

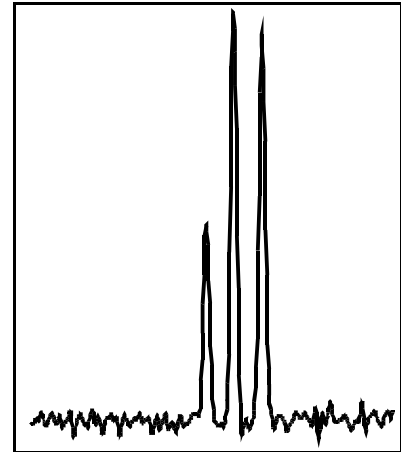
## 2.3 Quadrupolwechselwirkung

### 2.3.1 Elektrostatische Energie des Kerns

Der Begriff "magnetische Resonanz" impliziert, dass wir uns nur mit magnetischen Wechselwirkungen beschäftigen. Dies ist aber nicht der Fall. Grundsätzlich mißt man Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Spinzuständen. Diese werden primär, aber nicht ausschließlich durch magnetische Wechselwirkungen beeinflusst. Eine wichtige Ausnahme ist die elektrostatische Wechselwirkung der Kerne mit ihrer Umgebung. Sie hängt vom Spinzustand des Kerns ab und beeinflusst deshalb die Resonanzfrequenzen in der kernmagnetischen Resonanz.

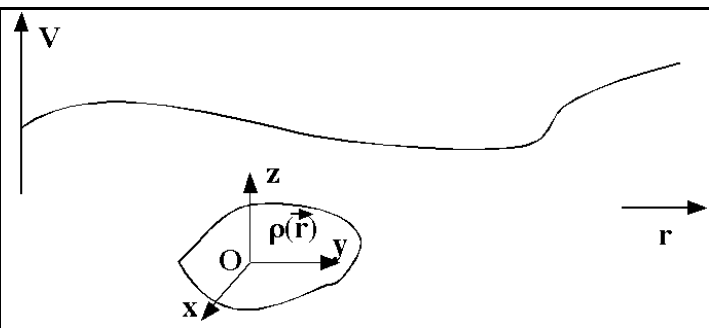
Ein Beispiel dafür ist die Aufspaltung der Zeeman-Übergänge in Gallium und Arsen die wir in den Spektren von GaAs gefunden hatten. Diese Aufspaltung ist im Gegensatz zur chemischen Verschiebung nicht proportional zur Stärke des magnetischen Feldes, sondern unabhängig davon.

Wir berechnen hier im Rahmen der klassischen Elektrostatik den orientierungsabhängigen Teil der Wechselwirkungsenergie des Kerns mit seiner Umgebung, welche für diese Aufspaltung verantwortlich ist.



Um die elektrostatische Energie eines Kerns zu berechnen betrachten wir ihn als eine Ladungsverteilung  $\rho(\mathbf{r})$ . Als Funktion eines äußeren Potentials  $V(\mathbf{r})$  beträgt seine Energie

$$E = \int \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3 .$$



Einen nützlicheren Ausdruck erhält man, wenn man das Potenzial als eine Taylorreihe schreibt:

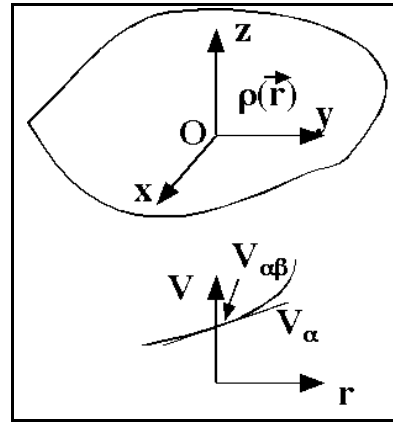
$$V(\mathbf{r}) = V(0) + \sum_{\alpha} V_{\alpha}(\mathbf{r}) x_{\alpha} + 1/2! \sum_{\alpha, \beta} V_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) x_{\alpha} x_{\beta} \dots \quad \alpha, \beta = x, y, z .$$

Hier stellen

$$V_{\alpha} = \partial V / \partial x_{\alpha} \quad \text{und} \quad V_{\alpha\beta} = \partial^2 V / \partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}$$

die erste und zweite Ableitung des Potentials und damit das elektrische Feld, resp. dessen Gradienten dar. Letzteres wird als elektrischer Feldgradienten-Tensor bezeichnet.

Der Ursprung des Koordinatensystems soll im Zentrum des Kerns liegen. Da dieser durch elektrostatische Kräfte in einer Gleichgewichtsposition gehalten wird, muss das Feld, d. h. die erste Ableitung des Potentials an dieser Stelle verschwinden. Somit können wir die Wechselwirkungsenergie schreiben als



$$\mathcal{E} = V(0) \int \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}^3 + 1/2! \sum_{\alpha, \beta} V_{\alpha\beta}(0) \int \rho(\mathbf{r}) x_\alpha x_\beta \, d\mathbf{r}^3 + \dots$$

Der erste Term beschreibt die Energie der elektrischen Punktladung, welche nur vom Potenzial an der Stelle der Ladung abhängt. Er wird uns deshalb im Folgenden nicht mehr interessieren.

Es ist nützlich, das Integral im zweiten Term in zwei Teile aufzuteilen:

$$\int \rho(\mathbf{r}) x_\alpha x_\beta \, d\mathbf{r}^3 = 1/3 \int \rho(\mathbf{r}) (3x_\alpha x_\beta - \delta_{\alpha\beta} r^2) \, d\mathbf{r}^3 + 1/3 \int \rho(\mathbf{r}) r^2 \, d\mathbf{r}^3$$

Der zweite Term ist offensichtlich nicht orientierungsabhängig. Er stellt eine Verschiebung der Energie dar, welche uns nicht mehr interessiert.

Der erste Term hingegen hat jetzt die Form eines irreduziblen Tensors zweiter Stufe. Er stellt den asymmetrischen Teil der Ladungsverteilung des Kerns dar und wird als sein Quadrupolmoment bezeichnet. Die einzelnen Matrixelemente sind gegeben durch

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

Prinzipiell existieren 9 Matrixelemente  $Q_{\alpha\beta}$ ; aufgrund der Symmetriebedingung  $Q_{\alpha\beta} = Q_{\beta\alpha}$  und der Spurfreiheit  $\sum_a Q_{aa} = 0$  brauchen aber nur fünf unabhängige Größen diskutiert werden.

Wir setzen nun diese Definition in die Taylorentwicklung der Energie ein und erhalten für den quadratischen Term

$$\mathcal{E}^{(2)} = 1/6 \sum_{\alpha, \beta} V_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta}$$

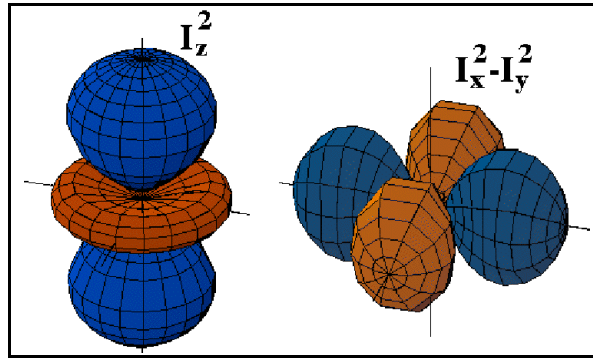
Dies ist die Wechselwirkung des Kernquadrupolmoments mit dem elektrischen Feldgradienten-Tensor. Vereinfacht wird dies als Quadrupolwechselwirkung bezeichnet.

Offensichtlich verschwindet dieser Beitrag zur Gesamtenergie wenn der Feldgradient verschwindet. Dies ist z.B. immer dann der Fall wenn der Kern sich an einer Stelle mit kubischer Symmetrie befindet. Allgemein ist der Feldgradient ein Maß für die Änderung des Feldes.

### 2.3.2 Modellsystem

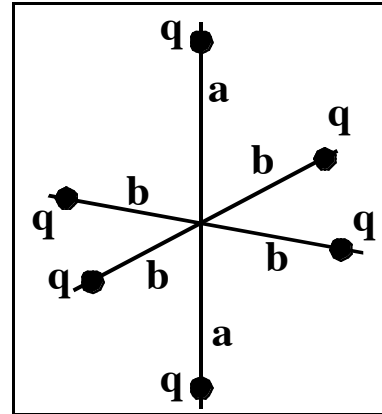
Über die elektrische Quadrupolwechselwirkung sind Kernspins somit Sensoren für den Verlauf des elektrischen Feldes in der Umgebung der Kerne. Natürlich kann diese Kopplung nicht den gesamten Verlauf des Feldes erfassen. Aufgrund der Herleitung ist aber klar auf welche Teile der Ladungsverteilung die Wechselwirkung empfindlich ist.

Es handelt sich um einen Tensor zweiter Stufe und wir haben die Darstellung so gewählt dass wir einen irreduziblen Tensor erhalten. Dieser beschreibt eine Ladungsverteilung wie sie durch d-Orbitale dargestellt wird: für eine axial symmetrische Umgebung kann die Empfindlichkeit durch ein  $d_{z^2}$  Orbital dargestellt werden, wobei die blauen Teile z.B. positive und die roten negative Partialladungen darstellen. Abweichungen von der axialen Symmetrie entsprechen z.B. einem Beitrag von  $d_{x^2-y^2}$ .



Um den Einfluss von elektrischen Ladungen auf die Energie des Kerns darzustellen kann man aber auch ein Modell aus diskreten Punktladungen betrachten.

Wir plazieren auf jeder Koordinatenachse eine Punktladung  $q$ . Auf der  $z$ -Achse sei der Abstand  $a$ , auf den  $x$ - und  $y$ -Achsen  $b$ . Für  $a=b$  bildet die Anordnung somit ein reguläres Oktaeder, für  $a \neq b$  ist es entlang der  $z$ -Achse gestreckt.



Das Potenzial kann als Funktion des Ortes  $\vec{r}$  geschrieben werden als

$$V(\vec{r}) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} =$$

$$= \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{1}{|\vec{r} - (0,0,a)|} + \frac{1}{|\vec{r} - (0,0,-a)|} + \frac{1}{|\vec{r} - (b,0,0)|} + \frac{1}{|\vec{r} - (-b,0,0)|} + \frac{1}{|\vec{r} - (0,b,0)|} + \frac{1}{|\vec{r} - (0,-b,0)|} \right].$$

Die Komponenten des EFG Tensors erhalten wir durch zweimaliges Ableiten, z.B.

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1}{|\vec{r} - (b,0,0)|} \right) = - \frac{x - b}{\left( (x - b)^2 + y^2 + z^2 \right)^{3/2}}.$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \left( \frac{1}{|\vec{r} - (b,0,0)|} \right) = - \frac{1}{\left( (x - b)^2 + y^2 + z^2 \right)^{3/2}} + \frac{3(x - b)^2}{\left( (x - b)^2 + y^2 + z^2 \right)^{5/2}}.$$

Damit erhalten wir für

$$V_{xx} = \partial^2 V / \partial x^2 =$$

$$\begin{array}{l}
 \frac{3(-b+x)^2}{((-b+x)^2 + y^2 + z^2)^{5/2}} - \frac{1}{((-b+x)^2 + y^2 + z^2)^{3/2}} + \frac{3(b+x)^2}{((b+x)^2 + y^2 + z^2)^{5/2}} - \frac{1}{((b+x)^2 + y^2 + z^2)^{3/2}} + \\
 \frac{3x^2}{(x^2 + (-b+y)^2 + z^2)^{5/2}} - \frac{1}{(x^2 + (-b+y)^2 + z^2)^{3/2}} + \frac{3x^2}{(x^2 + (b+y)^2 + z^2)^{5/2}} - \frac{1}{(x^2 + (b+y)^2 + z^2)^{3/2}} + \\
 \frac{3x^2}{(x^2 + y^2 + (-a+z)^2)^{5/2}} - \frac{1}{(x^2 + y^2 + (-a+z)^2)^{3/2}} + \frac{3x^2}{(x^2 + y^2 + (a+z)^2)^{5/2}} - \frac{1}{(x^2 + y^2 + (a+z)^2)^{3/2}}
 \end{array}$$

Da uns nur der Wert am Ursprung interessiert können wir  $x = y = z = 0$  setzen und erhalten

$$V_{xx}|_0 = q/4\pi\epsilon_0(-2/a^3 + 2/b^3)$$

und entsprechend für die anderen Komponenten

$$V_{yy}|_0 = V_{xx}|_0 \quad V_{zz}|_0 = q/4\pi\epsilon_0(4/a^3 - 4/b^3)$$

Die gemischten Komponenten  $V_{\alpha\beta} = 0$  verschwinden alle in diesem Koordinatensystem. Es handelt sich offenbar um ein symmetrieangepasstes Hauptachsensystem. Wir lassen im Folgenden die Spezifizierung des Nullpunktes weg.

**2.3.3 Symmetrie**

Offensichtlich gilt im Falle der oktaedrischen Symmetrie ( $a=b$ )

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

d.h. die Quadrupolwechselwirkung verschwindet. Dies ist kompatibel mit der allgemeinen Aussage dass sie ein Maß für die Abweichung von der Rotationssymmetrie ist.

Im hier diskutierten Beispiel hatten wir axiale Symmetrie bezüglich der z-Achse angesetzt. Daraus folgt

$$V_{xx} = V_{yy}.$$

Außerdem hatten wir den Teil der nicht von der Orientierung abhängt eliminiert. Deshalb gilt allgemein

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

Damit folgt für den Fall axialer Symmetrie

$$V_{xx} = V_{yy} = -V_{zz} / 2.$$

Der Feldgradient ist ein Maß für die Asymmetrie der Ladungsverteilung. In ähnlicher Weise ist das elektrische Kern-Quadrupolmoment ein Ausdruck für die Asymmetrie der Ladungsverteilung im Kern. Er verschwindet für eine kugelförmige Ladungsverteilung. Aus der Theorie der Kerne folgt, dass für einen Kern mit Spin 0 oder 1/2 das Quadrupolmoment verschwindet. Dieser Beitrag zur Resonanzfrequenz in NMR Spektren muss somit nur für Spins  $I > 1/2$  berücksichtigt werden.

Die am häufigsten untersuchten Kerne sind mit Sicherheit  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ . Beide besitzen einen Kernspin  $I=1/2$ . Viele anderen Kerne haben aber einen größeren Spin und damit eine Quadrupolwechselwirkung. Am häufigsten tritt der Spin  $3/2$  auf.