Wykład 6

Nieprzywiedlne (nieredukowalne) operatory tensorowe w NMR

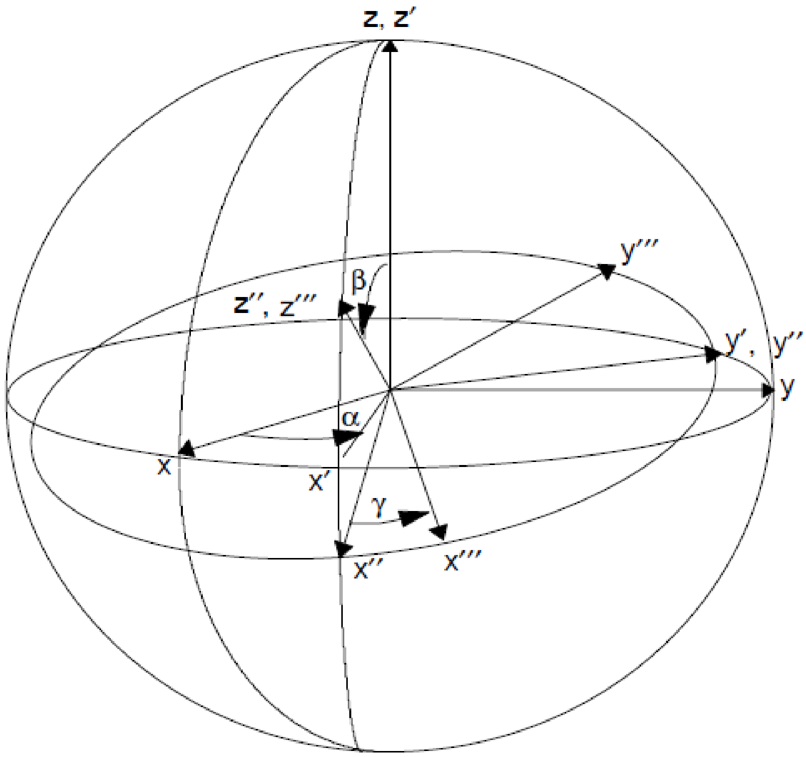
6.1. Definicja nieprzywiedlnych operatorów tensorowych

Zgodnie ze wzorem (4.58) dowolny operator $A(X,Y,Z)$ przy przejściu od układu współrzędnych XYZ do układu $X^{/}Y^{/}Z^{/}$ przekształca się zgodnie ze wzorem

$$A(X^{/},Y^{/},Z^{/}) = RA(X,Y,Z)R^{-1}, \tag{6.1}$$

gdzie operator R określający przekształcenia od układu współrzędnych XYZ do układu $X^{/}Y^{/}Z^{/}$ można przedstawić (patrz (5.30)) jako iloczynu trzech operatorów obrotu o trzy kąty Eulera α, β, γ (rys.6.1)

$$R(\alpha,\beta,\gamma) = R_Z(\gamma)R_Y(\beta)R_Z(\alpha). \tag{6.2}$$



Rys.6.1. Kąty Eulera

Elementy macierzowe operatora (6.2)

$$\langle m|R(\alpha,\beta,\gamma)|m^{/}\rangle \equiv D^{j}_{mm^{/}}(\alpha,\beta,\gamma) = e^{-im\gamma}\langle m|e^{-i\beta I_Y}|m^{/}\rangle e^{-im^{/}\alpha}\quad , \tag{6.3}$$

nazywają funkcjami Wignera albo uogólnionymi funkcjami kulistymi.

Macierzowe elementy operatora $d_{mm'}^{(j)} \equiv e^{-i\beta I_Y}$ dla $j = 2$ są przedstawione w tabeli 6.1

Tabela 6.1. Macierzowe elementy operatora $d_{mm'}^{(j)} \equiv e^{-i\beta I_Y}$ dla $j = 2$

q'/q	-2	-1	0	1	2
-2	a^4	$-\sqrt{2}a^2c$	$\sqrt{\frac{3}{2}}c^2$	$-\sqrt{2}b^2c$	b^4
-1	$\sqrt{2}a^2c$	$a^2(2d-1)$	$-\sqrt{3}cd$	$b^2(2d+1)$	$-\sqrt{2}b^2c$
0	$\sqrt{\frac{3}{2}}c^2$	$\sqrt{3}cd$	$\frac{1}{2}(3d^2-1)$	$-\sqrt{3}cd$	$\sqrt{\frac{3}{2}}c^2$
1	$\sqrt{2}b^2c$	$b^2(2d+1)$	$\sqrt{3}cd$	$a^2(2d-1)$	$-\sqrt{2}a^2c$
2	b^4	$\sqrt{2}b^2c$	$\sqrt{\frac{3}{2}}c^2$	$\sqrt{2}a^2c$	a^4

Tu $q = m$ i $q' = m'$; $a = \cos\beta/2,\ b = \sin\beta/2,\ c = \sqrt{2}ab = \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta$, $d = a^2 - b^2 = \cos\beta$

Operatory $T_m^{(j)}$ $(m = j, j-1, \ldots, -j+1, -j)$ noszą nazwę nieprzywiedlnych operatorów tensorowych rzędu j, jeżeli przy obrocie układu współrzędnych, operatory przekształcają się zgodnie z nieprzywiedlnym (nieredukowalnym) przedstawieniem $D^{(n)}$ grupy obrotów

$$RT_m^{(j)}R^{-1} = \sum_{m'} D_{m'm}^{(j)}(R)\cdot T_{m'}^{(j)}\ , \tag{6.4}$$

gdzie $m' = j, j-1, \ldots, -j+1, -j$.

Jeżeli operator R jest operatorem obrotu dookoła osi z o nieskończenie mały (*infinitenzymalny*) kąt ε

$$R = e^{-i\varepsilon I_z} = 1 - i\varepsilon I_z + \cdots, \qquad \varepsilon \to 0, \tag{6.5}$$

to dla lewej strony wzoru (6.4) możemy zapisać

$$(1 - i\varepsilon I_z)T_m^{(j)}(1 + i\varepsilon I_z) = T_m^{(j)} - i\varepsilon\left[I_z, T_m^{(j)}\right] + \cdots. \tag{6.6a}$$

Dla prawej strony równania (6.4) mamy

$$\begin{aligned}\sum_{m'} D_{m'm}^{(j)}\cdot T_{m'}^{(j)} &= \sum_{m'}\langle jm'|R_Z(\varepsilon)|jm\rangle T_{m'}^{(j)} = \sum_{q'}\langle jm'|1 - i\varepsilon I_Z|jm\rangle T_{m'}^{(j)} = \\ &= T_m^{(j)} - i\varepsilon m T_m^{(j)}\end{aligned}\ , \tag{6.6b}$$

Z porównania (6.6a) i (6.6b) członów jednego rzędu znajdujemy

$$\left[I_Z, T_m^{(j)}\right] = m T_m^{(j)} \ . \qquad (6.7a)$$

Jeżeli $R = e^{-i\varepsilon I_\pm} = 1 - i\varepsilon I_\pm + \cdots$, to podobnie do tego co zrobiliśmy wyżej otrzymujemy

$$\left[I_\pm, T_m^{(j)}\right] = \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \cdot T_{m\pm 1}^{(j)} \ . \qquad (6.7b)$$

W książce Ch.Slichtera nieprzywiedlnymi operatorami tensorowymi są operatory, które spełniają warunki komutacyjne (6.7a) i (6.7b). Słowo nieprzywiedlny oznacza, w uproszczonej interpretacji, że mamy do czynienia z grupą operatorów odpowiadających określonemu j, a nie na przykład z mieszaniną operatorów o różnych j.

6.2. Niektóre właściwości operatorów tensorowych

1. Z określenia operatora tensorowego (4) wynika, że rząd operatora tensorowego (tj. j) nie zmienia się przy obrocie układu współrzędnych.

2. Operator tensorowy $\left(T_m^{(j)}\right)^+$ jest związany z operatorem $T_m^{(j)}$ równaniem

$$\left(T_m^{(j)}\right)^+ = (-1)^m T_{-m}^{(j)} \ . \qquad (6.8)$$

3. Dla iloczynu dwóch operatorów tensorowych jest słuszna reguła

$$\left\langle T_{m'}^{(j')} \middle| T_m^{(j)} \right\rangle \equiv Tr\left(\left(T_{m'}^{(j')}\right)^+ T_m^{(j)} \right) = \delta_{jj'} \delta_{mm'} \ . \qquad (6.9)$$

4. Ze wzoru (6.9) wynika, że

$$Tr\left(T_m^{(j)}\right) = \begin{cases} 0 & j > 0 \\ 1 & j = 0 \end{cases}, \qquad (6.10)$$

czyli wszystkie tensory nieprzywiedlne (oprócz $T_0^{(0)}$ - skalara) z $j \neq 0$ mają zerowy ślad.

5. Dla określonego całkowitego spina układu I, j zmienia się od 0 do $2I$, czyli

$$0 \le j \le 2I \ , \qquad (6.11)$$

a dla każdego j, m zmienia się od $-j$ do j, czyli

$$m = j, j-1, \ldots, -j+1, -j \ . \qquad (6.12)$$

Ze wzorów (6.11) i (6.12) wynika, że dla określonego spina I mamy $(2I+1)^2$ nieprzywiedlnych operatorów tensorowych $T_m^{(j)}$. Istotnie, liczbę nieprzywiedlnych operatorów tensorowych $T_m^{(j)}$ równa się

$$\sum_{j=0}^{2I}(2j+1) = 1+3+\cdots+(4I+1) = \frac{n(a_1+a_n)}{2} = \frac{(2I+1)(1+4I+1)}{2} = (2I+1)^2. \tag{6.13}$$

A zatem:

1. dla $I = 1/2$ mamy $(2I+1)^2 \to 4$ nieprzywiedlnych operatorów tensorowych;

Zgodnie z (11) dla $I = 1/2$ mamy $j = 0,1$, a więc mamy nieprzywiedlne tensory: $T_0^{(0)}$, $T_1^{(1)}$, $T_0^{(1)}$, $T_{-1}^{(1)}$;

2. dla $I = 1$ mamy $(2I+1)^2 \to 9$ nieprzywiedlnych operatorów tensorowych;

Zgodnie z (11) dla $I = 1$ mamy $j = 0,1,2$, a więc mamy nieprzywiedlne tensory: $T_0^{(0)}$, $T_1^{(1)}$, $T_0^{(1)}$, $T_{-1}^{(1)}$; $T_2^{(2)}$, $T_1^{(2)}$; $T_0^{(2)}$, $T_{-1}^{(2)}$; $T_{-2}^{(2)}$;

3. dla $I = 3/2$ mamy $(2I+1)^2 \to 16$ nieprzywiedlnych operatorów tensorowych;

4. dla $I = 5/2$ mamy $(2I+1)^2 \to 36$ nieprzywiedlnych operatorów tensorowych

itd.

Nieprzywiedlny operator tensorowy $T_0^{(0)}$ nazywa się skalarnym operatorem. Można udowodnić, że

$$T_0^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2j+1}}\hat{1}, \tag{6.14}$$

gdzie $\hat{1}$ - jednostkowy operator.

Nieprzywiedlne operatory tensorowe $T_m^{(1)}$ nazywają wektorowymi operatorami. Można udowodnić, że

$$T_{\pm 1}^{(1)} = \mp\frac{1}{\sqrt{2}}I_{\pm}, \quad T_0^{(1)} = I_Z, \tag{6.15}$$

gdzie $I_{\pm} = I_X \pm iI_Y$.

Nieprzywiedlne operator tensorowy $T_m^{(2)}$ nazywają składowymi tensorowego operatora drugiego rzędu. Można udowodnić, że

$$T_{\pm 2}^{(2)} = \frac{1}{2} I_{\pm}^2 , \tag{6.16a}$$

$$T_{\pm 1}^{(2)} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} \left(I_Z I_{+} + I_{+} I_Z \right) , \tag{6.16b}$$

$$T_0^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{6}} \left(3 I_Z^2 - I(I+1) \right) . \tag{6.16c}$$

6. $(2I+1)^2$ nieprzywiedlnych operatorów tensorowych tworzą zupełny ortogonalny zbiór operatorów w przestrzeni Hilberta, a zatem dowolny operator A możemy zapisać jako

$$A = \sum_{j=0}^{2I} \sum_{m=-j}^{j} A_m^{(j)} T_m^{(j)} , \tag{6.17}$$

gdzie $T_m^{(j)}$ - nieprzywiedlne operatory tensorowe.

Jeżeli wybierzemy operator macierzy gęstości ρ , to zgodnie ze wzorem (6.17) możemy zapisać

$$\rho = \sum_{j=0}^{2I} \sum_{m=-j}^{j} \rho_m^{(j)} T_m^{(j)} . \tag{6.18}$$

Zgodnie ze wzorem (6.9)

$$\left\langle T_m^{(j)} \middle| \rho \right\rangle \equiv \sum_{j'=0}^{2I} \sum_{m'=-j'}^{j'} \rho_{m'}^{(j')} Tr\left(\left(T_m^{(j)} \right)^{+} T_{m'}^{(j')} \right) = \sum_{j=0}^{2I} \sum_{m=-j}^{j} \rho_{m'}^{(j')} \delta_{jj'} \delta_{mm'} = \rho_m^{(j)} . \tag{6.19}$$

Współczynniki

$$\rho_m^{(j)} \equiv \left\langle T_m^{(j)} \middle| \rho \right\rangle \tag{6.20}$$

noszą nazwę tensorów statystycznych albo multipolej stanów.

6.3. Hamiltoniany oddziaływania w NMR a nieprzywiedlne operatory tensorowe

W NMR ciał stałych są szeroko stosowane metody przejścia od jednego układu współrzędnych do drugiego. Przy takich przejściach Hamiltonian oddziaływania układu spinowego zmienia swój kształt i analizę takich zmian najłatwiej prowadzić zapisując Hamiltonian oddziaływania przez składowe nieprzywiedlnych operatorów tensorowych

$$H = C \sum_{m=-2}^{+2} (-1)^m T_m^{(2)} V_{-m}^{(2)} . \tag{6.21}$$

W Tabeli 6.2 są przedstawione wzory na $T_m^{(2)}$ i $V_{-m}^{(2)}$, oraz stałej C dla różnych Hamiltonianów oddziaływania w NMR ciał stałych. Indeks górny LAB przy $V_{-m}^{(2)}$ oznacza, że wzory są zapisane w laboratoryjnym układzie współrzędnych, czyli w układzie w którym oś z jest wybrana wzdłuż kierunku stałego pola magnetycznego $\vec{B}_0$, a oś x - wzdłuż osi cewki RF, czyli wzdłuż kierunku zmiennego (radiowego) pola magnetycznego $\vec{B}_1$. Indeks górny PAS przy $V_{-m}^{(2)}$ oznacza, że wzory są zapisane w głównym układzie współrzędnych tensora oddziaływania (in the Principal Axis System), tj. w układzie współrzędnych w którym tensor oddziaływania ma diagonalną postać.

Tabela 6.2. Składowe nieprzywiedlnych operatorów tensorowych dla różnych oddziaływań

Parameter	Chemical shift	Dipolar interaction between $\boldsymbol{I}_i$ and $\boldsymbol{I}_k$	Quadrupole interaction
C	$\hbar\gamma$	$-2\gamma_i\gamma_k\hbar^2\frac{\mu_0}{4\pi}$	$\frac{eQ}{2I(2I-1)}$
$T_0^{(2)}$	$\sqrt{\frac{2}{3}}I_zB_0$	$\sqrt{\frac{1}{6}}(3I_{zi}I_{zk}-\boldsymbol{I}_i\boldsymbol{I}_k)$	$\sqrt{\frac{1}{6}}[3I_z^2-I(I+1)]$
$T_{\pm1}^{(2)}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}I_{\pm1}B_0$	$\sqrt{\frac{1}{2}}(I_{\pm1i}I_{zk}+I_{zi}I_{\pm1k})$	$\sqrt{\frac{1}{2}}(I_{\pm1}I_z+I_{-z}I_{\pm1})$
$T_{\pm2}^{(2)}$	0	$I_{\pm1i}I_{\pm1k}$	$I_{\pm1}^2$
$V_0^{(2)\mathrm{PAS}}$	$\sqrt{\frac{3}{2}}(\sigma_{ZZ}-\sigma_{\mathrm{iso}})=\sqrt{\frac{3}{2}}\delta$	$\sqrt{\frac{3}{2}}r_{ik}^{-3}$	$\sqrt{\frac{3}{2}}V_{ZZ}=\sqrt{\frac{3}{2}}eq$
$V_{\pm1}^{(2)\mathrm{PAS}}$	0	0	0
$V_{\pm2}^{(2)\mathrm{PAS}}$	$\frac{1}{2}(\sigma_{XX}-\sigma_{YY})=\frac{1}{2}\eta\delta$	0	$\frac{1}{2}(V_{XX}-V_{YY})=\frac{1}{2}\eta eq$
$V_0^{(2)\mathrm{LAB}}$	$\sqrt{\frac{3}{2}}\delta F(\alpha,\beta,\eta)$	$\sqrt{\frac{3}{2}}\frac{1}{r_{ik}^3}\left(\frac{3\cos^2\theta_{ik}-1}{2}\right)$	$\sqrt{\frac{3}{2}}eqF(\alpha,\beta,\eta)$

Tu

$$F(\alpha,\beta,\eta)=\left(\frac{3\cos^2\beta-1}{2}+\frac{\eta}{2}\sin^2\beta\,\cos2\alpha\right). \qquad (6.22)$$

We wzorze (6.21) operatory $T_m^{(2)}$ i $V_{-m}^{(2)}$ są nieprzywiedlnymi operatorami tensorowymi, które działają na różne zmienne: operatory $T_m^{(2)}$ działają na zmienne spinowe, a operatory $V_{-m}^{(2)}$ - na współrzędne przestrzenne (sieciowe zmienne).

6.4. Zapis operatora kwadrupolowego oddziaływania w NMR przez nieprzywiedlne operatory tensorowe

Zgodnie z podręcznikiem Ch.P.Slichtera (wzór (17) str.171) Hamiltonian oddziaływania kwadrupolowego możemy w dowolnie wybranym układzie współrzędnych (xyz) zapisać w postaci

$$H_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)}\Big[\widetilde{V}_0\big(3I_z^2 - I(I+1)\big) + \widetilde{V}_{+1}\big(I_-I_z + I_zI_-\big) + \widetilde{V}_{-1}\big(I_+I_z + I_zI_+\big) + \\ + \widetilde{V}_{+2}I_-^2 + \widetilde{V}_{-2}I_+^2\Big], \qquad (6.23)$$

gdzie

$$\widetilde{V}_0 = V_{zz}\,; \quad \widetilde{V}_{\pm 1} = V_{zx} \pm iV_{zy}\,; \quad \widetilde{V}_{\pm 2} = \frac{1}{2}\big(V_{xx} - V_{yy}\big) \pm iV_{xy}\,. \qquad (6.24)$$

Biorąc pod uwagę określenia (6.16) nieprzywiedlnych operatorów tensorowych $T_m^{(2)}$ zapiszmy wzór (6.23) w postaci

$$H_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)}\left[\frac{\sqrt{6}}{2}\widetilde{V}_0\sqrt{\frac{1}{6}}\big(3I_z^2 - I(I+1)\big) + (-1)\left(-\sqrt{\frac{1}{2}}\widetilde{V}_{+1}\right)\left(\sqrt{\frac{1}{2}}\big(I_-I_z + I_zI_-\big)\right) + \right. =$$

$$\left. + (-1)\left(\sqrt{\frac{1}{2}}\widetilde{V}_{-1}\right)\left(-\sqrt{\frac{1}{2}}\big(I_+I_z + I_zI_+\big)\right) + \widetilde{V}_{+2}\cdot\frac{1}{2}I_{-2}^2 + \widetilde{V}_{-2}\cdot\frac{1}{2}I_{+2}^2\right]$$

$$= \frac{eQ}{2I(2I-1)}\Big[V_0^{(2)}T_0^{(2)} - V_1^{(2)}T_{-1}^{(2)} - V_{-1}^{(2)}T_1^{(2)} + V_2^{(2)}T_{-2}^{(2)} + V_{-2}^{(2)}T_2^{(2)}\Big] =$$

$$= C\sum_{q=-2}^{2}(-1)^q V_{-q}T_q^{(2)}\,, \qquad (6.25)$$

gdzie

$$C = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \qquad (6.26)$$

i

$$V_0^{(2)} = V_{zz}\sqrt{\frac{3}{2}}\,; \quad V_{\pm 1}^{(2)} = \mp\frac{1}{\sqrt{2}}\big(V_{zx} \pm iV_{zy}\big)\,; \quad V_{\pm 2}^{(2)} = \left[\frac{1}{2}\big(V_{xx} - V_{yy}\big) \pm iV_{xy}\right]. \qquad (6.27)$$

We wzorze (6.25) składowe nieprzywiedlnych tensorów $T_m^{(2)}$ i $V_m^{(2)}$ są zapisane w dowolnie wybranym układzie współrzędnych.