

### 3.6 Quadrupol-Wechselwirkung

Wie im Kapitel 2 gezeigt, kann man klassisch die Kern-Quadrupol-Wechselwirkung schreiben als

$$E^{(2)} = 1/6 \sum_{\alpha, \beta} V_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} \quad \alpha, \beta = x, y, z$$

wobei die Matrixelemente des Quadrupoltensors dort gegeben waren durch

$$Q_{\alpha\beta} = \int \rho(\vec{r}) (3x_{\alpha}x_{\beta} - \delta_{\alpha\beta} r^2) d^3r .$$

Für die quantenmechanische Beschreibung müssen wir einen Operator für das Kern-Quadrupolmoment einführen. Das Quadrupolmoment ist gemäß Herleitung ein irreduzibler Tensor zweiter Stufe und lässt sich somit als Linearkombination der Matrixelemente eines Tensors  $T_{2M}$  mit  $-2 \leq M \leq +2$  auffassen. Da der einzige Freiheitsgrad des Kerns die Spinkoordinaten sind, muss es gemäß dem Wigner-Eckart-Theorem einen entsprechenden Spin-Operator geben, welcher die Wechselwirkung darstellt. Dieser Operator ist

$$\hat{Q}_{\alpha\beta} = \frac{eQ}{I(2I-1)} \left[ \frac{3}{2} (\hat{I}_{\alpha}\hat{I}_{\beta} + \hat{I}_{\beta}\hat{I}_{\alpha}) - \delta_{\alpha\beta} \hat{I}^2 \right]$$

Die Konstante  $eQ$  bezeichnet das Quadrupolmoment des Kerns. Sie ist der einzige Parameter, der vom Kern abhängt.

Um den Vorfaktor der Matrixelemente plausibel zu machen, schreiben wir das Wigner-Eckart-Theorem als

$$\langle I'm' | \hat{T}_{LM}(p) | I m \rangle = C(I L I' | m M m') \left( I' \parallel \hat{T}_L(p) \parallel I \right),$$

wobei für die magnetischen Quantenzahlen die Dreiecksrelation  $m + M = m'$  gilt. Das reduzierte Matrixelement ( $\parallel \parallel$ ) hängt von diesen nicht ab, wohl aber von der speziellen Darstellung des Tensoroperators als Funktion geeigneter Koordinaten (Orte, Drehimpulse, ...). Dieser Sachverhalt soll durch die Variable  $p$  ( $= \{r\}, \{I\}, \dots$ ) angedeutet werden. Da die (Clebsch-Gordan-) Kopplungskoeffizienten von  $p$  unabhängig sind, fallen sie heraus, wenn wir das Verhältnis von Matrixelementen bezüglich zweier Koordinaten bilden. Beim Wechsel von der Orts- in die Drehimpulsdarstellung tritt also ein Faktor  $K(I)$  auf, der nicht von den magnetischen Quantenzahlen abhängt. Damit können wir beispielsweise die aus dem Wigner-Eckart-Theorem folgenden Diagonalelemente schreiben als

$$\hat{Q}_{\alpha\alpha}^{PAS} = K(I)(3\hat{I}_{\alpha}^2 - \hat{I}^2).$$

Nun definiert man das Kernquadrupolmoment als den zu  $m = I$  gehörenden Erwartungswert des Quadrupoltensors

$$eQ = K(I) \langle I I | \hat{Q}_{zz}^{PAS} | I I \rangle = 3I^2 - I(I+1) = I(2I-1)$$

woraus sich der Vorfaktor  $K(I)$  ergibt.

Im Hauptachsensystem des elektrischen Feldgradiententensors gilt demnach für den Hamiltonoperator (da hier  $V_{\alpha\beta} = V_{\alpha\alpha} \delta_{\alpha\beta}$ )

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_Q &= 1/6 (V_{xx} Q_{xx} + V_{yy} Q_{yy} + V_{zz} Q_{zz}) \\ &= \frac{eQ}{6I(2I-1)} [V_{xx} (3 I_x^2 - I^2) + V_{yy} (3 I_y^2 - I^2) + V_{zz} (3 I_z^2 - I^2)] . \end{aligned}$$

Hier und im Folgenden werden die Operatorzeichen weggelassen.

Eine alternative Form der Operatoren ist (hier als Beispiel für die z-Komponente):

$$3 I_z^2 - I^2 = 3 I_z^2 - I_x^2 - I_y^2 - I_z^2 = 2 I_z^2 - I_x^2 - I_y^2 .$$

Da der isotrope Teil des Feldgradiententensors verschwindet,

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 ,$$

können wir z.B. den Term

$$\frac{eQ}{6I(2I-1)} [I_z^2 - \frac{1}{2} (I_x^2 + I_y^2)] (V_{xx} + V_{yy} + V_{zz})$$

zur rechten Seite addieren und erhalten

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)} [V_{zz} (3 I_z^2 - I^2) + (V_{xx} - V_{yy}) (I_x^2 - I_y^2)] .$$

Da die drei Diagonalelemente des Feldgradienten-Tensors linear voneinander abhängig sind ist es sinnvoll, den Hamiltonoperator mit zwei voneinander unabhängigen Parametern zu beschreiben. Dazu verwenden wir die Abkürzungen

$$V_{zz} = eq = \text{elektrischer Feldgradient}$$

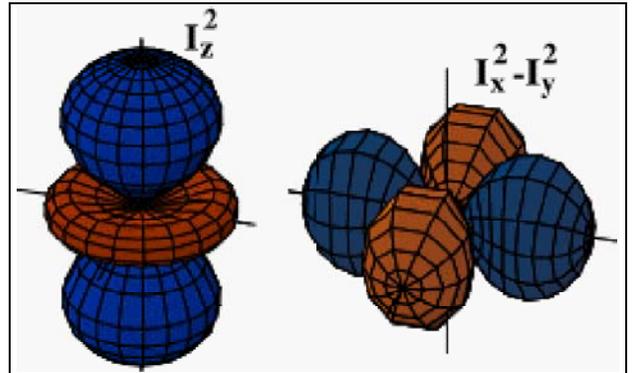
$$(V_{xx} - V_{yy})/V_{zz} = \eta = \text{Asymmetrie-Parameter}$$

. Dann wird der Quadrupol-Kopplungsoperator

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [(3 I_z^2 - I^2) + \eta (I_x^2 - I_y^2)] .$$

### 3.6.1 Reine Quadrupolresonanz

Die beiden Terme beschreiben den Einfluss einer Ladungsverteilung. Für den ersten Term spielt der Unterschied zwischen der Ladung entlang der z-Achse und in der xy-Ebene eine Rolle, der zweite Term beschreibt die unterschiedliche Verteilung in der xy-Ebene entlang den beiden Achsen. Dieser Beitrag verschwindet, wenn der Asymmetrieparameter verschwindet, d.h. in einem rotationssymmetrischen Fall.



Damit wird auch besser ersichtlich, weshalb der Hamiltonoperator auf diese Form gebracht wurde: Die beiden Operatoren sind so gewählt, dass sie

spurfrei sind, d.h. sie verschieben die Energien im Mittel nicht

irreduzibel transformieren, d.h. sie sind Komponenten eines irreduziblen Tensoroperators zweiter Stufe.

Eine andere Darstellung des Hamiltonoperators erhält man mit Hilfe der Operatoren  $I_{\pm}$ . Es gilt

$$I_x^2 - I_y^2 = \frac{1}{2} (I_+^2 + I_-^2).$$

Damit kann der Hamiltonoperator auch geschrieben werden als

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [(3 I_z^2 - I^2) + \eta \frac{1}{2} (I_+^2 + I_-^2)].$$

Für einen Spin 1 nimmt der Operator die Form

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[ \begin{pmatrix} 3-2 & & \\ & 0-2 & \\ & & 3-2 \end{pmatrix} + \eta \begin{pmatrix} & 1 \\ & \\ 1 & \end{pmatrix} \right] = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \begin{pmatrix} 1 & & \\ & -2 & \eta \\ \eta & & 1 \end{pmatrix}$$

an.

Untersucht man die Energiedifferenzen in einem System mit Quadrupolkopplung ohne ein statisches äußeres Magnetfeld, so spricht man von reiner Quadrupolresonanz. Wie gerade gezeigt, kann der Hamiltonoperator für die Quadrupolwechselwirkung als

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [(3 I_z^2 - I^2) + \eta (I_x^2 - I_y^2)].$$

geschrieben werden. Die Stärke der Wechselwirkung wird durch den Vorfaktor beschrieben, während die Operatoren in der Klammer die Struktur der Zustände bestimmen.

Die Stärke der Kopplung und damit die Resonanzfrequenzen sind somit proportional zur Stärke des Quadrupolmomentes  $eQ$  und zur Stärke des Feldgradienten  $eq$ . Typische Werte sind

Kern	Spin	Frequenzbereich / MHz
$^2\text{H}$	1	0.1-0.2
$^{14}\text{N}$	1	0-5
$^{35}\text{Cl}$	3/2	25-45
$^{37}\text{Cl}$	3/2	20-35
$^{79}\text{Br}$	3/2	150-300
$^{81}\text{Br}$	3/2	100-250
$^{127}\text{I}$	5/2	170 - 230 340-460

Die hohen Frequenzen bei den schwereren Kernen sind nicht nur auf die größeren Quadrupolmomente der Kerne zurückzuführen. Zusätzlich spielt hier eine Rolle, dass auch die Elektronenhülle der Atome verzerrt wird: Externe Ladungen verformen die Orbitale, so dass die Hüllenelektronen selber auch zum Feldgradienten beitragen.

Wir betrachten zunächst den axial symmetrischen Fall mit  $\eta = 0$ . Dann vereinfacht sich der Hamiltonoperator zu

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (3 I_z^2 - I^2).$$

Da dieser Operator diagonal ist, können wir sogleich die Eigenwerte bestimmen.

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (3 m^2 - I(I+1)).$$

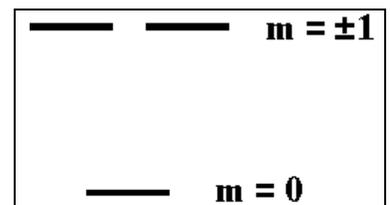
Offenbar sind (außer für  $m=0$ ) immer jeweils zwei Eigenwerte  $\pm m$  entartet.

Die wichtigsten Spins mit Quadrupolwechselwirkung sind  $I = 1, 3/2$  und  $5/2$ .

### 3.6.2 Spin 1

Für einen Spin 1 erhalten wir offenbar einen zweifach entarteten Zustand, der zu den Eigenwerten  $m = \pm 1$  von  $I_z$  gehört. Die Energie beträgt

$$E_{\pm 1} = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (3-2) = \frac{e^2 q Q}{4} (1).$$



Der dritte Eigenwert (zu  $m=0$ ) beträgt

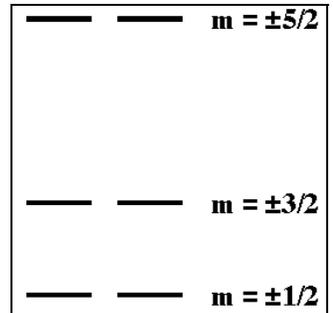
$$E_0 = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)}(0-2) = \frac{e^2 q Q}{4} (-2).$$

Unter Berücksichtigung der Auswahlregel  $\Delta m = \pm 1$  erhalten wir eine Resonanzlinie bei der Frequenz  $\omega = 3 \frac{e^2 q Q}{4}$ .

### 3.6.3 Spin 5/2

Für einen Spin 5/2 finden wir für die Energien

$$E(m = \pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2) = \frac{e^2 q Q}{10(5-1)}(3 \cdot m^2 - 35/4) = \frac{e^2 q Q}{20} (5, -1, -4).$$

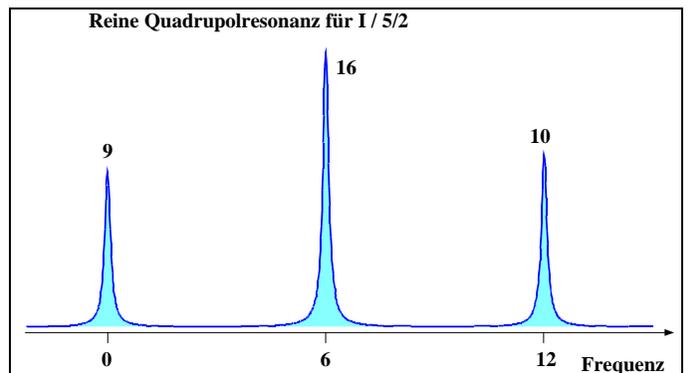


Die entsprechenden Übergänge erscheinen bei den Frequenzen  $\frac{e^2 q Q}{20} (0, 3, 6)$ .

Für die Berechnung des Spektrums benötigen wir die Matrixdarstellung von  $I_x$  für  $I=5/2$ :

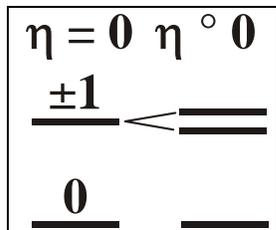
$$I_x = \begin{pmatrix} & \sqrt{5/2} & & & & & \\ \sqrt{5/2} & & & & & & \\ & & \sqrt{2} & & & & \\ & & & \sqrt{2} & & & \\ & & & & 3/2 & & \\ & & & & & \sqrt{2} & \\ & & & & & & \sqrt{5/2} \\ & & & & & & & \sqrt{5/2} \end{pmatrix}.$$

Wir erwarten somit zwei Linien mit dem Intensitätsverhältnis 5:8:9:8:5, wobei die Linien bei den Frequenzen  $\neq 0$  paarweise zusammenfallen. Die resultierenden Linienintensitäten sind damit 9:16:10. Hier wurden allerdings die Populationsdifferenzen nicht berücksichtigt, welche im Allgemeinen für die verschiedenen Linien unterschiedlich sind und deshalb eine Abweichung von diesem Muster ergeben. Ist das System im thermi-

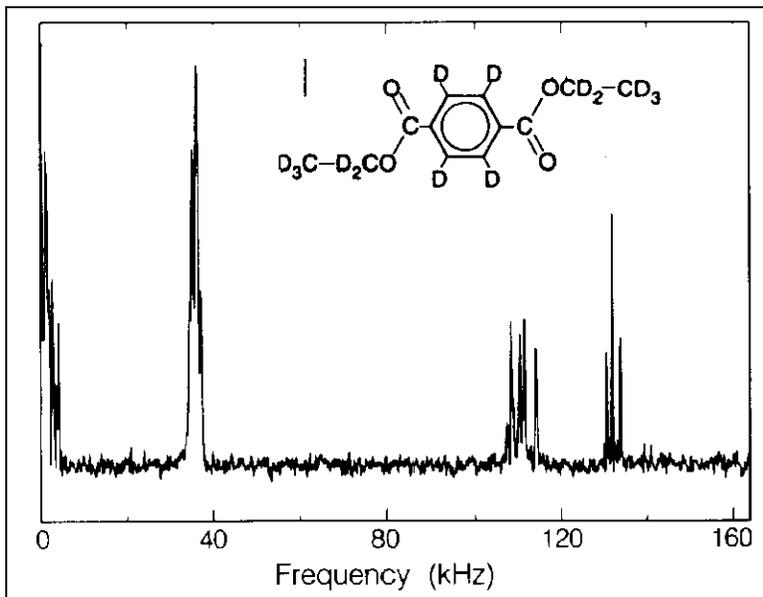


schen Gleichgewicht so verschwindet die Populationsdifferenz für die Linie bei der Frequenz 0. Außerdem sind instrumentelle Empfindlichkeiten nie über einen so breiten Frequenzbereich konstant.

Ist der Feldgradient nicht axial symmetrisch, d.h.  $\eta \neq 0$ , wird die  $\pm m$  Entartung für ganzzahlige Spins aufgehoben, nicht jedoch für halbzahlige Spins (Kramers-Entartung).

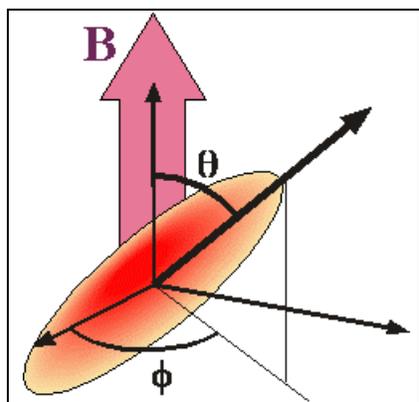


In der Figur ist das experimentelle Spektrum eines organischen Moleküls dargestellt, bei dem die Wasserstoffatome durch  $^2\text{H}$  (Deuterium) ersetzt wurden. Die Übergänge bei 135 kHz gehören zu den Ring-Deuteronen, die Linien bei 110 kHz zu den  $\text{CD}_2$ -Gruppen, und die Linien bei 35 kHz zu den Methylgruppen. Bei diesen ist die Quadrupolaufspaltung durch die schnelle Rotation um die dreizählige Symmetrieachse teilweise ausgemittelt. Die Linien in der Nähe von 0 kHz gehören zu den Übergängen zwischen  $m=\pm 1$ .



Dieses Spektrum wurde nicht durch direkte RF-Einstrahlung aufgenommen; deshalb entsprechen die Amplituden nicht den oben berechneten.

### 3.6.4 Quadrupolwechselwirkung im starken Magnetfeld



In einem starken Magnetfeld ist es sinnvoll, die Koordinaten so zu wählen, dass die z-Achse parallel zum Magnetfeld steht. Wir müssen demnach den Quadrupoloperator in das Koordinatensystem des Labors transformieren. Wir betrachten hier wiederum nur den axial symmetrischen Fall mit  $\eta = 0$  und schreiben

$$\omega_q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I - 1)}$$

Die Winkel  $\theta$  und  $\phi$  sollen die Orientierung der Quadrupol-Hauptachse gegenüber dem Labor-Koordinatensystem be-

schreiben. Für die Koordinatentransformation gehen wir von kartesischen  $(x, y, z)$  auf sphärische Koordinaten  $(r, \theta, \phi)$  und verwenden die Operatoren  $I_{\pm}$  anstelle von  $I_x, I_y$ . Der Hamiltonoperator hat dann die Form

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_Q = \omega_0 I_Z + \omega_q \left\{ \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) (3 I_Z^2 - I(I+1)) \right. \\ \left. + \frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta [(I_Z I_+ + I_+ I_Z) e^{-i\phi} + (I_Z I_- + I_- I_Z) e^{i\phi}] + \frac{3}{4} \sin^2 \theta [I_+^2 e^{-2i\phi} + I_-^2 e^{2i\phi}] \right\} .$$

Als Beispiel schreiben wir die Matrixdarstellung für einen Spin  $I=1$ :

$$3 I_Z^2 - I(I+1) = \begin{pmatrix} 1 & & \\ & -2 & \\ & & 1 \end{pmatrix}$$

$$(I_Z I_+ + I_+ I_Z) = \sqrt{2} \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 0 & \\ & & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix} + \sqrt{2} \begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & \\ & 0 \\ & & -1 \end{pmatrix} = \sqrt{2} \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & -1 \end{pmatrix}$$

$$(I_Z I_- + I_- I_Z) = \sqrt{2} \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 0 & \\ & & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix} + \sqrt{2} \begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & \\ & 0 \\ & & -1 \end{pmatrix} = \sqrt{2} \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & -1 \end{pmatrix}$$

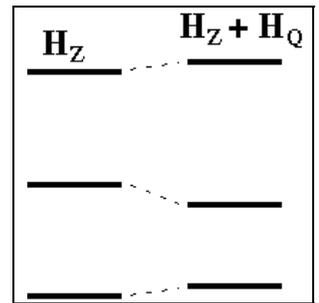
$$I_+^2 = 2 \begin{pmatrix} & & 1 \\ & & \\ & & \end{pmatrix} \quad I_-^2 = 2 \begin{pmatrix} & & \\ & & \\ 1 & & \end{pmatrix}$$

Offenbar ist der erste dieser drei Terme diagonal in der Eigenbasis des Zeemanoperators, während der zweite und der dritte Term, welche die magnetische Quantenzahl  $m$  um  $\Delta m = \pm 1$ , resp.  $\Delta m = \pm 2$  ändern, nur Außerdiagonalelemente enthalten. Es lässt sich mit Störungsrechnung zeigen, dass diese Terme in erster Näherung keinen Einfluss auf die Energieeigenwerte haben.

Der Quadrupoloperator erster Ordnung im starken Magnetfeld ist demnach gegeben durch

$$\mathcal{H}_Q^1 = \omega_q \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} (3 I_Z^2 - I(I+1)) .$$

Die Quadrupolwechselwirkung erster Ordnung verschiebt die Energien der reinen Zeemanzustände, wobei Zustände mit  $\pm m$  um den gleichen Wert (Betrag und Vorzeichen) verschoben werden. Im Falle eines Spins 1 erhalten wir



$$\Delta E_Q^{(1)} = \omega_q \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} (3m^2 - 2) = \omega_q \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} (1, -2, 1).$$

### 3.6.5 Spektrum

Im starken Magnetfeld ( $\omega_0 \gg \omega_Q$ ) kann der Gleichgewichts-Dichteoperator in guter Näherung durch den Operator  $I_z$  beschrieben werden. Eine idealer Anregungspuls, d.h. ein Puls, dessen rf Feldstärke deutlich höher ist als die Quadrupolwechselwirkung ( $\omega_1 \gg \omega_Q$ ) erzeugt aus der longitudinalen Magnetisierung transversale Magnetisierung proportional zu

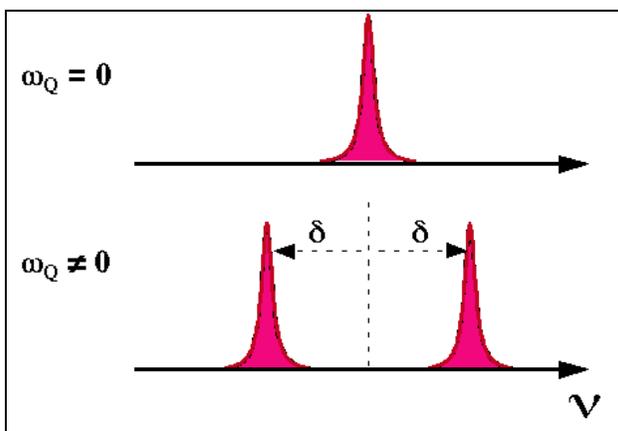
$$\rho(0) \sim I_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} & 1 & \\ 1 & & \\ & & 1 \end{pmatrix}.$$

Während der anschließenden freien Präzession entwickeln sich die Elemente des Dichteoperators mit der Differenz der Energien; im vorliegenden Fall somit

$$\rho(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} & e^{-i(\omega_0 + \delta)t} & \\ e^{i(\omega_0 + \delta)t} & & \\ & e^{i(\omega_0 - \delta)t} & \\ & & e^{-i(\omega_0 - \delta)t} \end{pmatrix}, \quad \delta = 3 \omega_q \frac{3\cos^2\theta - 1}{2}.$$

Der FID besitzt somit zwei Komponenten

$$s_{\text{FID}}(t) = \text{Sp}\{\rho(t) I_x\} = \cos((\omega_0 + \delta)t) + \cos((\omega_0 - \delta)t).$$

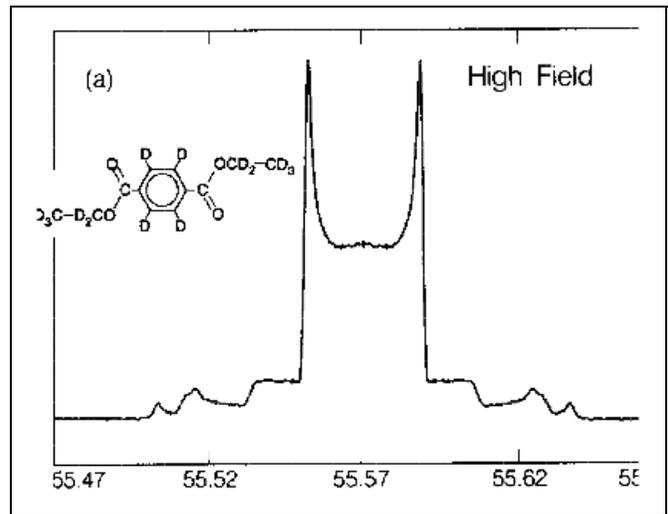


Die beiden Übergangsfrequenzen werden somit in entgegengesetzte Richtung verschoben, jeweils um

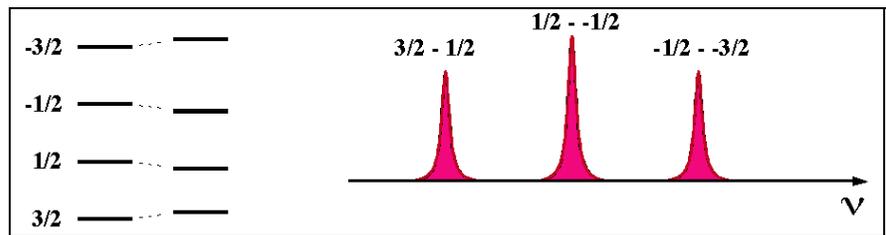
$$\delta = \Delta\omega_Q^{(1)} = \pm 3 \omega_q \frac{3\cos^2\theta - 1}{2}.$$

Die wichtigsten Kerne mit Spin  $I=1$  sind  $^{2}\text{D}$  und  $^{14}\text{N}$ .

In einem Pulver treten alle Orientierungen auf. Das Spektrum wird deshalb sehr breit und erhält eine charakteristische Form. Dies ist ein charakteristischer Gegensatz zur reinen Quadrupolresonanz, wo auch in einem Pulver eine schmale Linie beobachtet wird. Der Unterschied rührt im Wesentlichen davon her, dass das Magnetfeld die Rotationssymmetrie des freien Raums bricht, so dass Kristallite unterschiedlicher Orientierung nicht mehr äquivalent sind. Das Spektrum entspricht der Überlagerung zweier Pulverspektren von Spin 1/2 Systemen, deren chemische Verschiebungsanisotropie entgegengesetztes Vorzeichen aufweist.

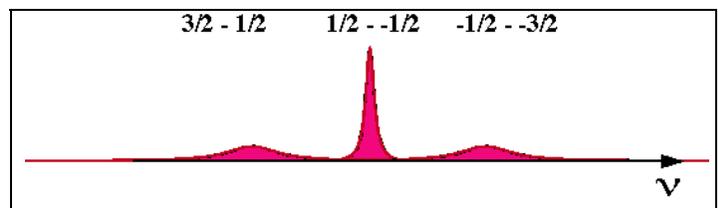


Bei halbganzen Spins wird der Übergang zwischen den Zuständen  $m = \pm 1/2$  durch die Quadrupolwechselwirkung erster Ordnung nicht beeinflusst, da die Verschiebung



nicht vom Vorzeichen der magnetischen Quantenzahl  $m$  abhängt. Die anderen Übergänge werden symmetrisch aufgespalten. Das Spektrum für einen Spin 3/2 besteht somit aus 3 getrennten Linien. Der so genannte Zentralübergang  $-1/2 \leftrightarrow +1/2$  erscheint an der Stelle des isotropen Peaks, während die beiden Linien  $-3/2 \leftrightarrow -1/2$  und  $+3/2 \leftrightarrow +1/2$  zu höheren, resp. niedrigeren Frequenzen verschoben sind. Dieses Verhalten lässt sich leicht verallgemeinern: Für jeden halbganzen Spin ( $I = 5/2, 7/2, \dots$ ) ist der Zentralübergang in erster Ordnung nicht verschoben, während die anderen Übergänge symmetrisch zu höheren, resp. tieferen Frequenzen verschoben sind.

Bei ungeordneten Systemen wie Gläsern oder amorphen Materialien sind die äußeren Linien aufgrund der Orientierungsverteilung sehr breit und können häufig nicht beobachtet werden. Beim Zentralübergang beschränkt sich die Linienverbreiterung auf die Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung. Diese Linie bleibt deshalb auch in diesen Systemen relativ schmal und ist dann häufig die einzige die beobachtet werden kann.



Die zentrale Linie wird allerdings auch durch die Quadrupolwechselwirkung verbreitert und verschoben, wenn man die Wechselwirkung zweiter Ordnung mit berücksichtigt. Die Verbreiterung ist dann von der Größenordnung  $\omega_q^2/\omega_0$ , also typischerweise um mehrere Größenordnungen kleiner als die Kopplung erster Ordnung.