

# **UNE INTRODUCTION A LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE**

Serge AKOKA

## **CHAPITRE 10 : INTRODUCTION AU FORMALISME DES OPERATEURS-DENSITE**

# Table des matières

## Chapitre 10

Introduction au formalisme des opérateurs-densité.....	1
10.1. Rappels de Mécanique Quantique .....	1
10.1.1. Généralités .....	1
10.1.2. Notion d'Opérateur .....	2
10.1.3. Mesure d'une Grandeur $A$ .....	3
10.1.4. Les opérateurs associés au moment angulaire .....	3
10.1.5. Evolution d'un système dans le temps .....	4
10.1.6. Relations de commutation .....	4
10.1.7. Opérateur densité.....	5
10.2. Système constitué d'une population de spins $\frac{1}{2}$ non couplés.....	6
10.2.1. Description du système .....	6
10.2.2. Etat d'équilibre .....	7
10.2.3. Interaction de $\mu$ avec $B_0$ .....	7
10.2.4. Interaction avec un champ radiofréquence .....	7
10.2.5. Description de l'évolution du système au cours d'une séquence à une impulsion .....	7
10.3. Système constitué d'une population de deux spins $\frac{1}{2}$ faiblement couplés.....	9
10.3.1. Description du système .....	9
10.3.2. Etat d'équilibre.....	10
10.3.3. Interaction de $\mu$ avec $B_0$ et interaction entre les spins.....	10
10.3.4. Description de l'évolution du système au cours d'une séquence à une impulsion .....	11
10.3.5. Description de l'évolution du système au cours d'une séquence d'écho de spin .....	13
10.3.6. Description de l'évolution du système au cours d'une séquence INEPT .....	16
10.4. Pour aller plus loin .....	18
Annexe : Tableau de commutation pour les opérateurs produits d'un système IS.....	19

# Chapitre 10

## Introduction au formalisme des opérateurs-densité

Dans les chapitres précédents nous avons pu décrire l'évolution d'un système de spins dans différentes situations sans faire appel à un formalisme quantique. Toutefois, la plupart des expériences de RMN multi-impulsionnelle ne peuvent être rigoureusement analysées qu'en utilisant la mécanique quantique. Le formalisme de l'opérateur-densité, que nous allons introduire dans ce chapitre, est probablement l'outil le plus simple d'utilisation permettant d'atteindre cet objectif.

### 10.1. Rappels de Mécanique Quantique

#### 10.1.1. Généralités

L'état d'un système est décrit par une fonction d'onde  $\psi$  également appelée fonction d'état.

En utilisant la notation de Dirac, la fonction  $\psi$  sera représentée par les vecteurs :

$$\psi \equiv |\psi\rangle \quad \text{et} \quad \psi^* \equiv \langle\psi|$$

où  $\psi^*$  désigne le conjugué complexe de  $\psi$ .

$$|\psi\rangle = \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \dots \end{bmatrix} \text{ est appelé "vecteur ket"}$$

et

$$\langle\psi| = [C_1^* \quad C_2^* \quad \dots] \text{ est appelé "vecteur bra".}$$

Et avec comme définition du produit scalaire :

$$\langle\varphi|\psi\rangle = \int \varphi_{(x)}^* \cdot \psi_{(x)} \cdot dx$$

Tout état peut être décrit comme la combinaison linéaire d'états de base :

$$|\psi\rangle = \sum_i C_i \cdot |i\rangle$$

Par exemple : pour un spin  $\frac{1}{2}$  les états de base sont les états  $|\alpha\rangle$  et  $|\beta\rangle$ .

Les fonctions de base  $|i\rangle$  sont indépendantes du temps. L'évolution du système est donc décrite par l'évolution des coefficients  $C_i$  qui sont par ailleurs des nombres complexes.

### 10.1.2. Notion d'Opérateur

Afin d'illustrer la notion d'opérateur prenons l'exemple de l'opération de dérivation. Nous pouvons définir l'opérateur :

$$\widehat{D}_x = \frac{\partial}{\partial x}$$

Si la fonction  $g(x)$  est la dérivée de la fonction  $f(x)$  nous pouvons écrire :

$$|g(x)\rangle = \widehat{D}_x |f(x)\rangle = \frac{\partial |f(x)\rangle}{\partial x}$$

Dans le cas de la dérivée seconde, l'opérateur  $\widehat{D}_x^2$  va s'écrire :

$$\widehat{D}_x^2 |f(x)\rangle = \widehat{D}_x (\widehat{D}_x |f(x)\rangle) = \frac{\partial^2 |f(x)\rangle}{\partial x^2}$$

A tout observable  $A$  (Grandeur mesurable pour le système étudié) est associé un opérateur  $\widehat{A}$ .

Par exemple, l'hamiltonien  $\widehat{H}$  est associé à l'énergie.

L'opérateur  $\widehat{A}$  peut être représenté sous forme matricielle dans la base des vecteurs  $|i\rangle$ . Les coefficients de la matrice correspondante sont donnés par l'équation 10-1.

$$a_{ij} = \langle i | \widehat{A} | j \rangle \quad (10-1)$$

L'opérateur  $\widehat{A}$  associé à une grandeur physique  $A$  vérifie pour les états  $|\varphi_n\rangle$  :

$$\widehat{A} |\varphi_n\rangle = \lambda_n \cdot |\varphi_n\rangle$$

avec :  $|\varphi_n\rangle$  vecteurs propres et  $\lambda_n$  valeurs propres. Les  $\lambda_n$  sont des nombres réels.

Par exemple, pour  $f(x) = \sin(a \cdot x)$  :

$$\widehat{D}_x^2 |f(x)\rangle = -a^2 \cdot |f(x)\rangle$$

donc :  $f(x)$  est un vecteur propre de l'opérateur  $\widehat{D}_x^2$  avec comme valeur propre  $-a^2$ .

Ainsi, les niveaux d'énergie d'un système vérifient :

$$\widehat{H} |\varphi_n\rangle = E_n \cdot |\varphi_n\rangle$$

Par ailleurs, pour tout opérateur  $\widehat{A}$ , il est possible de définir un opérateur exponentiel  $e^{\widehat{A}}$ .

Les opérateurs exponentiels  $e^{\widehat{A}}$  vérifient :

$$e^{\hat{A}} |\varphi_n\rangle = e^{\lambda_n} \cdot |\varphi_n\rangle$$

$e^{\hat{A}}$  a donc les mêmes valeurs propres que  $\hat{A}$ .

### 10.1.3. Mesure d'une Grandeur A

La valeur moyenne observée pour la grandeur  $A$  est obtenue à partir de l'expression suivante :

$$\langle A \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$$

Par exemple : l'énergie moyenne du système est donnée par :

$$\langle E \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$$

Par ailleurs, la probabilité,  $P_n$ , que la valeur de  $A$  soit  $\lambda_n$  (l'une des valeurs propres de l'opérateur  $\hat{A}$ ) est donnée par :

$$P_n = |\langle \varphi_n | \psi \rangle|^2$$

### 10.1.4. Les opérateurs associés au moment angulaire

Le moment angulaire  $I$  d'une particule de spin  $S$  est obtenu à partir des opérateurs :

$$\hat{I}^2, \hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z$$

$$\hat{I}^2 |\varphi_n\rangle = S \cdot (S + 1) \cdot |\varphi_n\rangle$$

$$\hat{I}_z |\varphi_n\rangle = m \cdot |\varphi_n\rangle \quad \text{avec } m \in [-S, +S]$$

Par exemple, pour  $S = 1/2$  :  $\hat{I}_z |\alpha\rangle = \frac{1}{2} \cdot |\alpha\rangle$  et  $\hat{I}_z |\beta\rangle = -\frac{1}{2} \cdot |\beta\rangle$

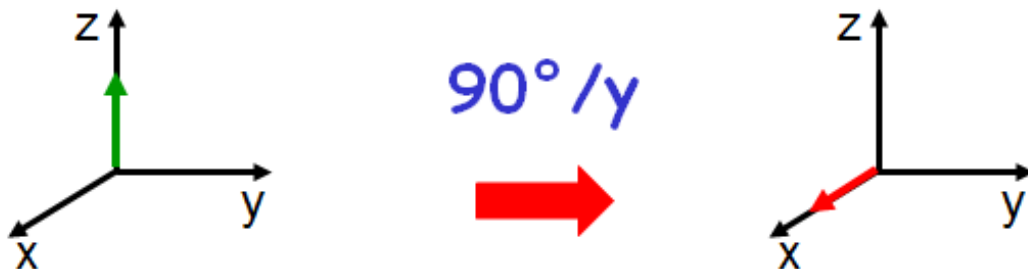


Figure 10-1 : Représentation vectorielle d'une rotation de 90° autour de l'axe y appliquée à  $I_z$ .

Les opérateurs exponentiels  $\hat{R}_x(\beta) = e^{-i\beta\hat{I}_x}$ ,  $\hat{R}_y(\beta) = e^{-i\beta\hat{I}_y}$  et  $\hat{R}_z(\beta) = e^{-i\beta\hat{I}_z}$  décrivent une rotation d'un angle  $\beta$  autour de l'axe considéré.

Ainsi la rotation représentée sur la figure 10-1 s'écrit :

$$\hat{R}_y(90^\circ) |I_z\rangle = |I_x\rangle$$

### 10.1.5. Evolution d'un système dans le temps

L'évolution d'un système au cours du temps est décrite par l'équation de Schrödinger de 2<sup>e</sup> espèce (dans cette équation, l'énergie est exprimée en Hz pour des raisons de commodité).

$$\frac{\partial |\psi\rangle_t}{\partial t} = -i \cdot \hat{H}_t |\psi\rangle_t \quad (10-2)$$

Lorsque  $\hat{H}$  est indépendant du temps, cette équation admet une solution de la forme :

$$|\psi\rangle_t = e^{-i \cdot \hat{H} \cdot t} \cdot |\psi\rangle_{t=0} \quad (10-3)$$

### 10.1.6. Relations de commutation

Si appliquer  $\hat{A}$  puis  $\hat{B}$  n'est pas équivalent à appliquer  $\hat{B}$  puis  $\hat{A}$  :

$$\hat{B} \hat{A} |\psi\rangle - \hat{A} \hat{B} |\psi\rangle = \hat{C} |\psi\rangle$$

On dit alors que les opérateurs  $\hat{A}$  et  $\hat{B}$  ne commutent pas.

$[\hat{B}, \hat{A}] = \hat{B} \hat{A} - \hat{A} \hat{B}$  est le commutateur de  $\hat{A}$  et  $\hat{B}$ .

Par exemple, réaliser une rotation de 90° autour de l'axe x du référentiel tournant suivie d'une rotation de 90° autour de l'axe y n'est pas équivalent à réaliser une rotation de 90° autour de l'axe y suivie d'une rotation de 90° autour de l'axe x (Figure 10-2).

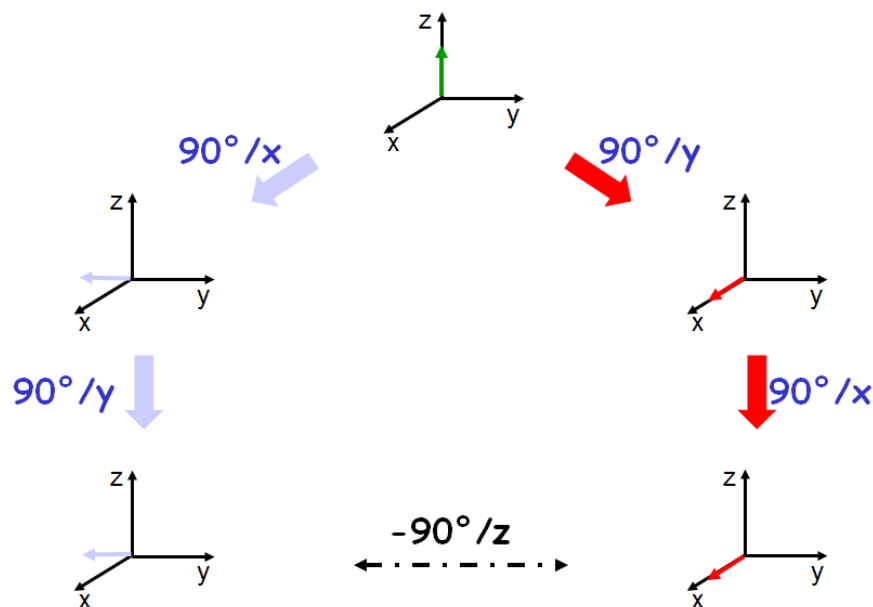


Figure 10-2 : Exemple de non-commutation. A gauche : une rotation de 90° autour de l'axe x du référentiel tournant suivie d'une rotation de 90° autour de l'axe y. A Droite : une rotation de 90° autour de l'axe y suivie d'une rotation de 90° autour de l'axe x. Ces deux opérations ne produisent pas le même résultat et la différence est une rotation de -90° autour de l'axe z.

La différence entre ces deux opérations est une rotation de 90° autour de l'axe z. Le commutateur de  $\hat{I}_x$  et  $\hat{I}_y$  ( $[\hat{I}_x, \hat{I}_y]$ ) est donc  $\hat{I}_z$ .

Les relations de commutation liées aux opérateurs associés au moment angulaire sont les suivantes :

$$[\hat{I}_x, \hat{I}_y] = i \cdot \hat{I}_z ; [\hat{I}_y, \hat{I}_z] = i \cdot \hat{I}_x ; [\hat{I}_z, \hat{I}_x] = i \cdot \hat{I}_y$$

On parle alors de commutation cyclique. Dans ce cas, les opérateurs exponentiels associés vérifient la relation suivante (dite « formule sandwich ») :

$$e^{-i \cdot \beta \cdot \hat{A}} \cdot \hat{B} \cdot e^{i \cdot \beta \cdot \hat{A}} = \hat{B} \cdot \cos(\beta) + \hat{C} \cdot \sin(\beta) \quad (10-4)$$

Par exemple :  $e^{-i \cdot \beta \cdot \hat{I}_x} \cdot \hat{I}_y \cdot e^{i \cdot \beta \cdot \hat{I}_x} = \hat{I}_y \cdot \cos(\beta) + \hat{I}_z \cdot \sin(\beta)$

ou :  $e^{-i \cdot \beta \cdot \hat{I}_x} \cdot \hat{I}_x \cdot e^{i \cdot \beta \cdot \hat{I}_x} = \hat{I}_x$

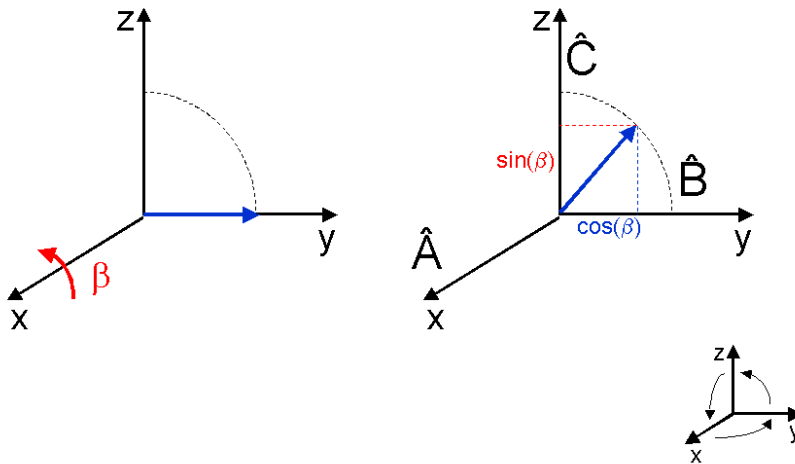


Figure 10-3 : Analogie entre une rotation et l'équation 10-4 (« formule sandwich »). Après rotation d'un angle  $\beta$  autour de x, un vecteur initialement dirigé suivant z présente deux composantes : l'une en  $\cos(\beta)$  suivant z et l'autre suivant y en  $\sin(\beta)$ . (la convention de sens de rotation est indiquée en bas à droite).

### 10.1.7. Opérateur densité

A partir des expressions de  $|\psi\rangle = \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \dots \end{bmatrix}$  et  $\langle\psi| = [C_1^* \quad C_2^* \quad \dots]$ , l'opérateur densité  $\hat{\sigma}$  est défini par :  $\hat{\sigma} = |\psi\rangle\langle\psi|$

La matrice associée, appelée matrice des densités, est donc composée des termes :

$$\sigma_{ij} = \overline{C_i \cdot C_j^*}$$

(la barre indique une moyenne sur l'ensemble des spins de l'échantillon)

Les termes diagonaux,  $\overline{C_i \cdot C_i^*} = |\overline{C_i}|^2$ , représentent les populations des différents niveaux d'énergie du système.

A l'équilibre, les termes non diagonaux ( $i \neq j$ ) ont une valeur nulle. Toutefois, une perturbation extérieure, telle qu'une onde radiofréquence, peut faire apparaître une cohérence entre les états  $|i\rangle$  et  $|j\rangle$ . Les termes  $\overline{C_i \cdot C_j^*}$  et  $\overline{C_j \cdot C_i^*}$  prennent alors une valeur non nulle.

A partir de l'expression de  $\hat{\sigma}$ , il est possible de démontrer :

$$\langle A \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \Leftrightarrow \langle A \rangle = Tr\{\hat{\sigma} \hat{A}\} \quad (10-5)$$

Par ailleurs l'évolution au cours du temps de l'opérateur densité est décrite par l'équation de Liouville-Von Neumann :

$$\frac{d\hat{\sigma}_t}{dt} = -i \cdot [\hat{\sigma}_t, \hat{H}_t] \quad (10-6)$$

(en exprimant l'énergie en Hz)

Lorsque  $\hat{H}$  est indépendant du temps, cette équation admet une solution de la forme :

$$\hat{\sigma}_t = e^{-i \cdot \hat{H} \cdot t} \cdot \hat{\sigma}_{t=0} \cdot e^{i \cdot \hat{H} \cdot t} \quad (10-7)$$

L'analyse d'une séquence d'impulsions à partir du formalisme de l'opérateur densité va donc s'effectuer en plusieurs étapes :

- découpage de la séquence en différentes périodes durant lesquelles il est possible de considérer que l'hamiltonien,  $\hat{H}$ , est indépendant du temps ;
- détermination de l'expression de  $\hat{H}$  pendant chacune de ces périodes ;
- détermination de l'expression de  $\hat{\sigma}$  à l'issue de chacune de ces périodes en utilisant l'équation 10-7 ;
- calcul de l'aimantation au cours de la période de détection, et donc du signal détecté, à l'aide de l'équation 10-5.

## 10.2. Système constitué d'une population de spins 1/2 non couplés

### 10.2.1. Description du système

Pour un spin 1/2 les états de base sont :  $|\alpha\rangle$  et  $|\beta\rangle$ .

Le système est donc décrit par une fonction d'état :  $|\psi\rangle_t = C_{\alpha(t)} \cdot |\alpha\rangle + C_{\beta(t)} \cdot |\beta\rangle$ ,

et la matrice densité s'écrit :  $\sigma = \begin{bmatrix} C_{\alpha} \cdot C_{\alpha}^* & C_{\alpha} \cdot C_{\beta}^* \\ C_{\beta} \cdot C_{\alpha}^* & C_{\beta} \cdot C_{\beta}^* \end{bmatrix}$

La matrice densité est une matrice 2x2, l'opérateur densité peut donc être exprimé sous forme d'une combinaison linéaire de 4 opérateurs. La base la plus « naturelle » est constituée de l'opérateur identité ( $\hat{E}$ ) et des opérateurs associés aux trois composantes du moment angulaire :  $\hat{E}$ ,  $\hat{I}_x$ ,  $\hat{I}_y$  et  $\hat{I}_z$ .



## 10.2.2. Etat d'équilibre

A l'équilibre :  $\overline{C_i \cdot C_i^*}$  = population du niveau  $i$  et  $\overline{C_i \cdot C_j^*} = 0$  pour  $i \neq j$ , donc :

$$\hat{\sigma}_{eq} = P_0 \cdot \hat{E} + \gamma \cdot \Delta \cdot \hat{I}_z \quad \text{avec : } \Delta = \frac{\hbar \cdot B_0}{k_B \cdot T}$$

## 10.2.3. Interaction de $\vec{\mu}$ avec $\vec{B}_0$

Dans le modèle vectoriel, l'énergie d'interaction entre le moment angulaire  $\vec{\mu}$  et le champ magnétique  $\vec{B}_0$  est donnée par :  $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$

L'hamiltonien de cette interaction est donc :

$$\hat{H}_0 = \omega_0 \cdot \hat{I}_z \quad (10-8)$$

(en exprimant l'énergie en Hz et avec :  $\omega_0 = -\gamma \cdot B_0 \cdot (1 - \sigma)$ )

d'où, deux niveaux d'énergie :  $E_\alpha = +\frac{1}{2} \cdot \omega_0$  et  $E_\beta = -\frac{1}{2} \cdot \omega_0$

## 10.2.4. Interaction avec un champ radiofréquence

De la même manière que précédemment, l'hamiltonien décrivant l'interaction entre  $\vec{\mu}$  et le champ radiofréquence  $\vec{B}_1$  est donné par :

$$\hat{H}_1 = \omega_1 \cdot \hat{I}_u \quad (10-9)$$

(à la résonance et en exprimant l'énergie en Hz)

Dans l'équation 10-9,  $u$  indique la phase de l'impulsion RF (axe du référentiel tournant selon lequel le champ  $\vec{B}_1$  est dirigé).

## 10.2.5. Description de l'évolution du système au cours d'une séquence à une impulsion

Considérons la séquence à une impulsion de la figure 10-4.

### \* Impulsion RF suivant l'axe $y$

Durant l'impulsion il est possible, en première approximation, de négliger l'interaction avec  $\vec{B}_0$ . Cela consiste en fait à supposer l'aimantation « à la résonance ». L'hamiltonien se réduit alors à  $\hat{H}_1$  et il est donc indépendant du temps durant la durée  $\tau$ .

L'opérateur densité juste après l'impulsion se déduit alors de l'opérateur densité juste avant l'impulsion en appliquant les équations 10-7 et 10-9.

$$\hat{\sigma}_1 = e^{-i \cdot \hat{H}_1 \cdot \tau} \cdot \hat{\sigma}_{eq} \cdot e^{i \cdot \hat{H}_1 \cdot \tau}$$

ou :

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_1 &= e^{-i \cdot \beta \cdot \hat{I}_y} \cdot \gamma \cdot \Delta \cdot \hat{I}_z \cdot e^{i \cdot \beta \cdot \hat{I}_y} \\ &= \gamma \cdot \Delta \cdot [\cos(\beta) \cdot \hat{I}_z + \sin(\beta) \cdot \hat{I}_x] \quad \text{car : } [\hat{I}_y, \hat{I}_z] = i \cdot \hat{I}_x \quad \text{et : } \beta = \omega_1 \cdot \tau \\ &= \gamma \cdot \Delta \cdot \hat{I}_x \quad \text{pour : } \beta = \frac{\pi}{2} \end{aligned}$$

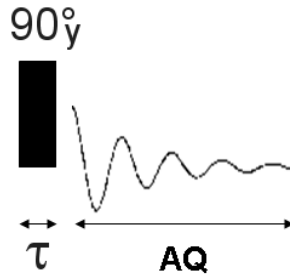


Figure 10-4 : Séquence à une impulsion. Pendant le délai  $\tau$  l'hamiltonien se réduit (en première approximation) à  $\hat{H}_1$  alors que pendant AQ il vaut  $\hat{H}_0$ .

*\* Evolution en présence de  $\vec{B}_0$*

Durant la période d'acquisition du signal (AQ), l'hamiltonien se réduit alors à  $\hat{H}_0$  et il est donc indépendant du temps. L'opérateur à l'instant  $t$  après le début de l'acquisition se déduit alors de l'opérateur densité juste après l'impulsion ( $t=0$ ) en appliquant les équations 10-7 et 10-8.

$$\hat{\sigma}_2 = e^{-i.\hat{H}_0.t} . \hat{\sigma}_1 . e^{i.\hat{H}_0.t}$$

ou :

$$\hat{\sigma}_2 = e^{-i.\theta.\hat{I}_z} . \gamma . \Delta . \hat{I}_x . e^{i.\theta.\hat{I}_z}$$

$$= \gamma . \Delta . [\cos(\theta) . \hat{I}_x + \sin(\theta) . \hat{I}_y] \quad \text{car : } [\hat{I}_z, \hat{I}_x] = i . \hat{I}_y \quad \text{et : } \theta = \omega_0 . t$$

*\* Détection du signal*

Le signal détecté est proportionnel à l'aimantation transversale au moment de la détection. L'équation 10-5 permet de calculer cette aimantation suivant chacun des axes du référentiel tournant. Cela conduit à :

$$S_x = k . Tr\{\hat{\sigma}_2 . \hat{I}_x\} \quad (10-10)$$

et

$$S_y = k . Tr\{\hat{\sigma}_2 . \hat{I}_y\} \quad (10-11)$$

d'où :

$$S_x = k . \gamma . \Delta . [\cos(\theta) . Tr\{\hat{I}_x . \hat{I}_x\} + \sin(\theta) . Tr\{\hat{I}_y . \hat{I}_x\}]$$

$$= \frac{k}{2} . \gamma . \Delta . \cos(\gamma . B_0 . t) \quad \text{car : } [\hat{I}_x, \hat{I}_x] = \frac{1}{4} . \hat{E} \quad \text{et : } [\hat{I}_y, \hat{I}_x] = \hat{O}$$

et :

$$S_y = k . \gamma . \Delta . [\cos(\theta) . Tr\{\hat{I}_x . \hat{I}_y\} + \sin(\theta) . Tr\{\hat{I}_y . \hat{I}_y\}]$$

$$= \frac{k}{2} . \gamma . \Delta . \sin(\gamma . B_0 . t) \quad \text{car : } [\hat{I}_y, \hat{I}_y] = \frac{1}{4} . \hat{E} \quad \text{et : } [\hat{I}_x, \hat{I}_y] = \hat{O}$$

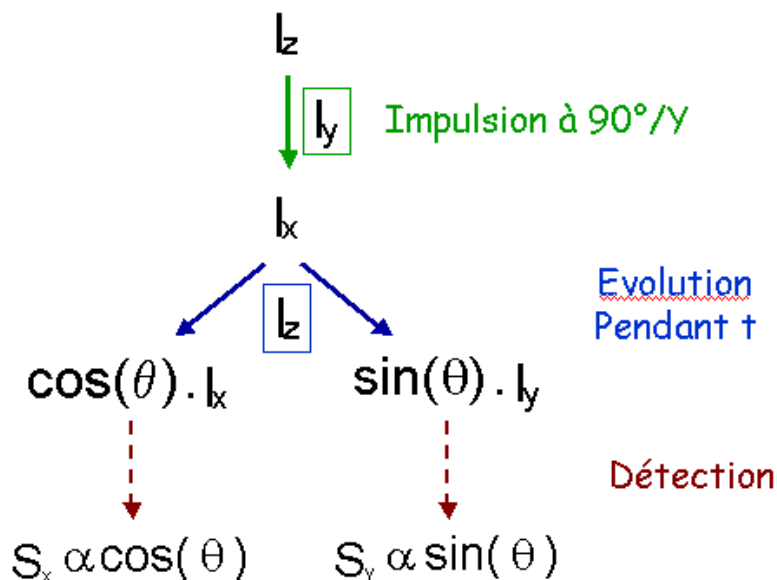


Figure 10-5 : Résumé de l'analyse d'une séquence à une impulsion (telle que celle de la figure 10-4) à partir du formalisme de l'opérateur densité pour une population de spins  $\frac{1}{2}$  non couplés. ( $\theta = \omega_0 \cdot t$ ).

Les résultats ci-dessus sont bien évidemment en accord avec ce qui est obtenu à partir du modèle vectoriel. La figure 10-5 résume l'analyse d'une séquence à une impulsion à partir du formalisme de l'opérateur densité.

Le signal détecté suivant l'axe u à l'instant t est directement proportionnel au poids de l'opérateur  $\hat{I}_u$  dans l'expression de  $\hat{\sigma}$  à cet instant.

### 10.3. Système constitué d'une population de deux spins $\frac{1}{2}$ faiblement couplés

Nous allons maintenant considérer un ensemble de spin  $\frac{1}{2}$  présentant deux déplacements chimiques et un couplage au premier ordre (couplage faible).

#### 10.3.1. Description du système

Pour deux spins  $\frac{1}{2}$ , les états de base sont :  $|\alpha\alpha\rangle$ ,  $|\alpha\beta\rangle$ ,  $|\beta\alpha\rangle$ ,  $|\beta\beta\rangle$ .

Le système est donc décrit par une fonction d'état :

$$|\psi\rangle_t = C_{\alpha\alpha(t)} \cdot |\alpha\alpha\rangle + C_{\alpha\beta(t)} \cdot |\alpha\beta\rangle + C_{\beta\alpha(t)} \cdot |\beta\alpha\rangle + C_{\beta\beta(t)} \cdot |\beta\beta\rangle,$$

et la matrice densité s'écrit : 
$$\sigma = \begin{bmatrix} C_{\alpha\alpha} \cdot C_{\alpha\alpha}^* & C_{\alpha\alpha} \cdot C_{\alpha\beta}^* & C_{\alpha\alpha} \cdot C_{\beta\alpha}^* & C_{\alpha\alpha} \cdot C_{\beta\beta}^* \\ C_{\alpha\beta} \cdot C_{\alpha\alpha}^* & C_{\alpha\beta} \cdot C_{\alpha\beta}^* & C_{\alpha\beta} \cdot C_{\beta\alpha}^* & C_{\alpha\beta} \cdot C_{\beta\beta}^* \\ C_{\beta\alpha} \cdot C_{\alpha\alpha}^* & C_{\beta\alpha} \cdot C_{\alpha\beta}^* & C_{\beta\alpha} \cdot C_{\beta\alpha}^* & C_{\beta\alpha} \cdot C_{\beta\beta}^* \\ C_{\beta\beta} \cdot C_{\alpha\alpha}^* & C_{\beta\beta} \cdot C_{\alpha\beta}^* & C_{\beta\beta} \cdot C_{\beta\alpha}^* & C_{\beta\beta} \cdot C_{\beta\beta}^* \end{bmatrix}.$$

La matrice densité est une matrice 4x4, l'opérateur densité peut donc être exprimé sous forme d'une combinaison linéaire de 16 opérateurs. L'une des bases les plus utilisées est constituée par les opérateurs produits du type :

$$\boxed{\text{Opérateur Produit}} = \text{Nr} \times \boxed{\text{Opérateur Spin I}} \times \boxed{\text{Opérateur Spin S}}$$

où Nr est un coefficient de normalisation égal à 1 pour les opérateurs qui ne comportent de contribution que pour un seul des spins :

$$\hat{E}, \hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z, \hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$$

et Nr vaut 2 pour les opérateurs comportant une contribution pour les deux spins :

$$2\hat{I}_x\hat{S}_z, 2\hat{I}_y\hat{S}_z, 2\hat{I}_z\hat{S}_z, 2\hat{I}_z\hat{S}_x, 2\hat{I}_z\hat{S}_y$$

et

$$2\hat{I}_x\hat{S}_x, 2\hat{I}_x\hat{S}_y, 2\hat{I}_y\hat{S}_x, 2\hat{I}_y\hat{S}_y$$

### 10.3.2. Etat d'équilibre

A l'équilibre :  $\overline{C_i \cdot C_i^*}$  = population du niveau  $i$  et  $\overline{C_i \cdot C_j^*} = 0$  pour  $i \neq j$ , donc :

$$\hat{\sigma}_{eq} = P_0 \cdot \hat{E} + \gamma_I \cdot \Delta \cdot \hat{I}_z + \gamma_S \cdot \Delta \cdot \hat{S}_z \quad \text{avec : } \Delta = \frac{\hbar \cdot B_0}{k_B \cdot T}$$

### 10.3.3. Interaction de $\vec{\mu}$ avec $\vec{B}_0$ et interaction entre les spins

L'hamiltonien de l'interaction entre deux spins  $\frac{1}{2} I$  et  $S$  s'écrit :  $2\pi \cdot J_{IS} \cdot I_z S_z$ .

En absence de champs RF l'hamiltonien peut donc s'écrire :

$$\hat{H}_0 = \omega_0^I \cdot \hat{I}_z + \omega_0^S \cdot \hat{S}_z + 2\pi \cdot J_{IS} \cdot I_z S_z \quad (10-12)$$

(en exprimant l'énergie en Hz et avec :  $\omega_0^I = -\gamma_I \cdot B_0 \cdot (1 - \sigma_I)$ ,  $\omega_0^S = -\gamma_S \cdot B_0 \cdot (1 - \sigma_S)$  et  $J_{IS}$  constant de couplage caractérisant l'interaction entre les deux spins  $\frac{1}{2}$ )

d'où, quatre niveaux d'énergie :

$$E_{\alpha\alpha} = +\frac{1}{2} \cdot \omega_0^I + \frac{1}{2} \cdot \omega_0^S + \frac{1}{2} \cdot \pi \cdot J_{IS}$$

$$E_{\alpha\beta} = +\frac{1}{2} \cdot \omega_0^I - \frac{1}{2} \cdot \omega_0^S - \frac{1}{2} \cdot \pi \cdot J_{IS}$$

$$E_{\beta\alpha} = -\frac{1}{2} \cdot \omega_0^I + \frac{1}{2} \cdot \omega_0^S - \frac{1}{2} \cdot \pi \cdot J_{IS}$$

$$E_{\beta\beta} = -\frac{1}{2} \cdot \omega_0^I - \frac{1}{2} \cdot \omega_0^S + \frac{1}{2} \cdot \pi \cdot J_{IS}$$

### 10.3.4. Description de l'évolution du système au cours d'une séquence à une impulsion

#### \* Impulsion RF suivant l'axe y

Durant l'impulsion (et en négligeant l'interaction des spins entre eux et  $\vec{B}_0$ ) l'hamiltonien se réduit à :

$$\hat{H}_1 = \omega_1 \cdot \hat{F}_u \quad (10-13)$$

avec :  $\hat{F}_u = \hat{I}_u + \hat{S}_u$  pour une impulsion non-sélective suivant l'axe  $u$  ;

et :  $\hat{F}_u = \hat{I}_u$  ou  $\hat{S}_u$  pour une impulsion sélective suivant l'axe  $u$ .

$\hat{H}_1$  est donc indépendant du temps durant la durée  $\tau$  de l'impulsion et l'opérateur densité juste après l'impulsion se déduit alors de l'opérateur densité juste avant l'impulsion en appliquant les équations 10-7 et 10-13.

$$\hat{\sigma}_1 = e^{-i\hat{H}_1\tau} \cdot \hat{\sigma}_{eq} \cdot e^{i\hat{H}_1\tau}$$

Dans le cas d'une impulsion non-sélective suivant y,  $\hat{\sigma}_1$  s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_1 &= e^{-i\beta\hat{F}_y} \cdot (\gamma_I \cdot \Delta \cdot \hat{I}_z + \gamma_S \cdot \Delta \cdot \hat{S}_z) \cdot e^{i\beta\hat{F}_y} \\ &= e^{-i\beta\hat{I}_y} \cdot (\gamma_I \cdot \Delta \cdot \hat{I}_z) \cdot e^{i\beta\hat{I}_y} + e^{-i\beta\hat{S}_y} \cdot (\gamma_S \cdot \Delta \cdot \hat{S}_z) \cdot e^{i\beta\hat{S}_y} \\ &= \gamma_I \cdot \Delta \cdot [\cos(\beta) \cdot \hat{I}_z + \sin(\beta) \cdot \hat{I}_x] + \gamma_S \cdot \Delta \cdot [\cos(\beta) \cdot \hat{S}_z + \sin(\beta) \cdot \hat{S}_x] \end{aligned}$$

et donc, pour  $\beta = \frac{\pi}{2}$

$$\hat{\sigma}_1 = \gamma_I \cdot \Delta \cdot \hat{I}_x + \gamma_S \cdot \Delta \cdot \hat{S}_x$$

Il faut noter que dans ce calcul, l'ordre d'application de  $\hat{I}_y$  et  $\hat{S}_y$  est indifférent car ces deux opérateurs commutent.

Dans le cas d'une impulsion sélective sur I,  $\hat{\sigma}_1$  s'écrit :

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_1 &= e^{-i\beta\hat{I}_y} \cdot \gamma_I \cdot \Delta \cdot \hat{I}_z \cdot e^{i\beta\hat{I}_y} \\ &= \gamma_I \cdot \Delta \cdot [\cos(\beta) \cdot \hat{I}_z + \sin(\beta) \cdot \hat{I}_x] \\ &= \gamma_I \cdot \Delta \cdot \hat{I}_x \quad \text{pour : } \beta = \frac{\pi}{2} \end{aligned}$$

#### \* Evolution en présence de $\vec{B}_0$

Durant la période d'acquisition du signal (AQ), l'hamiltonien se réduit alors à  $\hat{H}_0$  et il est donc indépendant du temps. L'opérateur à l'instant t après le début de l'acquisition se déduit alors de l'opérateur densité juste après l'impulsion en appliquant les équations 10-7 et 10-12, d'où :

$$\hat{\sigma}_2 = e^{-i\hat{H}_0 t} \cdot \hat{\sigma}_1 \cdot e^{i\hat{H}_0 t}$$

et donc :

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_2 &= e^{-i\theta\hat{I}_z - 2\pi J_{IS} t \cdot \hat{I}_z \hat{S}_z} \cdot \gamma_I \cdot \Delta \cdot \hat{I}_x \cdot e^{i\theta\hat{I}_z + 2\pi J_{IS} t \cdot \hat{I}_z \hat{S}_z} \\ &= e^{-2\pi J_{IS} t \cdot \hat{I}_z \hat{S}_z} \cdot [e^{-i\theta\hat{I}_z} \cdot \gamma_I \cdot \Delta \cdot \hat{I}_x \cdot e^{i\theta\hat{I}_z}] \cdot e^{2\pi J_{IS} t \cdot \hat{I}_z \hat{S}_z} \end{aligned}$$

Là encore, l'ordre d'application de  $\hat{I}_z$  et  $\hat{I}_z\hat{S}_z$  est indifférent car ces deux opérateurs commutent.

En utilisant l'équation 10-4,  $\hat{\sigma}_2$  devient :

$$\begin{aligned}\hat{\sigma}_2 &= e^{-2\pi J_{IS}.t.\hat{I}_z\hat{S}_z} \cdot [\gamma_I \cdot \Delta \cdot (\cos(\theta) \cdot \hat{I}_x + \sin(\theta) \cdot \hat{I}_y)] \cdot e^{2\pi J_{IS}.t.\hat{I}_z\hat{S}_z} \\ \hat{\sigma}_2 &= e^{-2\pi J_{IS}.t.\hat{I}_z\hat{S}_z} \cdot [\gamma_I \cdot \Delta \cdot \cos(\theta) \cdot \hat{I}_x] \cdot e^{2\pi J_{IS}.t.\hat{I}_z\hat{S}_z} + e^{-2\pi J_{IS}.t.\hat{I}_z\hat{S}_z} \cdot [\gamma_I \cdot \Delta \cdot \sin(\theta) \cdot \hat{I}_y] \cdot e^{2\pi J_{IS}.t.\hat{I}_z\hat{S}_z} \\ &= \gamma_I \cdot \Delta \cdot [\cos(\theta) \cdot \cos(\varphi) \cdot \hat{I}_x + \cos(\theta) \cdot \sin(\varphi) \cdot 2\hat{I}_y\hat{S}_z + \sin(\theta) \cdot \cos(\varphi) \cdot \hat{I}_y - \sin(\theta) \cdot \sin(\varphi) \cdot 2\hat{I}_x\hat{S}_z]\end{aligned}$$

avec :  $\varphi = \pi \cdot J_{IS} \cdot t$  et en tenant compte de :  $[2\hat{I}_z\hat{S}_z, \hat{I}_x] = i \cdot 2\hat{I}_y\hat{S}_z$  et  $[2\hat{I}_z\hat{S}_z, \hat{I}_y] = -i \cdot 2\hat{I}_x\hat{S}_z$

Lors de l'évolution, l'état  $\hat{I}_x$  évolue en  $\hat{I}_x$  et  $\hat{I}_y$  sous l'effet de l'opérateur  $\hat{I}_z$  (déplacement chimique). De plus, l'état  $\hat{I}_x$  évolue en  $\hat{I}_x$  et  $\hat{I}_y\hat{S}_z$  et l'état  $\hat{I}_y$  évolue en  $\hat{I}_y$  et  $\hat{I}_x\hat{S}_z$ , sous l'effet de l'opérateur  $\hat{I}_z\hat{S}_z$  (couplage).

L'analogie avec la description de cette même évolution par le modèle vectoriel permet de proposer une représentation vectorielle de l'opérateur  $\hat{I}_y\hat{S}_z$  et par extension des opérateurs  $\hat{I}_x\hat{S}_z$ ,  $\hat{S}_x\hat{I}_z$  et  $\hat{S}_y\hat{I}_z$  (figure 10-6).

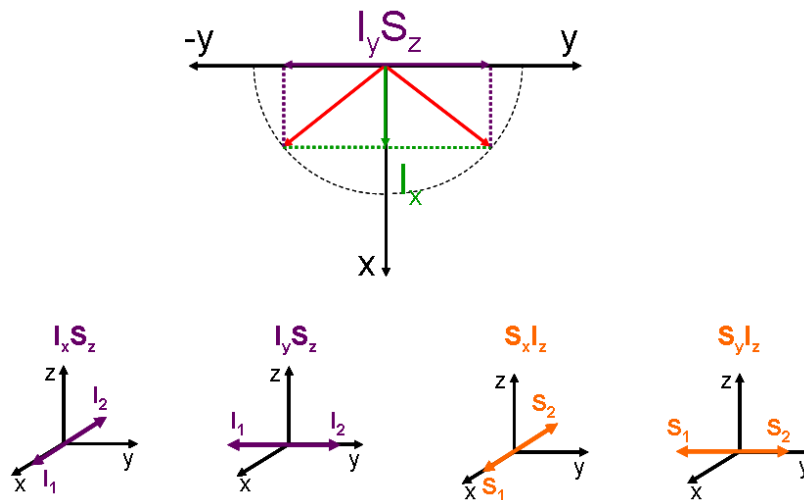


Figure 10-6 : Analogie entre l'évolution de l'état  $\hat{I}_x$  en  $\hat{I}_x$  et  $\hat{I}_y\hat{S}_z$  sous l'effet de l'opérateur  $\hat{I}_z\hat{S}_z$  et le modèle vectoriel correspondant. Cette analogie permet de proposer une représentation vectorielle de l'opérateur  $\hat{I}_y\hat{S}_z$  et par extension des opérateurs  $\hat{I}_x\hat{S}_z$ ,  $\hat{S}_x\hat{I}_z$  et  $\hat{S}_y\hat{I}_z$

### \* Détection du signal

Le signal détecté est proportionnel à l'aimantation transversale au moment de la détection.

L'équation 10-5 permet de calculer cette aimantation suivant chacun des axes du référentiel tournant. Ce qui conduit à :

$$S_x = k \cdot \text{Tr}\{\hat{\sigma}_2 \cdot \hat{I}_x\} \quad \text{et} \quad S_y = k \cdot \text{Tr}\{\hat{\sigma}_2 \cdot \hat{I}_y\}$$

Et en tenant compte de :  $[\hat{I}_x, \hat{I}_x] = [\hat{I}_x, \hat{I}_x] = \frac{1}{4} \cdot \hat{E}$

et :  $[\hat{I}_x, \hat{I}_y] = [\hat{I}_y, \hat{I}_x] = [\hat{I}_x \hat{I}_u, \hat{I}_x] = [\hat{I}_y \hat{I}_u, \hat{I}_y] = \hat{O}$

$$S_x = k \cdot \gamma_I \cdot \Delta \cdot \cos(\theta) \cdot \cos(\varphi) \quad (10-14)$$

$$S_y = k \cdot \gamma_I \cdot \Delta \cdot \sin(\theta) \cdot \cos(\varphi) \quad (10-15)$$

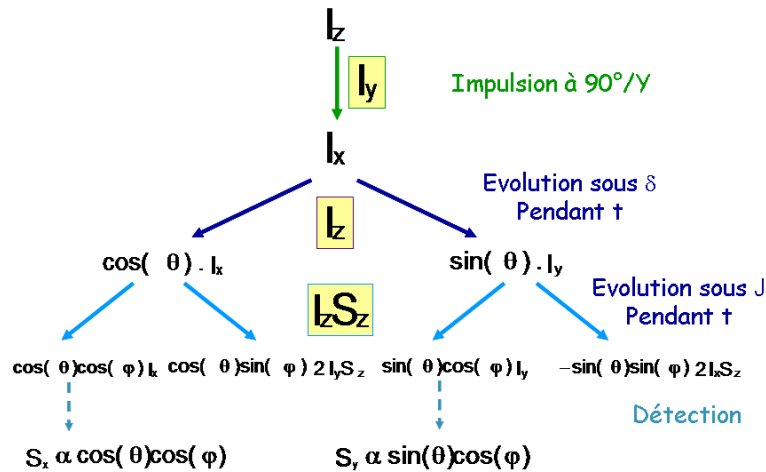


Figure 10-7 : Résumé de l'analyse d'une séquence à une impulsion (telle que celle de la figure 10-4) à partir du formalisme de l'opérateur densité pour un système de deux spins couplés. ( $\theta = \omega_0 t$  et  $\varphi = \pi \cdot J_{IS} \cdot t$ ).

Les résultats ci-dessus sont bien évidemment en accord avec ce qui est obtenu à partir du modèle vectoriel. La figure 10-7 résume l'analyse d'une séquence à une impulsion à partir du formalisme de l'opérateur densité.

### 10.3.5. Description de l'évolution du système au cours d'une séquence d'écho de spin

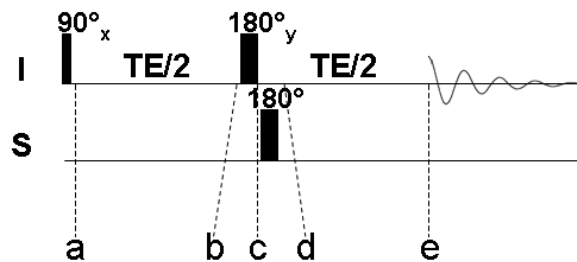


Figure 10-8 : Séquence d'écho de spin. Pendant les périodes d'évolution, l'hamiltonien se limite à  $\hat{H}_0$  (Eq. 10-12). Pendant les impulsions RF, l'hamiltonien se réduit, en première approximation, à  $\hat{H}_1$  (Eq. 10-13).

Considérons la séquence d'écho de spin de la figure 10-8. Comme dans le cas d'une séquence à une impulsion, nous pouvons découper la séquence en périodes durant lesquelles l'hamiltonien est indépendant du temps. Pendant les périodes d'évolution, l'hamiltonien se limite à  $\hat{H}_0$  dont l'expression est donnée par l'équation 10-12. Pendant les impulsions RF, l'hamiltonien se réduit, en première approximation, à  $\hat{H}_1$  dont l'expression est donnée par l'équation 10-13.

Nous avons vu dans le traitement de la séquence à une impulsion que l'analyse par les opérateurs densité peut être résumée par un diagramme arborescent (figure 10-5 et 10-7). Ceci est toujours vrai et ce diagramme est en fait la manière la plus visuelle de pratiquer cette analyse. Ainsi, la figure 10-9 décrit l'analyse de la première partie de la séquence de la figure 10-8 (de l'instant a à l'instant b).

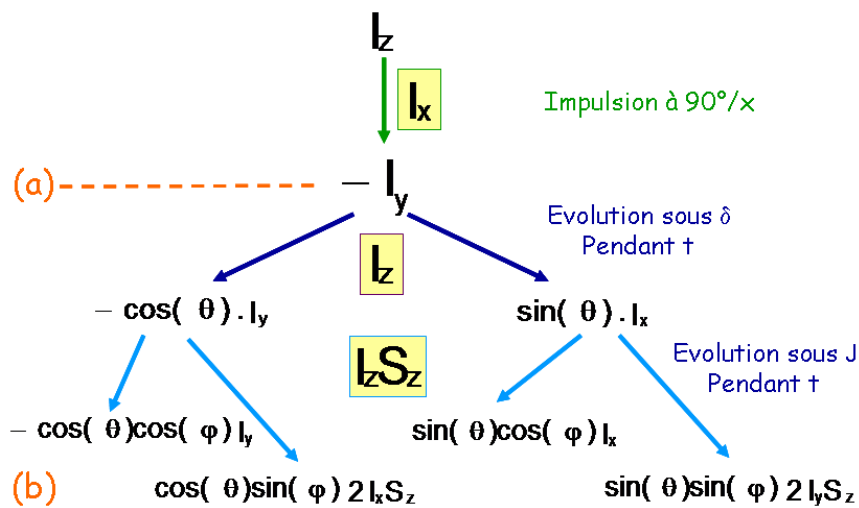


Figure 10-9 : Analyse de la première partie (a→b) de la séquence d'écho de spin de la figure 10-8 à partir du formalisme de l'opérateur densité pour un système de deux spins couplés ( $\theta = \omega_0 t$  et  $\varphi = \pi \cdot J_{IS} \cdot t$ ).

La figure 10-10 analyse l'effet des deux impulsions à  $180^\circ$  (de l'instant b à l'instant c). Lorsque l'opérateur qui décrit l'état initial commute avec l'opérateur qui décrit l'effet de l'impulsion, rien ne change (application de  $\hat{I}_y$  sur  $\hat{I}_y$  ou de  $\hat{I}_y$  sur  $\hat{I}_y \hat{S}_z$  par exemple).

Lorsque les deux opérateurs ne commutent pas, l'application de l'impulsion induit un changement de signe (application de  $\hat{I}_y$  sur  $\hat{I}_x$  ou de  $\hat{I}_y$  sur  $\hat{I}_x \hat{S}_z$  par exemple).

La figure 10-11 décrit l'analyse de la dernière partie de la séquence d'écho de spin présentée figure 10-8 (de l'instant c à l'instant d). Comme dans la première partie de la séquence seuls les opérateurs  $\hat{I}_z$  (pour le déplacement chimique) et  $\hat{I}_z \hat{S}_z$  (pour le couplage) sont appliqués. Le jeu des compensations conduit à l'élimination des termes en  $\hat{I}_x$  et en  $\hat{I}_y \hat{S}_z$ , ce qui traduit la refocalisation de l'effet des déplacements chimiques pour ce type d'écho de spin.



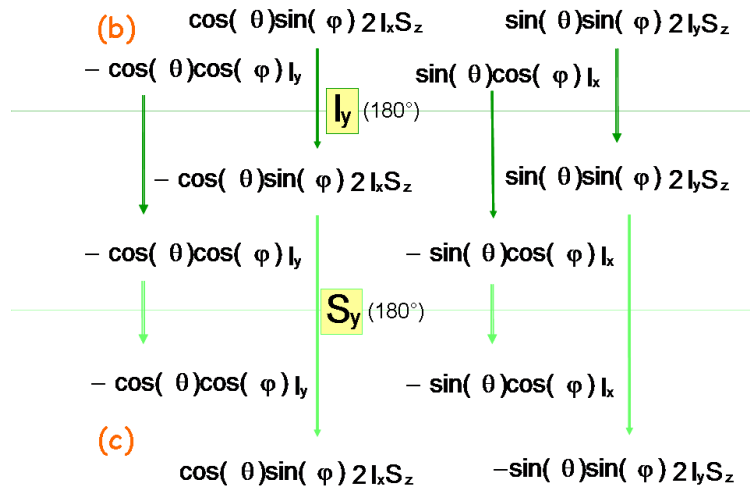


Figure 10-10 : Analyse, entre l'instant b et l'instant c, de la séquence d'écho de spin de la figure 10-8 à partir du formalisme de l'opérateur densité pour un système de deux spins couplés.

Pour  $\tau = \frac{1}{4J}$ ,  $\pi.J.\tau = \frac{\pi}{4}$  et donc :  $\cos(\varphi) = \sin(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2}}$  ; ce qui induit :  $\sigma_d = \gamma_I \cdot \Delta \cdot 2\hat{I}_x \hat{S}_z$

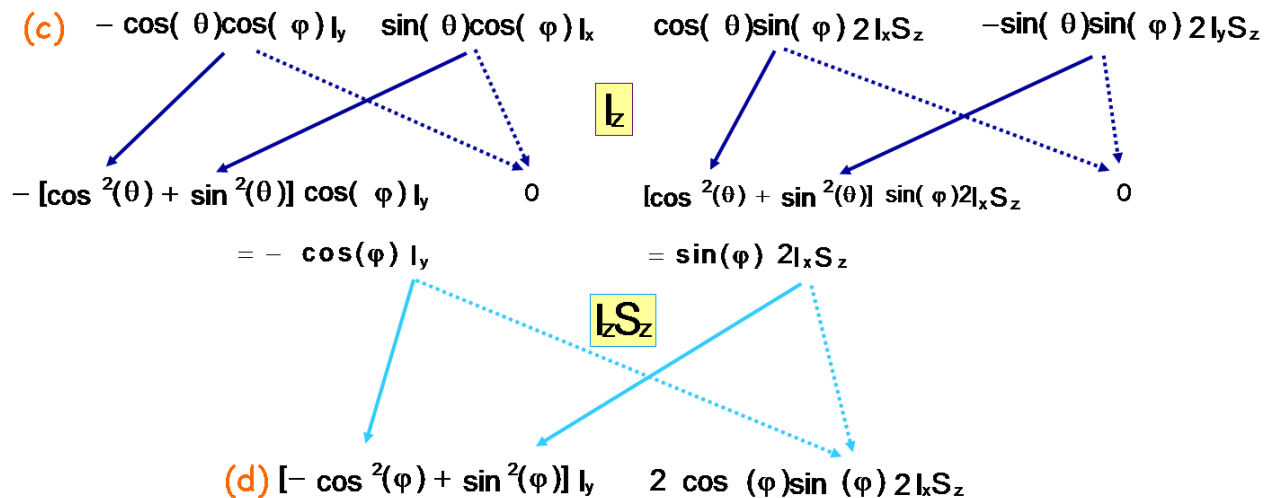


Figure 10-11 : Analyse, entre l'instant c et l'instant d, de la séquence d'écho de spin de la figure 10-8 à partir du formalisme de l'opérateur densité pour un système de deux spins couplés. ( $\theta = \omega_0 t$  et  $\varphi = \pi.J_{IS}.t$ ).

L'analyse de la période de détection du signal est décrite par la figure 10-12. Là encore, seuls les opérateurs  $\hat{I}_z$  et  $\hat{I}_z \hat{S}_z$  sont appliqués. L'équation 10-5 permet de calculer le signal effectivement détecté et comme précédemment celui-ci correspond aux coefficients des termes en  $\hat{I}_x$  et  $\hat{I}_y$  ; ce qui est une règle générale.

$$S_x = k \cdot \gamma_I \cdot \Delta \cdot \sin(\theta) \cdot \sin(\varphi) \quad (10-16)$$

$$S_y = k \cdot \gamma_I \cdot \Delta \cdot \cos(\theta) \cdot \sin(\varphi) \quad (10-17)$$

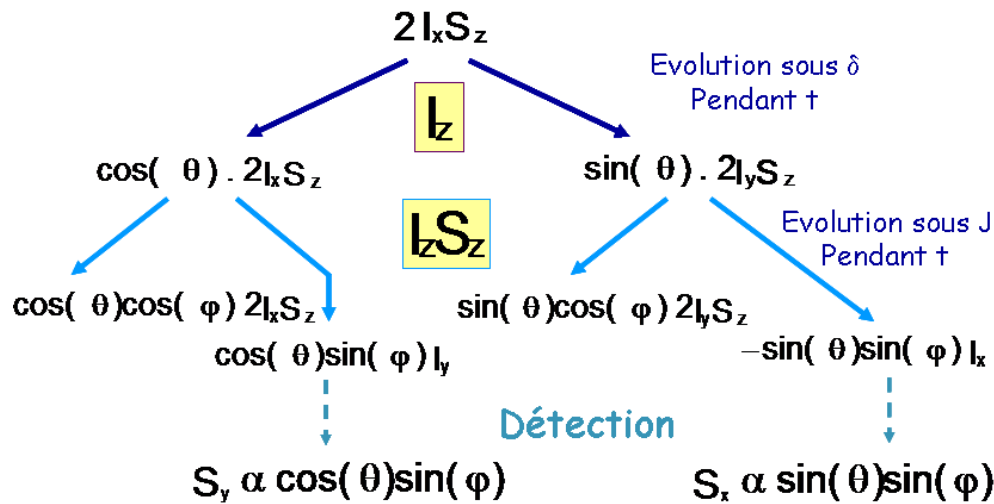


Figure 10-12 : Analyse, pour la période d'échantillonnage du signal, de la séquence d'écho de spin de la figure 10-8 à partir du formalisme de l'opérateur densité pour un système de deux spins couplés. ( $\theta = \omega_0 t$  et  $\varphi = \pi \cdot J_{IS} \cdot t$ ).

### 10.3.6. Description de l'évolution du système au cours d'une séquence INEPT

Considérons maintenant la séquence INEPT refocalisée (figure 10-13). Comme nous l'avons vu, cette séquence ne peut pas être analysée rigoureusement à l'aide du modèle vectoriel. En revanche, son analyse à l'aide des outils que nous venons d'introduire est relativement simple.

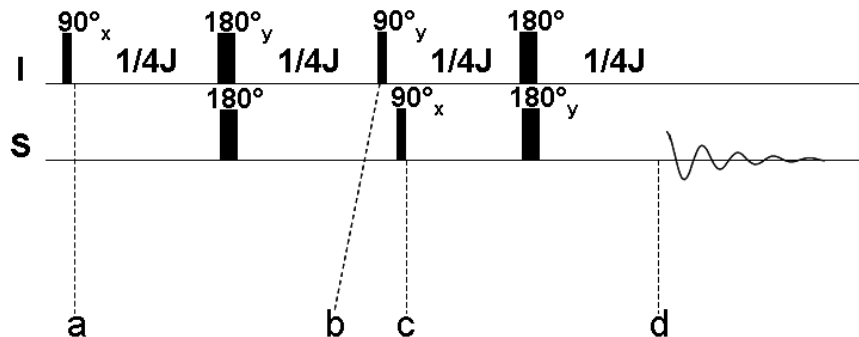


Figure 10-13 : Séquence INEPT refocalisée. Pendant les périodes d'évolution, l'hamiltonien se limite à  $\hat{H}_0$  (Eq. 10-12). Pendant les impulsions RF, l'hamiltonien se réduit, en première approximation, à  $\hat{H}_1$  (Eq. 10-13).

La première partie de cette séquence (jusqu'à l'instant b) est en fait un écho de spin tel que celui décrit plus haut (avec  $TE = \frac{1}{4J}$ ). L'opérateur densité à l'instant b est donc :

$$\sigma_b = \gamma_I \cdot \Delta \cdot 2\hat{I}_x \hat{S}_z$$

$$\begin{aligned} \sigma_b &= \gamma_I \cdot \Delta \cdot 2I_x S_z \\ &\quad \downarrow \boxed{I_y} \quad \text{Impulsion à } 90^\circ/\gamma \text{ sur I} \\ &= -\gamma_I \cdot \Delta \cdot 2I_z S_z \\ &\quad \downarrow \boxed{S_x} \quad \text{Impulsion à } 90^\circ/x \text{ sur S} \\ \sigma_c &= \underline{\gamma_I} \cdot \Delta \cdot 2I_z S_y \end{aligned}$$

Figure 10-14 : Analyse, entre l'instant b et l'instant c, de la séquence INEPT de la figure 10-13 à partir du formalisme de l'opérateur densité pour un système de deux spins couplés.

Entre b et c, seules deux impulsions à 90° sont appliquées (sur I et sur S respectivement), l'évolution de l'opérateur densité lors de ces deux impulsions est décrite par la figure 10-14.

La dernière partie de la séquence INEPT refocalisée (de c à d) est encore un écho de spin avec refocalisation de l'effet des déplacements chimiques. Il suffit donc d'appliquer l'opérateur  $\hat{I}_z \hat{S}_z$  durant cette période. L'analyse de cette partie de la séquence est décrite sur la figure 10-15.

$$\begin{aligned} \sigma_c &= \gamma_I \cdot \Delta \cdot 2I_z S_y \\ &\quad \downarrow \boxed{I_z S_z} \quad \begin{array}{l} \text{Evolution sous J} \\ \text{Pendant } 1/2J \\ \varphi = \pi \cdot J \cdot \frac{1}{2J} = \frac{\pi}{2} \end{array} \\ \sigma_d &= -\gamma_I \cdot \Delta \cdot S_x \end{aligned}$$

Figure 10-15 : Analyse, entre l'instant c et l'instant d, de la séquence INEPT de la figure 10-13 à partir du formalisme de l'opérateur densité pour un système de deux spins couplés.

L'analyse de la période de détection du signal est décrite par la figure 10-16. Les opérateurs  $\hat{S}_z$  et  $\hat{I}_z\hat{S}_z$  sont appliqués. L'équation 10-5 permet de calculer le signal effectivement détecté et comme précédemment celui-ci correspond aux coefficients des opérateurs décrivant l'aimantation transversale détectée, ici :  $\hat{S}_x$  et  $\hat{S}_y$ .

$$S_x = +k \cdot \gamma_I \cdot \Delta \cdot \cos(\theta) \cdot \cos(\varphi) \quad (10-18)$$

$$S_y = -k \cdot \gamma_I \cdot \Delta \cdot \sin(\theta) \cdot \cos(\varphi) \quad (10-19)$$

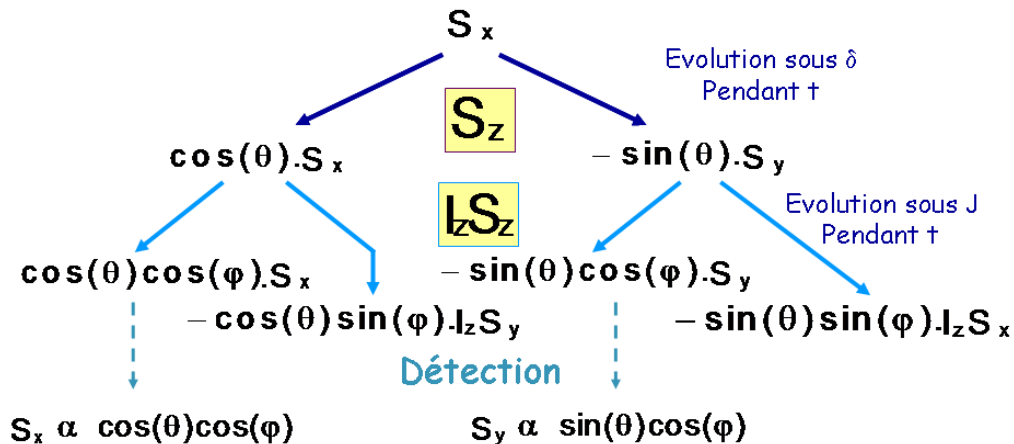


Figure 10-16 : Analyse, pour la période d'échantillonnage du signal, de la séquence INEPT refocalisée à partir du formalisme de l'opérateur densité pour un système de deux spins couplés. ( $\theta = \omega_0 t$  et  $\varphi = \pi \cdot J_{IS} \cdot t$ ).

Comme le montrent les équations 10-18 et 10-19, le signal est proportionnel à  $\gamma_I$  et non à  $\gamma_S$ . Entre c et d, la polarisation de  $I$  a été transférée sur  $S$ . Ce qui correspond à une observation des spins  $S$  avec une sensibilité augmentée d'un facteur  $\left(\frac{\gamma_I}{\gamma_S}\right)$  par rapport à une séquence à une impulsion.

#### 10.4. Pour aller plus loin

- La RMN : Concepts et méthodes. *Daniel Canet, Jean-Claude Boudel et Emmanuelle Canet Soulas*. Dunod, Paris, 2002. Chapitre 2 et annexes A1-1 et A2-1.
- SpinChoregraphy : Basic steps in high resolution NMR. *Ray Freeman*. Oxford University Press, Oxford, 1998. Chapitre 3.
- Spin dynamics : basic of nuclear magnetic resonance. *Malcolm H. Levitt*. Wiley, Chichester, 2001.
- Understanding NMR Spectroscopy, James Keeler, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2005. Chapitre 6 & 7.

## Annexe : Tableau de commutation pour les opérateurs produits d'un système IS

	$I_x$	$I_y$	$I_z$	$S_x$	$S_y$	$S_z$	$2I_zS_z$
$I_x$	0	$-I_z$	$I_y$	0	0	0	$2I_yS_z$
$I_y$	$I_z$	0	$-I_x$	0	0	0	$-2I_xS_z$
$I_z$	$-I_y$	$I_x$	0	0	0	0	0
$S_x$	0	0	0	0	$-S_z$	$S_y$	$2I_zS_y$
$S_y$	0	0	0	$S_z$	0	$-S_x$	$-2I_zS_x$
$S_z$	0	0	0	$-S_y$	$S_x$	0	0
$2I_zS_z$	$-2I_yS_z$	$2I_xS_z$	0	$-2I_zS_y$	$2I_zS_x$	0	0
$2I_xS_z$	0	$-2I_zS_z$	$2I_yS_z$	$-2I_xS_y$	$2I_xS_x$	0	$I_y$
$2I_yS_z$	$2I_zS_z$	0	$-2I_xS_z$	$-2I_yS_y$	$2I_yS_x$	0	$-I_x$
$2I_zS_x$	$-2I_yS_x$	$2I_xS_x$	0	0	$-2I_zS_z$	$2I_zS_y$	$S_y$
$2I_zS_y$	$-2I_yS_y$	$2I_xS_y$	0	$2I_zS_z$	0	$-2I_zS_x$	$-S_x$
$2I_xS_x$	0	$-2I_zS_x$	$2I_yS_x$	0	$-2I_xS_z$	$2I_xS_y$	0
$2I_xS_y$	0	$-2I_zS_y$	$2I_yS_y$	$2I_xS_z$	0	$-2I_xS_x$	0
$2I_yS_x$	$2I_zS_x$	0	$-2I_xS_x$	0	$-2I_yS_z$	$2I_yS_y$	0
$2I_yS_y$	$2I_zS_y$	0	$-2I_xS_y$	$2I_yS_z$	0	$-2I_yS_x$	0