OPERADOR DE DENSIDAD. OPERADORES PRODUCTO*

Juan Carlos Paniagua Valle
Departament de Química Física. Universitat de Barcelona
Correo electrónico: jpaniagua@ub.edu

Agosto de 2009

Índice

1. Introducción **2**

2. Estados puros. Función de onda **2**

3. Estados mezcla. Operador de densidad **4**

4. Protones no acoplados en un campo estático **5**
4.1. Otra base del espacio de operadores 7

5. Matrices de densidad **8**

6. Evolución temporal del estado de un sistema **10**
6.1. Protones no acoplados 11
6.1.1. Evolución libre 11
6.1.2. Evolución bajo pulsos 12
6.2. Varios núcleos de espín 1/2 acoplados débilmente 13
6.2.1. Productos de operadores cartesianos 13
6.2.2. Evolución libre 15
6.2.3. Evolución bajo pulsos 17

7. Detección (FID) **18**

*Este documento está sujeto a una licencia Creative Commons de tipo Reconocimiento-NoComercial-CompartirIgual (by-nc-sa) que permite copiar, distribuir i comunicarlo públicamente, sin objetivos comerciales, siempre que especifique el autor y el nombre de la publicación original. También permite crear obras derivadas siempre que sean distribuidas con esta misma licencia (véase http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/es/).

8. COSY de dos protones acoplados débilmente **21**

9. Productos de operadores escalera **23**

A. Bibliografia **24**

B. Relaciones trigonométricas **25**

1. Introducción

Las técnicas espectroscópicas persiguen obtener 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 de ésta con la radiación, por lo cual se ha de recurrir a la teoría cuántica para explicarla y averiguar qué conviene medir y cómo extraer la máxima información posible de las medidas.

En esta lección introduciremos las bases mecanicocuánticas 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 pocos conocimientos previos sobre mecánica cuántica. Mi recomendación para éste 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 podrá adquirir una noción de la justificación de las reglas que deberá utilizar y verá que, aunque no comprenda completamente dicha justificación, su aplicación es sumamente sencilla.

2. Estados puros. Función de onda

Para formular la teoría cuántica es preciso introducir dos herramientas matemáticas que no se utilizan en la física clásica: las *funciones de onda* y los *operadores*. 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. Cuando conocemos la función de onda de un sistema decimos que éste se encuentra en un *estado puro*. 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 la otra herramienta: los operadores. A cada propiedad A del sistema (momento magnético, energía total, etc.) se le asocia un operador $\widehat{A}$ que actúa sobre las funciones de onda del sistema. Un operador es una herramienta matemática que, cuando se aplica a una función, produce otra función (por ejemplo, el operador derivada):

$$\widehat{A}\,|\Psi\rangle = |\Phi\rangle$$

Por ejemplo, $\widehat{I}_z$ es el operador asociado a la componente z del momento angular de espín de un núcleo ($\hbar\vec{I}$) —dividida por $\hbar$ para obtener una magnitud adimensional[1]—, y $\widehat{H}$ es el operador asociado a la energía total de un sistema (operador *hamiltoniano*). Por el momento no explicitaremos la expresión matemática de estos operadores.

[1]En 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.

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 al de la constante. Por ejemplo, se puede comprobar que los valores propios de $\widehat{I}_z$ para un núcleo de spin 1/2 son 1/2 y $-1/2$, y las funciones de onda correspondientes se designan del siguiente modo:

$$\widehat{I}_z \left|\Phi_\alpha\right\rangle = \frac{1}{2} \left|\Phi_\alpha\right\rangle \qquad\qquad \widehat{I}_z \left|\Phi_\beta\right\rangle = -\frac{1}{2} \left|\Phi_\beta\right\rangle \tag{1}$$

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

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 $\left|\Phi_\alpha\right\rangle$ y $\left|\Phi_\beta\right\rangle$ 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 $\vec{u}_y$:

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

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 de un protón $\left|\Psi\right\rangle$ puede expresarse como combinación lineal de las funciones de base $\left|\Phi_\alpha\right\rangle$ y $\left|\Phi_\beta\right\rangle$:

$$\left|\Psi\right\rangle = c_\alpha \left|\Phi_\alpha\right\rangle + c_\beta \left|\Phi_\beta\right\rangle \tag{2}$$

La base $\{\vec{u}_x, \vec{u}_y\}$ de $\mathcal{R}^2$ es *ortonormal*; es decir, está 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 $\{\left|\Phi_\alpha\right\rangle, \left|\Phi_\beta\right\rangle\}$, aunque en este caso se utiliza la notación "bracket" para designar los productos escalares:

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

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

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

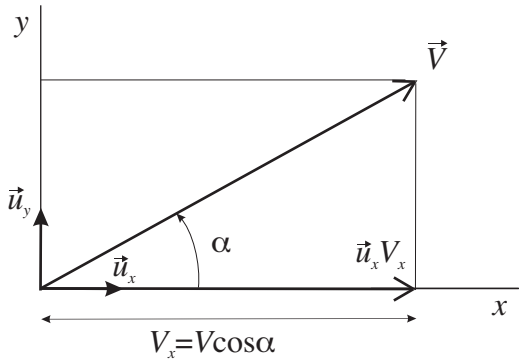

Fig. 1

de éste, y puede obtenerse del siguiente modo (fig. 1):

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

Del mismo modo, la proyección de una función de onda $\left|\Psi\right\rangle$ sobre la "dirección" de la función de base $\left|\Phi_\alpha\right\rangle$ se puede calcular del siguiente modo:

$$\left|\Phi_\alpha\right\rangle \left\langle\Phi_\alpha|\Psi\right\rangle = \overbrace{\left|\Phi_\alpha\right\rangle \left\langle\Phi_\alpha\right|}^{\widehat{P_\alpha}} \left|\Psi\right\rangle \tag{3}$$

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

En general, la teoría cuántica no es capaz de 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, el cual se conoce como *valor esperado* de la propiedad en el estado considerado: $\langle A\rangle_\Psi$. Este 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 $|\Psi\rangle$:

$$\langle A\rangle_\Psi = \left\langle \Psi \left| \widehat{A} \right| \Psi \right\rangle = \langle \Psi | \Phi \rangle \tag{4}$$

3. 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.[2] 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*. También se dice que cada molécula de la muestra se encuentra en un estado mezcla de los estados puros $|\Psi_1\rangle, \dots |\Psi_m\rangle$ con pesos $p_1, \dots p_m$, lo cual es una manera de asignar un estado "promedio" a cada molécula. A cada estado mezcla se le asocia un *operador de densidad* que contiene la información física disponible sobre el sistema (del mismo modo que una función de onda contiene la información disponible sobre un estado puro):

$$\widehat{\rho} \equiv \sum_{k=1}^{m} p_k |\Psi_k\rangle \langle\Psi_k| \tag{5}$$

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

Los operadores que actúan sobre las funciones de onda de un sistema forman un espacio vectorial, que se conoce como *espacio de Liouville*. Para una partícula de espín $1/2$ este espacio es de dimensión 4 y los operadores

$$\{|\Phi_\alpha\rangle \langle\Phi_\alpha|, \ |\Phi_\alpha\rangle \langle\Phi_\beta|, \ |\Phi_\beta\rangle \langle\Phi_\alpha|, \ |\Phi_\beta\rangle \langle\Phi_\beta|\} \tag{6}$$

que actúan de acuerdo con ecuaciones análogas a la ec. (3), forman una base del mismo. En general, la dimensión del espacio de operadores es el cuadrado de la del de funciones de onda. El producto escalar entre dos operadores $\widehat{A}$ y $\widehat{C}$ se define del siguiente modo:

$$\left\langle \widehat{A} \middle| \widehat{C} \right\rangle = \mathrm{tr}\left(\widehat{A}^\dagger \widehat{C}\right) \tag{7}$$

donde $\widehat{A}^\dagger$ es el operador *adjunto* de $\widehat{A}$ —que cumple $\langle \widehat{A^\dagger}\Psi|\Phi\rangle = \langle\Psi|\widehat{A}\Phi\rangle$ para cualquier par de funciones de onda Ψ, Φ— y $\mathrm{tr}(\widehat{A}^\dagger\widehat{C})$ es la *traza* del operador $\widehat{A}^\dagger\widehat{C}$. La traza de un operador es un número (lo mismo que la traza de una matriz), y la forma general de obtenerla se verá más

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

adelante. La base (6) es ortonormal respecto de este producto escalar. Un operador es *autoadjunto* o *hermítico* si coincide con su adjunto ($\widehat{A}^\dagger = \widehat{A}$).[3] Los operadores cuánticos asociados a observables son autoadjuntos.

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

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

Se puede demostrar que este resultado puede expresarse del siguiente modo

$$\langle A \rangle_\rho = \mathrm{tr}\left(\widehat{A}\widehat{\rho}\right) \tag{8}$$

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 interaccionan débilmente, puede expresarse como producto del número de moléculas (N) por el valor esperado de la propiedad en una de ellas:

$$A = N \langle A \rangle_\rho \tag{9}$$

4. 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:

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

Como la interacción o *acoplamiento* entre espines nucleares de distintas moléculas es muy débil 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 ($\widehat{\vec{\mu}}_I$) del siguiente modo:

$$\widehat{H_0} = -\widehat{\vec{\mu}}_I \cdot \vec{B}_0(1-\sigma_I) = -\widehat{\mu}_z B_0(1-\sigma_I)$$

donde σ_I es su *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 $\gamma_I > 0$):

$$\omega_I \equiv -\gamma_I B_0(1-\sigma_I) \tag{10}$$

podemos escribir:

$$\widehat{H_0} = -\gamma_I \hbar \widehat{I}_z B_0(1-\sigma_I) = \omega_I \hbar \widehat{I}_z \tag{11}$$

Las funciones propias de $\widehat{H_0}$ son las mismas que las de $\widehat{I}_z$:

$$\widehat{H_0}\left|\Phi_{\alpha/\beta}\right\rangle = \omega_I \hbar \widehat{I}_z \left|\Phi_{\alpha/\beta}\right\rangle = \omega_I \hbar \left(\pm\frac{1}{2}\right)\left|\Phi_{\alpha/\beta}\right\rangle$$

y sus valores propios son las energías correspondientes:

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

[3] La operación "tomar el adjunto de un operador" tiene cierto 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.

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:

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

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

$$p_{\alpha/\beta} = \frac{1}{2}\left(1 \mp \frac{\omega_I\hbar}{2k_BT}\right) = \frac{1}{2} \pm \frac{\Delta p}{2} \tag{12}$$

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

$$\Delta p \equiv p_\alpha - p_\beta \equiv \frac{-\omega_I\hbar}{2k_BT} \tag{13}$$

De acuerdo con la definición (5), el operador de densidad que representa el estado de un protón de la muestra en equilibrio bajo el campo estático será:

$$\widehat{\rho} = \left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta p}{2}\right)|\Phi_\alpha\rangle\langle\Phi_\alpha| + \left(\frac{1}{2} - \frac{\Delta p}{2}\right)|\Phi_\beta\rangle\langle\Phi_\beta| \tag{14}$$

En esta ecuación el operador $\widehat{\rho}$ está expresado en la base (6) del espacio de operadores.

Cualquier propiedad del sistema puede calcularse a partir de este operador utilizando la ec. (8); por ejemplo, el valor esperado de I_z será:

$$\begin{aligned}\langle I_z\rangle_\rho &= \mathrm{tr}\left(\widehat{I}_z\widehat{\rho}\right) \\ &= \left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta p}{2}\right)\ \mathrm{tr}\left(\widehat{I}_z|\Phi_\alpha\rangle\langle\Phi_\alpha|\right) + \left(\frac{1}{2} - \frac{\Delta p}{2}\right)\mathrm{tr}\left(\widehat{I}_z|\Phi_\beta\rangle\langle\Phi_\beta|\right)\end{aligned} \tag{15}$$

De acuerdo con la ec. (8) $\mathrm{tr}\left(\widehat{I}_z|\Phi_\alpha\rangle\langle\Phi_\alpha|\right)$ es el valor esperado de I_z en el estado puro $|\Phi_\alpha\rangle\langle\Phi_\alpha|$, y podemos utilizar la ec. (4) para calcularlo:

$$\mathrm{tr}\left(\widehat{I}_z|\Phi_\alpha\rangle\langle\Phi_\alpha|\right) = \langle I_z\rangle_{\Phi_\alpha} = \left\langle\Phi_\alpha\left|\widehat{I}_x\right|\Phi_\alpha\right\rangle = \left\langle\Phi_\alpha\left|\frac{1}{2}\right|\Phi_\alpha\right\rangle = \frac{1}{2}$$

De manera análoga se obtiene $\mathrm{tr}\left(\widehat{I}_z|\Phi_\beta\rangle\langle\Phi_\beta|\right) = -\frac{1}{2}$ y, substituyendo estos resultados en la ec. (15):

$$\langle I_z\rangle_\rho = \left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta p}{2}\right)\frac{1}{2} + \left(\frac{1}{2} - \frac{\Delta p}{2}\right)\left(-\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2}\Delta p \tag{16}$$

El valor esperado de I_x puede calcularse de manera similar:

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

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

$$\widehat{I}_x|\Phi_\alpha\rangle = \frac{1}{2}|\Phi_\beta\rangle \qquad\qquad \widehat{I}_x|\Phi_\beta\rangle = \frac{1}{2}|\Phi_\alpha\rangle \tag{17}$$

de modo que

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

y

$$\left\langle I_x \right\rangle_\rho = 0 \tag{18}$$

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

$$\widehat{I}_y \left| \Phi_\alpha \right\rangle = \frac{i}{2} \left| \Phi_\beta \right\rangle \qquad\qquad \widehat{I}_y \left| \Phi_\beta \right\rangle = -\frac{i}{2} \left| \Phi_\alpha \right\rangle \tag{19}$$

al resultado:

$$\left\langle I_y \right\rangle_\rho = 0 \tag{20}$$

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 $\left(\gamma_I \hbar \left\langle \vec{I} \right\rangle_\rho \right)$ por el número N de moléculas por unidad de volumen (ec. (9)):

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

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 manitudes. Substituyendo las ecs. (13) y (10) se obtiene la ley de Curie:

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

4.1. 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 la base del espacio de Liouville —distinta de la (6)— formada por estos cuatro operadores autoadjuntos ortogonales:

$$\left\{ \widehat{1},\ \widehat{I}_x,\ \widehat{I}_y,\ \widehat{I}_z \right\} \tag{21}$$

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:

$$V_x = \vec{u}_x \cdot \vec{V} \qquad \text{y} \qquad V_x = \vec{u}_x \cdot \vec{V}$$

podemos utilizar el producto escalar entre operadores (ec. (7)) para obtener las componentes de $\widehat{\rho}$ en la nueva base. Calcularemos, como ejemplo, la cuarta componente. Es fácil comprobar que para normalizar el operador $\widehat{I}_z$ hay que multiplicarlo por $\sqrt{2}$, de manera que:

$$\begin{aligned}
\rho_z &= \left\langle \widehat{I}_z \sqrt{2} \middle| \widehat{\rho} \right\rangle = \mathrm{tr} \left(\left(\widehat{I}_z \sqrt{2} \right)^\dagger \widehat{\rho} \right) \\
&= \left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta p}{2} \right) \left\langle \Phi_\alpha \left| \widehat{I}_z \sqrt{2} \right| \Phi_\alpha \right\rangle + \left(\frac{1}{2} - \frac{\Delta p}{2} \right) \left\langle \Phi_\beta \left| \widehat{I}_z \sqrt{2} \right| \Phi_\beta \right\rangle \\
&= \left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta p}{2} \right) \frac{1}{2} \sqrt{2} + \left(\frac{1}{2} - \frac{\Delta p}{2} \right) \left(-\frac{1}{2} \sqrt{2} \right) = \frac{\Delta p}{\sqrt{2}}
\end{aligned} \tag{22}$$

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

$$\widehat{\rho} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{\widehat{1}}{\sqrt{2}}\right) + \frac{\Delta p}{\sqrt{2}}\left(\widehat{I}_z\sqrt{2}\right) = \frac{1}{2}\widehat{1} + \Delta p\widehat{I}_z \tag{23}$$

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:

$$\rho_z = \mathrm{tr}\left(\left(\widehat{I}_z\sqrt{2}\right)^\dagger\widehat{\rho}\right) = \mathrm{tr}\left(\widehat{I}_z\sqrt{2}\widehat{\rho}\right) = \left\langle I_z\sqrt{2}\right\rangle_\rho = \sqrt{2}\left\langle I_z\right\rangle_\rho \tag{24}$$

Despejando $\langle I_z\rangle_\rho$ y utilizando la ec. (22) se obtiene el resultado que ya habíamos encontrado a partir de la expresión del operador de densidad en la base (6) (véase la ec. (16)):

$$\left\langle I_z\right\rangle_\rho = \frac{\rho_z}{\sqrt{2}} = \frac{1}{2}\Delta p \tag{25}$$

Los resultados (18) y (20) se desprenden de manera trivial de la ec. (23).

5. Matrices de densidad

Hemos visto que un operador puede expresarse en distintas bases del espacio de Liouville (véanse, por ejemplo, las ecs. (14) y (23)), lo cual conduce a diferentes *representaciones* del operador: los coeficientes que expresan el operador en una base determinada constituyen la representación del operador en dicha base. Cuando la base de operadores se ha construido a partir de una base del espacio de funciones de onda (véase, por ejemplo, la ec. (6)), los coeficientes de la combinación se suelen expresar en forma de matriz, y se dice que ésta es la representación del operador en aquella base de funciones de onda. Por ejemplo, la representación de un operador $\widehat{A}$ en una base $\{|\Phi_1\rangle, \ldots |\Phi_n\rangle\}$ de un espacio de funciones de onda de dimensión n es una matriz cuadrada del tipo:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} A_{11} & \ldots & A_{1n} \\ \ldots & \ldots & \ldots \\ A_{n1} & \ldots & A_{nn} \end{pmatrix}$$

Si la base es ortonormal, es fácil comprobar que los elementos de $\mathbf{A}$ pueden calcularse del siguiente modo:

$$\left\langle \Phi_k \left| \widehat{A} \right| \Phi_l \right\rangle = A_{kl} \tag{26}$$

La traza del operador $\widehat{A}$ se define como la traza de la matriz que lo representa en cualquier base ortonormal del espacio de funciones de onda:[4]

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

La matriz que representa un operador de densidad en una base del espacio de funciones de onda se llama *matriz de densidad* del sistema en dicha base. Calculemos, como ejemplo,

[4]Se demuestra que no depende de la base ortonormal escogida.

el primer elemento de la matriz de densidad de a una muestra de protones no acoplados en equilibrio (ec. (14)) expresada en la base $\{|\Phi_\alpha\rangle, |\Phi_\beta\rangle\}$:

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

Procediendo del mismo modo para los demás elementos se obtiene:

$$\boldsymbol{\rho} = \begin{pmatrix} \rho_{\alpha\alpha} & \rho_{\alpha\beta} \\ \rho_{\beta\alpha} & \rho_{\beta\beta} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} + \frac{\Delta p}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} - \frac{\Delta p}{2} \end{pmatrix} \tag{27}$$

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 (14) que expresa el operador de densidad en la base de operadores obtenida a partir de aquellas funciones (ec. (6)).

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 una molécula de una muestra descrita por la matriz de densidad (27) se encuentre en el estado puro $|\Phi_\alpha\rangle$ es (ec. (12)):

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

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 una molécula se encuentre en dicho estado puro por el número total de moléculas ($p_\alpha N$ 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 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):

$$\widehat{H_0}|\Phi_j\rangle = E_j|\Phi_j\rangle \qquad \text{con} \qquad j = 1, 2, \ldots$$

$$\widehat{\rho}_{eq} = \frac{1}{Z}\sum_j e^{-E_j/k_BT}|\Phi_j\rangle\langle\Phi_j| \qquad \text{con} \qquad Z = \sum_j e^{-E_j/k_BT} \tag{28}$$

La matriz de densidad expresada en esta base es diagonal:

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

es decir, no tiene coherencias (véase, por ejemplo, la ec. (27)). 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. (27)) puede interpretarse imaginando a los espines precesando en torno al campo estático con fases distribuidas al azar, es decir, mediante movimientos no correlacionados. En cambio, si hubiera más espines con componente transversal próxima al eje x que en otras direcciones, sus movimientos estarían correlacionados (habría "coherencia de fases") y su resultante daría lugar a una magnetización transversal no nula que giraría en torno al eje z. Se puede comprobar que estas correlaciones entre los movimientos de los distintos espines originan coherencias no nulas en la matriz de densidad del sistema. Por ejemplo, $\rho_{\alpha\beta} = \langle\Phi_\alpha|\widehat{\rho}|\Phi_\beta\rangle$ es una coherencia entre los estados $|\Phi_\alpha\rangle$ y $|\Phi_\beta\rangle$, y se dice que es *de 1 cuanto* o *de orden 1*, debido a que se trata de un elemento de la matriz de densidad que "conecta" estados que difieren en

una unidad de I_z ($\frac{1}{2} - \left(-\frac{1}{2}\right) = 1$). 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 implicados.

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 (14), con un estado puro que sea combinación lineal de $|\Phi_\alpha\rangle$ y $|\Phi_\beta\rangle$ (ec. (2)). Si los coeficientes de esta combinación cumplen $\left|c_{\alpha/\beta}\right|^2 = \frac{1}{2} \pm \frac{\Delta p}{2}$, las probabilidades de encontrar los resultados $\pm 1/2$ en una medida de $\widehat{I}_z$ serán las mismas en este estado puro que en aquella mezcla, de modo que $\langle I_z \rangle$ tomará el mismo valor en ambos estados. Sin embargo, la función de onda del sistema está determinada en el estado puro, pero no en el estado mezcla: tanto podría ser de la forma (2) como $c_\alpha |\Phi_\alpha\rangle - c_\beta |\Phi_\beta\rangle$, o $c_\alpha |\Phi_\alpha\rangle + i c_\beta |\Phi_\beta\rangle$, etc. Desde el punto de vista experimental, podríamos saber si el estado es mezcla o puro midiendo la magnetización transversal: en el primer caso $\langle I_x \rangle_{\rho_B} = \langle I_y \rangle_{\rho_B} = 0$ (ecs. (18) y (20)); en cambio, en valor esperado de I_x en el estado puro (2) es igual a $Re(c_\alpha^* c_\beta)$, como puede comprobar el lector utilizando las ecs. (17).

6. 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.

El estado de partida es siempre un estado de equilibrio termodinámico, y su operador de densidad viene determinado por la ec. (28). 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 $\{|\Phi_1\rangle \langle \Phi_1|, |\Phi_1\rangle \langle \Phi_2|, \ldots\}$, 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:

$$\widehat{\rho}_{eq} = \frac{1}{Z} \left(\widehat{1} - \frac{\widehat{H_0}}{k_B T} \right) \tag{29}$$

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 indica cómo varía dicha función con el tiempo:

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi\rangle}{\partial t} = \widehat{H} |\Psi\rangle \tag{30}$$

de manera que, dada la función de onda en un instante inicial ($|\Psi(0)\rangle$), la integración de esta ecuación nos proporcionará la función de onda en cualquier instante posterior ($|\Psi(t)\rangle$). Determinando la evolución de los estados puros que intervienen en un estado mezcla sabremos cómo evoluciona el operador de densidad de éste:

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

De acuerdo con la ec. (30), la evolución dependerá del operador hamiltoniano del sistema. En un experimento de RMN pueden darse dos situaciones:[5]

[5] Por el momento prescindimos de la relajación, a la cual se hará una breve referencia en el apartado 7.

- 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. (11)) 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. (30). 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.

6.1. Protones no acoplados

6.1.1. 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 $\omega_{ref}\vec{u}_z$, donde ω_{ref} será, normalmente, la frecuencia angular de los pulsos de radiación aplicados. En dicho sistema giratorio el hamiltoniano (11) adopta la forma:

$$\widehat{H_0} = (\omega_I - \omega_{ref})\,\hbar\widehat{I_z} = \Omega_I\hbar\widehat{I_z} \tag{31}$$

donde

$$\Omega_I \equiv \omega_I - \omega_{ref} \tag{32}$$

es la frecuencia angular de resonancia relativa a ω_{ref} —el *decalaje o offset*— del núcleo. Como la frecuencia de resonancia de un núcleo depende de su *desplazamiento químico* (para el protón: $\delta_I = (\omega_I - \omega_{TMS})/\omega_{TMS}$) podemos poner:

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

por lo que suele llamarse *evolución con el desplazamiento químico* a la debida al hamiltoniano (31).

Dada la representación en la base (21) del operador de densidad que describe un estado macroscópico cualquiera de la muestra (no necesariamente el de equilibrio) en un instante $t = 0$:

$$\widehat{\rho}(0) = \rho_1(0)\widehat{1} + \rho_x(0)\widehat{I_x} + \rho_y(0)\widehat{I_y} + \rho_z(0)\widehat{I_z}$$

bastará saber cómo evolucionan los 4 operadores de la base para conocer la evolución de $\widehat{\rho}$. 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:[6]

$$\boxed{\begin{array}{lcl} \widehat{I_x} & \xrightarrow{(\Omega_I t)_z} & \widehat{I_x}\cos(\Omega_I t) + \widehat{I_y}\sin(\Omega_I t) \\ \widehat{I_y} & \xrightarrow{(\Omega_I t)_z} & \widehat{I_y}\cos(\Omega_I t) - \widehat{I_x}\sin(\Omega_I t) \\ \widehat{I_z} & \xrightarrow{(\Omega_I t)_z} & \widehat{I_z} \end{array}} \quad \begin{array}{l}\text{(evolución con el} \\ \text{desplaz. químico)}\end{array} \tag{33}$$

[6]Se 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.

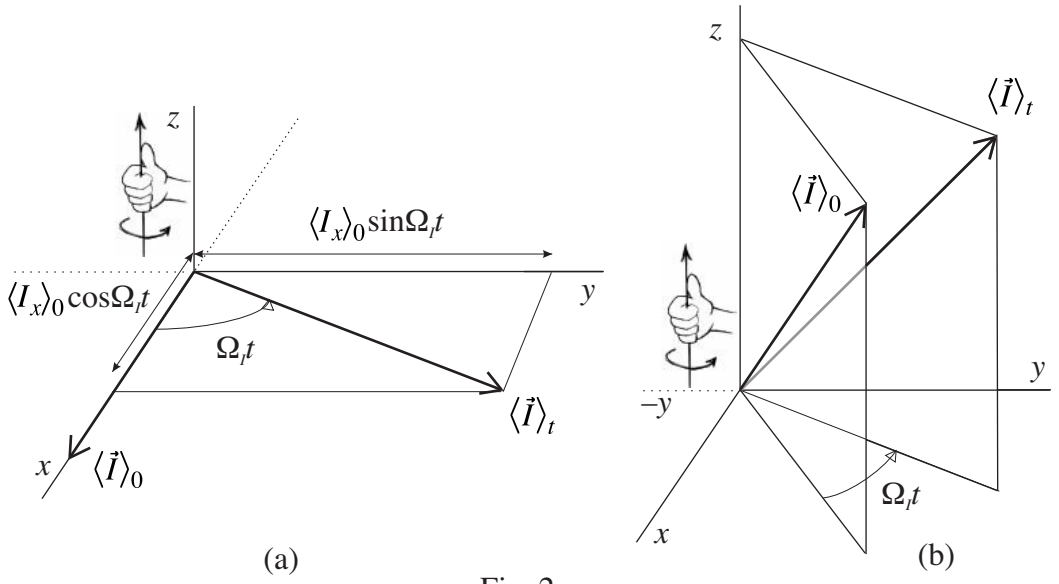

Fig. 2

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. (23) en el cambio de z por x, de modo que los valores esperados de las componentes del espín deberán ser (véanse las ecs. (16), (18) y (20):

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

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. (33):

$$\Delta p \widehat{I_x} \quad \stackrel{(\Omega_I t)_z}{\longrightarrow} \quad \Delta p \widehat{I_x}\cos(\Omega_I t) + \Delta p \widehat{I_y}\sin(\Omega_I t) \tag{34}$$

Los coeficientes de $\widehat{I_x}$ y de $\widehat{I_y}$ 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:

$$\langle I_x\rangle_0 \vec{u}_x \stackrel{(\Omega_I t)_z}{\longrightarrow} \langle I_x\rangle_0 \vec{u}_x \cos(\Omega_I t) + \langle I_x\rangle_0 \vec{u}_y \sin(\Omega_I t) \tag{35}$$

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, aunque el vector de partida $\langle\vec{I}\rangle_0$ podrá tener cualquier dirección (fig. 2b). El paralelismo que existe entre las ecs. (34) y (35) reaparece en cualquier sistema de núcleos no acoplados y para cualquier tipo de evolución. Por lo tanto, las ecs. (33) indican también cómo evoluciona la magnetización y, viceversa, podemos utilizar un tratamiento clásico para deducir la evolución de la magnetización (*modelo vectorial*) y extender las conclusiones del mismo a los operadores $\widehat{I_x}$, $\widehat{I_y}$ e $\widehat{I_z}$. 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 $\widehat{I_y}$ "gira" en torno al eje z por efecto del campo estático.

6.1.2. 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. (23) que, omitiendo la contribución del operador identidad, se reduce a:

$$\widehat{\rho}(0) = \Delta p \widehat{I_z} \tag{36}$$

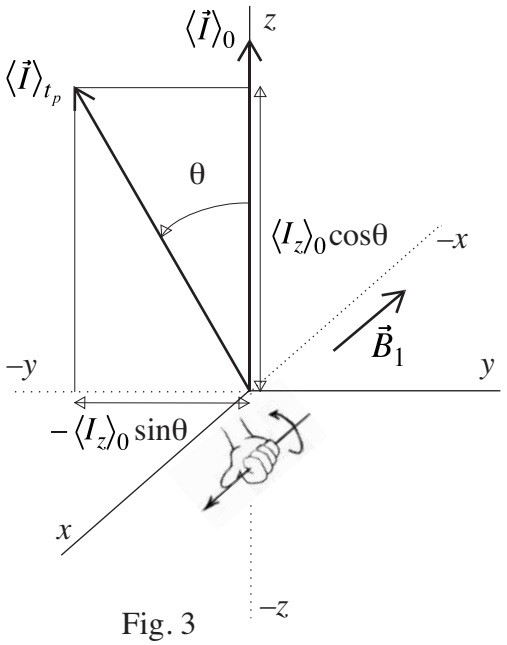

Fig. 3

La magnetización correspondiente a este operador apunta hacia el eje z (ecs. (16), (18) y (20)). 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 $\omega_{ref} = \omega_I$. Como en este sistema $\Omega_I = 0$ (ec. (32)), 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 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)[7] (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 $\widehat{I}_z$ experimenta una evolución formalmente idéntica:

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

la cual, aplicada a la ec. (36), nos dará la evolución de $\widehat{\rho}(0)$.

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

6.2. Varios núcleos de espín 1/2 acoplados débilmente

Cuando las moléculas de la muestra tienen varios núcleos cuyos espines interaccionan 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.

6.2.1. 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

[7] El efecto del apantallamiento sobre $\vec{B}_1$ es despreciable.

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 $\{\widehat{1_I},\ \widehat{I_x},\ \widehat{I_y},\ \widehat{I_z}\}$ del primero por uno de los operadores $\{\widehat{1_S},\ \widehat{S_x},\ \widehat{S_y},\ \widehat{S_z}\}$ del segundo multiplicados por 2^{q-1}, siendo q el número de operadores $\widehat{I_a}$ o $\widehat{S_a}$ ($a = x, y$ o z) que contiene el producto. Estos *productos de operadores cartesianos* se indican a continuación, separados en grupos que reciben los nombres genéricos indicados, y acompañados de una notación más compacta que nos será de utilidad más adelante:[8]

Poblaciones:

$$\frac{1}{2}\widehat{1_I}\widehat{1_S} \equiv \frac{1}{2}[11]\,, \quad \widehat{I_z}\widehat{1_S} \equiv [z1]\,, \quad \widehat{1_I}\widehat{S_z} \equiv [1z]\,, \quad 2\widehat{I_z}\widehat{S_z} \equiv 2[zz] \tag{37}$$

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

$$\widehat{I_x}\widehat{1_S} \equiv [x1]\,, \quad \widehat{I_y}\widehat{1_S} \equiv [y1]\,, \quad \widehat{1_I}\widehat{S_x} \equiv [1x]\,, \quad \widehat{1_I}\widehat{S_y} \equiv [1y] \tag{38}$$

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

$$2\widehat{I_x}\widehat{S_z} \equiv 2[xz]\,, \quad 2\widehat{I_y}\widehat{S_z} \equiv 2[yz]\,, \quad 2\widehat{I_z}\widehat{S_x} \equiv 2[zx]\,, \quad 2\widehat{I_z}\widehat{S_y} \equiv 2[zy] \tag{39}$$

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

$$2\widehat{I_x}\widehat{S_x} \equiv 2[xx]\,, \quad 2\widehat{I_x}\widehat{S_y} \equiv 2[xy]\,, \quad 2\widehat{I_y}\widehat{S_x} \equiv 2[yx]\,, \quad 2\widehat{I_y}\widehat{S_y} \equiv 2[yy] \tag{40}$$

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:

$$\{|\Phi_\alpha(I)\rangle\,|\Phi_\alpha(S)\rangle \equiv |\alpha\alpha\rangle\,, \quad |\alpha\beta\rangle\,, \quad |\beta\alpha\rangle\,, \quad |\beta\beta\rangle\} \tag{41}$$

Utilizando la ec. (26) es fácil obtener las representaciones matriciales de los operadores (37) a (40) en esta base.

Las cuatro funciones (41) son propias de los operadores de la primera fila (ec. (37)), 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)):

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

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. (38) y (39)) 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. (17):

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

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 $\Delta(I_z + S_z) = \pm 2$ (como $|\alpha\alpha\rangle$ y $|\beta\beta\rangle$); por ejemplo:

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

[8] Los 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 7.

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:[9]

$$\frac{1}{2}\widehat{1_I}\widehat{1_S}\widehat{1_T} \equiv \frac{1}{2}\,[111]\,, \quad \widehat{I_z}\widehat{1_S}\widehat{1_T} \equiv [z11]\,, \quad 2\,[zz1]\,, \quad 4\,[zzz] \quad \textit{(poblaciones)}$$
$$[x11]\,,\ [1y1]\,, \quad 2\,[xz1]\,,\ 2\,[z1y]\,, \quad 4\,[xzz] \quad \textit{(coherencias de órdenes } \pm 1)$$
$$2\,[xx1]\,, \quad 4\,[yzx] \qquad \textit{(coherencias de órdenes 0 y } \pm \textit{2)}$$
$$4\,[yyx]\,, \quad 4\,[xxx] \qquad \textit{(coherencias de órdenes } \pm \textit{1 y } \pm \textit{3)}$$

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

6.2.2. 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. (31)) 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 $2\pi J_{IS}\hbar\widehat{\vec{I}}\cdot\widehat{\vec{S}}$ (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 $2\pi J_{IS}\hbar\widehat{I_z}\widehat{S_z}$. El hamiltoniano del sistema de espines con acoplamientos débiles adoptará, en el sistema giratorio, la siguiente forma:

$$\widehat{H_0}/\hbar = \Omega_I\widehat{I_z} + \Omega_S\widehat{S_z} + \ldots + 2\pi J_{IS}\widehat{I_z}\widehat{S_z} + \ldots \tag{42}$$

donde Ω_I, Ω_S, ... son los *offsets* de los núcleos I, S, ... (ec. (32)). El acoplamiento entre I y S puede considerarse débil cuando $2\pi J_{IS} << |\omega_I - \omega_S|$. Esta condición se cumple sobradamente cuando I y S son núcleos de distinto tipo. Si son del mismo tipo la condición puede expresarse así: $2\pi J_{IS} << \omega_I|\delta_I - \delta_S| \times 10^{-6}$.

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. (33)).

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 $\widehat{I_x}$:

$$\widehat{I_x}\widehat{1_S} \xrightarrow{(\Omega_I t)_z} \widehat{I_x}\widehat{1_S}\cos(\Omega_I t) + \widehat{I_y}\widehat{1_S}\sin(\Omega_I t)$$

[9] Estos 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

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

y utilizando la notación abreviada para los operadores,

$$[x1] \overset{(\Omega_I t)_z}{\longrightarrow} [\underline{x}1]\, c_I + \left[\underline{y}1\right] s_I \tag{43}$$

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):

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

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:[10]

$$\boxed{\widehat{O} \overset{(\pi J_{IS} t)_z}{\longrightarrow} \widehat{O}\cos(\pi J_{IS} t) + \widehat{O'}\sin(\pi J_{IS} t)} \quad \text{(evolución con el acoplamiento J)} \tag{44}$$

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

$$\boxed{\begin{array}{l} x \longrightarrow y \\ y \longrightarrow -x \\ 1 \longleftrightarrow 2z \end{array}} \quad \text{(evolución con el acoplamiento J)} \tag{45}$$

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. (38) (magnetización en fase) se intercambien con los de la ec. (39) (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 $\widehat{I_x}\widehat{1_S}$ con dicho acoplamiento será:

$$\widehat{I_x}\widehat{1_S} \overset{(\pi J_{IS} t)_z}{\longrightarrow} \widehat{I_x}\widehat{1_S}\cos(\pi J_{IS} t) + 2\widehat{I_y}\widehat{S_z}\sin(\pi J_{IS} t)$$

o, introduciendo las definiciones

$$c_{IS} \equiv \cos\pi J_{IS} t \qquad s_{IS} \equiv \sin\pi J_{IS} t \tag{46}$$

y utilizando la notación abreviada para los operadores,

$$[x1] \overset{(\pi J_{IS} t)_z}{\longrightarrow} [\underline{x1}]\, c_{IS} + 2\left[\underline{yz}\right] s_{IS}$$

A esta evolución habrá que añadirle la debida a la interacción con $\vec{B}_0$ (ec. (43)):

$$[x1]\, c_{IS} + 2\,[yz]\, s_{IS} \overset{(\Omega_I t)_z}{\longrightarrow} [\underline{x}1]\, c_{IS} c_I + \left[\underline{y}1\right] c_{IS} s_I + 2\left[\underline{y}z\right] s_{IS} c_I - 2\,[\underline{x}z]\, s_{IS} s_I \tag{47}$$

[10] Este 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:

$$4\,[xzy] \overset{(\pi J_{IS}t)_z}{\longrightarrow} 4\,[\underline{xz}y]\,c_{IS} + 2\,\left[y1\underline{y}\right]\,s_{IS} \overset{(\pi J_{ST}t)_z}{\longrightarrow}$$
$$4\,\left[x\underline{zy}\right]\,c_{IS}c_{ST} - 2\,[x1\underline{x}]\,c_{IS}s_{ST} + 2\,\left[y1\underline{y}\right]\,s_{IS}c_{ST} - 4\,[y\underline{zx}]\,s_{IS}s_{ST}$$

6.2.3. 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 $\widehat{\vec{I}}$ igual al que experimentaría el vector de espín $\langle\vec{I}\rangle$ en ausencia de acoplamientos*[11] (véase el apartado 6.1.2).

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):

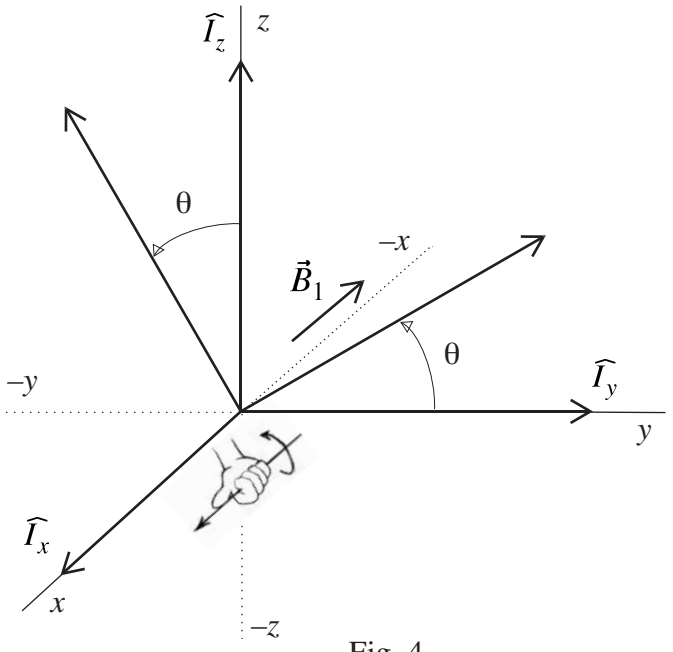

Fig. 4

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

(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 $4\widehat{I}_x\widehat{S}_y\widehat{T}_z = 4\,[xyz]$:

$$4\,[xyz] \overset{\vartheta_x(S)}{\longrightarrow} 4\,\left[x\underline{y}z\right]\cos\vartheta + 4\,[x\underline{z}z]\sin\vartheta$$

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

[11] El efecto de éstos durante el breve intervalo que dura un pulso es despreciable.

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:

$$\begin{aligned} 4\,[xyz] \xrightarrow{\vartheta_x(S)} & 4\,\left[x\underline{y}z\right]\cos\vartheta + 4\,[x\underline{z}z]\sin\vartheta \xrightarrow{\vartheta_x(T)} \\ & 4\,[xy\underline{z}]\cos^2\vartheta - 4\,\left[xy\underline{y}\right]\cos\vartheta\sin\vartheta \\ & +4\,[xz\underline{z}]\sin\vartheta\cos\vartheta - 4\,\left[xz\underline{y}\right]\sin^2\vartheta \end{aligned}$$

7. 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 sólo detectan las ondas electromagnéticas producidas por componentes transversales de la magnetización (M_x i M_y) que evolucionen libremente oscilando con una frecuencia comprendida en un estrecho intervalo, *banda*, *ventana* o *canal*, el cual, normalmente, cubre 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, $\widehat{I_x}$ o $\widehat{I_y}$, 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. De acuerdo con las ecs. (44) y (45), éstos serán *productos de una componente transversal de algún espín del canal examinado ($\widehat{I_x}$ o $\widehat{I_y}$) por uno o más operadores $\widehat{S_z}$ de espines S* acoplados con *I y operadores identidad del resto de espines del sistema*. Por ejemplo:

$$2\widehat{I_y}\widehat{S_z} \xrightarrow{(\pi J_{IS}t_2)_z} 2\widehat{I_y}\widehat{S_z}\cos(\pi J_{IS}t_2) - \widehat{I_x}\widehat{1_S}\sin(\pi J_{IS}t_2)$$

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 $\widehat{I_x}$ de un núcleo acoplado con otro S. De acuerdo con la ec. (47), la evolución libre de este operador conduce a:

$$\begin{aligned} \widehat{I_x}\widehat{1_S} \xrightarrow{(\pi J_{IS}t_2)_z}\xrightarrow{(\Omega_I t_2)_z} & \widehat{I_x}\widehat{1_S}\cos(\Omega_I t_2)\cos(\pi J_{IS}t_2) + \widehat{I_y}\widehat{1_S}\sin(\Omega_I t_2)\cos(\pi J_{IS}t_2) \\ & +2\widehat{I_y}\widehat{S_z}\cos(\Omega_I t_2)\sin(\pi J_{IS}t_2) - 2\widehat{I_x}\widehat{S_z}\sin(\Omega_I t_2)\sin(\pi J_{IS}t_2) \end{aligned}$$

  Los coeficientes de $\widehat{I_x}\widehat{1_S}$ y de $\widehat{I_y}\widehat{1_S}$ determinan los valores esperados de los observables $\widehat{I_x}$ e $\widehat{I_y}$, respectivamente (véase el apéndice B):

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

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

$$\langle \vec{I}_\perp\rangle_1 \propto \frac{1}{2}\left[\vec{u}_x\cos(\Omega_I - \pi J_{IS})t_2 + \vec{u}_y\sin(\Omega_I - \pi J_{IS})t_2\right] \qquad (48)$$

y otra que lo hace con velocidad angular $\Omega_I + \pi J_{IS}$:[12]

$$\langle \vec{I}_\perp \rangle_2 \propto \frac{1}{2} \left[\vec{u}_x \cos(\Omega_I + \pi J_{IS}) t_2 + \vec{u}_y \sin(\Omega_I + \pi J_{IS}) t_2 \right] \tag{49}$$

Ambos valores son próximos a la Ω_I, y las dos contribuciones son inicialmente paralelas, por lo que se dice que $\widehat{I_x}$ (lo mismo que $\widehat{I_y}$) *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).

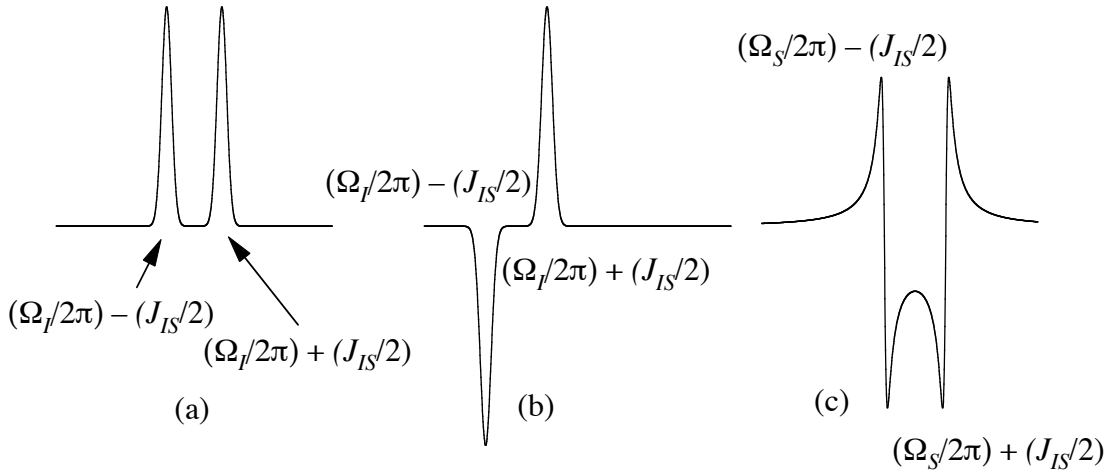

Fig. 5

- En cambio, un término del operador de densidad que contenga el producto $2\widehat{I_x}\widehat{S_z}$ (o $2\widehat{I_y}\widehat{S_z}$) *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:

$$\begin{aligned} 2\,[xz] \overset{(\Omega_I t_2)_z}{\longrightarrow} & 2\,[\underline{x}z] \cos(\Omega_I t_2) + 2\left[\underline{y}z\right] \sin(\Omega_I t_2) \overset{(\pi J_{IS} t_2)_z}{\longrightarrow} \\ & 2\,[\underline{xz}] \cos(\Omega_I t_2) \cos(\pi J_{IS} t_2) + \left[\underline{y1}\right] \cos(\Omega_I t_2) \sin(\pi J_{IS} t_2) \\ & +2\left[\underline{yz}\right] \sin(\Omega_I t_2) \cos(\pi J_{IS} t_2) - [\underline{x1}] \sin(\Omega_I t_2) \sin(\pi J_{IS} t_2) \end{aligned}$$

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

$$\langle I_x \rangle \propto -\sin(\Omega_I t_2) \sin(\pi J_{IS} t_2) = \frac{1}{2} \left[-\cos(\Omega_I - \pi J_{IS}) t_2 + \cos(\Omega_I + \pi J_{IS}) t_2 \right]$$

$$\langle I_y \rangle \propto \cos(\Omega_I t_2) \sin(\pi J_{IS} t_2) = \frac{1}{2} \left[-\sin(\Omega_I - \pi J_{IS}) t_2 + \sin(\Omega_I + \pi J_{IS}) t_2 \right]$$

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

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

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

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

[12] Un 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 $|\Phi_\beta(S)\rangle$.

- 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 $t_2 = 0$):

$$\langle \vec{S}_\perp \rangle_1 \propto -\frac{1}{2}\left[-\vec{u}_x \sin(\Omega_S - \pi J_{IS})t_2 + \vec{u}_y \cos(\Omega_S - \pi J_{IS})t_2\right] \tag{50}$$

$$\langle \vec{S}_\perp \rangle_2 \propto \frac{1}{2}\left[-\vec{u}_x \sin(\Omega_S + \pi J_{IS})t_2 + \vec{u}_y \cos(\Omega_S + \pi J_{IS})t_2\right] \tag{51}$$

  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 detector: si ésta es de 0^o (detección de M_x) una componente de $\vec{M}$ que en $t_2 = 0$ sea paralela al eje x ($\widehat{I_x}\widehat{1_S}$, $2\widehat{I_x}\widehat{S_z}$, $2\widehat{I_z}\widehat{S_x}$, etc.) producirá señales en absorción, y si es paralela al eje y ($\widehat{I_y}\widehat{1_S}$, $2\widehat{I_y}\widehat{S_z}$, $2\widehat{I_z}\widehat{S_y}$, etc.) producirá señales en dispersión. Si aumentamos en 90^o la fase del detector (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:

$$4\,[xzz] \overset{(\pi J_{IS} t_2)_z}{\longrightarrow} 4\,[\underline{xz}z]\,c_{IS} + 2\left[\underline{y1}z\right] s_{IS} \overset{(\pi J_{IT} t_2)_z}{\longrightarrow}$$
$$4\,[\underline{xz}\underline{z}]\,c_{IS}c_{IT} + 2\left[\underline{y}z\underline{1}\right] c_{IS}s_{IT} + 2\left[\underline{y}1\underline{z}\right] s_{IS}c_{IT} - [\underline{x}1\underline{1}]\,s_{IS}s_{IT}$$

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

$$[x11]\,s_{IS}s_{IT} \overset{(\Omega_I t_2)_z}{\longrightarrow} [\underline{x}11]\,c_I s_{IS}s_{IT} + \left[\underline{y}11\right] s_I s_{IS}s_{IT}$$

  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 transformación de Fourier de tales oscilaciones dará, pues, cuatro picos (un *cuadruplete*) 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 alternados (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.

8. COSY de dos protones acoplados débilmente

Consideremos un sistema de dos protones acoplados débilmente al que se aplican dos pulsos no selectivos de 90^o 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).

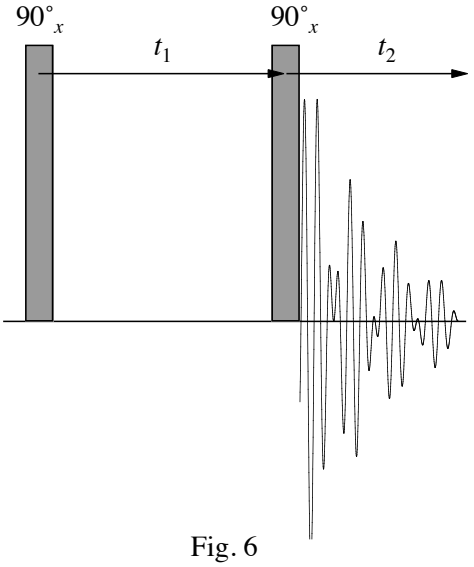

Fig. 6

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. (29):

$$\widehat{\rho}_{eq} = \frac{1}{Z}\left(\widehat{1} - \frac{\widehat{H_0}}{k_B T}\right) = \frac{1}{Z}\left(\widehat{1} - \frac{\omega_I \hbar \widehat{I_z} + \omega_S \hbar \widehat{S_z} + 2\pi J_{IS} \hbar \widehat{I_z}\widehat{S_z}}{k_B T}\right)$$

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:

$$\widehat{\rho}_{eq} = -\frac{\omega_I \hbar}{4k_B T}\widehat{I_z} - \frac{\omega_S \hbar}{4k_B T}\widehat{S_z} \tag{52}$$

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

$$\begin{aligned}
[z1] \overset{90^o_x(I,S)}{\longrightarrow} & -\left[\underline{y}1\right] \overset{(\Omega_I t_1)_z}{\longrightarrow} - \left[\underline{y}1\right] c_I + \left[\underline{x}1\right] s_I \overset{(\pi J_{IS} t_1)_z}{\longrightarrow} \\
& - \left[\underline{y1}\right] c_I c_{IS} + 2\left[\underline{xz}\right] c_I s_{IS} + \left[\underline{x1}\right] s_I c_{IS} + 2\left[\underline{yz}\right] s_I s_{IS} \overset{90^o_x(I,S)}{\longrightarrow} \\
& - \left[\underline{z}1\right] c_I c_{IS} - 2\left[\underline{xy}\right] c_I s_{IS} + \left[x1\right] s_I c_{IS} - 2\left[\underline{zy}\right] s_I s_{IS}
\end{aligned} \tag{53}$$

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. (48) y (49)), la cual producirá un doblete centrado en la frecuencia $\Omega_2 = \Omega_I$. Estas señales estarán en absorción o en dispersión según la fase del detector sea de 0^{o} (fig. 5a) o de 90^{o}. La amplitud

de esta señal está modulada por un factor que puede expresarse como suma de dos funciones sinusoidales de t_1 con frecuencias próximas a Ω_I:

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

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 dispersión (modulación seno), en torno al valor Ω_I de una nueva escala de frecuencias que llamaremos Ω_1. Una representación de la señal producida por $\widehat{I_x}$ sobre un plano de coordenadas Ω_1 y Ω_2 presentará, pues, cuatro picos de coordenadas próximas al punto (Ω_I, Ω_I) de la diagonal $\Omega_1 = \Omega_2$ (fig. 7a). Este tipo se señales se conocen como *picos diagonales*.

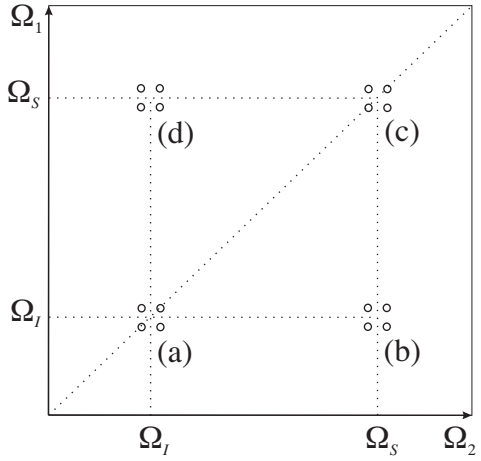

Fig. 7

La otra coherencia de un cuanto que aparece en la ec. (53) ($2\,[zy] = 2\widehat{I_z}\widehat{S_y}$) genera magnetización en antifase del núcleo S (ecs. (50) y (51)), la cual producirá un doblete en antifase centrado en la frecuencia $\Omega_2 = \Omega_S$. Estas señales estarán en dispersión o en absorción según la fase del detector sea de 0^{o} (fig. 5c) o de 90^{o}. La amplitud de esta señal está modulada por un factor que puede expresarse como suma de dos funciones oscilatorias de t_1 con frecuencias próximas a Ω_I:

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

La transformación de Fourier de esta función moduladora dará dos picos opuestos (en antifase), en absorción (modulación coseno), centrados en $\Omega_1 = \Omega_I$, de modo que una representación bidimensional de las señales derivadas de $2\widehat{I_z}\widehat{S_y}$ presentará cuatro picos no diagonales en torno al punto (Ω_I, Ω_S) (fig. 7b). Las señales no diagonales 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. (45)).

La evolución de $\widehat{S_z} = [1z]$ es totalmente paralela a la de $\widehat{I_z} = [z1]$:

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

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

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

y la doble tranformada de Fourier conducirá a 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:

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

y la doble transformada de Fourier conducirá a cuatro señales de cruce en antifase en torno al punto de coordenadas $(\Omega_1, \Omega_2) = (\Omega_S, \Omega_I)$ del espectro bidimensional (fig. 7d).

9. Productos de 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^o. 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 $\widehat{I_-}$:

$$\begin{array}{ll} \widehat{I_+} = \widehat{I_x} + i\widehat{I_y} & \widehat{I_-} = \widehat{I_x} - i\widehat{I_y} \\ \widehat{I_x} = (\widehat{I_+} + \widehat{I_-})/2 & \widehat{I_y} = (\widehat{I_+} - \widehat{I_-})/2i \end{array} \tag{54}$$

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. (17) y (19) se deduce que estos operadores producen el siguiente efecto sobre las funciones propias de $\widehat{I_z}$:

$$\widehat{I_+}\,|\Phi_\alpha\rangle = 0 \qquad \widehat{I_+}\,|\Phi_\beta\rangle = |\Phi_\alpha\rangle \tag{55}$$

$$\widehat{I_-}\,|\Phi_\alpha\rangle = |\Phi_\beta\rangle \qquad \widehat{I_-}\,|\Phi_\beta\rangle = 0 \tag{56}$$

es decir, el operador ascendente $\widehat{I_+}$ incrementa el valor de $|\Phi_\beta\rangle$ de $-1/2$ a $1/2$, mientras que el descendente $\widehat{I_-}$ disminuye el de $|\Phi_\alpha\rangle$ de $1/2$ a $-1/2$.

La evolución de estos operados con el desplazamiento químico se obtiene fácilmente a partir de las ecs. (33) y la relación de Euler ($\cos a + i \sin a = e^{ia}$):[13]

$$\boxed{\widehat{I_\pm} \overset{(\Omega_I t)_z}{\longrightarrow} \widehat{I_\pm} e^{\mp i\Omega_I t}} \qquad \text{(evolución con el desplazamiento químico)} \tag{57}$$

Asímismo, se decuce de las ecs. (44) y (45) 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*:

$$\boxed{\widehat{O} \overset{(\pi J_{IS} t)_z}{\longrightarrow} \widehat{O}\cos(\pi J_{IS} t) + \widehat{O'}\sin(\pi J_{IS} t)} \qquad \text{(evolución con el acoplamiento J)} \tag{58}$$

[13]Puede 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. (8) y (7)) y, por lo tanto, es el coeficiente de $\widehat{I_-}$ el que puede identificarse con la magnetización transversal.

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

$$\boxed{\begin{array}{l} 1 \longrightarrow \mp i2z \\ 2z \longrightarrow \mp i1 \end{array}} \qquad \text{(signo – o + según sea + o – el operador escalera)} \tag{59}$$

Por ejemplo,

$$\widehat{I_\pm}\widehat{1_S} \overset{(\pi J_{IS} t)_z}{\longrightarrow} \widehat{I_\pm}\widehat{1_S}\cos(\pi J_{IS} t) \mp i2\widehat{I_\pm S_z}\sin(\pi J_{IS} t)$$

El *orden de coherencia* de un *producto de operadores escalera* (producto de operadores $+, -, z$ o 1 de cada núcleo) es el cambio de $I_z + S_z + \cdots$ que produce cuando se aplica a un producto de funciones propias de $\widehat{I_z} + \widehat{S_z} + \cdots$ y, de acuerdo con las ecs. (1), (55) y (56), *es igual al número de operadores ascendentes que contiene menos el de operadores descendentes*. Por ejemplo, $2\widehat{I_- S_z} \equiv 2\,[-z]$ es una coherencia de orden -1, $4\widehat{I_- S_z T_+} \equiv 4\,[-z+]$ es una coherencia de orden 0, etc. De las ecs. (57), (58) y (59) 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. (54)) y rotando éstos de acuerdo con las reglas que hemos visto en el apartado 6.2.3.

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 $\widehat{I_-}$[14] —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. (59)) y, de acuerdo con la ec. (57) la evolución con el desplazamiento químico no modificará esencialmente este resultado:

$$\begin{aligned} 4\,[-zz] \overset{(\pi J_{IS} t_2)_z}{\longrightarrow} & 4\,[\underline{-}zz]\,c_{IS} + i2\,[\underline{-1}z]\,s_{IS} \overset{(\pi J_{IT} t_2)_z}{\longrightarrow} \\ & 4\,[\underline{-}z\underline{z}]\,c_{IS}c_{IT} + i2\,[\underline{-}z\underline{1}]\,c_{IS}s_{IT} + i2\,[\underline{-}1\underline{z}]\,s_{IS}c_{IT} - [\underline{-}1\underline{1}]\,s_{IS}s_{IT} \end{aligned}$$

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. (52))— 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, los experimentos con gradientes, etc.

A. Bibliografia

- M. H. Levitt: *Spin Dynamics. Basics of Nuclear Magnetic Resonance*, 2^{nd} ed., Wiley, Chichester (2008). Pedagógico, detallista y riguroso.
- J. Keeler: *Understanding NMR spectroscopy*, Wiley, West Sussex (2005). Menos riguroso, pero más práctico para el que 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 bilbia.

[14] Este operador está normalizado, de modo que su coeficiente representa directamente un valor esperado.

- 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 el que quiera profundizar en la interpretación física.

B. Relaciones trigonométricas

Normalmente será $A = \Omega t$ y $B = \pi J t$.
Dobletes en fase:

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

Dobletes en antifase:

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