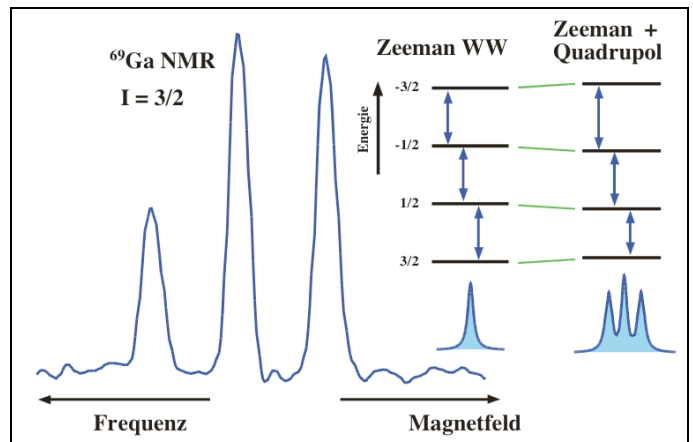


2.3 Quadrupolwechselwirkung

2.3.1 Elektrostatische Energie des Kerns

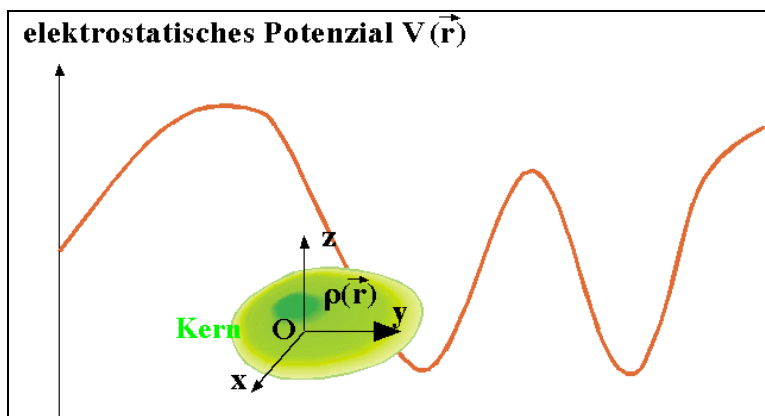
Der Begriff "magnetische Resonanz" scheint zu implizieren, dass wir uns nur mit magnetischen Wechselwirkungen beschäftigen. Dies ist aber nicht der Fall. Grundsätzlich misst man Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Spinzuständen. Diese werden primär, aber nicht ausschließlich durch magnetische 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 Resonanzlinien von 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. Die Anzahl der Resonanzlinien, die man in einem starken Magnetfeld beobachten kann, beträgt $2I$, entspricht also der Anzahl der möglichen Dipolübergänge für den betreffenden Spin.



Magnetfeld kein Magnetfeld kein System in Übergänge zwischen unterschiedlichen Spinzuständen messen.

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 $\rho(\vec{r})$. Als Funktion eines äußeren Potentials $V(r)$ beträgt seine Energie

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

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

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

Hier stellen

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

die erste und zweite Ableitung des Potentials und damit das elektrische Feld, resp. dessen Gradienten dar. Letzteres wird als elektrischer Feldgradienten-Tensor bezeichnet. Die Taylor-Reihe ist deshalb nützlich, weil die Ladungsverteilung des Kerns auf wenige fm konzentriert ist; es ist deshalb zu erwarten, dass die Reihe sehr schnell konvergiert.

Die Taylorreihe wird um den Mittelpunkt des Kerns entwickelt, d.h. die Ableitungen werden an dieser Stelle ausgewertet. Da der Kern 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

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

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

Wir konzentrieren uns daher auf den letzten Term. Hier ist $V_{\alpha\beta}$ ein symmetrischer und spurloser Tensor. Erstens sind in einem konservativen Potential die zweiten Ableitungen von der Reihenfolge unabhängig, d.h. $V_{\beta\alpha} = V_{\alpha\beta}$. Zweitens verschwindet wegen der Laplace-Gleichung $\Delta V = \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} V = V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ die Spur des Tensors, wenn alle das Potential erzeugenden Ladungen außerhalb des Kernvolumens sitzen. Selbst wenn die Spur nicht verschwinden würde, dann trüge dies nur zu einer Energieverschiebung bei, die für alle Niveaus gleich und damit in unserem Kontext irrelevant wäre.

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

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

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. Solche Tensoren transformieren besonders einfach unter Rotationen und benötigen die geringste Zahl von Parametern. Er stellt den asymmetrischen Teil der Ladungsverteilung des Kerns dar und wird als sein Quadrupolmoment bezeichnet. Die einzelnen Matrixelemente sind gegeben durch

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

Man verifiziert, dass die Spur dieses Ausdrucks verschwindet:

$$\sum_{\alpha} Q_{\alpha\alpha} = \int \rho(\vec{r}) (3x^2 - (x^2+y^2+z^2) + 3y^2 - (x^2+y^2+z^2) + 3z^2 - (x^2+y^2+z^2)) d^3r = 0$$

Prinzipiell existieren 9 Matricelemente $Q_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = x, y, z$); aufgrund der Symmetriebedingung $Q_{\alpha\beta} = Q_{\beta\alpha}$ und der Spurfreiheit $\sum_{\alpha} Q_{\alpha\alpha} = 0$ brauchen aber nur fünf unabhängige Größen diskutiert werden, wie bei jedem irreduziblen Tensor zweiter Stufe.

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

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

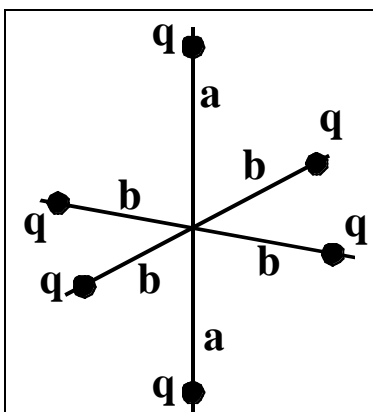
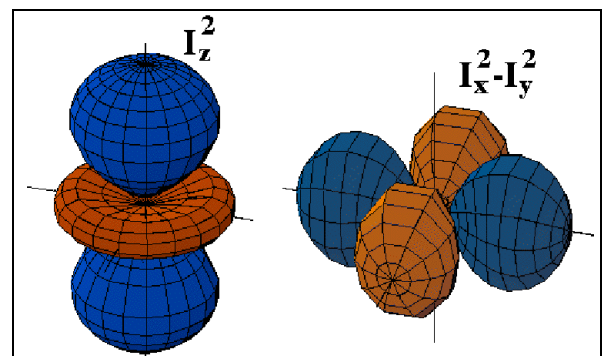
Dies ist die Wechselwirkung des Kernquadrupolmoments mit dem elektrischen Feldgradienten-Tensor. Vereinfacht wird dies als Quadrupolwechselwirkung bezeichnet.

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. Das Modellsystem besteht aus sechs Punktladungen q , welche auf den Koordinatenachsen liegen. Auf der z -Achse sei der Abstand vom Ursprung 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

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

$\frac{3x - b + xL^2}{H^2 b + xL^2 + y^2 + z^2L^{5\hat{e}2}} - \frac{1}{H^2 b + xL^2 + y^2 + z^2L^{3\hat{e}2}} + \frac{3x + b + xL^2}{H^2 b + xL^2 + y^2 + z^2L^{5\hat{e}2}} - \frac{1}{H^2 b + xL^2 + y^2 + z^2L^{3\hat{e}2}} +$
$\frac{3x^2}{Hx^2 + Hb + yL^2 + z^2L^{5\hat{e}2}} - \frac{1}{Hx^2 + Hb + yL^2 + z^2L^{3\hat{e}2}} + \frac{3x^2}{Hx^2 + Hb + yL^2 + z^2L^{5\hat{e}2}} - \frac{1}{Hx^2 + Hb + yL^2 + z^2L^{3\hat{e}2}} +$
$\frac{3x^2}{Hx^2 + y^2 + Ha + zL^2L^{5\hat{e}2}} - \frac{1}{Hx^2 + y^2 + Ha + zL^2L^{3\hat{e}2}} + \frac{3x^2}{Hx^2 + y^2 + Ha + zL^2L^{5\hat{e}2}} - \frac{1}{Hx^2 + y^2 + Ha + zL^2L^{3\hat{e}2}}$

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 erste dieser Relationen folgt direkt auch aus der Vorgabe einer axialsymmetrischen Ladungsverteilung und die zweite aus der Spurlosigkeit des Tensors, d.h. $2V_{xx}|_0 = -V_{zz}|_0$. Die gemischten Komponenten $V_{\alpha\beta}|_0 = 0$ 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 vollen Rotationssymmetrie ist.

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

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

Da das Potenzial von den Ladungen außerhalb des Kerns erzeugt wird, ist das Feld divergenzfrei. Es gilt somit

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

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 ^1H und ^{13}C . Beide besitzen einen Kernspin $I=1/2$. Viele andere Kerne haben aber einen größeren Spin und damit eine Quadrupolwechselwirkung. Am häufigsten tritt der Spin 3/2 auf.