

Operador de densidad y operadores producto en resonancia magnética nuclear

Juan Carlos Paniagua

Dep. de Química Física & Institut de Química Teòrica i Computacional - Universitat de Barcelona

Presentación utilizada en el
X Curso Avanzado de Resonancia Magnética Nuclear

Jaca, junio de 2013

Una versión del texto completo puede descargarse de la página web <http://hdl.handle.net/2445/66648>

Esta presentación se distribuye bajo licencia Creative Commons de Reconocimiento (by): Se permite copiarlo, distribuirlo, comunicarlo públicamente y crear obras derivadas siempre que se especifique el nombre de la publicación original y su autor



Estado puro \leftrightarrow Vector de estado

- Estado puro \leftrightarrow *vector de estado*: $|\Psi\rangle$
 - $|\Psi\rangle$ contiene la máxima información que podemos tener sobre el estado del sistema.
 - *Ejemplo*: dar el vector del estado de espín de un protón equivale a indicar la dirección (promedio) de su vector momento angular de espín.
 - *Análogo clásico*: posición y velocidad de una partícula sin espín.

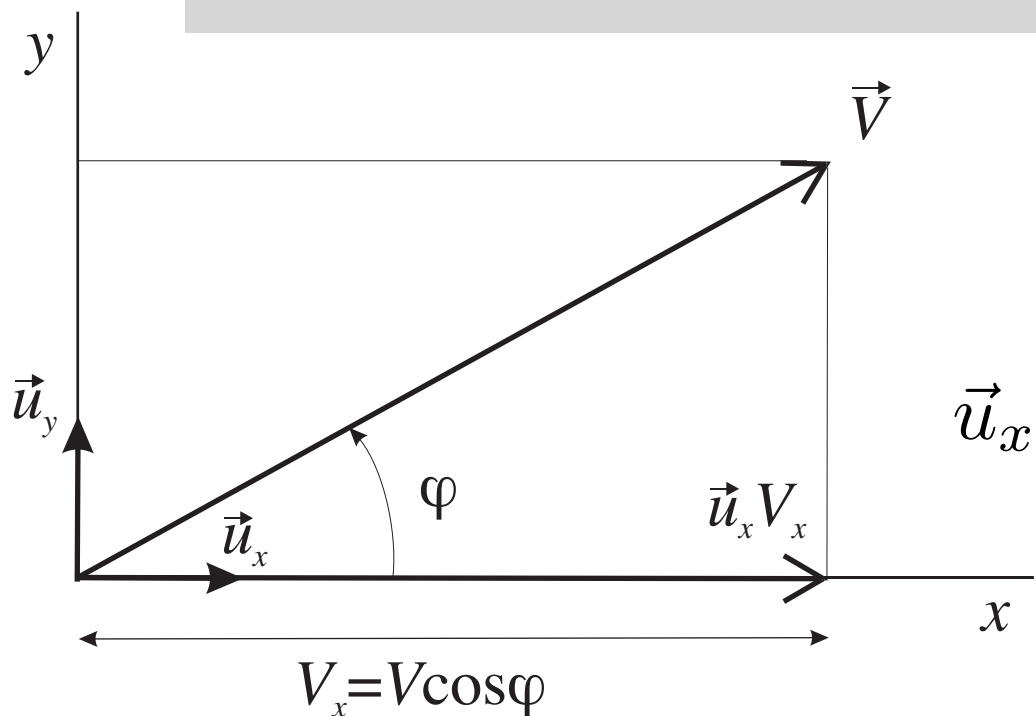
Observables

- Observable (A) \leftrightarrow *operador* (\hat{A})
 - $\hat{A}|\Psi\rangle = |\Phi\rangle$
 - *operador energía total (hamiltoniano):* \hat{H}
 - $\hat{I}_z |\Phi_\alpha\rangle = \frac{1}{2} |\Phi_\alpha\rangle$ $\hat{I}_z |\Phi_\beta\rangle = -\frac{1}{2} |\Phi_\beta\rangle$
- *Valores propios:* los únicos que pueden obtenerse al medir el observable.

Espacio de vect. de estado (Hilbert)

- Plano (\mathcal{R}^2):
 - $\vec{V} = V_x \vec{u}_x + V_y \vec{u}_y$
 - $\vec{u}_x \cdot \vec{u}_y = 0$ $\vec{u}_x \cdot \vec{u}_x = 1$
- Espacio de vectores de estado de espín de una partícula de espín 1/2:
 - $|\Psi\rangle = c_\alpha |\Phi_\alpha\rangle + c_\beta |\Phi_\beta\rangle$
 - $\langle \Phi_\alpha | \Phi_\beta \rangle = 0$ $\langle \Phi_\alpha | \Phi_\alpha \rangle = 1$
 - *vector de estado* \leftrightarrow *función de onda*

Operadores de proyección



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

Proyección de Ψ sobre (la dirección de) Φ_α :

$$|\Phi_\alpha\rangle \langle \Phi_\alpha | \Psi \rangle = \overbrace{|\Phi_\alpha\rangle \langle \Phi_\alpha|}^{\hat{P}_\alpha} |\Psi\rangle$$

(“bra-ket” vs “ket-bra”)

Valores esperados en estados puros

- Indeterminación cuántica \rightarrow valores *esperados* (promedios):

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

Representación matricial de operadores

Matriz que representa el operador \hat{A} en la base ortonormal $\{|\Phi_1\rangle, \dots, |\Phi_n\rangle\}$:

$$\begin{pmatrix} A_{11} & \dots & A_{1n} \\ \dots & \dots & \dots \\ A_{n1} & \dots & A_{nn} \end{pmatrix}$$

donde $A_{kl} = \langle \Phi_k | \hat{A} | \Phi_l \rangle$

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

Espacio de operadores (Liouville)

- Dimensión = (dimensión del espacio de vect. de est.)²

- Base: $\{ |\Phi_\alpha\rangle\langle\Phi_\alpha|, |\Phi_\alpha\rangle\langle\Phi_\beta|, |\Phi_\beta\rangle\langle\Phi_\alpha|, |\Phi_\beta\rangle\langle\Phi_\beta| \}$

- Producto escalar: $\left(\hat{A} \middle| \hat{C} \right) \equiv \text{tr} \left(\hat{A}^\dagger \hat{C} \right)$

operador adjunto de \hat{A} : $\langle \Psi | \hat{A}^\dagger | \Phi \rangle = \langle \hat{A} \Psi | \Phi \rangle$

Operadores de densidad (estados mezcla)

- Estado *mezcla* de los estados puros $|\Psi_1\rangle, \dots, |\Psi_m\rangle$ con probabilidades $p_1, \dots, p_m \iff$ *operador de densidad o estadístico*:

$$\hat{\rho} \equiv \sum_{k=1}^m p_k \underbrace{|\Psi_k\rangle \langle \Psi_k|}_{\hat{P}_k}$$

Valores esperados en estados mezcla

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

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

Propiedad macroscópica extensiva: $A = N \langle A \rangle_{\rho}$

Protones no acoplados en un campo estático

$$\hat{H}_0 = -\underbrace{\hat{\vec{\mu}}_I}_{\text{cte. de apantallamiento}} \cdot \vec{B}_0(1 - \underbrace{\sigma_I}_{\text{razón giromagnética}}) = \underbrace{-\gamma_I \hbar \hat{I}_z B_0(1 - \sigma_I)}_{\text{razón giromagnética}} = \underbrace{\omega_I \hbar \hat{I}_z}_{\text{razón giromagnética}}$$

$$\boxed{\omega_I \equiv -\gamma_I B_0(1 - \sigma_I)} \quad (\text{frec. de resonancia o de Larmor})$$

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

(mismos vectores propios que \hat{I}_z) $E_{\alpha/\beta}$

Operador de densidad de una muestra en equilibrio

- Ley de Boltzmann:

$$p_{\alpha/\beta} = \frac{e^{-E_{\alpha/\beta}/k_B T}}{e^{-E_{\alpha}/k_B T} + e^{-E_{\beta}/k_B T}} = \frac{1}{2} \left(1 \mp \frac{\omega_I \hbar}{2k_B T} \right) = \frac{1}{2} \pm \frac{\Delta p}{2}$$

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

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

Magnetización (protones no acoplados)

$$\langle I_z \rangle_{\rho_B} = \text{tr} \left(\hat{I}_z \hat{\rho}_B \right) = \dots = \frac{1}{2} \Delta p$$

$$\langle I_x \rangle_{\rho_B} = \text{tr} \left(\hat{I}_x \hat{\rho}_B \right) = \dots = 0 \qquad \langle I_y \rangle_{\rho_B} = 0$$

- *Magnetización:*

$$M_z = N \gamma_I \hbar \langle I_z \rangle_{\rho} = N \overbrace{\gamma_I \hbar}^{\mu_z} \left(\frac{1}{2} \Delta p \right) = N \frac{\gamma_I^2 \hbar^2 B_0 (1 - \sigma_I)}{4k_B T}$$

$$M_x = M_y = 0$$

(ley de Curie)

Otra base del espacio de operadores: $\{\hat{1}, \hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z\}$

$$V_x = \vec{u}_x \cdot \vec{V} \quad \rho_z = \left(\hat{I}_z \sqrt{2} \middle| \hat{\rho} \right) = \frac{\Delta p}{\sqrt{2}}$$

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2} \hat{1} + \Delta p \hat{I}_z$$

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

¡más directo!

Matrices de densidad

Representación de $\hat{\rho}$ en la base $\{|\Phi_\alpha\rangle, |\Phi_\beta\rangle\}$:

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

$$\rho_{\alpha\alpha} = \langle \Phi_\alpha | \hat{\rho} | \Phi_\alpha \rangle = \frac{1}{2} + \frac{\Delta p}{2}$$

población del estado puro $|\Phi_\alpha\rangle$

en el estado mezcla $\hat{\rho}$

$$\rho_{\alpha\beta} = \langle \Phi_\alpha | \hat{\rho} | \Phi_\beta \rangle = 0$$

coherencia (de orden 1)

entre los estados $|\Phi_\alpha\rangle$ y $|\Phi_\beta\rangle$

Evolución temporal de $\hat{\rho}$

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.
- Estado inicial (equilibrio term.): *ley de Boltzmann*

- Evolución: *ec. de Schrödinger*
$$i\hbar \frac{\partial |\Psi\rangle}{\partial t} = \hat{H} |\Psi\rangle$$

La solución depende de \hat{H} : (\approx 2a ley de Newton)

 - evolución *libre* (sólo \vec{B}_0)
 - evolución *bajo pulsos* ($\vec{B}_0 + \vec{B}_1$)

Evolución libre de espines 1/2 no acoplados

Sist. de ref. giratorio: $\widehat{H}_0 = \underbrace{(\omega_I - \omega_{rad})}_{\Omega_I} \hbar \widehat{I}_z = \Omega_I \hbar \widehat{I}_z$

frecuencia angular de los pulsos de radiación

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

Evolución “con el desplazamiento químico”:

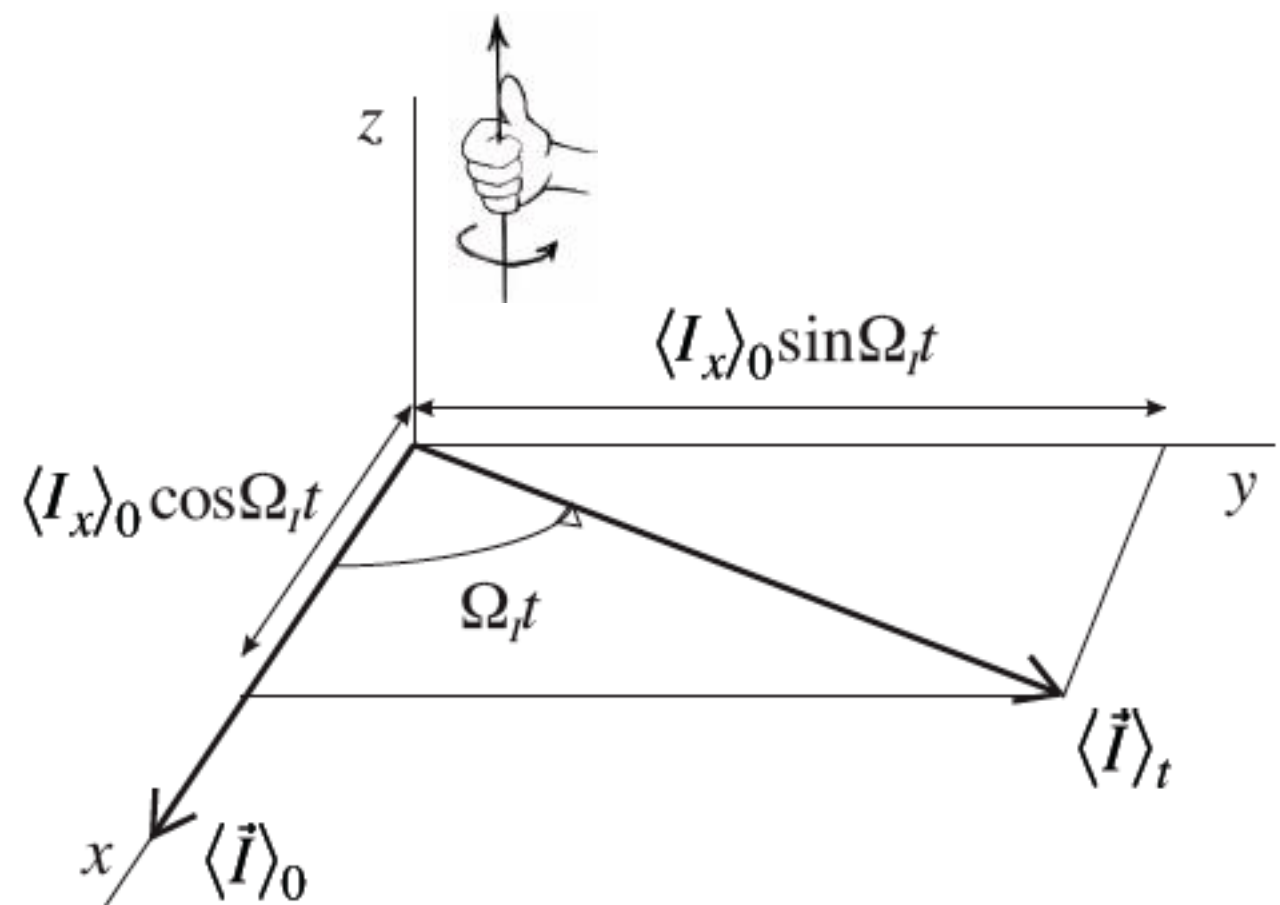
ángulo y eje de giro

\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

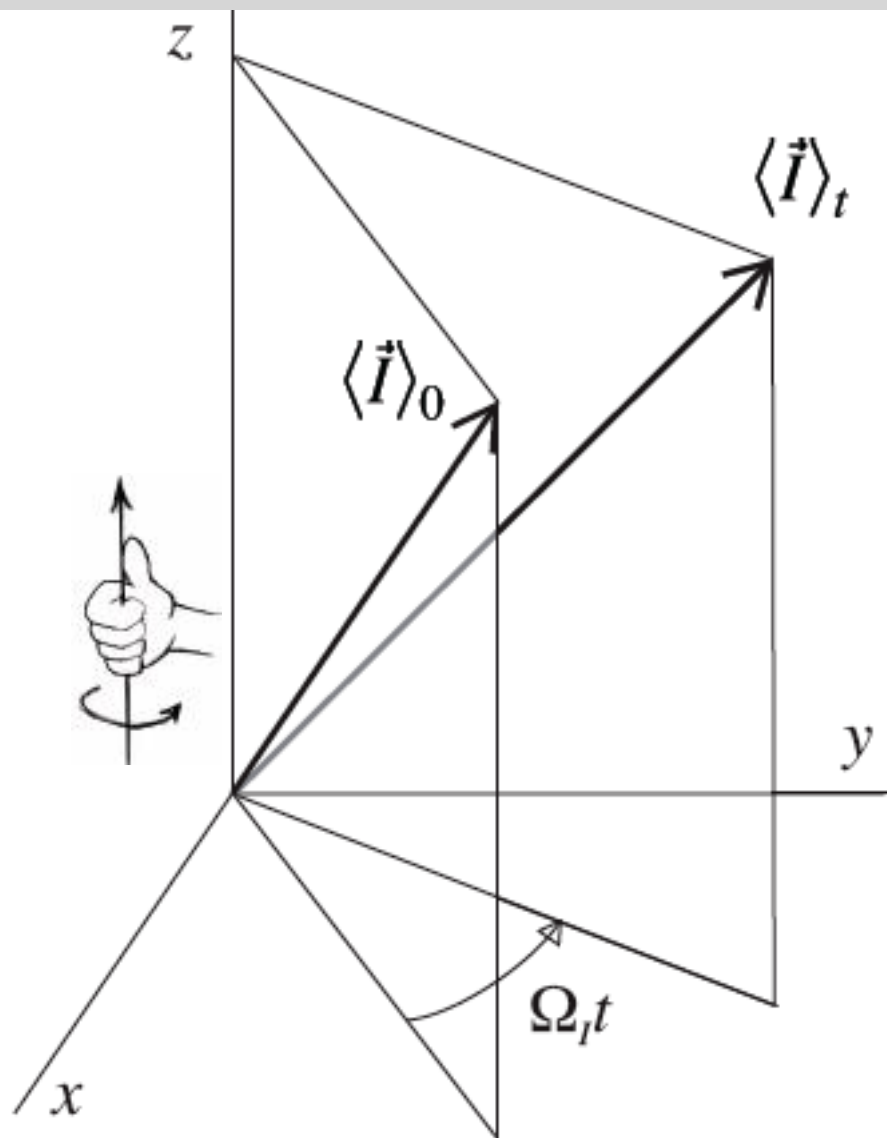
Ejemplo: evolución de $\hat{\rho}(0) = \frac{1}{2}\hat{1} + \Delta p\hat{I}_x$

$$\cancel{\frac{1}{2}\hat{1}} + \boxed{\Delta p}\hat{I}_x \xrightarrow{(\Omega_I t)_z} \cancel{\frac{1}{2}\hat{1}} + \boxed{\Delta p}\hat{I}_x \boxed{\cos(\Omega_I t)} + \boxed{\Delta p}\hat{I}_y \boxed{\sin(\Omega_I t)}$$

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



Evolución con el desplaz. químico: estado inicial arbitrario



Por abuso del lenguaje se dice que los operadores \hat{I}_α “giran” en torno al eje z por efecto del campo estático (cuando lo que gira es $\langle \vec{I} \rangle$ o \vec{M}).

Evolución bajo un pulso resonante

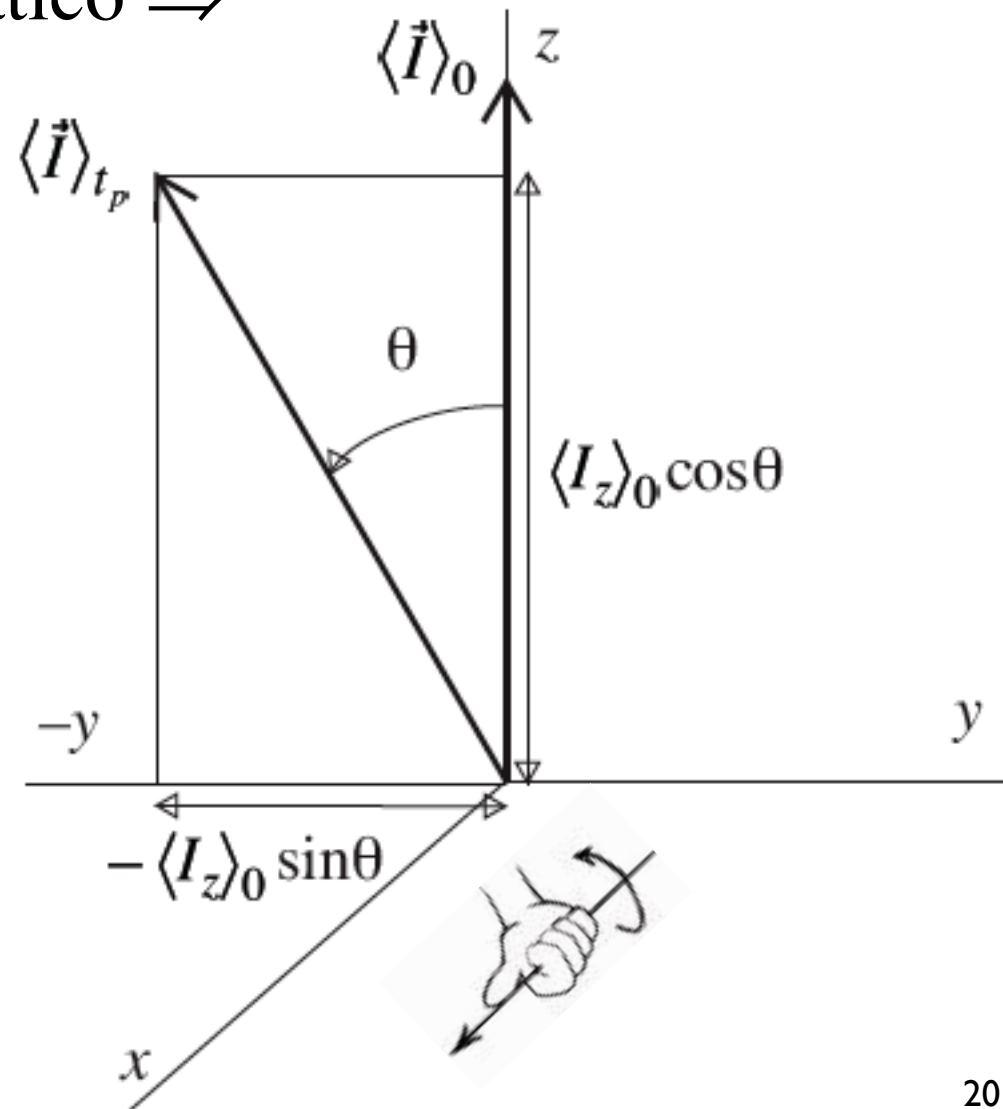
En un sist. que gire con $\omega_{rad} = \omega_I$ no “se nota” B_0 ($\Omega_I = 0$) \Rightarrow solo “actúa” B_1 , que se verá estático \Rightarrow

Pulso “sobre” el eje x :

$$\langle I_z \rangle_0 \vec{u}_z \xrightarrow{\vartheta_x}$$

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

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



Dos núcleos de spin 1/2 acoplados

Base de productos de operadores cartesianos:

$$\{\widehat{1}_I, \widehat{I}_x, \widehat{I}_y, \widehat{I}_z\} \times \{\widehat{1}_S, \widehat{S}_x, \widehat{S}_y, \widehat{S}_z\}$$

Poblaciones (mat. dens. diagonal, $\langle I_x \rangle = \langle I_y \rangle = \langle S_x \rangle = \langle S_y \rangle = 0$) :

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

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

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

$$\boxed{\frac{1}{2}\widehat{1}_I\widehat{1}_S} \quad \frac{1}{2} \begin{matrix} \alpha\alpha & \alpha\beta & \beta\alpha & \beta\beta \\ \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \alpha\alpha \\ & \alpha\beta \\ & \beta\alpha \\ & \beta\beta \end{matrix}$$

$$\boxed{2\widehat{I}_x\widehat{S}_x} \quad \frac{1}{2} \begin{matrix} \alpha\alpha & \alpha\beta & \beta\alpha & \beta\beta \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \alpha\alpha \\ & \alpha\beta \\ & \beta\alpha \\ & \beta\beta \end{matrix}$$

Dos núcleos de spin 1/2 acoplados

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

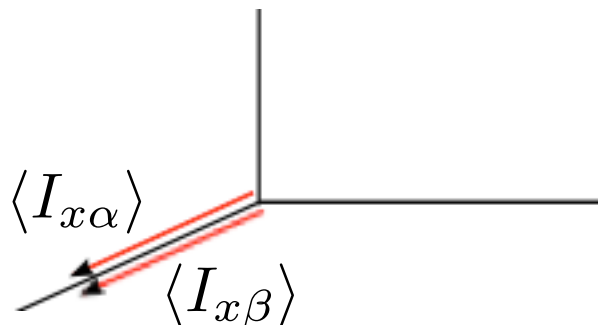
$$\widehat{I}_x \widehat{1}_S \equiv [x1], \quad \widehat{I}_y \widehat{1}_S \equiv [y1], \quad \widehat{1}_I \widehat{S}_x \equiv [1x], \quad \widehat{1}_I \widehat{S}_y \equiv [1y]$$

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

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

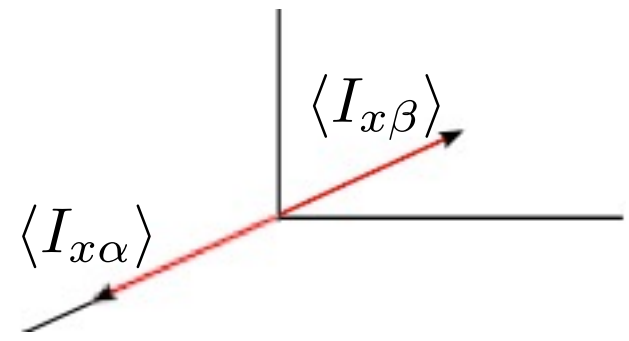
$$\widehat{I}_x \widehat{1}_S$$

$$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} \alpha\alpha & \alpha\beta & \beta\alpha & \beta\beta \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{matrix} \alpha\alpha \\ \alpha\beta \\ \beta\alpha \\ \beta\beta \end{matrix}$$



$$2\widehat{I}_x \widehat{S}_z$$

$$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} \alpha\alpha & \alpha\beta & \beta\alpha & \beta\beta \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{matrix} \alpha\alpha \\ \alpha\beta \\ \beta\alpha \\ \beta\beta \end{matrix}$$



Tres núcleos de spin 1/2 acoplados

Base de productos de operadores cartesianos:

$$\{\hat{1}_I, \hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z\} \times \{\hat{1}_S, \hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z\} \times \{\hat{1}_T, \hat{T}_x, \hat{T}_y, \hat{T}_z\}$$

$$\frac{1}{2} \hat{1}_I \hat{1}_S \hat{1}_T \equiv \frac{1}{2} [111], \quad \hat{I}_z \hat{1}_S \hat{1}_T \equiv [z11], \quad 2 [zz1], \quad 4 [zzz] \quad (\text{poblaciones})$$

$$[\underline{x}11], [1\underline{y}1], \quad 2 [\underline{x}z1], 2 [z1\underline{y}], \quad 4 [\underline{x}zz] \quad (\text{coherencias de órdenes } \pm 1)$$

$$2 [\underline{xx}1], \quad 4 [\underline{yzx}] \quad (\text{coherencias de órdenes } 0 \text{ y } \pm 2)$$


$$4 [\underline{yyx}], \quad 4 [\underline{xxx}] \quad (\text{coherencias de órdenes } \pm 1 \text{ y } \pm 3)$$

Evolución libre

(espines 1/2 acoplados débilmente)

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

Evolución con el **desplazamiento químico**:



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

$$[x1] \xrightarrow{(\Omega_I t)_z} [x1] c_I + [y1] s_I$$

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


$$\boxed{4 [x\underline{y}z] c_I} c_S - \boxed{4 [x\underline{x}z] c_I} s_S + \boxed{4 [y\underline{y}z] s_I} c_S - \boxed{4 [y\underline{x}z] s_I} s_S$$

Evolución libre

(espines 1/2 acoplados débilmente)

Evolución con el acoplamiento:

La evolución originada por el término $2\pi J_{IS} \hat{I}_z \hat{S}_z$ de acoplamiento entre dos espines I y J afecta sólo a los productos de una componente x o y de uno de ellos por z o 1 del otro (multiplicados o no por operadores de otros núcleos)

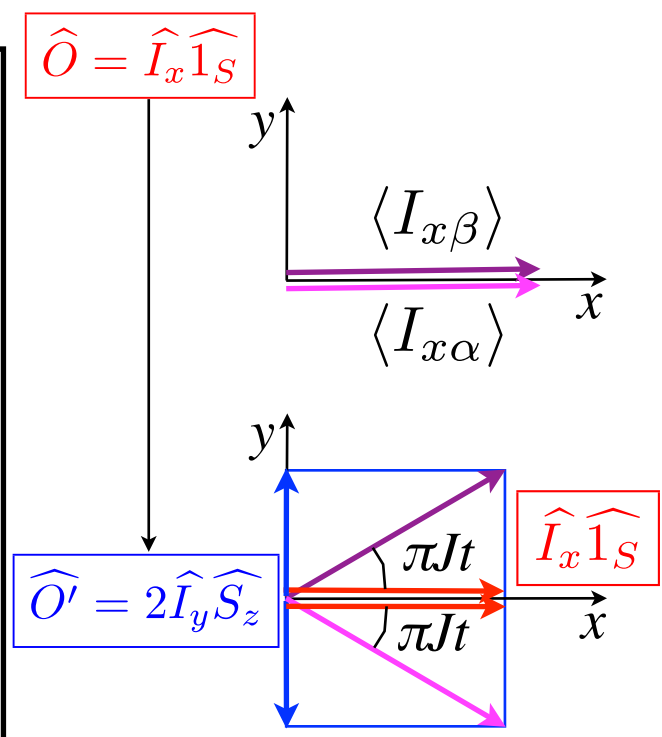


$$\hat{O} \xrightarrow{(\pi J_{IS} t)_z} \hat{O} c_{IS} + \hat{O}' s_{IS}$$

\hat{O}	x y 1	\longrightarrow \longrightarrow \longleftrightarrow	y $-x$ $2z$	\hat{O}'
-----------	-------------------	-----------------------------------------------------------------	---------------------	------------

$c_{IS} \equiv \cos \pi J_{IS} t$

$s_{IS} \equiv \sin \pi J_{IS} t$



Evolución libre

(espines 1/2 acoplados débilmente)

Ejemplo:

- Evolución con el acoplamiento:

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

- Evolución con el desplazamiento químico:

$$[x1] c_{IS} + 2 [\underline{yz}] s_{IS} \xrightarrow{(\Omega_I t)_z}$$

$$[\underline{x1}] c_{IS} c_I + [\underline{y1}] c_{IS} s_I + 2 [\underline{yz}] s_{IS} c_I - 2 [\underline{xz}] s_{IS} s_I$$

orden irrelevante (ejercicio)

Evolución con el acoplamiento de un sistema AMX (o IST)

Ejercicio (orden acoplamientos irrelevante):

$$\begin{aligned}
 & 4 [xzy] \xrightarrow{(\pi J_{IST}t)_z} \boxed{4 [\underline{xzy}] c_{IS}} + \boxed{2 [y\underline{1y}] s_{IS}} \xrightarrow{(\pi J_{ST}t)_z} \\
 & \boxed{4 [\underline{xzy}] c_{IS}} c_{ST} - \boxed{2 [x\underline{1x}] c_{IS}} s_{ST} + \boxed{2 [y\underline{1y}] s_{IS}} c_{ST} - \boxed{4 [y\underline{zx}] s_{IS}} s_{ST}
 \end{aligned}$$

Evolución bajo pulsos resonantes

Ejemplo: efecto sobre el operador $4[xyz]$ de un sistema *IST* de un pulso de ángulo ϑ en torno al eje x a la frecuencia de resonancia del núcleo S :

$$4 [x\underline{y}z] \xrightarrow{\vartheta_x(S)} 4 [x\underline{y}z] \cos \vartheta + 4 [x\underline{z}z] \sin \vartheta$$

Ejemplo: si I es un ^{13}C , S y T son protones, y el pulso se aplica “sobre” éstos (no selectivo):

$$4 [x\underline{y}z] \xrightarrow{\vartheta_x(S)} \boxed{4 [x\underline{y}z] \cos \vartheta} + \boxed{4 [x\underline{z}z] \sin \vartheta} \xrightarrow{\vartheta_x(T)} \\ \boxed{4 [x\underline{y}z] \cos^2 \vartheta} - \boxed{4 [x\underline{y}y] \cos \vartheta} \sin \vartheta \\ + \boxed{4 [x\underline{z}z] \sin \vartheta} \cos \vartheta - \boxed{4 [x\underline{z}y] \sin^2 \vartheta}$$

Detección (FID)

En un espectro de RMN sólo se detectan las ondas electromagnéticas producidas por componentes transversales de la magnetización (M_x i M_y) que oscilen dentro de un estrecho intervalo, *banda*, *ventana* o *canal* de frecuencias.

Del $\hat{\rho}$ final (inicio del FID) sólo nos interesan los términos que contienen \hat{I}_x o \hat{I}_y de algún espín con frecuencia de resonancia en el canal examinado (multiplicado o no por $\hat{1}$ de otros espines), así como los que produzcan términos de dicho tipo en su evolución libre (los productos de \hat{I}_x o \hat{I}_y por uno o más operadores \hat{S}_z de espines S acoplados con I y $\hat{1}$ del resto de espines).

Ejemplo:

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

(todos son coherencias de 1 cuanto)

Señal producida por \hat{I}_x

\hat{I}_x e \hat{I}_y generan magnetización en fase del núcleo I:

$$\begin{aligned} \widehat{I}_x \widehat{1}_S &\xrightarrow[(\text{ver diap. 26})]{(\pi J_{IS} t_2)_z (\Omega_I t_2)_z} \widehat{I}_x \widehat{1}_S \cos(\Omega_I t_2) \cos(\pi J_{IS} t_2) + \widehat{I}_y \widehat{1}_S \sin(\Omega_I t_2) \cos(\pi J_{IS} t_2) \\ &\quad + 2\widehat{I}_y \widehat{S}_z \cos(\Omega_I t_2) \sin(\pi J_{IS} t_2) - 2\widehat{I}_x \widehat{S}_z \sin(\Omega_I t_2) \sin(\pi J_{IS} t_2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle I_x \rangle &\propto \cos(\Omega_I t_2) \cos(\pi J_{IS} t_2) = \frac{1}{2} \left[\overset{I_1}{\cos(\Omega_I - \pi J_{IS}) t_2} + \overset{I_2}{\cos(\Omega_I + \pi J_{IS}) t_2} \right] \\ \langle I_y \rangle &\propto \sin(\Omega_I t_2) \cos(\pi J_{IS} t_2) = \frac{1}{2} \left[\sin(\Omega_I - \pi J_{IS}) t_2 + \sin(\Omega_I + \pi J_{IS}) t_2 \right] \end{aligned}$$

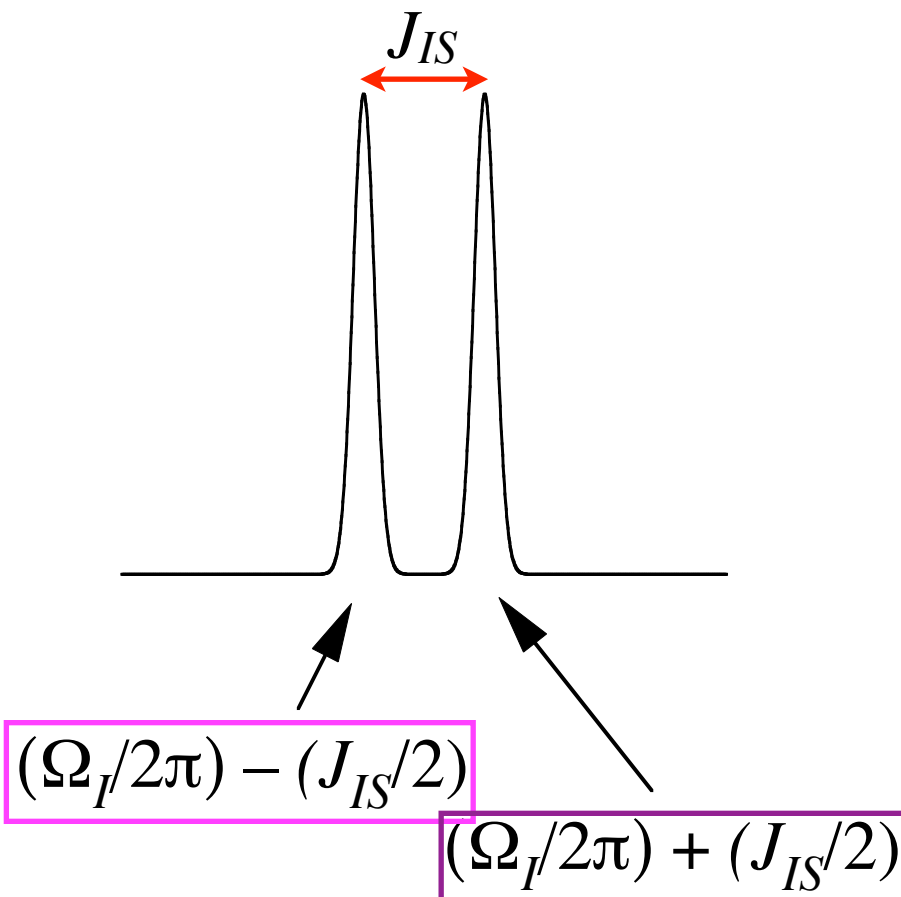
La magnetización es suma de 2 vectores:

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

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

Señal producida por \hat{I}_x

Transformada de Fourier (FID(t) → f(ω)) → 2 picos del mismo signo (*en fase*) a las frecuencias $\Omega_I/2\pi \pm J_{IS}/2$ (núcleos *I* acoplados con núcleos *S* en α o en β)



$$\vec{u}_x \cos(\Omega_I \mp \pi J_{IS})t_2$$

en absorción

Señal producida por $2\hat{I}_x\hat{S}_z$

$2\hat{I}_x\hat{S}_z$ y $2\hat{I}_y\hat{S}_z$ generan magnetización en antifase del núcleo I

$$2 [xz] \xrightarrow{(\Omega_I t_2)_z} 2 [\underline{xz}] \cos(\Omega_I t_2) + 2 [\underline{yz}] \sin(\Omega_I t_2) \xrightarrow{(\pi J_{IS} t_2)_z}$$

$$2 [\underline{xz}] \cos(\Omega_I t_2) \cos(\pi J_{IS} t_2) + [\underline{y1}] \cos(\Omega_I t_2) \sin(\pi J_{IS} t_2)$$

$$+ 2 [\underline{yz}] \sin(\Omega_I t_2) \cos(\pi J_{IS} t_2) - [\underline{x1}] \sin(\Omega_I t_2) \sin(\pi J_{IS} t_2)$$

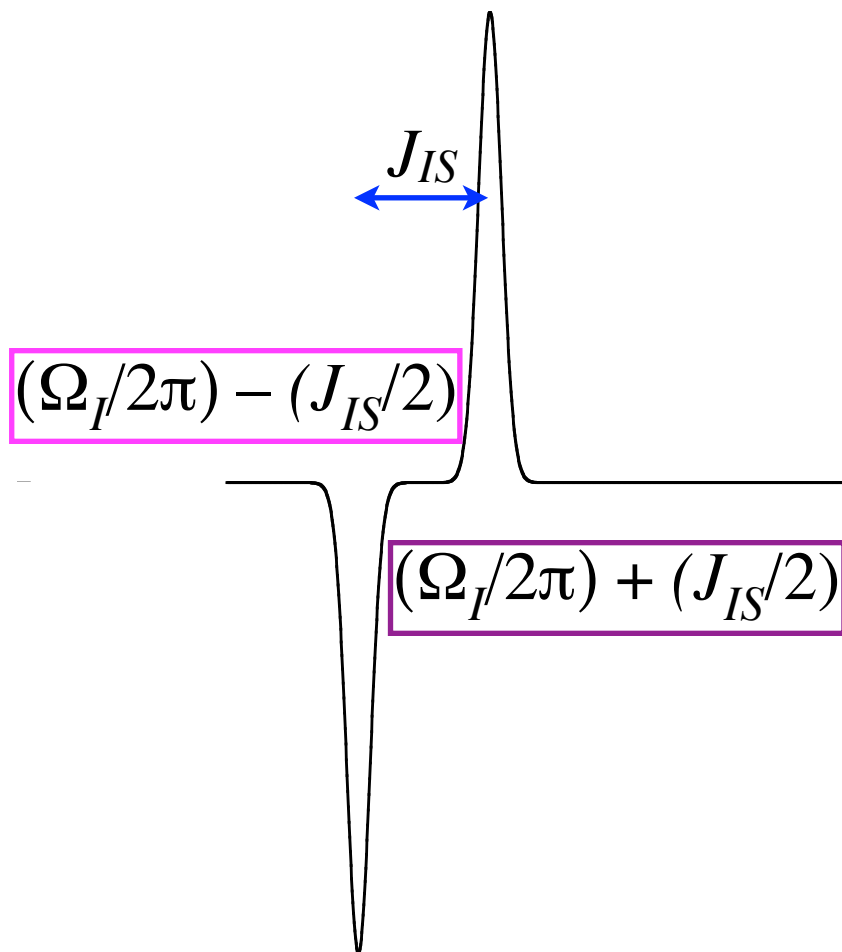
antifase

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

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

Señal producida por $2\hat{I}_x\hat{S}_z$

Transformada de Fourier \rightarrow 2 picos de distinto signo
 (*en antifase*) a las frecuencias $\Omega_I/2\pi \pm J_{IS}/2$
 (núcleos I acoplados con núcleos S en alfa o en beta)



$$\vec{u}_x \cos(\Omega_I \mp \pi J_{IS})t_2$$

en absorción

Señal producida por $2\hat{I}_z\hat{S}_y$

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

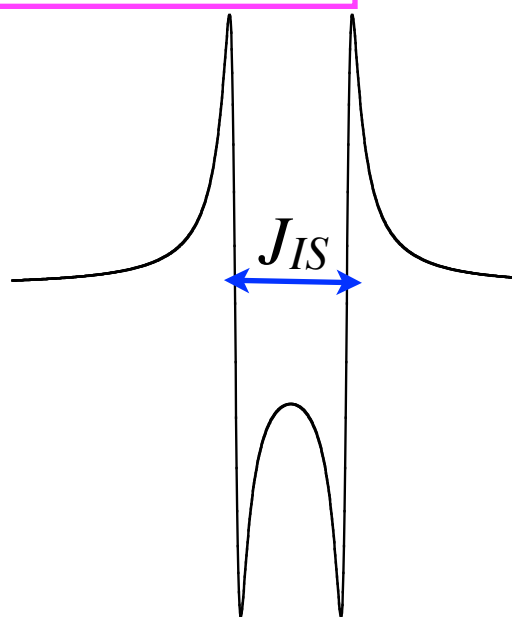
→ *antifase*

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

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

dispersión

$$(\Omega_S/2\pi) - (J_{IS}/2)$$



$$(\Omega_S/2\pi) + (J_{IS}/2)$$

magnetización del núcleo S

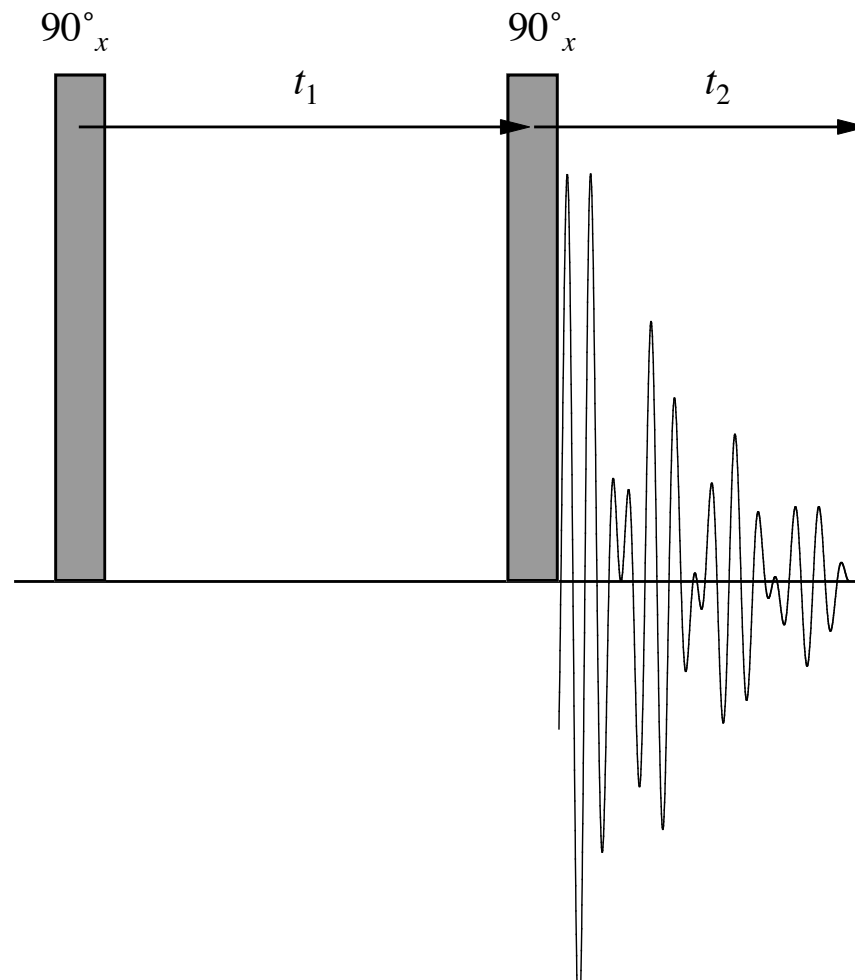
Señal producida por $4\hat{I}_x\hat{S}_z\hat{T}_z$

I acoplado débilmente con *S* y con *T*

Ejercicio: comprobar que produce un cuadruplete de magnetización de *I* en antifase respecto de *S* y de *T* (en absorción)

COSY de 2 protones acoplados débilmente


Sistema de 2 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 .



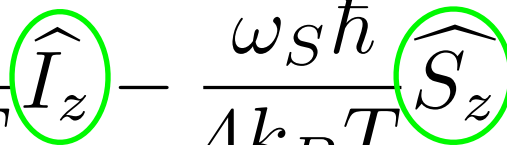
Punto de partida

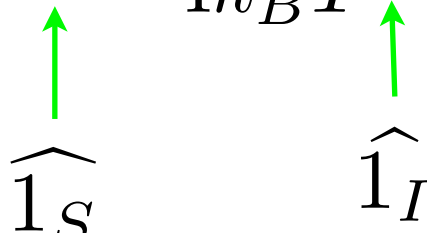
Equilibrio bajo B_0 :

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


 \cong dimensión espacio de Hilbert

$$\hat{\rho}_{eq} = -\frac{\omega_I \hbar}{4k_B T} \hat{I}_z - \frac{\omega_S \hbar}{4k_B T} \hat{S}_z$$





 $\hat{1}_S$ $\hat{1}_I$

Evolución del término $I_z = [z1]$

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

I (pointing down to $[yz]$)
S (pointing up to $[zy]$)
I (pointing up to $[x1]$)

Señal producida por $[x1]$:

$$[x1] s_I c_{IS} = \hat{I}_x \hat{1}_S \sin(\Omega_I t_1) \cos(\pi J_{IS} t_1)$$

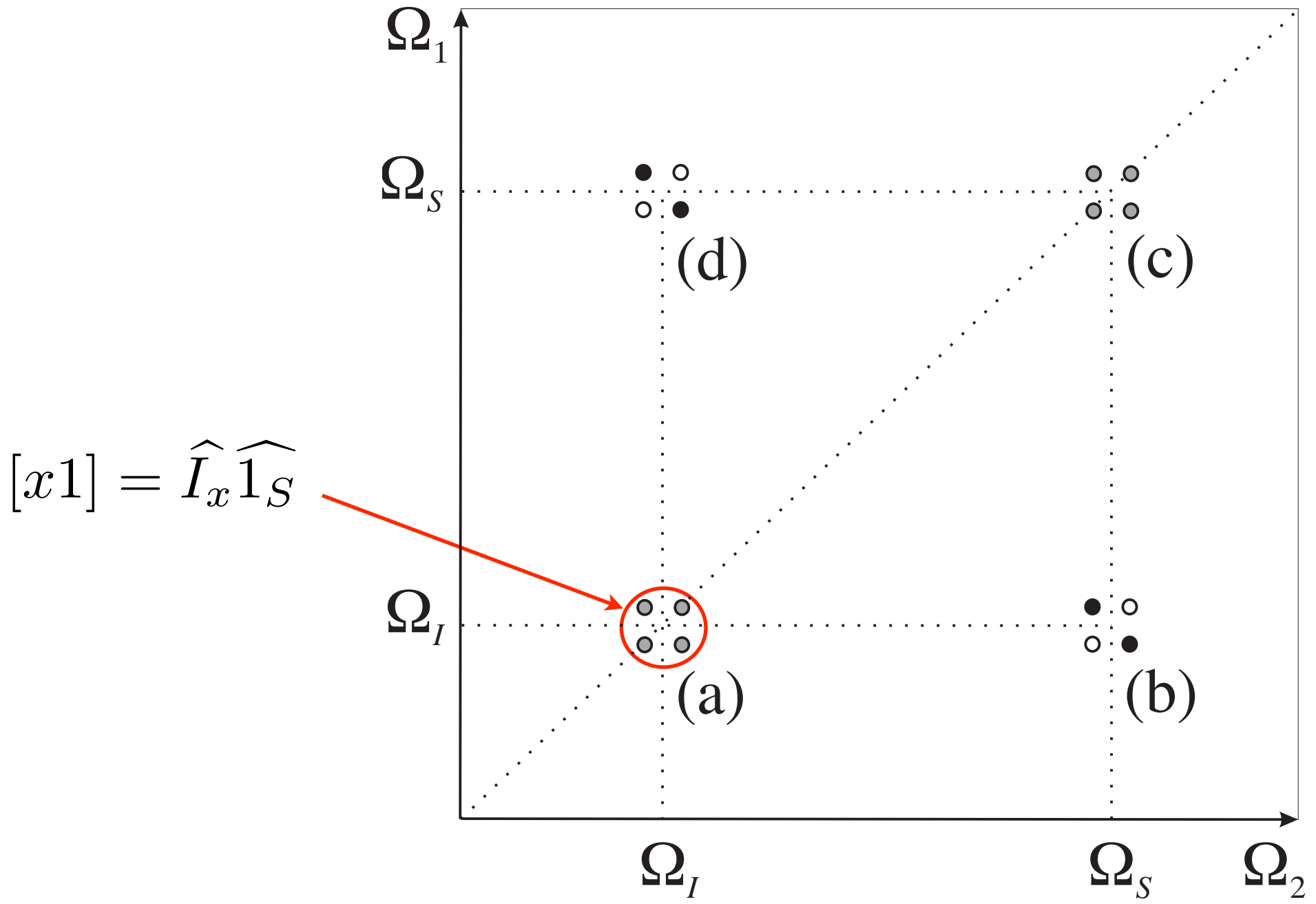
doblete en fase del núcleo I (centrado en $\Omega_2 = \Omega_I$) con amplitud modulada por

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

2a transf. de Fourier respecto de t_1 : doblete en fase centrado en $\Omega_1 = \Omega_I$

\Rightarrow 4 picos *diagonales* centrados en $\Omega_1 = \Omega_2 = \Omega_I$.


Evolución del término $I_z = [z1]$



Evolución del término $I_z = [z1]$

Señal producida por $2[zy]$:

$$-2 \boxed{zy} s_I s_{IS}$$



doblete en antifase del núcleo S (centrado en $\boxed{\Omega_2 = \Omega_S}$) con amplitud modulada por

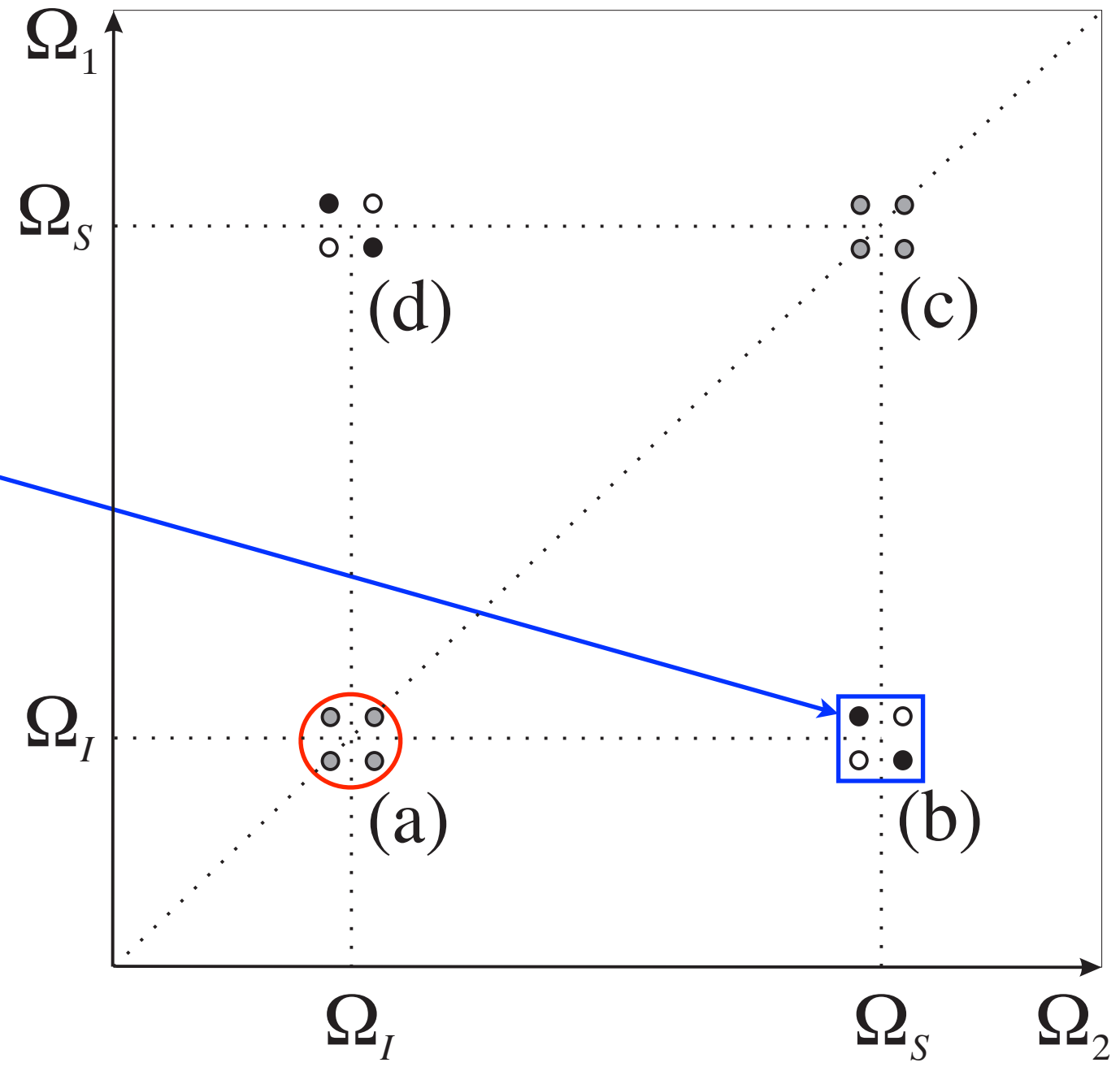
$$-\sin(\Omega_I t_1) \sin(\pi J_{IS} t_1) = \frac{1}{2} [-\cos(\Omega_I - \pi J_{IS})t_1 + \cos(\Omega_I + \pi J_{IS})t_1]$$

2a transf. de Fourier respecto de t_1 : doblete en antifase centrado en $\boxed{\Omega_1 = \Omega_I}$

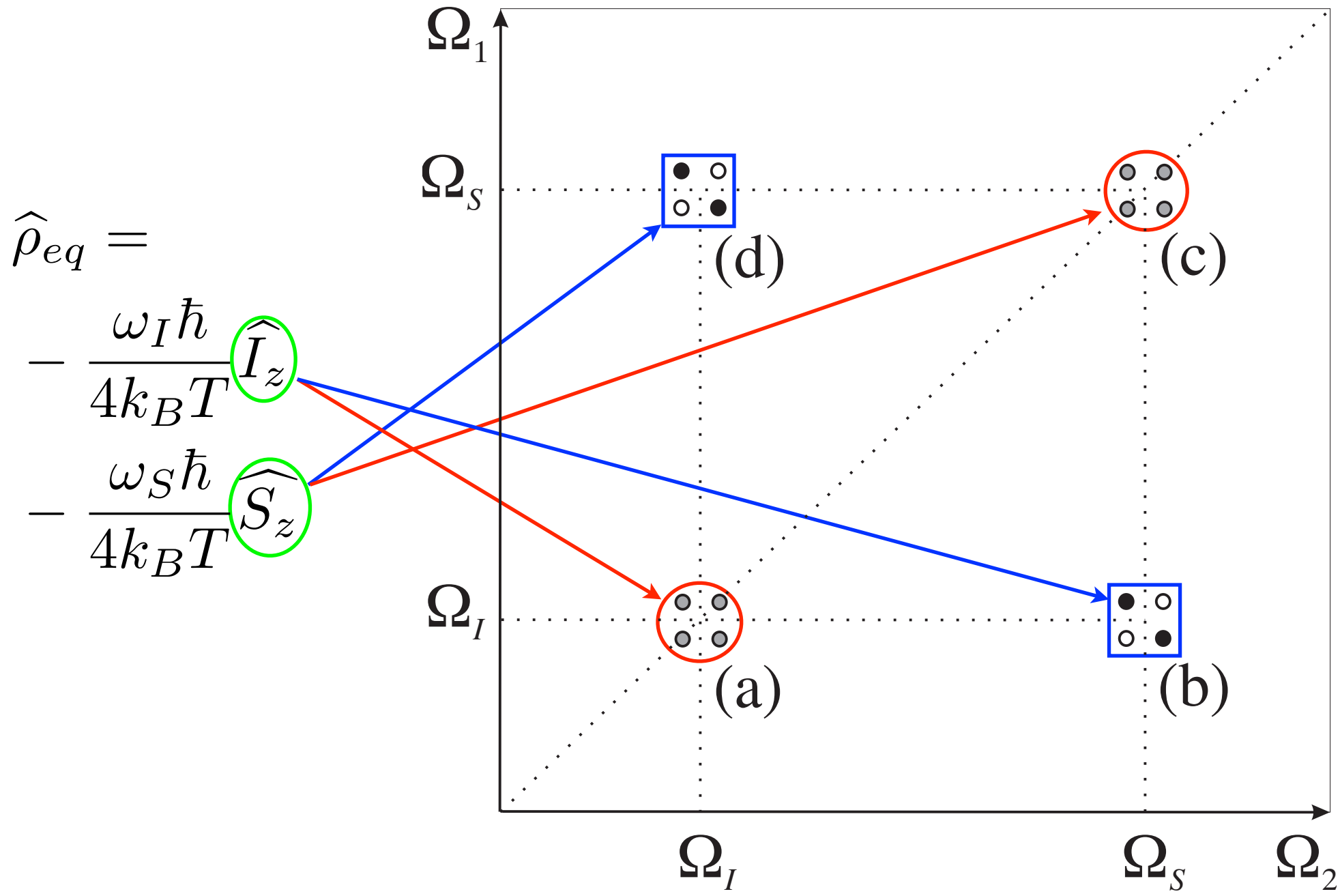
\Rightarrow 4 picos *de cruce* ($\Omega_1 \neq \Omega_2$).

Evolución del término $I_z = [z1]$

$$2[zy] = 2\hat{I}_z\hat{S}_y$$



Evolución del término $S_z = [1z]$



Productos con operadores escalera o “de desplazamiento”

$$\left\{ \hat{1}, \hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z \right\} \longrightarrow \left\{ \hat{1}, \hat{I}_-, \hat{I}_+, \hat{I}_z \right\}$$

$$\hat{I}_+ = \hat{I}_x + i\hat{I}_y$$

$$\hat{I}_- = \hat{I}_x - i\hat{I}_y$$

$$\hat{I}_x = (\hat{I}_+ + \hat{I}_-)/2$$

$$\hat{I}_y = (\hat{I}_+ - \hat{I}_-)/2i$$

$$\hat{I}_+ |\Phi_\alpha\rangle = 0$$

$$\hat{I}_+ |\Phi_\beta\rangle = |\Phi_\alpha\rangle$$

$$\hat{I}_- |\Phi_\alpha\rangle = |\Phi_\beta\rangle$$

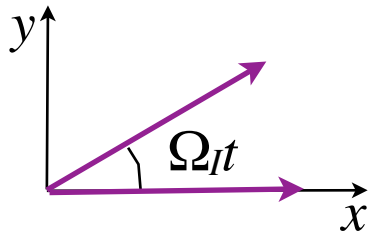
$$\hat{I}_- |\Phi_\beta\rangle = 0$$

Evolución libre

Evolución con el despl. químico:

$$\widehat{I}_{\pm} \xrightarrow{(\Omega_I t)_z} \widehat{I}_{\pm} e^{\mp i\Omega_I t}$$

Ejemplo: \widehat{I}_-



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:

$$\begin{array}{cc} \widehat{O} & \widehat{O}' \\ \boxed{1 \longrightarrow \mp i2z} \\ \boxed{2z \longrightarrow \mp i1} \end{array}$$

$$\widehat{O} \xrightarrow{(\pi J_{IS} t)_z} \widehat{O} c_{IS} + \widehat{O}' s_{IS}$$

(signo - o + según sea + o - el operador escalera)

Evolución libre

Ejemplo:

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

Orden de coherencia = n° op. “+” menos n° op. “-”

$$\text{Orden de } 2 \widehat{I}_{-} \widehat{S}_z \equiv 2 [-z] = -1$$

$$\text{Orden de } 4 \widehat{I}_{-} \widehat{S}_z \widehat{T}_{+} \equiv 4 [-z +] = 0$$

La evolución libre no altera el orden de coherencia.

Evolución con el desplaz. químico

La velocidad angular de precesión debida al desplazamiento químico de un operador producto de operadores escalera es proporcional a su orden de coherencia.

Ejemplo: Supongamos que I y S son 2 protones acoplados.

$$2\widehat{I}_- \widehat{S}_- \xrightarrow{(\Omega_I t)_z} 2\widehat{I}_- e^{i\Omega_I t} \widehat{S}_- e^{i\Omega_S t} = 2\widehat{I}_- \widehat{S}_- e^{i(\Omega_I + \Omega_S)t} \approx 2\widehat{I}_- \widehat{S}_- e^{i2\Omega_I t}$$

En general la evolución con el desplazamiento químico de un operador producto de operadores escalera de un mismo nucleido I con orden de coherencia p puede expresarse del siguiente modo:

$$\widehat{O} \xrightarrow{(\Omega_I t)_z} \widehat{O} e^{-ip\Omega_I t}$$

Detección por cuadratura

Sólo se observa \widehat{I}_- multiplicado o no por operadores \widehat{S}_z de espines acoplados con I y operadores identidad de otros espines (coherencias de orden -1).

Ejemplo: para 3 espines (I , S y T) acoplados débilmente

$$4 \underline{[-zz]} \xrightarrow{(\pi J_{IS}t_2)_z} 4 \underline{[-zz]} c_{IS} + i2 \underline{[-1z]} s_{IS} \xrightarrow{(\pi J_{IT}t_2)_z} 4 \underline{[-zz]} c_{IS}c_{IT} + i2 \underline{[-z1]} c_{IS}s_{IT} + i2 \underline{[-1z]} s_{IS}c_{IT} - \underline{[-11]} s_{IS}s_{IT}$$