et de la fonction de forme $f(\omega)$ définie comme:

$$f(\omega) = \sum_{a,b} |\langle a | \mu_x | b \rangle|^2 \delta(E_a - E_b - \hbar\omega) \quad [2.12]$$

Puisqu'une détermination théorique de $f(\omega)$ donne χ'' , nous allons nous concentrer sur la fonction de forme. Le moment d'ordre pair $2n$ de $f(\omega)$ est défini par l'équation:

$$\langle \omega^{2n} \rangle = \frac{\int_0^{\infty} \omega^{2n} f(\omega) d\omega}{\int_0^{\infty} f(\omega) d\omega} \quad [2.13]$$

où n est un entier positif. Nous allons d'abord calculer le dénominateur de cette équation qui est lié à l'aire sous la courbe d'absorption. Puisque $f(\omega)$ est une fonction paire (ce qui est facilement visible à partir de l'équation [2.12]), les bornes d'intégration peuvent être changées pour inclure les valeurs négatives de ω :

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} f(\omega) d\omega &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega) d\omega \\ &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{a,b} \langle a | \mu_x | b \rangle \langle b | \mu_x | a \rangle \delta(E_a - E_b - \hbar\omega) d\omega \end{aligned} \quad [2.14]$$

Pour n'importe quelle paire d'états $|a\rangle$ et $|b\rangle$, il existe une valeur de ω entre $-\infty$ et $+\infty$ qui satisfait la condition $\hbar\omega = E_a - E_b$. Par conséquent, en changeant la variable d'intégration de ω à $\hbar\omega$ et en effectuant l'intégrale de la fonction δ , on obtient:

$$\int_0^{\infty} f(\omega) d\omega = \frac{1}{2\hbar} \sum_{a,b} \langle a | \mu_x | b \rangle \langle b | \mu_x | a \rangle \quad [2.15]$$

En utilisant ensuite la relation de fermeture sur les états $|b\rangle$:

$$\sum_b |b\rangle\langle b| = 1 \quad [2.16]$$

On peut écrire:

$$\int_0^\infty f(\omega) d\omega = \frac{1}{2\hbar} \sum_a \langle a | \mu_x^2 | a \rangle = \frac{1}{2\hbar} \text{Tr} \{ \mu_x^2 \} \quad [2.17]$$

où le symbole Tr signifie <<trace>> ou somme des éléments de matrice diagonaux. Une propriété importante de la trace est que sa valeur est indépendante de la base dans laquelle elle est calculée. Il n'est donc pas nécessaire de connaître les états propres de l'Hamiltonien $\mathcal{H} = \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_d^0$ puisqu'on peut choisir n'importe quel ensemble complet de fonctions pour évaluer $\text{Tr}\{\mu_x^2\}$. Dans ce cas, le plus commode est d'utiliser les fonctions propres Zeeman qui sont formées par le produit des fonctions individuelles de spin $|m_1 m_2 m_3 \dots m_N\rangle$ (11, 12).

Nous allons maintenant appliquer un traitement similaire au numérateur de l'équation [2.13]. Puisque $\omega^{2n} f(\omega)$ est une fonction paire, on peut modifier les bornes d'intégration:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \omega^{2n} f(\omega) d\omega &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^{2n} f(\omega) d\omega \\ &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{a,b} \omega^{2n} \langle a | \mu_x | b \rangle \langle b | \mu_x | a \rangle \delta(E_a - E_b - \hbar\omega) d\omega \end{aligned} \quad [2.18]$$

En changeant la variable d'intégration de ω à $\hbar\omega$ et en intégrant, on obtient:

$$\int_0^{\infty} \omega^{2n} f(\omega) d\omega = \frac{1}{2\hbar^{(2n+1)}} \sum_{a,b} (E_a - E_b)^{2n} \langle a | \mu_x | b \rangle \langle b | \mu_x | a \rangle \quad [2.19]$$

Puisque les états $|a\rangle$ et $|b\rangle$ sont des fonctions propres de l'Hamiltonien $\mathcal{H} = \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_d^0$, on peut écrire l'équation de Schrödinger indépendante du temps:

$$\mathcal{H}|a\rangle = E_a|a\rangle \quad [2.20]$$

Cette équation est utilisée pour effectuer la transformation suivante sur les éléments de matrice de transition:

$$\begin{aligned} (E_a - E_b) \langle a | \mu_x | b \rangle &= \langle a | E_a \mu_x - \mu_x E_b | b \rangle \\ &= \langle a | \mathcal{H} \mu_x - \mu_x \mathcal{H} | b \rangle \\ &= \langle a | [\mathcal{H}, \mu_x] | b \rangle \end{aligned} \quad [2.21]$$

et

$$(E_a - E_b) \langle b | \mu_x | a \rangle = -\langle b | [\mathcal{H}, \mu_x] | a \rangle \quad [2.22]$$

où apparaît le commutateur:

$$[\mathcal{H}, \mu_x] = \mathcal{H} \mu_x - \mu_x \mathcal{H} \quad [2.23]$$

En répétant la transformation n fois, jusqu'à ce que tous les facteurs $(E_a - E_b)$ aient été insérés dans les éléments de matrice, on obtient:

$$\int_0^{\infty} \omega^{2n} f(\omega) d\omega = \frac{(-1)^n}{2\hbar^{(2n+1)}} \sum_{a,b} \langle a | (\mathcal{H}^x)^n \mu_x | b \rangle \langle b | (\mathcal{H}^x)^n \mu_x | a \rangle \quad [2.24]$$

où \mathcal{H}^x est le superopérateur de commutation:

$$\mathcal{H}^x \dots = [\mathcal{H}, \dots] \quad [2.25]$$

et $(\mathcal{H}^x)^n$ indique qu'il y a n commutateurs emboîtés les uns dans les autres:

$$\left[(\mathcal{H}^x)^n \mu_x \right] = \underbrace{[\mathcal{H}, [\mathcal{H}, \dots [\mathcal{H}, \mu_x] \dots]]}_{n \text{ fois}} \quad [2.26]$$

On peut maintenant appliquer la relation de fermeture et écrire:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \omega^{2n} f(\omega) d\omega &= \frac{(-1)^n}{2\hbar^{(2n+1)}} \sum_{a,b} \langle a | [(\mathcal{H}^x)^n \mu_x]^2 | a \rangle \\ &= \frac{(-1)^n}{2\hbar^{(2n+1)}} \text{Tr} \left\{ [(\mathcal{H}^x)^n \mu_x]^2 \right\} \end{aligned} \quad [2.27]$$

Finalement, en divisant [2.27] par [2.17] on obtient une équation dans laquelle le moment d'ordre $2n$ est exprimé sous la forme de traces:

$$\langle \omega^{2n} \rangle = (-\hbar^{-2})^n \frac{\text{Tr} \left\{ [(\mathcal{H}^x)^n \mu_x]^2 \right\}}{\text{Tr} \left\{ \mu_x^2 \right\}} \quad [2.28]$$

Il est donc possible de calculer les moments de la raie de résonance sans connaître les états propres du système de spins couplés puisque les traces peuvent être évaluées à partir de n'importe quel ensemble complet de fonctions. On contourne ainsi le problème insoluble de trouver les fonctions propres de l'Hamiltonien $\mathcal{H} = \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_d^0$.

Dans le cas où la seule contribution à l'élargissement provient de l'interaction dipolaire, la raie de résonance est symétrique autour de la fréquence de Larmor ω_0 . Il est alors plus utile d'exprimer les moments par rapport au centre de la distribution plutôt que par rapport à zéro (1, 13). Pour obtenir les moments centraux $\langle (\omega - \omega_0)^{2n} \rangle$, il suffit de

remplacer l'Hamiltonien $\mathcal{H} = \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_d^0$ par \mathcal{H}_d^0 dans l'équation [2.28]. La relation [2.28] est centrale à cette étude et sera utilisée pour évaluer les moments de la raie de résonance magnétique.

CHAPITRE 3

MATÉRIEL ET MÉTHODE

Van Vleck fut le premier à utiliser la méthode des moments pour étudier théoriquement l'élargissement dipolaire dans un réseau rigide (1). En 1948, il obtint des expressions générales pour les deuxième et quatrième moments de la raie d'absorption RMN par une évaluation directe de l'équation [2.28]. Les moments d'ordre supérieur à quatre sont difficiles à calculer manuellement à cause du grand nombre de termes provenant de la non-commutation des opérateurs de moment angulaire. En 1973, Jensen et Hansen ont réussi à obtenir le sixième et le huitième moment en effectuant les opérations algébriques nécessaires à l'aide d'un ordinateur (2). Dans les travaux présentés ici, le calcul des moments deux à huit a été refait à l'aide du logiciel *Mathematica*. La procédure employée pour l'évaluation est décrite dans le chapitre qui suit. Les différentes stratégies développées pour manipuler efficacement les expressions algébriques volumineuses générées au cours du calcul sont également discutées.

Les expressions analytiques obtenues pour les moments ont été évaluées numériquement pour des réseaux cubiques simples de tailles variables. Trois méthodes de sommation différentes ont été employées. Elles sont expliquées dans la deuxième partie du chapitre.

3.1 Calcul des expressions analytiques des moments

3.1.1 Matériel

L'évaluation des moments a été exécutée sur un ordinateur individuel muni d'un

processeur Pentium 100 MHz et équipé avec 128 mégaoctets de mémoire vive. L'utilisation de Windows 95 a permis de compléter la mémoire vive lorsque celle-ci s'avérait insuffisante pour effectuer le calcul. À ce moment, l'espace disponible sur le disque rigide de 1 Gb était utilisé en tant que mémoire virtuelle. Tous les calculs ont été accomplis à l'aide de la version 2.2.3 de *Mathematica*, logiciel de manipulation symbolique commercialisé par Wolfram Research, Inc. Le progiciel (*package*) *NCAAlgebra* Version 1.0, mis au point par J. William Helton et Robert L. Miller, fut également utilisé. Ce programme est conçu pour faciliter la manipulation et la réduction d'expressions algébriques non commutatives dans *Mathematica*. *NCAAlgebra* est disponible gratuitement au site internet de Wolfram Research à <http://www.wolfram.com/mathsource>.

3.1.2 Relations utilisées

Cette section regroupe les équations utilisées dans le calcul des moments. Van Vleck (1) a démontré que les moments de la raie d'absorption RMN peuvent être évalués exactement à partir de la relation suivante, qui fut dérivée au chapitre 2:

$$M_{2n} = (-\hbar^{-2})^n \frac{\text{Tr} \left\{ [(\mathcal{H}^x)^n \mu_x]^2 \right\}}{\text{Tr} \left\{ \mu_x^2 \right\}} \quad [3.1]$$

dans laquelle on introduit l'Hamiltonien dipolaire tronqué présenté au chapitre 1:

$$\mathcal{H}_d^0 = \frac{\gamma^2 \hbar^2}{3} \sum_{k>j}^N B_{jk} (-I_{jx} I_{kx} - I_{jy} I_{ky} + 2I_{jz} I_{kz}) \quad [3.2]$$

La variable μ_x est la composante en x de la magnétisation totale de l'échantillon:

$$\mu_x = \gamma \hbar \sum_j^N I_{jx} \quad [3.3]$$

3.1.3 Méthode de calcul

Toutes les manipulations algébriques nécessaires au calcul des moments à partir de l'équation [3.1] ont été effectuées à l'aide d'un programme écrit en langage *Mathematica*. Le programme utilise les commandes standards de *Mathematica* et des fonctions supplémentaires définies dans *NCAgebra*, auxquelles certaines commandes spécifiques au problème ont été ajoutées. Afin d'illustrer la méthode de calcul générale, le cahier de notes (*Notebook*) ayant servi à l'évaluation du quatrième moment est placé à l'annexe A. Il contient la séquence des commandes entrées et des résultats générés par le programme au cours du calcul. L'évaluation des moments peut être séparée en deux parties principales: d'abord, le commutateur $[(\mathcal{H}^x)^n \mu_x]$ est résolu. Ensuite, on calcule la trace du carré de ce commutateur $\text{Tr} [(\mathcal{H}^x)^n \mu_x]^2$. Voici une description des différentes étapes de calcul apparaissant dans le cahier de notes du quatrième moment.

1. *Charger en mémoire NCAgebra.* Ceci permet d'utiliser les commandes spécialisées en algèbre non commutative définies dans *NCAgebra*.

2. *Affecter les variables commutatives et non commutatives.* On indique ainsi à l'ordinateur que les constantes de couplage dipolaire B_{jk} sont des variables commutatives tandis que les opérateurs de moment angulaire I_{ju} ($u = x, y, z$) sont non commutatifs.

3. *Fixer le nombre de spins dans le réseau.* Le nombre de spins à considérer pour le

calcul du moment d'ordre $2n$ est donné par $N = n+1$ (13). Ceci peut être justifié en examinant les étapes du calcul. D'abord, on résout le supercommutateur $[(\mathcal{H}^0)^n \mu_x] = [\mathcal{H}_d^0, [\mathcal{H}_d^0, \dots [\mathcal{H}_d^0, \mu_x] \dots]]$ dans lequel n commutateurs se trouvent emboîtés les uns dans les autres. D'après la forme de \mathcal{H}_d^0 et μ_x (équations [3.2] et [3.3]), le premier commutateur $[\mathcal{H}_d^0, \mu_x]$ contient des termes de la forme $[I_{jz} I_{kz}, I_{lx}] = i I_{jz} I_{ky}$ qui génèrent des produits de deux opérateurs de moment angulaire. Chaque commutation successive ajoute un facteur I de plus au produit. Par conséquent, l'expression obtenue après avoir effectué les n commutations est une somme de produits de $n+1$ opérateurs de moment angulaire du type:

$$I_{jx} I_{ky} \dots I_{lz} \quad (n+1 \text{ facteurs})$$

Le résultat des n commutations de $[(\mathcal{H}^0)^n \mu_x]$ est ensuite mis au carré, ce qui double le nombre d'opérateurs apparaissant dans chaque produit, par exemple:

$$I_{jx} I_{ky} I_{lz} I_{mz} \dots I_{ny} I_{px} \quad (2n+2 \text{ facteurs})$$

Le nombre d'atomes différents j, k, l, \dots dans chaque terme ne peut donc dépasser $2n+2$. L'étape suivante consiste à prendre la trace sur les produits d'opérateurs. Or, lorsqu'un terme ne contient qu'un seul opérateur sur l'atome j , sa trace est nulle puisque (14) :

$$\text{Tr} I_{jx} = \text{Tr} I_{jy} = \text{Tr} I_{jz} = 0 \quad [3.4]$$

Pour qu'un terme survive à la trace, il faut que chaque atome apparaisse au moins deux fois dans le produit d'opérateurs. Par conséquent, les termes qui restent à la fin du calcul du moment d'ordre $2n$ impliquent un maximum de $n+1$ spins différents, de sorte qu'il est inutile d'effectuer le calcul sur un plus grand nombre de particules.

4. Définir l'Hamiltonien. Pour calculer les moments centraux de la raie de résonance on utilise l'Hamiltonien dipolaire tronqué de l'équation [3.2]. Afin de ne pas alourdir

inutilement le calcul, les constantes $\gamma^2 \hbar^2$ ont été retirées de l'expression pour l'Hamiltonien. Elles sont ajoutées par la suite, pour obtenir l'expression finale du moment.

5. Définir U . Le nombre de commutations à effectuer dans $[(\mathcal{H}^x)^n \mu_x]$ augmente de un lorsqu'on passe d'un moment pair au suivant. Aussi, les moments peuvent être calculés successivement en emboîtant un commutateur de plus à l'expression obtenue pour $[(\mathcal{H}^x)^n \mu_x]$ dans le moment précédent. Le terme U est donc défini de la manière suivante:

$$[(\mathcal{H}^x)^n \mu_x] = [\mathcal{H}_d^0, U] \quad \text{où} \quad U = [(\mathcal{H}^x)^{(n-1)} \mu_x] \quad [3.5]$$

6. Définir les propriétés de la fonction $\text{Com}[\]$. Pour représenter le commutateur $[A, B]$, la fonction $\text{Com}[A, B]$ a été créée. Les propriétés suivantes ont été définies pour cette fonction (15):

$$\begin{aligned} \text{Com}[A, (B+C)] &= \text{Com}[A, B] + \text{Com}[A, C] \\ \text{Com}[A, xB] &= x * \text{Com}[A, B] \quad \text{où } x \text{ est une variable commutative} \\ \text{Com}[A, BC] &= \text{Com}[A, B] * C + B * \text{Com}[A, C] \end{aligned}$$

Ces propriétés permettent d'exprimer $[(\mathcal{H}^x)^n \mu_x]$ sous la forme d'une somme de termes contenant des commutateurs entre deux opérateurs de moment angulaire seulement:

$$B_{jk} B_{kl} \dots B_{jl} \quad I_{jx} I_{ky} \dots [I_{lx}, I_{lz}] \dots I_{jx} I_{ky}$$

7. Définir les relations de commutation pour les opérateurs de moment angulaire. Les règles de commutation familières pour les opérateurs de moment angulaire (2) sont introduites dans le programme:

$$[I_{jq_1}, I_{kq_2}] = \beta_{q_1 q_2 q_3} I_{jq_3} \delta_{jk} \quad [3.6]$$

où

$$\beta_{q_1 q_2 q_3} = \begin{cases} i & \text{pour } (q_1 q_2 q_3) = (xyz), (yzx), (zxy) \\ -i & \text{pour } (q_1 q_2 q_3) = (xzy), (yxz), (zyx) \\ 0 & \text{dans tous les autres cas} \end{cases}$$

8. Calculer $\text{Com}[\mathcal{H}_d^0, U]$. Le commutateur $[\mathcal{H}_d^0, U]$ est résolu à l'aide des propriétés définies pour la fonction $\text{Com}[\]$ et des règles de commutation pour les opérateurs de moment angulaire. L'expression résultante est une somme de termes composés d'un produit de n constantes de couplage et de $n+1$ opérateurs de moment angulaire:

$$B_{jk} B_{kl} \dots B_{jl} \quad I_{jx} I_{ky} I_{lx} \dots I_{jx}$$

9. Simplifier le résultat. L'expression obtenue à l'étape précédente pour $[\mathcal{H}_d^0, U]$ est simplifiée de façon à ce que chaque produit d'opérateurs n'apparaisse qu'une seule fois dans les termes. Autrement dit, les produits d'opérateurs identiques sont mis en évidence dans l'équation. Pour le quatrième moment, cette simplification permet de réduire de 48 à 30 le nombre de termes apparaissant dans l'expression. Puisque l'étape suivante du calcul consiste à mettre l'expression au carré, cette réduction est cruciale: sans simplification, $[\mathcal{H}_d^0, U]^2$ contiendrait $48^2 = 2304$ termes; grâce à la simplification, ce nombre est réduit à $30^2 = 900$.

10. Sélectionner les termes de $[\mathcal{H}_d^0, U]^2$ dont la trace est différente de zéro. Il s'agit maintenant de mettre $[\mathcal{H}_d^0, U]$ au carré et d'en calculer la trace. Étant donné que le nombre de termes augmente de façon considérable lorsque l'expression est mise au carré et que la grande majorité de ces termes ont une trace nulle, on a procédé de manière à ne pas calculer inutilement les termes qui disparaissent lors de la trace. À l'étape précédente, nous avons obtenu une expression de la forme $a+b+c+\dots$ pour $[\mathcal{H}_d^0, U]$ où les termes a, b, c, \dots sont composés d'un produit de constantes de couplage et d'opérateurs de moment angulaire. En mettant au carré, on obtiendrait une

expression de la forme $a^2+b^2+c^2+ab+ba+ac+ca+bc+cb+\dots$ (à cause des opérateurs, les termes a, b, c, \dots ne commutent pas entre eux). Au lieu de calculer $[\mathcal{H}_d^0, U]^2$ au complet, on détermine, à l'aide d'un test approprié, quels sont les termes pour lesquels la trace est différente de zéro et on évalue uniquement ceux-ci. La trace d'un produit d'opérateurs est calculée de façon indépendante sur chaque atome (1), c'est-à-dire que par exemple:

$$\text{Tr}\{I_{jx}I_{ky}I_{kz}I_{lx}\} = \text{Tr}\{I_{jx}\} \text{Tr}\{I_{ky}I_{kz}\} \text{Tr}\{I_{lx}\}$$

La trace sur un atome est nulle sauf si les trois opérateurs $I_x, I_y,$ et I_z apparaissent *tous les trois* en nombre pair ou *tous les trois* en nombre impair dans le produit (2, 14). Si certains opérateurs apparaissent un nombre de fois pair et d'autres un nombre de fois impair, la trace est égale à zéro. Autrement dit, toutes les traces sur un atome sont nulles à l'exception de celles qui sont énumérées ci-dessous:

$$\begin{aligned} I_u^p \text{ où } p \text{ est un nombre pair} \\ I_u^p I_v^q \text{ où } p \text{ et } q \text{ sont tous deux pairs} \\ I_u^p I_v^q I_w^r \text{ où } p, q \text{ et } r \text{ sont tous trois pairs,} \\ \text{ou } p, q \text{ et } r \text{ sont tous trois impairs} \end{aligned} \quad [3.7]$$

où les indices u, v et w sont égaux à x, y ou z . Pour qu'un terme de $[\mathcal{H}_d^0, U]^2$ survive à la trace, la trace sur *chaque atome* doit être différente de zéro. Il n'est pas nécessaire d'appliquer le test à tous les termes de $[\mathcal{H}_d^0, U]^2$ et c'est là l'avantage de cette méthode. Le nombre de vérifications à effectuer peut être réduit considérablement en notant les faits suivants. 1) Les termes de la forme $a^2, b^2, c^2\dots$ ont tous une trace différente de zéro puisque chaque opérateur apparaît un nombre de fois pair dans le produit. Il est donc inutile de les vérifier. 2) Si le terme ab possède une trace nulle, il en est de même pour le terme ba puisque la trace est invariante sous l'effet d'une permutation circulaire (15).

On peut donc vérifier un seul des deux cas. Clairement, pour une expression $[\mathcal{H}_d^0, U]$ contenant N termes différents, $[\mathcal{H}_d^0, U]^2$ est constitué de N^2 termes et parmi ceux-ci, $(N^2 - N)/2$ doivent être vérifiés pour savoir si leur trace est différente de zéro. Par exemple, pour le quatrième moment, l'expression obtenue pour $[\mathcal{H}_d^0, U]$ contenait 30 termes. Sur les 900 termes qui apparaissent dans $[\mathcal{H}_d^0, U]^2$, 435 sont testés afin de déterminer si leur trace est nulle. Après avoir effectué les tests, on constate que seulement 78 des 900 termes de $[\mathcal{H}_d^0, U]^2$ survivent à l'opération de trace. La proportion des termes qui possèdent une trace différente de zéro est donc assez faible (environ 8% pour le quatrième moment) et elle diminue avec les moments d'ordre supérieur.

11. *Calculer la trace.* Il reste à calculer les traces différentes de zéro. Tel que mentionné au chapitre 2, l'avantage des traces réside dans le fait qu'elles peuvent être évaluées dans n'importe quelle base. Le choix le plus simple consiste à utiliser l'ensemble des fonctions $|m_1 m_2 m_3 \dots m_N\rangle$ formées par le produit des fonctions individuelles de spin. Le calcul des traces à partir de cette représentation est illustré clairement par Slichter (11). Plus simplement, on peut utiliser directement les formules tabulées par Ambler, Eisenstein et Schooley (14). Cette référence contient les formules pour toutes les traces nécessaires à l'évaluation des moments jusqu'au huitième. Les formules des traces utilisées pour le calcul du dixième moment ont été dérivées dans *Mathematica* en utilisant la méthode informatique proposée par Jensen et Hansen (2). Le programme utilisé à cette fin est montré à l'annexe B. Étant donné que les fonctions $|m_1 m_2 m_3 \dots m_N\rangle$ utilisées pour évaluer la trace sont formées d'un produit de N nombres quantiques m_j qui peuvent prendre $2I+1$ valeurs propres, un facteur $(2I+1)^N$ apparaît dans la trace de chacun des termes (11). Ce facteur a été omis parce que pour obtenir le moment, on doit diviser $\text{Tr} [\mathcal{H}_d^0, U]^2$ par $\text{Tr} \mu_x^2$ et que le facteur $(2I+1)^N$ apparaissant au dénominateur annule celui du numérateur.

12. Diviser $\text{Tr} [\mathcal{H}_d^0, U]^2$ par $\text{Tr} \mu_x^2$. Pour obtenir l'expression finale du moment, il reste à diviser l'expression obtenue pour $\text{Tr} [\mathcal{H}_d^0, U]^2$ à l'étape précédente par $\text{Tr} \mu_x^2 = \gamma^2 \hbar^2 N I(I+1) (2I+1)^N / 3$ (11). Comme pour le numérateur, les constantes $\gamma^2 \hbar^2$, et le facteur $N (2I+1)^N$ ont été omis afin d'alléger le calcul.

13. Généraliser le résultat pour N spins. À la toute fin du calcul, on introduit dans le résultat les constantes négligées au départ. Pour le moment d'ordre $2n$, il est possible de démontrer que l'expression finale doit être multipliée par un facteur $(-\gamma^4 \hbar^2)^n / N$. L'expression est également réarrangée de manière à factoriser les polynômes en $X = I(I+1)$ qui résultent de la trace. Finalement, le résultat est généralisé pour un nombre de spins N . On obtient alors les expressions analytiques présentées dans les tableaux 4 à 7 au chapitre 4.

Bien que la méthode de calcul générale soit la même que pour le quatrième moment, les programmes mis au point pour évaluer les moments d'ordre supérieur ont dû être modifiés pour arriver à manipuler les expressions algébriques très volumineuses qui sont générées. La section suivante traite de l'approche à adopter pour traiter avec les difficultés liées à l'exécution de calculs d'une très grande taille.

3.1.4 Optimisation de la méthode de calcul

Le calcul des moments d'ordre supérieur implique la manipulation d'expressions algébriques très grosses. La difficulté du calcul consiste à réussir à traiter ces expressions volumineuses avec une quantité de mémoire finie et dans un temps limité. Une des préoccupations majeures est donc l'efficacité du programme utilisé pour l'évaluation des moments. L'élaboration d'une méthode de calcul efficace repose sur une bonne connaissance des trois éléments suivants: le problème à résoudre, les capacités de l'ordinateur et le langage de programmation employé. Une

compréhension approfondie du calcul à effectuer permet d'organiser les opérations de façon à minimiser la taille des expressions générées et éviter les calculs inutiles. Un bon exemple de ceci a été fourni à la section précédente, où on a vu de quelle manière on a contourné la mise au carré du commutateur $[\mathcal{H}_d^0, U]$, évitant ainsi de générer une expression très grosse dont on savait que la majorité des termes disparaîtraient lors de la trace.

La taille des calculs qu'il est possible d'effectuer et le temps d'évaluation nécessaire dépendent en détail de l'ordinateur utilisé. La mémoire est le facteur limitant le plus commun lors de calculs symboliques dans *Mathematica*. Pour augmenter la capacité de calcul de l'ordinateur, on peut ajouter à la mémoire vive disponible une certaine quantité de mémoire virtuelle, obtenue en échangeant des données avec le disque rigide. Même si la mémoire virtuelle permet d'utiliser une grande quantité d'espace mémoire, son temps d'accès est de cinq à six ordres de grandeur plus long que celui de la mémoire vive. Par conséquent, si un calcul requiert l'utilisation continue de la mémoire virtuelle, il peut devenir extrêmement lent et le temps deviendra alors la ressource limitante du calcul. En connaissant les limites du système avec lequel on travaille, on peut planifier le calcul de manière à ce qu'il n'ait jamais besoin de plus de mémoire que disponible et qu'il ait le moins souvent recours à la mémoire virtuelle.

Finalement, pour arriver à procéder au calcul des moments supérieurs, il est essentiel de savoir programmer efficacement. Malheureusement, il existe très peu d'information disponible sur les alternatives possibles pour traiter avec des expressions très grosses et des temps de calcul longs dans *Mathematica* (16). La plupart du temps, on est réduit à essayer différentes approches sans idée préalable de leur rendement et acquérir avec l'expérience, une idée de ce qui est et n'est pas efficace dans *Mathematica*. Malgré tout les efforts d'optimisation, il arrive toujours un point où le calcul est trop gros ou demande trop de temps pour être complété. En particulier, dans

le problème qui nous intéresse, la quantité de mémoire et le temps d'évaluation nécessaires augmentent très rapidement d'un moment à l'autre ce qui limite le calcul aux quelques premiers moments pairs.

3.1.5 Taille des expressions et temps de calcul

Les données du tableau 1 fournissent un aperçu de la grosseur des expressions avec lesquelles on doit traiter dans le calcul des moments.

Tableau 1. Taille des expressions intermédiaires générées lors du calcul des moments.

Moment	Nombre de termes dans $[\mathcal{H}_d^0, U]$	Nombre de termes dans $[\mathcal{H}_d^0, U]^2$	Nombre de traces à vérifier dans $[\mathcal{H}_d^0, U]^2$	Nombre de traces non nulles dans $[\mathcal{H}_d^0, U]^2$
2	2	4	1	2
4	30	900	435	78
6	440	193 600	96 580	5024
8	6050	36 602 500	18 298 225	406 420
10	75 352	5 677 923 904	2 838 924 276	non déterminé

La deuxième colonne du tableau montre le nombre de termes que contient l'expression simplifiée pour le commutateur $[\mathcal{H}_d^0, U]$. Lorsque le commutateur est mis au carré, le nombre de termes dans $[\mathcal{H}_d^0, U]^2$ devient rapidement astronomique, tel qu'on peut le constater à partir de chiffres présentés à la colonne 3. Pour éviter ces expressions volumineuses, seuls les termes dont la trace est différente de zéro ont été calculés, ce qui représente une très petite proportion de $[\mathcal{H}_d^0, U]^2$ dans le cas des moments supérieurs, comme on peut le voir à la dernière colonne du tableau. Néanmoins, les

données de la colonne 4 indiquent que la quantité de termes de $[\mathcal{H}_d^0, U]^2$ pour lesquels on doit vérifier si la trace est nulle demeure assez importante et cette étape constitue l'une des plus longues du calcul. Les termes dénombrés au tableau 1 sont composés d'un produit de constantes de couplage et d'opérateurs de moment angulaire. Le tableau 2 montre le nombre de ces variables apparaissant dans les termes des expressions pour $[\mathcal{H}_d^0, U]$ et $[\mathcal{H}_d^0, U]^2$ dans les différents moments.

Tableau 2. Taille des termes apparaissant dans les expressions intermédiaires lors du calcul des moments.

Moment ($2n$)	Termes de $[\mathcal{H}_d^0, U]$		Termes de $[\mathcal{H}_d^0, U]^2$	
	Nombre de constantes (n)	Nombre d'opérateurs ($n+1$)	Nombre de constantes ($2n$)	Nombre d'opérateurs ($2n+2$)
2	1	2	2	4
4	2	3	4	6
6	3	4	6	8
8	4	5	8	10
10	5	6	10	12

Ces deux tableaux montrent que les expressions impliquées dans les moments supérieurs contiennent plus de termes et que ces termes sont plus gros. En effet, en passant d'un moment à l'autre, on ajoute une commutation dans $[\mathcal{H}_d^0, U]$ et on ajoute un spin au calcul. En raison du caractère non commutatif des opérateurs de moment angulaire, la croissance des expressions qui en résulte est très rapide. Le temps de calcul nécessaire à l'évaluation des différents moments est présenté au tableau 3.

Tableau 3. Temps de calcul approximatif pour l'évaluation des moments.

Moment	Temps de calcul
2	49 s
4	1 min 28 s
6	3 h 32 min
8	22 j 17 h 15 min

Évidemment, ces chiffres dépendent en détail de l'ordinateur et du programme utilisés pour le calcul. Ils fournissent néanmoins une idée de l'ordre de grandeur et de la façon dont le temps consacré à l'évaluation augmente d'un moment à l'autre. Une régression linéaire entre le logarithme du temps de calcul et l'ordre des moments quatre, six et huit démontre, avec un coefficient de corrélation de 0,99996, que le temps de calcul estimé est de 9,2 années pour le dixième moment et de 1373 années pour le douzième moment. Toutefois, les étapes de calcul effectuées jusqu'à présent pour le dixième moment indiquent qu'un temps de calcul de 1,5 à 2 années est sans doute plus réaliste. Ceci provient probablement du fait que la méthode de calcul a été modifiée pour s'adapter à la grosseur du calcul du dixième moment. Il demeure néanmoins évident que le calcul des moments dont l'ordre est supérieur à dix n'est pas envisageable avec les ressources informatiques présentement disponibles.

3.1.6 Stratégies de programmation dans Mathematica

L'information disponible sur la manière de travailler efficacement dans *Mathematica* est très limitée et dispersée dans différents ouvrages (17, 18, 19). Pourtant, il est absolument essentiel de posséder ce type de renseignements pour arriver à résoudre des problèmes pour lesquels on est confronté aux limitations de mémoire et de temps

de l'ordinateur. C'est pourquoi nous avons choisi de discuter brièvement des stratégies de programmation adoptées pour optimiser le calcul des moments dans *Mathematica*. Les techniques présentées sont, pour la plupart, assez générales pour s'appliquer à n'importe quel problème nécessitant la manipulation de grosses expressions algébriques.

3.1.6.1 Adopter un style de programmation efficace

Lorsque vient le temps d'écrire un programme dans *Mathematica*, on dispose d'un grand nombre de possibilités. *Mathematica* supporte plusieurs types de programmation incluant la programmation procédurale, la programmation fonctionnelle et la programmation par règles (*rule-based programming*) utilisant l'appariement de formes (*pattern matching*). De plus, il existe au-delà de 1000 commandes standards déjà définies dans *Mathematica*, auxquelles s'ajoutent les commandes spécialisées définies dans différents progiciels (*packages*) (17). On peut donc facilement écrire plusieurs programmes équivalents pour résoudre un problème donné. Le fait qu'il existe autant de variations possibles est particulièrement déconcertant lorsqu'on est concerné par l'efficacité. Encore plus que dans les autres langages, deux programmes écrits dans *Mathematica* et qui effectuent essentiellement la même tâche peuvent différer par des ordres de grandeur dans la consommation des ressources. Parce qu'on ne sait pratiquement rien des algorithmes internes et des structures de données dans *Mathematica*, il est souvent difficile de prédire quelle approche sera la plus efficace (16). On n'a alors d'autres choix qu'écrire différentes versions d'un programme et les comparer. On peut ainsi passer beaucoup de temps à essayer d'améliorer le rendement d'un programme. Les observations suivantes peuvent fournir quelques pistes quant à l'approche la plus susceptible de donner un rendement satisfaisant.

Le style de programmation à privilégier dépend de la grosseur des expressions à

traiter. En général, la programmation fonctionnelle et la programmation par règles sont les plus efficaces dans *Mathematica* (17). Mais sur des expressions très grandes, certaines fonctions peuvent devenir extrêmement lentes, ou même impossibles à appliquer si elles demandent une quantité de mémoire qui excède la capacité de l'ordinateur. Dans le cas d'expressions volumineuses, il peut être avantageux (et parfois nécessaire) d'utiliser des instructions de boucle pour appliquer certaines opérations à des petites parties de l'expression à la fois, plutôt qu'utiliser une commande *Mathematica* qui effectue la même opération en une seule fois sur l'expression en entier. Bien qu'un style procédural donne généralement des programmes moins rapides, il fournit un moyen de contrôler la consommation de mémoire. En fait, toute la stratégie d'optimisation se résume à trouver le meilleur compromis entre le temps et la quantité de mémoire nécessaires au calcul.

L'utilisation de listes constitue souvent la façon la plus efficace d'aborder un problème. Une liste est un ensemble ordonné d'éléments de n'importe quel type. Il existe dans *Mathematica*, plusieurs fonctions qui permettent de manipuler efficacement les listes (17). Une technique de programmation très intéressante consiste à transformer une expression en une liste de termes, ce qui la rend beaucoup plus facile à manipuler. Les listes sont parmi les objets les plus flexibles et puissants de *Mathematica*; on peut aisément appliquer des opérations de toutes sortes à une liste entière ou à des parties spécifiques d'une liste. Cette approche a été largement utilisée dans le calcul des moments.

Pour effectuer certaines opérations, il peut s'avérer avantageux d'écrire ses propres fonctions au lieu d'utiliser les commandes *Mathematica* existantes. La raison est simple: les commandes *Mathematica* sont conçues pour pouvoir s'appliquer à différentes sortes d'expressions et leur flexibilité les rend longues à effectuer puisqu'elles doivent tester pour toutes sortes de cas. En développant des commandes

plus spécifiques au calcul à effectuer, on peut sauver beaucoup de temps. Le meilleur exemple de ceci est sans doute la fonction *Mathematica Simplify*[] qui sert à simplifier une expression algébrique. Cette fonction agit en transformant l'expression sous différentes formes qu'elle compare afin de déterminer la plus simple. Si l'expression à simplifier est très grande, les formes possibles sont nombreuses et la fonction *Simplify*[] peut être extrêmement longue à appliquer (17, 19). Dans ce cas, il est mieux de déterminer la forme algébrique désirée et de transformer l'expression de façon contrôlée en utilisant une séquence de commandes appropriées.

3.1.6.2 Morceler le calcul

Les expressions algébriques très longues peuvent être découpées en une série d'expressions plus petites qui sont traitées séparément dans des sessions de calcul différentes. De même, lorsqu'un calcul implique une longue séquence d'opérations, celles-ci peuvent être effectuées dans des sessions de calcul indépendantes pour éviter d'épuiser la mémoire de l'ordinateur (19). L'inconvénient relié à cette procédure est le temps (parfois très long) nécessaire pour sauver dans des fichiers les résultats intermédiaires dont on aura besoin dans une session de calcul subséquente.

3.1.6.3 Supprimer l'information inutile

Mathematica se souvient de toutes les opérations effectuées au cours d'une session de calcul: toutes les commandes entrées et tous les résultats obtenus sont conservés dans les symboles *In* et *Out*. De plus, toutes les variables et règles de transformation définies par l'utilisateur sont gardées en mémoire. Dans une longue session de calcul, cette information finit par occuper beaucoup d'espace mémoire. La fonction *Mathematica Clear*[] permet d'effacer les *In* et *Out*, ainsi que les variables et règles de transformation qui ne sont plus utiles (17). On peut ainsi libérer une certaine quantité

de mémoire qui redevient alors disponible pour le calcul. La commande *Share*[] permet également de minimiser la mémoire utilisée pour emmagasiner les expressions en partageant le rangement de sous-expressions communes. Par contre, elle peut être extrêmement longue à appliquer (17). Il existe donc dans *Mathematica* des commandes qui permettent de récupérer une partie de la mémoire consommée au cours du calcul. Toutefois, aucune d'elles ne peut retourner *Mathematica* à l'état dans lequel il se trouvait quand on l'a démarré. Lorsque la mémoire devient trop basse, la seule alternative possible est de quitter *Mathematica* et poursuivre dans une nouvelle session de calcul (20).

3.1.6.4 Simplifier les expressions à mesure

Simplifier les expressions à mesure qu'elles sont générées constitue le meilleur moyen d'éviter que leur taille devienne hors de proportion. Bien que les simplifications demandent beaucoup de temps, elles permettent de minimiser l'espace mémoire occupé par les expressions et de limiter leur croissance au cours du calcul. Tel que mentionné dans la section 3.1.6.1, pour être efficaces, les simplifications doivent être exécutées de façon contrôlée en délaissant les commandes générales telles que *Simplify*[] au profit de commandes plus spécifiques.

L'astuce suivante permet également de minimiser la taille des expressions: pour représenter les constantes de couplage et les opérateurs de moment angulaire, des fonctions à deux arguments ont été utilisées, par exemple la constante $B[1,3]$ et l'opérateur $S[x,1]$. Cette notation fournit l'information complète sur la variable, mais elle a le désavantage d'utiliser beaucoup d'espace mémoire (21). Dans plusieurs étapes du calcul, il n'est pas nécessaire de posséder autant d'information sur les variables. Lorsque c'est le cas, on peut remplacer les fonctions à deux indices telles que $B[1,3]$ par des variables simples comme a . On arrive ainsi à réduire de $1/3$ à $1/2$ l'espace

mémoire requis par les expressions.

3.2 Calcul numérique des moments

À partir des expressions analytiques obtenues, les moments ont été évalués numériquement pour un réseau cubique simple dont tous les sites sont occupés par des spins identiques $I = 1/2$. Les calculs ont été effectués à l'aide d'un ordinateur, sur des réseaux de tailles variables placés dans un champ magnétique H_0 orienté selon l'un des axes principaux du cristal.

3.2.1 Matériel

Les sommes sur le réseau cubique ont été évaluées à l'aide d'un ordinateur IBM RISC System/6000 modèle 320H fonctionnant avec le système d'exploitation AIX version 3.2.5. Les programmes ont été écrits en code compatible en langage Fortran 77 et compilés avec le compilateur XL Fortran version 3.2. Les données numériques générées par ces programmes ont été traitées à l'aide du logiciel Quattro Pro v6.0 pour Windows (Novell Inc.).

3.2.2 Méthodes de calcul

Trois méthodes de calcul différentes ont été employées pour évaluer les sommes apparaissant dans les moments. Dans la limite d'un réseau infini, les trois méthodes sont équivalentes et donnent des résultats identiques. Cependant, les calculs utilisent des réseaux de taille finie et les valeurs obtenues peuvent différer de façon significative selon la méthode choisie pour évaluer les sommes.

3.2.2.1 Méthode 1: Sommes sur tous les indices

Dans la première méthode, les sommes S_1, S_2, S_3 , etc. qui apparaissent dans les tableaux 4 à 7 sont effectuées telles qu'elles, c'est-à-dire en laissant chacun des indices j, k, l, \dots couvrir tous les points du réseau. Les spins sont distribués uniformément sur un réseau cubique de largeur Lr_0 , où r_0 est le paramètre du réseau et L est un entier. Chaque somme est évaluée pour différentes valeurs de L . Le programme élaboré pour exécuter ces opérations est montré à l'annexe C. Le résultat de chaque somme est ensuite divisé par le nombre de spins dans le réseau $N = L^3$ et multiplié par le coefficient correspondant à la somme (le polynôme en $X = I(I+1)$ qui apparaît dans les tableaux 4 à 7, dans lequel on introduit la valeur $I = 1/2$). De cette façon, une valeur numérique est obtenue pour chaque terme du moment, en fonction de la largeur du réseau. La valeur totale du moment est la somme de tous les termes pour une valeur donnée de L .

3.2.2.2 Méthode 2: Sommes avec un indice fixe

Dans le cas où tous les spins du réseau occupent des sites cristallins équivalents, on peut garder un des indices fixe et laisser tomber le facteur N^{-1} dans le calcul des sommes (1, 11). Par exemple la somme S_1 dans le deuxième moment devient:

$$\sum_{j \neq k} B_{jk}^2 = N \sum_k B_{jk}^2 \quad [3.8]$$

où la somme de droite est indépendante de l'indice j et le facteur N est introduit parce que chacun des N points du réseau aurait pu être choisi pour j et qu'il y a donc N sommes équivalentes. Ce type de réduction n'est strictement valide que dans la limite d'un réseau infini. Pour un réseau fini, les points ne sont plus équivalents et l'équation

ne tient qu'approximativement (8). C'est pourquoi les méthodes 1 et 2 donnent des résultats différents lors de calculs sur des réseaux de taille finie. Cependant, les sommes convergent rapidement et pour un réseau assez grand, on peut négliger les effets de surface. En étudiant la convergence des sommes avec une grandeur de réseau croissante, il est possible de déterminer à partir de quelle taille de réseau les deux méthodes donnent des résultats similaires. Chaque somme des tableaux 4 à 7 a donc été évaluée pour différentes valeurs de L , en fixant l'indice j au centre d'un cube et en sommant les autres indices sur les L^3-1 sites qui l'entourent. Le nombre d'indices sur lesquels la somme s'effectue est ainsi réduit de un, ce qui simplifie le calcul. Le programme ayant servi à ces calculs est placé à l'annexe D. Le résultat obtenu pour chaque somme est multiplié par son coefficient polynomial et on obtient alors une valeur numérique pour chaque terme du moment.

3.2.2.3 Méthode 3: Sommes réduites

La troisième technique de calcul a été proposée par Jensen et Hansen (2). Dans cette méthode, chaque somme apparaissant dans les moments est réduite à des sommes impliquant le plus petit nombre d'indices possible en utilisant des relations telles que:

$$N^{-1} \sum_{j \neq k \neq l} B_{jk}^2 B_{jl}^2 = \left(\sum_k B_{jk}^2 \right)^2 - \sum_k B_{jk}^4 \quad [3.9]$$

Chacune des sommes réduites est ensuite évaluée en fixant un des indices au centre du réseau. Le nombre de sommes et le nombre d'indices à sommer sont ainsi réduits de façon substantielle et le calcul s'en trouve énormément simplifié. Un programme illustrant ce type de calcul est montré à l'annexe E. Contrairement à Jensen et Hansen, nous avons conservé la correspondance entre chacune des sommes originales et sa version réduite, de façon à pouvoir obtenir la valeur numérique des sommes présentées aux tableaux 4 à 7 à partir des sommes réduites.

CHAPITRE 4

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les expressions analytiques dérivées pour les moments deux à huit sont présentées dans ce chapitre. Elles sont décomposées en diagrammes représentant les corrélations de spins présentes dans le système, ce qui constitue une approche originale à cette étude. Le nombre de spins et de couplages participant à ces corrélations est expliqué à partir des étapes du calcul. Un examen détaillé de la forme des expressions obtenues et de leur représentation graphique permet de déterminer les caractéristiques générales de la solution au calcul des moments.

La seconde partie du chapitre est consacrée aux résultats numériques. À partir des expressions analytiques, les moments sont évalués pour des réseaux cubiques simples de tailles variables. Trois méthodes de sommation différentes sont utilisées. Elles se distinguent par la façon dont les indices couvrent les sites du réseau. La méthode d'évaluation employée affecte la vitesse de convergence des sommes et influence leur valeur numérique sur des réseaux de dimensions finies. La contribution relative de chacun des termes à la valeur totale du moment est également examinée. Finalement les valeurs calculées pour les moments sont comparées aux mesures expérimentales sur le fluorure de calcium CaF_2 .

4.1 Expressions analytiques des moments

Les expressions analytiques obtenues pour les moments deux à huit sont présentées aux tableaux 4 à 7. Les moments sont constitués d'une série de sommes sur les corrélations de spins présentes dans le réseau. Par exemple, le deuxième moment contient un seul type de somme:

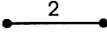
$$M_2 = \frac{\gamma^4 \hbar^2}{N} \left\{ \frac{X}{3} \sum_{j \neq k} B_{jk}^2 \right\} \quad [4.1]$$

alors que le quatrième moment en contient trois:

$$M_4 = \frac{\gamma^8 \hbar^4}{N} \left\{ \frac{-3X+14X^2}{90} \sum_{j \neq k} B_{jk}^4 + \frac{7X^2}{27} \sum_{j \neq k \neq l} B_{jk}^2 B_{jl}^2 + \frac{2X^2}{27} \sum_{j \neq k \neq l} B_{jk}^2 B_{jl} B_{kl} \right\} \quad [4.2]$$

Dans les tableaux 4 à 7, chacun des termes composant les moments occupe une ligne distincte. De plus, chaque terme est séparé en deux parties: la première contient les constantes de couplage dipolaire et la seconde regroupe les variables de spin. Les sommes sur les produits de constantes de couplage apparaissent à la colonne 1. Le symbole \sum_{\neq} signifie que deux indices ne sont jamais égaux dans les sommes. Ces sommes contiennent la dépendance du moment par rapport aux paramètres du réseau.

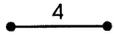
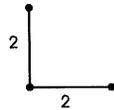
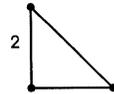
Tableau 4. Terme apparaissant dans l'expression du deuxième moment.

Type de somme	Coefficient	Diagramme
	$\times (\gamma^{-4} \hbar^{-2} N)$	
$\sum_{\neq} B_{jk}^2$	$\frac{X}{3}$	

Leur valeur numérique est fonction du nombre et de la distribution spatiale des spins. Les coefficients des sommes sont présentés à la colonne 2. Il s'agit de polynômes en $X = I(I+1)$ générés lors de l'opération de trace. Leur valeur numérique dépend uniquement du type de noyaux présents dans le réseau. À la colonne 3, les produits de constantes de couplage sont représentés sous la forme de diagrammes dans

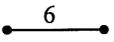
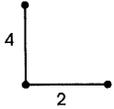
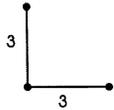
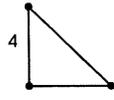
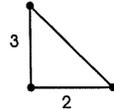
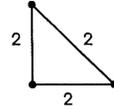
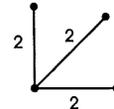
lesquels les points désignent les atomes j, k, l, \dots et les lignes décrivent les couplages B_{jk} qui les relie. Cette représentation graphique sera discutée plus en détail à la section 4.1.2.

Tableau 5. Termes apparaissant dans l'expression du quatrième moment.

Type de somme		Coefficient	Diagramme
		$\times (\gamma^{-8} \hbar^{-4} N)$	
Interactions à 2 spins			
S_1	$\sum_{\neq} B_{jk}^4$	$\frac{-3X + 14X^2}{90}$	
Interactions à 3 spins			
S_2	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jl}^2$	$\frac{7X^2}{27}$	
S_3	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jl} B_{kl}$	$\frac{2X^2}{27}$	

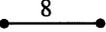
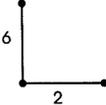
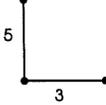
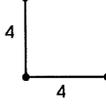
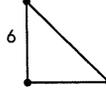
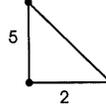
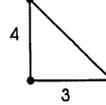
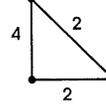
Les expressions algébriques obtenues pour les moments d'ordre deux, quatre et six sont identiques à celles qui furent initialement dérivées par Van Vleck (équations [10] et [24] de la référence 1) et par Jensen et Hansen (équation [31] de la référence 2). En effectuant les réductions nécessaires, il est également possible de démontrer que l'expression obtenue pour le huitième moment est équivalente à l'équation [23] de Jensen et Hansen (2).

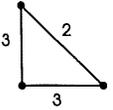
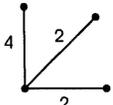
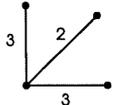
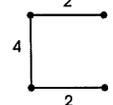
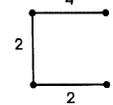
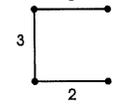
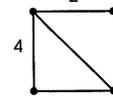
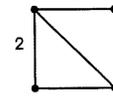
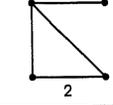
Tableau 6. Termes apparaissant dans l'expression du sixième moment.

Type de somme		Coefficient	Diagramme
		$\times (\gamma^{-12} \hbar^{-6} N)$	
Interactions à 2 spins			
S_1	$\sum_{\neq} B_{jk}^6$	$\frac{408X - 1693X^2 + 2582X^3}{28350}$	
Interactions à 3 spins			
S_2	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{jl}^2$	$\frac{-345X^2 + 1220X^3}{2430}$	
S_3	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{jl}^3$	$\frac{30X^2 - 80X^3}{2430}$	
S_4	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{jl} B_{kl}$	$\frac{-9X^2 + 232X^3}{2430}$	
S_5	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{jl}^2 B_{kl}$	$\frac{6X^2 + 192X^3}{2430}$	
S_6	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jl}^2 B_{kl}^2$	$\frac{-120X^2 + 370X^3}{2430}$	
Interactions à 4 spins			
S_7	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jl}^2 B_{jm}^2$	$\frac{128X^3}{729}$	

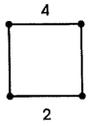
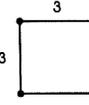
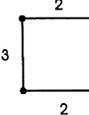
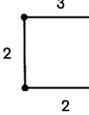
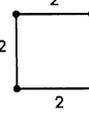
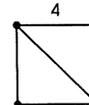
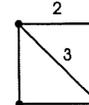
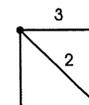
Type de somme	Coefficient $\times (\gamma^{-12} \hbar^{-6} N)$	Diagramme
$S_8 \quad \sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jl}^2 B_{km}^2$	$\frac{101X^3}{729}$	
$S_9 \quad \sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jl}^2 B_{jm} B_{km}$	$\frac{116X^3}{729}$	
$S_{10} \quad \sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{lm}^2 B_{jl} B_{jm}$	$\frac{-12X^3}{729}$	
$S_{11} \quad \sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{lm}^2 B_{jl} B_{km}$	$\frac{-32X^3}{729}$	
$S_{12} \quad \sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jl}^2 B_{km} B_{lm}$	$\frac{24X^3}{729}$	
$S_{13} \quad \sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jl} B_{jm} B_{kl} B_{km}$	$\frac{84X^3}{729}$	
$S_{14} \quad \sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jl} B_{jm} B_{kl} B_{lm}$	$\frac{4X^3}{729}$	
$S_{15} \quad \sum_{\neq} B_{jk} B_{jl} B_{jm} B_{kl} B_{km} B_{lm}$	$\frac{-8X^3}{729}$	

Tableau 7. Termes apparaissant dans l'expression du huitième moment.

Type de somme		Coefficient	Diagramme
		$\times (\gamma^{-16} \hbar^{-8} N)$	
Interactions à 2 spins			
S_1	$\sum_{\neq} B_{jk}^8$	$\frac{-5157X + 19878X^2 - 28454X^3 + 17974X^4}{255150}$	
Interactions à 3 spins			
S_2	$\sum_{\neq} B_{jk}^6 B_{jl}^2$	$\frac{40194X^2 - 137004X^3 + 152516X^4}{255150}$	
S_3	$\sum_{\neq} B_{jk}^5 B_{jl}^3$	$\frac{-16842X^2 + 57302X^3 - 53928X^4}{255150}$	
S_4	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{jl}^4$	$\frac{21294X^2 - 89964X^3 + 117096X^4}{255150}$	
S_5	$\sum_{\neq} B_{jk}^6 B_{jl} B_{kl}$	$\frac{-7194X^2 + 10144X^3 + 15364X^4}{255150}$	
S_6	$\sum_{\neq} B_{jk}^5 B_{jl}^2 B_{kl}$	$\frac{-15678X^2 + 47538X^3 - 25712X^4}{255150}$	
S_7	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{jl}^3 B_{kl}$	$\frac{-24654X^2 + 35014X^3 + 39144X^4}{255150}$	
S_8	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{jl}^2 B_{kl}^2$	$\frac{72876X^2 - 257821X^3 + 269854X^4}{255150}$	

Type de somme		Coefficient	Diagramme
		$\times (\gamma^{-16} \hbar^{-8} N)$	
S_9	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{jl}^3 B_{kl}^2$	$\frac{-22959X^2 + 85544X^3 - 67176X^4}{255150}$	
Interactions à 4 spins			
S_{10}	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{jl}^2 B_{jm}^2$	$\frac{-7642X^3 + 21326X^4}{21870}$	
S_{11}	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{jl}^3 B_{jm}^2$	$\frac{1884X^3 - 3052X^4}{21870}$	
S_{12}	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{jm}^2 B_{kl}^2$	$\frac{-3332X^3 + 8016X^4}{21870}$	
S_{13}	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jm}^4 B_{kl}^2$	$\frac{-2156X^3 + 6868X^4}{21870}$	
S_{14}	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{jm}^3 B_{kl}^2$	$\frac{440X^3 - 1760X^4}{21870}$	
S_{15}	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{jl}^2 B_{jm}^2 B_{kl}$	$\frac{784X^3 + 6128X^4}{21870}$	
S_{16}	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jl}^4 B_{jm}^2 B_{kl}$	$\frac{-520X^3 + 3080X^4}{21870}$	
S_{17}	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{jl}^4 B_{jm}^2 B_{kl}$	$\frac{126X^3 - 1308X^4}{21870}$	

Type de somme		Coefficient	Diagramme
		$\times (\gamma^{-16} \hbar^{-8} N)$	
S_{18}	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{jl} B_{jm}^2 B_{kl}^4$	$\frac{426X^3 + 272X^4}{21870}$	
S_{19}	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{jl} B_{jm}^3 B_{kl}$	$\frac{472X^3 - 896X^4}{21870}$	
S_{20}	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{jl}^2 B_{jm}^2 B_{kl}$	$\frac{-1024X^3 + 5912X^4}{21870}$	
S_{21}	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jl}^2 B_{jm}^3 B_{kl}$	$\frac{1280X^3 - 2240X^4}{21870}$	
S_{22}	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{jl} B_{jm}^2 B_{kl}^2$	$\frac{4136X^3 - 7328X^4}{21870}$	
S_{23}	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jl} B_{jm}^3 B_{kl}^2$	$\frac{-298X^3 + 184X^4}{21870}$	
S_{24}	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jl} B_{jm}^2 B_{kl}^3$	$\frac{64X^3 + 2208X^4}{21870}$	
S_{25}	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jl}^2 B_{jm}^2 B_{kl}^2$	$\frac{-7905X^3 + 19920X^4}{21870}$	
S_{26}	$\sum_{\neq} B_{jl}^4 B_{jm}^2 B_{kl} B_{km}$	$\frac{612X^3 + 464X^4}{21870}$	

Type de somme		Coefficient	Diagramme
		$\times (\gamma^{-16} \hbar^{-8} N)$	
S_{27}	$\sum_{\neq} B_{jl} B_{jm}^4 B_{kl}^2 B_{km}$	$\frac{632X^3 - 2976X^4}{21870}$	
S_{28}	$\sum_{\neq} B_{jl}^3 B_{jm}^3 B_{kl} B_{km}$	$\frac{-2108X^3 + 2744X^4}{21870}$	
S_{29}	$\sum_{\neq} B_{jl}^3 B_{jm}^2 B_{kl}^2 B_{km}$	$\frac{1672X^3 - 3936X^4}{21870}$	
S_{30}	$\sum_{\neq} B_{jl}^2 B_{jm}^3 B_{kl}^2 B_{km}$	$\frac{-602X^3 + 2296X^4}{21870}$	
S_{31}	$\sum_{\neq} B_{jl}^2 B_{jm}^2 B_{kl}^2 B_{km}^2$	$\frac{-606X^3 + 2498X^4}{21870}$	
S_{32}	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{jl} B_{jm} B_{kl} B_{km}$	$\frac{-2615X^3 + 6780X^4}{21870}$	
S_{33}	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{jl}^4 B_{jm} B_{kl} B_{km}$	$\frac{1120X^3 - 1360X^4}{21870}$	
S_{34}	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{jl}^2 B_{jm} B_{kl} B_{km}$	$\frac{3576X^3 - 4928X^4}{21870}$	
S_{35}	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jl}^3 B_{jm} B_{kl} B_{km}$	$\frac{-14920X^3 + 30480X^4}{21870}$	

Type de somme	Coefficient	Diagramme
	$\times (\gamma^{-16} \hbar^{-8} N)$	
$S_{36} \quad \sum_{\neq} B_{jk} B_{jl}^3 B_{jm}^2 B_{kl} B_{km}$	$\frac{844X^3 - 2272X^4}{21870}$	
$S_{37} \quad \sum_{\neq} B_{jk} B_{jl}^3 B_{jm}^2 B_{kl} B_{km}$	$\frac{2980X^3 - 2240X^4}{21870}$	
$S_{38} \quad \sum_{\neq} B_{jk} B_{jl} B_{jm}^3 B_{kl} B_{km}$	$\frac{504X^3 - 1072X^4}{21870}$	
$S_{39} \quad \sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jl}^2 B_{jm}^2 B_{kl} B_{km}$	$\frac{-704X^3 + 1452X^4}{21870}$	
$S_{40} \quad \sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jl}^2 B_{jm}^2 B_{kl} B_{km}$	$\frac{64X^3 + 3648X^4}{21870}$	
$S_{41} \quad \sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jl} B_{jm}^2 B_{kl} B_{km}$	$\frac{3424X^3 - 8192X^4}{21870}$	
$S_{42} \quad \sum_{\neq} B_{jk} B_{jl}^2 B_{jm}^2 B_{kl} B_{km}$	$\frac{594X^3 - 632X^4}{21870}$	
$S_{43} \quad \sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{jl} B_{jm} B_{kl} B_{km} B_{lm}$	$\frac{1568X^3 - 4224X^4}{21870}$	
$S_{44} \quad \sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jl}^2 B_{jm} B_{kl} B_{km} B_{lm}$	$\frac{908X^3 - 944X^4}{21870}$	

Type de somme	Coefficient $\times (\gamma^{-16} \hbar^{-8} N)$	Diagramme
$S_{45} \quad \sum_{\neq} B_{jk} B_{jl} B_{jm}^2 B_{kl}^2 B_{km} B_{lm}$	$\frac{-3691X^3 + 8468X^4}{21870}$	
Interactions à 5 spins		
$S_{46} \quad \sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jl}^2 B_{jm}^2 B_{jn}^2$	$\frac{1128X^4}{6561}$	
$S_{47} \quad \sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jm}^2 B_{jn}^2 B_{kl}^2$	$\frac{2038X^4}{6561}$	
$S_{48} \quad \sum_{\neq} B_{jl}^2 B_{jn}^2 B_{kl}^2 B_{km}^2$	$\frac{511X^4}{6561}$	
$S_{49} \quad \sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jl}^2 B_{jm}^2 B_{jn}^2 B_{kl}$	$\frac{1248X^4}{6561}$	
$S_{50} \quad \sum_{\neq} B_{jk} B_{jl} B_{jm}^2 B_{jn}^2 B_{kl}^2$	$\frac{-696X^4}{6561}$	
$S_{51} \quad \sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jm}^2 B_{jn}^2 B_{kl}^2 B_{km}$	$\frac{576X^4}{6561}$	
$S_{52} \quad \sum_{\neq} B_{jk} B_{jm}^2 B_{jn}^2 B_{kl}^2 B_{km}$	$\frac{136X^4}{6561}$	
$S_{53} \quad \sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jn}^2 B_{kl}^2 B_{km} B_{lm}$	$\frac{-160X^4}{6561}$	

Type de somme	Coefficient $\times (\gamma^{-16} \hbar^{-8} N)$	Diagramme
$S_{54} \quad \sum_{\neq} B_{jm}^2 B_{jn}^2 B_{kl}^2 B_{km} B_{lm}$	$\frac{170X^4}{6561}$	
$S_{55} \quad \sum_{\neq} B_{jl}^2 B_{jm}^2 B_{jn}^2 B_{kl} B_{km}$	$\frac{-68X^4}{6561}$	
$S_{56} \quad \sum_{\neq} B_{jl}^2 B_{jm}^2 B_{jn}^2 B_{kl}^2 B_{km}$	$\frac{608X^4}{6561}$	
$S_{57} \quad \sum_{\neq} B_{jl} B_{jm}^2 B_{jn}^2 B_{kl}^2 B_{km}$	$\frac{-1488X^4}{6561}$	
$S_{58} \quad \sum_{\neq} B_{jl} B_{jm} B_{jn}^2 B_{kl}^2 B_{km}^2$	$\frac{374X^4}{6561}$	
$S_{59} \quad \sum_{\neq} B_{jm}^2 B_{jn}^2 B_{kl}^2 B_{kn} B_{lm}$	$\frac{-128X^4}{6561}$	
$S_{60} \quad \sum_{\neq} B_{jm}^2 B_{jn}^2 B_{kl} B_{kn}^2 B_{lm}$	$\frac{118X^4}{6561}$	
$S_{61} \quad \sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jl}^2 B_{jm} B_{jn} B_{kn} B_{lm}$	$\frac{172X^4}{6561}$	
$S_{62} \quad \sum_{\neq} B_{jk} B_{jn}^2 B_{kl}^2 B_{km} B_{kn} B_{lm}$	$\frac{-592X^4}{6561}$	

Type de somme		Coefficient	Diagramme
		$\times (\gamma^{-16} \hbar^{-8} N)$	
S_{63}	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{jn}^2 B_{kl} B_{km} B_{kn} B_{lm}^2$	$\frac{192X^4}{6561}$	
S_{64}	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jl} B_{jm} B_{jn}^2 B_{kl} B_{km}$	$\frac{3218X^4}{6561}$	
S_{65}	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{jl}^2 B_{jm} B_{jn}^2 B_{kl} B_{km}$	$\frac{-344X^4}{6561}$	
S_{66}	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{jl} B_{jm} B_{jn}^2 B_{kl} B_{km}$	$\frac{-184X^4}{6561}$	
S_{67}	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jl} B_{jn}^2 B_{kl} B_{km} B_{lm}$	$\frac{176X^4}{6561}$	
S_{68}	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{jl} B_{jn}^2 B_{kl}^2 B_{km} B_{lm}$	$\frac{1642X^4}{6561}$	
S_{69}	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{jm} B_{jn}^2 B_{kl}^2 B_{km} B_{lm}$	$\frac{-312X^4}{6561}$	
S_{70}	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jm} B_{jn} B_{kl} B_{kn} B_{lm}$	$\frac{-424X^4}{6561}$	
S_{71}	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{jm}^2 B_{jn} B_{kl} B_{kn} B_{lm}$	$\frac{-512X^4}{6561}$	

Type de somme		Coefficient	Diagramme
		$\times (\gamma^{-16} \hbar^{-8} N)$	
S_{72}	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{jm}^2 B_{jn} B_{kl}^2 B_{kn} B_{lm}$	$\frac{-180X^4}{6561}$	
S_{73}	$\sum_{\neq} B_{jl} B_{jm}^2 B_{jn} B_{kl}^2 B_{kn} B_{lm}$	$\frac{320X^4}{6561}$	
S_{74}	$\sum_{\neq} B_{jl}^2 B_{jn}^2 B_{kl} B_{km} B_{kn} B_{lm}$	$\frac{216X^4}{6561}$	
S_{75}	$\sum_{\neq} B_{jl} B_{jm}^2 B_{jn}^2 B_{kl} B_{km} B_{kn} B_{lm}$	$\frac{60X^4}{6561}$	
S_{76}	$\sum_{\neq} B_{jm} B_{jn}^2 B_{kl}^2 B_{km} B_{kn} B_{lm}$	$\frac{-208X^4}{6561}$	
S_{77}	$\sum_{\neq} B_{jl}^2 B_{jm}^2 B_{jn} B_{kl} B_{km} B_{kn}$	$\frac{-240X^4}{6561}$	
S_{78}	$\sum_{\neq} B_{jl}^2 B_{jm} B_{jn} B_{kl}^2 B_{km} B_{kn}$	$\frac{738X^4}{6561}$	
S_{79}	$\sum_{\neq} B_{jl} B_{jm}^2 B_{jn} B_{kl}^2 B_{km} B_{kn}$	$\frac{-104X^4}{6561}$	
S_{80}	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{jl} B_{jm} B_{jn}^2 B_{kl} B_{km} B_{lm}$	$\frac{-400X^4}{6561}$	

Type de somme	Coefficient $\times (\gamma^{-16} \hbar^{-8} N)$	Diagramme
$S_{81} \sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jl} B_{jm} B_{jn} B_{kl} B_{kn} B_{lm}$	$\frac{-184X^4}{6561}$	
$S_{82} \sum_{\neq} B_{jk} B_{jl} B_{jm}^2 B_{jn} B_{kl} B_{kn} B_{lm}$	$\frac{-912X^4}{6561}$	
$S_{83} \sum_{\neq} B_{jk} B_{jl} B_{jm} B_{jn} B_{kl}^2 B_{kn} B_{lm}$	$\frac{2592X^4}{6561}$	
$S_{84} \sum_{\neq} B_{jk} B_{jl} B_{jm}^2 B_{kl} B_{kn} B_{kn} B_{lm}$	$\frac{16X^4}{6561}$	
$S_{85} \sum_{\neq} B_{jl}^2 B_{jm} B_{jn} B_{kl} B_{kn} B_{kn} B_{lm}$	$\frac{-200X^4}{6561}$	
$S_{86} \sum_{\neq} B_{jl} B_{jm} B_{jn}^2 B_{kl} B_{km} B_{kn} B_{lm}$	$\frac{-144X^4}{6561}$	
$S_{87} \sum_{\neq} B_{jl} B_{jm} B_{jn} B_{kl} B_{km} B_{kn} B_{lm}^2$	$\frac{-116X^4}{6561}$	
$S_{88} \sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jl} B_{jm} B_{jn} B_{kl} B_{km} B_{kn}$	$\frac{328X^4}{6561}$	
$S_{89} \sum_{\neq} B_{jk} B_{jl}^2 B_{jm} B_{jn} B_{kl} B_{km} B_{kn}$	$\frac{-344X^4}{6561}$	

Type de somme	Coefficient $\times (\gamma^{-16} \hbar^{-8} N)$	Diagramme
$S_{90} \quad \sum_{\neq} B_{jk} B_{jl} B_{jm} B_{jn} B_{kl} B_{km} B_{kn} B_{lm}$	$\frac{-84 X^4}{6561}$	
$S_{91} \quad \sum_{\neq} B_{jk} B_{jl} B_{jm} B_{jn} B_{km} B_{kn} B_{lm} B_{ln}$	$\frac{-48 X^4}{6561}$	

4.1.1 Analyse de la forme générale des expressions

Une analyse approfondie des résultats présentés aux tableaux 4 à 7 permet d'extraire plusieurs observations intéressantes sur la forme générale que prennent les expressions des moments. Tel que discuté à la section 3.1.5, la taille des expressions augmente avec l'ordre du moment. Le tableau 8, montre le nombre de termes que

Tableau 8. Nombre de termes dans les expressions analytiques des moments.

Moment	Nombre de termes
2	1
4	3
6	15
8	91
10	1054 (prévision)

contiennent les moments deux à huit. Le nombre de termes prévu pour le dixième

moment est également indiqué. Cette valeur a été obtenue à partir d'une méthode de dénombrement des graphes qui sera expliquée au chapitre 5.

Les termes apparaissant dans les moments sont composés d'une somme sur le réseau et de son coefficient polynomial. À partir des tableaux 4 à 7, on remarque que le nombre de constantes de couplage multipliées ensemble dans chacune des sommes est égal à l'ordre du moment. Ainsi, le seul terme du deuxième moment $\sum_{\neq} B_{jk}^2$ contient un produit de deux constantes de couplage alors que les termes du quatrième moment $\sum_{\neq} B_{jk}^4$, $\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jl}^2$, $\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jl} B_{kl}$ contiennent des produits de quatre constantes de couplage. Le nombre de constantes de couplage s'explique facilement à partir des étapes de calcul décrites à la section 3.1.3. C'est par le biais de l'Hamiltonien dipolaire de l'équation [3.2] que les constantes de couplage apparaissent dans la solution. Lors de l'évaluation du supercommutateur $[(\mathcal{H}^{\alpha})^n \mu_x]$ (équation [2.26]), chacune des n commutations avec l'Hamiltonien dipolaire ajoute une constante de couplage dans le produit. Par conséquent, le résultat du supercommutateur contient des produits de n constantes de couplage et lorsqu'on met au carré, on obtient un produit de $2n$ constantes de couplage dans chaque terme. Physiquement, ces constantes correspondent aux couplages dipolaires présents entre les spins.

Le nombre d'indices dans les sommes varie lui aussi avec l'ordre du moment. L'expression pour le moment d'ordre $2n$ contient des sommes sur 2, 3, 4, ... , $n+1$ indices, où les indices j, k, l, \dots représentent les spins couplés par l'interaction dipolaire. La solution implique donc l'apparition de corrélations de spins d'ordre supérieur avec les moments plus élevés. Tel que discuté à la section 3.1.3, le nombre de spins couplés dans le moment $2n$ ne peut dépasser $n+1$ puisque les termes impliquant un plus grand nombre de spins disparaissent lors de la trace. Le tableau 9 montre comment les termes des différents moments sont répartis en fonction du nombre de constantes de couplage et d'indices dans les sommes. On constate que le nombre de

termes augmente avec le nombre de constantes de couplages et d'indices. Ce résultat est cohérent avec le fait qu'il existe un plus grand nombre de configurations de couplage possibles lorsque le nombre de couplages et de spins en interaction augmente.

Tableau 9. Répartition des termes présents dans les expressions analytiques des moments en fonction du nombre de constantes de couplage et du nombre d'indices apparaissant dans les sommes.

Moment ($2n$)	Nombre de constantes de couplage ($2n$)	Nombre d'indices ($2, 3, \dots, n+1$)	Nombre de termes
2	2	2	1
4	4	2	1
		3	2
6	6	2	1
		3	5
		4	9
8	8	2	1
		3	8
		4	36
		5	46
10	10	2	1
(prévision)		3	12
		4	110
		5	435
		6	496

Les coefficients des sommes sont des polynômes en $X = I(I+1)$ dont la forme varie avec l'ordre du moment et le nombre de spins en interaction. La puissance maximale de X qui apparaît dans le polynôme est toujours égale à n pour le moment d'ordre $2n$. La puissance minimale de X est égale à $i-1$ où i est le nombre de spins couplés. Les puissances de X présentes dans les différents coefficients sont indiquées au tableau 10.

Tableau 10. Forme des coefficients polynomiaux en fonction du nombre d'indices dans les sommes et de l'ordre des moments.

Moment ($2n$)	Nombre d'indices dans la somme ($i = 2, 3, \dots, n+1$)	Puissances de X dans le coefficient ($i-1, i, i+1, \dots, n$)
2	2	X
4	2	X, X^2
	3	X^2
6	2	X, X^2, X^3
	3	X^2, X^3
	4	X^3
8	2	X, X^2, X^3, X^4
	3	X^2, X^3, X^4
	4	X^3, X^4
	5	X^4

Les polynômes en X proviennent de la trace sur les produits d'opérateurs de moment angulaire. À la section 3.1.3, on a vu que le calcul du moment d'ordre $2n$ implique la trace sur des produits de $2n+2$ opérateurs. Lorsque le nombre d'opérateurs augmente,

l'ordre du polynôme qui résulte de la trace augmente également (14). Ceci explique pourquoi la puissance maximale de X apparaissant dans les polynômes croît avec l'ordre du moment. Quant à la puissance minimale, elle dépend du nombre de spins en interaction parce que la trace est calculée de façon indépendante sur chaque atome (section 3.1.3). Le nombre d'opérateurs impliqués dans la trace sur un seul atome et le nombre de traces à un atome multipliées ensemble dépendent de la partition des $2n+2$ opérateurs de moment angulaire entre les différents atomes. Par conséquent, la puissance minimale du polynôme en X dépend du nombre d'atomes différents dans le produit d'opérateurs.

4.1.2 Analyse par diagrammes

Dans cette section, les différents termes apparaissant dans les moments sont analysés à l'aide d'une méthode graphique originale où chaque produit de constantes de couplage est représenté par un diagramme. Dans le diagramme, chaque point est un spin et chaque ligne correspond à un couplage dipolaire entre deux spins.

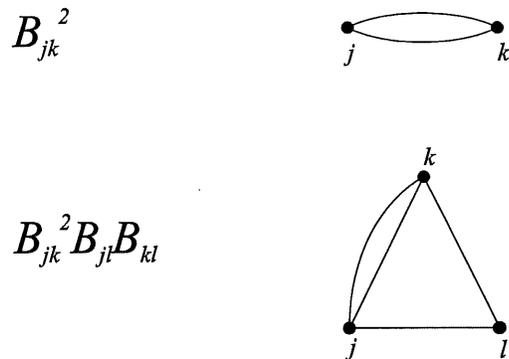


Figure 10. Représentation graphique des produits de constantes de couplage. Les points du diagramme symbolisent les spins et les lignes qui les relient correspondent aux couplages dipolaires.

La figure 10 donne des exemples de cette représentation graphique. Puisque certaines constantes de couplage sont répétées plusieurs fois dans le produit, il existe des arêtes multiples entre certaines paires de sommets.

Les produits de constantes de couplage apparaissant dans les moments et les diagrammes correspondants sont présentés aux tableaux 4 à 7. Pour ne pas encombrer inutilement les diagrammes, les indices sur les sommets sont omis et le nombre d'arêtes entre deux sommets est indiqué à l'aide d'un chiffre lorsqu'il est supérieur à un. Cette approche fournit une base pour l'interprétation physique des moments. Les produits de constantes de couplage peuvent être vus comme de petits groupes de spins couplés. Puisque les termes du moment impliquent des produits de constantes de couplage différents, ils représentent différentes façons dont les groupes de spins peuvent être connectés par l'interaction dipolaire. Le nombre de spins couplés et le nombre de couplages entre eux sont déterminés par la forme de la solution. À la section précédente, l'analyse des expressions pour les moments a révélé que la solution possède certaines caractéristiques générales qui peuvent être transposées à la représentation graphique. Lorsque le moment d'ordre $2n$ est décomposé en diagrammes, les graphes obtenus suivent les règles qui sont énumérées et expliquées dans les paragraphes qui suivent.

Règle 1: Le graphe est composé de $2n$ arêtes. Puisque tous les termes du moment d'ordre $2n$ contiennent des produits de $2n$ constantes de couplage, tous les diagrammes correspondants sont composés de $2n$ arêtes. Tel qu'indiqué à la section précédente, chacune des n commutations du supercommutateur $[(J^x)^n \mu_x]$ introduit une constante de couplage dans le produit et lorsqu'on met au carré, on obtient $2n$ constantes de couplages. Par exemple, les trois graphes du quatrième moment sont composés de quatre arêtes, comme on peut le voir à la figure 11.

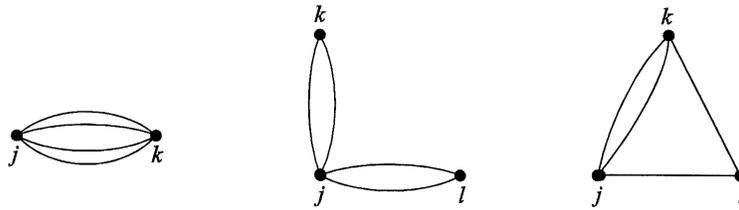


Figure 11. Diagrammes composant le quatrième moment.

Règle 2: Le graphe possède 2, 3, ... , $n+1$ sommets. Le nombre minimum d'indices apparaissant dans un produit de constantes de couplage est deux puisqu'un couplage B_{jk} implique nécessairement deux spins différents. Tel que mentionné à la section 3.1.3, le nombre de particules en interaction ne peut dépasser $n+1$ puisque les termes impliquant un plus grand nombre d'atomes possèdent une trace nulle. Par conséquent, le moment d'ordre $2n$ est composé de diagrammes sur 2, 3, ... , $n+1$ sommets. Ainsi, les graphes du quatrième moment présentés à la figure 11 possèdent deux ou trois sommets.

Règle 3: Le graphe est connexe. Cela signifie qu'il existe un chaîne d'arête pour connecter n'importe quelle paire de sommets. Les graphes de la figure 11 sont tous connexes. Par contre, le diagramme sur quatre sommets de la figure 12 n'est pas connexe parce qu'il n'existe pas de chemin entre certains spins, comme c'est le cas pour j et l . Un graphe non connexe correspond à un produit entre des constantes de couplage qui n'ont aucun indice en commun. Les relations de commutation entre les opérateurs de moment angulaire (équation [3.6]) empêchent que ce type de terme soit généré lors du calcul des moments. Par exemple, le graphe non connexe de la figure 12 représente le terme $B_{jk}^3 B_{lm}^3$ qui n'est pas obtenu dans l'expression du sixième moment.

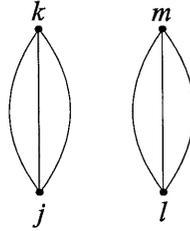


Figure 12. Graphe non connexe.

Règle 4: Le graphe ne contient pas de boucle. Une boucle est une arête qui relie un sommet à lui-même. Le graphe de la figure 13, qui contient une boucle, n'est pas obtenu dans le quatrième moment. La raison pour laquelle on n'obtient jamais de boucle est très simple: une boucle correspond au couplage d'un spin avec lui-même et la constante B_{jj} associée à ce type de couplage est nulle, comme on peut le voir à partir de l'équation [1.16].

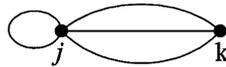


Figure 13. Graphe avec boucle.

Règle 5: Le graphe est fermé. Le degré d'un sommet, c'est-à-dire le nombre d'arêtes incidentes à ce sommet, est plus grand ou égal à deux. En d'autres termes, il n'y a jamais de sommet isolé (sommet de degré 0) ni de sommet pendant (sommet de degré 1) comme dans les graphes de la figure 14. Un sommet isolé n'a aucun sens puisqu'il ne participe à aucun couplage et, par conséquent, n'est pas présent dans le produit de constantes. Quant au sommet pendant, il correspond au cas où un indice n'apparaît qu'une fois dans le produit de constantes de couplage et dans le produit d'opérateurs de moment angulaire. Tel que mentionné à la section 3.1.3, ce type de termes

possèdent une trace nulle.



Figure 14. Graphes qui ne sont pas fermés. Le graphe de gauche possède un sommet isolé (l) tandis que le graphe de droite a un sommet pendent (k).

Règle 6: La multiplicité maximale entre deux sommets est $2(n-i+2)$. Le cas où on trouve plus de $2(n-i+2)$ arêtes entre deux sommets d'un graphe connexe correspond à une situation où un indice n'apparaît qu'une fois dans le produit d'opérateurs. La trace de ce type de termes est nulle et c'est pourquoi ils ne sont jamais obtenus. Voici une explication plus détaillée: supposons que la multiplicité entre deux sommets j et k est égale à m , cela signifie que la constante de couplage B_{jk} est répétée m fois dans le produit des $2n$ constantes de couplage. Dans le cas d'un graphe connexe, les indices j et k apparaissent alors au total au moins $m+2$ fois dans le produit des $2n+2$ opérateurs de moment angulaire. Si le nombre d'indices différents dans le terme est i , les $i - 2$ indices autres que j et k sont répartis sur les $2n+2-(m+2)$ opérateurs qui restent. On a vu à la section 3.1.3 que la trace est différente de zéro si chaque indice apparaît au moins deux fois dans le produit d'opérateurs. Pour qu'un terme survive à la trace, il doit donc satisfaire à la condition:

$$\begin{aligned} 2*(i-2) &\leq 2n+2-(m+2) \\ m &\leq 2(n-i+2) \end{aligned} \quad [4.3]$$

La multiplicité entre deux sommets est donc toujours inférieure ou égale à $2(n-i+2)$.

L'idée de décomposer les moments en diagrammes n'est pas nouvelle. Bersohn et Das (6) ont tenté d'analyser les moments à l'aide d'une méthode graphique légèrement différente de la nôtre. Dans leurs diagrammes, les particules sont représentées à l'aide de lignes alors que les points correspondent aux couplages dipolaires. La représentation que nous avons utilisée, où les spins sont des points et les couplages sont des lignes les reliant, nous semble correspondre d'avantage à l'idée qu'on se fait intuitivement d'un groupe de particules en interaction. De plus, le modèle graphique de Bersohn et Das a été élaboré à partir des résultats pour les moments deux et quatre seulement. Certaines des règles que nous avons établies quant à la forme des diagrammes sont observables uniquement avec les moments d'ordre six et huit. Par conséquent, la méthode d'analyse graphique que nous avons développée est plus raffinée et donne de meilleurs résultats que celle de Bersohn et Das. Ainsi, leur modèle prévoit que le sixième moment est composé de dix types de sommes sur quatre indices alors que la solution exacte en contient seulement neuf. Notre méthode permet de prédire correctement tous les termes apparaissant dans les moments deux à huit.

Les modèles graphiques ont également été appliqués à l'analyse de la croissance des cohérences en RMN multiphotonique (5). Ce problème, qui implique des interactions dipolaires, montre plusieurs similitudes avec celui des moments. Dans les deux cas, l'équation à résoudre contient une série de commutateurs emboîtés les uns dans les autres. En RMN multiphotonique, les commutations successives permettent au groupe de spins couplés de croître dans le temps; dans le calcul des moments, le nombre de spins couplés augmente en passant d'un moment au suivant lorsqu'une commutation est ajoutée dans le supercommutateur $[(\mathcal{J}^x)^n \mu_x]$.

L'analyse des moments à partir de l'examen des expressions et de leur représentation graphique montre clairement que la solution obéit à une forme générale définie et

prévisible. Cette analyse a permis de déterminer les caractéristiques de la solution et de comprendre de quelle manière elles émergent du calcul. L'utilisation de diagrammes indique que les moments peuvent être décomposés en termes de toutes les corrélations possibles impliquant de petits groupes de spins à l'intérieur du système. Le nombre de spins participant aux corrélations et le nombre de couplages les connectant sont fixés par une série de règles qui ont été énumérées et expliquées à partir des étapes du calcul. En connaissant les règles qui régissent les diagrammes apparaissant dans le moment d'ordre $2n$, il est possible d'appliquer des techniques de dénombrement des graphes pour prédire les termes qui le composent. Cette approche permet d'obtenir de l'information sur les moments d'ordre supérieur sans les calculer explicitement. La méthode de dénombrement des graphes sera expliquée au chapitre 5. Elle a été utilisée pour déterminer les sommes présentes dans l'expression analytique du dixième moment.

4.2 Valeurs numériques des moments

Les expressions analytiques présentées aux tableaux 4 à 7 ont été utilisées pour obtenir des valeurs numériques des moments sur des réseaux cubiques simples. Les calculs ont été effectués pour un système de spins identiques $I = 1/2$ et pour une orientation du champ magnétique H_0 parallèle à l'un des axes principaux du cristal. Les sommes apparaissant dans les moments ont été évaluées de trois façons différentes décrites à la section 3.2.2 et pour plusieurs grandeurs de réseau. Les résultats ne sont pas tous présentés en détail; quelques exemples représentatifs des données recueillies sont montrés, pour le reste, seule la valeur finale du moment est indiquée.

Dans l'annexe F, l'erreur sur la valeur numérique des moments a été évaluée. L'exactitude de la valeur calculée pour les différents moments dépend de la méthode de sommation et de la grandeur du réseau utilisé pour le calcul. Les valeurs calculées

montrent un comportement asymptotique en fonction de la taille du réseau. Aussi, plus la taille du réseau est grande, plus la valeur calculée s'approche de la valeur réelle du moment. Dépendamment de la méthode de sommation employée et de l'ordre du moment, la convergence vers la valeur asymptotique sera plus ou moins rapide et la taille de réseau qu'il est possible d'atteindre sera plus ou moins grande. Par conséquent, les résultats présentés dans les sections qui suivent ne possèdent pas tous le même degré de précision.

4.2.1 Méthode 1: Sommes sur tous les indices

Le tableau 11 contient les données recueillies lors du calcul du quatrième moment par la méthode 1, dans laquelle chacun des indices est sommé sur tout le réseau.

Tableau 11. Valeurs numériques obtenues pour les termes du quatrième moment en sommant chacun des indices sur le réseau (méthode 1). Les valeurs sont données en unités de $(\gamma^2 \hbar / r_0^3)^4$.

L	S_1	S_2	S_3	M_4
2	5,70	14,96	$-1,7 \times 10^{-19}$	20,7
3	7,60	38,04	0,85	46,5
4	8,56	52,11	1,37	62,0
5	9,13	61,37	1,73	72,2
6	9,51	67,91	1,98	79,4
7	9,78	72,75	2,16	84,7
8	9,99	76,48	2,31	88,8
9	10,15	79,45	2,42	92,0
10	10,27	81,85	2,51	94,6
20	10,84			
30	11,04			

Ce tableau renferme la valeur numérique du quatrième moment et de chacun des termes qui le composent pour différentes largeurs Lr_0 du réseau, où r_0 est le paramètre du réseau. La figure 15 illustre graphiquement les résultats présentés au tableau 11 pour le quatrième moment M_4 (cercles pleins). On y constate que le quatrième moment converge lentement vers une valeur asymptotique à mesure que la taille du réseau augmente.

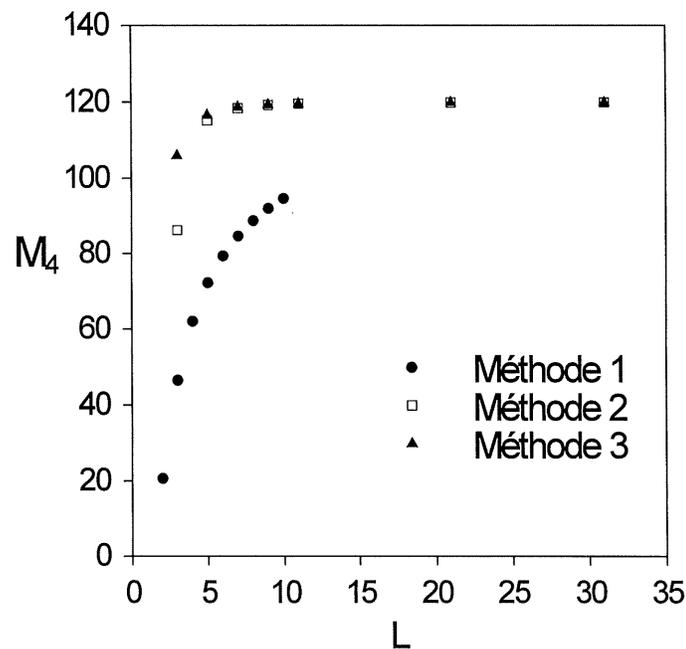


Figure 15. Convergence du quatrième moment M_4 avec la largeur du réseau L . Les cercles pleins (●) représentent les valeurs obtenues en sommant chacun des indices sur le réseau. Les carrés vides (□) montrent les valeurs calculées en fixant un des indices au centre du réseau. Les triangles pleins (▲) donnent les résultats obtenus en utilisant les sommes réduites.

En utilisant $1/L$ en abscisse au lieu de L , on obtient le graphe B présenté à la figure 16. On y observe une portion linéaire au début de la courbe, dans la région où L est grand. En effectuant une régression linéaire sur cette partie de la courbe, il est possible d'extrapoler la valeur du quatrième moment lorsque la taille du réseau tend vers l'infini.

Cette valeur correspond à l'ordonnée à l'origine de la droite de régression visible à la figure 16. Cette technique a été utilisée pour estimer la valeur asymptotique des moments deux à huit tel qu'on peut le voir à la figure 16. Les résultats obtenus sont présentés à la première ligne du tableau 12.

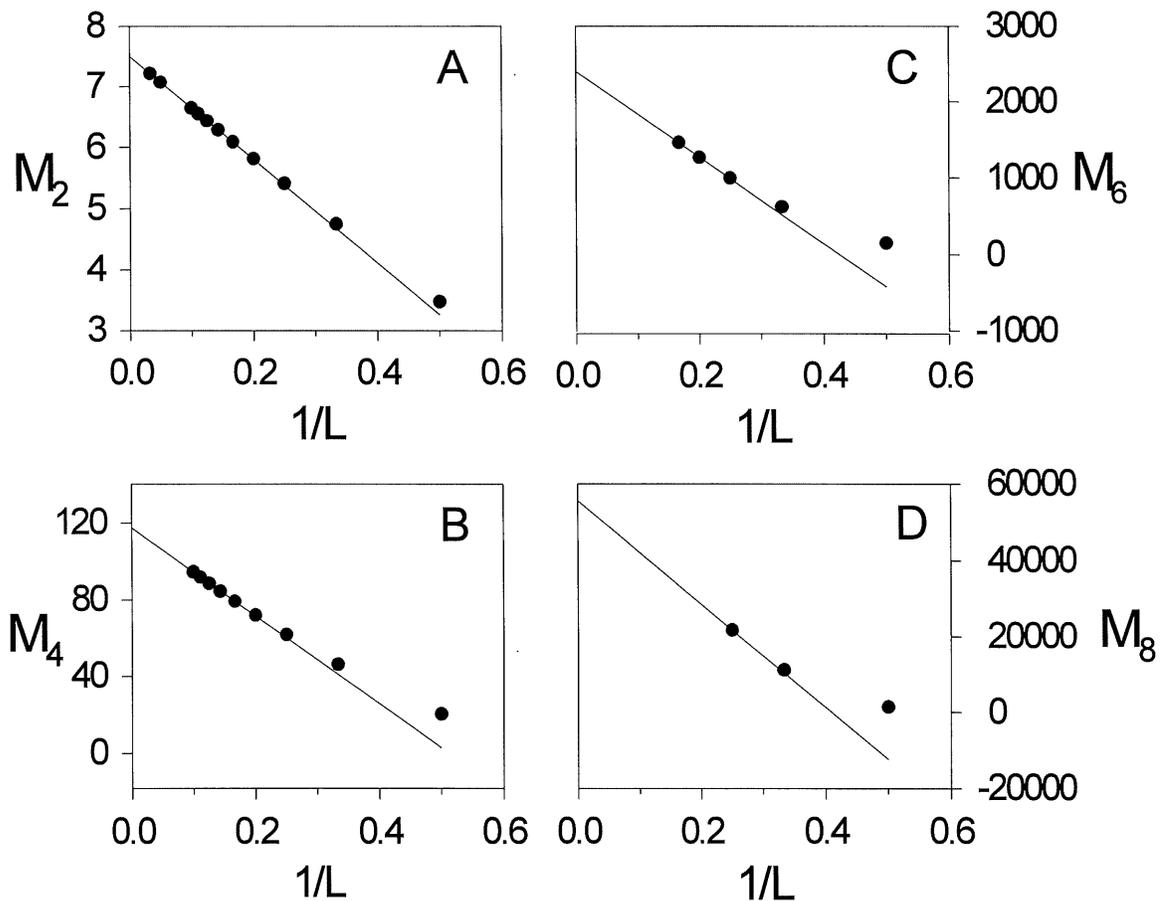


Figure 16. Méthode graphique pour déterminer la valeur des moments sur un réseau infini. La courbe du moment d'ordre $2n$, M_{2n} , en fonction de l'inverse de la largeur du réseau $1/L$ présente une portion linéaire qui peut être extrapolée pour estimer la valeur du moment lorsque $L \rightarrow \infty$. La méthode a été appliquée au deuxième moment (A), au quatrième moment (B), au sixième moment (C) et au huitième moment (D).

Tableau 12. Valeurs numériques des moments obtenues par différentes méthodes de sommation. Les valeurs sont données en unités de $(\gamma^2 \hbar / r_0^3)^{2n}$ pour le moment d'ordre $2n$. Les valeurs littéraires proviennent des références 2 et 7.

Méthode	M_2	M_4	M_6	M_8
1	7,502	117,4	2400	55 733
2	7,513	119,9	2660	73 456
3	7,513	119,9	2687	80 264
Littérature (2, 7)	7,500	116,4	2682	80 082

Cette méthode pour estimer la valeur vers laquelle une somme converge fonctionne bien lorsque le nombre de spins en interaction est petit (2 ou 3). Ces sommes contiennent peu d'indices et par conséquent, il est possible de les évaluer sur des réseaux dont les dimensions sont grandes. Par contre, lorsque le nombre de spins en interaction est plus élevé (4 ou 5), le temps nécessaire au calcul restreint la sommation à de petits réseaux, ce qui limite le nombre de données disponibles pour la régression. De plus, les sommes sur un grand nombre d'indices convergent plus lentement, avec pour résultat qu'il n'est pas possible d'atteindre des tailles de réseaux assez grandes pour observer leur convergence. Ceci se traduit par une déviation à la linéarité importante lorsqu'on utilise $1/L$ comme abscisse. Pour ces raisons, les valeurs extrapolées pour les moments six et huit, qui impliquent des interactions à 4 et 5 spins, ne constituent qu'une approximation très grossière de la valeur du moment pour un réseau infini.

À titre d'indication, le tableau 13 montre les largeurs de réseau maximales L_{max} qu'il a été possible d'atteindre avec les ressources informatiques disponibles.

Tableau 13. Largeur maximale des réseaux utilisés pour l'évaluation numérique des moments lorsque chacun des indices est sommé sur tout le réseau (méthode 1).

Nombre de spins en interaction	L_{\max}
2	30
3	10
4	6
5	4

Sommer chacun des indices sur tout le réseau ne constitue pas la méthode idéale pour obtenir la valeur numérique des moments. D'abord, la grande quantité de corrélations qu'il faut considérer limite le calcul à des réseaux de petite taille, surtout lorsque le nombre de spins en interaction est grand. De plus, la convergence des sommes effectuées de cette manière est plutôt lente. Par conséquent, il est impossible d'atteindre des grandeurs de réseau où les sommes convergent et les valeurs des moments obtenues par cette méthode sont inférieures aux valeurs asymptotiques.

4.2.2 Méthode 2: Sommes avec un indice fixe

La deuxième méthode employée pour évaluer les sommes consiste à fixer un des indices au centre du réseau et à sommer les autres indices sur les sites qui l'entourent. En procédant ainsi, le nombre d'indices à sommer est réduit de un, ce qui diminue significativement le nombre de corrélations de spins devant être calculées dans le réseau. Il est alors possible d'utiliser des réseaux de taille supérieure pour l'évaluation des sommes, comme on peut le voir au tableau 14.

Tableau 14. Largeur maximale des réseaux utilisés pour l'évaluation numérique des moments lorsqu'un des indices est fixé au centre du réseau (méthode 2).

Nombre de spins en interaction	L_{\max}
2	111
3	31
4	9
5	6

Le tableau 15 contient les résultats obtenus pour le quatrième moment en utilisant la méthode de calcul 2. La valeur du moment converge beaucoup plus rapidement qu'avec la première méthode, ce qui est évident lorsqu'on compare les courbes de la figure 15 (carrés vides et cercles pleins). Toutefois, il n'est pas toujours possible d'atteindre une taille de réseau suffisante pour observer la convergence des sommes, comme le montrent les données du tableau 15.

Les valeurs des moments calculées avec la méthode 2 sont présentées à la deuxième ligne du tableau 12. Ces valeurs sont obtenues en prenant la valeur de chacune des sommes sur le plus grand réseau possible. Par exemple, au tableau 15, on a utilisé la valeur de S_1 à $L = 111$ et les valeurs de S_2 et S_3 à $L = 31$ pour obtenir le quatrième moment. Ainsi, les moments apparaissant au tableau 12 ne correspondent pas à une taille de réseau déterminée, mais à une combinaison de différentes tailles de réseau. Cette procédure permet de s'assurer que la valeur du moment est la plus proche possible de sa valeur asymptotique.

En comparant les deux premières lignes du tableau 12, on constate que les résultats obtenus pour le deuxième et le quatrième moment sont similaires pour les méthodes

1 et 2. Par contre, les deux méthodes de calcul donnent des résultats différents pour les moments six et huit. Tel que mentionné à la section précédente, ceci est dû au fait que les sommes sur les interactions à 4 et 5 spins qui apparaissent dans les moments supérieurs n'ont pas atteint leur valeur asymptotique.

Tableau 15. Valeurs numériques obtenues pour les termes du quatrième moment en fixant un des indices au centre du réseau (méthode 2). Les valeurs sont données en unités de $(\gamma^2 \hbar / r_0^3)^4$.

L	S_1	S_2	S_3	M_4
3	11,41287	73,96	0,84	86,2
5	11,41651	100,90	2,96	115,3
7	11,41656	103,73	3,26	118,4
9	11,41657	104,48	3,35	119,2
11	11,41657	104,76	3,39	119,6
21	11,41657	105,04	3,43	119,9
31	11,41657	105,07	3,43	119,9
41	11,41657			
51	11,41657			
61	11,41657			
71	11,41657			
81	11,41657			
91	11,41657			
101	11,41657			
111	11,41657			

Parce que la méthode 2 permet de s'approcher d'avantage de la région de convergence des sommes, les résultats qu'elle fournit constituent une meilleure approximation de la valeur réelle des moments.

4.2.3 Méthode 3: Sommes réduites

La troisième méthode utilisée pour calculer les moments est celle de Jensen et Hansen (2). Leur approche consiste à décomposer chacune des sommes du moment en une série de sommes impliquant le plus petit nombre d'indices possible. Les expressions des moments deux à huit obtenues de cette manière sont présentées dans la référence 2. L'avantage de cette méthode est que le nombre de sommes à effectuer et le nombre d'indices à sommer sont tous deux réduits. Le calcul s'en trouve énormément simplifié, ce qui permet d'atteindre des réseaux plus grands. On peut voir au tableau 16 la largeur maximale des réseaux utilisés en fonction du nombre d'indices apparaissant dans les sommes réduites.

Tableau 16. Largeur maximale des réseaux utilisés pour l'évaluation numérique des moments à partir des sommes réduites (méthode 3).

Nombre d'indices	L_{max}
1	111
2	31
3	9

Parce qu'elles impliquent moins d'indices, les sommes réduites convergent plus rapidement. Le graphe de la figure 15 montre la convergence du quatrième moment calculé avec les sommes réduites (triangles pleins). Sur ce graphique, on peut voir qu'il n'y a pas beaucoup de différence entre les méthodes de calcul 2 et 3. C'est surtout dans le calcul des moments supérieurs qu'on peut observer une convergence plus rapide avec la méthode 3. Les résultats obtenus pour chacun des moments à partir de cette méthode de calcul sont présentés à la troisième ligne du tableau 12. Comme pour la méthode 2, ces valeurs ont été obtenues en prenant la valeur de chaque

somme sur le plus grand réseau possible et ne correspondent pas à une grandeur de réseau unique. Pour le moment d'ordre deux, les méthodes 2 et 3 sont identiques, c'est-à-dire qu'on effectue exactement la même somme sur 1 indice et le résultat est donc le même. Pour le quatrième moment, bien que les deux méthodes de calcul soient légèrement différentes, on obtient le même résultat puisqu'on a atteint la valeur asymptotique. C'est au niveau des moments supérieurs qu'on observe une différence dans les résultats: les moments six et huit calculés avec les sommes réduites sont plus grands en raison de la taille supérieure des réseaux et de la convergence plus rapide des sommes. Des trois méthodes de calcul, la méthode 3 est celle qui donne les résultats les plus proches des valeurs asymptotiques. Par contre, la quantité de calcul et le temps qu'il faut investir pour effectuer les réductions de sommes ne sont pas négligeables et ceci constitue le désavantage de cette méthode.

L'intérêt d'utiliser trois méthodes de calcul différentes pour les moments est multiple. D'abord, cela permet de vérifier la cohérence des résultats obtenus. Ainsi, à partir des données du tableau 12 on constate que pour les petits moments (M_2 et M_4), les trois méthodes donnent des résultats presque identiques parce que ces valeurs correspondent aux valeurs asymptotiques. L'accord est moins bon avec les moments supérieurs (M_6 et M_8) puisqu'il n'a pas été possible d'atteindre des tailles de réseau suffisantes pour observer la convergence complète des sommes. La comparaison entre les valeurs obtenues par les différentes méthodes de calcul fournit donc une indication de l'exactitude du résultat obtenu par rapport à la valeur réelle du moment (8).

Il est également intéressant d'observer l'influence de la méthode de calcul sur la convergence des sommes. Par exemple, les sommes contenant moins d'indices convergent plus rapidement puisque les effets de surface sont alors moins importants. Les sommes qui s'effectuent sur un produit de plusieurs constantes de couplage

convergent elles aussi plus rapidement. Ceci s'explique par la dépendance des constantes de couplage en r_{jk}^{-3} (équation [1.16]) où r_{jk} est la distance entre les spins j et k . Plus il y a de constantes de couplage dans le produit, plus il y a de facteurs r^3 au dénominateur, avec pour conséquence que la valeur du produit diminue rapidement lorsque la distance entre les spins augmente. En grandissant le réseau, ce sont des couplages entre spins éloignés qu'on ajoute et bien qu'ils soient nombreux, leur valeur numérique est tellement petite qu'ils ne contribuent presque pas au moment (22). Aussi, ces sommes convergent très rapidement.

4.2.4 Comparaison avec la littérature

À titre de comparaison, les valeurs des moments deux et quatre calculées par Abragam (7) et les valeurs des moments six et huit calculées par Jensen et Hansen (2) sont incluses dans le tableau 12. Le quatrième moment d'Abragam a été calculé pour un réseau $L = 3$. Quant aux résultats de Hansen et Jensen, ils ont été obtenus à partir des données des tableaux I et II (2), en utilisant le plus grand réseau possible pour chacun des termes. Ainsi, leurs valeurs correspondent à un réseau $L = 21$ pour les sommes sur un indice et $L = 9$ pour les sommes sur 2 et 3 indices. Le fait que nous ayons atteint des tailles de réseau supérieures à ces auteurs explique nos valeurs légèrement plus élevées pour les moments.

4.2.5 Contributions relatives des sommes

À partir de résultats pour les moments quatre et six, Bersohn et Das (6) ont conclu qu'à mesure que l'ordre du moment $2n$ augmente, pratiquement toute la contribution à sa valeur provient des interactions à $n+1$ spins. Selon ces auteurs, il est alors possible d'obtenir une valeur approximative satisfaisante du moment en calculant uniquement la partie qui implique des interactions à $n+1$ spins. Le tableau 17 montre la contribution

en pourcentage des interactions à 2, 3, 4, ... , $n+1$ spins pour chacun des moments que nous avons calculés. Ces résultats confirment le fait que les interactions à $n+1$ spins constituent la partie la plus importante du moment $2n$. Toutefois, il semble que la contribution des interactions à $n+1$ spins diminue, au lieu d'augmenter, lorsque l'ordre du moment est plus élevé. Pour le quatrième moment, Bersohn et Das donnent des contributions de 8,6% pour les interactions à 2 spins et 91,4% pour les interactions à 3 spins, ce qui est assez proche des valeurs du tableau 17. Par contre, pour le sixième moment, ils indiquent des contributions de 0,76%, 2,14% et 97,10% pour les interactions à 2, 3 et 4 spins respectivement (6). La différence avec les pourcentages du tableau 17 provient sans doute du fait que la valeur qu'ils ont utilisée pour le sixième moment, $2053 (\gamma^2 \hbar / r_0)^6$, est très inférieure à la nôtre, soit $2687 (\gamma^2 \hbar / r_0)^6$.

Tableau 17. Contribution à la valeur numérique des moments selon le nombre de spins en interaction dans les diagrammes.

Moment	Contribution selon le nombre de spins en interaction (%)			
	2 spins	3 spins	4 spins	5 spins
2	100			
4	9,52	90,48		
6	0,87	20,45	78,68	
8	0,06	3,29	27,55	69,10

Les résultats du tableau 17 démontrent qu'on ne peut négliger systématiquement les sommes impliquant moins de $n+1$ spins lors du calcul des moments. Par contre, il est vrai que les sommes ne contribuent pas toutes de façon équivalente au moment. Les trois graphiques de la figure 17 montrent la contribution en pourcentage de chacune des sommes pour les moments quatre, six et huit. D'après ces graphes, il semble que

seule une petite proportion des sommes apportent une contribution appréciable à la valeur du moment.

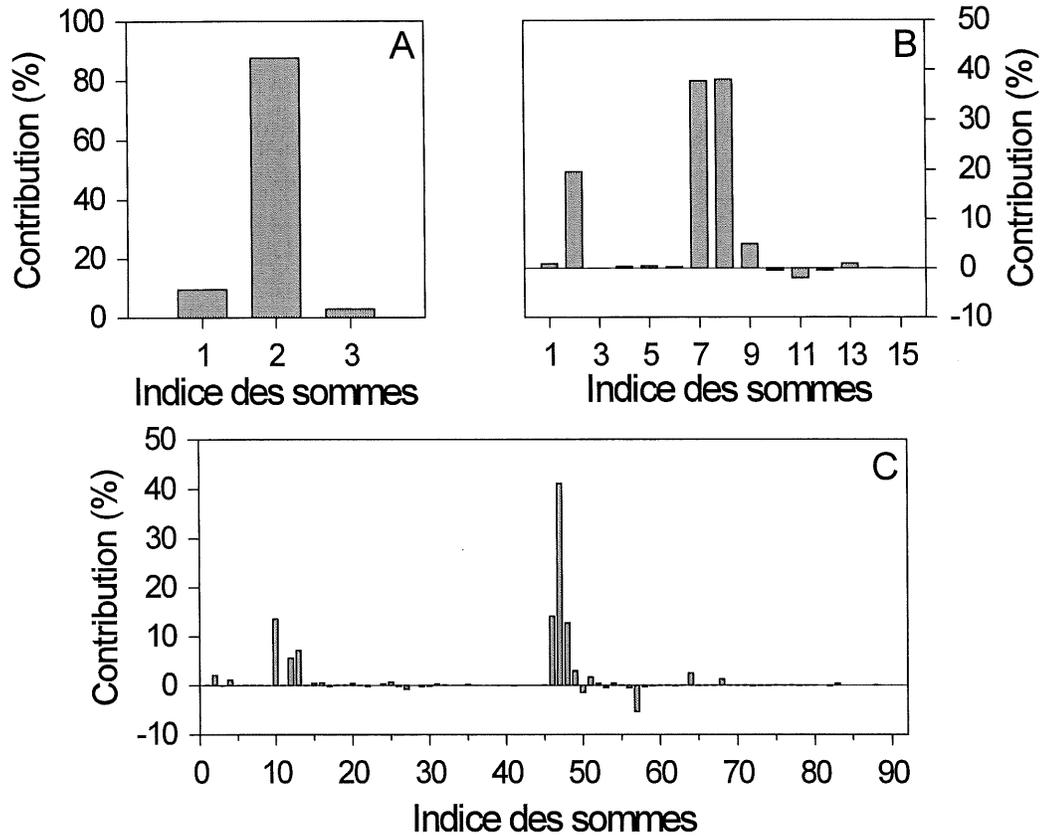


Figure 17. Contribution des différents termes pour les moments (A) quatre, (B) six et (C) huit. Le chiffre 1 en abscisse indique la somme S_1 .

Il est intéressant de voir quels sont les diagrammes correspondant aux termes dominants. Les sommes S_1 et S_2 constituent plus de 97% du quatrième moment. Les graphes associés à ces sommes sont représentés au tableau 18 avec leurs contributions respectives. Pour le sixième moment, seuls les termes du tableau 19 apportent une contribution significative. Ils totalisent près de 95% de la valeur du moment.

Tableau 18. Termes qui apportent une contribution dominante à la valeur numérique du quatrième moment.

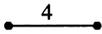
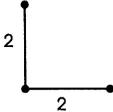
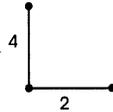
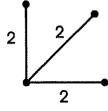
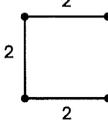
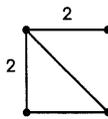
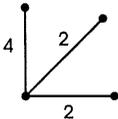
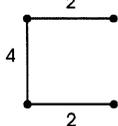
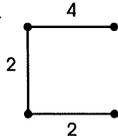
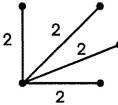
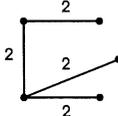
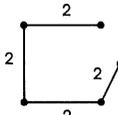
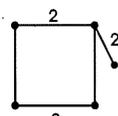
Somme	Graphe	Contribution (%)
S_1		9,5
S_2		87,6

Tableau 19. Termes qui apportent une contribution dominante à la valeur numérique du sixième moment.

Somme	Graphe	Contribution (%)
S_2		18,5
S_7		35,6
S_8		35,9
S_9		4,7

Dans le huitième moment, seules les sommes du tableau 20 apportent une contribution supérieure à 5%.

Tableau 20. Termes qui apportent une contribution dominante à la valeur numérique du huitième moment.

Somme	Graphe	Contribution (%)
S_{10}		13,6
S_{12}		5,6
S_{13}		7,1
S_{46}		14,1
S_{47}		41,1
S_{48}		12,7
S_{57}		5,3

Les résultats obtenus démontrent que seuls quelques termes dominent la valeur numérique du moment. De façon générale, il semble que les diagrammes les plus importants ne contiennent pas de cycles et possèdent des arêtes multiples paires. Cette dernière observation peut s'expliquer par le fait que les produits contenant uniquement des puissances paires de B ne prennent jamais de valeurs négatives et leur somme est donc plus élevée que lorsque que des puissances impaires apparaissent dans le produit (9).

4.2.6 Comparaison avec les mesures expérimentales

Le fluorure de calcium (CaF_2) est le matériau standard utilisé pour tester les théories pour la forme de raie RMN et les calculs des moments. Il possède de nombreuses caractéristiques intéressantes: le seul isotope stable du fluor, F^{19} , possède un spin 1/2 et est abondant à 100%. De plus, les noyaux de fluor forment un réseau cubique simple qui peut être considéré rigide dans le cristal de CaF_2 . Quant au calcium, le seul isotope qui possède un spin différent de zéro est Ca^{43} dont l'abondance est de seulement 0,14% et dont le moment magnétique est très petit. Le fluorure de calcium constitue donc un excellent matériau pour comparer avec l'expérience les valeurs numériques obtenues pour les moments (23, 24).

Afin d'obtenir des valeurs théoriques des moments pour la raie d'absorption de F^{19} dans CaF_2 , on a utilisé un rapport gyromagnétique $\gamma = 2,5167 \times 10^4 \text{ rad sec}^{-1} \text{ G}^{-1}$ pour F^{19} et une distance fluor-fluor $r_0 = 2,7255 \text{ \AA}$ (25). Les moments calculés à partir de ces paramètres sont présentés au tableau 21. L'erreur estimée sur ces valeurs est de $3 \times 10^{-5} \text{ G}$. L'annexe F montre la façon dont cette erreur a été évaluée. Le tableau 21 contient également les valeurs théoriques basées sur les travaux de Canters et Johnson (8) et de Jensen et Hansen (2), et les mesures expérimentales de Engelsberg et Lowe (10).

Tableau 21. Valeurs théoriques et expérimentales des moments pour la forme de raie de F^{19} dans CaF_2 . Les valeurs expérimentales sont tirées des travaux de Engelsberg et Lowe (10). Les moments théoriques présentés à la troisième colonne proviennent de Canters et Johnson (8) et Jensen et Hansen (2). La dernière colonne contient les moments calculés dans les présents travaux.

n	$(M_n)^{1/n}$ (G)		
	Expérimental (10)	Théorique (2, 8)	Théorique
2	3,614±0,036	3,603	3,593
4	4,352±0,046	4,349	4,338
6	4,882±0,055	4,85	4,888
8	5,326±0,068	5,37	5,378

Les données du tableau 21 montrent un très bon accord entre les valeurs théoriques et expérimentales. Les moments calculés sont également très près des valeurs théoriques obtenues par Canters et Johnson (8) et par Jensen et Hansen (2), même si nos travaux ont utilisé des tailles de réseau supérieures pour les calculs. L'absence de différence marquée entre les valeurs calculées indique qu'elles sont proches des valeurs asymptotiques.

Dans ce chapitre, des expressions analytiques et des valeurs numériques ont été présentées pour les moments deux à huit de la raie d'absorption RMN. Les résultats concordent avec les données théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature. Une analyse des équations obtenues pour les moments a permis de développer une méthode graphique permettant de prédire les sommes qui composent les moments de n'importe quel ordre. Cette méthode, qui utilise le dénombrement des graphes, est exposée au chapitre suivant. Elle a été utilisée pour déterminer les termes apparaissant dans le dixième moment.

CHAPITRE 5

ÉNUMÉRATION DES GRAPHES

Au chapitre 4, les expressions des moments ont été analysées en associant à chacun des termes un diagramme représentant les interactions dipolaires entre les spins. Cette méthode graphique a permis de démontrer que les moments sont composés de tous les schémas de corrélation possibles respectant certaines contraintes imposées par la forme de la solution. Il est possible de prédire les termes qui apparaissent dans les moments en recensant tous les graphes qui obéissent aux règles énoncées à la section 4.1.2. Ce chapitre montre comment le problème d'énumération des graphes peut être résolu en utilisant un théorème fondamental dû à Polya (26, 27, 28).

Le théorème de Polya est d'abord énoncé de manière générale puis appliqué au problème spécifique du dénombrement des graphes. À titre d'exemple, une démonstration de l'utilisation du théorème pour énumérer tous les termes du sixième moment est présentée. Finalement, la méthode de dénombrement des graphes est employée pour prédire les sommes apparaissant dans le dixième moment.

5.1 Théorème de Polya

Lorsqu'on tente de dénombrer les graphes composant les moments, le problème que l'on doit résoudre consiste à trouver un nombre de <<configurations>>. On cherche une configuration chaque fois qu'on veut placer des objets de façon à respecter certaines contraintes fixées à l'avance. Il s'agit d'un problème combinatoire pour lequel le théorème de Polya fournit une solution sous la forme d'un polynôme de dénombrement. Ce polynôme en x (x étant une variable indéterminée) est appelé la série de dénombrement des configurations $F(x)$. L'objet du théorème de Polya est

d'exprimer $F(x)$ en terme d'une série de dénombrement des figures $\phi(x)$ et d'un groupe de configurations G . Symboliquement:

$$F(x) = Z(G, \phi(x)) \quad [5.1]$$

où Z est appelé l'indicateur de cycles du groupe G . Afin d'appliquer le théorème de Polya, on doit donc déterminer la série de dénombrement des figures $\phi(x)$ et l'indicateur de cycles du groupe de configurations $Z(G)$. Dans les sections suivantes, nous allons montrer comment cela est accompli en fournissant un exemple concret où le théorème de Polya est appliqué au dénombrement des graphes.

5.1.1 La série de dénombrement des figures $\phi(x)$

Supposons qu'une configuration est une séquence de s <<figures>>. À chaque figure est associé un entier positif k appelé son <<contenu>>. La série de dénombrement des figures $\phi(x)$ est définie par:

$$\phi(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \phi_k x^k \quad [5.2]$$

où le coefficient ϕ_k de la variable indéterminée x^k est le nombre de figures différentes de contenu k (26, 27, 28). À titre d'exemple, supposons qu'on désire utiliser le théorème de Polya pour compter le nombre de graphes à p sommets non étiquetés (26, 27, 28). Dans ce cas, les configurations cherchées sont des graphes dont les figures sont les $s = p(p-1)/2$ paires de sommets. Le contenu k d'une figure est alors 1 ou 0 selon qu'il existe ou non une arête entre la paire de sommets. À partir de l'équation [5.2] on obtient la série de dénombrement des figures suivante:

$$\phi(x) = 1 + x \quad [5.3]$$

5.1.2 Le groupe de configurations G

Le groupe de configurations G est un groupe de permutations de degré s (nombre d'éléments permutés) et d'ordre h (nombre de permutations dans le groupe) qui contient toutes les permutations possibles des s figures constituant une configuration. Deux configurations sont équivalentes par rapport à G s'il existe dans G une permutation des figures qui envoie une configuration sur l'autre. Cette relation d'équivalence partage l'ensemble des configurations en classes que l'on cherche à dénombrer à l'aide de la série de dénombrement des configurations qui aura la forme:

$$F(x) = \sum_{k=0}^{\infty} F_k x^k \quad [5.4]$$

où le coefficient F_k de la variable indéterminée x^k donne le nombre de configurations de contenu k qui ne sont pas équivalentes par rapport à G (26, 27, 28).

5.1.3 L'indicateur de cycles $Z(G)$

Tel que mentionné au début de la section 5.1, le but du théorème de Polya est d'exprimer $F(x)$ en terme de $\phi(x)$ et G selon la relation $F(x) = Z(G, \phi(x))$. Ceci est accompli en utilisant l'indicateur de cycles de G , $Z(G)$, défini comme suit: chaque permutation du groupe G peut être exprimée sous la forme d'un produit de cycles de permutations disjoints. Si une permutation de degré s est décomposée en j_1 cycles de degré 1, j_2 cycles de degré 2, etc. on a l'équation suivante:

$$1 \cdot j_1 + 2 \cdot j_2 + \dots + s \cdot j_s = s \quad [5.5]$$

Les permutations possédant la même structure cyclique appartiennent à la même

classe. Le nombre de classes de permutations correspond aux partitions de l'entier s . Le nombre de permutations dans une classe du type (j_1, j_2, \dots, j_s) est donné par la formule de Cauchy:

$$h_{j_1, j_2, \dots, j_s} = \frac{h}{1^{j_1} \cdot j_1! \cdot 2^{j_2} \cdot j_2! \cdot \dots \cdot s^{j_s} \cdot j_s!} \quad [5.6]$$

Soient s indéterminées (f_1, f_2, \dots, f_s) alors l'indicateur de cycles de G est défini par:

$$Z(G) = \frac{1}{h} \sum_{(j)} h_{j_1, j_2, \dots, j_s} f_1^{j_1} f_2^{j_2} \dots f_s^{j_s} \quad [5.7]$$

où la somme est prise sur toutes les partitions (j) de s satisfaisant l'équation [5.5]. Pour n'importe quelle fonction $f(x)$, $Z(G, f(x))$ est la fonction obtenue à partir de $Z(G)$ en remplaçant chaque indéterminée f_k par $f(x^k)$. En utilisant ces définitions, on peut énoncer le théorème de Polya de la façon suivante: le polynôme de dénombrement des configurations $F(x)$ est obtenu en substituant la série de dénombrement des figures $\phi(x)$ dans l'indicateur de cycles du groupe de configurations $Z(G)$ tel que représenté symboliquement à l'équation [5.1] (26, 27, 28).

Voyons comment cela s'applique au dénombrement des graphes (26, 27, 28). Nous avons déjà déterminé la série de dénombrement des figures $\phi(x) = 1 + x$. Il faut maintenant trouver l'indicateur de cycles du groupe de configurations. Soit l'ensemble des p sommets du graphe, $V = \{1, 2, 3, \dots, p\}$. Le groupe symétrique S_p est le groupe des $p!$ permutations de V . Chaque permutation des sommets induit une permutation des arêtes. Il est donc possible de construire un groupe de permutations agissant sur l'ensemble des paires de sommets $E = \{\{1, 2\}, \{1, 3\}, \dots\}$. Ce groupe est le groupe pair $S_p^{(2)}$ d'ordre $p!$ et de degré $p(p-1)/2$. C'est le groupe de configurations G que nous

cherchons. Selon le théorème de Polya (équation [5.1]), le polynôme de dénombrement pour les graphes à p sommets $g_p(x)$ sera alors donné par:

$$g_p(x) = Z(S_p^{(2)}, 1+x) \quad [5.8]$$

où $S_p^{(2)}$ est le groupe de configurations et $(1+x)$ est la série de dénombrement des figures. L'indicateur de cycles de $S_p^{(2)}$ peut être calculé à partir de celui de S_p . L'indicateur de cycles du groupe symétrique $Z(S_p)$ est obtenu en utilisant $s = p$ et $h = p!$ dans la formule de Cauchy (équations [5.6] et [5.7]):

$$Z(S_p) = \sum_{(j)} \frac{1}{j_1! 2^{j_2} j_2! \dots p^{j_p} j_p!} f_1^{j_1} f_2^{j_2} \dots f_p^{j_p} \quad [5.9]$$

Ensuite, en déterminant les cycles de permutations des arêtes correspondant aux permutations des sommets dans $Z(S_p)$, on trouve $Z(S_p^{(2)})$. La solution est le polynôme de dénombrement des graphes sur p sommets:

$$g_p(x) = \sum_{k=0}^{p(p-1)/2} g_{pk} x^k \quad [5.10]$$

où le coefficient g_{pk} de la variable indéterminée x^k est le nombre de graphes avec p sommets et k arêtes.

5.2 Application au dénombrement des graphes du sixième moment

À l'aide du théorème de Polya, nous allons dénombrer puis énumérer les graphes apparaissant dans le sixième moment. Puisque le nombre maximum de spins couplés dans le sixième moment est quatre, il s'agit de compter les graphes sur quatre sommets non étiquetés (26, 29). D'après l'équation [5.8], le polynôme de

dénombrement qu'il faut déterminer est $g_4(x) = Z(S_4^{(2)}, 1+x)$. On commence par trouver l'indicateur de cycles du groupe symétrique S_4 . Ici, l'ensemble des sommets est $V = \{1, 2, 3, 4\}$ et le groupe S_4 est formé des $4! = 24$ permutations des éléments de cet ensemble. Si chacune des permutations est décomposée en cycles, on pourra voir qu'il existe cinq classes de permutations correspondant aux cinq partitions de l'entier 4: $1+1+1+1$, $1+1+2$, $2+2$, $3+1$ et 4 . Ces classes de permutations sont illustrées à la première colonne du tableau 22, sous la forme de diagrammes où les quatre sommets du graphe sont représentés par des points et leurs permutations sont indiquées par des flèches. Sur ces diagrammes, on peut voir les cycles disjoints qui composent les permutations. Le premier diagramme est composé de quatre cycles de permutations de longueur 1: $(1) (2) (3) (4)$. Le second diagramme est constitué de deux cycles de longueur 1 et d'un cycle de longueur 2: $(1) (2) (3\ 4)$. Le troisième diagramme contient un cycle de longueur 1 et un cycle de longueur 3: $(1) (2\ 3\ 4)$. Le quatrième diagramme se divise en deux cycles de longueur 2: $(1\ 2) (3\ 4)$. Finalement, le cinquième diagramme contient un seul cycle de longueur 4: $(1\ 2\ 3\ 4)$.

Les termes de $Z(S_4)$ associés à chaque classe de permutations (équation [5.9]) et le nombre de permutations dans les classes (équations [5.5] et [5.6]) sont également inscrits dans le tableau 22. À partir de ces données, il est possible de calculer l'indicateur de cycles:

$$Z(S_4) = \frac{1}{24}(f_1^4 + 6f_1^2f_2 + 8f_1f_3 + 3f_2^2 + 6f_4) \quad [5.11]$$

Les permutations induites sur les arêtes et les termes de $Z(S_4^{(2)})$ qui leur sont associés apparaissent dans le tableau 22.

Tableau 22. Calcul de l'indicateur de cycle $Z(S_4^{(2)})$.

Permutations de S_4	Termes de $Z(S_4)$	Permutations de $S_4^{(2)}$	Termes de $Z(S_4^{(2)})$	Nombre de permutations
	f_1^4		f_1^6	1
	$f_1^2 f_2$		$f_1^2 f_2^2$	6
	$f_1 f_3$		f_3^2	8
	f_2^2		$f_1^2 f_2^2$	3
	f_4		$f_2 f_4$	6

En remplaçant les termes de $Z(S_4)$ par les termes correspondants de $Z(S_4^{(2)})$ dans l'équation [5.11] on obtient l'indicateur de cycles:

$$Z(S_4^{(2)}) = \frac{1}{24} (f_1^6 + 9f_1^2 f_2^2 + 8f_3^2 + 6f_2 f_4) \quad [5.12]$$

Ensuite, en substituant $1+x^k$ pour f_k dans l'équation [5.12] (tel qu'indiqué dans le théorème de Polya, équation [5.8]) et en simplifiant, on trouve le polynôme de dénombrement pour les graphes à quatre sommets:

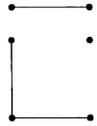
$$g_4(x) = 1 + x + 2x^2 + 3x^3 + 2x^4 + x^5 + x^6 \quad [5.13]$$

où le nombre de graphes avec k arêtes est donné par le coefficient de x^k . D'après ce polynôme, il existe un graphe à zéro arête et un graphe à une arête, deux graphes à deux arêtes, trois graphes à trois arêtes, deux graphes à quatre arêtes, un graphe à cinq arêtes et un graphe à six arêtes. Au total, on obtient onze classes de graphes sur quatre sommets dont la liste est établie au tableau 23.

Certaines classes de graphes ne sont pas obtenues dans le sixième moment parce qu'elles ne respectent pas les règles établies à la section 4.1.2. Par exemple, le graphe sans arête de la classe 0 doit être rejeté puisqu'il ne correspond à aucun produit de constantes de couplage. Le graphe de la classe 2b est également mis de côté parce qu'il n'est pas connexe.

Après avoir éliminé les classes incorrectes, il reste à placer les multiplicités sur les lignes de manière à ce que chaque graphe du sixième moment soit composé de six arêtes et respecte les contraintes énumérées à la section 4.1.2. On obtient alors les multigraphes présentés au tableau 6.

Tableau 23. Classes pour les graphes non étiquetés à quatre sommets.

Nombre d'arêtes	Classe	Graphe représentatif de la classe
0	0	
1	1	
2	2a	
	2b	
3	3a	
	3b	
	3c	
4	4a	
	4b	
5	5	
6	6	

En procédant de la même façon, il est possible d'établir la liste des diagrammes

apparaissant dans n'importe quel moment. Les polynômes de dénombrement utilisés pour compter les graphes des moments d'ordre deux (g_2), quatre (g_3), huit (g_5) et dix (g_6) sont (26):

$$g_2(x) = 1 + x \quad [5.14]$$

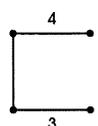
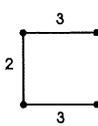
$$g_3(x) = 1 + x + x^2 + x^3 \quad [5.15]$$

$$g_5(x) = 1 + x + 2x^2 + 4x^3 + 6x^4 + 6x^5 + 6x^6 + 4x^7 + 2x^8 + x^9 + x^{10} \quad [5.16]$$

$$g_6(x) = 1 + x + 2x^2 + 5x^3 + 9x^4 + 15x^5 + 21x^6 + 24x^7 + 24x^8 + 21x^9 + 15x^{10} + 9x^{11} + 5x^{12} + 2x^{13} + x^{14} + x^{15} \quad [5.17]$$

La méthode de dénombrement présentée dans cette section a permis de prédire correctement toutes les sommes composant les moments deux, quatre et six (tableaux 4 à 6). Dans le cas du huitième moment, le dénombrement des graphes prévoit 101 sommes alors que la solution exacte du calcul de Van Vleck en contient seulement 91 (tableau 7). Les dix termes manquants sont présentés au tableau 24.

Tableau 24. Termes prédits par le dénombrement des graphes qui n'ont pas été obtenus dans la solution exacte du huitième moment.

Type de somme	Diagramme
$\sum_{\neq} B_{jk} B_{jm}^4 B_{kl}^3$	
$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jm}^3 B_{kl}^3$	

Type de somme	Diagramme
$\sum_{\neq} B_{jk} B_{jl} B_{jm}^3 B_{kl}^3$	
$\sum_{\neq} B_{jl}^3 B_{jm} B_{kl} B_{km}^3$	
$\sum_{\neq} B_{jk} B_{jn}^2 B_{kl}^2 B_{km}^2 B_{lm}$	
$\sum_{\neq} B_{jk} B_{jn}^2 B_{kl}^2 B_{km}^2 B_{lm}^2$	
$\sum_{\neq} B_{jk} B_{jl}^2 B_{jm} B_{jn} B_{kn} B_{lm}^2$	
$\sum_{\neq} B_{jk} B_{jl}^2 B_{jm}^2 B_{jn} B_{kn} B_{lm}$	
$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jm} B_{jn}^2 B_{kl} B_{kn} B_{lm}$	
$\sum_{\neq} B_{jk} B_{jm} B_{jn}^2 B_{kl} B_{kn}^2 B_{lm}$	

Un examen des expressions intermédiaires générées au cours du calcul par la méthode de Van Vleck montre que ces sommes sont bel et bien obtenues lors de la trace, tel que la méthode de dénombrement des graphes l'avait prévu. Le fait que les dix termes du tableau 24 n'apparaissent pas dans le huitième moment ne provient ni

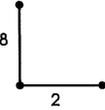
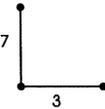
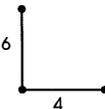
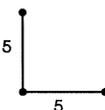
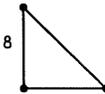
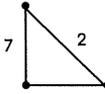
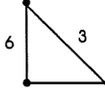
d'une erreur au niveau du calcul par la méthode de Van Vleck ni d'une erreur dans la méthode de dénombrement des graphes: les deux méthodes donnent les mêmes cent une sommes. Par contre, la méthode de Van Vleck permet d'obtenir les polynômes en $X = I(I+1)$ qui sont coefficients de ces sommes, alors que jusqu'à présent, il n'a pas été possible de développer une méthode complémentaire au dénombrement des graphes permettant de déterminer la valeur de ces polynômes. La différence apparente entre les deux méthodes provient du fait que la méthode de Van Vleck donne un coefficient polynomial nul pour dix des sommes du huitième moment, ce qui explique pourquoi elles n'apparaissent pas dans la solution finale.

5.3 Énumération des graphes du dixième moment

La méthode de dénombrement des graphes permet de déterminer les sommes apparaissant dans les moments de n'importe quel ordre. C'est un moyen d'obtenir de l'information sur les moments d'ordre élevé pour lesquels il est impossible d'appliquer la méthode de Van Vleck en raison de la taille démesurée des calculs. Les termes composant le dixième moment ont été énumérés à partir du polynôme de dénombrement de l'équation [5.17] et des règles énoncées à la section 4.1.2.

La méthode graphique prévoit que le dixième moment contient 1054 termes répartis de la façon suivante: une somme sur deux indices, 12 sommes sur trois indices, 110 sommes sur quatre indices, 435 sommes sur cinq indices et 496 sommes sur six indices. Étant donné la grande quantité de termes, seuls quelques diagrammes représentatifs sont montrés au tableau 25. Le symbole \sum_{\neq} qui apparaît dans le tableau 25 signifie que deux indices ne sont jamais égaux dans les sommes.

Tableau 25. Termes prédits dans l'expression du dixième moment.

	Type de somme	Diagramme	Nombre
Interactions à 2 spins			
1	$\sum_{\neq} B_{jk}^{10}$		1
Interactions à 3 spins			
2	$\sum_{\neq} B_{jk}^8 B_{jl}^2$		1
3	$\sum_{\neq} B_{jk}^7 B_{jl}^3$		1
4	$\sum_{\neq} B_{jk}^6 B_{jl}^4$		1
5	$\sum_{\neq} B_{jk}^5 B_{jl}^5$		1
6	$\sum_{\neq} B_{jk}^8 B_{jl} B_{kl}$		1
7	$\sum_{\neq} B_{jk}^7 B_{jl}^2 B_{kl}$		1
8	$\sum_{\neq} B_{jk}^6 B_{jl}^3 B_{kl}$		1

	Type de somme	Diagramme	Nombre
9	$\sum_{\neq} B_{jk}^6 B_{jl}^2 B_{kl}^2$		1
10	$\sum_{\neq} B_{jk}^5 B_{jl}^4 B_{kl}$		1
11	$\sum_{\neq} B_{jk}^5 B_{jl}^3 B_{kl}^2$		1
12	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{jl}^4 B_{kl}^2$		1
13	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{jl}^3 B_{kl}^3$		1
Interactions à 4 spins			
14	$\sum_{\neq} B_{jk}^6 B_{jl}^2 B_{jm}^2$		1
15	$\sum_{\neq} B_{jk}^5 B_{jl}^3 B_{jm}^2$		1
16	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{jl}^4 B_{jm}^2$		1
17	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{jl}^3 B_{jm}^3$		1

	Type de somme	Diagramme	Nombre
18	$\sum_{\neq} B_{jk}^6 B_{kl} B_{lm}^3$		1
19	$\sum_{\neq} B_{jk}^6 B_{kl}^2 B_{lm}^2$		2
20	$\sum_{\neq} B_{jk}^5 B_{kl} B_{lm}^4$		1
21	$\sum_{\neq} B_{jk}^5 B_{kl}^3 B_{lm}^2$		3
22	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{kl}^4 B_{lm}^2$		2
23	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{kl}^3 B_{lm}^3$		2
24	$\sum_{\neq} B_{jk}^6 B_{kl} B_{lm}^2 B_{km}$		4
25	$\sum_{\neq} B_{jk}^5 B_{kl} B_{lm}^3 B_{km}$		4
26	$\sum_{\neq} B_{jk}^5 B_{kl}^2 B_{lm}^2 B_{km}$		5
27	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{kl} B_{lm}^4 B_{km}$		2

	Type de somme	Diagramme	Nombre
28	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{kl}^3 B_{lm}^2 B_{km}$		9
29	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{kl}^2 B_{lm}^2 B_{km}^2$		3
30	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{kl}^3 B_{lm}^3 B_{km}$		2
31	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{kl}^3 B_{lm}^2 B_{km}^2$		4
32	$\sum_{\neq} B_{jl}^6 B_{jm}^2 B_{kl} B_{km}$		2
33	$\sum_{\neq} B_{jl}^5 B_{jm}^3 B_{kl} B_{km}$		2
34	$\sum_{\neq} B_{jl}^5 B_{jm}^2 B_{kl}^2 B_{km}$		2
35	$\sum_{\neq} B_{jl}^4 B_{jm}^4 B_{kl} B_{km}$		2
36	$\sum_{\neq} B_{jl}^4 B_{jm}^3 B_{kl}^2 B_{km}$		3
37	$\sum_{\neq} B_{jl}^4 B_{jm}^2 B_{kl}^2 B_{km}^2$		1

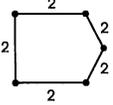
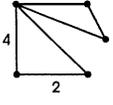
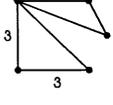
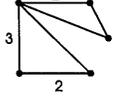
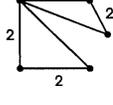
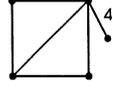
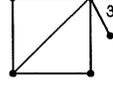
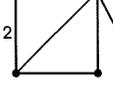
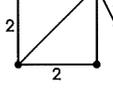
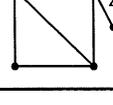
	Type de somme	Diagramme	Nombre
38	$\sum_{\neq} B_{jl}^3 B_{jm}^3 B_{kl}^3 B_{km}$		1
39	$\sum_{\neq} B_{jl}^3 B_{jm}^3 B_{kl}^2 B_{km}^2$		2
40	$\sum_{\neq} B_{jk}^6 B_{jl} B_{jm} B_{kl} B_{km}$		2
41	$\sum_{\neq} B_{jk}^5 B_{jl}^2 B_{jm} B_{kl} B_{km}$		5
42	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{jl}^3 B_{jm} B_{kl} B_{km}$		5
43	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{jl}^2 B_{jm}^2 B_{kl} B_{km}$		9
44	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{jl}^3 B_{jm}^2 B_{kl} B_{km}$		9
45	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{jl}^2 B_{jm}^2 B_{kl}^2 B_{km}$		5
46	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jl}^2 B_{jm}^2 B_{kl}^2 B_{km}^2$		1
47	$\sum_{\neq} B_{jk}^5 B_{jl} B_{jm} B_{kl} B_{km} B_{lm}$		1

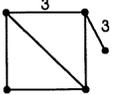
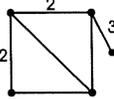
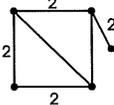
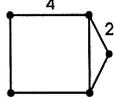
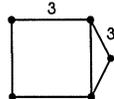
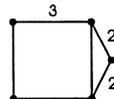
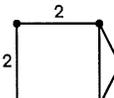
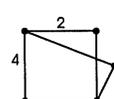
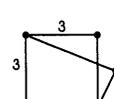
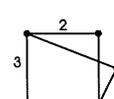
	Type de somme	Diagramme	Nombre
48	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{jl}^2 B_{jm} B_{kl} B_{km} B_{lm}$		2
49	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{jl}^3 B_{jm} B_{kl} B_{km} B_{lm}$		2
50	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{jl}^2 B_{jm}^2 B_{kl} B_{km} B_{lm}$		4
51	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jl}^2 B_{jm}^2 B_{kl} B_{km} B_{lm}$		2
Interactions à 5 spins			
52	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{jl}^2 B_{jm}^2 B_{jn}^2$		1
53	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{jl}^3 B_{jm}^2 B_{jn}^2$		1
54	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{jl}^3 B_{jm} B_{mn}^2$		3
55	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{jl}^2 B_{jm}^2 B_{mn}^2$		3
56	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{jl}^3 B_{jm} B_{mn}^3$		1

	Type de somme	Diagramme	Nombre
57	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{jl}^3 B_{jm}^2 B_{mn}^2$		4
58	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{kl}^4 B_{lm}^4 B_{mn}^4$		1
59	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{kl}^3 B_{lm}^2 B_{mn}^2$		6
60	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{kl}^2 B_{lm}^2 B_{mn}^2$		2
61	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{kl}^3 B_{lm}^3 B_{mn}^3$		1
62	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{kl}^3 B_{lm}^2 B_{mn}^2$		4
63	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{jl}^3 B_{jm}^3 B_{mn}^3 B_{jn}^3$		1
64	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{jl}^2 B_{jm}^2 B_{mn}^2 B_{jn}^2$		4
65	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{jl}^3 B_{jm}^2 B_{mn}^2 B_{jn}^2$		4
66	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{jl}^2 B_{jm}^2 B_{mn}^2 B_{jn}^2$		5

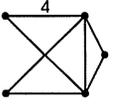
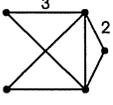
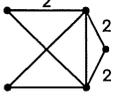
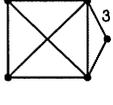
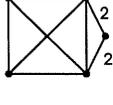
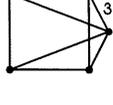
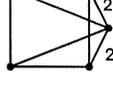
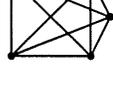
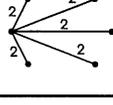
	Type de somme	Diagramme	Nombre
67	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jl}^2 B_{jm}^2 B_{mn}^2 B_{jn}^2$		1
68	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{kl} B_{lm} B_{km} B_{mn}^3$		1
69	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{kl}^2 B_{lm} B_{km} B_{mn}^2$		5
70	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{kl}^3 B_{lm} B_{km} B_{mn}^2$		5
71	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{kl}^2 B_{lm}^2 B_{km} B_{mn}^2$		6
72	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl}^2 B_{lm}^2 B_{km} B_{mn}^2$		1
73	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{kl} B_{lm} B_{mn} B_{ln}^3$		6
74	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{kl}^2 B_{lm} B_{mn} B_{ln}^2$		11
75	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{kl}^3 B_{lm} B_{mn} B_{ln}^2$		11
76	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{kl}^2 B_{lm}^2 B_{mn} B_{ln}^2$		10

	Type de somme	Diagramme	Nombre
77	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl}^2 B_{lm}^2 B_{mn}^2 B_{ln}^2$		1
78	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{kl}^4 B_{km} B_{mn} B_{jn}$		4
79	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl}^4 B_{km} B_{mn} B_{jn}^2$		10
80	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{kl}^3 B_{km} B_{mn} B_{jn}^2$		10
81	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl}^3 B_{km} B_{mn}^2 B_{jn}^2$		8
82	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl}^2 B_{km}^2 B_{mn}^2 B_{jn}^2$		1
83	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{kl}^3 B_{lm} B_{mn} B_{jn}$		2
84	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{kl}^2 B_{lm}^2 B_{mn} B_{jn}$		4
85	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{kl}^3 B_{lm}^2 B_{mn} B_{jn}$		4
86	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{kl}^2 B_{lm}^2 B_{mn} B_{jn}$		2

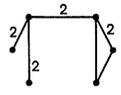
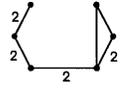
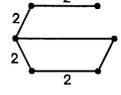
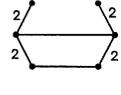
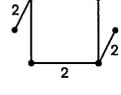
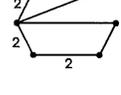
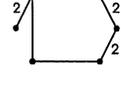
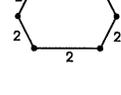
	Type de somme	Diagramme	Nombre
87	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl}^2 B_{lm}^2 B_{mn}^2 B_{jn}^2$		1
88	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{jl} B_{jm} B_{jn} B_{kn}^2 B_{lm}$		7
89	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{jl} B_{jm} B_{jn} B_{kn}^3 B_{lm}$		5
90	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{jl}^2 B_{jm} B_{jn} B_{kn}^2 B_{lm}$		12
91	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jl}^2 B_{jm} B_{jn} B_{kn}^2 B_{lm}^2$		5
92	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{kl}^2 B_{lm} B_{mn} B_{kn} B_{km}$		6
93	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{kl}^3 B_{lm} B_{mn} B_{kn} B_{km}$		3
94	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{kl}^2 B_{lm}^2 B_{mn} B_{kn} B_{km}$		16
95	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl}^2 B_{lm}^2 B_{mn}^2 B_{kn} B_{km}$		6
96	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{kl}^2 B_{lm} B_{mn} B_{kn} B_{ln}$		6

	Type de somme	Diagramme	Nombre
97	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{kl}^3 B_{lm} B_{mn} B_{kn} B_{ln}$		3
98	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{kl}^2 B_{lm}^2 B_{mn} B_{kn} B_{ln}$		16
99	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl}^2 B_{lm}^2 B_{mn}^2 B_{kn} B_{ln}$		6
100	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{kl}^2 B_{lm} B_{km} B_{mn} B_{jn}$		16
101	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{kl}^3 B_{lm} B_{km} B_{mn} B_{jn}$		9
102	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{kl}^2 B_{lm}^2 B_{km} B_{mn} B_{jn}$		32
103	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl}^2 B_{lm}^2 B_{km} B_{mn} B_{jn}^2$		9
104	$\sum_{\neq} B_{jl}^4 B_{jm}^2 B_{jn} B_{kl} B_{km} B_{kn}$		3
105	$\sum_{\neq} B_{jl}^3 B_{jm}^3 B_{jn} B_{kl} B_{km} B_{kn}$		3
106	$\sum_{\neq} B_{jl}^3 B_{jm}^2 B_{jn} B_{kl}^2 B_{km} B_{kn}$		6

	Type de somme	Diagramme	Nombre
107	$\sum_{\neq} B_{jl}^2 B_{jm}^2 B_{jn}^2 B_{kl}^2 B_{km}^2 B_{kn}^2$		3
108	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{kl} B_{lm} B_{mn} B_{kn} B_{ln} B_{km}$		1
109	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{kl}^2 B_{lm} B_{mn} B_{kn} B_{ln} B_{km}$		4
110	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl}^2 B_{lm}^2 B_{mn} B_{kn} B_{ln} B_{km}$		3
111	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{kl} B_{lm} B_{mn} B_{jn} B_{kn} B_{ln}$		4
112	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{kl} B_{lm} B_{mn} B_{jn}^2 B_{kn} B_{ln}$		21
113	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl}^2 B_{lm} B_{mn} B_{jn}^2 B_{kn} B_{ln}$		19
114	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{kl} B_{lm} B_{mn} B_{jn} B_{jl} B_{kn}$		3
115	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{kl}^2 B_{lm} B_{mn} B_{jn} B_{jl} B_{kn}$		12
116	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl}^2 B_{lm} B_{mn} B_{jn}^2 B_{jl} B_{kn}$		12

	Type de somme	Diagramme	Nombre
117	$\sum_{\neq} B_{jk}^4 B_{kl} B_{ln} B_{km} B_{mn} B_{jn} B_{kn}$		2
118	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{kl}^2 B_{ln} B_{km} B_{mn} B_{jn} B_{kn}$		5
119	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl}^2 B_{ln} B_{km} B_{mn} B_{jn}^2 B_{kn}$		6
120	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{kl} B_{lm} B_{mn} B_{jn} B_{km} B_{kn} B_{ln}$		4
121	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl} B_{lm} B_{mn} B_{jn}^2 B_{km} B_{kn} B_{ln}$		11
122	$\sum_{\neq} B_{jk}^3 B_{kl} B_{lm} B_{mn} B_{jn} B_{jl} B_{jm} B_{kn}$		2
123	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl} B_{lm} B_{mn} B_{jn}^2 B_{jl} B_{jm} B_{kn}$		6
124	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{kl}^2 B_{mn} B_{jn} B_{km} B_{kn} B_{jm} B_{ln} B_{jl}$		2
125	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{kl} B_{lm} B_{mn} B_{jn} B_{km} B_{kn} B_{jm} B_{ln} B_{jl}$		1
Interactions à 6 spins			
126	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jl}^2 B_{jm}^2 B_{jn}^2 B_{jp}^2$		1

	Type de somme	Diagramme	Nombre
127	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jl}^2 B_{jm}^2 B_{jn}^2 B_{np}^2$		1
128	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jl}^2 B_{lm}^2 B_{jn}^2 B_{np}^2$		1
129	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jl}^2 B_{jm}^2 B_{mn}^2 B_{np}^2$		1
130	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jl}^2 B_{jm}^2 B_{mn}^2 B_{mp}^2$		1
131	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl}^2 B_{lm}^2 B_{mn}^2 B_{np}^2$		1
132	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jl}^2 B_{jm}^2 B_{jn}^2 B_{np}^2 B_{jp}^2$		2
133	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jl}^2 B_{jm}^2 B_{mn}^2 B_{mp}^2 B_{jp}^2$		3
134	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jl}^2 B_{lm}^2 B_{ln}^2 B_{np}^2 B_{jn}^2$		1
135	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl}^2 B_{lm}^2 B_{ln}^2 B_{np}^2 B_{lp}^2$		4
136	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl}^2 B_{lm}^2 B_{km}^2 B_{mn}^2 B_{np}^2$		6

	Type de somme	Diagramme	Nombre
137	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{jl}^2 B_{jm}^2 B_{mn}^2 B_{np} B_{mp}$		4
138	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl}^2 B_{lm}^2 B_{mn}^2 B_{np} B_{mp}$		7
139	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl}^2 B_{lm}^2 B_{mn}^2 B_{np} B_{lp}$		6
140	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl}^2 B_{lm}^2 B_{ln}^2 B_{np} B_{kp}$		4
141	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl}^2 B_{lm}^2 B_{mn}^2 B_{mp} B_{kp}$		3
142	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl}^2 B_{km}^2 B_{kn}^2 B_{np} B_{jp}$		4
143	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl}^2 B_{lm}^2 B_{mn}^2 B_{np} B_{pk}$		6
144	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl}^2 B_{lm}^2 B_{mn}^2 B_{np} B_{jp}$		3
145	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl}^2 B_{lm}^2 B_{mn}^2 B_{ln} B_{lp} B_{kp}$		11
146	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl}^2 B_{lm}^2 B_{ln} B_{np} B_{lp} B_{jl}$		5

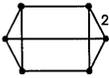
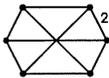
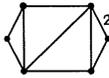
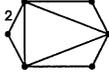
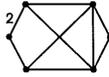
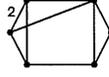
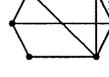
	Type de somme	Diagramme	Nombre
147	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{kl}^2 B_{jl} B_{lm}^2 B_{mn}^2 B_{np} B_{mp}$		10
148	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{pk}^2 B_{kl}^2 B_{lm} B_{mn} B_{kn} B_{ln}$		3
149	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{pk}^2 B_{kl}^2 B_{lm} B_{mn} B_{kn} B_{km}$		3
150	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl}^2 B_{lp}^2 B_{np} B_{mn} B_{lm} B_{ln}$		9
151	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl}^2 B_{lm} B_{mn} B_{np} B_{lp}^2 B_{mp}$		9
152	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl} B_{lm}^2 B_{mn} B_{kn} B_{np}^2 B_{km}$		5
153	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl} B_{lm} B_{mn}^2 B_{mp}^2 B_{kp} B_{lp}$		2
154	$\sum_{\neq} B_{jp}^2 B_{kp} B_{kl}^2 B_{lm}^2 B_{ln} B_{np} B_{lp}$		2
155	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl}^2 B_{lm}^2 B_{mn} B_{ln} B_{lp} B_{jp}$		15
156	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{kl}^2 B_{ln}^2 B_{np} B_{jp} B_{kn} B_{mn}^2$		15

	Type de somme	Diagramme	Nombre
157	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kp} B_{np}^2 B_{mn}^2 B_{lm} B_{kl} B_{ln}$		15
158	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl} B_{lm} B_{mn}^2 B_{np}^2 B_{kp}^2 B_{lp}$		8
159	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{kl}^2 B_{lm}^2 B_{mn}^2 B_{np} B_{jp} B_{kp}$		19
160	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl} B_{lm} B_{mn}^2 B_{np}^2 B_{jp}^2 B_{kn}$		12
161	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{kl}^2 B_{lm}^2 B_{mn}^2 B_{np} B_{kp} B_{jn}$		12
162	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl} B_{km}^2 B_{kn} B_{lp} B_{mp}^2 B_{np}$		4
163	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl} B_{lm}^2 B_{mn}^2 B_{np} B_{lp} B_{kn}$		6
164	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl} B_{ln} B_{mn}^2 B_{np} B_{kp} B_{kn} B_{lp}$		1
165	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl} B_{lm} B_{mn} B_{kn}^2 B_{kp}^2 B_{km} B_{ln}$		1
166	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl}^2 B_{lm} B_{mn} B_{np} B_{lp} B_{mp} B_{ln}$		3

	Type de somme	Diagramme	Nombre
167	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl} B_{lm} B_{mn} B_{np}^2 B_{kp} B_{ln} B_{lp}$		7
168	$\sum_{\neq} B_{jp}^2 B_{kp} B_{kl} B_{lm} B_{mn} B_{np}^2 B_{ln} B_{lp}$		7
169	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl}^2 B_{lm} B_{mn} B_{np} B_{kp} B_{km} B_{kn}$		4
170	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl} B_{lm}^2 B_{mn} B_{kn} B_{kp} B_{lp} B_{np}$		4
171	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl}^2 B_{lm} B_{mn} B_{kn} B_{mp} B_{lp} B_{np}$		3
172	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl}^2 B_{lm} B_{mn} B_{np} B_{kp} B_{km} B_{ln}$		5
173	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl}^2 B_{lm} B_{mn} B_{np} B_{lp} B_{ln} B_{kn}$		3
174	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl} B_{ln} B_{np} B_{kp}^2 B_{km} B_{mn} B_{kn}$		3
175	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{kl}^2 B_{lm}^2 B_{mn} B_{ln} B_{lp} B_{jp} B_{kp}$		14
176	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl}^2 B_{lm} B_{mn} B_{kn} B_{kp} B_{jp} B_{km}$		14

	Type de somme	Diagramme	Nombre
177	$\sum_{\neq} B_{jl} B_{jn} B_{kl} B_{kn} B_{lp} B_{np} B_{lm}^2 B_{mn}^2$		3
178	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{kl} B_{lm}^2 B_{mn}^2 B_{np} B_{jp} B_{kp} B_{jl}$		11
179	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl} B_{lm}^2 B_{mn} B_{np} B_{jp} B_{kp} B_{ln}$		10
180	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl} B_{lm}^2 B_{mn} B_{np} B_{jp} B_{lp} B_{kn}$		6
181	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{kl} B_{lm} B_{mn}^2 B_{np}^2 B_{jp} B_{lp} B_{kp}$		28
182	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{kl} B_{lm} B_{mn} B_{np}^2 B_{jp}^2 B_{kp} B_{mp}$		16
183	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{kl}^2 B_{lm}^2 B_{mn} B_{np} B_{jn} B_{kn} B_{kp}$		11
184	$\sum_{\neq} B_{jl} B_{jp} B_{kl} B_{kp} B_{lm}^2 B_{mn}^2 B_{ln} B_{np}$		18
185	$\sum_{\neq} B_{jl} B_{jn} B_{jp} B_{kp} B_{kl} B_{lm}^2 B_{mn}^2 B_{np}$		16
186	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl} B_{lm} B_{mn} B_{np} B_{kp} B_{ln} B_{mp} B_{lp}$		1

	Type de somme	Diagramme	Nombre
187	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl} B_{lm} B_{mn} B_{kn} B_{km} B_{ln} B_{lp} B_{kp}$		1
188	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{km} B_{mp} B_{jm} B_{kp} B_{jl} B_{lp} B_{kn}^2 B_{jp}$		1
189	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl} B_{lm} B_{mn} B_{np} B_{kp} B_{kn} B_{lp} B_{km}$		1
190	$\sum_{\neq} B_{jp}^2 B_{kl} B_{lm} B_{mn} B_{np} B_{kp} B_{lp} B_{km} B_{kn}$		1
191	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{kl}^2 B_{lm} B_{mn} B_{kn} B_{kp} B_{jp} B_{km} B_{ln}$		4
192	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{kn} B_{jl} B_{lm} B_{mn}^2 B_{ln} B_{np} B_{jp} B_{jn}$		7
193	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{kl}^2 B_{lm} B_{mn} B_{np} B_{kp} B_{km} B_{ln} B_{jn}$		3
194	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{km} B_{jl} B_{lm}^2 B_{jp} B_{mp} B_{jn} B_{mn} B_{jm}$		2
195	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl} B_{lm} B_{mn} B_{kn} B_{jp} B_{jn} B_{np} B_{kp}$		5
196	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{jl} B_{kl} B_{mp}^2 B_{lp} B_{lm} B_{mn} B_{kn} B_{ln}$		5

	Type de somme	Diagramme	Nombre
197	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{kl} B_{lm}^2 B_{mn} B_{np} B_{jp} B_{ln} B_{kp} B_{jm}$		2
198	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{kl}^2 B_{lm} B_{mn} B_{np} B_{jp} B_{jm} B_{kn} B_{lp}$		1
199	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{kl} B_{lm}^2 B_{mn} B_{lp} B_{jp} B_{ln} B_{kp} B_{kn}$		5
200	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{kl}^2 B_{lm} B_{mn} B_{np} B_{jp} B_{km} B_{mp} B_{kp}$		2
201	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{kl} B_{lm}^2 B_{mn} B_{np} B_{jp} B_{kp} B_{kn} B_{lp}$		4
202	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{kl} B_{lm}^2 B_{mn} B_{np} B_{jp} B_{kp} B_{km} B_{ln}$		7
203	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{kl} B_{lm}^2 B_{mn} B_{np} B_{jp} B_{jl} B_{jn} B_{kn}$		9
204	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{kl} B_{lm}^2 B_{mn} B_{np} B_{jp} B_{kn} B_{kp} B_{jl}$		5
205	$\sum_{\neq} B_{jk}^2 B_{kl} B_{lm} B_{mn} B_{np} B_{jp} B_{kp} B_{jm} B_{lp}$		6
206	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{kl} B_{lm} B_{mn} B_{np} B_{jp} B_{kp} B_{kn} B_{jm} B_{lp}$		1

	Type de somme	Diagramme	Nombre
207	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{kl} B_{lm} B_{mn} B_{np} B_{jp} B_{km} B_{kp} B_{jl} B_{jn}$		1
208	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{kl} B_{lm} B_{mn} B_{np} B_{jp} B_{kp} B_{lp} B_{mp} B_{jn}$		1
209	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{kl} B_{lm} B_{mn} B_{np} B_{jp} B_{kn} B_{ln} B_{jl} B_{jn}$		1
210	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{kl} B_{lm} B_{mn} B_{np} B_{jp} B_{kp} B_{km} B_{kn} B_{jm}$		1
211	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{kl} B_{lm} B_{mn} B_{np} B_{jp} B_{kp} B_{km} B_{jn} B_{jm}$		1
212	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{kl} B_{lm} B_{mn} B_{np} B_{jp} B_{kp} B_{kn} B_{jn} B_{mp}$		1
213	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{kl} B_{lm} B_{mn} B_{np} B_{jp} B_{jm} B_{jn} B_{km} B_{kn}$		1
214	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{kl} B_{lm} B_{mn} B_{np} B_{jp} B_{kp} B_{lp} B_{ln} B_{mp}$		1
215	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{kl} B_{lm} B_{mn} B_{np} B_{jp} B_{kp} B_{mp} B_{jl} B_{ln}$		1
216	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{kl} B_{lm} B_{mn} B_{np} B_{jm} B_{jn} B_{kp} B_{mp} B_{kn}$		1
217	$\sum_{\neq} B_{jk} B_{km} B_{mn} B_{jn} B_{jm} B_{kn} B_{jp} B_{mp} B_{jl} B_{lm}$		1

Les termes omis dans le tableau 25 correspondent à des graphes dont la forme est identique à ceux présentés mais dont les multiplicités sont réparties différemment sur les lignes. Le nombre de façons dont les arêtes multiples peuvent être arrangées sur chaque diagramme en respectant les règles énoncées à la section 4.1.2 est indiqué à la dernière colonne du tableau 25. Par exemple, les multiplicités du graphe 19 peuvent être placées de deux manières différentes sur les arêtes, tel que montré à la figure 18. Ces deux graphes ne sont pas équivalents et correspondent à deux termes distincts dans le dixième moment.



Figure 18. Deux graphes non équivalents du dixième moment.

L'évaluation du dixième moment par la méthode de Van Vleck a été entreprise au cours de ces travaux mais n'a pu être complétée en raison de la grande quantité de calcul à effectuer. L'obtention du résultat permettra de comparer la solution exacte avec les prédictions établies à partir du dénombrement des graphes. Il sera alors possible de vérifier l'exactitude de la méthode graphique et procéder à des améliorations s'il y a lieu.

Dans ce chapitre, une méthode graphique permettant de prédire les sommes apparaissant dans les moments de n'importe quel ordre a été présentée. Cette méthode applique le théorème de Polya au problème de dénombrement des graphes. Elle est capable de prédire correctement les sommes qui composent les moments d'ordre deux à huit et a été utilisée pour établir la liste des termes du dixième moment.

L'énumération des graphes offre une méthode alternative permettant d'obtenir de l'information sur les moments sans en effectuer le calcul par la formule de Van Vleck (1). Cette méthode est donc particulièrement utile pour les moments d'ordre supérieur, pour lesquels le calcul exact est impossible avec les ressources informatiques présentement disponibles.

CONCLUSION

Des expressions analytiques ont été dérivées pour les moments d'ordre deux, quatre, six et huit de la raie d'absorption RMN en solides. Les moments ont été obtenus par évaluation directe de la formule de Van Vleck (1) en utilisant le logiciel de calcul symbolique *Mathematica*. La difficulté de ce travail provient du fait que le calcul des moments d'ordre supérieur implique la manipulation d'expressions algébriques très volumineuses. Aussi, en raison de la grande quantité de calcul à effectuer, l'évaluation des moments d'ordre supérieur à huit est extrêmement difficile avec les ressources informatiques disponibles présentement.

L'expérience acquise lors de l'évaluation des moments dans *Mathematica* amène à conclure que ce logiciel est mal adapté aux calculs impliquant la manipulation d'expressions de très grande taille. Sur ces expressions volumineuses, plusieurs fonctions *Mathematica* sont très longues ou impossibles à appliquer. La conception même du logiciel ne semble pas avoir été pensée en fonction des problèmes qui nécessitent une grande quantité de temps et de mémoire. Certaines lacunes constituent des irritants sérieux lorsqu'on procède à des calculs aussi volumineux que ceux des moments d'ordre supérieur. L'absence de fonction efficace pour récupérer la mémoire utilisée lors d'opérations antérieures limite la longueur des sessions de calcul qu'il est possible d'effectuer. De plus, la sauvegarde des expressions intermédiaires générées au cours du calcul demande énormément de temps et de mémoire lorsque ces expressions sont très grosses. L'addition d'une fonction permettant de sauver plus efficacement ces expressions serait particulièrement utile. Finalement, le grand nombre d'alternatives de programmation disponibles dans *Mathematica*, associé au manque de documentation sur leur efficacité complique

l'écriture de programmes efficients.

Les expressions obtenues pour les moments deux à huit sont identiques à celles dérivées par Van Vleck en 1948 (1) et par Jensen et Hansen en 1973 (2). Toutefois, elles sont présentées sous une forme où aucune réduction n'a été effectuée sur les sommes. Un examen de l'aspect général des expressions non réduites et l'application d'une méthode d'analyse graphique ont démontré que les équations des moments obéissent à un motif déterminé dont les caractéristiques importantes ont été établies. La méthode graphique utilisée consiste à exprimer chaque terme du moment à l'aide d'un diagramme dans lequel les spins sont représentés par des points et les couplages dipolaires entre les spins sont représentés par des lignes. Cette décomposition en diagrammes révèle que le moment d'ordre $2n$ contient toutes les corrélations de spins possibles impliquant $2n$ couplages entre 2, 3, ... , $n+1$ spins. Les schémas de corrélation respectent également certaines contraintes imposées par les règles de commutations appliquées lors du calcul des moments.

À partir de ces contraintes, il est possible d'utiliser des techniques de dénombrement des graphes pour prédire tous les diagrammes composant les moments de n'importe quel ordre. L'énumération des graphes, basée sur le théorème de Polya (26, 27, 28), a permis de prédire correctement les sommes apparaissant dans les moments d'ordre deux à huit. Cette méthode a également été employée pour dresser la liste des diagrammes qui composent le dixième moment et peut s'appliquer aux moments d'ordre supérieur. Le dénombrement des graphes constitue une manière alternative d'obtenir de l'information sur les moments dont l'ordre est trop élevé pour être calculés exactement par l'équation de Van Vleck (1). De plus, l'approche par diagrammes apporte une compréhension nouvelle de la solution. En effet, les moments peuvent être vus comme une somme sur toutes les corrélations de spins présentes dans le

système.

Dans la deuxième partie de ce travail, les expressions analytiques ont été utilisées pour dériver des valeurs numériques des moments pour des réseaux cubiques simples de tailles variables. Les études numériques ont porté sur des réseaux de spins $I = 1/2$ avec une orientation du champ magnétique H_0 parallèle à l'un des axes principaux du cristal. Trois méthodes de sommation ont été utilisées lors des calculs. Dans la première méthode, les sommes ont été évaluées en sommant chaque indice sur tout le réseau de spins. Dans la deuxième méthode, un des indices a été fixé au centre du réseau et chacun des autres indices a été sommé sur tous les sites voisins. Finalement, dans la troisième méthode, les moments ont été calculés à l'aide de sommes impliquant le plus petit nombre d'indices possible, comme l'ont fait Jensen et Hansen (2). Les données recueillies montrent que les moments convergent vers une valeur asymptotique avec la taille du réseau. Cette valeur est la même pour les trois méthodes de calcul mais leur vitesse de convergence diffère. Cette différence provient du nombre d'indices utilisés pour la sommation: moins une somme contient d'indices, plus sa convergence est rapide. De plus, étant donné qu'elles exigent moins de calcul, les sommes qui impliquent un petit nombre d'indices peuvent être effectuées sur des réseaux plus grands. Ainsi, les trois méthodes de calcul donnent des résultats presque identiques pour les moments deux et quatre parce qu'ils correspondent aux valeurs asymptotiques. Par contre, pour les moments d'ordre six et huit, les résultats des trois méthodes diffèrent. L'écart provient du fait que les moments d'ordre supérieur impliquent des sommes sur un plus grand nombre d'indices, pour lesquelles les valeurs asymptotiques n'ont pas été atteintes.

Les données recueillies montrent que les moments calculés à partir des sommes réduites (troisième méthode) ont une convergence plus rapide qu'avec les deux autres

méthodes de calcul. De plus, l'utilisation des sommes réduites permet d'évaluer les moments sur des réseaux plus grands parce que la quantité de corrélations de spins à calculer y est moins élevée. Par conséquent, cette méthode donne les résultats les plus proches des valeurs réelles des moments. Les valeurs calculées pour les moments ne sont pas beaucoup plus élevées que celles obtenues par Canters et Johnson (8) et par Jensen et Hansen (2) même si des réseaux de taille supérieure ont été utilisés. Ces résultats démontrent la prépondérance des interactions entre voisins rapprochés dans les sommes. Les valeurs calculées pour les moments sont également en accord avec les mesures expérimentales sur le fluorure de calcium CaF_2 (10).

Une conclusion importante des études numériques concerne la contribution relative des différents termes à la valeur du moment. Les résultats obtenus révèlent que seuls quelques termes apportent une contribution importante aux moments. Dans les moments d'ordre six et huit, un grand nombre de termes ont une contribution inférieure 1% et peuvent donc être négligés. Par contre, les résultats démentent l'affirmation de Bersohn et Das (6) selon laquelle presque toute la contribution aux moments d'ordre supérieur proviendrait des interactions à $n+1$ spins. En effet, il semble que contrairement à leur prédictions, la proportion du moment d'ordre $2n$ provenant de ces interactions diminue au lieu de croître lorsque l'ordre augmente. Les termes qui dominent le moment peuvent quand même être identifiés: il s'agit de termes dont les diagrammes ne présentent aucun cycle et dont toutes les arêtes multiples sont paires.

Le calcul des moments est un problème très intéressant en lui-même. De prime abord, la solution paraît simple puisqu'il suffit de résoudre exactement une petite équation déterminée à l'avance (1). Toutefois, la forme de cette équation fait en sorte que le calcul croît de façon incontrôlable à mesure qu'on progresse vers les moments d'ordre supérieur. À un tel point que la méthode devient inapplicable au-delà des quelques

premiers moments pairs. Il est également déconcertant de constater comment de très grosses expressions intermédiaires sont générées et une très grande quantité d'opérations sont effectuées pour obtenir à la toute fin, une petite quantité d'information réellement significative. Ces observations, jointes au fait que les expressions des moments présentent des caractéristiques constantes et prévisibles, portent à croire que la solution au problème du calcul des moments pourrait se trouver dans l'élaboration d'une méthode alternative à celle de Van Vleck (1). La méthode graphique développée dans ce travail constitue une approche innovatrice qui tend dans cette direction puisqu'elle permet d'obtenir de l'information sur la forme des moments sans en effectuer explicitement le calcul. Le dénombrement des graphes permet de déterminer toutes les sommes qui apparaissent dans les moments. Advenant qu'il soit également possible de trouver un moyen pour prédire les polynômes en $X = I(I+1)$ qui sont coefficients de ces sommes, la solution complète des moments pourrait être obtenue sans résoudre la formule de Van Vleck.

ANNEXE A

PROGRAMME ÉCRIT DANS *MATHEMATICA* POUR LE CALCUL DU QUATRIÈME MOMENT

■ Définition des symboles

n	nombre de spins dans le réseau (N)
B[j,k]	constante de couplage dipolaire entre les spins j et k (B_{jk})
Ham	Hamiltonien dipolaire tronqué (\mathcal{H}_d^0)
S[x,j]	composante en x du moment angulaire pour le spin j (I_{jx})
U	résultat du commutateur [\mathcal{H}_d^0, μ_x] (U)
Com[A,B]	commutateur [A, B]
J	nombre quantique de spin (I)
I	$\sqrt{-1}$ (i)

■ Programme

1. Charger en mémoire *NCAAlgebra*

```
In[1] := SetDirectory["C:\NCAAlgebr"];  
        <<NCAAlgebr.m
```

2. Affecter les variables commutatives et non commutatives

```
In[3] := SetCommutative[B];  
        SetNonCommutative[S];
```

3. Fixer le nombre de spins dans le réseau

```
In[5] := n=3;
```

4. Définir l'Hamiltonien

```
In[6] := Ham=ExpandNonCommutativeMultiply[Sum[(1/3)*B[j,k]*
(-S[x,j]**S[x,k]-S[y,j]**S[y,k]+2*S[z,j]**S[z,k]),
{j,n-1},{k,j+1,n}]]
```

```
Out[6] := -1/3 B[1,2] S[x,1]**S[x,2]-1/3 B[1,3] S[x,1]**S[x,3]-1/3 B[2,3] S[x,2]**S[x,3]
-1/3 B[1,2] S[y,1]**S[y,2]-1/3 B[1,3] S[y,1]**S[y,3]-1/3 B[2,3] S[y,2]**S[y,3]
+2/3 B[1,2] S[z,1]**S[z,2]+2/3 B[1,3] S[z,1]**S[z,3]+2/3 B[2,3] S[z,2]**S[z,3]
```

5. Définir U

```
In[7] := U=ExpandNonCommutativeMultiply[I*Sum[B[j,k]*(S[y,j]
**S[z,k]+S[y,k]**S[z,j]),{j,n-1},{k,j+1,n}]]
```

```
Out[7] := I B[1,2] S[y,1]**S[z,2]+I B[1,3] S[y,1]**S[z,3]+I B[1,2] S[y,2]**S[z,1]
+I B[2,3] S[y,2]**S[z,3]+I B[1,3] S[y,3]**S[z,1]+I B[2,3] S[y,3]**S[z,2]
```

6. Définir les propriétés de la fonction Com

```
In[8] := Com[y_,z_+w_] := Com[y,z]+Com[y,w];
Com[y_+z_,w_] := Com[y,w]+Com[z,w]
```

```
In[10] := Com[a_b_,x_] := a Com[b,x]/;FreeQ[a,x];
Com[a_,b_x_] := b Com[a,x]/;FreeQ[b,a]
```

```
In[12] := Com[a_,d**c_] := Com[a,d]**c + d**Com[a,c];
Com[a**d_,c_] := Com[a,c]**d + a**Com[d,c]
```

7. Définir les relations de commutation pour les opérateurs de moment angulaire

```
In[14] := Com[S[x_,j_],S[y_,k_]] := 0;
Com[S[x_,j_],S[y_,j_]] := I*S[z,j];
Com[S[y_,j_],S[x_,j_]] := -I*S[z,j];
Com[S[x_,j_],S[z_,j_]] := -I*S[y,j];
Com[S[z_,j_],S[x_,j_]] := I*S[y,j];
Com[S[y_,j_],S[z_,j_]] := I*S[x,j];
Com[S[z_,j_],S[y_,j_]] := -I*S[x,j]
```

8. Calculer $[\mathcal{H}_a^0, U]$

`In[21] := expr=ExpandNonCommutativeMultiply[Com[Ham,U]`

`Out[21] :=`

$$\begin{aligned} & \frac{1}{3}B[1,2]^2 S[x,1]**S[z,2]**S[z,1] + \frac{2}{3}B[1,2]^2 S[x,1]**S[z,2]**S[z,2] \\ & + \frac{2}{3}B[1,2]B[1,3] S[x,1]**S[z,2]**S[z,3] + \frac{1}{3}B[1,2]B[2,3] S[x,1]**S[z,2]**S[z,3] \\ & + \frac{1}{3}B[1,3]^2 S[x,1]**S[z,3]**S[z,1] + \frac{2}{3}B[1,2]B[1,3] S[x,1]**S[z,3]**S[z,2] \\ & + \frac{1}{3}B[1,3]B[2,3] S[x,1]**S[z,3]**S[z,2] + \frac{2}{3}B[1,3]^2 S[x,1]**S[z,3]**S[z,3] + \dots \end{aligned}$$

`In[22] := Length[expr]`

`Out[22] := 48`

9. Simplifier le resultat

`In[23] := ordre[r_.*a_NonCommutativeMultiply] :=
r*Sort[a, (#2[[2]]>=#1[[2]]) &]`

`In[24] := expr=Map[ordre, expr];`

`In[25] := listexpr=Apply[List, expr];`

`In[26] := separe[a_ b_ NonCommutativeMultiply] := {a, b}`

`In[27] := listexpr=Map[separe, listexpr];`

`In[28] := op=Flatten[Union[Map[Take[#, {2}] &, listexpr]]];`

`In[29] := cte=Map[Coefficient[expr, #] &, op];`

`In[30] := expr=cte.op`

`Out[30] :=`

$$\begin{aligned} & \frac{1}{3}B[1,2]^2 S[x,1]**S[y,2]**S[y,2] + \left(\frac{2}{3}B[1,2]B[1,3] - \frac{1}{3}B[1,2]B[2,3]\right. \\ & \left. - \frac{1}{3}B[1,3]B[2,3]\right) S[x,1]**S[y,2]**S[y,3] + \frac{1}{3}B[1,3]^2 S[x,1]**S[y,3]**S[y,3] \\ & + \frac{1}{3}B[1,2]^2 S[x,1]**S[z,1]**S[z,2] + \frac{1}{3}B[1,3]^2 S[x,1]**S[z,1]**S[z,3] \\ & + \frac{2}{3}B[1,2]^2 S[x,1]**S[z,2]**S[z,2] + \dots \end{aligned}$$

```
In[31] := long=Length[expr]
```

```
Out[31] := 30
```

10. Sélectionner les termes de $[\mathcal{H}_d^0, U]$ dont la trace est différente de zéro

```
In[32] := listop=Map[Apply[List, #]&, op];
```

```
In[33] := Do[x[t]=Map[Count[#, S[x, t]]&, listop], {t, n}]  
Do[y[t]=Map[Count[#, S[y, t]]&, listop], {t, n}]  
Do[z[t]=Map[Count[#, S[z, t]]&, listop], {t, n}]
```

```
In[36] := nbop=Table[Table[{x[t][[u]], y[t][[u]], z[t][[u]]},  
{t, n}], {u, long}];
```

```
In[37] := coord={};  
Do[partie=nbop[[t]]+nbop[[u]];  
Do[test=EvenQ[partie[[v]]];  
If[FreeQ[test, True] || FreeQ[test, False],  
If[v<n, Continue[]], Break[]];  
coord=Append[coord, {t, u}],  
t{v, n}],  
{t, long-1}, {u, t+1, long}]
```

```
In[39] := fin=Length[coord]
```

```
Out[39] := 24
```

11. Calculer la trace

```
In[40] := tr[]:=1  
tr[x_, x_] := (1/3) * J * (J+1)  
tr[x_, y_, z_] := Signature[{x, y, z}] * (1/6) * J * (J+1)  
tr[x_, x_, x_, x_] := (1/15) * J * (J+1) * (3J^2+3J-1)  
tr[x_, x_, y_, y_] := (1/30) * J * (J+1) * (2J^2+2J+1)  
tr[x_, y_, x_, y_] := (1/15) * J * (J+1) * (J-1) * (J+2)
```

```
In[46] := result=0;  
Do[pos1=coord[[t, 1]];  
pos2=coord[[t, 2]];  
produit=op[[pos1]]**op[[pos2]];  
produit=ordre[produit];  
coef=cte[[pos1]]*cte[[pos2]];  
Do[produit[u]=Cases[produit, S[x_, u]], {u, n}];
```

```

Do[produit[u]=produit[u]/.S[x_,j_]->x,{u,n}];
Do[produit[u]=Apply[tr,produit[u]},{u,n}];
result=result+2*coef*Product[produit[u]},{u,n}],
{t,1,fin}]

```

```

In[48]:=Do[coef=cte[[t]]*cte[[t]];
produit=op[[t]]**op[[t]];
produit=ordre[produit];
Do[produit[u]=Cases[produit,S[x_,u]},{u,n}];
Do[produit[u]=produit[u]/.S[x_,j_]->x,{u,n}];
Do[produit[u]=Apply[tr,produit[u]},{u,n}];
result=result+coef*Product[produit[u]},{u,n}],
{t,long}]

```

12. Diviser $Tr [\mathcal{H}_d^0, U]^2$ par $Tr \mu_x^2$

```

In[49]:= result=ExpandAll[Apart[3*result/(J*(J+1))]]

```

```

Out[49]:=
-1/15 JB[1,2]^4 + 11/45 J^2 B[1,2]^4 + 28/45 J^3 B[1,2]^4 + 14/45 J^4 B[1,2]^4
+ 14/27 J^2 B[1,2]^2 B[1,3]^2 + 28/27 J^3 B[1,2]^2 B[1,3]^2 + 14/27 J^4 B[1,2]^2 B[1,3]^2 - 1/15 JB[1,3]^4
+ 11/45 J^2 B[1,3]^4 + 28/45 J^3 B[1,3]^4 + 14/45 J^4 B[1,3]^4 + 4/27 J^2 B[1,2]^2 B[1,3] B[2,3] + ...

```

```

In[50]:= long=Length[result]

```

```

Out[50]:= 30

```

13. Généraliser pour N spins

```

In[51]:= SetAttributes[B,Orderless];

```

```

In[52]:= result=Apply[List,result];

```

```

In[53]:= general={};
nombre={};
While[long>0,
  terme=result[[1]];
  general=Append[general,terme];
  coef=ReplaceAll[terme,{B[1,2]->B[a_,b_],
    B[1,3]->B[a_,c_],B[2,3]->B[b_,c_]}}];
  pareil=Cases[result,coef];

```

```

    nb=Length[pareil];
    nombre=Append[nombre,nb];
    result=Complement[result,pareil];
    long=Length[result]

```

```
In[56]:= expr=Thread[List[general,nb]];
```

```
In[57]:= ctes[J^y_.*n_Rational*b_]:=b
```

```
In[58]:= long=Length[expr];
final={};
While[long>0,
  terme=expr[[1,1]];
  facteur=expr[[1,2]];
  coef=ctes[terme];
  pareil=Cases[expr,{coef*x____,y_}];
  mom=Apply[Plus,Flatten[Map[Take[#,1]&,pareil]]];
  ordre=Length[mom];
  coefx2=mom[[ordre,1]];
  If[ordre>3,coefx1=mom[[ordre-3,1]],coefx1=0];
  final=Append[final,(coefx1*X+coefx2*X^2)/2]*coef];
  expr=Complement[expr,pareil];
  long=Length[expr]

```

```
In[61]:= final=Apply[Plus,ReplaceAll[final,{B[1,2]->B[j,k],
  B[1,3]->B[j,1],B[2,3]->B[k,1]}]]
```

```
Out[61]:= 
$$\frac{(-3X+14X^2)B[j,k]^4}{90} + \frac{7X^2B[j,k]^2B[j,l]^2}{27} + \frac{2X^2B[j,k]^2B[j,l]B[k,l]}{27}$$

```

ANNEXE B

PROGRAMME ÉCRIT DANS *MATHEMATICA* POUR DÉTERMINER LES FORMULES DES TRACES

■ Définition des symboles

I_x, I_y, I_z	opérateurs de moment angulaire I_x, I_y, I_z
IP, IM	opérateurs d'échelle I^+ et I^-
J	nombre quantique de spin I
I	$\sqrt{-1}$

■ Programme

1. Charger en mémoire *NCAAlgebra*.

```
In[1] := SetDirectory["C:\NCAAlgebr"];  
        <<NCAAlgebr.m
```

2. Affecter les variables commutatives et non commutatives.

```
In[3] := SetNonCommutative[Ix, Iy, Iz, IM, IP];
```

3. Entrer le produit d'opérateurs de moment angulaire dont on désire calculer la trace.

```
In[4] := tr=Ix**Iy**Iz;
```

4. Exprimer le produit en fonction des opérateurs d'échelle I^+ , I^- et de I_z .

```
In[5] := Ix=(1/2)*(IP+IM);  
        Iy=(I/2)*(IM-IP);
```

```
In[7] := tr=ExpandNonCommutativeMultiply[tr]
```

$$\text{Out}[7] := \frac{I}{4} \text{IM} ** \text{IM} ** \text{Iz} - \frac{I}{4} \text{IM} ** \text{IP} ** \text{Iz} + \frac{I}{4} \text{IP} ** \text{IM} ** \text{Iz} - \frac{I}{4} \text{IP} ** \text{IP} ** \text{Iz}$$

5. *Éliminer les termes dont la trace est nulle.
(La trace d'un terme est différente de zéro si le nombre de facteurs I^+ et I^- est égal)*

```
In[8] := trlist=Apply[List, tr];
```

```
In[9] := trsepare=Map[Apply[List, #] &, trlist];
      coef=Flatten[Map[Take[#, {1}] &, trsepare]];
      op=Flatten[Map[Take[#, {2}] &, trsepare]];
      oplist=Map[Apply[List, #] &, op];
```

```
In[13] := nbIM=Map[Count[#, IP] &, oplist];
      nbIP=Map[Count[#, IM] &, oplist];
      tot=nbIM-nbIP;
```

```
In[16] := garde=Flatten[Position[tot, 0]];
```

```
Out[16] := {2,3}
```

```
In[17] := coef=Part[coef, garde];
```

```
In[18] := op=Part[oplist, garde]
```

```
Out[18] := {{IM, IP, Iz}, {IP, IM, Iz}}
```

6. *Attribuer une valeur d'incrément (step value) à chaque opérateur.
(Les opérateurs I^+ , I^- et I_z prennent les valeurs d'incrément 1, -1 et 0 respectivement)*

```
In[19] := step[IM]=-1;
      step[IP]=1;
      step[Iz]=0;
```

```
In[22] := s=Map[step, op, {2}]
```

```
Out[22] := {{-1, 1, 0}, {1, -1, 0}}
```

7. *Attribuer une valeur de niveau (level number) à chaque opérateur.
(La valeur de niveau d'un opérateur est 0 s'il s'agit du premier opérateur à partir de la droite dans le produit. Sinon, la valeur de niveau de l'opérateur est obtenue en faisant la somme de la valeur d'incrément de tous les opérateurs se trouvant à sa droite dans le produit.)*

```
In[23] := nbop=Length[op[[1]]];
```

```
In[24] := d={};
Do[temp=Reverse[s[[i]]];
d=Append[d,Reverse[Flatten[Append[{0},
Table[Sum[temp[[j]],{j,fin}],{fin,nbop-1}]]]],
{i,nbtermes}]
```

```
In[26] := d
```

```
Out[26] := {{1, 0, 0}, {-1, 0, 0}}
```

8. Calculer la trace

(La trace est calculée en appliquant les équations (A12) et (A13), tel que démontré par Jensen et Hansen (2))

Formules pour $\sum_{m=-I}^I m^{2p}$.

```
In[27] := A13[a_.*m^2] := a*J*(J+1)/3
A13[a_.*m^4] := a*J*(J+1)*(3J^2+3J-1)/15
A13[a_.*m^6] := a*J*(J+1)*(3J^4+6J^3-3J+1)/21
A13[a_.*m^8] := a*J*(J+1)*(5J^6+15J^5+5J^4-15J^3-
J^2+9J-3)/45
A13[a_.*m^10] := a*J*(J+1)*(3J^8+12J^7+8J^6-18J^5-10J^4
+24J^3+2J^2-15J+5)/33
A13[a_.*m^n_] := 0/OddQ[n]
A13[a_] := a
```

Calcul de la trace de chaque terme à l'aide des équations (A12) et (A13).

```
In[34] := formule=0;
Do[optemp=op[[i]];
leveltemp=d[[i]];
posIz=Flatten[Position[optemp,Iz]];
nbIz=Length[posIz];
dk0=Table[leveltemp[[posIz[[j]]]],{j,nbIz}];
posIP=Flatten[Position[optemp,IP]];
nbIP=Length[posIP];
dk1=Table[leveltemp[[posIP[[j]]]],{j,nbIP}];
prodk0=Expand[Product[(m+dk0[[j]]),{j,nbIz}]];
```

```
prodk1=Expand[Product[J*(J+1) - (m+dk1[[j]]+1) *  
    (m+dk1[[j]]), {j, nbIP}], m];  
trA12=Expand[prodk0*prodk1, m];  
trA13=Map[A13, trA12];  
formule=formule+coef[[i]]*(2J+1)*trA13,  
{i, nbtermes}]
```

In[36] := **formule**

Out[36] := $1/6 * J * (1 + J) * (1 + 2 * J)$

ANNEXE C

PROGRAMME POUR LE CALCUL NUMÉRIQUE DES MOMENTS PAR LA MÉTHODE 1

* Interactions à 3 spins - somme sur tous les indices.

```
IMPLICIT REAL*16 (A-H,O-Z)
INTEGER GRANRES,COMP,X1,Y1,Z1,X2,Y2,Z2,X3,Y3,Z3
INTEGER ITY2,ITZ2,ITY3,ITZ3,J,K,L
REAL*16 M4S2,M4S3,M6S2,M6S3,M6S4,M6S5,M6S6,D(0:20,0:20)
REAL*16 M8S2,M8S3,M8S4,M8S5,M8S6,M8S7,M8S8,M8S9,TETA
REAL*16 H0,DY(0:20,0:20),DX(0:20,0:20),DZ(0:20,0:20),R(0:20,0:20)
OPEN(UNIT=10,FILE='spin3a.dat')
GRANRES=6
H0=3.141592654Q0/2Q0
M4S2=0
M4S3=0
M6S2=0
M6S3=0
M6S4=0
M6S5=0
M6S6=0
M8S2=0
M8S3=0
M8S4=0
M8S5=0
```

```
M8S6=0
M8S7=0
M8S8=0
M8S9=0
COMP=0
DO 290 X1=1,GRANRES
  DO 280 Y1=1,GRANRES
    DO 270 Z1=1,GRANRES
      ITY2=Y1
      ITZ2=Z1+1
    DO 260 X2=X1,GRANRES
      DO 250 Y2=ITY2,GRANRES
        DO 240 Z2=ITZ2,GRANRES
          ITY3=Y2
          ITZ3=Z2+1
        DO 230 X3=X2,GRANRES
          DO 220 Y3=ITY3,GRANRES
            DO 210 Z3=ITZ3,GRANRES
              COMP=COMP+1
              DY(1,2)=Y2-Y1
              DX(1,2)=X2-X1
              DZ(1,2)=Z2-Z1
              DY(1,3)=Y3-Y1
              DX(1,3)=X3-X1
              DZ(1,3)=Z3-Z1
              DY(2,3)=Y3-Y2
              DX(2,3)=X3-X2
```

```

        DZ(2,3)=Z3-Z2
DO 130 J=1,2
    DO 120 K=J+1,3
        R(J,K)=QSQRT((DX(J,K)**2)+(DY(J,K)**2)+(DZ(J,K)**2))
        IF(DZ(J,K).EQ.0)THEN
            TETA=3.141592654d0/2d0
        ELSE
            G=QSQRT(DX(J,K)**2+DY(J,K)**2)
            TETA=QATAN(G/DZ(J,K))
        ENDIF
        D(J,K)=((3*(1-3*(QCOS(TETA)**2)))/(2*R(J,K)**3))
        D(K,J)=((3*(1-3*(QCOS(TETA)**2)))/(2*R(K,J)**3))
120    CONTINUE
130    CONTINUE
DO 110 J=1,3
    DO 100 K=1,3
        DO 90 L=1,3
            IF((J.NE.K).AND.(J.NE.L).AND.(K.NE.L))THEN
                M4S2=M4S2+((D(J,K))**2)*((D(J,L))**2)
                M4S3=M4S3+((D(J,K))**2)*D(K,L)*D(J,L)
                M6S2=M6S2+((D(J,K))**4)*((D(J,L))**2)
                M6S3=M6S3+((D(J,K))**4)*D(K,L)*D(J,L)
                M6S4=M6S4+((D(J,K))**3)*((D(K,L))**2)*D(J,L)
                M6S5=M6S5+((D(J,K))**3)*((D(J,L))**3)
                M6S6=M6S6+((D(J,K))**2)*((D(J,L))**2)*((D(K,L))**2)
                M8S2=M8S2+((D(J,K))**6)*((D(J,L))**2)
                M8S3=M8S3+((D(J,K))**5)*((D(J,L))**3)

```

```

M8S4=M8S4+((D(J,K))**4)*((D(J,L))**4)
M8S5=M8S5+((D(J,K))**6)*D(J,L)*D(K,L)
M8S6=M8S6+((D(J,K))**5)*((D(J,L))**2)*D(K,L)
M8S7=M8S7+((D(J,K))**4)*((D(J,L))**3)*D(K,L)
M8S8=M8S8+((D(J,K))**4)*((D(J,L))**2)*((D(K,L))**2)
M8S9=M8S9+((D(J,K))**3)*((D(J,L))**3)*((D(K,L))**2)
      ENDIF
90      CONTINUE
100     CONTINUE
110     CONTINUE
210     CONTINUE
      ITZ3=1
220     CONTINUE
      ITY3=1
230     CONTINUE
240     CONTINUE
      ITZ2=1
250     CONTINUE
      ITY2=1
260     CONTINUE
270     CONTINUE
280     CONTINUE
290     CONTINUE
      WRITE(10,*) GRANRES,COMP,M4S2,M4S3
      WRITE(10,*) M6S2,SOM62,SOM63,SOM64,SOM65
      WRITE(10,*) M8S2,M8S3,M8S4,M8S5,M8S6,M8S7,M8S8,M8S9
      END

```

ANNEXE D

PROGRAMME POUR LE CALCUL NUMÉRIQUE DES MOMENTS PAR LA MÉTHODE 2

* Interactions à 3 spins - sommes avec un indice fixe
IMPLICIT REAL*16 (A-H,O-Z)
INTEGER GRANRES,COMP,X1,Y1,Z1,X2,Y2,Z2,X3,Y3,Z3
INTEGER MID,ITY3,ITZ3,PROD,J,K,L
REAL*16 M4MS2,M4S3,M6S2,M6S3,M6S4,M6S5,M6S6,D(0:20,0:20)
REAL*16 M8S2,M8S3,M8S4,M8S5,M8S6,M8S7,M8S8,M8S9,TETA
REAL*16 H0,DY(0:20,0:20),DX(0:20,0:20),DZ(0:20,0:20),R(0:20,0:20)
OPEN(UNIT=10,FILE='s3m2.dat')
GRANRES=31
H0=3.141592654Q0/2Q0
M4S2=0
M4S3=0
M6S2=0
M6S3=0
M6S4=0
M6S5=0
M6S6=0
M8S2=0
M8S3=0
M8S4=0
M8S5=0

```
M8S6=0
M8S7=0
M8S8=0
M8S9=0
COMP=0
MID=(GRANRES+1)/2
X1=MID
Y1=MID
Z1=MID
DO 260 X2=1,GRANRES
  DO 250 Y2=1,GRANRES
    DO 240 Z2=1,GRANRES
      ITY3=Y2
      ITZ3=Z2+1
DO 230 X3=X2,GRANRES
  DO 220 Y3=ITY3,GRANRES
    DO 210 Z3=ITZ3,GRANRES
      DY(1,2)=Y2-Y1
      DX(1,2)=X2-X1
      DZ(1,2)=Z2-Z1
      DY(1,3)=Y3-Y1
      DX(1,3)=X3-X1
      DZ(1,3)=Z3-Z1
      DY(2,3)=Y3-Y2
      DX(2,3)=X3-X2
      DZ(2,3)=Z3-Z2
      PROD=1
```

```

DO 150 J=1,2
  DO 140 K=J+1,3
    R(J,K)=QSQRT((DX(J,K)**2)+(DY(J,K)**2)+(DZ(J,K)**2))
    PROD=PROD*R(J,K)
140  CONTINUE
150  CONTINUE
    IF(PROD.NE.0) THEN
      COMP=COMP+1
      DO 130 J=1,2
        DO 120 K=J+1,3
          IF(DZ(J,K).EQ.0)THEN
            TETA=3.141592654d0/2d0
          ELSE
            G=QSQRT(DX(J,K)**2+DY(J,K)**2)
            TETA=QATAN(G/DZ(J,K))
          ENDIF
          D(J,K)=((3*(1-3*(QCOS(TETA))**2))/(2*R(J,K)**3))
          D(K,J)=((3*(1-3*(QCOS(TETA))**2))/(2*R(J,K)**3))
120  CONTINUE
130  CONTINUE
      DO 110 J=1,3
        DO 100 K=1,3
          DO 90 L=1,3
            IF((J.NE.K).AND.(J.NE.L).AND.(K.NE.L))THEN
              M4S2=M4S2+(D(J,K)**2)*(D(J,L)**2)
              M4S3=M4S3+(D(J,K)**2)*D(K,L)*D(J,L)
              M6S2=M6S2+((D(J,K))**4)*((D(J,L))**2)

```

```

M6S3=M6S3+((D(J,K)**4)*D(K,L)*D(J,L)
M6S4=M6S4+((D(J,K)**3)*((D(K,L)**2)*D(J,L)
M6S5=M6S5+((D(J,K)**3)*((D(J,L)**3)
M6S6=M6S6+((D(J,K)**2)*((D(J,L)**2)*((D(K,L)**2)
M8S2=M8S2+((D(J,K)**6)*((D(J,L)**2)
M8S3=M8S3+((D(J,K)**5)*((D(J,L)**3)
M8S4=M8S4+((D(J,K)**4)*((D(J,L)**4)
M8S5=M8S5+((D(J,K)**6)*D(J,L)*D(K,L)
M8S6=M8S6+((D(J,K)**5)*((D(J,L)**2)*D(K,L)
M8S7=M8S7+((D(J,K)**4)*((D(J,L)**3)*D(K,L)
M8S8=M8S8+((D(J,K)**4)*((D(J,L)**2)*((D(K,L)**2)
M8S9=M8S9+((D(J,K)**3)*((D(J,L)**3)*((D(K,L)**2)

```

```

ENDIF

```

```

90     CONTINUE

```

```

100    CONTINUE

```

```

110    CONTINUE

```

```

ENDIF

```

```

210    CONTINUE

```

```

      ITZ3=1

```

```

220    CONTINUE

```

```

      ITY3=1

```

```

230    CONTINUE

```

```

240    CONTINUE

```

```

250    CONTINUE

```

```

260    CONTINUE

```

```

      WRITE(10,*) GRANRES,COMP,M4S2,M4S3

```

```

      WRITE(10,*) M6S2,M6S3,M6S4,M6S5,M6S6

```

```
WRITE(10,*) M8S2,M8S3,M8S4,M8S5,M8S6,M8S7,M8S8,M8S9  
END
```

ANNEXE E

PROGRAMME POUR LE CALCUL NUMÉRIQUE DES MOMENTS PAR LA MÉTHODE 3

* Sommes réduites sur deux indices
IMPLICIT REAL*16 (A-H,O-Z)
INTEGER GRANRES,COMP,X1,Y1,Z1,X2,Y2,Z2,X3,Y3,Z3
INTEGER PROD,MID,J,K,L
REAL*16 H0, B6R11,B5R21,B4R31,B4R22,B4R11,B3R32,B3R21
REAL*16 B3R11,B2R31,B2R22,B2R21,B2R11,B1R41,B1R32,B1R31
REAL*16 B1R22,B1R21,R42,R31,R22,R21,R11,CAR1,CAR2,CAR3
REAL*16 CAR4,CAR5,BAR1,BAR2,BAR3,BAR4,BAR5,BAR6,BAR7
REAL*16 BAR8,BAR9,BAR10,BAR11,ET1,ET2,ETB1,ETB2,TRI1,TRI2
REAL*16 TRI3,TRI4,TRI5,TRI6,TRI7,TRI8,TRI9,TRI10,TRI11
REAL*16 DY(0:20,0:20),DX(0:20,0:20),DZ(0:20,0:20)
REAL*16 TETA ,D(0:20,0:20),R(0:20,0:20)
OPEN(UNIT=10,FILE='dan2in.dat')
GRANRES=5
H0=3.141592654Q0/2Q0
CAR1=0
CAR2=0
CAR3=0
CAR4=0
CAR5=0
BAR1=0
BAR2=0

BAR3=0
BAR4=0
BAR5=0
BAR6=0
BAR7=0
BAR8=0
BAR9=0
BAR10=0
BAR11=0
ET1=0
ET2=0
ETB1=0
ETB2=0
TRI1=0
TRI2=0
TRI3=0
TRI4=0
TRI5=0
TRI6=0
TRI7=0
TRI8=0
TRI9=0
TRI10=0
TRI11=0
COMP=0
MID=(GRANRES+1)/2
X1=MID
Y1=MID

Z1=MID
DO 260 X2=1,GRANRES
DO 250 Y2=1,GRANRES
DO 240 Z2=1,GRANRES
B6R11=0
B5R21=0
B4R31=0
B4R22=0
B4R11=0
B3R32=0
B3R21=0
B3R11=0
B2R22=0
B2R31=0
B2R21=0
B2R11=0
B1R41=0
B1R32=0
B1R31=0
B1R22=0
B1R21=0
R42=0
R31=0
R22=0
R21=0
R11=0
DO 230 X3=1,GRANRES
DO 220 Y3=1,GRANRES

```

DO 210 Z3=1,GRANRES
  DY(1,2)=Y2-Y1
  DX(1,2)=X2-X1
  DZ(1,2)=Z2-Z1
  DY(1,3)=Y3-Y1
  DX(1,3)=X3-X1
  DZ(1,3)=Z3-Z1
  DY(2,3)=Y3-Y2
  DX(2,3)=X3-X2
  DZ(2,3)=Z3-Z2
  PROD=1
DO 150 J=1,2
  DO 140 K=J+1,3
    R(J,K)=QSQRT((DX(J,K)**2)+(DY(J,K)**2)+(DZ(J,K)**2))
    PROD=PROD*R(J,K)
140  CONTINUE
150  CONTINUE
    IF(PROD.NE.0) THEN
      COMP=COMP+1
      DO 130 J=1,2
        DO 120 K=J+1,3
          IF(DZ(J,K).EQ.0)THEN
            TETA=3.141592654d0/2d0
          ELSE
            G=QSQRT(DX(J,K)**2+DY(J,K)**2)
            TETA=QATAN(G/DZ(J,K))
          ENDIF
          D(J,K)=((3*(1-3*(QCOS(TETA))**2))/(2*R(J,K)**3))

```

120 CONTINUE

130 CONTINUE

* "TRIANGLES"

$$B6R11=B6R11+D(1,2)**6*D(2,3)*D(1,3)$$

$$B5R21=B5R21+D(1,2)**5*D(2,3)*D(1,3)**2$$

$$B4R31=B4R31+D(1,2)**4*D(2,3)*D(1,3)**3$$

$$B4R22=B4R22+D(1,2)**4*D(2,3)**2*D(1,3)**2$$

$$B4R11=B4R11+D(1,2)**4*D(2,3)*D(1,3)$$

$$B3R32=B3R32+D(1,2)**3*D(2,3)**2*D(1,3)**3$$

$$B3R21=B3R21+D(1,2)**3*D(2,3)*D(1,3)**2$$

$$B3R11=B3R11+D(1,2)**3*D(2,3)*D(1,3)$$

$$B2R31=B2R31+D(1,2)**2*D(2,3)*D(1,3)**3$$

$$B2R22=B2R22+D(1,2)**2*D(2,3)**2*D(1,3)**2$$

$$B2R21=B2R21+D(1,2)**2*D(2,3)*D(1,3)**2$$

$$B2R11=B2R11+D(1,2)**2*D(2,3)*D(1,3)$$

$$B1R41=B1R41+D(1,2)*D(2,3)*D(1,3)**4$$

$$B1R32=B1R32+D(1,2)*D(2,3)**2*D(1,3)**3$$

$$B1R31=B1R31+D(1,2)*D(2,3)*D(1,3)**3$$

$$B1R22=B1R22+D(1,2)*D(2,3)**2*D(1,3)**2$$

$$B1R21=B1R21+D(1,2)*D(2,3)*D(1,3)**2$$

* "L"

$$R42=R42+D(1,3)**4*D(2,3)**2$$

$$R31=R31+D(1,3)**3*D(2,3)$$

$$R22=R22+D(1,3)**2*D(2,3)**2 \quad R21=R21+D(1,3)**2*D(2,3)$$

$$R11=R11+D(1,3)*D(2,3)$$

ENDIF

210 CONTINUE

220 CONTINUE

230 CONTINUE

* "TRIANGLES"

$$\text{TRI1}=\text{TRI1}+\text{B6R11}$$

$$\text{TRI2}=\text{TRI2}+\text{B5R21}$$

$$\text{TRI3}=\text{TRI3}+\text{B4R22}$$

$$\text{TRI4}=\text{TRI4}+\text{B4R31}$$

$$\text{TRI5}=\text{TRI5}+\text{B3R32}$$

$$\text{TRI6}=\text{TRI6}+\text{B4R11}$$

$$\text{TRI7}=\text{TRI7}+\text{B3R21}$$

$$\text{TRI8}=\text{TRI8}+\text{B2R22}$$

$$\text{TRI9}=\text{TRI9}+\text{B3R11}$$

$$\text{TRI10}=\text{TRI10}+\text{B2R21}$$

$$\text{TRI11}=\text{TRI11}+\text{B2R11}$$

* "CARRÉS"

$$\text{CAR1}=\text{CAR1}+\text{R21}*\text{R21}$$

$$\text{CAR2}=\text{CAR2}+\text{R42}*\text{R11}$$

$$\text{CAR3}=\text{CAR3}+\text{R31}*\text{R31}$$

$$\text{CAR4}=\text{CAR4}+\text{R31}*\text{R22}$$

$$\text{CAR5}=\text{CAR5}+\text{R22}*\text{R22}$$

* "CARRÉS BARRÉS"

$$\text{BAR1}=\text{BAR1}+\text{B2R11}*\text{R11}$$

$$\text{BAR2}=\text{BAR2}+\text{B1R21}*\text{R11}$$

$$\text{BAR3}=\text{BAR3}+\text{B1R41}*\text{R11}$$

$$\text{BAR4}=\text{BAR4}+\text{B1R32}*\text{R11}$$

$$\text{BAR5}=\text{BAR5}+\text{B1R31}*\text{R21}$$

$$\text{BAR6}=\text{BAR6}+\text{B1R22}*\text{R21}$$

$$\text{BAR7}=\text{BAR7}+\text{B2R31}*\text{R11}$$

$$\text{BAR8}=\text{BAR8}+\text{B2R22}*\text{R11}$$

```

BAR9=BAR9+B2R21*R21
BAR10=BAR10+B3R21*R11
BAR11=BAR11+B4R11*R11
* "ÉTOILES"
ET1=ET1+R22*R11*R11
ET2=ET2+R21*R21*R11
* "ÉTOILES BARRÉES"
ETB1=ETB1+B2R11*R11*R11
ETB2=ETB2+B1R21*R11*R11
240     CONTINUE
250     CONTINUE
260     CONTINUE
WRITE(10,*) GRANRES,COMP,TRI1,TRI2,TRI3,TRI4,TRI5,TRI6,TRI7
WRITE(10,*) TRI8,TRI9,TRI10,TRI11,CAR1,CAR2,CAR3,CAR4,CAR5
WRITE(10,*) BAR1,BAR2,BAR3,BAR4,BAR5,BAR6,BAR7,BAR8,BAR9
WRITE(10,*) BAR10,BAR11,ET1,ET2,ETB1,ETB2
END

```

ANNEXE F

ÉVALUATION DE L'ERREUR SUR LA VALEUR NUMÉRIQUE DES MOMENTS

L'erreur sur les valeurs numériques des moments a été estimée à partir des données pour le huitième moment. Puisque le calcul du huitième moment implique le plus grand nombre de spins en corrélation, l'erreur la plus importante se trouve sur cette valeur. Les valeurs numériques qui apparaissent au tableau 21 ont été obtenues à l'aide du programme présenté à l'annexe E. L'erreur d'arrondi (*roundoff error*) cumulée sur une somme calculée à l'aide de ce programme peut être estimée par $\sqrt{N}\epsilon_m$ où N est le nombre d'opérations arithmétiques effectuées et ϵ_m est la précision de la machine (*machine accuracy*). Les nombres réels étant représentés avec un longueur de mot de 32 bits, ϵ_m est typiquement de l'ordre de 3×10^{-8} (30). L'évaluation d'une somme réduite de trois indices sur un réseau cubique dont la largeur est $L = 9$ nécessite l'exécution d'environ 4×10^8 opérations arithmétiques. L'erreur d'arrondi cumulée sur cette somme est donc:

$$\sqrt{N}\epsilon_m = \sqrt{4 \times 10^8} * 3 \times 10^{-8} = 6 \times 10^{-4}$$

Puisque les termes du huitième moment impliquent en moyenne un produit de deux sommes réduites dont la valeur moyenne est 3200, l'erreur sur ces termes est donnée par:

$$\frac{\partial y}{y} = \sqrt{\left(\frac{\partial u}{u}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{v}\right)^2}$$

$$\partial y = \sqrt{2 \left(\frac{6 \times 10^{-4}}{3200} \right)^2 * (3200)^2} = 3$$

Cette valeur donne l'erreur sur un terme du huitième moment. Étant donné que le huitième moment est la somme de 91 termes semblables, l'erreur totale sur sa valeur est donnée par:

$$\partial y = \sqrt{(\partial u)^2 + (\partial v)^2}$$

$$\partial y = \sqrt{91 * (3)^2} = 29$$

Puisque la valeur apparaissant dans le tableau 21 est la racine huitième du huitième moment, on obtient finalement une erreur de:

$$\frac{\partial y}{y} = \frac{1}{8} * \frac{\partial u}{u}$$

$$\partial y = \frac{1}{8} * \frac{29}{691503} * 5,37 = 3 \times 10^{-5}$$

L'erreur sur la valeur présentée dans le tableau 21 est donc négligeable.

BIBLIOGRAPHIE

1. J.H. VAN VLECK. Phys. Rev. 74, 1168 (1948).
2. S.J. KNAK JENSEN et E. KJAERGAARD HANSEN. Phys. Rev. B 7, 2910 (1973).
3. F. LADO, J.D. MEMORY et G.W. PARKER. Phys. Rev. B 4, 1406 (1971).
4. G.W. PARKER. Phys. Rev. B 2, 2453 (1970).
5. S. LACELLE. Adv. Magn. Reson. 16, 173 (1991).
6. R. BERSOHN et T.P. DAS. Phys. Rev. 130, 98 (1963).
7. A. ABRAGAM. Les principes du magnétisme nucléaire. Presses Universitaires de France, Paris, 1961, chap. 4.
8. G.W. CANTERS et C.S. JOHNSON. J. Magn. Reson. 6, 1 (1972).
9. W.F. WURZBACH et S. GADE. Phys. Rev. B 6, 1724 (1972).
10. M. ENGELSBURG et I.J. LOWE. Phys. Rev. B 10, 822 (1974).
11. C.P. SLICHTER. Principles of Magnetic Resonance, 3^e Éd. Springer, New-York, 1990, chap. 3.
12. M.H.L. PRYCE et K.W.H. STEVENS. Proc. Phys. Soc. London A63, 36 (1950).
13. J.G. MUGA et R.D. LEVINE. Molec. Phys. 67, 1225 (1989).
14. E. AMBLER, J.C. EISENSTEIN et J.F. SCHOOLEY. J. Math. Phys. 3, 118 (1962).
15. C. COHEN-TANNOUJJI, B. DIU et F. LANOË. Mécanique Quantique I. Hermann, Paris, 1973, 890 p.
16. R. J. FATEMAN. J. Symbolic. Comp. 13, 545 (1992)
17. S. WOLFRAM. Mathematica, A system for doing mathematics by computer, 2e éd.

Addison-Wesley, New York, 1991, 961 p.

18. J. C. CULIOLI. Introduction à Mathematica, 2e éd. Édition Marketing, Paris, 1993, 237 p.
19. T. B. BAHDER. Mathematica for scientists and engineers. Addison-Wesley, New York, 1995, 846 p.
20. S. WAGON. Mathematica in action. W.H. Freeman and Company, New York, 1991, 419 p.
21. G. W. SLATER. *Dans Simulations numériques en physique. Édité par L. Lewis et al. Université de Sherbrooke, 1993, vol. 1, p. 117.*
22. S. LACELLE et L. TREMBLAY. J. Chem. Phys. 98, 3642 (1993)
23. D.E. BARNAAL et I.J. LOWE. Phys. Rev. 148, 328 (1966).
24. I.J. LOWE et R.E. NORBERG. Phys. Rev. 107, 46 (1957).
25. D.E. O'REILLY et TUNG TSANG. Phys. Rev. 6, 2639 (1962).
26. F. HARARY. Trans. Amer. Math. Soc. 78, 445 (1955)
27. C. BERGE. Principes de combinatoire. Dunod, Paris, 1968, chap. 4 et 5.
28. M. BEHZAD et G. CHARTRAND. Introduction to the theory of graphs. Allyn and Bacon, Boston, 1971, chap. 18.
29. V. KRISHNAMURTHY, Combinatorics: theory and applications. Halsted Press, New York, 1986, chap. 2.
30. W.H. PRESS et al. Numerical recipes in Pascal: The art of scientific computing. Cambridge University Press, New York, 1989, section 1.3.