

# Introduction au formalisme du produit d'opérateurs cartésiens

Jean-Marc Nuzillard

Master CSNM, Reims

Le formalisme du produit d'opérateurs cartésiens a pour but de prédire le résultat d'une expérience de RMN à l'aide d'une méthode algébrique simple (par rapport à d'autres méthodes...). En comparaison, le formalisme vectoriel est plus intuitif mais aussi de champ d'application plus limité. La partie du formalisme présentée ci-après permet d'interpréter un grand nombre d'expériences de RMN sauf celles qui font explicitement appel aux phénomènes de relaxation. Un grand nombre d'aspects de la RMN moderne peuvent ainsi être étudiés : RMN 2D, cyclage de phase, spectroscopie à multiple quanta, gradients de champ pulsés, imagerie..., et ceci à l'aide d'un formalisme unique.

L'état de l'ensemble des spins nucléaires d'un échantillon est assimilé à un système physique décrit par un objet mathématique, l'opérateur densité. Au cours d'une expérience de RMN, l'opérateur densité initial du système est modifié par une succession d'événements (impulsions de radio-fréquence, périodes d'évolution libre). Le signal détecté à l'issue de l'expérience se déduit de l'état du système calculé à chaque instant de l'enregistrement. Pour appliquer le formalisme du produit d'opérateurs cartésiens à un problème concret, il faut donc :

- définir le système de spins considéré
- écrire son état initial
- définir la succession des événements appliqués au système
- savoir comment chaque événement transforme l'opérateur densité
- savoir calculer le signal (et donc le spectre) à partir de l'état du système.

En mécanique quantique, un opérateur transforme une fonction d'onde en une autre fonction d'onde. Le choix d'une base de fonctions d'onde de spin permet de représenter un opérateur par une matrice appelée matrice densité, notée  $\sigma$ . Les calculs matriciels sont fastidieux et difficilement interprétables physiquement. Il est préférable de supprimer tout calcul matriciel en écrivant  $\sigma$  comme une combinaison linéaire d'un ensemble particulier de matrices de base (correspondant à des opérateurs de base). Une des bases possibles est celle des "produits d'opérateurs cartésiens". Il n'y a pas lieu de connaître la représentation explicite des matrices

de base, mais seulement leurs relations de commutation. Le commutateur de deux opérateurs  $A$  et  $B$  est un opérateur noté  $[A, B]$  et défini par :

$$[A, B] = AB - BA$$

Le produit  $AB$  correspond à l'application de  $B$  puis de  $A$ . Ainsi

$$\begin{aligned} [A, B] &= -[B, A] \\ [A, A] &= 0 \end{aligned}$$

On note

$$\{A, B\} = \frac{1}{i}[A, B]$$

## 1 Système à un noyau

### 1.1 Opérateurs de base

Les matrices des opérateurs de base sont les matrices de Pauli notées  $I_x$ ,  $I_y$  et  $I_z$ . Ce sont les matrices des opérateurs cartésiens liés à la mesure du moment cinétique en mécanique quantique. Tout état  $\sigma$  peut donc s'écrire

$$\sigma = a_x I_x + a_y I_y + a_z I_z$$

### 1.2 Relations de commutation

$$\begin{aligned} \{I_x, I_y\} &= I_z \\ \{I_y, I_z\} &= I_x \\ \{I_z, I_x\} &= I_y \end{aligned}$$

### 1.3 Etat d'équilibre du système

Il est représenté par :

$$\sigma_0 = \Delta p \cdot I_z$$

où  $\Delta p$  est la différence des populations des états  $+$  ( $m_s = +1/2$ ) et  $-$  ( $m_s = -1/2$ ). Ainsi,  $\sigma_0$  est proportionnel à  $\gamma B_0/T$ .

### 1.4 Opérateurs d'évolution

L'évolution d'un système est déterminée par l'opérateur hamiltonien qui décrit les actions subies. L'analyse du problème est effectuée implicitement dans le référentiel tournant. Un noyau isolé subit l'action de  $\vec{B}_0^{\text{eff}}$  pendant les périodes d'évolution libre et de  $\vec{B}_1$  pendant les impulsions (pas d'effet d'offset).

#### 1.4.1 Opérateur de déplacement chimique

Pour un noyau d'offset  $\Omega$  ( $\Omega = \omega - \omega^{\text{rf}}$ ), l'hamiltonien s'écrit

$$\mathcal{H} = \Omega I_z$$

Le terme d'"opérateur de déplacement chimique" est utilisé car l'offset et le déplacement chimique (exprimés dans la même unité) sont égaux à une constante additive près.

#### 1.4.2 Opérateurs d'impulsion RF

Une impulsion est définie par son intensité  $\Omega_1 = \gamma B_1^{\text{max}}$  et sa phase  $\phi$ . L'expression de l'opérateur hamiltonien correspondant dépend la phase :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \Omega_1 I_x & (\phi = 0) \\ \mathcal{H} &= \Omega_1 I_y & (\phi = \pi/2) \\ \mathcal{H} &= -\Omega_1 I_x & (\phi = \pi) \\ \mathcal{H} &= -\Omega_1 I_y & (\phi = -\pi/2) \end{aligned}$$

### 1.5 Evolution

L'application d'un hamiltonien  $\mathcal{H}$  constant pendant une durée  $t$  transforme l'état initial d'un système  $\sigma(0)$  en l'état  $\sigma(t)$  :

$$\sigma(0) \xrightarrow{(\mathcal{H}, t)} \sigma(t) = P(\sigma(0))$$

$P$  est une transformation linéaire.  $\mathcal{H}$  est de la forme  $\omega A$  où  $A$  est un opérateur cartésien. En écrivant

$$\sigma(0) = \sum_i \alpha_i B_i$$

où les  $B_i$  sont les opérateurs de base, alors, par linéarité de  $P$  :

$$\sigma(t) = \sum_i \alpha_i P(B_i)$$

Si  $\{A, B_i\} = 0$ , alors

$$P(B_i) = B_i$$

sinon,

$$P(B_i) = B_i \cos(\omega t) + \{A, B_i\} \sin(\omega t)$$

Cette règle indique qu'un opérateur de base  $B_i$  qui commute avec  $\mathcal{H}$  est invariant par application de  $\mathcal{H}$ . Dans le cas contraire le résultat est une combinaison de  $B_i$  et de son commutateur avec  $\mathcal{H}$ .

### 1.6 Mesure du signal de RMN

Si à un instant de la mesure du FID l'état du système est

$$\sigma = \alpha_x I_x + \alpha_y I_y + \alpha_z I_z$$

alors les composantes  $M_x$ ,  $M_y$  et  $M_z$  du vecteur aimantation macroscopique de l'échantillon  $\vec{M}$  sont proportionnelles à  $\alpha_x$ ,  $\alpha_y$  et  $\alpha_z$ , respectivement. On identifiera les signaux  $s_x$  et  $s_y$  détectables aux composantes transversales de  $\vec{M}$ .

$$\begin{aligned} s_x &= k \cdot \alpha_x \\ s_y &= k \cdot \alpha_y \end{aligned}$$

où  $k$  est une constante qui englobe les facteurs  $M_{z+}$  (proportionnel à  $\gamma$  et la fréquence de résonance du noyau (proportionnelle à  $\gamma B_0$ )). Le signal complexe s'écrit :

$$s = s_x + i s_y = k(\alpha_x + i \alpha_y)$$

### 1.7 Application

Une impulsion de phase  $\phi = \pi/2$  et de durée  $\tau$  est appliquée à un système à un spin d'offset  $\Omega$  pris dans son état d'équilibre. L'angle de nutation  $\beta = \Omega_1 \tau$  vaut  $\pi/2$ .

L'hamiltonien de l'impulsion est  $\Omega_1 I_y$ . Cet opérateur ne commute pas avec  $\sigma_0 = I_z$ , qui décrit l'état initial.

Après l'impulsion

$$\sigma_1 = \cos \beta I_z + \sin \beta \{I_y, I_z\} = I_x$$

L'instant  $t = 0$  correspond au début de l'enregistrement du FID. L'état du système  $\sigma(t)$  à l'instant  $t$  est obtenu en appliquant  $\mathcal{H} = \Omega I_z$  pendant le temps  $t$  à  $\sigma_1$ . Les opérateurs  $I_z$  et  $I_x$  ne commutent pas,

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \cos(\Omega t) I_x + \sin(\Omega t) \{I_z, I_x\} \\ &= \cos(\Omega t) I_x + \sin(\Omega t) I_y \end{aligned}$$

Le signal complexe  $s(t)$  vaut alors

$$s(t) = \cos(\Omega t) + i \sin(\Omega t) = \exp(i\Omega t)$$

Si on assimile  $s(t)$  à la position du vecteur aimantation dans le cadre du modèle vectoriel, on voit que  $\vec{M}$  tourne à la pulsation  $\Omega$  dans le plan transversal du référentiel tournant, à partir de l'axe  $Ox$  au temps  $t = 0$ .

Une description exacte de la relaxation sort du cadre de document. On tient compte de la relaxation transversale en multipliant  $s(t)$  par un facteur d'amortissement :

$$s(t) = \exp(i\Omega t) \exp(-t/T_2^*)$$

Le spectre est constitué d'une raie lorentzienne de fréquence  $\nu = \Omega/2\pi$ .

## 2 Système de deux noyaux couplés

Les moments cinétiques des deux noyaux sont désignés par I et S. Leur constante de couplage  $J_{IS}$  sera notée  $J$ , et leurs offsets  $\Omega_I$  et  $\Omega_S$ . Les opérateurs relatifs aux moments cinétiques des 2 noyaux sont  $I_x, I_y, I_z, S_x, S_y$  et  $S_z$ . Ces opérateurs sont suffisants pour décrire un système de deux noyaux *non* couplés.

### 2.1 Opérateurs de base

La base complète nécessaire dans le cas général contient 15 ( $4^2 - 1$ ) opérateurs :

$$\begin{aligned} &I_z, S_z, 2I_z S_z \\ &I_x, I_y, S_x, S_y \\ &2I_x S_z, 2I_y S_z, 2I_z S_x, 2I_z S_y \\ &2I_x S_x, 2I_y S_x, 2I_x S_y, 2I_y S_y \end{aligned}$$

Dans la notation  $2I_z S_z$ , le facteur 2 est introduit pour des raisons théoriques. Il ne s'agit pas du produit de  $I_z$  par  $S_z$  au sens de l'application successive d'opérateurs, mais d'un produit dit "externe" ou "tensoriel".

### 2.2 Relations de commutation

Les relations utiles sont :

$$\begin{aligned} \{I_i, S_j\} &= 0 \\ \{I_i, 2I_j S_k\} &= 2\{I_i, I_j\} S_k \\ \{2I_z S_z, I_i\} &= 2\{I_z, I_i\} S_z \\ \{2I_z S_z, 2I_i S_z\} &= \{I_z, I_i\} \\ \{2I_z S_z, 2I_{x,y} S_{x,y}\} &= 0 \end{aligned}$$

ainsi que celles obtenues en permutant I et S.

### 2.3 Etat initial

$$\sigma_0 = \Delta p(I)I_z + \Delta p(S)S_z$$

Pour un système homonucléaire :

$$\sigma_0 = \Delta p(I_z + S_z)$$

### 2.4 Opérateurs d'évolution

#### 2.4.1 Déplacement chimique

$$\mathcal{H} = \Omega_I I_z + \Omega_S S_z$$

#### 2.4.2 Couplage scalaire

$$\mathcal{H} = \pi J \cdot 2I_z S_z$$

Ceci n'est valable pour des systèmes homonucléaires que dans le cadre de l'approximation des couplages faibles.

#### 2.4.3 Evolution libre

$$\mathcal{H} = \Omega_I I_z + \Omega_S S_z + \pi J \cdot 2I_z S_z$$

#### 2.4.4 Impulsions

$$\begin{aligned} \text{sur } I &: \mathcal{H} = \pm\Omega_1(I)I_{x,y} \\ \text{sur } S &: \mathcal{H} = \pm\Omega_1(S)S_{x,y} \end{aligned}$$

### 2.5 Evolution

#### 2.5.1 $\mathcal{H}$ ne contient qu'un terme

$\mathcal{H}$  est de la forme  $\omega A$ . La règle du §1.5 s'applique.

## 2.5.2 $\mathcal{H}$ contient plusieurs termes

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^n \mathcal{H}_i \quad \text{avec} \quad \{\mathcal{H}_i, \mathcal{H}_j\} = 0$$

c'est-à-dire que tous les termes commutent entre eux. Appliquer  $\mathcal{H}$  pendant le temps  $t$  est équivalent à appliquer les  $\mathcal{H}_i$  successivement, chacun pendant le temps  $t$ . L'ordre d'application est sans importance :

$$\overrightarrow{(\mathcal{H}, t)} \iff \overrightarrow{(\mathcal{H}_1, t)} \dots \overrightarrow{(\mathcal{H}_i, t)} \dots \overrightarrow{(\mathcal{H}_n, t)}$$

## 2.6 Mesure du signal de RMN

À l'instant de la mesure l'état du système est

$$\sigma = \alpha_x I_x + \alpha_y I_y + \beta_x S_x + \beta_y S_y + \dots$$

### 2.6.1 Cas hétéronucléaire

Les signaux enregistrés proviennent de  $I$  ou de  $S$  mais pas des deux à la fois.

$$\begin{aligned} s(I) &= \alpha_x + i\alpha_y \\ s(S) &= \beta_x + i\beta_y \end{aligned}$$

### 2.6.2 Cas homonucléaire

Les signaux proviennent de  $I$  et de  $S$  :

$$s = s(I) + s(S)$$

## 2.7 Application

Un système hétéronucléaire I-S à l'équilibre subit une impulsion d'angle de nutation  $\pi/2$  et de phase  $\pi/2$  sur  $I$  seul.

Le terme  $\Delta p(S)S_z$  de  $\sigma_0$  n'est pas modifié par l'impulsion sur  $I$ , il commute avec tous les termes de l'opérateur d'évolution libre, et il ne fournit pas de signal détectable. Le terme  $I_z$  de l'état initial est transformé en  $\sigma_1 = I_x$  par l'impulsion (voir §1.7). L'opérateur  $I_x$  commute avec le terme  $S_z$  de l'hamiltonien d'évolution libre.

L'action de  $\Omega I_z$  sur  $I_x$  pendant le temps  $t$  conduit à  $I_x \cdot \cos(\Omega_I t) + I_y \cdot \sin(\Omega_I t)$ . Appliquer sur ce dernier  $\pi J I_z S_z$  pendant  $t$  donne :

$$\sigma(t) = I_x \cdot \cos(\Omega_I t) \cdot \cos(\pi J t) + I_y \cdot \sin(\Omega_I t) \cdot \cos(\pi J t) + \dots$$

Les termes non représentés ne conduisent pas à un signal observable. Le signal résultant est alors

$$\begin{aligned} s(t) &= \exp(i\Omega_I t) \cdot \cos(\pi J t) \\ &= \exp(i\Omega_I t) \cdot \frac{1}{2} \cdot (\exp(i\pi J t) + \exp(-i\pi J t)) \\ &= \frac{1}{2} [\exp(i(\Omega_I + \pi J)t) + \exp(i(\Omega_I - \pi J)t)] \end{aligned}$$

Le spectre comporte donc un doublet fait de deux raies d'intensité relative 1/2 (par rapport à un noyau non couplé). Les pulsations  $\Omega_I + \pi J$  et  $\Omega_I - \pi J$  correspondent aux fréquences de résonance  $\nu_I + J/2$  et  $\nu_I - J/2$ . Ce résultat est conforme au modèle vectoriel qui fait apparaître deux vecteurs tournant à ces mêmes fréquences.

## 3 Système à trois spins et généralisation

### 3.1 Opérateurs de base

Les trois spins nucléaires sont notés  $I$ ,  $S$  et  $L$ . Leurs offsets sont  $\Omega_I$ ,  $\Omega_S$  et  $\Omega_L$  et leurs constantes de couplage  $J_{IS}$ ,  $J_{IL}$  et  $J_{SL}$ . La base est constituée des opérateurs associés à chaque spin et de tous les produits de deux et trois opérateurs. Par exemple :

$$I_x \quad 2I_y L_z \quad 4I_x S_x L_y$$

Il y a au total 63 ( $4^3 - 1$ ) opérateurs de base.

### 3.2 Règles de commutation

Elles sont analogues à celles exposées au §2.2. Exemples :

$$\begin{aligned} \{I_x, 2S_y L_z\} &= 0 \\ \{S_y, 4I_x S_x L_x\} &= -4I_x S_z L_x \\ \{2I_z S_z, 2I_x L_y\} &= 4I_y S_z L_y \\ \{2I_z S_z, 4I_x S_x L_y\} &= 2S_y L_y \\ \{2I_z S_z, 4I_x S_x L_z\} &= 0 \end{aligned}$$

### 3.3 Etat initial

$$\sigma_0 = \Delta p(I)I_z + \Delta p(S)S_z + \Delta p(L)L_z$$

### 3.4 Opérateur d'évolution

#### 3.4.1 Evolution libre

$$\mathcal{H} = \Omega_I I_z + \Omega_S S_z + \Omega_L L_z + \pi J_{IS} . 2I_z S_z + \pi J_{IL} . 2I_z L_z + \pi J_{SL} . 2S_z L_z$$

dans le cadre de l'approximation des couplages faibles.

#### 3.4.2 Impulsions

$$\text{sur } I : \mathcal{H} = \pm \Omega_1 (I) I_{x,y}$$

$$\text{sur } S : \mathcal{H} = \pm \Omega_1 (S) S_{x,y}$$

$$\text{sur } L : \mathcal{H} = \pm \Omega_1 (L) L_{x,y}$$

### 3.5 Evolution

Voir §2.5.

### 3.6 Mesure du signal de RMN

A l'instant de la mesure l'état du système est

$$\sigma = \alpha_x I_x + \alpha_y I_y + \beta_x S_x + \beta_y S_y + \gamma_x L_x + \gamma_y L_y + \dots$$

Alors,

$$s(I) = \alpha_x + i\alpha_y$$

$$s(S) = \beta_x + i\beta_y$$

$$s(L) = \gamma_x + i\gamma_y$$

Les signaux des noyaux détectés simultanément sont additionnés.

### 3.7 Application

L'exemple du §2.7 est repris, mais  $I$  couple aussi avec le noyau  $L$ . L'état du système après l'impulsion sur  $I$  seul est  $I_x$ , plus des termes qui ne contribuent pas au signal. Les seuls termes de l'hamiltonien d'évolution libre qui ne commutent pas avec  $I_x$  sont  $\Omega_I I_z$ ,  $\pi J_{IS} . 2I_z S_z$  (comme au §2.7) et  $\pi J_{IL} . 2I_z L_z$ . A l'instant  $t$  de l'acquisition les seuls termes de  $\sigma_t$  qui contribuent au signal sont

$$\begin{aligned} & \cos(\pi J_{IS} t) . \cos(\pi J_{IL} t) . \cos(\Omega_I t) . I_x \\ \text{et} & \cos(\pi J_{IS} t) . \cos(\pi J_{IL} t) . \sin(\Omega_I t) . I_y \end{aligned}$$

Le signal issu de  $I$  est donc

$$s(t) = \cos(\pi J_{IS} t) . \cos(\pi J_{IL} t) . \exp(i\Omega_I t)$$

En développant les fonctions cosinus en somme d'exponentielles, on obtient une somme de quatre termes :

$$\begin{aligned} s(t) = & \frac{1}{4} [\exp(i(\Omega_I + \pi J_{IS} + \pi J_{IL})t) \\ & + \exp(i(\Omega_I + \pi J_{IS} - \pi J_{IL})t) \\ & + \exp(i(\Omega_I - \pi J_{IS} + \pi J_{IL})t) \\ & + \exp(i(\Omega_I - \pi J_{IS} - \pi J_{IL})t)] \end{aligned}$$

Le spectre est donc constitué de quatre raies d'intensités relatives 1/4 aux fréquences  $\nu \pm J_{IS} \pm J_{IL}$ , en accord avec la construction usuelle de la structure d'un doublet de doublets.

Si  $J_{IS} = J_{IL} = J$ , alors

$$\begin{aligned} s(t) &= \cos^2(\pi J t) . \exp(i\Omega_I t) \\ &= \frac{1}{4} [\exp(i(\Omega_I + 2\pi J)t) + 2\exp(i\Omega_I t) + \exp(i(\Omega_I - 2\pi J)t)] \end{aligned}$$

ce qui donne trois raies d'intensités relatives 1/4, 2/4, 1/4, aux fréquences  $\nu + J$ ,  $\nu$  et  $\nu - J$ , et qui correspondent à un triplet.

## 4 L'écho de spin

Un grand nombre de séquences d'impulsions utilisent des sous-séquences du type délai ( $\tau/2$ ) — impulsion(s) à 180 ° — délai ( $\tau/2$ ). Cette succession d'événements est nommée "écho de spin". Si l'hamiltonien qui agit pendant les délais comporte de nombreux termes, les calculs peuvent devenir inextricables. Il est possible d'aboutir au résultat en appliquant d'abord la ou les impulsions d'inversion (180 °) puis un hamiltonien *réduit* pendant le temps  $\tau$ .

### 4.1 L'hamiltonien réduit

Il se déduit de l'hamiltonien complet en ne conservant que les termes qui sont inchangés par action des impulsions d'inversion. L'analyse est simplifiée sachant qu'une impulsion d'angle de nutation  $\pi$  laisse une matrice de base invariante si les opérateurs associés commutent et la change dans son opposée dans le cas contraire.

#### 4.1.1 Système à un spin

Une impulsion  $\pi_{x,y}$  a un hamiltonien qui ne commute pas avec  $\Omega I_z$ . L'hamiltonien réduit est donc nul. Il suffit de prendre en compte uniquement l'impulsion d'inversion pour déterminer l'action de l'écho de spin.

### 4.1.2 Système à deux spins

$\mathcal{H}$  s'écrit :

$$\mathcal{H} = \Omega_I I_z + \Omega_S S_z + \pi J.2I_z S_z$$

Trois cas sont possibles :

– Inversion par  $\pi(I)$  seule. On a

$$\begin{aligned} \{I_{x,y}, I_z\} &\neq 0 \\ \{I_{x,y}, S_z\} &= 0 \\ \{I_{x,y}, 2I_z S_z\} &\neq 0 \end{aligned}$$

et donc  $\mathcal{H}_{\text{réd.}} = \Omega_S S_z$ .

– Inversion par  $\pi(S)$  seule. On a

$$\begin{aligned} \{S_{x,y}, I_z\} &= 0 \\ \{S_{x,y}, S_z\} &\neq 0 \\ \{S_{x,y}, 2I_z S_z\} &\neq 0 \end{aligned}$$

et donc  $\mathcal{H}_{\text{réd.}} = \Omega_I I_z$ .

– Inversion par  $\pi(I)$  et  $\pi(S)$ . On a

$$\begin{aligned} \{I_{x,y}, I_z\} \neq 0 &\quad \text{et} \quad \{S_{x,y}, I_z = 0\} \\ \{I_{x,y}, S_z\} = 0 &\quad \text{et} \quad \{S_{x,y}, S_z \neq 0\} \\ \{I_{x,y}, 2I_z S_z\} \neq 0 &\quad \text{et} \quad \{S_{x,y}, 2I_z S_z \neq 0\} \end{aligned}$$

et donc  $\mathcal{H}_{\text{réd.}} = \pi J.2I_z S_z$ , car ce terme est inversé une fois par  $I_{x,y}$  et remis à sa valeur initiale par  $S_{x,y}$ .

### 4.1.3 Système à trois spins

La méthode exposée ci-dessus s'applique de la même manière. Par exemple, l'écho de spin produit par des impulsions d'inversion sur les noyaux  $I$  et  $S$  correspond à un hamiltonien réduit

$$\mathcal{H}_{\text{réd.}} = \pi J.2I_z S_z + \Omega_L L_z$$

## 4.2 Le transfert d'aimantation

La séquence étudiée est décrite par la figure 1. Dans un premier temps on ne considère que l'aimantation initiale des noyaux  $I$ . Après la première impulsion on a  $\sigma = I_x$ . Cet état est inchangé par les impulsions d'inversion du premier écho de spin. L'hamiltonien réduit est le terme de couplage  $\pi J.2I_z S_z$ . Le produit  $\pi J \tau$  vaut  $\pi/2$

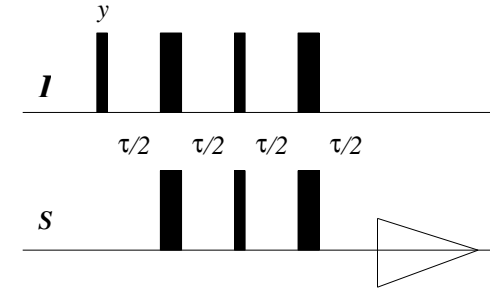


FIG. 1 – Séquence INEPT. Les barres vectorielles minces et épaisses correspondent aux impulsions d'angle de nutation  $\pi/2$  et  $\pi$ , respectivement. Les phases sont nulles sauf pour la première impulsion qui est de phase  $\pi/2$ , notée  $y$ . Le délai  $\tau$  vaut  $1/2J$ .

et donc l'écho de spin s'achève sur un état  $-2I_y S_z$ . Cet état est dit "état couplé de I" : un des opérateurs correspond à de l'aimantation transversale (ici,  $I_y$ ) et l'autre à de l'aimantation longitudinale (ici,  $S_z$ ). L'évolution libre d'un tel terme conduit à un doublet antiphase.

Le transfert d'aimantation proprement dit est l'action des deux impulsions d'angle  $\pi/2$  et de phase nulle sur cet état couplé du système. Une impulsion  $\pi_y(I)$  ne causerait pas de transfert, mais la création d'un état "à double quanta", du type  $2I_{x,y} S_{x,y}$ . A la fin du transfert l'état est  $2I_z S_y$ . Hormis le changement de signe, on voit que le noyau porteur initialement de l'état transversal présente maintenant un état longitudinal, et vice versa. Le second écho de spin conduit à l'état  $-S_x$ , dont l'évolution pendant l'acquisition du signal de  $S$  produit un doublet. Un champ de découplage hétéronucléaire appliqué sur  $I$  conduirait à un singulet. L'intensité du signal est proportionnelle à  $\gamma_I \gamma_S^2$ . Le signal qui serait obtenu par une simple séquence  $\pi/2(S)$  — acquisition aurait une intensité proportionnelle à  $\gamma_S^3$ . Si  $\gamma_I > \gamma_S$  on obtient par transfert d'aimantation un gain en sensibilité de  $\gamma_I/\gamma_S$ .

L'aimantation initiale du noyau  $S$  (le terme  $\Delta p(S) S_z$  dans  $\sigma_0$ ) se transforme avant acquisition en un état couplé de S. Un tel état ne produit pas de signal détectable si on découple en irradiant les noyaux  $I$ . En effet, l'hamiltonien d'évolution libre qui agit alors pendant l'acquisition est tronqué des opérateurs de couplage où  $I$  intervient. Un état couplé de  $S$  ne peut alors pas évoluer vers un état détectable ( $S_x$  ou  $S_y$ ).