

OPERADOR DE DENSIDAD. OPERADORES PRODUCTO*

Juan Carlos Paniagua
Departament de Química Física E3
Institut de Química Teòrica i Computacional (IQTC-UB)
Universitat de Barcelona



Dos Campus d'Excel·lència Internacional:
B:KC Barcelona Knowledge Campus **HUB** Health University of Barcelona Campus



Correo electrónico: jpaniagua@ub.edu

Marzo de 2005, revisado en febrero de 2012

Índice

1. Introducción	2
2. Estados puros. Función de onda	2
3. Operadores	3
4. Espacios de funciones de onda	3
5. Representaciones matriciales de operadores	5
6. Espacios de operadores	5
7. Estados mezcla. Operador de densidad	6
8. Protones no acoplados en un campo estático	7
8.1. Otra base del espacio de operadores	9
9. Matrices de densidad	10

*Este documento está sujeto a una licencia Creative Commons de tipo Reconocimiento-NoComercial-CompartirIgual (by-nc-sa) que permite copiarlo, distribuirlo, comunicarlo públicamente sin objetivos comerciales y crear obras derivadas distribuidas con esta misma licencia, siempre que especifique el autor y el nombre de la publicación original (véase <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/es/>).  El documento en formato PDF se encuentra depositado en el Dipòsit Digital de la Universitat de Barcelona, y puede descargarse a través de la página web <http://diposit.ub.edu/dspace/>

10. Evolución temporal del estado de un sistema	11
10.1. Protones no acoplados	13
10.1.1. Evolución libre	13
10.1.2. Evolución bajo pulsos	14
10.2. Núcleos de espín 1/2 acoplados débilmente	15
10.2.1. Productos de operadores cartesianos	15
10.2.2. Evolución libre	17
10.2.3. Evolución bajo pulsos	19
11. Detección (FID)	20
12. COSY de dos protones acoplados débilmente	23
13. Productos con operadores escalera	25
A. Bibliografía	27
B. Relaciones trigonométricas	27

1. Introducción

Las técnicas espectroscópicas proporcionan información sobre la materia utilizando la radiación electromagnética como sonda. En la mayor parte de los casos, la naturaleza cuántica de la materia juega un papel esencial en la interacción entre ésta y la radiación, por lo cual se ha de recurrir a la teoría cuántica para comprender dicha interacción y averiguar qué conviene medir y cómo extraer la máxima información posible de las medidas.

En esta lección introduciremos las bases mecanocuánticas de las reglas que se utilizan para analizar los experimentos de RMN. Partiremos casi de cero e introduciremos sólo las herramientas matemáticas indispensables para comprender el origen de dichas reglas. Aun así, dada la brevedad de la lección es probable que resulte difícil de seguir por un lector con poca formación previa en mecánica cuántica. Mi recomendación es que la lea sin prestar demasiada atención a los desarrollos matemáticos y analice con detenimiento las ecuaciones encuadradas hacia el final de la lección y los comentarios relativos a ellas, así como los textos que aparecen en letra cursiva. De este modo adquirirá una noción de la justificación de estas ecuaciones y verá que conducen a unas reglas sumamente fáciles de aplicar. Al lector con mayor formación teórica le animo a que lea también el texto, esperando encuentre algún enfoque poco convencional que le proporcione nuevas perspectivas sobre el tema. Cualquier crítica o sugerencia será bien recibida.

2. Estados puros. Función de onda

En mecánica clásica el estado de un sistema se puede identificar especificando los valores de un número suficiente de variables o propiedades del mismo. Por ejemplo, para una partícula basta especificar su posición y su velocidad en un instante determinado para, conociendo las fuerzas que actúan sobre ella, integrar la 2a ley de Newton y determinar su evolución. En cambio, la mecánica cuántica no permite conocer con precisión la posición y velocidad de una partícula en un instante, por lo que el procedimiento clásico no puede utilizarse para identificar su estado. Hechos como éste han conducido a la introducción de una herramienta matemática

nueva, las *funciones de onda*, para identificar estados¹: a cada estado de un sistema se le asocia una función de onda $|\Psi\rangle$ que lo describe completamente; es decir, contiene toda la información física que concierne a dicho estado. Para algunos estados, la función de onda queda determinada especificando los valores que toman ciertas propiedades; por ejemplo, la función de onda del estado (interno) de menor energía de un átomo de hidrógeno queda determinada especificando la energía total del átomo y las componentes de los momentos angulares de spin electrónico y nuclear sobre un eje arbitrario. Cuando conocemos la función de onda de un sistema decimos que éste se encuentra en un *estado puro*.

3. Operadores

La función de onda no es algo que podamos observar directamente, pero, a partir de ella, podemos determinar cualquier propiedad del sistema (cualquier *observable*). Para hacerlo necesitamos otra herramienta matemática que no existía en la física clásica: los *operadores*. A cada propiedad A de un sistema (momento magnético, energía total, etc.) se le asocia un operador \hat{A} que actúa sobre las funciones de onda de los estados del sistema. Cuando se aplica un operador sobre una función de onda se obtiene una nueva función (un ejemplo bien conocido es el operador derivada):

$$\hat{A}|\Psi\rangle = |\Phi\rangle$$

No detallaremos las reglas que permiten establecer el operador cuántico que corresponde a cada observable, pero mencionaremos que el operador asociado a la componente z del momento angular de espín de un núcleo se expresa en la forma $\hbar\vec{I}$ — \hbar es una constante con unidades de momento angular, de modo que \hat{I}_z es un operador adimensional²—, y \hat{H} es el operador asociado a la energía total de un sistema (operador *hamiltoniano*).

Cuando el resultado de aplicar un operador sobre una función es multiplicarla por una constante decimos que la función es *propia* del operador con *valor propio* igual a la constante. Por ejemplo, se puede comprobar que los valores propios de \hat{I}_z para un núcleo de spin $1/2$ son $1/2$ y $-1/2$, y las funciones de onda correspondientes se designan del siguiente modo:

$$\hat{I}_z|\Phi_\alpha\rangle = \frac{1}{2}|\Phi_\alpha\rangle \quad \hat{I}_z|\Phi_\beta\rangle = -\frac{1}{2}|\Phi_\beta\rangle \quad (1)$$

Los valores propios son los *únicos* resultados que pueden obtenerse cuando se mide el observable.

4. Espacios de funciones de onda

Las funciones de onda de un sistema forman un espacio *de Hilbert*, que es, esencialmente, un espacio vectorial con un producto escalar. Por ejemplo, las funciones de onda que describen los estados de espín de un protón constituyen un espacio de Hilbert de dimensión 2, y las funciones $|\Phi_\alpha\rangle$ y $|\Phi_\beta\rangle$ constituyen una base de dicho espacio, del mismo modo que los vectores unitarios \vec{u}_x y \vec{u}_y constituyen una base del plano xy (espacio \mathcal{R}^2). Esto quiere decir que cualquier vector \vec{V} del plano puede expresarse como combinación lineal de los vectores \vec{u}_x y \vec{u}_y :

$$\vec{V} = V_x\vec{u}_x + V_y\vec{u}_y$$

¹Aunque sería más correcto hablar de “vectores de estado” utilizaremos, en su lugar, el término más popular “funciones de onda”, el cual, en sentido estricto, designa una manera particular de representar los vectores de estado de sistemas en los que los observables posición y momento lineal sean relevantes.

²En ciertos sistemas de unidades, como las atómicas y las naturales, se adopta \hbar como unidad de momento angular, lo cual permite omitir esta constante en las expresiones en las que interviene.

donde V_x y V_y son las componentes del vector en dicha base. Del mismo modo, la función de onda que describe cualquier estado de espín $|\Psi\rangle$ de un protón puede expresarse como combinación lineal de las funciones de base $|\Phi_\alpha\rangle$ y $|\Phi_\beta\rangle$:

$$|\Psi\rangle = c_\alpha |\Phi_\alpha\rangle + c_\beta |\Phi_\beta\rangle \quad (2)$$

La base $\{\vec{u}_x, \vec{u}_y\}$ de \mathcal{R}^2 suele escogerse *ortonormal*; es decir, formada por vectores perpendiculares o *ortogonales* entre sí ($\vec{u}_x \cdot \vec{u}_y = 0$) y unitarios o *normalizados* ($\vec{u}_x \cdot \vec{u}_x = \vec{u}_y \cdot \vec{u}_y = 1$). Lo mismo ocurre con la base $\{|\Phi_\alpha\rangle, |\Phi_\beta\rangle\}$, aunque en este caso se utiliza la notación “bracket” para designar los productos escalares:

$$\langle \Phi_\alpha | \Phi_\beta \rangle = 0$$

$$\langle \Phi_\alpha | \Phi_\alpha \rangle = \langle \Phi_\beta | \Phi_\beta \rangle = 1$$

La proyección de un vector \vec{V} del plano sobre el eje x es un nuevo vector que tiene la dirección

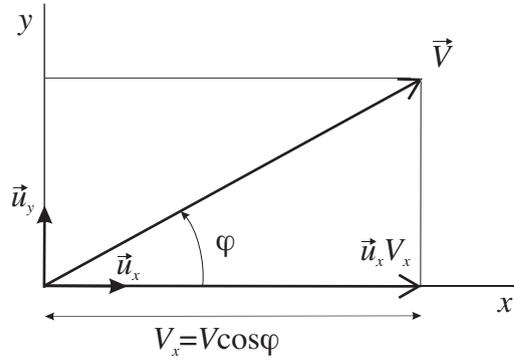


Fig. 1

del eje, y puede calcularse utilizando la expresión (fig. 1):

$$\vec{u}_x V_x = \vec{u}_x (V \cos \varphi) = \vec{u}_x (\vec{u}_x \cdot \vec{V})$$

Del mismo modo, la proyección de una función de onda $|\Psi\rangle$ sobre la “dirección” de la función de base $|\Phi_\alpha\rangle$ puede calcularse del siguiente modo:

$$|\Phi_\alpha\rangle \langle \Phi_\alpha | \Psi \rangle = \overbrace{|\Phi_\alpha\rangle \langle \Phi_\alpha |}^{\widehat{P}_\alpha} |\Psi\rangle \quad (3)$$

Diremos que $\widehat{P}_\alpha = |\Phi_\alpha\rangle \langle \Phi_\alpha |$ es el *operador de proyección* o *proyector* sobre la función de onda o estado $|\Phi_\alpha\rangle$.

En general, la teoría cuántica no permite predecir con certeza absoluta el resultado de una medida realizada sobre una molécula individual, pero sí el valor medio de muchas medidas realizadas en idénticas condiciones. Este promedio se conoce como *valor esperado* de la propiedad en el estado considerado: $\langle A \rangle_\Psi$, y puede calcularse a partir de la función de onda y del operador asociado al observable utilizando la siguiente “receta”: se aplica el operador \widehat{A} a la función $|\Psi\rangle$ y la nueva función resultante $|\Phi\rangle$ se multiplica escalarmente por $|\Psi\rangle$:

$$\langle A \rangle_\Psi = \langle \Psi | \widehat{A} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \Phi \rangle \quad (4)$$

5. Representaciones matriciales de operadores

Dada una base $\{|\Phi_1\rangle, \dots, |\Phi_n\rangle\}$ del espacio de funciones de onda, cualquier operador \hat{A} que actúe sobre las funciones (o vectores) de dicho espacio puede representarse mediante una matriz cuadrada del tipo:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} A_{11} & \dots & A_{1n} \\ \dots & \dots & \dots \\ A_{n1} & \dots & A_{nn} \end{pmatrix} \quad (5)$$

Si la base es ortonormal, los elementos de \mathbf{A} se calculan del siguiente modo:

$$\langle \Phi_k | \hat{A} | \Phi_l \rangle = A_{kl} \quad (6)$$

Por ejemplo, la matriz que representa el operador \hat{I}_z en la base $\{|\Phi_\alpha\rangle, |\Phi_\beta\rangle\}$ tendrá la forma:

$$\mathbf{I}_z = \begin{pmatrix} (I_z)_{\alpha\alpha} & (I_z)_{\alpha\beta} \\ (I_z)_{\beta\alpha} & (I_z)_{\beta\beta} \end{pmatrix} \quad (7)$$

donde

$$(I_z)_{\alpha\alpha} = \langle \Phi_\alpha | \hat{I}_z | \Phi_\alpha \rangle = \langle \Phi_\alpha | \frac{1}{2} | \Phi_\alpha \rangle = \frac{1}{2}, \quad (I_z)_{\alpha\beta} = \langle \Phi_\alpha | \hat{I}_z | \Phi_\beta \rangle = \langle \Phi_\alpha | \frac{1}{2} | \Phi_\beta \rangle = 0, \quad \text{etc.}$$

La *traza* de un operador \hat{A} es un número definido como la traza (suma de elementos diagonales) de la matriz que lo representa en cualquier base ortonormal del espacio de funciones de onda:³

$$\text{tr}(\hat{A}) = \sum_{k=1}^n A_{kk}$$

La traza de un producto de operadores es invariante frente a permutaciones cíclicas de éstos:

$$\text{tr}(\hat{A}\hat{B}\dots\hat{M}\hat{N}) = \text{tr}(\hat{N}\hat{A}\hat{B}\dots\hat{M})$$

6. Espacios de operadores

Los operadores que actúan sobre las funciones de onda de un sistema forman también un espacio de Hilbert que, para diferenciarlo del de funciones de onda, se designa como *espacio de Liouville*. Para una partícula de espín 1/2 este espacio es de dimensión 4 y los operadores

$$\{|\Phi_\alpha\rangle\langle\Phi_\alpha|, |\Phi_\alpha\rangle\langle\Phi_\beta|, |\Phi_\beta\rangle\langle\Phi_\alpha|, |\Phi_\beta\rangle\langle\Phi_\beta|\} \quad (8)$$

que se definen mediante ecuaciones análogas a la ec. (3), forman una base del mismo. De un modo análogo podemos contruir, para cualquier sistema, bases del espacio de operadores a partir de bases del espacio de funciones de onda. Si la dimensión de éste es n la dimensión del primero será n^2 .

El producto escalar entre dos operadores \hat{A} y \hat{C} se define del siguiente modo:

$$(\hat{A} | \hat{C}) = \text{tr}(\hat{A}^\dagger \hat{C}) \quad (9)$$

³Se demuestra que no depende de la base ortonormal escogida.

donde \widehat{A}^\dagger es el operador *adjunto* de \widehat{A} —que cumple $\langle \widehat{A}^\dagger \Psi | \Psi' \rangle = \langle \Psi | \widehat{A} | \Psi' \rangle$ para cualquier par de funciones de onda Ψ, Ψ' —. Un operador es *autoadjunto* o *hermítico* si coincide con su adjunto ($\widehat{A}^\dagger = \widehat{A}$).⁴ Los operadores cuánticos asociados a observables son autoadjuntos.

Utilizando para calcular las trazas de los operadores cualquier base ortonormal del espacio de funciones de onda que contenga una función determinada $|\Phi_k\rangle$ se obtiene inmediatamente el resultado:

$$\text{tr} \left(|\Phi_k\rangle \langle \Phi_k| \widehat{A} \right) = \left\langle \Phi_k \left| \widehat{A} \right| \Phi_k \right\rangle \quad (10)$$

lo cual permite verificar que la base (8) es ortonormal. También se comprueba que $(|\Phi_k\rangle \langle \Phi_l|)^\dagger = |\Phi_l\rangle \langle \Phi_k|$:

$$\langle \Psi | (|\Phi_k\rangle \langle \Phi_l|)^\dagger | \Psi' \rangle = \langle \Phi_k | \langle \Phi_l | \Psi | \Psi' \rangle = \langle \Psi | \Phi_l \rangle \langle \Phi_k | \Psi' \rangle = \langle \Psi | (|\Phi_l\rangle \langle \Phi_k|) | \Psi' \rangle$$

de donde se deduce que los proyectores son operadores autoadjuntos.

Calculemos los coeficientes del operador \widehat{I}_z en la base (8):

$$\widehat{I}_z = c_{\alpha\alpha} |\Phi_\alpha\rangle \langle \Phi_\alpha| + c_{\alpha\beta} |\Phi_\alpha\rangle \langle \Phi_\beta| + c_{\beta\alpha} |\Phi_\beta\rangle \langle \Phi_\alpha| + c_{\beta\beta} |\Phi_\beta\rangle \langle \Phi_\beta|$$

Como la base es ortonormal podemos calcular cada coeficiente mediante el oportuno producto escalar; por ejemplo

$$c_{\alpha\alpha} = \left(|\Phi_\alpha\rangle \langle \Phi_\alpha| \left| \widehat{I}_z \right. \right) = \text{tr} \left(|\Phi_\alpha\rangle \langle \Phi_\alpha| \widehat{I}_z \right) = \left\langle \Phi_\alpha \left| \widehat{I}_z \right| \Phi_\alpha \right\rangle = (I_z)_{\alpha\alpha} = \frac{1}{2}$$

lo cual pone de manifiesto que los coeficientes que expresan el operador \widehat{I}_z en la base (8) son los elementos de la matriz \mathbf{I}_z que representa ese mismo operador en la base $\{|\Phi_\alpha\rangle, |\Phi_\beta\rangle\}$ del espacio de funciones de onda (ec. (7)). Este resultado es extensible a cualquier representación matricial de un operador en una base ortonormal del espacio de funciones de onda.

7. Estados mezcla. Operador de densidad

Para un sistema microscópico es concebible diseñar experimentos que permitan determinar completamente su estado; es decir, su función de onda, pero en una muestra macroscópica no podemos aspirar a conocer la función de onda de cada molécula.⁵ Sin embargo, es posible, en ciertos casos, conocer las probabilidades p_1, \dots, p_m de que, si escogemos una molécula de la muestra al azar, ésta se encuentre descrita por cada función de onda de un determinado conjunto de estados puros: $\{|\Psi_1\rangle, \dots, |\Psi_m\rangle\}$. En este caso diremos que la muestra se encuentran en un *estado mezcla*, o que sus moléculas se encuentran en un mezcla estadística de los estados puros $|\Psi_1\rangle, \dots, |\Psi_m\rangle$ con pesos p_1, \dots, p_m . Esta información estadística se representa matemáticamente mediante un *operador de densidad* o *estadístico* que se define del siguiente modo:

$$\widehat{\rho} \equiv \sum_{k=1}^m p_k |\Psi_k\rangle \langle \Psi_k| \quad (11)$$

Un operador de densidad contiene la información física disponible sobre un estado mezcla, del mismo modo que una función de onda contiene la información disponible sobre un estado

⁴La operación “tomar el adjunto de un operador” tiene estrecho paralelismo con la operación “tomar el conjugado de un número complejo”. De acuerdo con este paralelismo, los operadores autoadjuntos o hermíticos se corresponden con los números reales.

⁵Supondremos que las moléculas no interaccionan fuertemente entre ellas, lo cual permite asignarles funciones de onda individuales.

puro. En el caso particular de que se anulen todos los pesos p_k menos uno —por ejemplo, $\hat{\rho} = |\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|$ — el estado que representa $\hat{\rho}$ será puro y podremos utilizar indistintamente la función de onda $|\Psi_k\rangle$ o el operador de densidad $|\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|$ para representarlo. En cambio, un estado mezcla puede representarse mediante un operador de densidad pero no podemos asignarle una función de onda.

El valor esperado de una propiedad física A en el estado mezcla descrito por un operador de densidad $\hat{\rho}$ será el promedio de los valores esperados en los estados puros que componen la mezcla ponderado mediante las probabilidades correspondientes:

$$\langle A \rangle_\rho = \sum_{k=1}^m p_k \langle A \rangle_{\Psi_k} = \sum_{k=1}^m p_k \langle \Psi_k | \hat{A} | \Psi_k \rangle$$

Es fácil demostrar que este resultado puede expresarse del siguiente modo

$$\langle A \rangle_\rho = \text{tr} \left(\hat{A} \hat{\rho} \right) \quad (12)$$

Cuando se mide una propiedad macroscópica extensiva A , el valor que se obtiene es el resultado de las contribuciones de cada molécula de la muestra y, si éstas interactúan débilmente, puede expresarse como producto del número de moléculas (N) por el valor esperado de la propiedad en una de ellas:

$$A = N \langle A \rangle_\rho \quad (13)$$

8. Protones no acoplados en un campo estático

Consideremos un ejemplo muy sencillo: una muestra de RMN líquida o gaseosa formada por moléculas iguales con un protón cada una y sometida a un campo magnético estático paralelo al eje z :

$$\vec{B}_0 = B_0 \vec{u}_z$$

En general, la interacción o *acoplamiento* entre espines nucleares de diferentes moléculas influye poco en la forma de los espectros, por lo que hablaremos, para abreviar, de una *muestra de protones no acoplados*. En estas circunstancias podemos asociar al espín de cada protón un estado cuántico y un operador hamiltoniano de espín, el cual se expresa en función de su operador momento magnético ($\hat{\mu}_I$) del siguiente modo:

$$\hat{H}_0 = -\hat{\mu}_I \cdot \vec{B}_0 (1 - \sigma_I) = -\hat{\mu}_z B_0 (1 - \sigma_I)$$

donde σ_I es la *constante de apantallamiento* del protón. El momento magnético es igual al momento angular de espín ($\hbar \vec{I}$) por la *razón giromagnética* del núcleo (γ_I), de modo que, introduciendo la frecuencia angular de *resonancia* o de *Larmor* de éste (negativa para $\gamma_I > 0$):

$$\omega_I \equiv -\gamma_I B_0 (1 - \sigma_I) \quad (14)$$

podemos escribir:

$$\hat{H}_0 = -\gamma_I \hbar \hat{I}_z B_0 (1 - \sigma_I) = \omega_I \hbar \hat{I}_z \quad (15)$$

Las funciones propias de \hat{H}_0 son las mismas que las de \hat{I}_z :

$$\hat{H}_0 |\Phi_{\alpha/\beta}\rangle = \omega_I \hbar \hat{I}_z |\Phi_{\alpha/\beta}\rangle = \omega_I \hbar \left(\pm \frac{1}{2} \right) |\Phi_{\alpha/\beta}\rangle$$

y sus valores propios son las energías correspondientes:

$$E_{\alpha/\beta} = \pm \frac{\omega_I \hbar}{2}$$

Aunque es imposible conocer la función de onda de cada protón de la muestra, la ley de distribución de poblaciones de Boltzmann proporciona la probabilidad de que un protón cualquiera esté en el estado $|\Phi_\alpha\rangle$ o en el $|\Phi_\beta\rangle$ en condiciones de equilibrio termodinámico a una temperatura T :

$$p_{\alpha/\beta} = \frac{e^{-E_{\alpha/\beta}/k_B T}}{e^{-E_\alpha/k_B T} + e^{-E_\beta/k_B T}} = \frac{e^{\mp\omega_I \hbar/2k_B T}}{e^{-\omega_I \hbar/2k_B T} + e^{\omega_I \hbar/2k_B T}}$$

Como $|\omega_I \hbar/2k_B T| \ll 1$ (valores típicos del orden de 10^{-5}), podemos desarrollar las exponenciales en serie de Taylor, lo cual conduce a:

$$p_{\alpha/\beta} = \frac{1}{2} \left(1 \mp \frac{\omega_I \hbar}{2k_B T} \right) = \frac{1}{2} \pm \frac{\Delta p}{2} \quad (16)$$

donde Δp es la diferencia entre las poblaciones de los dos estados:

$$\Delta p \equiv p_\alpha - p_\beta \equiv \frac{-\omega_I \hbar}{2k_B T} \quad (17)$$

De acuerdo con la definición (11), el operador de densidad que representa el estado de un protón de la muestra en equilibrio bajo el campo estático será:

$$\hat{\rho} = \left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta p}{2} \right) |\Phi_\alpha\rangle \langle \Phi_\alpha| + \left(\frac{1}{2} - \frac{\Delta p}{2} \right) |\Phi_\beta\rangle \langle \Phi_\beta| \quad (18)$$

En esta ecuación el operador $\hat{\rho}$ está expresado en la base (8) del espacio de operadores.

Cualquier propiedad del sistema puede calcularse a partir de este operador utilizando la ec. (12); por ejemplo, el valor esperado de I_z será:

$$\begin{aligned} \langle I_z \rangle_\rho &= \text{tr} \left(\hat{I}_z \hat{\rho} \right) \\ &= \left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta p}{2} \right) \text{tr} \left(\hat{I}_z |\Phi_\alpha\rangle \langle \Phi_\alpha| \right) + \left(\frac{1}{2} - \frac{\Delta p}{2} \right) \text{tr} \left(\hat{I}_z |\Phi_\beta\rangle \langle \Phi_\beta| \right) \end{aligned} \quad (19)$$

De acuerdo con la ec. (10):

$$\text{tr} \left(\hat{I}_z |\Phi_\alpha\rangle \langle \Phi_\alpha| \right) = \langle \Phi_\alpha | \hat{I}_z | \Phi_\alpha \rangle = \left\langle \Phi_\alpha \left| \frac{1}{2} \right| \Phi_\alpha \right\rangle = \frac{1}{2}$$

De manera análoga se obtiene $\text{tr} \left(\hat{I}_z |\Phi_\beta\rangle \langle \Phi_\beta| \right) = -\frac{1}{2}$ y, substituyendo estos resultados en la ec. (19):

$$\langle I_z \rangle_\rho = \left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta p}{2} \right) \frac{1}{2} + \left(\frac{1}{2} - \frac{\Delta p}{2} \right) \left(-\frac{1}{2} \right) = \frac{1}{2} \Delta p \quad (20)$$

El valor esperado de I_x puede calcularse de manera similar:

$$\begin{aligned} \langle I_x \rangle_\rho &= \text{tr} \left(\hat{I}_x \hat{\rho} \right) = \left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta p}{2} \right) \text{tr} \left(\hat{I}_x |\Phi_\alpha\rangle \langle \Phi_\alpha| \right) + \left(\frac{1}{2} - \frac{\Delta p}{2} \right) \text{tr} \left(\hat{I}_x |\Phi_\beta\rangle \langle \Phi_\beta| \right) \\ &= \left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta p}{2} \right) \langle \Phi_\alpha | \hat{I}_x | \Phi_\alpha \rangle + \left(\frac{1}{2} - \frac{\Delta p}{2} \right) \langle \Phi_\beta | \hat{I}_x | \Phi_\beta \rangle \end{aligned}$$

Para terminar este cálculo tenemos que saber como actúa el operador \hat{I}_x sobre las funciones $|\Phi_\alpha\rangle$ y $|\Phi_\beta\rangle$. Se demuestra que:

$$\hat{I}_x |\Phi_\alpha\rangle = \frac{1}{2} |\Phi_\beta\rangle \quad \hat{I}_x |\Phi_\beta\rangle = \frac{1}{2} |\Phi_\alpha\rangle \quad (21)$$

de modo que

$$\langle \Phi_{\alpha/\beta} | \hat{I}_x | \Phi_{\alpha/\beta} \rangle = \frac{1}{2} \langle \Phi_{\alpha/\beta} | \Phi_{\beta/\alpha} \rangle = 0$$

y

$$\langle I_x \rangle_\rho = 0 \quad (22)$$

Un desarrollo análogo para la componente y conduce, utilizando las propiedades de \hat{I}_y :

$$\hat{I}_y | \Phi_\alpha \rangle = \frac{i}{2} | \Phi_\beta \rangle \quad \hat{I}_y | \Phi_\beta \rangle = -\frac{i}{2} | \Phi_\alpha \rangle \quad (23)$$

al resultado:

$$\langle I_y \rangle_\rho = 0 \quad (24)$$

A partir de estos valores esperados, calculados para un protón, pueden obtenerse las componentes cartesianas de la magnetización macroscópica \vec{M} (momento magnético por unidad de volumen): multiplicando el momento magnético de un protón $\left(\gamma_I \hbar \langle \vec{I} \rangle_\rho \right)$ por el número N de moléculas por unidad de volumen (ec. (13)):

$$M_z = N \gamma_I \hbar \langle I_z \rangle_\rho = N \gamma_I \hbar \frac{1}{2} \Delta p \quad M_x = M_y = 0$$

La interpretación de este resultado es sencilla: si las poblaciones de los dos estados fueran iguales la mitad de ellos tendría $\mu_z = \gamma_I \hbar \frac{1}{2}$ y la otra mitad tendría $\mu_z = -\gamma_I \hbar \frac{1}{2}$, con lo que la magnetización sería nula. Como hay un exceso de $N \Delta p$ protones por unidad de volumen con $\mu_z = \gamma_I \hbar \frac{1}{2}$, la magnetización resultante es el producto de estas dos magnitudes. Substituyendo las ecs. (17) y (14) se obtiene la ley de Curie ($M_z \propto T^{-1}$):

$$M_z = N \frac{\gamma_I^2 \hbar^2 B_0 (1 - \sigma_I)}{4k_B T}$$

8.1. Otra base del espacio de operadores

Para analizar ciertas propiedades de la muestra de protones no acoplados, es conveniente expresar el operador de densidad que la describe en una base del espacio de Liouville —distinta de la (8)— formada por estos cuatro operadores autoadjuntos ortogonales:

$$\{ \hat{1}, \hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z \} \quad (25)$$

Del mismo modo que las componentes de un vector \vec{V} del plano xy en una base ortonormal $\{ \vec{u}_x, \vec{u}_y \}$ pueden obtenerse calculando los productos escalares:

$$V_x = \vec{u}_x \cdot \vec{V} \quad \text{y} \quad V_y = \vec{u}_y \cdot \vec{V}$$

podemos utilizar el producto escalar entre operadores (ec. (9)) para obtener las componentes de $\hat{\rho}$ en la nueva base. Calcularemos, como ejemplo, la cuarta componente. Es fácil comprobar que para normalizar el operador \hat{I}_z hay que multiplicarlo por $\sqrt{2}$, de manera que:

$$\begin{aligned} \rho_z &= \left(\hat{I}_z \sqrt{2} | \hat{\rho} \right) = \text{tr} \left(\left(\hat{I}_z \sqrt{2} \right)^\dagger \hat{\rho} \right) \\ &= \left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta p}{2} \right) \langle \Phi_\alpha | \hat{I}_z \sqrt{2} | \Phi_\alpha \rangle + \left(\frac{1}{2} - \frac{\Delta p}{2} \right) \langle \Phi_\beta | \hat{I}_z \sqrt{2} | \Phi_\beta \rangle \\ &= \left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta p}{2} \right) \frac{1}{2} \sqrt{2} + \left(\frac{1}{2} - \frac{\Delta p}{2} \right) \left(-\frac{1}{2} \sqrt{2} \right) = \frac{\Delta p}{\sqrt{2}} \end{aligned} \quad (26)$$

De un modo análogo se encuentra que el coeficiente del operador normalizado $\hat{1}/\sqrt{2}$ es $\rho_1 = 1/\sqrt{2}$ y que los otros dos coeficientes son nulos, de manera que:

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\hat{1}}{\sqrt{2}} \right) + \frac{\Delta p}{\sqrt{2}} \left(\hat{I}_z \sqrt{2} \right) = \frac{1}{2} \hat{1} + \Delta p \hat{I}_z \quad (27)$$

Cada coeficiente del desarrollo del operador de densidad en una base ortonormal de operadores autoadjuntos representa el valor esperado del observable asociado al operador correspondiente. Vamos a comprobarlo para un caso concreto:

$$\rho_z = \text{tr} \left(\left(\hat{I}_z \sqrt{2} \right)^\dagger \hat{\rho} \right) = \text{tr} \left(\hat{I}_z \sqrt{2} \hat{\rho} \right) = \left\langle I_z \sqrt{2} \right\rangle_\rho = \sqrt{2} \langle I_z \rangle_\rho \quad (28)$$

Despejando $\langle I_z \rangle_\rho$ y utilizando la ec. (26) se obtiene el resultado que ya habíamos encontrado a partir de la expresión del operador de densidad en la base (8) (véase la ec. (20)):

$$\langle I_z \rangle_\rho = \frac{\rho_z}{\sqrt{2}} = \frac{1}{2} \Delta p \quad (29)$$

Los resultados (22) y (24) se desprenden de manera trivial de la ec. (27).

9. Matrices de densidad

La matriz que representa un operador de densidad en una base ortonormal del espacio de funciones de onda (ecs. (5) y (6)) se conoce como *matriz de densidad* del sistema en dicha base.

Calculemos, como ejemplo, el primer elemento de la matriz de densidad de una muestra de protones no acoplados en equilibrio bajo un campo magnético (ec. (18)) expresada en la base $\{|\Phi_\alpha\rangle, |\Phi_\beta\rangle\}$:

$$\rho_{\alpha\alpha} = \langle \Phi_\alpha | \hat{\rho} | \Phi_\alpha \rangle = \left\langle \Phi_\alpha \left| \left[\left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta p}{2} \right) |\Phi_\alpha\rangle \langle \Phi_\alpha| + \left(\frac{1}{2} - \frac{\Delta p}{2} \right) |\Phi_\beta\rangle \langle \Phi_\beta| \right] \right| \Phi_\alpha \right\rangle = \frac{1}{2} + \frac{\Delta p}{2}$$

Procediendo del mismo modo para los demás elementos se obtiene:

$$\boldsymbol{\rho} = \begin{pmatrix} \rho_{\alpha\alpha} & \rho_{\alpha\beta} \\ \rho_{\beta\alpha} & \rho_{\beta\beta} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} + \frac{\Delta p}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} - \frac{\Delta p}{2} \end{pmatrix} \quad (30)$$

Observemos que los elementos de la matriz de densidad en la base de funciones $\{|\Phi_\alpha\rangle, |\Phi_\beta\rangle\}$ son los coeficientes del desarrollo (18) que expresa el operador de densidad en la base de operadores obtenida a partir de aquellas funciones (ec. (8)).

Los elementos diagonales de la matriz de densidad representan probabilidades del correspondiente estado puro en el estado mezcla descrito por aquella matriz. Por ejemplo, la probabilidad de que un núcleo de una muestra de protones descrita por la matriz de densidad (30) se encuentre en el estado puro $|\Phi_\alpha\rangle$ es (ec. (16)):

$$p_\alpha = \frac{1}{2} + \frac{\Delta p}{2} = \rho_{\alpha\alpha}$$

Estos elementos diagonales se conocen como *poblaciones*, en referencia a que la población de un estado puro en una mezcla es el producto de la probabilidad de que un núcleo se encuentre en dicho estado puro por el número total de núcleos ($p_\alpha N$ en el ejemplo anterior). Los elementos no diagonales de la matriz de densidad (nulos en el ejemplo anterior) se conocen como *coherencias*.

Para una muestra fluida que está en equilibrio termodinámico la ley de distribución de poblaciones de Boltzmann determina las probabilidades de que una molécula cualquiera se encuentre en cada uno de los estados puros *estacionarios* (aquellos cuya función de onda es propia del hamiltoniano):

$$\widehat{H}_0 |\Phi_j\rangle = E_j |\Phi_j\rangle \quad \text{con} \quad j = 1, 2, \dots$$

$$\widehat{\rho}_{eq} = \frac{1}{Z} \sum_j e^{-E_j/k_B T} |\Phi_j\rangle \langle \Phi_j| \quad \text{con} \quad Z = \sum_j e^{-E_j/k_B T} \quad (31)$$

La matriz de densidad expresada en esta base es diagonal:

$$\langle \Phi_k | \widehat{\rho}_{eq} | \Phi_l \rangle = \frac{1}{Z} \sum_j e^{-E_j/k_B T} \langle \Phi_k | \Phi_j \rangle \langle \Phi_j | \Phi_l \rangle = \frac{e^{-E_k/k_B T}}{Z} \delta_{kl}$$

es decir, no tiene coherencias (véase, por ejemplo, la ec. (30)). En un estado de no equilibrio, en cambio, dicha matriz puede presentar coherencias, y se demuestra que son éstas las responsables de que puedan observarse cambios en las propiedades de la muestra con el tiempo (al margen de los producidos por la relajación).

El hecho de que la matriz de densidad de un sistema de protones en equilibrio no tenga coherencias (ec. (30)) puede interpretarse imaginando a los espines precesando en torno al campo estático con fases distribuidas al azar, dando una resultante *transversal* (perpendicular al campo) nula. En cambio, si en un instante dado hubiera más espines con componente transversal próxima al eje x que en otras direcciones su resultante daría lugar a una magnetización transversal no nula que giraría en torno al eje z . Se puede comprobar que esta “coherencia” entre las fases de los movimientos de los distintos espines hace que aparezcan elementos no diagonales (coherencias) en la matriz de densidad del sistema. Se llama *orden* de la coherencia a la diferencia entre los valores de I_z de los estados “conectados” por el elemento no diagonal en la matriz de densidad. Por ejemplo, $\rho_{\alpha\beta} = \langle \Phi_\alpha | \widehat{\rho} | \Phi_\beta \rangle$ es una coherencia *de 1 cuanto o de orden 1*, ya que conecta dos estados $|\Phi_\alpha\rangle$ y $|\Phi_\beta\rangle$ que difieren en una unidad de I_z ($\frac{1}{2} - (-\frac{1}{2}) = 1$). En sistemas con varios espines acoplados y/o con $I > 1/2$ pueden aparecer coherencias de órdenes superiores o de orden cero, según el valor que tome el incremento de la componente z del espín total entre los estados conectados.

No hay que confundir un estado mezcla de los estados puros $|\Phi_\alpha\rangle$ y $|\Phi_\beta\rangle$, como el que corresponde al operador densidad (18), con un estado puro que sea combinación lineal de $|\Phi_\alpha\rangle$ y $|\Phi_\beta\rangle$ (ec. (2)). Ambos tipos de estado pueden tener algunas propiedades iguales; por ejemplo, si los coeficientes del estado puro (2) cumplen $|c_{\alpha/\beta}|^2 = \frac{1}{2} \pm \frac{\Delta p}{2}$, las probabilidades de encontrar los resultados $\pm 1/2$ en una medida de \widehat{I}_z serán las mismas que en la mezcla (18), de modo que $\langle I_z \rangle$ tomará el mismo valor en uno y otra. Sin embargo, en un estado puro el sistema está siempre mejor definido que en un estado mezcla. Por ejemplo, I_x está completamente indeterminado en el estado mezcla (de acuerdo con la ec. (22) $\langle I_x \rangle_{\rho_B} = 0$), en tanto que en el estado puro (2) $\langle I_x \rangle = \text{Re}(c_\alpha^* c_\beta)$, como puede comprobar el lector utilizando las ecs. (21). Visto de otro modo, cualquier estado puro de la forma (2) con coeficientes que cumplan $|c_{\alpha/\beta}|^2 = \frac{1}{2} \pm \frac{\Delta p}{2}$ es compatible con las especificaciones del estado mezcla (18); por ejemplo, $(\frac{1}{2} + \frac{\Delta p}{2}) |\Phi_\alpha\rangle + (\frac{1}{2} - \frac{\Delta p}{2}) |\Phi_\beta\rangle$, $(\frac{1}{2} + \frac{\Delta p}{2}) |\Phi_\alpha\rangle - (\frac{1}{2} - \frac{\Delta p}{2}) |\Phi_\beta\rangle$, $(\frac{1}{2} + \frac{\Delta p}{2}) |\Phi_\alpha\rangle + i(\frac{1}{2} - \frac{\Delta p}{2}) |\Phi_\beta\rangle$, etc.

10. Evolución temporal del estado de un sistema

Para poder analizar cualquier experimento espectroscópico deberemos saber dos cosas:

- cual es el estado inicial de la muestra, y
- cómo evoluciona dicho estado durante el experimento.

En RMN el estado de partida es siempre un estado de equilibrio termodinámico, y su operador de densidad viene determinado por la ec. (31). Se puede comprobar que el sumatorio $\sum_j e^{-E_j/k_B T} |\Phi_j\rangle \langle \Phi_j|$ es la expresión del operador $e^{-\widehat{H}_0/k_B T}$ en la base de operadores $\{|\Phi_1\rangle \langle \Phi_1|, |\Phi_1\rangle \langle \Phi_2|, \dots\}$ lo cual permite expresar aquella ecuación en la forma:

$$\widehat{\rho}_{eq} = \frac{1}{Z} e^{-\widehat{H}_0/k_B T}$$

Como las energías que intercambia el sistema son, en condiciones normales, muy pequeñas frente a $k_B T$, podemos substituir el operador exponencial por los dos primeros términos de su desarrollo en serie de Taylor:

$$\widehat{\rho}_{eq} = \frac{1}{Z} \left(\widehat{1} - \frac{\widehat{H}_0}{k_B T} \right) \quad (32)$$

La evolución del sistema depende de los pulsos que apliquemos y de los tiempos de espera entre ellos, y está determinada por la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Para un estado puro con función de onda $|\Psi\rangle$ esta ecuación adopta la forma:

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi\rangle}{\partial t} = \widehat{H} |\Psi\rangle \quad (33)$$

de manera que, dadas la función de onda en un instante inicial $t = 0$ y la expresión del hamiltoniano del sistema entre 0 y t , la integración de esta ecuación nos proporcionará la función de onda en el instante t .

$$|\Psi(0)\rangle \longrightarrow |\Psi(t)\rangle$$

La misma ecuación permite obtener la evolución de los estados mezcla, ya que determinando la evolución de cada estado puro que intervienen en el estado mezcla sabremos cómo evoluciona el operador de densidad de éste:

$$\widehat{\rho}(0) = \sum_{k=1}^n p_k |\Psi_k(0)\rangle \langle \Psi_k(0)| \longrightarrow \widehat{\rho}(t) = \sum_{k=1}^n p_k |\Psi_k(t)\rangle \langle \Psi_k(t)|$$

En un experimento de RMN pueden darse dos situaciones bien diferenciadas:⁶

- que no se esté aplicando ningún pulso (*evolución libre*), en cuyo caso el hamiltoniano (\widehat{H}_0) incluye solamente términos de interacción entre cada espín y el campo magnético estático (análogos al de la ec. (15)) y términos de interacción entre espines.
- que se esté *aplicando un pulso*, en cuyo caso el hamiltoniano incluirá, además, los términos de interacción de cada espín con el campo magnético de la radiación (\widehat{H}_1).

En ambas situaciones es fácil resolver la ec. (33). Además, cuando el acoplamiento es débil los dos tipos de evolución pueden racionalizarse en base a reglas sencillas que guardan un estrecho paralelismo con un *modelo vectorial* clásico y permiten analizar los experimentos sin necesidad de efectuar operaciones matemáticas complicadas, como veremos a continuación.

⁶Por el momento prescindimos de la relajación, a la cual se hará una breve referencia en el apartado 11.

10.1. Protones no acoplados

10.1.1. Evolución libre

Veamos cómo evoluciona una muestra de protones no acoplados bajo un campo estático $B_0\vec{u}_z$. De cara, sobre todo, al posterior análisis del efecto de los pulsos es conveniente referir la evolución a un sistema de referencia que gire con velocidad angular $\omega_{rad}\vec{u}_z$, donde ω_{rad} es la frecuencia angular de los pulsos de radiación que se aplicarán. En dicho sistema giratorio el hamiltoniano (15) adopta la forma:

$$\widehat{H}_0 = (\omega_I - \omega_{rad}) \hbar \widehat{I}_z = \Omega_I \hbar \widehat{I}_z \quad (34)$$

donde

$$\Omega_I \equiv \omega_I - \omega_{rad} \quad (35)$$

es la frecuencia angular de resonancia del núcleo relativa a ω_{rad} (su *offset* o *decalaje*). Como la frecuencia de resonancia de un núcleo suele expresarse mediante la magnitud adimensional conocida como *desplazamiento químico* ($\delta_I = (\omega_I - \omega_{TMS})/\omega_{TMS}$ para el protón) podemos poner:

$$\Omega_I = (\delta_I - \delta_{rad}) \omega_{TMS}$$

por lo que se llama *evolución con el desplazamiento químico* a la debida al hamiltoniano (34).

Consideremos la representación en la base (25) del operador de densidad que describe un estado macroscópico cualquiera de la muestra (no necesariamente el de equilibrio) en un instante $t = 0$:

$$\widehat{\rho}(0) = \rho_1(0)\widehat{1} + \rho_x(0)\widehat{I}_x + \rho_y(0)\widehat{I}_y + \rho_z(0)\widehat{I}_z$$

Para conocer la evolución de $\widehat{\rho}$ bastará saber cómo evolucionan los 4 operadores de la base. Se demuestra que el operador identidad $\widehat{1}$ nunca evoluciona; además, su contribución al operador de densidad es irrelevante (su coeficiente representaría el valor esperado de un observable que sólo puede toma el valor 1), por lo que suele omitirse. Los otros 3 operadores evolucionan del siguiente modo:⁷

$$\begin{array}{|l} \widehat{I}_x \xrightarrow{(\Omega_I t)_z} \widehat{I}_x \cos(\Omega_I t) + \widehat{I}_y \sin(\Omega_I t) \\ \widehat{I}_y \xrightarrow{(\Omega_I t)_z} \widehat{I}_y \cos(\Omega_I t) - \widehat{I}_x \sin(\Omega_I t) \\ \widehat{I}_z \xrightarrow{(\Omega_I t)_z} \widehat{I}_z \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{(evolución con el} \\ \text{desplaz. químico)} \end{array} \quad (36)$$

Supongamos, por ejemplo, que el operador de densidad de la muestra en el instante $t = 0$ es

$$\widehat{\rho}(0) = \frac{1}{2}\widehat{1} + \Delta p \widehat{I}_x$$

Este operador sólo difiere del de la ec. (27) en el cambio de z por x , de modo que los valores esperados de las componentes del espín deberán ser (véanse las ecs. (20), (22) y (24):

$$\langle I_x \rangle_0 = \frac{1}{2} \Delta p \quad \langle I_y \rangle_0 = 0 \quad \langle I_z \rangle_0 = 0$$

Prescindiendo del irrelevante término proporcional a la identidad, el operador de densidad al cabo de un tiempo t de evolución libre se obtendrá aplicando la primera de las ecs. (36):

$$\Delta p \widehat{I}_x \xrightarrow{(\Omega_I t)_z} \Delta p \widehat{I}_x \cos(\Omega_I t) + \Delta p \widehat{I}_y \sin(\Omega_I t) \quad (37)$$

⁷Se acostumbra a poner poner, encima de la flecha que indica la evolución, alguna identificación de ésta: ángulo y eje del giro que produce $(\Omega_I t)_z$, término del hamiltoniano responsable de la evolución $(\Omega_I \widehat{I}_z)$, etc.

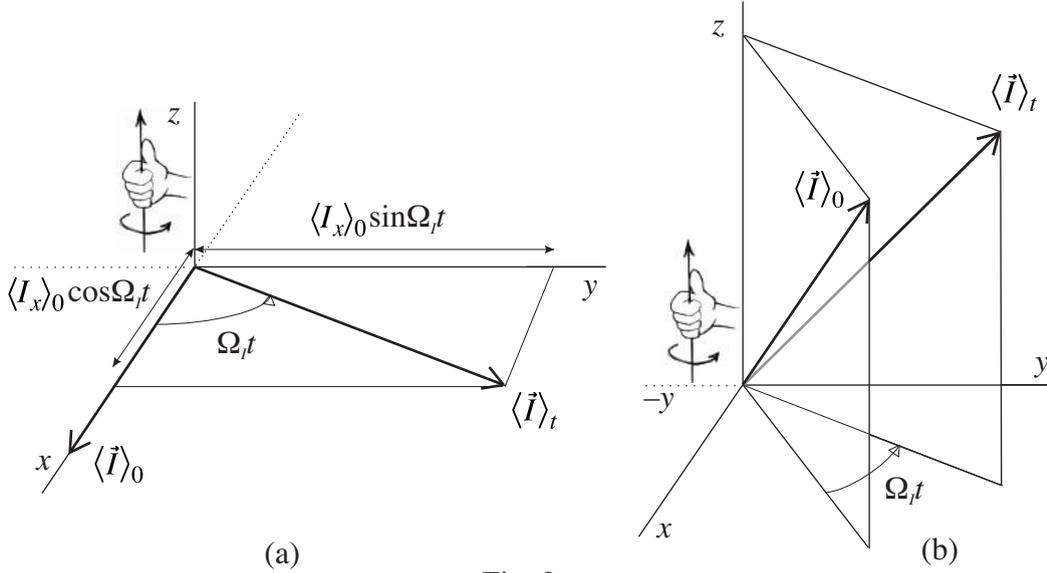


Fig. 2

Los coeficientes de \hat{I}_x y de \hat{I}_y determinan los valores esperados de los correspondientes observables, de modo que el momento angular de espín, alineado inicialmente con el eje x , evolucionará del siguiente modo:

$$\langle I_x \rangle_0 \vec{u}_x \xrightarrow{(\Omega_I t)_z} \langle I_x \rangle_0 \vec{u}_x \cos(\Omega_I t) + \langle I_x \rangle_0 \vec{u}_y \sin(\Omega_I t) \quad (38)$$

Estas ecuaciones indican que la magnetización ($\vec{M} = N\gamma_I \hbar \langle \vec{I} \rangle$) gira o *precesa* en torno al eje z con velocidad angular $\Omega_I \vec{u}_z$ (fig. 2a).

El mismo tipo de movimiento se obtiene para cualquier operador de densidad inicial, variando, en cada caso, la dirección del vector de partida $\langle \vec{I} \rangle_0$ (fig. 2b). La evolución que hemos obtenido para $\langle \vec{I} \rangle_0$ es idéntica a la que se obtiene para \vec{I}_0 utilizando electrodinámica clásica. Un paralelismo como el que existe entre las ecs. (37) y (38) reaparece para cualquier operador de densidad inicial, por lo que podremos aplicar ecuaciones análogas a las (36) para obtener la evolución de la magnetización o, viceversa, utilizar razonamientos clásicos (*modelo vectorial*) para saber como evolucionan los operadores cuánticos correspondientes. Por abuso del lenguaje, se suelen identificar estos operadores con las componentes del vector $\langle \vec{I} \rangle$, y se dice, por ejemplo, que el operador \hat{I}_y “gira” en torno al eje z por efecto del campo estático.

10.1.2. Evolución bajo pulsos

Supongamos que la muestra se encuentra en equilibrio en el instante $t = 0$. Su operador de densidad vendrá dado por la ec. (27) que, omitiendo la contribución del operador identidad, se reduce a:

$$\tilde{\rho}(0) = \Delta p \hat{I}_z \quad (39)$$

La magnetización correspondiente a este operador apunta hacia el eje z (ecs. (20), (22) y (24)). Veamos que ocurre si aplicamos un *pulso* de radiación de frecuencia angular ω_I (*resonante*) y duración t_p , “en torno a” o “sobre el” eje x . Esto último quiere decir que el campo magnético de la radiación (\vec{B}_1) apunta hacia el eje $-x$ de un sistema de referencia que gira en torno al eje z con velocidad angular $\omega_{rad} = \omega_I$. Como en este sistema $\Omega_I = 0$ (ec. (35)), el vector magnetización permanecerá estático —independientemente de su dirección— tanto antes como después del pulso; es decir, no se percibirá el efecto de \vec{B}_0 . En cambio, durante el pulso, \vec{B}_1 —que también se verá estático— producirá un efecto análogo al de un campo estático en el

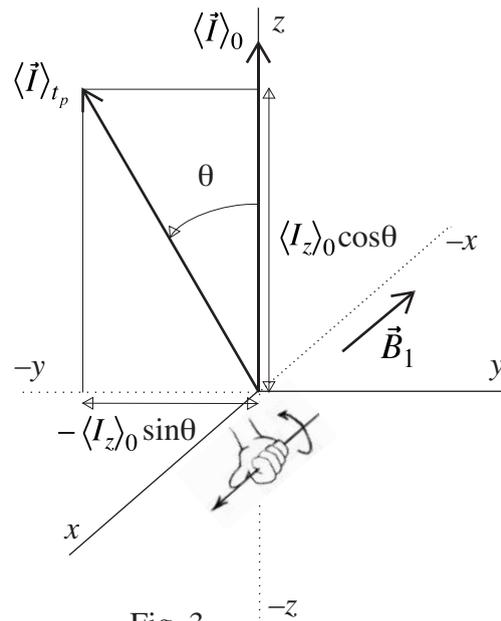


Fig. 3

sistema fijo; es decir, la magnetización girará un ángulo $\vartheta = \gamma_I B_1 t_p$ en torno a la dirección de \vec{B}_1 (regla de la mano derecha con el pulgar apuntando hacia el eje x)⁸ (fig. 3):

$$\langle I_z \rangle_0 \vec{u}_z \xrightarrow{\vartheta_x} \langle I_z \rangle_0 (\vec{u}_z \cos \vartheta - \vec{u}_y \sin \vartheta)$$

Como en el caso de la evolución libre, es fácil comprobar que el operador \hat{I}_z experimenta una evolución formalmente idéntica:

$$\hat{I}_z \xrightarrow{\vartheta_x} \hat{I}_z \cos \vartheta - \hat{I}_y \sin \vartheta$$

la cual, aplicada a la ec. (39), nos dará la evolución de $\hat{\rho}(0)$.

Razonamientos paralelos pueden aplicarse para predecir la evolución de cualquier operador de densidad frente a cualesquiera pulsos.

10.2. Núcleos de espín 1/2 acoplados débilmente

Cuando las moléculas de la muestra tienen varios núcleos cuyos espines interactúan entre sí (es decir, están acoplados) aparecen términos adicionales en el hamiltoniano que originan nuevos tipos de evolución. Vamos a ver que, si el acoplamiento es débil, la evolución puede obtenerse mediante una extensión de las sencillas reglas que rigen en una muestra de protones no acoplados.

10.2.1. Productos de operadores cartesianos

Supongamos que cada molécula tiene *dos núcleos de espín 1/2* acoplados, cuyos momentos angulares de espín designaremos mediante las letras \vec{I} y \vec{S} . Una base ortonormal de operadores adecuada para expresar los operadores de densidad que describen los estados de espín del sistema constituido por los dos núcleos es la formada por todos los productos de uno de los operadores $\{\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z\}$ del primero por uno de los operadores $\{\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z\}$ del segundo multiplicados por 2^{q-1} , siendo q el número de operadores \hat{I}_a o \hat{S}_a ($a = x, y$ o z) que contiene el producto. Estos *productos de operadores cartesianos* se indican a continuación, separados

⁸El efecto del apantallamiento sobre \vec{B}_1 es despreciable.

en grupos que reciben los nombres genéricos indicados, y acompañados de una notación más compacta que nos será de utilidad más adelante:⁹

Poblaciones:

$$\frac{1}{2}\widehat{I}_I\widehat{I}_S \equiv \frac{1}{2}[11], \quad \widehat{I}_z\widehat{I}_S \equiv [z1], \quad \widehat{I}_I\widehat{S}_z \equiv [1z], \quad 2\widehat{I}_z\widehat{S}_z \equiv 2[zz] \quad (40)$$

Coherencias de órdenes ± 1 o de 1 cuanto; magnetización en fase:

$$\widehat{I}_x\widehat{I}_S \equiv [x1], \quad \widehat{I}_y\widehat{I}_S \equiv [y1], \quad \widehat{I}_I\widehat{S}_x \equiv [1x], \quad \widehat{I}_I\widehat{S}_y \equiv [1y] \quad (41)$$

Coherencias de órdenes ± 1 o de 1 cuanto; magnetiz. en antifase:

$$2\widehat{I}_x\widehat{S}_z \equiv 2[xz], \quad 2\widehat{I}_y\widehat{S}_z \equiv 2[yz], \quad 2\widehat{I}_z\widehat{S}_x \equiv 2[zx], \quad 2\widehat{I}_z\widehat{S}_y \equiv 2[zy] \quad (42)$$

Coherencias de órdenes 0 y ± 2 o de 0 y 2 cuantos:

$$2\widehat{I}_x\widehat{S}_x \equiv 2[xx], \quad 2\widehat{I}_x\widehat{S}_y \equiv 2[xy], \quad 2\widehat{I}_y\widehat{S}_x \equiv 2[yx], \quad 2\widehat{I}_y\widehat{S}_y \equiv 2[yy] \quad (43)$$

Observemos que, en la notación abreviada, el primer carácter se refiere siempre al núcleo I y el segundo al S .

Los productos formados por una de las funciones de onda $|\Phi_\alpha\rangle$ o $|\Phi_\beta\rangle$ para el núcleo I y otra para el S constituyen una base ortonormal del espacio de funciones de onda de espín de los dos núcleos:

$$\{|\Phi_\alpha(I)\rangle|\Phi_\alpha(S)\rangle \equiv |\alpha\alpha\rangle, \quad |\alpha\beta\rangle, \quad |\beta\alpha\rangle, \quad |\beta\beta\rangle\} \quad (44)$$

Utilizando la ec. (6) es fácil obtener las representaciones matriciales de los operadores (40) a (43) en esta base.

Las cuatro funciones (44) son propias de los operadores de la primera fila (ec. (40)), por lo que las matrices que los representan serán diagonales. Calculemos como ejemplo un elemento diagonal y uno no diagonal del cuarto operador (véase la ec. (1)):

$$\begin{aligned} \langle \alpha\beta | 2\widehat{I}_z\widehat{S}_z | \alpha\beta \rangle &= \langle \alpha\beta | 2 \left(\frac{1}{2} \right) \left(-\frac{1}{2} \right) | \alpha\beta \rangle = -\frac{1}{2} \langle \alpha\beta | \alpha\beta \rangle = -\frac{1}{2} \\ \langle \beta\alpha | 2\widehat{I}_z\widehat{S}_z | \alpha\beta \rangle &= \langle \beta\alpha | 2 \left(\frac{1}{2} \right) \left(-\frac{1}{2} \right) | \alpha\beta \rangle = -\frac{1}{2} \langle \beta\alpha | \alpha\beta \rangle = 0 \end{aligned}$$

Nos referimos, por ello, a dichos operadores como *poblaciones*. Los únicos elementos no nulos de las matrices que representan los operadores de las filas segunda y tercera (ecs. (41) y (42)) corresponden a pares de funciones de la base que difieren en una unidad de $I_z + S_z$, como $|\alpha\alpha\rangle$ y $|\alpha\beta\rangle$. Por ejemplo (véase la ec. (21)):

$$\langle \alpha\alpha | \widehat{I}_I\widehat{S}_x | \alpha\beta \rangle = \langle \alpha\alpha | 1 \left(\frac{1}{2} \right) | \alpha\alpha \rangle = \frac{1}{2}$$

Se dice que estos operadores “conectan” funciones con $\Delta(I_z + S_z) = \pm 1$ y les llama *coherencias de órdenes ± 1 o de 1 cuanto*. Los operadores de la cuarta fila conectan funciones con $\Delta(I_z + S_z) = 0$ (como $|\alpha\beta\rangle$ y $|\beta\alpha\rangle$) o $\Delta(I_z + S_z) = \pm 2$ ($|\alpha\alpha\rangle$ y $|\beta\beta\rangle$); por ejemplo:

$$\begin{aligned} \langle \alpha\beta | 2\widehat{I}_x\widehat{S}_x | \beta\alpha \rangle &= \langle \alpha\beta | 2 \left(\frac{1}{2} \right) \left(\frac{1}{2} \right) | \alpha\beta \rangle = \frac{1}{2} \\ \langle \alpha\alpha | 2\widehat{I}_x\widehat{S}_x | \beta\beta \rangle &= \langle \alpha\alpha | 2 \left(\frac{1}{2} \right) \left(\frac{1}{2} \right) | \alpha\alpha \rangle = \frac{1}{2} \end{aligned}$$

⁹Los operadores identidad que multiplican a otros operadores pueden omitirse, aunque su inclusión facilita la aplicación de una de las reglas que utilizaremos.

Se les llama *coherencias de órdenes 0 y ±2* o *de 0 y 2 cuantos*. El significado de los términos “magnetización en fase” y “magnetización en antifase” se indicará en la sección 11.

Para tres núcleos de espín 1/2 acoplados, I , S y T , la base de productos de operadores cartesianos se obtiene multiplicando un operador del conjunto $\{\widehat{1}_I, \widehat{I}_x, \widehat{I}_y, \widehat{I}_z\}$, por otro del conjunto $\{\widehat{1}_S, \widehat{S}_x, \widehat{S}_y, \widehat{S}_z\}$, por un tercero del conjunto $\{\widehat{1}_T, \widehat{T}_x, \widehat{T}_y, \widehat{T}_z\}$ y por 2^{q-1} . Algunos de los 64 operadores resultantes son:¹⁰

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}\widehat{1}_I\widehat{1}_S\widehat{1}_T &\equiv \frac{1}{2}[111], & \widehat{I}_z\widehat{1}_S\widehat{1}_T &\equiv [z11], & 2[z z 1], & 4[z z z] & \text{(poblaciones)} \\ [x11], [1y1], & 2[xz1], & 2[z1y], & 4[xzz] & \text{(coherencias de órdenes } \pm 1) \\ 2[xx1], & 4[yzx] & \text{(coherencias de órdenes } 0 \text{ y } \pm 2) \\ 4[yyx], & 4[xxx] & \text{(coherencias de órdenes } \pm 1 \text{ y } \pm 3) \end{aligned}$$

Esta misma sistemática permite establecer bases de operadores producto para sistemas con cualquier número de espines 1/2 acoplados.

10.2.2. Evolución libre

El operador hamiltoniano de un sistema de espines acoplados es una suma de términos de interacción de cada espín con el campo estático (análogos al de la ec. (34)) y términos de acoplamiento entre parejas de espines. Si las moléculas de la muestra giran libremente (fases líquida o gaseosa) el término de acoplamiento entre dos espines I y S tiene la forma $2\pi J_{IS}\hbar\widehat{I}\cdot\widehat{S}$ (acoplamiento *indirecto*, *escalar* o J), donde J_{IS} es la *constante de acoplamiento* expresada en unidades de frecuencia (Hz). Cuando el acoplamiento es débil dicho término puede substituirse por $2\pi J_{IS}\hbar\widehat{I}_z\widehat{S}_z$, de modo que el hamiltoniano del sistema expresado en el sistema giratorio adoptará la siguiente forma:

$$\widehat{H}_0/\hbar = \Omega_I\widehat{I}_z + \Omega_S\widehat{S}_z + \dots + 2\pi J_{IS}\widehat{I}_z\widehat{S}_z + \dots \quad (45)$$

donde $\Omega_I, \Omega_S, \dots$ son los *offsets* de los núcleos I, S, \dots (ec. (35)). El acoplamiento entre I y S puede considerarse débil cuando $2\pi J_{IS} \ll |\omega_I - \omega_S|$. Esta condición se cumple sobradamente cuando I y S son núcleos de distinto tipo. Si son del mismo tipo la condición puede expresarse así: $2\pi J_{IS} \ll \omega_I|\delta_I - \delta_S|$.

La evolución producida por este hamiltoniano puede descomponerse, formalmente, en dos etapas: en una de ellas sólo actuarían los términos de interacción con el campo estático (*evolución con el desplazamiento químico*) y en la otra actuarían únicamente los términos de acoplamiento entre espines (*evolución con el acoplamiento*). El orden en que se apliquen estos dos tipos de evolución es indiferente.

Evolución con el desplazamiento químico La resolución de la ecuación de Schrödinger muestra que la evolución con el desplazamiento químico de cada operador producto se obtiene aplicando a cada factor de éste las mismas ecuaciones que determinan la evolución de los operadores $\widehat{1}_I, \widehat{I}_x, \widehat{I}_y$ y \widehat{I}_z en ausencia de acoplamientos (ecs. (36)).

Veamos, por ejemplo, como evoluciona el producto $\widehat{I}_x\widehat{1}_S \equiv [x1]$. Como el operador identidad $\widehat{1}_S$ no cambia, bastará considerar la evolución de \widehat{I}_x :

$$\widehat{I}_x\widehat{1}_S \xrightarrow{(\Omega_I t)_z} \widehat{I}_x\widehat{1}_S \cos(\Omega_I t) + \widehat{I}_y\widehat{1}_S \sin(\Omega_I t)$$

¹⁰Estos operadores no están normalizados, siendo su constante de normalización $1/\sqrt{2}$. En general, la constante de normalización de los operadores producto construidos de este modo para N espines acoplados es $1/\sqrt{2^{N-2}}$.

o, introduciendo las definiciones

$$c_I \equiv \cos \Omega_I t \quad s_I \equiv \sin \Omega_I t$$

y utilizando la notación abreviada para los operadores,

$$[x1] \xrightarrow{(\Omega_I t)_z} [\underline{x}1] c_I + [\underline{y}1] s_I \quad (46)$$

donde hemos subrallado los operadores que han sido afectados por la evolución.

Si hay más de un factor que evoluciona en el producto de operadores las evoluciones de cada uno pueden incluirse de manera sucesiva (el orden es irrelevante):

$$4 [xyz] \xrightarrow{(\Omega_I t)_z} 4 [\underline{x}yz] c_I + 4 [\underline{y}yz] s_I \xrightarrow{(\Omega_S t)_z} \\ 4 [\underline{x}\underline{y}z] c_I c_S - 4 [\underline{x}\underline{x}z] c_I s_S + 4 [\underline{y}\underline{y}z] s_I c_S - 4 [\underline{y}\underline{x}z] s_I s_S$$

Evolución con el acoplamiento La resolución de la ecuación de Schrödinger muestra que las evoluciones de núcleos acoplados entre sí están interconectadas. En el caso de *un acoplamiento escalar débil entre dos núcleos con espines \vec{I} y \vec{S}* , el término $2\pi J_{IS} \hbar \widehat{I}_z \widehat{S}_z$ del hamiltoniano *afecta sólo a los operadores producto de una componente transversal (x o y) de uno de los espines por la identidad o la componente z del otro (multiplicados o no por operadores de otros núcleos)*. El efecto producido sobre uno de tales productos (\widehat{O}) es:¹¹

$$\boxed{\widehat{O} \xrightarrow{(\pi J_{IS} t)_z} \widehat{O} \cos(\pi J_{IS} t) + \widehat{O}' \sin(\pi J_{IS} t)} \quad (\text{evolución con el acoplamiento J}) \quad (47)$$

donde el operador \widehat{O}' se obtiene a partir de \widehat{O} efectuando los cambios siguientes:

$$\boxed{\begin{array}{l} x \longrightarrow y \\ y \longrightarrow -x \\ 1 \longleftrightarrow 2z \end{array}} \quad (\text{evolución con el acoplamiento J}) \quad (48)$$

Observemos que la evolución de las componentes transversales supone un giro de ángulo $\pi J_{IS} t$ en torno al eje z en el sentido habitual (regla de la mano derecha). El otro cambio que se produce ($1 \leftrightarrow 2z$) hace que los operadores de la ec. (41) (magnetización en fase) se intercambien con los de la ec. (42) (magnetización en antifase) i viceversa, conservándose su orden de coherencia.

Por ejemplo, si un núcleo I está acoplado con otro S la evolución del operador $\widehat{I}_x \widehat{I}_S$ con dicho acoplamiento será:

$$\widehat{I}_x \widehat{I}_S \xrightarrow{(\pi J_{IS} t)_z} \widehat{I}_x \widehat{I}_S \cos(\pi J_{IS} t) + 2 \widehat{I}_y \widehat{S}_z \sin(\pi J_{IS} t)$$

o, introduciendo las definiciones

$$c_{IS} \equiv \cos \pi J_{IS} t \quad s_{IS} \equiv \sin \pi J_{IS} t \quad (49)$$

y utilizando la notación abreviada para los operadores,

$$[x1] \xrightarrow{(\pi J_{IS} t)_z} [\underline{x}1] c_{IS} + 2 [\underline{y}z] s_{IS}$$

A esta evolución habrá que añadirle la debida a la interacción con \vec{B}_0 (ec. (46)):

$$[x1] c_{IS} + 2 [yz] s_{IS} \xrightarrow{(\Omega_I t)_z} [\underline{x}1] c_{IS} c_I + [\underline{y}1] c_{IS} s_I + 2 [\underline{y}z] s_{IS} c_I - 2 [\underline{x}z] s_{IS} s_I \quad (50)$$

¹¹Este tipo de evolución admite también una interpretación basada en el modelo vectorial que no analizaremos.

El orden en que se incluyen los dos tipos de evolución es irrelevante. El lector puede comprobar que se obtiene el mismo resultado aplicando la evolución con el desplazamiento químico antes que la debida al acoplamiento.

Consideremos ahora un sistema de tres espines tales que el primero está acoplado con el segundo y éste con el tercero (sistema *AMX* o *IST*). Las evoluciones debidas a uno y otro acoplamiento se pueden incluir también en cualquier orden:

$$4 [xzy] \xrightarrow{(\pi J_{IS}t)_z} 4 [xzy] c_{IS} + 2 [y1y] s_{IS} \xrightarrow{(\pi J_{ST}t)_z} \\ 4 [xzy] c_{IS}c_{ST} - 2 [x1x] c_{IS}s_{ST} + 2 [y1y] s_{IS}c_{ST} - 4 [yzz] s_{IS}s_{ST}$$

10.2.3. Evolución bajo pulsos

El efecto de los pulsos sobre los operadores producto es muy simple: *un pulso de ángulo ϑ en torno a un eje 'a' a la frecuencia de resonancia del núcleo I produce un "giro" de cada componente cartesiana de \widehat{I} igual al que experimentaría el vector de espín $\langle \vec{I} \rangle$ en ausencia de acoplamientos*¹² (véase el apartado 10.1.2).

Por ejemplo, un pulso de ángulo ϑ en torno al eje *x* a la frecuencia de resonancia del núcleo *I* producirá un "giro" de \widehat{I}_y e \widehat{I}_z en torno al eje *z* en sentido antihorario y dejará invariable \widehat{I}_x (fig. 4):

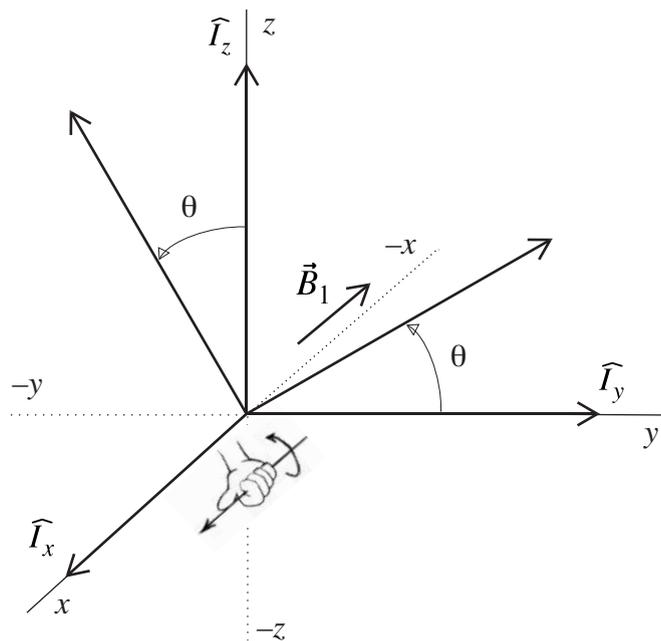


Fig. 4

\widehat{I}_x	$\xrightarrow{\vartheta_x(I)}$	\widehat{I}_x
\widehat{I}_y	$\xrightarrow{\vartheta_x(I)}$	$\widehat{I}_y \cos \vartheta + \widehat{I}_z \sin \vartheta$
\widehat{I}_z	$\xrightarrow{\vartheta_x(I)}$	$\widehat{I}_z \cos \vartheta - \widehat{I}_y \sin \vartheta$

(evolución con un pulso de frecuencia ω_I y ángulo ϑ en torno al eje *x*)

Un pulso de ángulo ϑ en torno al eje *x* a la frecuencia de resonancia del núcleo *S* de un sistema *IST* producirá el siguiente cambio en el operador $4\widehat{I}_x\widehat{S}_y\widehat{T}_z = 4[xyz]$:

$$4 [xyz] \xrightarrow{\vartheta_x(S)} 4 [xyz] \cos \vartheta + 4 [xzz] \sin \vartheta$$

¹²El efecto de éstos durante el breve intervalo que dura un pulso es despreciable.

Si el pulso afecta a varios núcleos habrá que tener en cuenta sucesivamente la evolución de cada uno de ellos. En el ejemplo anterior, si los núcleos S y T fueran protones y el I fuera un ^{13}C , un pulso de ángulo ϑ en torno al eje x , no selectivo, aplicado “sobre” (es decir, “a la frecuencia de resonancia de”) los protones produciría el efecto siguiente:

$$\begin{aligned} 4 [xyz] \xrightarrow{\vartheta_x(S)} 4 [\underline{xyz}] \cos \vartheta + 4 [x\underline{zz}] \sin \vartheta \xrightarrow{\vartheta_x(T)} \\ 4 [xyz] \cos^2 \vartheta - 4 [xy\underline{y}] \cos \vartheta \sin \vartheta \\ + 4 [x\underline{zz}] \sin \vartheta \cos \vartheta - 4 [x\underline{zy}] \sin^2 \vartheta \end{aligned}$$

11. Detección (FID)

La última etapa del proceso experimental que conlleva todo experimento espectroscópico consiste en detectar alguna señal producida por la muestra. Aunque cualquiera de los operadores producto que hemos considerado representa una propiedad del sistema de espines que, en principio, podría ser observada con un dispositivo de medida adecuado, los aparatos de RMN disponen de un *receptor* que detecta únicamente las ondas electromagnéticas producidas por componentes transversales de la magnetización (M_x i M_y) cuya evolución libremente consista en una oscilación de frecuencia comprendida en un estrecho intervalo, *banda*, *ventana* o *canal*. Este cubre, normalmente, las señales producidas por un único nucleido. Mientras se registra esta señal (período de *adquisición* de datos), la relajación amortigua las oscilaciones producidas por la evolución libre del sistema, por lo que la señal registrada se conoce como *free induction decay* (FID).

Del operador de densidad que describe la muestra al final del experimento (cuando se inicia el registro del FID) únicamente nos interesarán, por tanto, los términos que contienen un operador transversal, \hat{I}_x o \hat{I}_y , de algún espín con frecuencia de resonancia incluida en el canal examinado (multiplicado o no por operadores identidad de otros espines), así como los que produzcan operadores de este tipo en su evolución libre. Estos últimos solo pueden ser productos de una componente transversal de algún espín del canal examinado (\hat{I}_x o \hat{I}_y) por uno o más operadores \hat{S}_z de espines S acoplados con I y operadores identidad del resto de espines del sistema (ecs. (47) y (48)). Por ejemplo:

$$2\hat{I}_y\hat{S}_z \xrightarrow{(\pi J_{IS}t_2)_z} 2\hat{I}_y\hat{S}_z \cos(\pi J_{IS}t_2) - \hat{I}_x\hat{1}_S \sin(\pi J_{IS}t_2)$$

donde hemos llamado t_2 al tiempo que transcurre durante el registro del FID. Observemos que los operadores que nos interesan son todos coherencias de un cuanto de algún núcleo con frecuencia de resonancia en el canal examinado. Veamos algunos ejemplos.

- Supongamos que, al inicio de la detección, el operador de densidad contiene un término con el operador \hat{I}_x de un núcleo I acoplado con otro S . De acuerdo con la ec. (50), la evolución libre de este operador conduce a:

$$\begin{aligned} \hat{I}_x\hat{1}_S \xrightarrow{(\pi J_{IS}t_2)_z} \hat{I}_x\hat{1}_S \cos(\Omega_I t_2) \cos(\pi J_{IS}t_2) + \hat{I}_y\hat{1}_S \sin(\Omega_I t_2) \cos(\pi J_{IS}t_2) \\ + 2\hat{I}_y\hat{S}_z \cos(\Omega_I t_2) \sin(\pi J_{IS}t_2) - 2\hat{I}_x\hat{S}_z \sin(\Omega_I t_2) \sin(\pi J_{IS}t_2) \end{aligned}$$

Los coeficientes de $\hat{I}_x\hat{1}_S$ y de $\hat{I}_y\hat{1}_S$ determinan los valores esperados de los observables \hat{I}_x e \hat{I}_y , respectivamente (véase el apéndice B):

$$\begin{aligned} \langle I_x \rangle &\propto \cos(\Omega_I t_2) \cos(\pi J_{IS}t_2) = \frac{1}{2} [\cos(\Omega_I - \pi J_{IS})t_2 + \cos(\Omega_I + \pi J_{IS})t_2] \\ \langle I_y \rangle &\propto \sin(\Omega_I t_2) \cos(\pi J_{IS}t_2) = \frac{1}{2} [\sin(\Omega_I - \pi J_{IS})t_2 + \sin(\Omega_I + \pi J_{IS})t_2] \end{aligned}$$

La magnetización transversal es, pues, una suma de dos contribuciones: una que gira con velocidad angular $\Omega_I - \pi J_{IS}$:

$$\langle \vec{I}_\perp \rangle_1 \propto \frac{1}{2} [\vec{u}_x \cos(\Omega_I - \pi J_{IS})t_2 + \vec{u}_y \sin(\Omega_I - \pi J_{IS})t_2] \quad (51)$$

y otra que lo hace con velocidad angular $\Omega_I + \pi J_{IS}$:¹³

$$\langle \vec{I}_\perp \rangle_2 \propto \frac{1}{2} [\vec{u}_x \cos(\Omega_I + \pi J_{IS})t_2 + \vec{u}_y \sin(\Omega_I + \pi J_{IS})t_2] \quad (52)$$

Ambos valores son próximos a la Ω_I , y las dos contribuciones son inicialmente paralelas, por lo que se dice que \hat{I}_x (lo mismo que \hat{I}_y) *genera magnetización en fase del núcleo I*. La transformada de Fourier del correspondiente FID presentará sendos picos (un *doblete*) del mismo signo centrados en las frecuencias angulares $\Omega_I \pm \pi J_{IS}$; es decir, en las frecuencias $\frac{\Omega_I}{2\pi} \pm \frac{J_{IS}}{2}$ (fig. 5a).

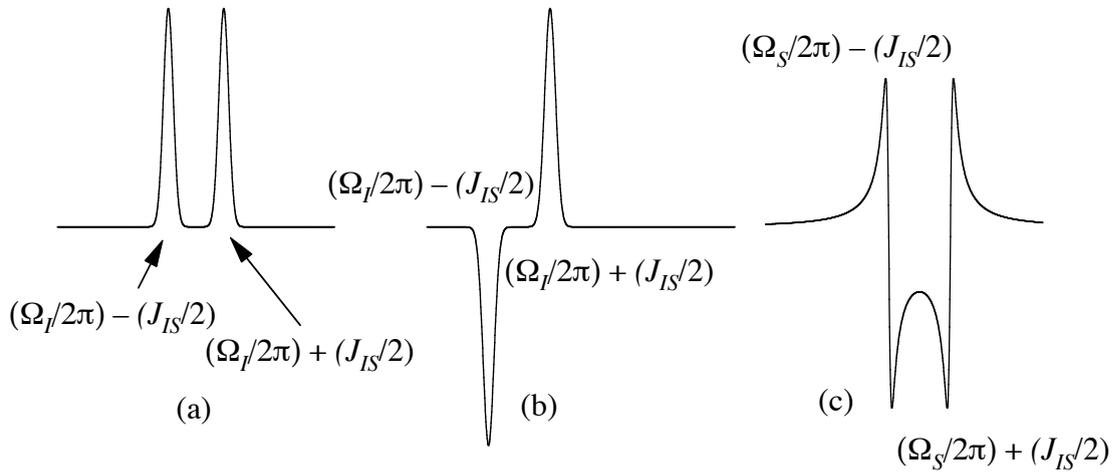


Fig. 5

- En cambio, un término del operador de densidad que contenga el producto $2\hat{I}_x\hat{S}_z$ (o $2\hat{I}_y\hat{S}_z$) al inicio de la detección *genera magnetización en antifase del núcleo I*, ya que produce dos contribuciones a la magnetización que giran con velocidades angulares $\Omega_I \pm \pi J_{IS}$ y signos opuestos al inicio de la adquisición. En efecto:

$$\begin{aligned} 2[xz] \xrightarrow{(\Omega_I t_2)_z} 2[xz] \cos(\Omega_I t_2) + 2[yz] \sin(\Omega_I t_2) \xrightarrow{(\pi J_{IS} t_2)_z} \\ 2[xz] \cos(\Omega_I t_2) \cos(\pi J_{IS} t_2) + [y1] \cos(\Omega_I t_2) \sin(\pi J_{IS} t_2) \\ + 2[yz] \sin(\Omega_I t_2) \cos(\pi J_{IS} t_2) - [x1] \sin(\Omega_I t_2) \sin(\pi J_{IS} t_2) \end{aligned}$$

Los correspondientes valores esperados de I_x i de I_y oscilarán del siguiente modo durante el FID (véase el apéndice B):

$$\begin{aligned} \langle I_x \rangle &\propto -\sin(\Omega_I t_2) \sin(\pi J_{IS} t_2) = \frac{1}{2} [-\cos(\Omega_I - \pi J_{IS})t_2 + \cos(\Omega_I + \pi J_{IS})t_2] \\ \langle I_y \rangle &\propto \cos(\Omega_I t_2) \sin(\pi J_{IS} t_2) = \frac{1}{2} [-\sin(\Omega_I - \pi J_{IS})t_2 + \sin(\Omega_I + \pi J_{IS})t_2] \end{aligned}$$

¹³Un sencillo análisis de los niveles de energía del sistema muestra que una de estas contribuciones corresponde a los núcleos I acoplados con un núcleo S en el estado $|\Phi_\alpha(S)\rangle$, y la otra a la de los núcleos I acoplados con un núcleo S en el estado $|\Phi_\beta(S)\rangle$.

de modo que la magnetización constará de dos contribuciones que, en el instante $t_2 = 0$, tienen igual magnitud y signos opuestos:

$$\begin{aligned}\langle \vec{I}_\perp \rangle_1 &\propto -\frac{1}{2} [\vec{u}_x \cos(\Omega_I - \pi J_{IS})t_2 + \vec{u}_y \sin(\Omega_I - \pi J_{IS})t_2] \\ \langle \vec{I}_\perp \rangle_2 &\propto \frac{1}{2} [\vec{u}_x \cos(\Omega_I + \pi J_{IS})t_2 + \vec{u}_y \sin(\Omega_I + \pi J_{IS})t_2]\end{aligned}$$

La transformada de Fourier de estas funciones mostrará sendos picos de signos opuestos en una escala de frecuencias (fig. 5b).

- El lector puede comprobar, como ejercicio, que el operador $2\widehat{I}_z\widehat{S}_y$ produce un doblete centrado en la frecuencia angular Ω_S en antifase (magnetizaciones antiparalelas en $t_2 = 0$):

$$\langle \vec{S}_\perp \rangle_1 \propto \frac{1}{2} [\vec{u}_x \sin(\Omega_S - \pi J_{IS})t_2 - \vec{u}_y \cos(\Omega_S - \pi J_{IS})t_2] \quad (53)$$

$$\langle \vec{S}_\perp \rangle_2 \propto -\frac{1}{2} [\vec{u}_x \sin(\Omega_S + \pi J_{IS})t_2 - \vec{u}_y \cos(\Omega_S + \pi J_{IS})t_2] \quad (54)$$

Observemos que la función que modula la componente x de $\langle \vec{S}_\perp \rangle_1$ (o la de $\langle \vec{S}_\perp \rangle_2$) es un seno, en lugar del coseno que aparecía en los dos casos anteriores. Su transformada de Fourier presenta una brusca oscilación en torno a $\Omega_S - \pi J_{IS}$ (o a $\Omega_S + \pi J_{IS}$), de manera que el doblete tendrá ahora el perfil indicado en la fig. 5c, y diremos que sus componentes están *en dispersión*. En cambio, cuando la componente x está modulada por un coseno cada señal presenta un máximo (un mínimo si es negativa) en torno a su frecuencia central (figs. 5a y 5b), y diremos que se trata de señales *en absorción*. Los espectrómetros de RMN permiten modificar el perfil de las señales cambiando la fase del receptor: si ésta es de 0° (detección de M_x) una componente de \vec{M} que en $t_2 = 0$ sea paralela al eje x ($\widehat{I}_x\widehat{I}_S$, $2\widehat{I}_x\widehat{S}_z$, $2\widehat{I}_z\widehat{S}_x$, etc.) producirá señales en absorción, y si es paralela al eje y ($\widehat{I}_y\widehat{I}_S$, $2\widehat{I}_y\widehat{S}_z$, $2\widehat{I}_z\widehat{S}_y$, etc.) producirá señales en dispersión. Si aumentamos en 90° la fase del receptor (detección de M_y) ocurrirá lo contrario.

- Veamos un último ejemplo: la evolución durante el FID del operador $4[xzz]$ de un sistema de 3 espines $1/2$ — I , S y T — cuando I está acoplado débilmente con S y con T . El acoplamiento produce cuatro términos:

$$\begin{aligned}4[xzz] &\xrightarrow{(\pi J_{IS}t_2)_z} 4[xzz] c_{IS} + 2[y1z] s_{IS} \xrightarrow{(\pi J_{IT}t_2)_z} \\ &4[xzz] c_{IS}c_{IT} + 2[yz\underline{1}] c_{IS}s_{IT} + 2[\underline{y}1z] s_{IS}c_{IT} - [\underline{x}1\underline{1}] s_{IS}s_{IT}\end{aligned}$$

de los cuales sólo el último es observable (produce $\langle I_x \rangle \neq 0$). La evolución de éste con el desplazamiento químico:

$$[\underline{x}1\underline{1}] s_{IS}s_{IT} \xrightarrow{(\Omega_I t_2)_z} [\underline{x}1\underline{1}] c_{IS}c_{IT} + [\underline{y}1\underline{1}] s_{IS}s_{IT}$$

presenta oscilaciones de $\langle I_x \rangle$ que pueden descomponerse en cuatro contribuciones sinusoidales:

$$\begin{aligned}\langle I_x \rangle &\propto \cos(\Omega_I t_2) \sin(\pi J_{IS}t_2) \sin(\pi J_{IT}t_2) \\ &= \frac{1}{2} [-\sin(\Omega_I - \pi J_{IS})t_2 + \sin(\Omega_I + \pi J_{IS})t_2] \sin(\pi J_{IT}t_2) \\ &= \frac{1}{4} [-\cos(\Omega_I - \pi J_{IS} - \pi J_{IT})t_2 + \cos(\Omega_I - \pi J_{IS} + \pi J_{IT})t_2 \\ &\quad + \cos(\Omega_I + \pi J_{IS} - \pi J_{IT})t_2 - \cos(\Omega_I + \pi J_{IS} + \pi J_{IT})t_2]\end{aligned}$$

La transformada de Fourier de tales oscilaciones presentará, pues, cuatro picos (un *cua-druplete*) en absorción centrados en $\Omega_I/2\pi$ (frecuencias $\frac{\Omega_I}{2\pi} \pm \frac{J_{IS}}{2} \pm \frac{J_{IT}}{2}$) con signos $-++-$ (magnetización del núcleo I en antifase respecto de S y de T). Observemos que este resultado es independiente de que exista o no acoplamiento entre S y T , ya que éste no afecta al producto $\widehat{S}_z\widehat{T}_z$.

- El lector puede comprobar que el operador $4[xzz]$ no sería observable si, por ejemplo, los espines I y T no estuvieran acoplados. Otro ejercicio interesante es comprobar que el operador $4[xzx]$ no es observable aunque I esté acoplado con S y éste lo esté con T , independientemente de que exista o no acoplamiento entre I y T .

12. COSY de dos protones acoplados débilmente

Consideremos un sistema de dos protones acoplados débilmente al que se aplican dos pulsos no selectivos de 90° en torno al eje x separados por un intervalo de tiempo t_1 . Esta secuencia se utiliza en el experimento COSY, como se verá en otras lecciones de este curso. El registro del FID se inicia al término del segundo pulso (fig. 6).

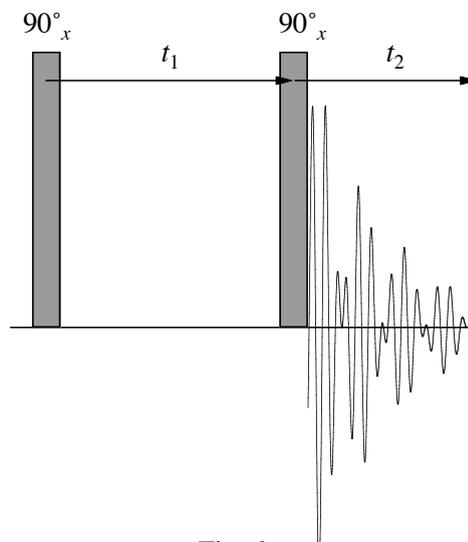


Fig. 6

El punto de partida es siempre el estado de equilibrio termodinámico bajo el campo estático $B_0\vec{u}_z$, y su operador de densidad viene determinado por la ec. (32):

$$\widehat{\rho}_{eq} = \frac{1}{Z} \left(\widehat{1} - \frac{\widehat{H}_0}{k_B T} \right) = \frac{1}{Z} \left(\widehat{1} - \frac{\omega_I \hbar \widehat{I}_z + \omega_S \hbar \widehat{S}_z + 2\pi J_{IS} \hbar \widehat{I}_z \widehat{S}_z}{k_B T} \right)$$

Es fácil comprobar que Z coincide, en buena aproximación, con la dimensión del espacio de funciones de onda siempre que las energías del sistema sean pequeñas frente a $k_B T$ y estén distribuidas simétricamente respecto del origen energético, como ocurre en una muestra de RMN cuando el acoplamiento es débil. Además, en este caso podemos despreciar el término de acoplamiento del hamiltoniano frente a los de interacción con el campo estático de cara al cálculo de las poblaciones de equilibrio. Teniendo en cuenta lo anterior y omitiendo el irrelevante operador identidad podemos expresar el operador de densidad en la forma:

$$\widehat{\rho}_{eq} = -\frac{\omega_I \hbar}{4k_B T} \widehat{I}_z - \frac{\omega_S \hbar}{4k_B T} \widehat{S}_z \quad (55)$$

La evolución de $\widehat{I}_z \equiv \widehat{I}_z \widehat{1}_S$ hasta el inicio de la detección:

$$\begin{aligned}
[z1] \xrightarrow{90_x(I,S)} - [y1] \xrightarrow{(\Omega_I t_1)_z} - [y1] c_I + [x1] s_I \xrightarrow{(\pi J_{IS} t_1)_z} \\
- [y1] c_I c_{IS} + 2 [xz] c_I s_{IS} + [x1] s_I c_{IS} + 2 [yz] s_I s_{IS} \xrightarrow{90_x(I,S)} \\
- [z1] c_I c_{IS} - 2 [xy] c_I s_{IS} + [x1] s_I c_{IS} - 2 [zy] s_I s_{IS}
\end{aligned} \quad (56)$$

produce dos coherencias de un cuanto, $[x1]$ y $2 [zy]$, responsables de la magnetización transversal que se detectará en el FID.

Ya hemos visto que $[x1] = \widehat{I}_x \widehat{1}_S = \widehat{I}_x$ genera magnetización en fase del núcleo I (ecs. (51) y (52)), la cual producirá un doblete en el espectro centrado en la frecuencia $\Omega_2 = \Omega_I$ (fig. 5a). La amplitud de esta señal está modulada por un factor que puede expresarse como suma de dos funciones sinusoidales de t_1 con frecuencias $\Omega_I \pm \pi J_{IS}$:

$$\sin(\Omega_I t_1) \cos(\pi J_{IS} t_1) = \frac{1}{2} [\sin(\Omega_I - \pi J_{IS}) t_1 + \sin(\Omega_I + \pi J_{IS}) t_1]$$

Repitiendo la secuencia de pulsos para diferentes valores de t_1 podremos determinar esta función moduladora, y su transformada de Fourier presentará dos picos del mismo signo (en fase) en torno al valor Ω_I de una nueva escala de frecuencias que llamaremos Ω_1 .¹⁴ Una representación de la señal producida por \widehat{I}_x sobre un plano de coordenadas Ω_1 y Ω_2 presentará, pues, cuatro picos situados en los vértices de un cuadrado de lado J_{IS} centrado en el punto (Ω_I, Ω_I) de la diagonal $\Omega_1 = \Omega_2$ (fig. 7a). Este tipo de señales se conocen como *picos diagonales*.

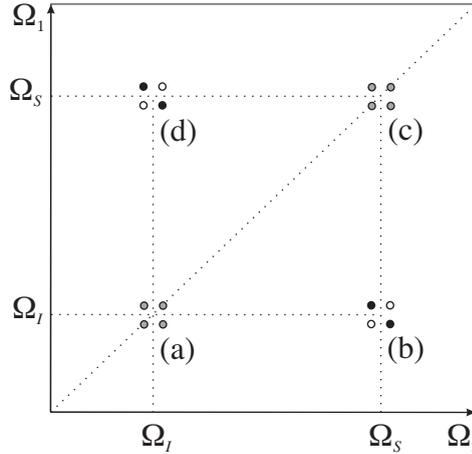


Fig. 7

La otra coherencia de un cuanto que aparece en la ec. (56) ($2 [zy] = 2 \widehat{I}_z \widehat{S}_y$) genera magnetización en antifase del núcleo S (ecs. (53) y (54)), y producirá un doblete en antifase centrado en la frecuencia $\Omega_2 = \Omega_S$ del espectro. Su aspecto será como el de las figuras 5c o 5b según se fije la fase del receptor a 0° o a 90° . La amplitud de esta señal está modulada por un factor que puede expresarse como suma de dos funciones oscilatorias de t_1 con frecuencias $\Omega_I \pm \pi J_{IS}$:

$$-\sin(\Omega_I t_1) \sin(\pi J_{IS} t_1) = \frac{1}{2} [-\cos(\Omega_I - \pi J_{IS}) t_1 + \cos(\Omega_I + \pi J_{IS}) t_1]$$

La transformada de Fourier de esta función moduladora presentará dos picos opuestos (en antifase) centrados en $\Omega_1 = \Omega_I$, de modo que una representación bidimensional de las señales

¹⁴En realidad, esta transformación produciría dos dobletes centrados en las frecuencias $\pm \Omega_I$. Para evitarlo se utilizan versiones más elaboradas de la secuencia COSY y de la doble transformación de Fourier que, además, mejoran el aspecto de las señales y disminuyen el solapamiento entre ellas (véase [Levitt] §16.1.4 y ejercicio 16.2).

derivadas de $2\widehat{I}_z\widehat{S}_y$ mostrará cuatro picos no diagonales en torno al punto (Ω_I, Ω_S) (fig. 7b). Estas señales centradas fuera de la diagonal se conocen como *picos de cruce*.

Observemos que el segundo pulso ha convertido magnetización en antifase del núcleo I ($2[yz] = 2\widehat{I}_y\widehat{S}_z$) en magnetización en antifase del núcleo S ($-2[zy] = -2\widehat{I}_z\widehat{S}_y$); es decir, ha *transferido magnetización (coherencia de 1 cuanto)* del núcleo I al S . Esto, a su vez, ha sido posible gracias a que, durante el intervalo t_1 , el acoplamiento ha “introducido” el operador \widehat{S}_z en los términos producidos por la evolución de la magnetización transversal del núcleo I (ecs. (48)).

La evolución del término $\widehat{S}_z = [1z]$ del operador de densidad inicial (ec. (55)) es totalmente paralela a la de $\widehat{I}_z = [z1]$:

$$[1z] \xrightarrow{90^\circ_x(I,S)} \xrightarrow{(\Omega_S t_1)_z} \xrightarrow{(\pi J_{IS} t_1)_z} \xrightarrow{90^\circ_x(I,S)} = [1z] c_S c_{IS} - 2[yx] c_S s_{IS} + [1x] s_S c_{IS} - 2[yz] s_S s_{IS}$$

El término $[1x] = \widehat{I}_I\widehat{S}_x$ producirá magnetización en fase del núcleo S modulada por la función:

$$\sin(\Omega_S t_1) \cos(\pi J_{IS} t_1) = \frac{1}{2} [\sin(\Omega_S - \pi J_{IS})t_1 + \sin(\Omega_S + \pi J_{IS})t_1]$$

y la doble transformada de Fourier presentará cuatro señales diagonales en fase en torno al punto de coordenadas $(\Omega_1, \Omega_2) = (\Omega_S, \Omega_S)$ del espectro bidimensional (fig. 7c).

El término $2[yz] = 2\widehat{I}_y\widehat{S}_z$ producirá magnetización en antifase del núcleo I modulada por la función:

$$-\sin(\Omega_S t_1) \sin(\pi J_{IS} t_1) = \frac{1}{2} [-\cos(\Omega_S - \pi J_{IS})t_1 + \cos(\Omega_S + \pi J_{IS})t_1]$$

y la doble transformación de Fourier dará lugar a cuatro señales de cruce en antifase en torno al punto de coordenadas $(\Omega_1, \Omega_2) = (\Omega_S, \Omega_I)$ (fig. 7d).

13. Productos con operadores escalera

Hemos visto que la expresión de los operadores de densidad en una base de productos de componentes cartesianas del momento angular de espín proporciona una sistemática sencilla y fácil de visualizar para analizar cualquier evolución de un sistema de espines 1/2 acoplados débilmente. No obstante, el hecho de que cada etapa de la evolución implique, en general, la conversión de un término en dos, hace que la expresión del operador de densidad pueda complicarse bastante, sobre todo cuando se utilizan pulsos de ángulos que no sean múltiplos de 90° . Una alternativa que simplifica el seguimiento de muchos experimentos consiste en substituir cada pareja de operadores \widehat{I}_x e \widehat{I}_y por sus combinaciones ortogonales \widehat{I}_+ e \widehat{I}_- :

$$\begin{aligned} \widehat{I}_+ &= \widehat{I}_x + i\widehat{I}_y & \widehat{I}_- &= \widehat{I}_x - i\widehat{I}_y \\ \widehat{I}_x &= (\widehat{I}_+ + \widehat{I}_-)/2 & \widehat{I}_y &= (\widehat{I}_+ - \widehat{I}_-)/2i \end{aligned} \quad (57)$$

donde $i \equiv -\sqrt{1}$. \widehat{I}_+ e \widehat{I}_- se conocen como *operadores escalera* o *de desplazamiento* ascendente y descendente, respectivamente. De las ecs. (21) y (23) se deduce que estos operadores producen el siguiente efecto sobre las funciones propias de \widehat{I}_z :

$$\widehat{I}_+ |\Phi_\alpha\rangle = 0 \quad \widehat{I}_+ |\Phi_\beta\rangle = |\Phi_\alpha\rangle \quad (58)$$

$$\widehat{I}_- |\Phi_\alpha\rangle = |\Phi_\beta\rangle \quad \widehat{I}_- |\Phi_\beta\rangle = 0 \quad (59)$$

es decir, el operador ascendente \widehat{I}_+ cambia la función $|\Phi_\beta\rangle$ por $|\Phi_\alpha\rangle$ (“aumenta” I_z en 1), mientras que el descendente \widehat{I}_- aplicado a $|\Phi_\alpha\rangle$ produce $|\Phi_\beta\rangle$ (“disminuye” I_z en 1).

La evolución de estos operados con el desplazamiento químico se obtiene fácilmente a partir de las ecs. (36) y la relación de Euler ($\cos a + i \sin a = e^{ia}$):¹⁵

$$\boxed{\widehat{I}_{\pm} \xrightarrow{(\Omega_I t)_z} \widehat{I}_{\pm} e^{\mp i \Omega_I t}} \quad (\text{evolución con el desplazamiento químico}) \quad (60)$$

Asímismo, se deduce de las ecs. (47) y (48) que *por cada pareja I – S de núcleos acoplados débilmente los productos \widehat{O} de un operador + o – de uno de ellos por z o 1 del otro (multiplicados o no por otros operadores) evolucionan del siguiente modo:*

$$\boxed{\widehat{O} \xrightarrow{(\pi J_{ISt})_z} \widehat{O} \cos(\pi J_{ISt}) + \widehat{O}' \sin(\pi J_{ISt})} \quad (\text{evolución con el acoplamiento J}) \quad (61)$$

donde el paso de \widehat{O} a \widehat{O}' se efectúa del siguiente modo:

$$\boxed{\begin{array}{l} 1 \longrightarrow \mp i 2z \\ 2z \longrightarrow \mp i 1 \end{array}} \quad (\text{signo – o + según sea + o – el operador escalera}) \quad (62)$$

Por ejemplo,

$$\widehat{I}_{\pm} \widehat{1}_S \xrightarrow{(\pi J_{ISt})_z} \widehat{I}_{\pm} \widehat{1}_S \cos(\pi J_{ISt}) \mp i 2 \widehat{I}_{\pm} \widehat{S}_z \sin(\pi J_{ISt})$$

El *orden de coherencia* de un *producto con operadores escalera* (producto de operadores +, –, z o 1 de cada núcleo) es el cambio de $I_z + S_z + \dots$ que produce cuando se aplica a un producto de funciones propias de $\widehat{I}_z + \widehat{S}_z + \dots$ y, de acuerdo con las ecs. (1), (58) y (59), *es igual al número de operadores ascendentes que contiene menos el de operadores descendentes*. Por ejemplo, $2\widehat{I}_- \widehat{S}_z \equiv 2[-z]$ es una coherencia de orden -1 , $4\widehat{I}_- \widehat{S}_z \widehat{T}_+ \equiv 4[-z+]$ es una coherencia de orden 0, etc. De las ecs. (60), (61) y (62) se desprende que *la evolución libre no modifica el orden de coherencia de estos productos*, lo cual explica la sencillez que presenta la evolución del operador de densidad cuando se expresa en función de dichos operadores. Los pulsos, en cambio, pueden producir cualquier cambio en su orden de coherencia. Su efecto puede obtenerse expresando los operadores escalera en función de operadores cartesianos (ec. (57)) y rotando éstos de acuerdo con las reglas que hemos visto en el apartado 10.2.3.

Cuando la adquisición se efectúa *mediante detección por cuadratura* (detección de M_x y de M_y), los únicos términos del operador de densidad que representan magnetización observable son coherencias de orden -1 que, al inicio de la adquisición de datos, tengan un operador \widehat{I}_- ¹⁶ — donde I es cualquier espín con frecuencia de resonancia en el canal de detección— multiplicado o no por operadores \widehat{S}_z de espines *acoplados con I* y operadores identidad de los demás espines del sistema.

Por ejemplo, para un sistema de 3 espines (I , S y T) acoplados débilmente el operador $4[-zz]$ produce el término observable $4[-11]$ en su evolución con el acoplamiento (ec. (62)) y, de acuerdo con la ec. (60) la evolución con el desplazamiento químico no modificará esencialmente este resultado:

$$\begin{aligned} 4[-zz] \xrightarrow{(\pi J_{ISt})_z} 4[-zz] c_{IS} + i 2[-1z] s_{IS} \xrightarrow{(\pi J_{ITt})_z} \\ 4[-zz] c_{IS} c_{IT} + i 2[-z\bar{1}] c_{ISSIT} + i 2[-1\bar{z}] s_{IS} c_{IT} - [-11] s_{ISSIT} \end{aligned}$$

¹⁵Puede parecer contradictorio que, si \widehat{I}_x e \widehat{I}_y precesan en sentido antihorario, \widehat{I}_+ lo haga en el sentido contrario, ya que su evolución consiste en una disminución de su fase con el tiempo. Esta aparente contradicción es consecuencia del abuso del lenguaje que se efectúa al identificar los observables con los operadores de la base utilizada para expresar el operador de densidad. Debido a que \widehat{I}_{\pm} no son autoadjuntos —uno es el adjunto del otro—, el coeficiente de uno de ellos se identifica con el valor esperado del otro (véanse las ecs. (12) y (9)) y, por lo tanto, es el coeficiente de \widehat{I}_- el que puede identificarse con la magnetización transversal.

¹⁶Este operador está normalizado, de modo que su coeficiente representa directamente el valor esperado del observable correspondiente.

Por lo tanto, todo experimento comenzará con un operador de densidad sin coherencias —como corresponde a un estado de equilibrio (véase, por ejemplo, la ec. (55))— y deberá terminar con algún término, por lo menos, con orden de coherencia -1 .

La utilización de productos de operadores escalera simplifica el seguimiento de la evolución de las coherencias en la selección de rutas de transferencia de coherencia, los ciclados de fases y los experimentos con gradientes, entre otros.

A. Bibliografía

- M. H. Levitt: *Spin Dynamics. Basics of Nuclear Magnetic Resonance*, 2nd ed., Wiley, Chichester (2008). Pedagógico, detallista y riguroso.
- J. Keeler: *Understanding NMR spectroscopy*, Wiley, West Sussex (2005). Menos riguroso, pero más práctico para quien quiera ir al grano.
- R. E. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun: *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Oxford U. P., Oxford (1990). Poco pedagógico, pero es “la biblia” de la RMN.
- J. C. Paniagua: *On the Physical Interpretation of Density Operators at the Atomic Scale: A Thorough Analysis of Some Simple Cases, Concepts in Magnetic Resonance* **28A**, 384-409 (2006). Para quien quiera profundizar en la interpretación física de los operadores de densidad y sus representaciones matriciales.

B. Relaciones trigonométricas

En la mayor parte de las aplicaciones $A = \Omega t$ y $B = \pi Jt$.

Dobletes en fase:

$$\cos A \cos B = \frac{1}{2} [\cos(A - B) + \cos(A + B)] \quad \sin A \cos B = \frac{1}{2} [\sin(A - B) + \sin(A + B)]$$

Dobletes en antifase:

$$\sin A \sin B = \frac{1}{2} [\cos(A - B) - \cos(A + B)] \quad \cos A \sin B = \frac{1}{2} [-\sin(A - B) + \sin(A + B)]$$